



Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux – application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique

Vincent Lagneau

► To cite this version:

Vincent Lagneau. Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux – application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique. Géochimie. École des Mines de Paris, 2000. Français. NNT: . tel-01134187

HAL Id: tel-01134187

<https://minesparis-psl.hal.science/tel-01134187>

Submitted on 23 Mar 2015

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.



ÉCOLE DES MINES
DE PARIS
Collège doctoral

T H È S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École des Mines de Paris
Spécialité "Hydrologie, Hydrogéologie quantitatives"

présentée et soutenue publiquement
par
Vincent LAGNEAU

le 21 décembre 2000

**INFLUENCE DES PROCESSUS GÉOCHIMIQUES SUR LE
TRANSPORT EN MILIEU POREUX ;
application au colmatage de barrières de confinement
potentielles dans un stockage en formation géologique.**

Directeur de thèse : Emmanuel LEDOUX
Responsable de thèse : Laurent TROTIGNON

Jury

M. Pierre	Toulhoat	président
M. Dominique	Bernard	rapporteur
M. Michel	Sardin	rapporteur
M. Bertrand	Fritz	
M. Emmanuel	Ledoux	
M. Urs	Mäder	
M. Laurent	Trotignon	

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée, en grande partie, sur le site du CEA Cadarache, au Laboratoire de Géosciences : Expérimentations et Modélisation, grâce à un contrat de formation par la recherche du CEA.

Je tiens à remercier chaleureusement Laurent Trotignon, qui est à l'origine de ce sujet. Il m'a encouragé, parfois poussé, quand il le fallait. C'est en particulier lui qui m'a ouvert les yeux sur le temps que peut prendre la réalisation d'expériences; aujourd'hui, et, après trois ans de constants rappels, je vais enfin "mettre l'accent sur les manipes" :

manipes

Je remercie également Emmanuel Ledoux pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, depuis le DEA. Même à distance, les conseils qu'il m'a prodigués se sont toujours avérés fructueux. Je n'ai pas dû trop le décevoir, puisqu'il m'a fait l'honneur de me garder dans son équipe pour continuer à contribuer aux développements futurs d'Hytex.

Je remercie tout spécialement Jan van der Lee qui a suivi les développements de cette thèse avec un intérêt tout particulier. Je le remercie pour les efforts considérables qu'il a consacrés pour apporter les modifications que je lui réclamais dans le code. C'est également grâce à sa persévérance que j'ai pu terminer ce travail à l'École des Mines. Ce rapprochement a donné un coup d'accélérateur aux développements, qui, sinon, n'auraient jamais pu voir le jour à temps.

Je suis également très reconnaissant à MM. Dominique Bernard, Bertrand Fritz, directeurs de recherche au CNRS, Urs Mäder, PD Doctor à l'Université de Berne, Michel Sardin, professeur à l'INPL et Pierre Toulhoat, ingénieur de recherche au CEA et professeur à l'Université d'Évry d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier les collègues et amis qui m'ont aidé tout au long de ce travail : Paul Soreau, pour son aide technique précieuse, son coup de main, et aussi son éternelle bonne humeur; Valérie Michaud, qui a consacré beaucoup de temps à me familiariser avec les techniques de la microscopie; André Raulo, qui a souffert à la préparation des pires lames minces qu'il ait jamais eu à réaliser. Merci à Frédéric Adenot et Laurent De Windt de m'avoir fait profiter de leurs connaissances des processus géochimiques dans la barrière ouvragée des stockages.

Merci à ces personnes qui ont consacré un peu de leur temps à m'initier à leurs disciplines; même si leurs apports n'ont pu être utilisés pleinement pour cette étude, je leur en suis très reconnaissant : Pierre Adler, de l'Institut de Physique du Globe à Paris, pour l'approche microscopique de la porosité et du transport, Jean-Pierre Korb, de l'École Polytechnique et

Daniel Caputo, du Massachusetts Institute of Technology, pour l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire, et Georges Beaudoin et Catherine André, du CEA Grenoble, pour l'utilisation de traceurs isotopiques.

Une mention spéciale à Étienne Castelier qui a énormément contribué à la qualité de ce travail. Merci de m'avoir rappelé que les mathématiques étaient, aussi, une discipline rigoureuse, de m'avoir initié aux satisfactions du C et de $\LaTeX$. La vie est plus facile quand on se sent soutenu, que ce soit dans la découverte du monde des logiciels libres (ah ! Gimp, quel outil de rêve pour personnaliser les boîtes aux lettres...) ou dans les guignoleries (ah ! les boîtes aux lettres...).

Je tiens enfin à saluer tous ceux qui m'ont entouré, soutenu ou détendu pendant toute la durée de ce travail : les locataires du LGEM pour la bonne humeur à table et dans les couloirs, les sangliers, le soleil de Provence et la Sainte Victoire.

Enfin, un chaleureux merci pour Monique, qui a passé sa double convalescence à traquer (Larousse, Bécherel et Gaffiot en main) les ultimes (?) fêtes d'hertog-aurtograf dans ce document.

Un dernier mot pour Véronique : ce travail de longue haleine n'a pas toujours été facile pour toi. Entre les retours tardifs le soir, les quelques week-ends passés au travail, l'éloignement, je ne t'ai pas consacré tout le temps que j'aurais dû. Nous nous sommes mariés au début de l'année 2000, rejoints au milieu de l'année. Cette fin d'année voit l'aboutissement de ce travail et j'en suis sûr, le début d'une vie plus calme. Je te rappelle que sur 1096 parties de Yams, j'ai encore une confortable avance au nombre de parties gagnées...

Résumé

Trois axes de recherches sont actuellement à l'étude concernant le devenir des déchets radioactifs. Le stockage, réversible ou non, en formation géologique fait partie de ces options. Il s'agit de placer les déchets à grande profondeur au coeur d'une formation rocheuse peu perméable.

Lorsqu'un stockage est mis en place, il est attaqué par l'eau du site. L'eau qui remplit la porosité de la roche hôte rencontre les différentes barrières mises en place, interagit avec elles, et éventuellement transporte des éléments en provenance du stockage. En outre, les modifications de minéralogie peuvent entraîner des variations de porosité, et avec elles, des propriétés du milieu poreux (transport, structure, surface réactive, ...).

Si le couplage entre la géochimie et le transport a été très étudié au cours des deux dernières décennies, la variation de la porosité et sa rétroaction sur les propriétés du milieu l'ont été beaucoup moins.

Or, l'étude des différentes interfaces géochimiques envisagées dans les scénarios de stockage montre que les interactions eau/roche conduisent souvent à des précipitations importantes. Les modifications de porosité induites, et, qui plus est, leur rétroaction sur les propriétés du milieu poreux, pourraient avoir des conséquences importantes sur la prédiction de la durabilité du stockage et le relâchement des radionucléides dans la biosphère.

La présente étude a été réalisée au Service d'Entreposage et de Stockage des Déchets, au CEA Cadarache, et au Centre d'Informatique Géologique de l'École nationale supérieure des Mines de Paris. L'objectif était d'explorer l'importance effective de la prise en compte des variations de porosité dans des modèles couplés chimie-transport. Pour cela, deux approches ont été suivies.

Une étude analytique et numérique a été effectuée sur un cas très simple couplant une chimie rudimentaire et le transport diffusif en présence de fortes variations de porosité. Cette étude a permis d'isoler les problèmes soulevés par l'introduction de la variation de porosité dans le calcul. Un premier résultat est la mise en évidence de la limitation des flux d'un côté à l'autre d'une zone colmatante : après une période de colmatage, le "bouchon" résultant limite les transferts, les réactions ne sont plus alimentées en réactifs, ralentissent et le bouchon initialement formé peut se redissoudre partiellement.

Cette étude a également préparé le terrain à l'introduction de la prise en compte des variations de porosité dans un code couplé chimie-transport : Hytec.

Parallèlement à l'étude théorique, deux séries d'expériences ont été réalisées : un milieu

poreux modèle, de composition chimique très simple, a été attaqué par convection ou diffusion d'une solution agressive soigneusement choisie pour conduire à de fortes variations de porosité. Les informations recueillies au cours de ces expériences (évolution de la porosité et des coefficients de transport, position de fronts de réaction, chimie des solutions, minéralogie, structure de la porosité) avaient pour but de fournir des données sur le couplage en présence de fortes variations de porosité ; la simplicité du système chimique choisi a évacué les incertitudes liées à la complexité des systèmes chimiques naturels afin de focaliser l'attention sur les problèmes liés à la porosité. Ces expériences ont été utilisées pour valider l'approche numérique développée.

Enfin, avec les développements sur le code Hytec, des problèmes plus complexes, plus proches des interfaces rencontrées dans un stockage de déchets ont été abordés. Un cas a été particulièrement étudié, celui de l'interaction entre un béton et une argile, une montmorillonite MX-80. Les précipitations massives à l'interface mènent rapidement à la création d'une semi-barrière de diffusion qui limite fortement les échanges entre les deux parties ; les constituants sont alors beaucoup moins dégradés. En particulier, l'avancée des fronts de réaction est presque entièrement bloquée. Dans un calcul "classique", effectué sans prise en compte de la variation de la porosité, le colmatage passe inaperçu, et la dégradation se poursuit à un rythme rapide.

Cette étude a ainsi mis en évidence les améliorations apportées à la modélisation des couplages transport-chimie grâce à la prise en compte de la variation de porosité. Bien entendu, la porosité, lorsque sa variation est placée au coeur du couplage, est mieux calculée, mais d'autres différences fondamentales apparaissent : possibilité de formation de barrières diffusives, de limitation des flux, de blocage des réactions. Dans des cas extrêmes, le sens des réactions peut même être inversé : le colmatage induit par la précipitation d'un minéral secondaire limite le renouvellement de la solution, et, en fonction des conditions aux limites, ce minéral peut se redissoudre.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Les briques élémentaires	5
2.1	Le milieu poreux	8
2.2	Écoulement	21
2.3	Transport	27
2.4	Chimie	34
3	Le couplage des phénomènes	43
3.1	Lien chimie–transport	43
3.2	Étude de l’interaction béton–argile sans rétroaction	47
3.3	Couplage chimie–variation de porosité	50
3.4	Relation porosité–transport	56
3.5	Couplage chimie–transport–porosité	62
3.6	Remarques conclusives	64
4	Un cas simple couplé transport–chimie–porosité	65
4.1	Définition du problème	66
4.2	Précipitation pure	67
4.3	Précipitation et diffusion	69
4.4	Influence des lois de porosité	82
4.5	Discussion	86
5	Introduction de la porosité variable dans Hytec	89
5.1	Présentation du code couplé chimie–transport Hytec	89
5.2	Le couplage transport–chimie dans Hytec	90
5.3	État des lieux, avant cette étude	91
5.4	Introduction de la notion de porosité dans Hytec	91
5.5	Correction des concentrations avec la porosité	93
5.6	Correction de la loi de transport	96
5.7	Discussion	98

6	Étude expérimentale	101
6.1	Buts	101
6.2	Expérience CoMEDiE-convective	102
6.3	Expérience CoMEDiE-diffusive	124
6.4	Discussion sur les expériences	138
7	Modélisation	139
7.1	Exercices de validation du modèle	140
7.2	Exemples d'interfaces géochimiques dans le champ proche	151
7.3	Exercices de modélisation dans la barrière ouvragée	152
8	Conclusion	167
	Bibliographie	173
A	Résolution du problème couplé simplifié	i
A.1	Traceur dans des milieux hétérogènes	i
A.2	Résolution du problème 4.4	iii
A.3	Propriétés d'une éponge de Menger	v
B	Expériences Cog	ix
B.1	Composition des colonnes Cog*	ix
B.2	Analyses chimiques de solutions en sortie de colonne Cog4	ix
B.3	Exemple d'un traçage sur la colonne Cog6	x
C	Vérification de la consistance du schéma numérique	xiii
D	Composition des matériaux dans les modèles utilisés	xvii
D.1	Béton modèle	xvii
D.2	MX-80 modèle	xvii
D.3	Composition de la Fo-Ca-7	xviii
E	Glossaire	xix

Table des figures

1.1	Simulation de l'interaction entre un béton et une argile MX-80 ; le calcul a été effectué sans prendre en compte les variations de porosité.	3
2.1	Schéma des interactions dans le cadre d'un stockage de déchets radioactifs. . .	6
2.2	Un exemple du manque d'information du seul scalaire porosité.	8
2.3	Les quatre empilements systématiques de sphères monodisperses.	14
2.4	Caractérisation d'une colonne par le suivi de la réponse à une pression imposée.	25
2.5	Schéma d'un montage de mesure de coefficient de diffusion.	30
2.6	Schéma équivalent de la condition en limite lors d'un traçage dans une colonne.	32
3.1	Résultats du calcul de l'interaction béton–MX-80 <i>sans prise en compte de la variation de porosité</i>	49
3.2	Relation porosité–surface spécifique pour des cylindres.	52
3.3	Empilement systématique de sphères uniformes dans un système cubique . . .	54
3.4	Schéma récapitulatif de la construction du couplage transport–chimie–variation de porosité.	63
4.1	Évolution de la porosité et des concentrations pour le problème du colmatage en précipitation pure.	68
4.2	Schéma de l'expérience conceptuelle du colmatage.	69
4.3	Profils de concentration et de porosité obtenus par la résolution du problème simple <i>sans prise en compte de la variation de porosité</i>	72
4.4	Effet du gradient de coefficient de diffusion sur le profil de concentration d'un traceur non-réactif, en état stationnaire.	74
4.5	Évolution de la porosité à l'entrée du système simple.	77
4.6	Profils de concentration et de porosité dans le cas simple.	77
4.7	Comparaison de la solution analytique et de la solution numérique PhysicoStoc pour l'application numérique 4.2 et pour les petites valeurs de temps	78
4.8	Suite de l'application numérique 4.2, pour 100 et 200 ans.	79
4.9	Suite de l'application numérique 4.2, pour 250, 500 et 750 ans.	80
4.10	Système 4.1 avec lessivage.	81
4.11	Relation porosité–surface spécifique pendant le colmatage d'un milieu poreux de Menger.	82

4.12	Étude de la sensibilité de la solution du problème de lessivage à la loi de surface spécifique.	83
4.13	Étude de la sensibilité de la solution du problème de lessivage à la loi de coefficient de diffusion.	85
5.1	Comparaison des résultats Hytec et de la solution analytique pour la relaxation d'un système sursaturé.	94
5.2	Comparaison des résultats Hytec et de la solution analytique pour le cas simple transport diffusif couplé à la précipitation.	95
5.3	Confrontation de la solution Physicostoc et de la solution Hytec pour le problème simple proposé au chapitre 4.	98
6.1	Observation au MEB d'un échantillon de solide des expériences CoMEDiE-convective en réacteur après attaque au sulfate de zinc.	104
6.2	Schéma du montage expérimental de l'expérience CoMEDiE-convective.	105
6.3	Spectre de DRX sur un échantillon de colonne après attaque au sulfate de zinc.	107
6.4	Composition de la solution en sortie de la colonne Cog4.	108
6.5	Détail d'une lame mince de l'expérience Cof4.	111
6.6	Détail d'une lame mince de l'expérience Cof4.	112
6.7	Cartographie par éléments de la photo 6.6.	112
6.8	Cartographie par éléments d'un échantillon en amont de colonne Cof4.	113
6.9	Cartographie par éléments d'un échantillon en aval de colonne Cof4.	113
6.10	Détail d'un échantillon en aval de colonne Cof4.	114
6.11	Accrétion de gypse à la surface d'un pore.	114
6.12	Veine de smithsonite.	115
6.13	Cartographie par éléments autour d'une veine de smithsonite.	116
6.14	Porosités initiales dans les expériences CoG.	117
6.15	Suivi de la porosité et de la perméabilité dans l'expérience CoG6.	118
6.16	Schéma équivalent de l'évolution de la porosité au cours de l'attaque d'une colonne Cog par la solution de sulfate de zinc.	119
6.17	Évolution de la porosité et de la perméabilité dans l'expérience Cog6	121
6.18	Porosités et perméabilités du milieu sain et du milieu secondaire estimées pour les colonnes des expériences Cof et Cog.	122
6.19	Comparaison entre les perméabilités mesurées dans les colonnes CoMEDiE et les perméabilités ajustées.	123
6.20	Schéma du montage expérimental de l'expérience CoMEDiE-diffusive.	127
6.21	Détail de la cellule de diffusion utilisée dans CoMEDiE-diffusive.	127
6.22	Coupe ComB6 : présence de zincite et de gypse.	129
6.23	Cartographie par éléments réalisée sur l'échantillon ComB6. La partie analysée recouvre celle de la photo 6.22.	130
6.24	Coupe de ComB6 : présence de reliquats de portlandite.	130
6.25	Coupe de ComB6 : gros plan sur des cristaux de gypse bien cristallisés	131
6.26	Coupe de ComB6 : existence d'un effet de bord	131
6.27	Profils de concentrations élémentaires dans la colonne ComB6.	132

6.28	Profils élémentaires obtenus sur une coupe de B6 avec une fenêtre fine de taille $100 \times 40 \mu\text{m}$.	133
6.29	Schéma de la composition de la colonne ComB après cinq mois d'évolution.	134
6.30	Suivi de l'évolution du coefficient de diffusion sur les séries ComB et ComD dans l'expérience CoMEDiE-diffusive.	136
7.1	Modélisation Hytec3.1 de l'expérience CoMEDiE.	141
7.2	Évolution de la porosité moyenne dans l'expérience Cog4 : simulation et expérience.	142
7.3	Évolution de la composition de la solution en sortie de colonne Cog4 : simulation et expérience.	143
7.4	Simulation de l'expérience CoMEDiE-diffusive.	147
7.5	Profils de porosité dans la simulation de l'expérience CoMEDiE-diffusive.	148
7.6	Calcul d'attaque de quartz par une solution représentative d'une eau de béton.	150
7.7	Interaction quartz-ciment avec variation de la porosité.	154
7.8	Interaction béton-MX-80 : calcul avec rétroaction de la variation de porosité ; minéraux.	157
7.9	Interaction béton-MX-80 : calcul avec rétroaction de la variation de porosité ; pH, porosité, traceur.	158
7.10	Position des fronts de dégradation de l'argile prédite par les modèles avec prise en compte ($\mathcal{A}$) et sans prise en compte ($\mathcal{B}$) de la variation de porosité.	160
7.11	Simulation de l'interaction entre une argile Fo-Ca-7 et un béton.	161
7.12	Schéma de l'interface béton-argile 2D étudiée.	162
7.13	Simulation d'une interface bidimensionnelle entre un béton et une argile MX-80 : $t=100$ ans.	164
7.14	Simulation d'une interface bidimensionnelle entre un béton et une argile MX-80 : $t=5000$ ans.	165
8.1	Simulation de l'interaction entre un béton et une argile MX-80 réalisée dans les mêmes conditions que le calcul présenté en introduction, mais en prenant en compte les variations de porosité.	170
A.1	Condition initiale périodisée pour la résolution du problème couplé transport-chimie à une composante.	iv
A.2	Construction d'un tapis de Sierpinski.	vi
A.3	Motif initial pour la construction d'une éponge de Menger.	vii
B.1	Exemple d'ajustement sur une courbe de traçage dans l'expérience Cog8.	xi

Liste des tableaux

2.1	Nombre de voisins et porosité des quatre assemblages systématiques de sphères uniformes.	15
2.2	Composition et produits de solubilité des minéraux utilisés dans les modèles de pâtes de ciment.	39
2.3	Composition minéralogique de l'argile Fo-Ca-7 (d'après Michaux, 1994a). . . .	40
2.4	Composition de l'argile MX-80.	41
3.1	Comportement d'un système réactif en fonction des nombres de Péclet et de Damköhler.	47
3.2	Densités et volumes molaires de quelques minéraux utilisés dans ce document .	51
4.1	Application numérique du colmatage, en précipitation pure, d'un système simple à un élément unique susceptible de précipiter.	68
4.2	Application numérique du calcul simple couplé	72
5.1	Paramètres de calculs pour la comparaison Hytec-solution analytique en précipitation pure.	95
5.2	Paramètres utilisés pour la comparaison Hytec-solution analytique pour le cas simple de transport réactif couplé à la précipitation.	96
6.1	Solubilité des minéraux de l'expérience CoMEDiE-convective.	102
6.2	Composition des solutions de l'expérience CoMEDiE-convective.	103
6.3	Paramètres utilisés par la courbe modèle d'évolution porosité/perméabilité 6.17. 121	
6.4	Solubilité des minéraux de l'expérience CoMEDiE-diffusive.	125
6.5	Composition du milieu poreux pour l'expérience CoMEDiE-diffusive.	126
6.6	Dates de prélèvement des tubes de l'expérience CoMEDiE-diffusive.	126
7.1	Conditions imposées pour la modélisation de l'expérience Cog6.	140
7.2	Paramètres utilisés pour la simulation de l'expérience CoMEDiE-diffusive. . . .	145
7.3	Conditions retenues pour la modélisation de l'expérience de dégradation du quartz.	150
7.4	Conditions utilisées pour le modèle d'interaction entre quartz et béton.	153
7.5	Paramètres hydrogéologiques pour le béton et l'argile considérés dans la simulation de l'interaction béton-argile MX-80.	156

B.1	Composition des colonnes Cog*	ix
B.2	Données et sorties du calcul d'ajustement de la porosité au traçage B.1 effectué sur la colonne Cog8	xi

Chapitre 1

Introduction

Contexte général de l'étude

Au cours de la seconde moitié du XX^e siècle, la France, et d'autres pays, ont développé une industrie nucléaire, civile et militaire, génératrice de déchets. Ces déchets (plus exactement ces sous-produits de l'industrie nucléaire) sont classés en fonction de leur activité et de leur nocivité : les déchets A de faible et moyenne activité et à vie courte, les déchets B, de faible et de moyenne activité à vie longue et les déchets C, de haute activité et à vie longue.

La question des déchets A a été réglée : ils sont stockés dans des centres de surface pendant une période, de l'ordre de 300 ans, au cours de laquelle leur radioactivité décroît suffisamment pour qu'ils ne posent plus de problèmes de sûreté. Pour la gestion des déchets à vie longue, diverses options sont envisagées. En France, le législateur a décidé, avec la loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991, de mener parallèlement trois axes de recherche : la transmutation (recyclage des combustibles), l'entreposage des déchets et enfin le stockage en formation géologique.

Le stockage des déchets

Le confinement des radioéléments, dans un stockage, repose généralement sur un concept multi-barrières, sur une succession de barrières (OCDE/NEA, 1993) : le colis et éventuellement son surconteneur, la barrière ouvragée (champ proche) et la roche hôte (champ lointain).

Les radioéléments sont initialement confinés au sein de la première barrière (colis, surconteneur). Lorsque le colis est attaqué, des radioéléments sont libérés, qui peuvent alors migrer vers l'extérieur. Le rôle de la barrière ouvragée est alors de limiter la dégradation du colis et de constituer une première barrière à la migration des radioéléments. La roche hôte intervient ensuite pour retarder encore le transport de ces radioéléments et limiter les flux vers la biosphère.

L'objectif du stockage est donc double. Tout d'abord, il doit retarder suffisamment longtemps l'arrivée des radioéléments dans la biosphère pour laisser le temps à la désintégration naturelle de diminuer leur radioactivité. Par ailleurs, il doit favoriser leur dilution, grâce aux propriétés de transport de la roche hôte.

Les études sur le stockage

En France, les études sur le stockage en formation géologique ont été confiées à l'ANDRA, Agence Nationale pour la Gestion des Déchets RAdioactifs. L'ouverture d'un laboratoire de recherche scientifique à environ 500 m de profondeur, sur la communes de Bure, dans les argilites de l'Est du bassin parisien a été autorisée par le décret n°99-686 du 3 août 1999. Un laboratoire semblable existe aux États-Unis, à Yucca Mountain (Nevada) dans des tuffs...

Ces laboratoires ont, entre autres, pour but d'approfondir les connaissances géologiques acquises sur le site, d'étudier les possibilités de creusement, de soutènement, de scellement et de manutention à l'intérieur des galeries et d'évaluer les capacités de confinement de la radioactivité dans le milieu géologique, notamment la résistance à la chaleur des roches, leurs caractéristiques chimiques et les circulations d'eau.

Par ailleurs, il existe également des laboratoires méthodologiques, dont le but est d'acquérir des techniques et des savoir-faire pour l'exploitation de stockages ; à Tournemire (Aveyron) et au Mont Terri (Suisse) dans des argilites, à Aspö (Suède) et Grimsel (Suisse) dans des granites.

Cependant, les preuves expérimentales directes de l'évolution du stockage sont difficiles à obtenir. Les conditions de fonctionnement y sont incompatibles avec une expérimentation grandeur nature, tant dans l'espace (site de plusieurs km²) que dans le temps (la mission du stockage s'étend sur plusieurs dizaines de milliers d'années, durée de référence adoptée, à quelques millions d'années, bien que ces durées ne soit pas explicitement imposées). Les études sur le stockage des déchets en formation géologique ont donc suscité une forte demande vis-à-vis des codes de modélisation de l'évolution de ces systèmes.

Étude du transport et de la chimie

Lorsqu'un stockage est mis en place, il est attaqué par l'eau du site. L'eau qui remplit, entre autres, la porosité de la roche hôte rencontre les différentes barrières, interagit avec elles, et éventuellement transporte (par convection, mais surtout par diffusion) des éléments en provenance du stockage. La compréhension des mécanismes de transport et de la géochimie dans de tels systèmes est donc capitale.

Depuis une quinzaine d'années, le couplage du transport en milieu poreux et de la chimie est largement étudié. Il est par exemple désormais possible de prédire quelles successions de minéraux vont apparaître aux différentes interfaces.

Ces changements de minéralogie sont associés à des modifications des volumes de solide, donc de la porosité. Cependant, les modifications de porosité et, qui plus est, leur rétroaction sur le transport et la chimie ont généralement été largement négligées. Or, l'étude des systèmes naturels montre souvent que les interactions eau/roche conduisent à des variations importantes de porosité : colmatages (diminution de la porosité) ou décolmatages. Dans le contexte du stockage, l'intervention de colmatages pourrait avoir des conséquences importantes sur la prédiction de sa durabilité et du relâchement de radionucléides dans la biosphère.

Un effet positif pourrait être la réduction des transferts du colis vers l'extérieur. Mais des effets négatifs peuvent aussi être envisagés : en présence d'une fracture, le milieu poreux

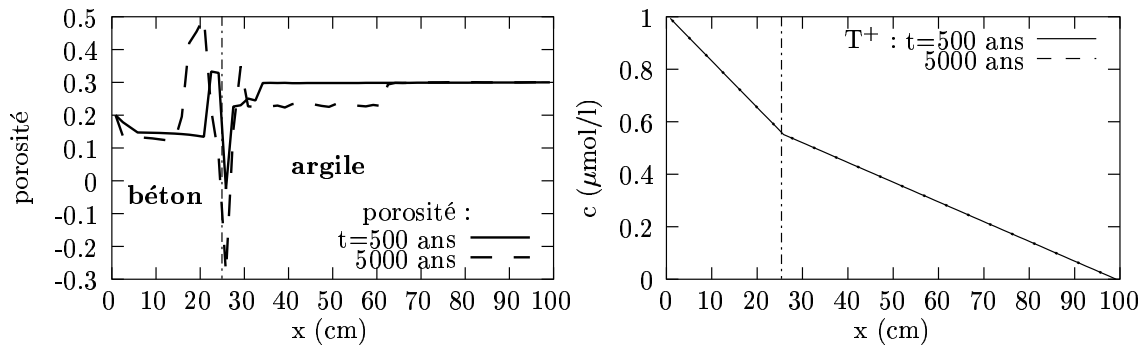


FIG. 1.1 – Simulation de l’interaction entre un béton et une argile MX-80; le calcul a été effectué sans prendre en compte les variations de porosité, celle-ci ayant été recalculée à partir des concentrations de minéraux. La porosité chute brutalement à l’interface ($x=25$ cm), notamment à cause de la précipitation massive de CSH (hydrates de silice et de calcium). Le profil de traceur reste à l’état stationnaire, puisque, pour le modèle, la porosité n’évolue pas.

(matrice) qui entoure la fracture joue un rôle de piège, une partie des solutés peut diffuser dans la matrice (*matrix diffusion*, Neretnieks, 1980); si la matrice se colmate, l’effet retard est largement diminué. Autre cas défavorable, le colmatage d’une barrière béton : une des raisons pour lesquelles l’utilisation des bétons est bien pressentie est leur capacité à imposer des pH basiques qui réduisent la solubilité de certains radionucléides. En cas de colmatage à la périphérie du béton, les réactions sont ralenties, l’effet tampon recherché est diminué.

La figure 1.1 montre l’exemple d’une interface potentielle dans un stockage : du béton est mis en présence d’une argile (une montmorillonite MX-80). Au contact de l’eau alcaline en provenance de la zone béton, l’argile est dégradée. Certains minéraux sont dissous, libérant des réactifs qui peuvent servir à la précipitation d’autres minéraux. Le calcul présenté a été effectué sans tenir compte de la variation de porosité. La porosité affichée a été évaluée à l’aide du bilan de volume des différents minéraux. Dans ce cas, après 500 ans d’interaction, la porosité s’annule à l’interface; après 5000 ans, le calcul prédit une porosité négative (-30 %)! En poursuivant le calcul, la porosité continue d’ailleurs de diminuer. D’autre part, certaines zones montrent des ouvertures de la porosité.

Bien entendu, le résultat obtenu est aberrant. Cela ne veut pas dire que le calcul n’apporte aucun renseignement : il prédit par exemple les différents minéraux précipités. Malgré tout, cet exemple extrême montre qu’il est impossible de négliger la variation de porosité dans certains cas. Ici, non seulement la porosité est faussée, mais encore les quantités précipitées sont surestimées (puisque elles mènent à une porosité négative). En outre, le transport à travers le “bouchon” de très faible porosité doit être considérablement réduit, ce qui n’est pas non plus pris en compte dans ce type de calcul; à cela viennent s’ajouter des effets 3D : contournement de zones colmatées par exemple.

Il est certainement possible d’améliorer ce type de modèles. Ces améliorations ne consistent pas simplement à permettre le calcul de la porosité. Il faut également prendre en compte comment les variations de porosité modifient le transport (changement de porosité, de tortuosité),

voire les écoulements (modification de la perméabilité et du champ de vitesse) ; il faut regarder finement leurs effets sur la chimie (modification du volume de solution) et sur la structure même du milieu poreux (surface des pores, percolation, ...).

Objectifs

Les objectifs de ce travail sont doubles. Il s'agit d'abord d'obtenir un modèle couplant complètement le transport en milieu poreux, la géochimie et les variations de porosité (les problèmes liés aux contraintes mécaniques et à la déformation n'ont pas été abordés ici).

Ensuite, grâce à cet outil, différents problèmes de colmatage au niveau d'interfaces dans le champ proche d'un stockage seront explorés.

Pour atteindre ces objectifs, le problème a été attaqué sous plusieurs angles : une approche documentaire sur la description des phénomènes en cause, une approche analytique et numérique sur des problèmes simples pour comprendre la façon dont ces phénomènes interagissent, une approche expérimentale pour créer des outils d'investigation des couplages et valider les développements numériques.

Mode d'emploi

Le couplage est réalisé comme un jeu de construction. Dans le chapitre 2, les briques élémentaires de ce jeu seront présentées : description et structure de la porosité, écoulement, transport et géochimie. Au chapitre 3, les pièces seront assemblées deux à deux afin de comprendre les relations qui les lient : d'abord la chimie et le transport (à cette occasion, le cas béton–argile présenté ci-dessus est repris et développé), ensuite porosité et chimie, porosité et transport. Enfin sera effectué le couplage complet entre le transport, la chimie et les variations de porosité.

Dans le chapitre 4, le jeu étant monté, des exemples simples de couplages transport–chimie–variation de porosité seront résolus. Ils permettront d'illustrer les phénomènes nouveaux, qui apparaissent avec la prise en compte de la variation de porosité ; là encore, le parallèle sera fait avec le cas béton–argile. Au chapitre 5, grâce à ces développements, ce couplage sera implanté dans le code Hytec (van der Lee, 1997), avec un gros plan sur les problèmes numériques posés et les validations analytiques et numériques réalisées.

Le chapitre 6 décrira deux séries d'expériences qui ont été menées pour illustrer le colmatage. Des expériences simples de transport réactif en présence de fortes variations de porosité ont ainsi été développées.

Enfin, le chapitre 7 utilisera tout le début du document comme fondation pour effectuer des calculs complètement couplés chimie, transport et variation de porosité, avec le code Hytec modifié. Le code sera validé par la modélisation de quelques cas (modélisation de l'expérience de colmatage, modélisation de cas de la littérature). Enfin, quelques cas d'interfaces, fortement colmatantes, du champ proche d'un stockage seront abordés ; ce sera notamment l'occasion de reprendre le calcul de l'évolution de l'interface béton argile de manière plus rigoureuse.

Chapitre 2

Les briques élémentaires

2.1	Le milieu poreux	8
2.1.1	Description du milieu poreux	8
2.1.2	Milieus modèles	13
2.1.3	Milieus poreux réels	16
2.1.4	Caractérisation et mesure	19
2.2	Écoulement	21
2.2.1	Établissement des équations de l'écoulement	21
2.2.2	Loi de Darcy	23
2.2.3	Équation de la diffusivité	24
2.2.4	Exemple de résolution de l'équation de la diffusivité	25
2.3	Transport	27
2.3.1	Équation du transport	27
2.3.2	Exemples de résolution de l'équation de transport	29
2.4	Chimie	34
2.4.1	Écriture des lois macroscopiques	34
2.4.2	Discussion	38
2.4.3	Chimie de quelques matériaux utilisés dans cette étude	38

Les phénomènes mis en jeu lors de l'évolution d'un stockage de déchets radioactifs en formation géologique sont complexes, non-linéaires et souvent couplés entre eux. Par exemple, l'évolution au cours du temps des propriétés du milieu poreux ou fissuré dans lequel s'effectue le transport en solution aqueuse des radionucléides dépend des transformations chimiques s'effectuant dans ce même milieu. Inversement, puisque le transport des radioéléments se fait en solution au sein du milieu poreux, il est concevable qu'une variation de la géométrie des pores ait une grande influence sur le transport.

La figure 2.1 présente de façon simplifiée les interactions entre les différents phénomènes mis en jeu au voisinage des colis. Suivant Nitao et Glassley (1998), la variation de porosité est placée au centre de l'ensemble des phénomènes, puisqu'elle participe de manière déterminante à tous les couplages.

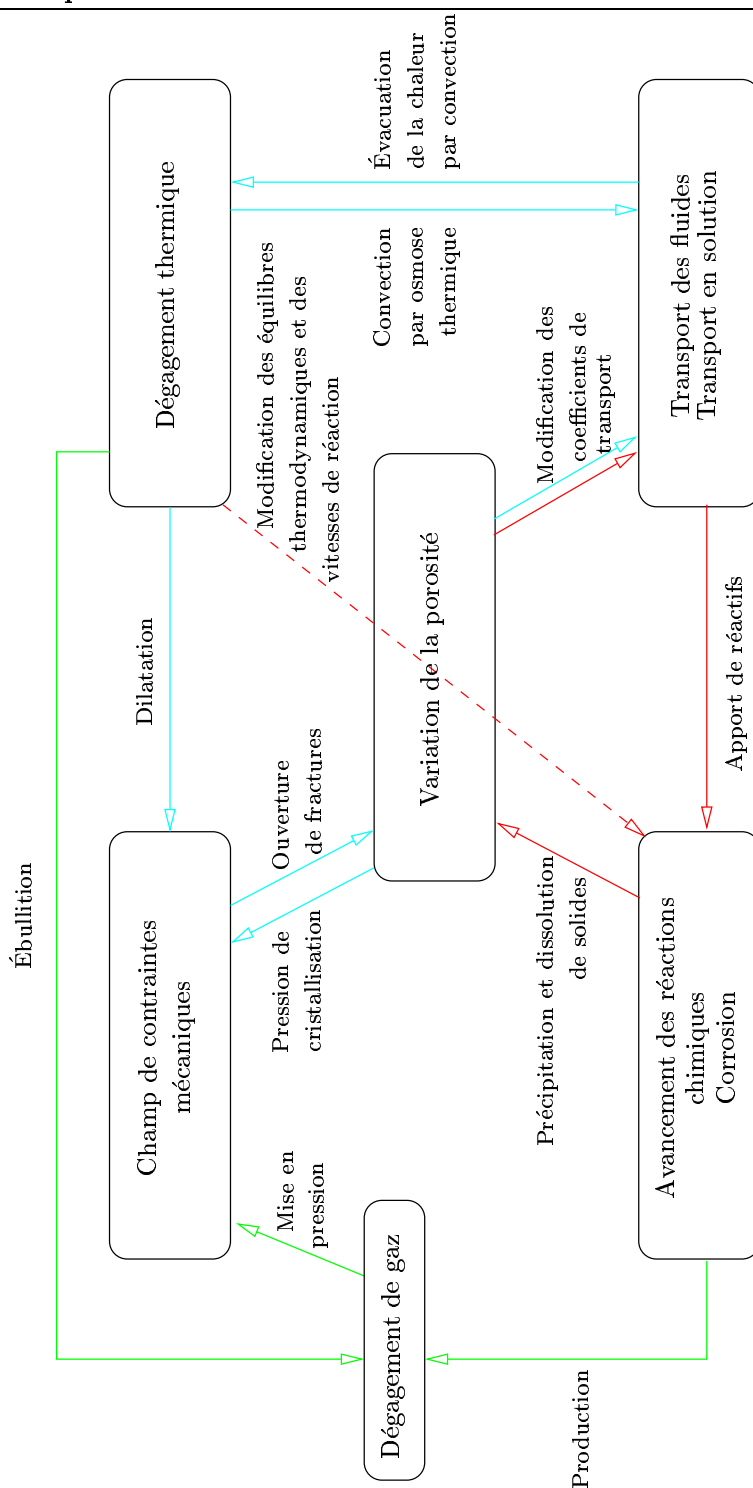


FIG. 2.1 – Schéma simplifié de quelques interactions entre les phénomènes mis en jeu dans le cadre d'un stockage de déchets radioactifs. Deux boucles principales peuvent être isolées : le couplage thermo-hydro-mécanique et le couplage chimie-transport.

Il est possible d'identifier au sein de ce schéma deux grands ensembles de couplages. Le premier fait intervenir la thermique : sous l'effet de la désintégration des radioéléments se produit un dégagement de chaleur. Ce dégagement de chaleur modifie le champ de contrainte mécanique, ce qui peut, d'une part, modifier la porosité (ouverture de fractures) (Ould Amy et Rousset, 1994) et, d'autre part, mettre en mouvement des fluides par convection. À son tour, la convection dépend fortement de la porosité, en général, et de la fracturation, en particulier. Enfin, la convection permet d'évacuer la chaleur vers le milieu extérieur. Cet ensemble de phénomènes constitue ce qu'on appelle le couplage *THM* (thermique-hydrodynamique-mécanique). Il est bien documenté. Cependant, la description des fluctuations de porosité reste assez peu étudiée (Nithiarasu *et al.*, 1998).

Un second ensemble de couplages fait intervenir plus spécifiquement la chimie et le transport en solution. Dans certaines situations, cette boucle prend une grande importance ; dans les cas de forts déséquilibres chimiques (interfaces entre matériaux), l'apport de matière en solution alimente les réactions conduisant éventuellement à la formation de précipités. Les transports convectifs favorisent également les apports de matière. Enfin, la présence d'un gradient thermique impose des gradients de potentiels chimiques qui conduisent également à des contrastes de solubilité. Dans tous ces cas, les déséquilibres conduisent à des remobilisations de matière et, éventuellement, à des précipitations/dissolutions et donc des variations de porosité. C'est le couplage chimie-transport.

En dehors de ces deux boucles principales, des situations particulières peuvent donner de l'ampleur à certains phénomènes. Par exemple, certaines réactions chimiques (corrosion) ou l'ébullition peuvent provoquer des accumulations de gaz dans la porosité. Les effets sont mécaniques (montée en pression), thermiques (consommation de chaleur latente) et par contre-coup hydrodynamiques (blocage de la convection, transport en milieu non-saturé).

En outre, certaines interactions ne sont pas reportées sur ce schéma, notamment la dissolution sous contrainte (Sprunt et Nur, 1977, Gratier, 1984, Reuschlé *et al.*, 1995 ou Bernard, 1999). Ce phénomène couple directement le champ de contrainte mécanique et le potentiel chimique des phases solides. Il conduit ainsi à un changement de la géométrie des pores. Son effet est surtout sensible sur de longues périodes et à forte pression (diagénèse). D'autres processus diagénétiques (réarrangement de grains, déformation plastique, fracturation, *cf.* Madé, 1999), mais dont l'importance est sans doute beaucoup moins grande dans le cadre du stockage de déchets, ne sont également pas pris en compte.

La présente étude se limitera aux interactions entre le transport de matière en solution et la chimie et leur couplage avec la variation de porosité. L'aspect thermique pourra éventuellement être effleuré, pour son effet sur le transport (coefficient de diffusion) ou la chimie (constantes thermodynamiques ou cinétiques). Par contre, le transport d'énergie et ses implications seront laissés de côté.

Mais auparavant, ce chapitre propose un arrêt sur les briques élémentaires, prises une à une : la description de la porosité, l'écoulement en milieu poreux, le transport et la chimie. Elles permettront de construire les couplages dans le chapitre suivant.

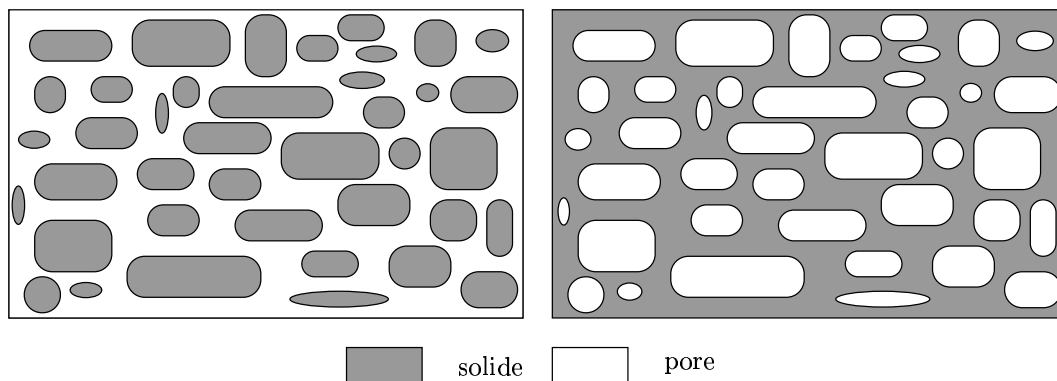


FIG. 2.2 – Un exemple du manque d’information contenu dans le seul scalaire porosité. Les deux milieux ci-dessus sont chacun de porosité 50 %. Cependant, la connectivité des pores dans les deux échantillons est différente : dans le premier, un liquide peut circuler, dans le second, tous les pores sont disjoints deux à deux.

2.1 Le milieu poreux

Dans son introduction à l’École d’été sur les “milieux poreux désordonnés”, Van Damme (1999) suggère que le monde entier est poreux, que le champ d’application des études sur le milieu poreux recouvre tous les domaines des sciences et technologies : génie chimique pour la filtration ou la catalyse, stockage d’énergie dans les batteries, biologie, métallurgie, textile, papeterie et même sciences urbaines, à une échelle beaucoup plus grande. Dans le cadre de l’étude présentée ici, on retiendra surtout que les roches et divers matériaux (ciments, bétons, gels, ...) sont poreux, à divers degrés. Les méthodes de description et la quantification de la porosité sont l’objet de cette partie.

La porosité totale ω se définit comme le rapport du volume de vide par volume de milieu considéré :

$$\omega = \frac{\text{volume de vide}}{\text{volume total}} = 1 - \frac{\text{volume de solide}}{\text{volume total}}. \quad (2.1)$$

Cependant, la simplicité de cette définition masque une réalité beaucoup plus complexe. Elle ne dit rien de la taille des pores ni de leur forme. De même, une quantité importante de porosité peut être déconnectée du reste du réseau et ne pas participer au transport (*cf.* figure 2.2), ou n’y participer que très peu dans le cas de pores en culs-de-sac, connectés par une de leurs faces seulement. Enfin, cette définition laisse penser que la porosité est une grandeur locale alors qu’il ne s’agit, au mieux, que d’une *moyenne* locale.

2.1.1 Description du milieu poreux

Deux approches s’opposent dans l’étude des phénomènes dans les milieux poreux. Il y a moins d’une dizaine d’années encore, l’étude détaillée de systèmes aussi complexes que des milieux poreux désordonnés paraissait démesurée (Sun, 1995). L’approche macroscopique, qui consiste à regarder le milieu poreux comme un milieu continu, permet de s’affranchir

de l'énorme complexité de la géométrie des milieux poreux. Cependant, les progrès récents en puissance de calcul permettent désormais à certaines équipes de résoudre des problèmes complets (écoulement, transport, contraintes, *etc*) sur le milieu microscopique même.

Une troisième approche, à la frontière entre les deux, fait appel à des milieux poreux théoriques dont les caractéristiques sont plus abordables que celles des milieux réels.

Approche macroscopique de la description du milieu poreux

L'approche macroscopique vise à simplifier la complexité du milieu poreux en lui substituant un milieu continu équivalent. À chaque point sont affectées les propriétés d'un certain volume qui l'entoure (Marsily, 1981). Ce volume, appelé Volume Élémentaire Représentatif (VER), est suffisamment grand pour que les fluctuations de petite échelle, d'un pore à l'autre par exemple, soient lissées. Il doit aussi être suffisamment petit pour que les variations des propriétés d'un point à l'autre puissent être représentées valablement, en fonction de l'objectif de l'étude, par des fonctions continues.

Il faut noter que la taille du VER dépend de l'objet étudié : dans le champ lointain d'un stockage de déchets, la taille du VER peut aller de quelques micromètres pour l'étude du transport dans les pores de la roche hôte à plusieurs dizaines de mètres pour la prise en compte de la fracturation.

Pour une taille de VER donnée, il est possible de donner des définitions plus rigoureuses de différentes grandeurs qui caractérisent le milieu poreux. Par exemple, à partir de la fonction caractéristique

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{x} \text{ est dans un pore} \\ 0 & \text{si } \mathbf{x} \text{ est dans le solide,} \end{cases} \quad (2.2)$$

il est possible de donner une définition plus rigoureuse de la porosité que par la relation intuitive 2.1 :

$$\omega(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \int_{\Omega(\mathbf{x})} \chi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.3)$$

où $\Omega(x)$ est le VER de taille V centré en $\mathbf{x}$.

Porosités : outre la porosité totale déjà définie, d'autres porosités sont parfois utilisées. La porosité cinématique (ou efficace) est la fraction de milieu poreux dans laquelle peut circuler un fluide sous l'effet d'un gradient de charge. Elle exclut les pores non connectés et les culs-de-sac ainsi que la couche d'eau liée à la surface des parois des pores. Elle dépend de la vitesse de l'écoulement et de la texture des parois.

On notera également la porosité de diffusion (qui contient l'eau immobile), la porosité connectée (qui regroupe la porosité cinématique et la porosité de diffusion) et la porosité résiduelle ou de drainage (qui contient l'eau qui reste dans les pores après désaturation).

La porosité surfacique est définie sur une coupe donnée d'un échantillon de manière similaire à la porosité par

$$\omega_s = \frac{\text{surface des vides}}{\text{surface totale}}$$

ou alternativement par

$$\omega_s(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sigma} \int_{\Sigma(\mathbf{x})} \chi(\mathbf{x}) d\mathbf{x},$$

où σ est l'aire d'une coupe Σ du VER. Dans le cas où l'orientation des pores est isotrope, la porosité surfacique est la même dans toutes les directions et elle est égale à la porosité totale. Cette dernière définition est plus qu'une simple abstraction mathématique : le comptage de points sur une surface est une méthode très employée pour la mesure de la porosité.

Enfin, certains auteurs introduisent une double porosité (Dullien, 1992). Cette notion peut être utile lorsque que la porosité présente deux tailles de pores très différentes. C'est le cas notamment lorsqu'une matrice poreuse est traversée de fractures ou de macropores. Les écoulements peuvent être très différents dans les deux espaces poraux et il devient nécessaire de différencier les deux milieux pour fabriquer un milieu équivalent.

Surfaces spécifiques : la surface d'interface entre le solide et la porosité joue un rôle très important. Elle intervient directement dans la prise en compte de réactions cinétiquement limitées à la surface du solide (dissolution, sorption, ...). Elle intervient aussi dans l'expression des relations entre la géométrie du milieu poreux et l'écoulement : les forces de frottement visqueux entre le fluide et les parois sont d'autant plus grandes que la surface spécifique est importante. La surface spécifique S_s est généralement définie comme le rapport de l'aire d'interface sur le volume de milieu poreux :

$$S_s = \frac{\text{aire d'interface}}{\text{volume de milieu poreux}}.$$

Selon les auteurs, elle peut être exprimée en fonction de la masse de milieu poreux (S_m , *e.g.* Caillère *et al.*, 1982), par unité de volume de solide (S_r , *e.g.* Steefel et Lasaga, 1990) ou par unité de volume de pore (S_p , *e.g.* Chilingar *et al.*, 1990) :

$$S_s = \rho S_m = (1 - \omega) S_r = \omega S_p,$$

où ρ est la densité du milieu poreux. Chilingar *et al.* (1990) font remarquer que des auteurs utilisent l'une ou l'autre de ces surfaces spécifiques, souvent sans préciser laquelle; cette situation ne facilite pas les comparaisons entre les diverses études...

La surface S_s est la plus intuitive : elle représente la surface des pores contenus dans un échantillon de roche. La surface S_p par unité de volume de pore est, par contre, la plus appropriée à l'expression des cinétiques de réaction, dans la mesure où elle représente la surface de paroi "vue" par le fluide.

Certains aspects de la surface spécifique, et notamment ses relations avec la porosité, seront développés au paragraphe 3.3 dans le cadre du colmatage. Enfin, il faut garder à l'esprit que la surface spécifique, comme la porosité, n'est jamais, au mieux, qu'une information moyenne censée représenter une réalité complexe.

Facteur de formation : le facteur de formation est une grandeur adimensionnelle qui mesure l'effet de la porosité sur la résistivité électrique d'un électrolyte. Il peut être défini par

(Dullien, 1992)

$$F = \frac{R_p}{R_0} > 1,$$

où R_p est la résistivité du milieu poreux saturé par une solution ionique et R_0 la résistivité de la même solution. Pour une solution fortement conductrice, le transport de courant par la phase solide (David, 1991) est négligeable. Le facteur de formation donne donc une information sur la structure de la porosité. En particulier, les pores isolés ne participent pas au transport du courant électrique, les pores en culs-de-sac y participent très peu.

Tortuosité : la tortuosité τ est une grandeur très proche du facteur de formation. Elle décrit l'allongement du trajet d'une particule dû à la présence du milieu poreux. Elle peut être définie à partir des deux longueurs : L_0 la distance réelle entre deux points et L_p la distance moyenne parcourue par un traceur dans le milieu poreux pour relier ces deux points. Selon les auteurs, l'expression diffère :

$$\begin{aligned} \tau_1 &= (L_p/L_0)^2 > 1 \quad \text{pour Carman (1937)} ; \\ \tau_2 &= L_0/L_p < 1 \quad \text{pour Guéguen et Palciauskas (1992)} ; \\ \tau = \tau_3 &= (L_0/L_p)^2 < 1 \quad \text{pour Sun (1995)}. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Cette définition de la tortuosité importe peu : les longueurs réelles L_p ne sont bien sûr pas mesurables, la tortuosité elle-même n'est pas mesurable. Par contre, ses rapports avec différentes propriétés du milieu poreux sont très intéressants ; la tortuosité peut ainsi être considérée comme un intermédiaire utile, plutôt qu'une propriété du milieu poreux.

Certains auteurs préfèrent ainsi la définir, non pas à partir des propriétés géométriques du milieu poreux mais par l'intermédiaire de leurs propriétés d'écoulement ou de transport (cf. partie 2.3).

Au vu de leurs définitions respectives, il paraît naturel que la porosité (connectée), la tortuosité et le facteur de formation soient fortement liés. En effet, la chute de résistivité de l'électrolyte en présence du solide est due d'une part au moins grand volume d'électrolyte disponible pour le transport (porosité) et d'autre part à l'allongement du chemin parcouru par les ions qui transportent le courant (tortuosité). Les relations entre ces grandeurs seront développées en partie 3.4.2 en même temps que d'autres relations qui peuvent exister entre les différents paramètres utilisés dans l'étude des milieux poreux.

Autres grandeurs : enfin, d'autres grandeurs macroscopiques sont utilisées dans l'étude des milieux poreux : perméabilité, coefficient de diffusion effectif, dispersivité. Cependant, bien qu'elles soient liées à la géométrie des pores, ces grandeurs ne décrivent pas directement le milieu poreux ; elles font référence à des propriétés d'écoulement de fluide ou de transport de traceurs et seront introduites plus loin, quand ces phénomènes seront abordés.

Approche microscopique de la description du milieu poreux

La description microscopique du milieu poreux peut être simplifiée par l'étude de certains paramètres. Ainsi, pour un milieu poreux non-consolidé, la distribution de tailles de grains

permet de donner un aperçu global de la structure de la porosité, sans entrer dans la complexité extrême de sa géométrie.

Pour un milieu consolidé, il est beaucoup plus difficile de définir la taille d'un pore (Dullien, 1992) : cela nécessite d'abord de trouver les limites d'un pore, alors que les pores peuvent représenter un milieu continu. Cette définition peut être faite en rapportant les pores à une forme idéale (donc à l'aide d'un modèle d'interprétation) ou provenir d'une technique de mesure (la porosimétrie au mercure donne explicitement une distribution de taille d'entrée de pore, *cf.* paragraphe 2.1.4).

Une autre grandeur intéressante est la connectivité des pores. Le milieu poreux peut être pensé comme un ensemble de chenaux entre des chambres de tailles variées. Selon le nombre de chenaux reliant (en moyenne) chaque chambre, les propriétés de percolation du milieu changent (*cf.* Stauffer, 1985, pour une introduction à la théorie de la percolation). Chatzis et Dullien (1977) montrent qu'il existe une valeur limite pour laquelle le milieu commence à percoler, c'est à dire que du fluide injecté sur une face peut sortir sur la face opposée.

Les progrès actuels en puissance de calcul permettent de travailler directement avec des milieux poreux réalistes. La technique consiste à acquérir suffisamment d'informations sur la géométrie du milieu poreux pour pouvoir en créer un équivalent. Tout commence par la détermination de la géométrie d'un milieu poreux réel, par exemple la fonction caractéristique $\chi(\mathbf{x})$ définie par l'équation 2.2, ou, en pratique, un fichier discret de points

$$\left(\mathbf{x}_i, \chi_i = \chi(\mathbf{x}_i) \right)_{i \in \{1 \dots N\}}.$$

La connaissance de cette fonction permet de calculer la porosité (équation 2.3), puis le second moment de la fonction caractéristique, ou fonction de corrélation

$$R(u) = \overline{[\chi(\mathbf{x}) - \omega] \cdot [\chi(\mathbf{x} + \mathbf{u}) - \omega]} / (\omega - \omega^2),$$

où $u = \|\mathbf{u}\|$ est le module du vecteur de translation $\mathbf{u}$. Il est ensuite possible de reconstruire un milieu poreux artificiel, possédant la même porosité ω et la même fonction de corrélation $R(\mathbf{u})$ (Adler *et al.*, 1990 ou Adler et Thovert, 1998). Différents algorithmes permettent enfin d'éliminer des îlots isolés de solide ou de pore.

Cependant, l'utilisation de la porosité et de la fonction de corrélation ne suffit pas à définir complètement le milieu poreux (Torquato, 1999). Pour obtenir une description complète, il serait nécessaire d'utiliser une série infinie de fonctions de corrélation d'ordres toujours plus grands. Il est bien entendu possible de tronquer cette série, en ayant conscience de la perte d'information ainsi entraînée.

Grâce à cette technique, il devient possible de travailler sur des milieux réalistes, équivalents (au sens des différents moments utilisés) à des échantillons réels. Des codes de calcul permettent alors de simuler des écoulements ou du transport dans la porosité du milieu reconstruit en résolvant directement les équations à l'échelle microscopique.

Distribution de porosité locale

On pourra noter également la description alternative de la porosité proposée par Biswal *et al.* (1998). Suivant Hilfer (1992), ils observent les distributions de porosité locale. Celle-ci

est obtenue en mesurant en tout point

$$\phi(\mathbf{x}, L) = \frac{\text{volume des pores contenus dans } \mathbb{K}(\mathbf{x}, L)}{\text{volume de } \mathbb{K}(\mathbf{x}, L)}$$

où $\mathbb{K}(\mathbf{x}, L)$ est le cube aligné sur les axes du repère, de côté L centré en $\mathbf{x}$. La distribution de porosité locale est alors définie par

$$\mu(\phi, L) = \frac{1}{m} \sum_{\mathbf{x} \in \{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m\}} \delta(\phi - \phi(\mathbf{x}, L)),$$

avec δ la distribution de Dirac, m le nombre de points x_i où a été placé la cellule $\mathbb{K}(\mathbf{x}_i, L)$. Les valeurs limites lorsque L tend vers 0 et l'infini sont remarquables :

$$\begin{aligned} \lim_{L \rightarrow \infty} \mu(\phi, L) &= \delta(\phi - \omega) ; \\ \lim_{L \rightarrow 0} \mu(\phi, L) &= \omega \delta(\phi - 1) - (1 - \omega) \delta(\phi), \end{aligned}$$

où ω est la porosité totale du milieu. Intuitivement aussi, lorsque L tend vers l'infini, tout le milieu est pris en compte, seule reste l'information sur la porosité totale ; lorsque L tend vers 0, la distribution obtenue mesure la probabilité qu'un point se trouve sur un grain ou dans un vide.

Biswal *et al.* introduisent également, de manière similaire, une distribution de probabilité de percolation, et une fraction totale de cellules percolantes dans chaque direction x , y ou z . Les trois distributions ainsi définies sont calculées numériquement à partir de la géométrie du milieu poreux (obtenue par exemple par microtomographie).

Grâce à ces outils, ils peuvent comparer efficacement et finement des milieux poreux entre eux : cette description de la porosité contient en effet, entre autres, le scalaire porosité totale et la distribution de taille de pores. L'intérêt est aussi de pouvoir tester la validité d'un milieu modèle (par exemple reconstruit) face à des matériaux réels. Cependant, la description de la porosité par la distribution locale de porosité n'a pas (encore) d'application autre que la comparaison entre la structure de la porosité de plusieurs matériaux.

2.1.2 Milieux modèles

L'énorme complexité de la géométrie des milieux poreux a conduit de nombreux auteurs à essayer de les représenter par des milieux modèles, plus facilement manipulables.

Fractures

Les plus simples de ces modèles sont les fractures planes et les pores cylindriques : dans ces géométries, les équations de l'écoulement peuvent être directement résolues, de manière analytique (écoulements de Poiseuille, Huerre, 1995 par exemple). Ces solutions sont données dans Marsily (1981) par exemple. Ces modèles ont pu ensuite être raffinés : ainsi, Sallès *et al.* (1993) calculent les écoulements et le transport dans une fracture plane, puis dans la même fracture dans laquelle ont été placés des obstacles. Mourzenko *et al.* (1995), Békri *et*

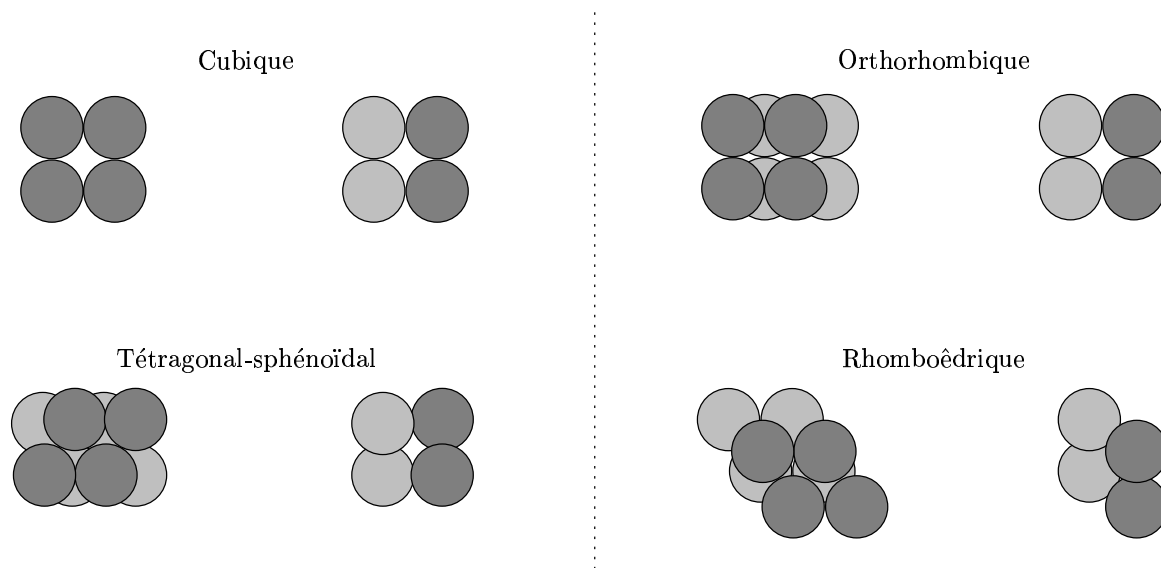


FIG. 2.3 – Les quatre empilements systématiques de sphères monodisperses. Vues de face et de profil.

al. (1997) et Dijk et Berowitz (1998) étudient des fractures d'ouverture variable, qui suivent des lois déterministes (segments de droites, sinusoides) ou aléatoires (fonctions non-corrélées, gaussiennes ou auto-affines) ou une distribution aléatoire de fractures de formes aléatoires.

Milieux non-consolidés

En raison de leur ressemblance avec les milieux poreux non-consolidés, de très nombreux auteurs se sont penchés sur les assemblages de particules. Ils ont l'avantage d'être relativement faciles à construire et sont très satisfaisants pour représenter des milieux poreux non-consolidés : les lois utilisées pour les construire sont calquées sur la physique.

Les plus simples sont bien entendu les assemblages systématiques de sphères uniformes (Graton et Fraser, 1935, repris ensuite par Gérard, 1996, Cooke et Rowe, 1999, ...). Il existe ainsi quatre empilements systématiques de sphères : cubique simple, orthorhombique, tétragonal-sphénoïdal et rhomboédrique (*cf.* figure 2.3). Les porosités et surfaces spécifiques dans ces quatre configurations sont bien connues (*cf.* tableau 2.1). Elles sont données, en fonction du nombre de voisins de chaque sphère, par les relations

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega = 1 - \frac{\pi}{6\alpha_m} \\ S_{s_0} = \frac{\pi}{2\alpha_m r} \end{array} \right. \quad (2.5)$$

Canals et Meunier (1995) proposent un compromis entre deux assemblages systématiques

TAB. 2.1 – Nombre de voisins (m) et porosité (ω) des quatre assemblages systématiques de sphères uniformes. Le nombre α_m est un paramètre qui permet de calculer la porosité et la surface spécifique dans la géométrie choisie (*cf.* équations 2.5).

	cubique	orthorhombique	tétragonal-sphénoïdal	rhombohédrique
m	6	8	10	12
α_m	1	$\sqrt{3}/2$	$3/4$	$1/\sqrt{2}$
ω	47,64	39,54	30,19	25,96

(une fraction cubique et l'autre cubique face centrée) pour représenter un milieu moins déterministe.

Pour prolonger les résultats obtenus sur les assemblages systématiques de sphères, certains auteurs ont étudié des assemblages aléatoires de sphères. Ces assemblages sont en effet plus réalistes que les assemblages systématiques dans la mesure où ils augmentent l'entropie du système. Une manière courante de les obtenir est de laisser tomber des particules dans un récipient, en veillant à respecter deux conditions : suivre des lignes décroissantes d'énergie potentielle jusqu'à un minimum, et veiller à ce que les grains ne s'interpénètrent pas. On pourra lire à ce sujet la revue proposée par Adler et Thovert (1998). Des difficultés peuvent survenir lorsque les particules lâchées interagissent entre elles (simulation de la sédimentation), pour la prise en compte des conditions aux limites ou pour simuler des réarrangements (agitation, écoulement des grains, ...).

On pourra citer les travaux de Coelho (1996), Coelho *et al.* (1997). Il étudie des assemblages de particules diverses : sphères, ellipsoïdes, cylindres, parallélépipèdes, voire toute particule de forme suffisamment régulière (en l'occurrence, il suffit qu'elle puisse être décrite en coordonnées cylindro-polaires). Ces assemblages sont obtenus par dépôt des particules une à une ; celles-ci sont lâchées et suivent une trajectoire rectilignes jusqu'à ce qu'elles rencontrent un obstacle. Elles subissent ensuite une rotation qui permet de réduire l'énergie potentielle jusqu'à atteindre un second obstacle, puis à nouveau jusqu'à ce qu'elles aient trois points de contact.

Il recrée ainsi un assemblage réaliste de particules (formation d'un tas de sable par exemple) dans lequel il effectue ensuite des calculs d'écoulement, transport, contraintes, ... afin de corrélérer certains paramètres avec des grandeurs caractéristiques des grains (forme, rapports de longueur, ...). Un retour sur ces résultats sera effectué en partie 3.4 lorsque les problèmes de couplage entre la porosité et le transport seront abordés.

Les assemblages de sphères ne sont pas uniquement des concepts abstraits censés représenter des milieux poreux idéalisés : certaines expériences ont pu être réalisées sur des assemblages réels de billes de verre, téflon, plomb, ... On pourra voir à ce sujet Ridgway et Tarbuck (1967), Bacri *et al.* (1986), Stapf *et al.* (1998) ou Caropcioglu et Fedirchuk (1998).

Milieux consolidés

À la différence des milieux non-consolidés, il ne peut plus être question ici d'assemblage de particules : en effet, la phase solide est maintenant continue et ne saurait être modélisée par un ensemble de grains.

L'approche la plus immédiate consiste à représenter un milieu poreux consolidé comme un réseau, plus ou moins emmêlé, de capillaires d'ouverture variable. Les modèles de percolation utilisent fréquemment des réseaux cubiques de capillaires joignant des "chambres" de taille variable (Chatzis et Dullien, 1977, Dullien, 1992, ou Bentz et Garboczi, 1992 pour un exemple appliqué aux bétons).

L'article devenu célèbre de Carman (1937) remplace le milieu poreux par un ensemble de capillaires, ce qui permet d'y calculer explicitement les écoulements. De même, Aris (1975) fait ses premiers calculs de coefficient de diffusion en remplaçant le milieu poreux par un ensemble de capillaires d'ouvertures et d'orientations variables.

Une autre approche consiste à considérer le milieu poreux comme un milieu continu dans lequel sont dispersés des pores (il s'agit de l'approche opposée à celle des milieux non-consolidés). Schechter et Gidley (1969) et Haring et Greenkorn (1970) placent ainsi des cylindres de rayon, de longueur, d'orientation et de position aléatoires au sein d'une matrice.

Fractales

Certains milieux poreux présentent une invariance d'échelle : la structure des pores se répète à différents grossissements (macropores, mésopores, micropores, ...). Cette propriété laisse transparaître la nature fractale des milieux poreux (Mandelbrot, 1984). Celle-ci se retrouve aussi au niveau des écoulements dans des fractures (où peuvent apparaître des dendritisations).

La nature fractale du milieu poreux peut ainsi être exploitée. Cette description se trouve bien adaptée pour plusieurs raisons (Sapoval, 1999).

1. La géométrie fractale est une façon simple de représenter de fortes irrégularités géométriques ;
2. Les fractales peuvent être générées par de nombreux phénomènes aléatoires : agrégation, diffusion, percolation, ... Si les phénomènes aléatoires qui ont donné naissance au milieu poreux sont hiérarchisés, alors leur représentation par un milieu fractal de même dimension peut être une bonne approximation. Elle permet en outre de remplacer un milieu aléatoire par un milieu déterministe, plus facile à manipuler.
3. Beaucoup de processus physico-chimiques sont déterminés par une compétition entre taux de réaction en surface et accès à la surface, auxquels donnent accès la représentation fractale.

Adler (1985a, b et c) s'est ainsi intéressé au transport et à l'écoulement dans des milieux fractals modèles. De manière plus appliquée, la mesure de la dimension fractale et de longueurs caractéristiques permettent à Jacquin et Adler (1987) de retrouver les propriétés d'un milieu poreux (tapis de Sierpinski, *cf.* A).

2.1.3 Milieux poreux réels

Sables : il a déjà été fait mention des assemblages de billes de verre ou autres matériaux. Les sables n'en sont pas très éloignés. En effet, en première approximation, les grains de sables peuvent être considérés comme sphériques. Il est par exemple possible de considérer un sable

comme un assemblage aléatoire de grains sphériques, moyennant l'utilisation d'un facteur de rugosité (*cf.* partie 2.1.4).

Les sables ont fait l'objet d'études intensives en raison de la relative simplicité de leur structure et de leur composition chimique. Ces atouts en font un excellent outil d'étude de matériaux non-consolidés. Enfin, ils constituent souvent la base d'études sur les grès qui en sont issus.

Grès : les grès ont été énormément étudiés. Ils ont en effet une grande importance industrielle, notamment auprès des pétroliers. Leurs propriétés ont été intensivement auscultées dans le but de déterminer la capacité des réservoirs ou d'améliorer les performances des forages.

Ainsi, des corrélations pouvant exister entre des paramètres facilement mesurables (résistivité électrique, porosimétrie neutrons, et temps de relaxation en RMN) et la porosité, la perméabilité ou la saturation en eau et en huile sont recherchées activement. L'abondance de données expérimentales, issues d'innombrables campagnes de forages facilite ces recherches. Ce point sera largement abordé au chapitre suivant.

Les grès de Fontainebleau, par exemple, sont très purs (plus de 99,5 % de silice), les grains sont bien classés et forment ainsi un bon matériau modèle pour l'étude des grès. Ils ont ainsi fait l'objet d'études intensives, pour d'autres raisons : étude de la silicification, Thiry *et al.* (1988).

Béton : l'étude des bétons occupe une place particulière : leurs propriétés (grande capacité de sorption, faible perméabilité, capacité d'imposer un haut pH ce qui réduit la solubilité de nombreux radionucléides et ralentit la corrosion des colis métalliques, Hodgkinson et Hughes, 1999) font qu'ils sont largement pressentis pour former la seconde barrière (barrière ouvragée) des stockages de déchets et font déjà, de fait, partie de la première barrière (surconteneurs, matrices de conditionnement).

Les mortiers et les bétons sont des matériaux constitués de trois phases (Gallé *et al.*, 1993) : la pâte de ciment plus ou moins hydratée, les granulats et l'eau. La différence entre le mortier et le béton tient à la taille des granulats (millimétriques pour le premier et centimétriques pour le second) et à la fraction occupée par ces granulats (≈ 50 % et 75 % en volume respectivement).

La fabrication d'une pâte de ciment (ou d'un mortier ou d'un béton) commence par le mélange des phases de ciment anhydre avec de l'eau. Commence alors l'hydratation du ciment et la formation de CSH (hydrates de silice et de calcium). Celle-ci se traduit par une augmentation du volume relatif du solide dans le matériau et de sa surface spécifique.

L'histoire du béton, et en particulier son rapport E/C (masse d'eau sur masse de ciment) détermine sa porosité. Gallé *et al.* (1993) considèrent deux types de pores basés sur l'histoire du béton : la porosité capillaire, vestiges des espaces intergranulaires initiaux, et la microporosité, au sein des produits d'hydratation. Ainsi, Adenot (1992) décrit deux plages de taille de pores : une centrée sur 30 nm et l'autre inférieure à 10 à 20 nm, due au gel de CSH.

Pour Lovera et Le Bescop (1998), cinq types de porosité peuvent être distingués, en relation avec l'histoire du béton.

- Les pores de diamètre voisin de 200 nm correspondent à l'espace situé entre les grains de ciment anhydre. Leur quantité diminue au cours de l'hydratation, et ils disparaissent souvent lorsque celle-ci prend fin.
- Les pores de diamètre situé entre 20 et 40 nm forment la porosité entre les amas d'hydrates. Ils sont constitués par les CSH externes, qui ont pu se développer librement dans l'espace poreux.
- Les pores centrés autour de 6 nm correspondent à une porosité relative au gel d'hydrates.
- Une porosité centrée aux alentours de 3 nm représente la porosité interne aux amas d'hydrates.
- Enfin, des pores d'une taille de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres constituent la porosité interne du gel de CSH.

La complexité de la structure de la porosité ne facilite pas la mise au point de modèles de porosité et de transport dans les bétons. Différents modèles décrivent cette porosité : modèle de Powers–Brownyard, modèle de Feldman–Sereda ou modèle de Parott. Ils sont largement acceptés dans l'industrie cimentière. Ils prédisent la répartition de l'eau entre eau non-évaporable, eau de gel et eau capillaire. À partir de ces quantités, les coefficients de diffusion dans le matériau peuvent être estimés (voir au chapitre 3, les relations entre porosité et propriétés de transport).

Argiles : les argiles ont aussi un rôle important dans les études de stockage de déchets. Certaines argiles sont pressenties pour constituer la barrière ouvragée (argiles gonflantes telle la Fo-Ca). En outre, les champs lointains retenus sont également souvent argileux (argilites du site de l'Est).

La structure de la porosité des argiles est très complexe. Elle dépend en particulier de sa fraction volumique d'eau (Horseman *et al.*, 1996) et des phénomènes qui ont conduit à sa formation (Michau, 1997). Ce sont ces propriétés qui y conditionnent les transferts de matière (Jullien *et al.*, 1997).

Elles sont constituées de minéraux qui ont la particularité de s'associer en empilements pour former des feuillets élémentaires, très stables. Ces feuillets peuvent alors s'associer, mais les forces qui les maintiennent sont beaucoup moins intenses (Caillère *et al.*, 1982). Touret *et al.* (1990) répartissent l'espace poral en quatre classes :

- une porosité interfoliaire, d'une taille de l'ordre de 10 Å ;
- une porosité intraparticulaire dans les particules (20 à 30 Å pour les argiles compactées à 200–1500 Å pour des argiles à faible densité) ;
- une porosité interparticulaire entre les particules ;
- et une porosité interagrégat, dont les pores sont de l'ordre de 0,5 µm.

Michau (1997) les représente en fixant la forme des minéraux (fibre, plaquette ou sphère) ; ces minéraux forment alors des agrégats. Le vide à l'intérieur de ces agrégats représente la microporosité de l'argile, tandis que l'espace entre les agrégats constitue la macroporosité.

L'argile Fo-Ca-7 (de Fourges-Cahaignes, Seine-Maritime) a été sélectionnée pour de nombreuses études comme matériau de référence pour l'élaboration de la barrière ouvragée. Elle est extraite d'une formation du Sparnacien du Bassin de Paris (Coulon *et al.*, 1987). Elle est constituée pour 80 % en masse d'un interstratifié irrégulier kaolinite/smectite (empile-

ments irréguliers de feuillets de kaolinite et de smectite de type beidellite répartis de manière aléatoire) qui lui confère l'essentiel de ses propriétés (Michaux, 1994) : imperméabilité à l'eau, faibles coefficients de diffusion, capacité de rétention, mais aussi gonflement, comportement à la rupture, conductivité thermique, ...

La texture du matériau dépend de son conditionnement et de sa teneur en eau. Initialement sous forme de poudre, il est prévu de le compacter pour améliorer ses propriétés, en recherchant les plus fortes densités. Ce traitement modifie la structure du milieu poreux ; en particulier les agrégats sont différents de ceux d'un matériau naturel. Les courbes reliant la pression de compaction, la densité sèche (donc la porosité totale) et la perméabilité ont pu être déterminées (Cranga et Peycelon, 1998).

2.1.4 Caractérisation et mesure

De nombreuses techniques sont disponibles pour la mesure de la porosité. Les plus rudimentaires font appel à la pesée de l'échantillon mouillé et du même échantillon broyé et séché : la différence de densité entre le matériau mouillé et sec donne accès à la porosité totale. Pour mesurer la porosité connectée d'un échantillon, on peut mesurer la différence de densité entre cet échantillon mouillé et le même échantillon séché (sans broyage) ; les pores isolés ne sont pas séchés dans ce processus (voir Bourbié et Zinszner, 1985 ou Masteau et Thomas, 1999 par exemple).

En utilisant la différence de mouillabilité de deux fluides, il est possible d'améliorer l'information fournie par l'imprégnation du milieu. Soit un milieu initialement rempli par un fluide *a* ; un fluide *b* moins mouillant est injecté dans le milieu suivant des pressions croissantes. D'après la loi de Laplace (Marsily, 1981), qui exprime la pression capillaire en fonction de la courbure de l'interface entre deux fluides, la taille des pores imprégnés par le fluide *b* diminue lorsque la pression augmente. Ainsi seuls les pores les plus gros seront d'abord imprégnés, puis, après un incrément de pression, des pores plus fins et ainsi de suite. C'est le principe de la porosimétrie par imprégnation, par exemple au mercure (air pour fluide *a*, mercure pour le fluide *b*).

Cette description n'est pas tout à fait exacte. En fait, seule la taille de l'entrée d'un pore compte pour l'imprégnation du pore tout entier. Cette nuance apporte un biais important à toute étude de porosimétrie par imprégnation. En outre, les propriétés du matériau peuvent être perturbées par l'utilisation de cette technique (dessiccation, application de très fortes pressions pour atteindre les pores les plus fins, ...). Cependant, cette technique a l'avantage de fournir non seulement la porosité connectée, mais aussi la répartition des tailles (d'entrée) de pores.

D'autres techniques plus sophistiquées font appel à la diffraction de rayons X ou de neutrons aux petits angles (voir Allen *et al.*, 1988 par exemple), à l'utilisation de microscopes électroniques à transmission pour obtenir la porosité à des ouvertures de pores beaucoup plus fines. Typiquement, Kerch *et al.* (1999) caractérisent des pores de taille supérieure à 25 nm en porosimétrie mercure, 10 nm par sorption de N₂, et de 1 nm à quelques centaines de nanomètres en diffraction de rayons X.

L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire (RMN) pour la détermination de la porosité, des distributions de tailles de pores, ainsi que des saturations en eau et en hydrocarbures,

est également en plein essor (voir par exemple Rueslåtten *et al.*, 1998, pour une description de la théorie, Dijk *et al.*, 1999, et Godefroy *et al.*, 1999, pour des exemples d'application, Guillot, 1999, pour l'imagerie). La technique repose sur la mesure du temps de relaxation de protons excités. Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, leurs spins s'alignent ; lorsque la perturbation s'arrête, ils retournent à leur état d'équilibre en un temps qu'il est possible de relier à la taille des pores et à leur surface.

Pour la mesure de la surface spécifique, plusieurs techniques sont également disponibles. La plus simple consiste, pour un milieu non-consolidé, à classer les grains : forme, taille par tamisage. L'application de lois géométriques simples (*cf.* par exemple Cartwright, 1962) permet ensuite de trouver la surface des grains : pour un sable de Fontainebleau, composé de grains de quartz quasi-sphériques et bien classés, un modèle de sphères uniformes peut par exemple convenir. Caillière *et al.* (1982) ou Michau (1997) utilisent des modèles de sphères, cubes, fibres ou plaquettes pour représenter leur milieu poreux.

Certains auteurs (Hegelson *et al.*, 1984, Anbeek, 1992, Michau, 1997, Kieffer *et al.*, 1999) préconisent tout de même d'appliquer un facteur de rugosité λ , afin de corriger les différences entre la forme des grains et celle idéale du grain modèle. Ce facteur de rugosité est égal au rapport entre la surface réelle du milieu poreux et celle du milieu modèle.

La technique la plus classique reste cependant la méthode dite BET d'après Brunauer, Emmet et Teller (1938). Il s'agit de l'étude de cycles de sorption-désorption de gaz (généralement N_2) sur les parois du milieu poreux. Cette technique est tellement employée que les taux de dissolution ou précipitation de minéraux sont souvent normalisés sur la surface BET (Kieffer *et al.*, 1999). Cependant, de même que la porosimétrie, la mesure de la surface par BET comporte des biais : accessibilité de certaines microfissures intragranulaires, qui peut varier en fonction du gaz utilisé.

Enfin, des mesures faisant appel aux microscopes électroniques à balayage ou à transmission, à la diffraction de neutrons sont également possibles (Anbeek, 1992).

À la limite entre le microscopique et le macroscopique, certaines techniques donnent à la fois des informations précises sur la géométrie et la porosité. Ainsi, les lames minces se prêtent-elles au traitement d'images (Chilingarian *et al.*, 1992, Mowers et Budd, 1996, White *et al.*, 1998), donnant des informations (dans le plan de coupe) sur la porosité (surfactive), la surface spécifique ou différents moments de corrélation.

D'autres techniques donnent des informations sur la structure en trois dimensions de la porosité : coupes en série et analyse d'image (Belin *et al.*, 1999), microscopie laser ou microtomographie X par rayonnement synchrotron (Spanne *et al.*, 1994, Auzeais *et al.*, 1996, Hassouta *et al.*, 1999). À l'aide des données géométriques recueillies par ces différentes techniques, des algorithmes peuvent calculer les paramètres pour définir le milieu selon certains moments de corrélation et éventuellement le reconstruire. Enfin, bien qu'elles ne soient pas faites pour cela, ces techniques donnent aussi, en sous-produit, les valeurs macroscopiques comme la porosité totale ou la surface spécifique.

Le facteur de formation se mesure simplement en appliquant une différence de potentiel sur un échantillon de milieu poreux saturé par un électrolyte (par exemple Winsauer *et al.*, 1952).

Par contre, la tortuosité, comme elle a été définie par l'équation 2.4 n'est pas mesurable. Il serait possible de la déterminer à partir de la géométrie fine du milieu, cependant, dans

les études microscopiques de la porosité, la tortuosité n'a plus de sens fort, en tout cas plus d'utilité, et elle n'est généralement pas donnée. Il est possible de la déterminer, de manière indirecte, à partir de données sur les caractéristiques de l'écoulement et du transport en milieu poreux qui seront détaillés dans les deux parties ci-dessous.

2.2 Écoulement

Ce phénomène rend compte de la circulation de l'eau à l'intérieur de l'espace poral. Sous l'effet d'un moteur (pompe, gradient de pression), l'eau peut se mettre en mouvement.

Cet écoulement est *a priori* très faible dans le champ proche d'un stockage de déchets radioactifs. Cependant, ce point sera tout de même développé ici, pour plusieurs raisons. D'une part, la prise en compte de ce phénomène permet de garder une certaine généralité à cette étude. En outre, si les vitesses d'écoulement en situation de stockage sont très faibles, elles sont sensiblement plus grandes dans les expériences de démonstration en laboratoire : l'augmentation artificielle des débits permet d'augmenter les transferts de masse et de réduire l'échelle de temps de l'expérience. Dans ces conditions, la prise en compte des écoulements devient primordiale.

Par ailleurs, Lagneau (1997) a suggéré que la diffusion seule ne pouvait expliquer les profils de traceurs naturels observés dans une couche d'argilites fortement indurées (laboratoire souterrain de l'IPSN à Tournemire). Dans ce cas, en effet, la drainance entre les deux aquifères encadrants pourrait perturber suffisamment le transport diffusif pour que son effet ne puisse être négligé. Par ailleurs, des scénarios accidentels prévoient également la création de gradients de charge. Ainsi, l'étude de l'évolution de l'interface entre la barrière ouvragée et la roche hôte doit se faire en conservant à l'esprit la possible influence de tels effets.

Enfin, des discontinuités peuvent augmenter l'effet de gradients faibles de pression (roche hôte finement fracturée en raison du relâchement de contraintes lors du creusement des galeries par exemple).

2.2.1 Établissement des équations de l'écoulement

Des équations générales de la mécanique des fluides, et sous réserve de certaines hypothèses simplificatrices, peuvent être tirées les équations d'état du système considéré.

Équations d'état isothermes du fluide et du solide

Ces équations s'écrivent

$$\rho_s = \rho_{s0} e^{\alpha(p-p_0)} \quad (2.6)$$

pour la roche et

$$\rho = \rho_0 e^{\beta(p-p_0)} \quad (2.7)$$

pour le fluide, avec

- ρ la masse volumique du liquide ;
- ρ_s la masse volumique du solide ;

- . α le coefficient de compressibilité de la matrice ;
- . β le coefficient de compressibilité du fluide ;
- . p la pression au point considéré ;
- . p_0 une pression de référence.

Équation de continuité

En toute généralité, cette équation s'écrit

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{u}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} + q_\alpha = 0. \quad (2.8)$$

où ρ et $\mathbf{u}$ désignent les valeurs locales de la masse volumique du fluide et de sa vitesse, q_α un terme source volumique (en masse par unité de volume et par unité de temps). L'approche milieu continu du milieu poreux nécessite de relier les valeurs moyennes de ces grandeurs. La prise de moyenne de cette équation sur des portions d'espace centrées sur un point, sans terme source, conduit à trois équations possibles, selon la nature du système considéré :

- $\operatorname{div}(\langle \mathbf{u} \rangle) = 0$ pour un fluide et un solide incompressibles ;
- $\operatorname{div}(\langle \rho \rangle \langle \mathbf{u} \rangle) = 0$ pour un fluide compressible dans un écoulement permanent ;
- $\operatorname{div}(\langle \rho \rangle \langle \mathbf{u} \rangle) + \frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial t} = 0$ pour un fluide compressible, un solide déformable et un écoulement fonction du temps.

En toute rigueur, lorsque la limite entre fluide et solide se déplace, la prise de moyenne sur la divergence du champ de vitesse fait apparaître, outre la divergence du champ de vitesse moyen, un second terme, qui reste négligeable en première approximation (Whitaker, 1999).

En ajoutant un terme source, et en omettant la notation $\langle \cdot \rangle$ de la prise de moyenne, cette équation devient, pour l'ensemble des cas

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{u}) + \frac{\partial \rho \omega}{\partial t} + \rho q = 0, \quad (2.9)$$

où q est un terme source défini positivement pour un prélèvement.

Équations de Stokes

La loi fondamentale de la dynamique, en l'absence de déformation, s'écrit (Huerre, 1995) :

$$\rho \frac{d\mathbf{U}}{dt} = \rho \mathbf{F} - \mathbf{grad}(p) + \mathbf{grad}(\lambda \operatorname{div}(\mathbf{U})).$$

Elle constitue, avec l'équation de continuité 2.8 et les équations d'état 2.6 et 2.7 (et éventuellement l'équation de l'énergie interne), les équations de Stokes. En théorie, ces équations permettent de résoudre tout problème d'écoulement de fluide newtonien, compressible ou non.

En pratique, l'application des lois de Stokes est très difficile. En effet, la géométrie des pores est en général mal connue. On lui substituera donc de préférence la loi expérimentale de Darcy, présentée ci-dessous (équation 2.2.2).

Cependant, la résolution de ces équations est possible dans certains cas particuliers : écoulements laminaires (restriction peu contraignante pour des écoulements en milieu poreux, surtout aux faibles vitesses considérées ici), permanents, de fluides incompressibles, dans des géométries de pores très simples : fracture plane (écoulement parabolique), tube cylindrique (écoulement de Poiseuille). Ces calculs seront développés plus en détail lorsqu'il sera question des relations entre géométrie des pores et perméabilité (*cf.* 3.4.2). On retiendra seulement que, dans ces cas, la vitesse d'écoulement est proportionnelle au gradient de pression appliqué.

Enfin, les progrès récents en matière de puissance de calcul permettent maintenant à des équipes de résoudre directement les équations de Stokes dans des milieux poreux de géométrie complexe (Adler et Thovert, 1998, Adler, 1999). Ainsi, Adler et son équipe résolvent numériquement les équations locales avec les conditions aux limites adaptées (voir Adler, 1992, pour une présentation détaillée de ce type de dérivation). Ils travaillent pour cela sur des milieux poreux modèles (empilements de particules, *cf.* 2.1.2) ou sur des reconstructions de milieux poreux réels. Ils définissent ainsi des cellules unitaires de N_c^3 cubes élémentaires de taille a . Ces cellules sont alors étendues à tout l'espace par périodicité pour obtenir un milieu macroscopique homogène.

2.2.2 Loi de Darcy

La loi de Darcy a été obtenue au milieu du siècle dernier par une série d'expériences devenues célèbres (Darcy, 1856). Il s'agissait de soumettre une colonne de sable calibré à un débit imposé d'eau et de mesurer la différence de pression entre le haut et le bas de la colonne. Ces expériences ont établi la relation de proportionnalité entre le débit Q traversant une section A de milieu poreux et la différence de charge Δh appliquée :

$$Q = -KA \frac{\Delta h}{L}.$$

On peut définir une vitesse de Darcy ou vitesse de filtration

$$U = \frac{Q}{A}.$$

Il s'agit d'une vitesse fictive : la vitesse moyenne du fluide coulant à travers la surface A , solide compris ! Elle permet également de définir une vitesse moyenne de pore, sous l'hypothèse que la porosité de surface est égale à la porosité :

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{U}}{\omega}.$$

La loi empirique de Darcy peut être exprimée sous forme locale

$$\mathbf{U} = -K \cdot \mathbf{grad}(h),$$

dans laquelle on retrouve la forme prédite par les équations de Stokes dans des géométries simples. Cette relation peut être étendue aux milieux anisotropes en remplaçant K par le tenseur de perméabilité $\underline{\underline{K}}$:

$$\mathbf{U} = -\underline{\underline{K}} \cdot \mathbf{grad}(h), \quad (2.10)$$

où $\underline{\mathbf{K}}$ est un tenseur symétrique d'ordre deux. En conditions isotropes, ses valeurs propres sont toutes égales, et se confondent avec K .

Le coefficient de proportionnalité K est appelé perméabilité du milieu. Il dépend de la nature du milieu poreux (porosité, forme et taille des pores, ...), mais aussi du fluide. Pour éliminer cette seconde dépendance, une perméabilité intrinsèque peut être définie, telle que :

$$\mathbf{U} = -\frac{k}{\mu} (\mathbf{grad}(p) + \rho g \mathbf{grad}(z)),$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide. Dans le cas où ρ varie peu, la relation entre perméabilité et perméabilité intrinsèque s'écrit donc

$$K = \frac{k\rho g}{\mu}.$$

Cette loi est très générale et a été largement vérifiée sur de nombreux types de milieux. Il existe cependant des limitations à cette loi, en particulier pour les fortes vitesses, pour les très faibles perméabilités ou en cas d'interaction électrostatique entre les ions du fluide et les parois du solide (voir par exemple Jacquin, 1965, Scheidegger, 1974, Marsily, 1981 ou David, 1991).

2.2.3 Équation de la diffusivité

La combinaison des quatre équations, équations d'état isotherme de la roche (2.6) et du fluide (2.7), équation de continuité (2.8) et loi de Darcy généralisée (2.10), permet d'obtenir l'équation de la diffusivité du milieu.

Son obtention se fait en trois grandes étapes. Dans la première, les équations de continuité pour le liquide et le solide sont combinées avec l'équation de Darcy (modifiée pour tenir compte du déplacement du solide), en milieu confiné :

$$\text{div} \left[\frac{\rho k}{\mu} (\mathbf{grad} p + \rho g \mathbf{grad} z) \right] = \omega \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\rho}{1 - \omega} \frac{\partial \omega}{\partial t} - \frac{\rho \omega}{\rho_s} \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \rho q.$$

Dans l'équation obtenue, les variations de masses volumiques sont exprimées à l'aide du coefficient de compressibilité du fluide β_l , de celui du solide β_s et d'un coefficient d'élasticité α . Il reste alors

$$\text{div} [K (\mathbf{grad} p + \rho g \mathbf{grad} z)] = \rho \omega g \left[\beta_l - \beta_s + \frac{\alpha}{\omega} \right] \frac{dp}{dt} + \rho q.$$

En posant alors $s_s = \rho g \omega \left[\beta_l - \beta_s + \frac{\alpha}{\omega} \right]$, le coefficient d'emmagasinement spécifique du milieu, il ne reste plus qu'à remplacer la pression par la charge dans le second membre pour obtenir le résultat désiré :

$$\text{div} (\underline{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{grad}(h)) = s_s \frac{\partial h}{\partial t} + q. \quad (2.11)$$

Cette équation a la forme de l'équation de la chaleur et sa résolution donne la charge en tout instant et en tout point du milieu.

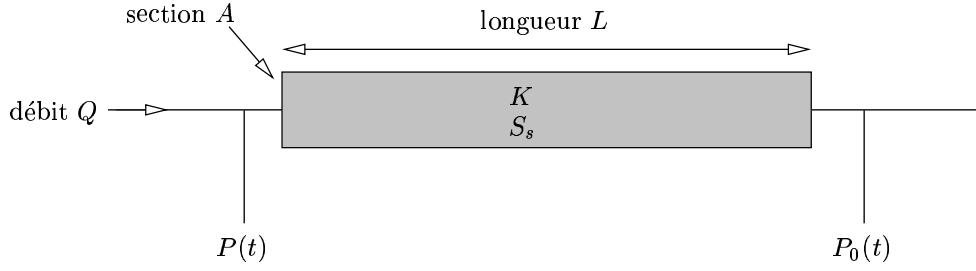


FIG. 2.4 – Caractérisation d’une colonne de longueur L et de section A par le suivi de la réponse à une pression imposée. Le débit Q est imposé à l’entrée de la colonne, les pressions en entrée ($P(t)$) et en sortie ($P_0(t)$) sont mesurées.

2.2.4 Exemple de résolution de l’équation de la diffusivité

L’équation de la diffusivité a la forme de la classique équation de la chaleur. Elle admet des solutions analytiques pour de nombreuses conditions aux limites. Sa résolution sur une colonne horizontale (*cf.* figure 2.4) est particulièrement intéressante dans le cadre de cette étude. Elle permettra de caractériser des colonnes expérimentales en observant la réaction à une perturbation de l’écoulement.

État stationnaire

La perméabilité moyenne de la colonne soumise à un débit Q de solution est déduite immédiatement de la loi de Darcy :

$$K = \frac{\rho g Q L}{A (p - p_0)}. \quad (2.12)$$

Cette approche reste valable si le système est *quasi*-stationnaire, c’est à dire si la pression, le débit et la perméabilité ne varient pas “trop” vite. Le sens de ce “trop” est défini par comparaison avec l’étude des régimes transitoires.

Application d’un échelon de débit

La colonne est maintenant soumise à un traitement qui la sort assurément du domaine *quasi*-stationnaire : un échelon de débit *unitaire* est imposé à $t = 0$ à une colonne initialement à l’équilibre hydrostatique. Le problème de la diffusivité a donc pour condition initiale

$$\forall x \in [0, L], \quad p(x, 0) = 0,$$

et pour conditions aux limites

$$\begin{cases} \forall t, & p(L, t) = 0 \\ \forall t < 0, & p(0, t) = 0 \\ \forall t \geq 0, & \frac{\partial p}{\partial x}(0, t) = \frac{\rho g}{KA}. \end{cases}$$

Le choix de la pression comme variable principale a été fait pour l'application à l'expérience : d'une part l'amplitude de z y est négligeable, d'autre part c'est la pression qui y est mesurée par l'intermédiaire d'un capteur de pression.

Le principe de la résolution utilisée ici fait appel à la décomposition de la solution stationnaire en série de Fourier. On pourra également se reporter à Crank (1956), Carslaw et Jaeger (1959), Houpeurt (1975) et au catalogue de solutions de l'équation de la chaleur de Castelier et Lagneau (1999), pour des résolutions plus détaillées. La solution du système est alors, pour tout $x \in [0, L]$ et pour tout $t \geq 0$,

$$p(x, t) = \frac{8\rho g L}{K A \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}x\right) \exp\left(-\frac{K}{s_s} \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right); \quad (2.13)$$

en particulier, la pression mesurée à l'entrée de la colonne est

$$p(0, t) = \frac{8\rho g L}{K A \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{K}{s_s} \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} t\right). \quad (2.14)$$

Ces séries sont absolument convergentes, chaque terme étant majoré par $1/(2n+1)^2$. Cependant, elles convergent lentement pour de petites valeurs de temps, et Castelier et Lagneau (1999) ont montré qu'il était alors préférable d'exprimer la solution sous forme de somme infinie de fonction erreur (erf). Pour de grandes valeurs de temps au contraire, le terme exponentiel écrase très rapidement les termes de la somme lorsque n augmente; seul le calcul des tout premiers termes de la somme est nécessaire pour en obtenir une bonne approximation.

Application d'un débit quelconque en entrée

Soit maintenant en entrée un débit imposé $Q(t)$ quelconque. Grâce à la linéarité de l'équation, sa solution, pour les mêmes conditions initiales, s'obtient directement à partir de la solution de l'échelon 2.13. Elle s'obtient par convolution de la dérivée en temps de la solution pour un échelon avec la condition imposée (voir Castelier et Lagneau (1999) pour une démonstration rigoureuse). Ainsi la solution est-elle

$$P(x, t) = Q(t) \cdot p(x, 0+) + \int_0^t \frac{\partial p}{\partial t}(x, t - \tau) \cdot Q(\tau) d\tau,$$

ou, à l'entrée de la colonne,

$$P(t) = \frac{\rho g L}{K A} Q(t) - \frac{2\rho g}{A s_s} \int_0^t Q(\tau) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{K}{s_s} \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} (t - \tau)} d\tau. \quad (2.15)$$

Un cas particulier intéressant est le passage d'un échelon quelconque :

$$\begin{cases} t < 0 & Q(t) = Q_0 \\ t \geq 0 & Q(t) = Q_1. \end{cases}$$

Dans ce cas, la pression à l'entrée de la colonne est, pour tout $t \geq 0$,

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{\rho g Q_0 L}{K A} + (Q_1 - Q_0) p(0, t) \\ &= \frac{\rho g Q_0 L}{K A} + (Q_1 - Q_0) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{K}{s_s} \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} t}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Le dépouillement de la réaction à un tel échelon donne ainsi accès à la perméabilité et à l'emménagement spécifique de la colonne, par une simple routine d'optimisation, par exemple sur les coefficients $1/K$ et K/s_s . C'est avec des routines de ce type qu'ont été dépouillées les séries de mesures dans les expériences décrites au chapitre 6.

2.3 Transport

Les processus qui régissent l'écoulement de l'eau dans le milieu poreux sont maintenant connus; cette partie va se focaliser sur le transport d'éléments conservatifs en solution. Le champ de cette étude est donc restreint au déplacement des ions ou espèces complexes en solution, étant exclue toute réaction de complexation, de sorption ou de précipitation. Le chapitre suivant reviendra sur le transport d'espèces réactives.

Il ne sera pas tenu compte ici de l'effet d'autres champs de force : gradients de potentiel électrique ou de température. L'inconnue température est, en particulier, ainsi éliminée des calculs. Cependant, la prise en compte de l'énergie dégagée par le colis, au moins pendant ses premières années, mériterait qu'on en observe les effets.

2.3.1 Équation du transport

Classiquement, trois mécanismes principaux participent au transport : la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique.

La convection représente l'entraînement de masse des éléments en solution avec leur soluté. D'un point de vue macroscopique¹, et en toute rigueur, seule la porosité cinématique participe à ce transport. Cependant, la porosité cinématique est difficilement mesurable, et encore plus ses variations avec la vitesse du fluide et celles de la porosité totale.

En première approximation malgré tout, elle peut être confondue avec la porosité totale, surtout si les vitesses d'écoulement du fluide ne sont pas trop élevées. L'équation du transport convectif s'obtient alors en égalant le flux convectif avec la variation de masse du soluté, soit, sous sa forme macroscopique locale :

$$-\operatorname{div}(c\mathbf{U}) = \omega \frac{\partial c}{\partial t},$$

où c est la concentration du traceur.

¹dans l'approche microscopique, le problème de la définition d'une porosité cinématique ne se pose pas, puisque les écoulements et le transport sont définis directement sur la géométrie du milieu poreux.

Le terme de diffusion moléculaire dérive de la loi de Fick selon laquelle le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration. Ainsi, dans l'eau libre, l'équation s'écrit-elle

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div} \phi = \text{div} (d_0 \mathbf{grad}(c)) ,$$

où d_0 est donné par la relation d'Einstein (voir par exemple Landau et Lifchitz, 1971, à ce sujet) :

$$d_0 = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\mu r} \quad (2.17)$$

avec

- . R la constante des gaz parfaits,
- . N le nombre d'Avogadro,
- . T la température du fluide,
- . μ sa viscosité,
- . et r le rayon moyen des particules qui diffusent.

Dans le solide, le coefficient de diffusion est très faible (de l'ordre de dix ordres de grandeurs plus petit que dans l'eau libre). En milieu poreux, la diffusion est donc généralement limitée à la phase liquide. Le coefficient de diffusion D_p dans le milieu poreux est donc plus faible que dans l'eau libre. L'équation de la diffusion en milieu poreux s'écrit alors

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (\omega D_p \mathbf{grad}(c)) ;$$

D_p est appelé coefficient de diffusion dans le milieu poreux. Un autre coefficient est couramment utilisé : le coefficient de diffusion effectif,

$$D_e = \omega D_p.$$

Avec cette définition, le transport diffusif est régi par l'équation

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D_e \mathbf{grad}(c)) .$$

Dans ce document, on privilégiera l'utilisation du coefficient de diffusion effectif; en effet, l'expression du coefficient de diffusion de pore est trompeuse : elle laisse supposer qu'il existe une relation de proportionnalité entre la porosité et le coefficient de diffusion effectif. De plus, en utilisant D_p , la tentation est vraiment trop grande de simplifier l'équation de transport par $\omega \dots$

Marsily (1981) définit le rapport entre le coefficient de diffusion de pore avec celui dans l'eau libre comme la tortuosité déjà introduite en partie 2.1.1 :

$$\tau = \frac{D_p}{d_0}.$$

Elle exprime l'allongement de trajet d'une particule qui diffuse dans le milieu poreux sous l'effet d'un gradient de concentration. Cette définition est très proche de celle du facteur de

formation, qui exprimait l'allongement de trajet d'une particule chargée se déplaçant dans le milieu poreux sous l'effet d'un gradient de potentiel. En effet, pour le transport de charges électriques et celui de solutés, c'est la même équation qui est résolue (équation de la chaleur) et elle fait apparaître les mêmes coefficients. Il est donc possible de réunir les deux termes sous la forme (Berner, 1980 et Marsily, 1981) :

$$\tau = D_p/d_0 = \frac{1}{F\omega}. \quad (2.18)$$

La dispersion cinématique représente le mélange dû aux hétérogénéités du champ de vitesse (Scheidegger, 1974) : vitesses différentes d'un pore à l'autre, profils de vitesse non-plats au sein d'un même pore. Ce mélange est représenté au niveau macroscopique par un tenseur de dispersion $\underline{\underline{D}}$, tel que

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (\underline{\underline{D}} \cdot \mathbf{grad}(c)).$$

Ces trois phénomènes peuvent être rassemblés dans une seule équation,

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left((\underline{\underline{D}}_e + \underline{\underline{D}}) \cdot \mathbf{grad}(c) - c\mathbf{U} \right),$$

et puisque le coefficient de diffusion et le tenseur de dispersion jouent le même rôle, ils peuvent être groupés au sein d'un même coefficient, qui sera noté $\underline{\underline{D}}$ dans ce qui suit :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (\underline{\underline{D}} \cdot \mathbf{grad}(c) - c\mathbf{U}). \quad (2.19)$$

2.3.2 Exemples de résolution de l'équation de transport

La résolution de cette équation, de même que pour les écoulements (*cf.* 2.2), revêt un caractère tout à fait intéressant puisqu'il fournira un moyen d'investigation des colonnes expérimentales au chapitre 6. La géométrie est donc ici monodimensionnelle.

Résolution d'un problème de transport en diffusion pure

L'équation de la diffusion pure s'écrit

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D_e \mathbf{grad}(c)).$$

Ce problème a été traité de manière extensive par Castelier et Lagneau (1999) pour un milieu à une dimension, infini ou fini, avec des géométries uniformes et pour diverses conditions initiales et aux limites.

On retiendra le problème d'un échantillon soumis à une mesure de diffusion. Une méthode classique (Put, 1991) consiste à placer l'échantillon entre deux réservoirs, le premier (amont) contenant un traceur autant que possible non-réactif, et le second (aval) étant maintenu à concentration nulle (*cf.* figure 2.5). Dans ces conditions, le problème s'écrit

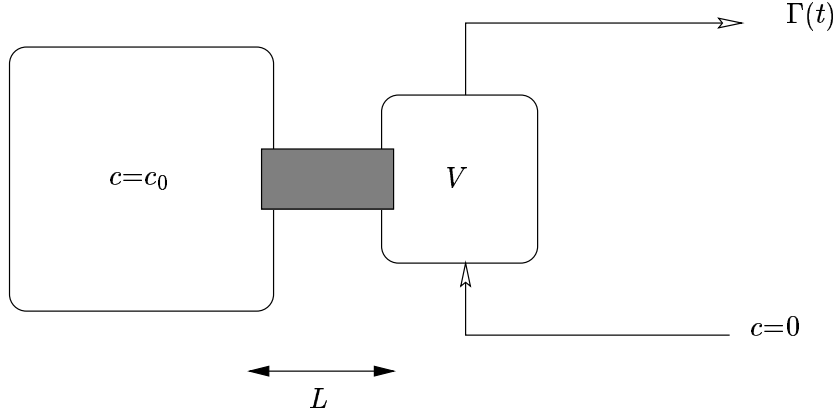


FIG. 2.5 – Schéma d'un montage de mesure de coefficient de diffusion dans un échantillon poreux de longueur L et de section S . Le compartiment amont (à droite sur la figure) impose une concentration C_0 ; la solution du compartiment aval est renouvelée pour assurer une très faible concentration. La concentration en traceur est mesurée en sortie du flacon aval.

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ \forall x \in [0, L], \quad c(x, 0) = 0 \\ \forall t \geq 0, \quad c(0, t) = c_0 \\ \frac{\partial c}{\partial t}(L, t) = 0. \end{array} \right.$$

La solution de ce problème est

$$c(x, t) = c_0 \left[1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{L} e^{-\frac{D_e n^2 \pi^2}{\omega L^2} t} \right].$$

Le flux en aval de la colonne s'écrit alors

$$J(t) = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{D_e c_0}{L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{D_e n^2 \pi^2}{\omega L^2} t} \right].$$

Maintenant, en supposant le récipient aval parfaitement mélangé, la concentration en traceur y vérifie :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\Gamma(t) \frac{Q}{V} + J(t) \frac{S}{V} \approx 0,$$

soit

$$\Gamma(t) = \frac{J(t)S}{Q}.$$

D'autre part, la masse cumulée recueillie en sortie du récipient aval est

$$M(t) = \int_0^t \left[-D_e \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} \right] S dt = S c_0 L \left[\frac{D_e t}{L^2} - \frac{\omega}{6} - \frac{2\omega}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{D_e n^2 \pi^2}{\omega L^2} t} \right].$$

Cette fonction admet une asymptote,

$$\overline{M}(t) \approx S c_0 L \left[\frac{D_\epsilon t}{L^2} - \frac{\omega}{6} \right], \quad (2.20)$$

dont la pente et l'abscisse à l'origine permettent de déterminer la porosité et le coefficient de diffusion.

Résolution d'un problème de transport en convection

L'équation à résoudre est

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} - U c \right),$$

où D est maintenant la dispersion du milieu. Une solution bien connue de ce problème, dans une colonne semi-infinie de concentration initiale nulle et de concentration c_0 imposée en $x=0$, est donnée par Marsily (1981) :

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - Ut/\omega}{2\sqrt{Dt/\omega}} \right) + \exp \left(\frac{Ux}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + Ut/\omega}{2\sqrt{Dt/\omega}} \right) \right]. \quad (2.21)$$

Dans une colonne expérimentale, d'extension finie, il convient de prendre certaines précautions. Ainsi, la définition des conditions aux limites est délicate. La raison voudrait imposer la continuité de la concentration en $x = 0$ dans le fluide entre le réservoir amont et la colonne à l'aval. Cependant, van Genuchten et Parker (1984) montrent que cette solution mène à une création de masse.

Pour éviter ce problème, il convient d'écrire l'égalité des masses qui arrivent à l'interface et qui en repartent, en tenant compte de la dispersion cinématique (Danckwerts, 1953, Schwartz *et al.*, 1999) :

$$U \cdot c(0^-, t) = U \cdot c(0^+, t) - D \frac{\partial c}{\partial x}(0^+, t).$$

La condition imposée en sortie de colonne pose aussi certains problèmes. Brenner (1962) propose d'imposer un flux dispersif nul pour éviter l'apparition de maximum ou de minimum sur les profils de concentration. Le problème peut aussi être appréhendé selon la méthode proposée par Lagneau (1999) (*cf.* figure 2.6). La concentration dans le volume V peut être considérée suffisamment homogène pour pouvoir être définie ; il suffit, au besoin, de réduire la taille du volume V . La conservation de la masse impose alors à la concentration Γ dans ce volume :

$$\Gamma(t + \delta t) = \Gamma(t) + \frac{\left(-D \frac{\partial c}{\partial x}(L^-, t) + Q c(L^-, t) \right) \delta t - \Gamma(t) Q \delta t}{V}.$$

Lorsque δt tend vers 0, et puisque la solution est homogène dans le volume V , $c(L, t) = \Gamma(t)$, cette relation devient

$$\frac{d\Gamma}{dt} = -\frac{D}{V} \frac{\partial c}{\partial x}(L^-, t).$$

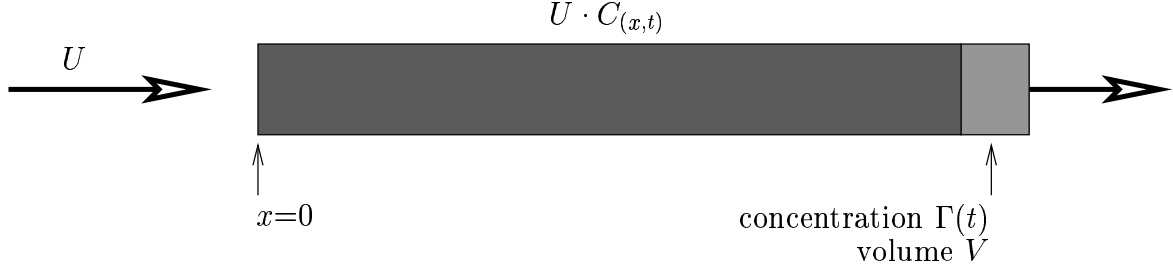


FIG. 2.6 – Schéma d'un système équivalent pour l'étude de la condition en limite droite ($x = L$) lors d'un traçage dans une colonne par un traceur non-réactif.

En prenant la limite lorsque V tend vers 0,

$$\lim_{V \rightarrow 0} -\frac{D}{V} \frac{\partial c}{\partial x}(L^-, t) = \lim_{V \rightarrow 0} \left| \frac{d\Gamma}{dt} \right| < +\infty,$$

il reste finalement la condition recherchée :

$$\forall t \geq 0, \quad -D \frac{\partial c}{\partial x}(L, t) = 0. \quad (2.22)$$

Il est alors commode d'introduire une nouvelle grandeur c_f , appelée parfois concentration de flux ou moyennée sur les flux (Kreft et Zuber, 1978), par opposition à la définition classique de la concentration c , moyennée sur des volumes :

$$\forall x \in [0, l], \forall t \geq 0, \quad c_f(x, t) = c(x, t) - \frac{D}{U} \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.23)$$

Dans ces conditions le problème devient

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \frac{\partial c_f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2} - U \frac{\partial c_f}{\partial x} \\ \forall x \in [0, L], \quad c_f(x, 0) = 0 \\ \forall t \geq 0, \quad c_f(0, t) = c_0 \\ \frac{\partial c_f}{\partial x}(0, t) = 0 \end{array} \right.$$

et a été résolu par exemple par Parker et van Genuchten (1984). La solution c_f peut alors être transformée pour revenir à la variable habituelle c , en intégrant l'équation 2.23. La solution du problème est donc finalement (voir par exemple Barry et Sposito, 1988, ou Novakowski, 1992a, et, pour une confrontation avec l'expérience, Novakowski, 1992b) :

$$c(x, t) = c_0 \left[1 - 4\alpha e^{(\alpha y - \gamma t)} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\beta_m [\beta_m \cos(\beta_m y) + \alpha \sin(\beta_m y)]}{[\beta_m^2 + \alpha(\alpha + 2)] [\beta_m^2 + \alpha^2]} e^{-\beta_m \delta t} \right], \quad (2.24)$$

où

- $y = x/L$,
- $\alpha = UL/2D$,
- $\gamma = U^2/4D\omega$,
- $\delta = D/L^2\omega$
- et $(\beta_m)_{m \in \mathbb{N}^*}$ sont les racines positives de $\frac{X}{\tan X} - \frac{D}{UL}X^2 + \frac{UL}{4D}$.

Cette série est très rapidement convergente. En effet, les coefficients β_m admettent un équivalent :

$$\beta_m \sim_{m \rightarrow \infty} \frac{\pi m}{1 - \frac{2\alpha}{\alpha^2 + 2\alpha - \pi^2 m^2}},$$

les termes de la série ont donc un équivalent $e^{(-\pi m \delta t)}/\pi^2 m^2$ et la série est absolument convergente. Au vu de l'équivalent des termes de la somme, il est même possible d'affirmer que la série est très rapidement convergente.

Lorsque le régime est très dispersif, la formule 2.24 s'applique pleinement. Un nombre adimensionnel permet de mesurer l'importance relative de la dispersion. Il s'agit du nombre de Péclet

$$Pe = \frac{UL}{D},$$

où L est une longueur caractéristique du système, par exemple la longueur de la colonne. Le nombre de Péclet est grand pour un régime dominé par la convection, et petit lorsque la dispersion domine.

Pour un régime peu dispersif ($Pe \gtrsim 10$), la limite aval de la colonne n'est pas "vue" par le front de concentration. De plus, le terme de gradient de concentration à l'entrée devient négligeable. La formule 2.21 obtenue pour le milieu semi-infini, à concentration imposée, peut être substituée à l'équation plus complète en milieu fini.

Enfin, pour des nombres de Péclet très grands ($Pe \gtrsim 200$), le régime est purement convectif. Le transport se fait par la progression d'un front raide de concentration.

Grâce à ce qui vient d'être dit, il est possible de proposer le schéma suivant de calcul de la concentration.

- si $Pe \lesssim 10$: utilisation de la formule complète 2.24

$$c(x, t) = c_0 \left[1 - 4\alpha e^{(\alpha y - \gamma t)} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\beta_m [\beta_m \cos(\beta_m y) + \alpha \sin(\beta_m y)]}{[\beta_m^2 + \alpha(\alpha + 2)][\beta_m^2 + \alpha^2]} e^{-\beta_m \delta t} \right],$$

avec les notations déjà utilisées.

- si $10 \lesssim Pe \lesssim 200$: utilisation de la formule obtenue en domaine semi-infini 2.21

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - Ut/\omega}{2\sqrt{Dt/\omega}} \right) + \exp \left(\frac{Ux}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + Ut/\omega}{2\sqrt{Dt/\omega}} \right) \right].$$

- si $Pe \gtrsim 200$: propagation d'un front raide

$$\forall x \in [0, 1], \forall t > 0, \quad \begin{cases} c(x, t) = c_0 & \text{si } x < \frac{Ut}{\omega} \\ c(x, t) = 0 & \text{si } x > \frac{Ut}{\omega}. \end{cases}$$

2.4 Chimie

Le but de cette partie est de montrer comment il est possible de déterminer sous quelle forme se trouve un élément chimique. Cette question est importante. Outre l'intérêt intrinsèque de la connaissance de l'état de l'élément, la spéciation d'un élément conditionne ses propriétés de transport : il peut être transporté sous forme aqueuse (calcium sous forme Ca_{aq}^{2+} par exemple) alors qu'il est immobile sous forme minérale (Gypse, $\text{CaSO}_4 : 2 \text{H}_2\text{O}$) ou lorsqu'il est sorbé (à la surface d'une argile par exemple). De la même manière, l'espace occupé par un élément est différent selon sa spéciation : le calcium occupe 75 ml/mol sous forme gypse et seulement 36 ml/mol sous forme calcite.

2.4.1 Écriture des lois macroscopiques

Concentration

La masse d'une espèce S en solution peut être définie par sa concentration : $c(S) = m(S)/V$, en masse (nombre de moles) par unité de volume V de solution.

Rien n'interdit de faire de même pour des espèces qui ne sont pas en solution : solides, sites de surface, ... Il est toujours possible de définir la concentration de l'espèce par sa quantité par unité de volume. Pour la chimie en milieu poreux, il faut cependant bien définir quel volume sert de référence : volume de solution ou volume de milieu poreux. *A priori*, le choix du référentiel de volume est indifférent dans la mesure où les deux sont équivalents (le rapport entre les deux volumes s'exprime par l'intermédiaire de la porosité). Il est cependant important de bien préciser quel référentiel a été choisi.

On peut ainsi définir une concentration en masse par unité de volume de milieu poreux

$$S = m(S)/V_{\text{total}}.$$

C'est la plus intuitive : pour un minéral, cela représente la quantité de minéral contenue dans un échantillon de roche. Une concentration par unité de volume de solution peut aussi être définie :

$$s = m(S)/V_{\text{solution}}.$$

Cette définition est plus utile aux chimistes, puisqu'elle représente la quantité de minéral "vue" par la solution.

Activité

À la notion de concentration s'ajoute celle d'activité. En effet, à part dans les solutions très diluées, les divers éléments en solution interagissent. Plus la solution est concentrée, plus cette interaction est forte (Zuddas et Mucci, 1994). De même, une particule fortement chargée interagit plus avec son environnement qu'une particule neutre.

Pour un corps pur (solide, liquide ou gaz), l'activité vaut 1.

Pour tenir compte de l'influence de la solution sur une particule est définie la force ionique de la solution,

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N \text{ espèces}} z_j^2 c(S_j),$$

pour laquelle la concentration de chaque espèce est pondérée par le carré de sa charge z_j .

La plus simple des formules de correction d'activité est la formule de Debye-Hückel. Elle est fondée sur la représentation de la particule par une sphère chargée de rayon $\bar{a}$ (Stumm et Morgan, 1981). La formule de Debye-Hückel donne alors l'activité $a(S) = \gamma[S]$ de l'espèce S par :

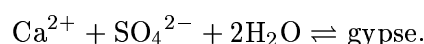
$$\begin{aligned} [S] &= \gamma s, \\ \ln \gamma &= -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + B\bar{a}\sqrt{I}}. \end{aligned}$$

A et B sont des constantes positives ($A \approx 1,13$ et $B \approx 3,25 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$, van der Lee, 1997).

La formule de Debye-Hückel donne de bons résultats pour des solutions diluées, pour des forces ioniques inférieures à 0,1 mol/l. Pour des solutions plus concentrées, d'autres formules permettent de prendre en compte d'autres effets : formule de Davis, Bromley, Pitzer ou SIT. Elles permettent de mieux approcher les solutions pour de fortes concentrations, mais au prix de nombreux coefficients empiriques et d'une complexité croissante des formules, ce qui n'en rend pas l'utilisation toujours aisée.

Écriture des réactions

La conservation de la masse permet d'écrire les réactions chimiques qui peuvent se produire entre différentes espèces : par exemple



Dans cette réaction, trois espèces en solution réagissent pour former un minéral.

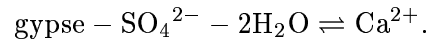
Lorsque de nombreuses espèces sont en présence, il est astucieux de former une base d'éléments qui permettront d'écrire tous les autres à l'aide de coefficients stoechiométriques (Coudrain-Ribstein, 1988). Par exemple, si dans un système à N espèces, il a été trouvé que $n < N$ d'entre elles étaient indépendantes, il est possible de construire une base d'éléments $(C_i)_{i \in \{1, \dots, n\}}$ de concentrations C_i , telle que les espèces $(S_j)_{j \in \{1, N-n\}}$ puissent être exprimées dans cette base par $N - n$ réactions :

$$\forall j \in \{1, \dots, N - n\}, \exists (\alpha_{j,i})_{i \in \{1, \dots, n\}}, \sum_{i=1}^n \alpha_{j,i} C_i \rightleftharpoons S_j.$$

L'espèce S_j peut être une espèce en solution (complexe électriquement chargé, $\text{Ca}(\text{OH})^+$, ou non, $\text{CaSO}_{4\text{aq}}$, ...), un minéral (gypse), ou un site de surface rempli, sur lequel un ion s'est fixé. Certains coefficients $\alpha_{j,i}$ peuvent éventuellement être nuls : la matrice des coefficients est même généralement très creuse.

Bien sûr, une base n'est pas unique et il est tout à fait possible de remplacer un élément de base par une espèce liée. Du point de vue mathématique, cela se traduit par la fabrication

d'une matrice de passage entre les deux bases : carrée, de taille n et inversible. Ainsi, rien n'interdit en théorie, de choisir le gypse pour espèce de base ; Ca^{2+} sera alors déterminé par exemple par



Il est alors possible de définir le produit d'activité d'une réaction j par :

$$Q_j = \frac{[\text{S}_j]}{\prod_{i=1}^n (\gamma_i c_i)^{\alpha_{j,i}}}.$$

Thermodynamique

La thermodynamique permet de déterminer en quelle proportion chaque espèce sera présente (Stumm et Morgan, 1981) : le minimum d'enthalpie libre global du système fixe la position d'équilibre de chaque réaction.

Ceci se traduit par la loi d'action de masse. Elle indique qu'à l'équilibre, les activités $[\text{S}_j]$ de S_j et celles de ses composantes $([\text{C}_{i,j}], i \in \{1, \dots, n\})$ vérifient la relation :

$$K_j = \frac{[\text{S}_j]}{\prod_{i=1}^n [\text{C}_i]^{\alpha_{i,j}}}.$$

K_j est la constante d'équilibre de la réaction S_j .

Une autre façon d'exprimer ce résultat est de remarquer qu'à l'équilibre, le produit d'activité de la réaction j est égal à la constante d'équilibre :

$$Q_{j\text{équilibre}} = K_j.$$

Une autre grandeur très utilisée est la constante de formation, K_{f_j} :

$$K_{f_j} \cdot Q_{j\text{équilibre}} = 1.$$

Le terme K dépend de la température selon la loi de Van't Hof,

$$\frac{d \ln K_j}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{RT^2},$$

et, dans une moindre mesure, de la pression. La relation entre la constante de formation et la température et la pression est généralement donnée sous forme développée (polynôme ou fraction rationnelle) ou simplement pour quelques valeurs, la valeur désirée devant être interpolée.

À partir de n équations de conservation de la masse et de $(N - n)$ équations d'équilibres thermodynamiques, il est possible de déterminer les concentrations des N espèces en présence.

Cinétique

Le temps de réaction de la plupart des espèces en solution est en général très court (sauf pour les réactions rédox). Pour des réactions de précipitation ou de dissolution, ce temps peut être beaucoup plus long. En fonction de l'échelle de temps de l'observation, ce temps peut ne pas être négligeable. Il est alors nécessaire de tenir compte de la cinétique de la réaction.

Une réaction peut tout à fait être considérée à l'équilibre pour certaines applications et lente cinétiquement, voire complètement bloquée, pour d'autres. Ainsi, la précipitation du quartz peut être considérée comme bloquée cinétiquement à l'échelle du laboratoire ; à l'échelle géologique par contre, il peut être important de tenir compte de sa vitesse de réaction (précipitation de quartz à partir d'un terme source de silice par dissolution de stylolites, Walderhaug, 1996).

Pour chaque réaction cinétique, il est possible de définir l'avancement de la réaction ξ_r ($1 \leq r \leq N - n$). Sa variation est égale à la variation de toute espèce décrivant la réaction, pondérée de son coefficient stoechiométrique. Le taux de réaction de la réaction s'écrit alors :

$$\forall r, \forall i, \quad I_r = \frac{d\xi_r}{dt} = -\frac{1}{\alpha_{i,r}} \frac{dc_i}{dt} = \frac{dc(S_r)}{dt}.$$

L'étude du taux de réaction montre qu'il peut être relié à certaines valeurs d'état du système :

- le produit d'activité de la réaction ;
- la surface réactive ;
- la concentration d'éventuels catalyseurs (par exemple H^+ pour la dissolution de la kaolinite, Ganor *et al.*, 1994) ou inhibiteurs (phosphates pour la dissolution de la calcite).

Une manière assez générale d'écrire une loi cinétique est (Lasaga, 1981, Steefel et van Cappellen, 1990, Madé, 1991, Steefel et Lasaga, 1994) :

$$I_r = k_r S_r \left(\prod_{l=1}^{n_c} c_l^{\beta_l} \right) \left[\left(\frac{Q_r}{K_r} \right)^{m_r} - 1 \right]^{n_r},$$

où

- . k_r est la constante cinétique de la réaction ;
- . S_r est la surface réactive par unité de volume de solution ;
- . n_c est le nombre de sites catalytiques ;
- . β_l est un facteur puissance de l'activité du catalyseur ($\beta_l > 0$), ou de l'inhibiteur ($\beta_l < 0$), S_l ;
- . m_r et n_r sont des exposants déterminés expérimentalement.

Ce type de lois cinétiques correspond aux lois les plus utilisées, à l'heure actuelle, dans les codes de géochimie. D'autres approches plus récentes ont cependant été développées (Lasaga, 1998).

La constante cinétique k_r dépend de la température (Sjöberg et Richard, 1984), suivant la loi d'Arrhénius (Stumm et Morgan, 1996) :

$$k_r = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right),$$

où E_a est l'énergie d'activation de la réaction, et R la constante des gaz parfaits.

2.4.2 Discussion

À l'aide des équations exprimées, il est possible de déterminer la spéciation de chaque composante de la base. Dans le cas de réactions à l'équilibre, seule la concentration totale de chaque composante est nécessaire. S'il existe des réactions hors d'équilibre, il faut de plus connaître la spéciation du système à un instant donné pour pouvoir la déterminer à l'instant suivant. Il est en effet possible de traiter des problèmes mixtes dans lesquels coexistent des réactions à l'équilibre et hors d'équilibre (van der Lee, 1998a).

La relative simplicité des équations qui ont été présentées ci-dessus masque cependant une réalité beaucoup plus complexe. Les équations ne sont que le résultat de théories simplificatrices, bien adaptées à une échelle de description macroscopique. D'autres théories abordent une réalité moins idéale et aboutissent à des équations beaucoup plus complexes.

Ainsi, la théorie de la précipitation/dissolution des minéraux telle qu'elle a été présentée est très simpliste.

- Elle fait abstraction de toute notion de nucléation (Steefel and van Capellen, 1990, Madé 1991) : la précipitation a lieu sur toute la surface S_r disponible. Une façon de contourner le problème (comme dans Hytec) peut être d'interdire la précipitation du premier grain de minéral avant qu'une certaine sursaturation ait été atteinte.
- Bien qu'elle prenne en compte l'aire de surface réactive, celle-ci n'est donnée que par une loi elle aussi critiquable (*cf.* partie 3.3).
- Tout contrôle de la cinétique par l'accès à la surface réactive (compétition entre la vitesse de la réaction à l'interface solide/solution et diffusion de l'espèce réactive de la solution vers la surface réactive, Murphy *et al.*, 1989) est exclu du modèle d'équation cinétique présenté.
- Il n'est pas fait mention d'éventuelles solutions solides ou d'impuretés sur la surface réactive (Hottenhuis et Lucasius, 1986).

À l'échelle microscopique, on peut distinguer deux phénomènes limitants pour expliquer la vitesse finie d'une réaction : l'accès des réactifs à la surface du produit (contrôle par diffusion) et la vitesse de la réaction de surface.

2.4.3 Chimie de quelques matériaux utilisés dans cette étude

Composition d'un béton modèle

La définition et la structure des bétons a déjà été abordée en partie 2.1.3. L'objet de ce paragraphe est de définir la chimie d'un béton de référence qui sera utilisée pour les modèles développés plus loin.

Suivant Tognazzi (1998) et Le Bescop *et al.* (1999), un béton est identifié à une seule composante, la seule pâte de ciment : du point de vue des interactions chimiques, les granulats sont essentiellement inertes et se comportent comme des particules non-réactives diluées dans la pâte de ciment. L'effet du granulat sera par contre sensible lorsque les propriétés de transport du béton seront abordées.

Les phases minérales utilisées sont décrites dans le tableau 2.2. Des produits de solubilité

TAB. 2.2 – Composition et produits de solubilité des minéraux utilisés dans les modèles de pâtes de ciment.

minéral	composition produit de solubilité
Portlandite	$\rightleftharpoons -2 \text{ H}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\log K_s = 22,815$
Ettringite	$\rightleftharpoons -12 \text{ H}^+ + 6 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ SO}_4^{2-} + 38 \text{ H}_2\text{O}$ $\log K_s = 62,5362$
MonoSulfoaluminate	$\rightleftharpoons -12 \text{ H}^+ + 4 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 12 \text{ H}_2\text{O}$ $\log K_s = 73,00$
CSH0,8	$\rightleftharpoons -1,6 \text{ H}^+ + 0,8 \text{ Ca}^{2+} + \text{SiO}_{2\text{aq}} + 1,6 \text{ H}_2\text{O}$ $\log K_s = 11,07$
CSH1,1	$\rightleftharpoons -2,2 \text{ H}^+ + 1,1 \text{ Ca}^{2+} + \text{SiO}_{2\text{aq}} + 2,2 \text{ H}_2\text{O}$ $\log K_s = 16,69$
CSH1,8	$\rightleftharpoons -3,6 \text{ H}^+ + 1,8 \text{ Ca}^{2+} + \text{SiO}_{2\text{aq}} + 3,6 \text{ H}_2\text{O}$ $\log K_s = 32,58$

associés à ces minéraux ont été trouvés dans la bibliographie (Revertegat *et al.*, 1997, van der Lee, 1998b). Ces phases ont ensuite été ajustées pour s'accorder aux différents points invariants référencés par Damidot et Glasser (1993) pour la portlandite et le monosulfoaluminate de calcium et dans Stronach et Glasser (1997) pour les CSH.

Le terme CSH (silicates de calcium hydratés) recouvre un grand nombre de phases solides, en général mal cristallisées (gels). Les CSH sont définis par leur rapport molaire C/S (calcium sur silicate). Leur solubilité, à pH fixé, dépend de leur teneur en calcium. D'une manière générale, les CSH à plus faible rapport C/S sont les plus stables à bas pH. Certains auteurs (Savage *et al.*, 1992 par exemple) préfèrent utiliser des minéraux représentatifs de phases CSH (Tobermorite, Foshagite, ...). Dans cet ouvrage, on préférera la notation cimentière qui a le mérite de rappeler que ces phases ne sont généralement pas précisément identifiables.

D'autres phases peuvent éventuellement apparaître. Hodgkinson et Hughes (1999) présentent en particulier une revue dans laquelle il ressort que les phases les plus couramment décrites dans ce type d'interaction sont les CSH. Quelques auteurs y ajoutent la formation de CASH (hydrates de calcium, aluminium et silicium), d'hydrogrenats, voire de zéolites à haute température.

Composition minéralogique de l'argile Fo-Ca-7

La composition de l'argile Fo-Ca-7 a été largement étudiée (Michaux, 1994a, 1994b, Michaux et Eglem, 1995, Lajudie *et al.*, 1995). Elle contient une proportion importante de minéraux argileux (tableau 2.3). Les minéraux accessoires peuvent cependant avoir des rôles non-négligeables : terme source de silice et de calcium avec le quartz et la calcite notamment. La goethite et l'hématite n'ont pas été prises en compte dans cette étude pour éviter de compliquer la chimie par des réactions rédox. Il serait bien sûr impératif de les intégrer pour des

TAB. 2.3 – Composition minéralogique de l'argile Fo-Ca-7 (d'après Michaux, 1994a).

minéral	concentration pourcentage pondéral
<i>minéraux argileux</i>	
interstratifié kaolinite/smectite	80 ± 2 %
kaolinite	4 ± 2 %
<i>minéraux accessoires non-argileux</i>	
quartz	6 ± 1 %
goethite	6 ± 1 %
calcite	1,4 ± 0,2 %
gypse	0,4 %
hématite	0,25 %
matière organique	0,2 %
phases restantes sous forme de petites particules	1,75 %

calculs d'interaction fer-argile par exemple...

Par ailleurs, les réactions d'échange ionique jouent un rôle très important lors de l'attaque des argiles : elles sont en effet capables d'absorber une grande quantité de cations (H^+ , Ca^{2+} notamment) avant que leurs minéraux ne subissent une attaque. On pourra consulter Castelier *et al.* (1996), Cranga *et al.* (1997) et le rapport complémentaire de Jacquier (1997), pour des données sur la capacité d'échange cationique de l'argile Fo-Ca-7. Il en ressort que trois sites d'échange peuvent être considérés ; un quatrième site d'importance moindre peut éventuellement être ajouté.

Cet effet peut être modélisé de deux manières. La première, la plus réaliste, consiste à créer un modèle d'échange d'ion *et* de réaction et de regarder le résultat de la simulation. La seconde méthode, beaucoup moins coûteuse, consiste à effectuer le calcul en deux étapes : une première pendant laquelle les cations sont adsorbés par échange d'ion et une seconde pendant laquelle les sites de surface sont saturés et où les minéraux argileux commencent à réagir.

Composition minéralogique de l'argile MX-80

L'argile MX-80 est une bentonite provenant du Wyoming (USA). Sa composition chimique (Coulon et Lajudie, 1990) est plus riche en silice et en sodium que Fo-Ca-7, mais plus pauvre en aluminium et en calcium.

Il s'agit d'une montmorillonite sodique dont la composition est donnée dans le tableau 2.4, d'après la composition retenue par Lajudie *et al.* (1995).

TAB. 2.4 – Composition de l'argile MX-80 (d'après Lajudie *et al.*, 1995).

minéral	concentration pourcentage pondéral
<i>minéraux argileux</i>	
Na-montmorillonite	80 %
kaolinite	1 %
<i>minéraux accessoires non-argileux</i>	
quartz	15 %
feldspath potassique	7 %
calcite	1 %

Chapitre 3

Le couplage des phénomènes

3.1	Lien chimie–transport	43
3.2	Étude de l'interaction béton–argile sans rétroaction	47
3.2.1	Résolution du problème	47
3.2.2	Discussion	50
3.3	Couplage chimie–variation de porosité	50
3.3.1	Calcul de la porosité	50
3.3.2	Variation de la surface spécifique avec la porosité	51
3.3.3	Réécriture de la conservation de la matière	55
3.4	Relation porosité–transport	56
3.4.1	Variation du coefficient de diffusion avec la porosité	57
3.4.2	Variation de la perméabilité avec la porosité	58
3.4.3	Variation de la dispersivité avec la porosité	61
3.4.4	Discussion sur les relations porosité–paramètres de transport	61
3.5	Couplage chimie–transport–porosité	62
3.6	Remarques conclusives	64

Le but de ce chapitre est de procéder au couplage souhaité entre l'écoulement, le transport, la chimie et la variation de porosité. Chaque mécanisme a été présenté séparément au cours du chapitre précédent. Avant de procéder au couplage complet, les phénomènes sont couplés deux à deux pour souligner les problèmes inhérents à chaque couplage.

3.1 Lien chimie–transport

Depuis plusieurs années, le couplage chimie–transport en milieu poreux est très étudié : Walsh *et al.* (1984), Lichtner (1985, 1988, 1992), Yeh et Tripathi (1989, 1991), Sardin *et al.* (1991), Friedly et Rubin (1992), Steefel et Lasaga (1994), Le Gallo *et al.* (1998), Cassou (1999)...

Il a fait également l'objet d'études approfondies au Service d'Entreposage et de Stockage des Déchets du CEA (Fauré, 1994, Cranga *et al.*, 1997, Trotignon *et al.*, 1997, 1998a et 1998b).

Cette partie se limite à l'introduction du couplage entre la chimie et un transport macroscopique à l'échelle du VER. Pour des couplages avec d'autres modèles de transport, on pourra se référer à Pfingsten (1996) pour une approche basée sur les marches aléatoires de particules réactives, ou Adler et Thovert (1998) pour une approche Navier-Stokes de l'écoulement.

Une hypothèse simplificatrice a été faite ; elle suppose que le coefficient de diffusion est le même pour toutes les espèces en solution. En particulier, cela suppose de pouvoir négliger l'effet du rayon de chaque espèce sur son coefficient de diffusion dans l'eau libre, les effets d'exclusion ionique ou d'accessibilité de classes de pores, ...

L'équation décrivant le transport a été obtenue en partie 2.3. Pour plus de commodité, il est possible de définir un opérateur de transport

$$\mathcal{L}(s_j) = \text{div}(\underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \mathbf{grad}(s_j) - s_j \mathbf{U}),$$

et un opérateur de transport réduit, ne transportant que les éléments mobiles

$$\mathcal{L}_r(s_j) = \epsilon_i(S_j) \text{div}(\underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \mathbf{grad}(s_j) - s_j \mathbf{U}),$$

où

- ϵ_j vaut 1 si l'espèce S_j est mobile, 0 sinon ;
- $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ est le tenseur de dispersion en présence d'écoulement ou le coefficient de diffusion dans le cas où $\mathbf{U} = 0$.

L'équation de transport pour toute espèce S_j de concentration s_j en moles par litre de solution (pour une espèce en solution ou fixée) s'écrit alors

$$\frac{\partial \omega s_j}{\partial t} = \mathcal{L}_r(s_j).$$

La porosité est incluse dans le terme de variation de masse de l'équation ; en effet, la masse de S_j présente dans un volume V de milieu poreux est bien $\omega V s_j$, et c'est la variation de cette masse qui est comparée au flux dispersif et convectif dans le même volume. Comme la porosité peut varier du fait de la formation ou de la dissolution de minéraux, il est important de ne pas la sortir de la dérivée temporelle.

La possibilité que chaque espèce en solution puisse être consommée ou créée dans des réactions chimiques se traduit par l'apparition d'un terme source dans l'équation de transport de chaque espèce (Lichtner, 1985, 1992, Lichtner *et al.*, 1996) :

$$\frac{\partial \omega s_j}{\partial t} = \mathcal{L}_r(s_j) + \mathcal{R}_j(c_1, \dots, c_n, s_1, \dots, s_{N-n}). \quad (3.1)$$

Le terme source $\mathcal{R}_j$ pour l'espèce S_j dépend bien sûr de la présence de toutes les autres espèces $(S_j)_{j \in \{1, \dots, N\}}$.

Sous l'hypothèse de l'équilibre local : dans le cas de réactions à l'équilibre thermodynamique, il a été montré que la spéciation du système était entièrement déterminée par la concentration des composantes de la base. Il est alors possible de transformer agréablement ces équations : il suffit de sommer membre à membre les équations pour l'ensemble des espèces

pour faire apparaître une composante de base. En reprenant les notations pour la chimie définies en partie 2.4, cela donne

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \omega s_1}{\partial t} = \mathcal{L}_r(s_1) + \mathcal{R}_1 \quad (\times \alpha_{1,i}) \\
 + & \dots = \dots \\
 + & \frac{\partial \omega s_{N-n}}{\partial t} = \mathcal{L}_r(s_{N-n}) + \mathcal{R}_{N-n} \quad (\times \alpha_{N-n,i}) \\
 + & \frac{\partial \omega c_i}{\partial t} = \mathcal{L}_r(c_i) - \sum_{j=1}^{N-n} \alpha_{j,i} \mathcal{R}_j \\
 \hline
 & \frac{\partial \omega c_i^T}{\partial t} = \mathcal{L}(c_i^m) + 0.
 \end{aligned}$$

Dans le résultat de la somme, c_i^T est la quantité totale de la composante C_i , et c_i^m en est la fraction mobile. Il est également possible d'introduire la fraction fixe c_i^f .

$$\begin{cases}
 c_i^m &= \epsilon(C_i)c_i + \sum_{j=1}^{N-n} \alpha_{j,i} \epsilon(S_j)s_j \\
 c_i^f &= (1 - \epsilon(C_i))c_i + \sum_{j=1}^{N-n} \alpha_{j,i} (1 - \epsilon(S_j))s_j \\
 c_i^T &= c_i^m + c_i^f.
 \end{cases}$$

L'équation de transport réactif s'écrit donc, pour chaque composante de la base,

$$\forall i \in \{1, \dots, n\}, \quad \frac{\partial \omega c_i^T}{\partial t} = \mathcal{L}(c_i^m). \quad (3.2)$$

Associée à une procédure de calcul de la spéciation d'un système, cette équation permet de résoudre le problème posé.

Selon Yeh et Tripathi (1989) et van der Lee (1997), il est astucieux de modifier cette équation pour des raisons de convergence numérique. L'équation 3.2 peut être transformée en plusieurs formulations en regroupant certains termes :

- l'approche à concentration mobile, en séparant les parties mobile et fixe,

$$\frac{\partial \omega c_i^m}{\partial t} - \mathcal{L}(c_i^m) = -\frac{\partial \omega c_i^f}{\partial t},$$

- écrit la conservation de la masse entre la fraction mobile transportée et la fraction fixe ;
- l'approche à concentration totale explicite, équation 3.2, écrit la conservation entre la variation de masse totale de la composante C_i et la partie transportée ;

- l’approche à concentration totale implicite, qui utilise la linéarité de l’opérateur de transport, est moins intuitive :

$$\frac{\partial \omega c_i^T}{\partial t} - \mathcal{L}(c_i^T) = -\mathcal{L}(c_i^f)$$

Cette équation représente la conservation de la composante C_i transportée dans son intégralité, alors que la partie fixe est transportée en sens inverse.

Yeh et Tripathi (1989) et Saaltink (1998) ont montré que la dernière formulation est la plus robuste numériquement.

Existence de réactions hors d’équilibre : toutes les réactions chimiques ont une vitesse de réaction finie. Le fait que, pour certains problèmes et dans certaines conditions, toutes les réactions puissent être considérées comme instantanées a permis l’hypothèse développée au paragraphe précédent.

Dans certains cas, certaines réactions sont suffisamment lentes pour que le retard engendré ne soit plus négligeable. Dans ce cas, l’approche la plus directe est d’oublier l’hypothèse de l’équilibre local et de décrire toutes les réactions par des lois cinétiques ; pour des constantes cinétiques suffisamment grandes, elles seront de fait à l’équilibre.

Cependant, cette approche est très lourde et coûteuse en temps de calcul. L’alternative consiste à garder l’hypothèse de l’équilibre local pour toutes les réactions rapides et de n’imposer une cinétique que pour les seules réactions les plus lentes (van der Lee et De Windt, 1999).

L’existence de réactions cinétiques complique l’écriture du problème mais fondamentalement, l’approche séquentielle 3.2 reste valable.

Nombres adimensionnels : Le nombre de Péclet qui compare l’effet de la convection et de la dispersion a déjà été évoqué (*cf.* partie 2.3.2). Un autre nombre adimensionnel se dégage de l’étude des équations du transport couplé à la chimie. Le nombre de Damköhler (Palciaukas et Domenico, 1976) est généralement donné par (Damköhler, 1988)

$$Da = kL/U, \text{ ou } Da = kL^2/D_e.$$

en régime convectif ou diffusif respectivement, où

- . k est la constante cinétique,
- . L une longueur caractéristique,
- . U la vitesse du fluide,
- . et D le coefficient de diffusion.

Il mesure l’importance relative du transport (convectif ou diffusif respectivement) et de la cinétique chimique. Pour $Da \gg 1$, le système sera dominé par le transport, la cinétique sera limitante.

Sallès *et al.* (1993a), Békri *et al.* (1997) et Adler et Thovert (1998) montrent que la combinaison des nombres de Péclet et de Damköhler microscopiques (c’est à dire pour la vitesse de pore et une longueur caractéristique de la taille des pores) permet de déterminer un domaine de comportement du système (*cf.* tableau 3.1). D’une manière générale, pour les petits

TAB. 3.1 – Comportement d'un système réactif en fonction des nombres de Péclet Pe et de Damköhler Da .

	Pe grand	Pe petit
$Pe.Da$ grand (limité par le transport)	réaction dans le chemin préférentiel, parallèle à l'écoulement.	réaction autour des cavités centrales, puis le long des chemins préférentiels.
$Pe.Da$ petit (limité par la réaction)	la solution est homogène, réaction uniforme sur toute la surface du solide, indépendamment de la porosité initiale.	

produits $Pe.Da$, la réaction est limitante, les réactions ont lieu sur la totalité de la surface disponible. Lorsque le système est limité par le transport (grand $Pe.Da$), la concentration n'est pas homogène ; la solution n'est pas renouvelée dans les poches. Ainsi, des discontinuités peuvent-elles grandir, le système est donc instable. Ces différences de comportement peuvent être introduites dans les équations macroscopiques par des relations entre porosité et perméabilité (mais aussi dispersivité, coefficient de diffusion, ...) différentes selon le domaine de $Pe/(Pe.Da)$.

3.2 Étude de l'interaction béton–argile sans rétroaction

3.2.1 Résolution du problème

À partir des informations qui ont été données jusqu'ici, il est possible de construire le modèle d'interaction béton–argile présenté en introduction. Ce modèle fait appel au couplage entre le transport d'éléments en solution et les réactions chimiques sur les minéraux en présence, mais sans faire intervenir la variation de porosité !

Cependant, afin de pouvoir comparer ce calcul avec les calculs suivants présentés dans cette étude, une porosité sera tout de même calculée. Il s'agit d'une "porosité du pauvre" calculée à partir de la somme des volumes des minéraux calculés :

$$\bar{\omega} = 1 - \sum_{m \text{ minéraux}} \omega_0 V_m p_m.$$

Il y a là une contradiction certaine : la variation de porosité est calculée dans un système où, par hypothèse, la porosité est constante, et son calcul nécessite de connaître la porosité.

L'interaction béton–argile a été développée par Trotignon *et al.* (1998a). Ils réalisent un calcul d'interaction entre une argile MX-80 et un béton. Comme dans l'article, le calcul présenté ci-après fait abstraction de l'échange d'ions. On pourra considérer en première approximation que ce calcul est un calcul après mise à l'équilibre de la surface d'échange avec la solution agressive.

Le modèle de béton utilisé correspond à un béton encore jeune, dont les alcalins n'ont pas encore été lessivés. Dans ces conditions, les minéraux secondaires attendus sont essentiellement des CSH de rapport C/S varié (Poinssot et Langet, 1998, revue d'expériences et d'analogues naturels) et dans une moindre mesure des zéolites et des feldspaths. Pour le modèle, la base de données a été réduite à ces seuls minéraux pour augmenter la vitesse des calculs.

Il n'a pas été intégré de phases CASH (silicates de calcium et d'aluminium hydratés) dans le calcul. En effet, Poinssot et Langet (1998) remarquent que la formation de CASH ne devient éventuellement possible que lorsque les teneurs en silice et calcium deviennent faibles, limitant ainsi l'apparition de CSH au profit de CASH.

Le modèle d'interaction fait apparaître une attaque de l'argile sous l'effet de la diffusion du panache alcalin en provenance de la zone béton, ainsi que l'altération du béton mis au contact d'une zone de faible pH et pauvre en calcium (*cf.* figure 3.1). La dégradation du béton est marquée par l'avancée d'un front de dissolution de la portlandite, immédiatement suivi par un front de dissolution du CSH 1,8. Dans l'espace créé, le pH, plus faible permet la précipitation de CSH 1,1 au niveau de l'interface.

Côté argile, l'attaque est marquée par l'avancée de deux fronts de dissolution du quartz et de la montmorillonite. La kaolinite subit un premier déséquilibre (sa concentration s'ajuste à une valeur plus basse suivant un front rapide) puis se dissout suivant un front un peu plus rapide que pour le quartz et la montmorillonite. Au niveau du front de dissolution de ces deux minéraux, un pic transitoire de précipitation de kaolinite apparaît, grâce à la silice et à l'aluminium libérés. Enfin, le comportement de la calcite est un peu plus complexe : celle-ci se dissout suivant un front qui avance à une vitesse comparable à celui du quartz et de la montmorillonite. Cependant, elle peut reprécipiter au sein de la zone dégradée, à l'interface avec la zone de dégradation du béton, grâce au calcium libéré.

Dans la zone dégradée apparaît une séquence de minéraux secondaires, qui progresse en même temps que les fronts de dissolution des minéraux primaires : du béton sain vers l'argile intacte, CSH 1,1, scolécite, K-feldspath et albite. Un peu de talc coexiste avec le feldspath. L'albite n'existe que transitoirement, à l'interface de la zone argile saine, quant à la scolécite, elle précipite fortement contre la zone CSH 1,1 mais sa concentration reste très faible à l'intérieur de la zone dégradée.

Ces modifications de la minéralogie se retrouvent sur les profils de pH. Initialement à 13,0 dans le béton, le pH baisse légèrement, avec la fuite des alcalins. Une chute plus nette apparaît au niveau des fronts de dissolution de la portlandite et du CSH 1,8. Il baisse encore dans la zone K-feldspath avant de chuter à 8 dans la zone argile saine.

Selon les minéraux secondaires retenus pour la simulation, des différences peuvent apparaître dans le profil de pH. En particulier, celui-ci peut chuter plus rapidement en l'absence de prise en compte du talc ou de la scolécite.

La "porosité du pauvre" calculée dans ce modèle fait état d'un colmatage important au niveau de l'interface, puisque la porosité peut chuter à des valeurs de -25 % en 5000 ans. Cet effet est dû majoritairement à la précipitation de CSH 1,1 au niveau de l'interface. Lorsque le calcul est prolongé, le CSH continue de précipiter, faisant chuter plus encore la porosité. Il existe aussi des zones où la porosité s'ouvre, en particulier entre la limite de la zone dégradée du béton et la position de l'interface initiale : les ions libérés par le béton se concentrent dans la zone CSH 1,1, en laissant un vide entre les deux zones.

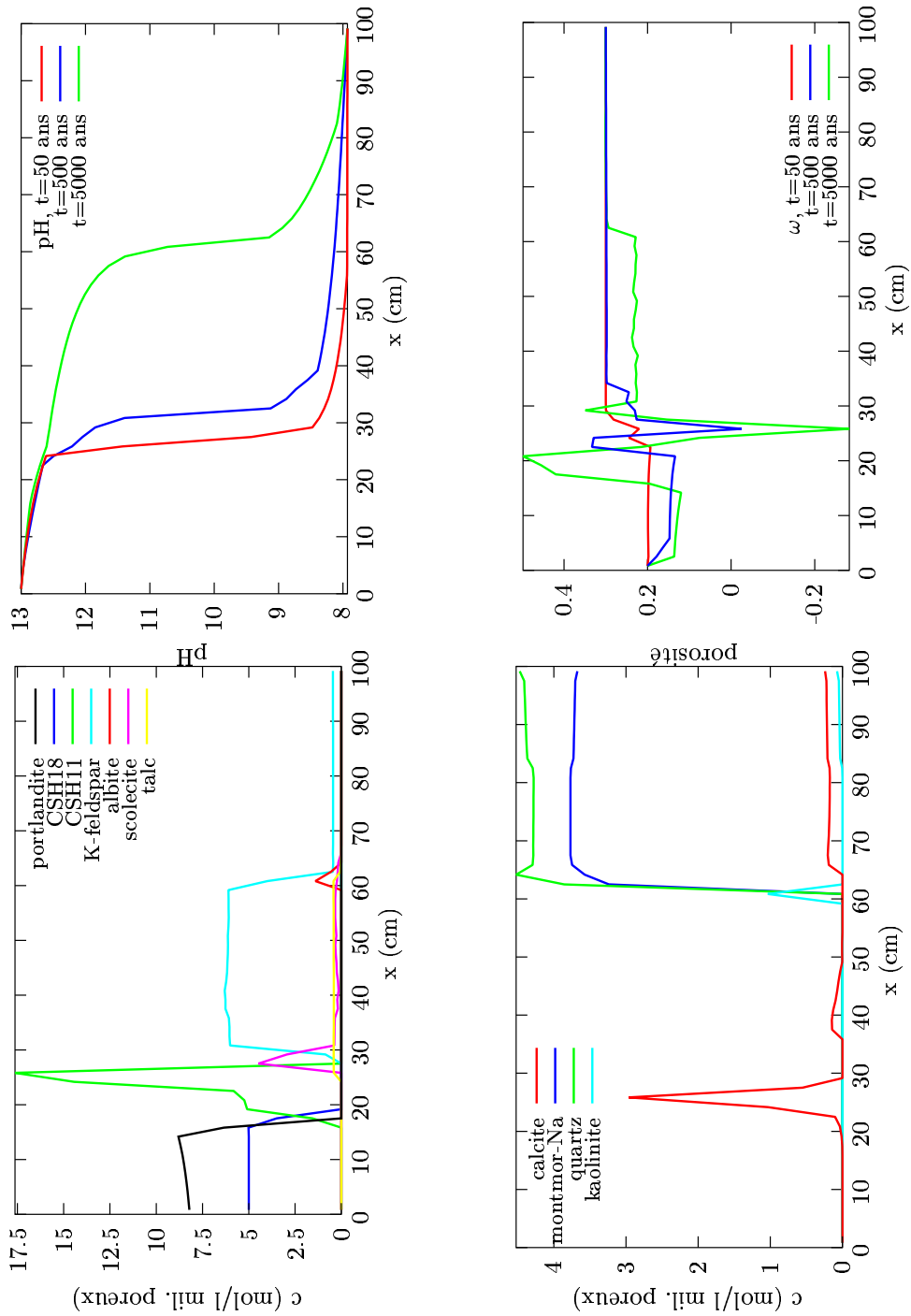


FIG. 3.1 – Résultats du calcul de l'interaction entre un béton et une argile MX-80 *sans prise en compte de la variation de porosité*. Une importante précipitation de CSH se produit à l'interface entre les deux milieux. La “porosité du pauvre” calculée fait état d'un colmatage important, avec des porosités qui deviennent même négatives !

3.2.2 Discussion

Il est courant de trouver, dans la littérature, des calculs menant à ces impasses sur la porosité. En effet, la plupart des codes couplés chimie–transport n’ont pas été développés dans une optique de problèmes où la porosité varie de manière importante. Cependant, dans des situations fortement colmatantes, ils atteignent leur limite de validité.

Ainsi, Bateman *et al.* (1999) font réagir une eau alcaline sur du quartz. Ils obtiennent une succession de CSH de rapport Ca/Si décroissant de l’entrée de la colonne (à l’équilibre avec la portlandite) vers l’intérieur de la colonne (quartz sain). Leurs modèles rendent compte de ces observations, mais ils prédisent des porosités jusqu’à -200 % !

Il ne suffit pas pour corriger le modèle d’introduire une coupure dès que les porosités deviennent négatives. En effet, les masses de minéraux calculées dépendent aussi de la porosité. Pour s’en convaincre, il suffit de considérer un minéral inerte. Sa concentration en moles par litre de milieu poreux ne varie pas. Cependant, sa concentration en moles par litre de solution est inversement proportionnelle à la porosité. Il y a donc lieu de coupler étroitement la chimie et la variation de porosité. Enfin, la porosité aura aussi un effet sur le transport : dans des cas aussi dramatiques que ceux où des porosités de -200 % sont prédites, n’est-il pas naturel de s’attendre à la formation de “bouchons” complètement infranchissables ? à moins qu’avec la formation du bouchon, les flux soit suffisamment limités pour empêcher le colmatage de se poursuivre plus avant. . .

3.3 Couplage chimie–variation de porosité

3.3.1 Calcul de la porosité

L’effet de la chimie sur les variations de porosité est facilement appréhendable. En effet, la chimie permet de déterminer la spéciation des éléments dans un volume. En particulier, elle donne la masse des différents solides présents. À partir de la masse des différents minéraux, il devient possible de calculer le volume qu’ils occupent, *via* leur densité (*cf.* tableau 3.2 pour des exemples de densité de quelques minéraux).

Le choix des unités utilisées est ici crucial. Pour un calcul de spéciation, comme cela a déjà été noté en partie 2.1.1, l’unité naturelle pour une concentration de minéral est la masse par unité de *volume de solution* (p_i en moles par litre de solution par exemple). En effet, dans cette unité, un minéral et un élément en solution réagissent mole à mole. Par contre, pour calculer les volumes de minéraux en présence, l’unité pratique est la masse de minéral par unité de *volume de milieu poreux* (P_i en moles par litre de milieu poreux par exemple). Dans cette unité, la concentration d’un minéral inerte reste constante, même en cas de changement de porosité. Cette distinction entre les unités est une source d’erreur au sujet de laquelle il convient d’être très prudent.

Dans les unités définies ci-dessus, la porosité s’écrit :

$$\begin{aligned}\omega &= 1 - \sum_{m \text{ minéraux}} \omega p_i V_{m_i} = 1 - \sum_{m \text{ minéraux}} \frac{\omega p_i M_i}{\rho_i} \\ &= 1 - \sum_{m \text{ minéraux}} P_i V_{m_i} = 1 - \sum_{m \text{ minéraux}} \frac{P_i M_i}{\rho_i}.\end{aligned}\tag{3.3}$$

TAB. 3.2 – Densités et volumes molaires de quelques minéraux utilisés dans ce document (d’après la base de données thermodynamiques de Chess, issue de la base de données du Lawrence Livermore National Laboratories (EQ3/6) V.8-R.6. La densité de la zincite est issue de Touret, 2000).

Minéral	Masse molaire M (g/mol)	Volume molaire V_m (ml/mol)	Masse volumique ρ (g/l)
Calcite	100.089	36.934	2710
Gypse	172.14	74.681	2305
Portlandite	74.093	33.06	2241
Quartz	60.084	22.688	2648
Smithsonite	143.39	32.339	4434
Zincite	81.390	14.329	5680

Le couplage entre la chimie et la variation de la porosité n’est pas à effet unique : une modification de la porosité influe sur la surface spécifique des minéraux réactifs et sur la surface totale. Ainsi, la cinétique des réactions hors d’équilibre sera modifiée.

Malheureusement, l’information fournie par l’équation 3.3 est très lacunaire. En effet, seule la porosité totale est quantifiée par cette équation. En particulier, la structure de la porosité et les surfaces des différents minéraux restent totalement inconnues. Ce manque d’information peut être préjudiciable, en particulier dans certains cas : chimie hors d’équilibre (la vitesse de réaction dépend de la surface de contact entre le solvant et le minéral), prévision des points de nucléation, ...

Pour se sortir de cette impasse, il est nécessaire d’injecter de l’information. En introduisant un modèle de porosité (capillaires, sphères ou modèles beaucoup plus complexes, cf. partie 2.1.2) et de variation de la porosité, il devient possible de relier une variation de la porosité totale à la variation de structure des pores.

En l’absence d’information plus précise, c’est ce type de loi de surface réactive qui peut être utilisée pour les calculs de chimie hors d’équilibre. Ce modèle reste assez grossier. Pour l’affiner, la plupart des auteurs préconisent d’utiliser la surface totale pour calculer la vitesse de précipitation (la surface toute entière fournit des points de nucléation), mais la surface du seul minéral concerné pour la vitesse de dissolution. Le recouvrement d’un minéral par un autre (passivation) reste malgré tout inaccessible à ce type de méthode macroscopique.

3.3.2 Variation de la surface spécifique avec la porosité

Plusieurs auteurs proposent des modèles de variation de la surface spécifique *totale* en fonction de la porosité. Lichtner (1992) (mais aussi Lichtner *et al.*, 1998) propose d’utiliser un modèle de grains sphériques indépendants entre eux. La variation de surface spécifique devient alors très facilement

$$S(\omega) = S_0 \left(\frac{1 - \omega}{1 - \omega_0} \right)^{2/3}.$$

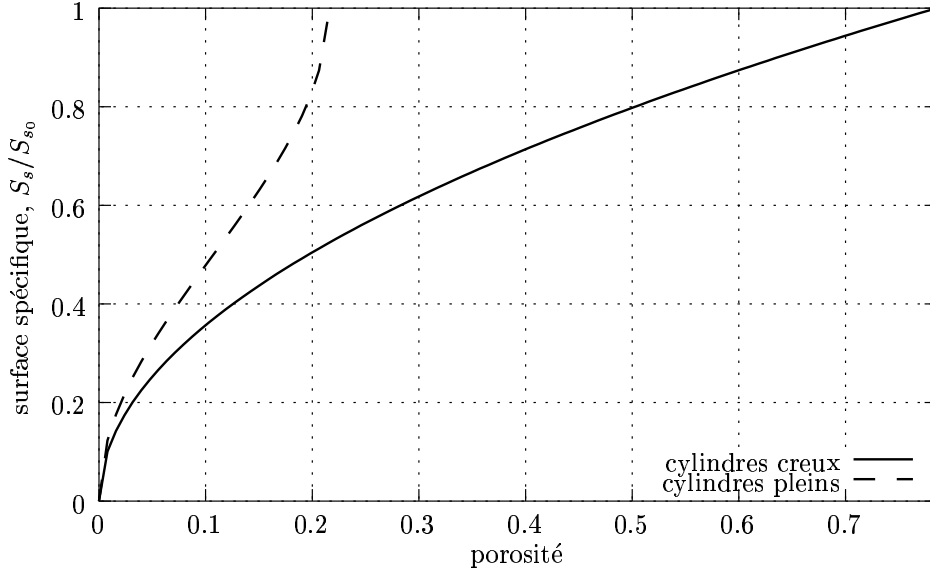


FIG. 3.2 – Relation entre la porosité et la surface spécifique pour un milieu constitué de cylindres creux ou pleins, juxtaposés, et dont la porosité est recouverte par un film uniforme. Pour les cylindres creux, la porosité initiale est de 79 %, pour les cylindres pleins, de 21 %.

Cette approche a l'avantage d'être très directe et très simple. Elle manque cependant de justification et de réalisme. Kieffer *et al.* (1999) proposent une loi similaire, reposant sur des pores sphériques :

$$S(\omega) = S_0 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{2/3}. \quad (3.4)$$

Cette loi, tout aussi arbitraire, semble bien s'ajuster avec des mesures effectuées par Bourbié et Zinszner (1985) sur des grès, contrairement à celle de Lichtner.

Canals et Meunier (1995) proposent une approche plus phénoménologique : leur milieu poreux est assimilé à un assemblage de sphères. Plutôt que d'utiliser un assemblage systématique de sphères, peu réaliste, ils fabriquent un milieu hybride à partir de deux assemblages systématiques (cubique et un assemblage face-centrée). Ils décrivent la géométrie du milieu lorsqu'un film croît à la surface des sphères.

Trois modèles de porosité sont ici présentés, avec la relation entre porosité et surface spécifique lors d'un dépôt uniforme de précipité à la surface des pores. Ce dépôt uniforme est susceptible de se produire lorsque le processus de précipitation est limité par la cinétique plus que par le transport : $Pe.Da$ petit, quel que soit Pe (*cf.* tableau 3.1).

Cylindres creux : le milieu modèle le plus accessible est celui de pores cylindriques constitués par l'assemblage de capillaires. Soit un milieu constitué de pores cylindriques de rayon r , dans un système cubique. La porosité et la surface spécifique sont alors (*cf.* figure 3.2) :

$$\omega_0 = \frac{\pi}{4}, \quad S_s = \frac{\pi}{2r},$$

où r est le rayon des particules. La surface spécifique est donnée en aire par unité de volume de *milieu poreux*, selon la notation définie au chapitre précédent.

Il est alors possible de faire croître un film de manière uniforme sur les parois du milieu poreux : en prenant une cellule élémentaire, la nouvelle géométrie se calcule facilement. Dans ce cas, la relation entre la surface spécifique et la porosité s'écrit

$$S_s = S_{s_0} \sqrt{\frac{\omega}{\omega_0}}.$$

Cylindres pleins : un peu plus complexe, un milieu constitué de cylindres pleins, empilés dans un système cubique. Dans ce système, les conditions initiales sont :

$$\omega_0 = 1 - \frac{\pi}{4}, \quad S_{s_0} = \frac{\pi}{2r}.$$

De même, en regardant une cellule élémentaire, il est possible de calculer la nouvelle géométrie du milieu, en prenant soin de ne pas superposer des précipités formés dans deux cellules adjacentes. La géométrie du milieu fournit alors (*cf.* figure 3.2) :

$$S_s = S_{s_0} \left(1 - \frac{1}{\pi} \arccos \left(\frac{2\omega}{\omega_0 - 1} \right) \right).$$

Sphères : le cas de l'empilement cubique de sphères pleines est plus intéressant. En effet, il est plus “naturel” que les assemblages de capillaires ; il peut, par exemple, représenter en première approximation un sable dont les grains, pratiquement sphériques, seraient bien classés. En outre, certains comportements diffèrent fortement du cas “capillaires”.

Dans cette configuration, les conditions initiales sont

$$\omega_0 = 1 - \frac{\pi}{6}, \quad S_{s_0} = \frac{\pi}{2r}.$$

En recouvrant la surface des sphères uniformément et en exprimant les quantités précipitées par l'intermédiaire d'un angle θ (*cf.* figure 3.3), on obtient

$$\begin{cases} \omega &= 1 + \frac{\pi}{4} \left(1 - \frac{3}{\cos^2 \theta} + \frac{4}{3 \cos^3 \theta} \right) \\ S_s &= \frac{S_{s_0}}{\cos^2 \theta} \left(1 - \frac{3}{2} \theta + \frac{3}{4} \sin 2\theta \right). \end{cases}$$

Il est intéressant de noter que cette géométrie conduit à un colmatage complet du transfert (aucune connection d'une cellule à l'autre) avant d'atteindre une porosité nulle : pour $\theta = \pi/4$, une section passant par les centres des sphères est complètement remplie, mais en la décalant d'un rayon, il reste une partie vide en forme d'étoile à quatre branches. Pour $\theta = \pi/4$, les pores sont disjoints deux à deux, mais la porosité résiduelle est $\omega \approx 3,5 \%$.

Cooke et Rowe (1999), reprenant des travaux de Taylor *et al.* (1990), se sont intéressés aux différents empilements réguliers de sphères uniformes (*cf.* partie 2.1.2). En faisant croître

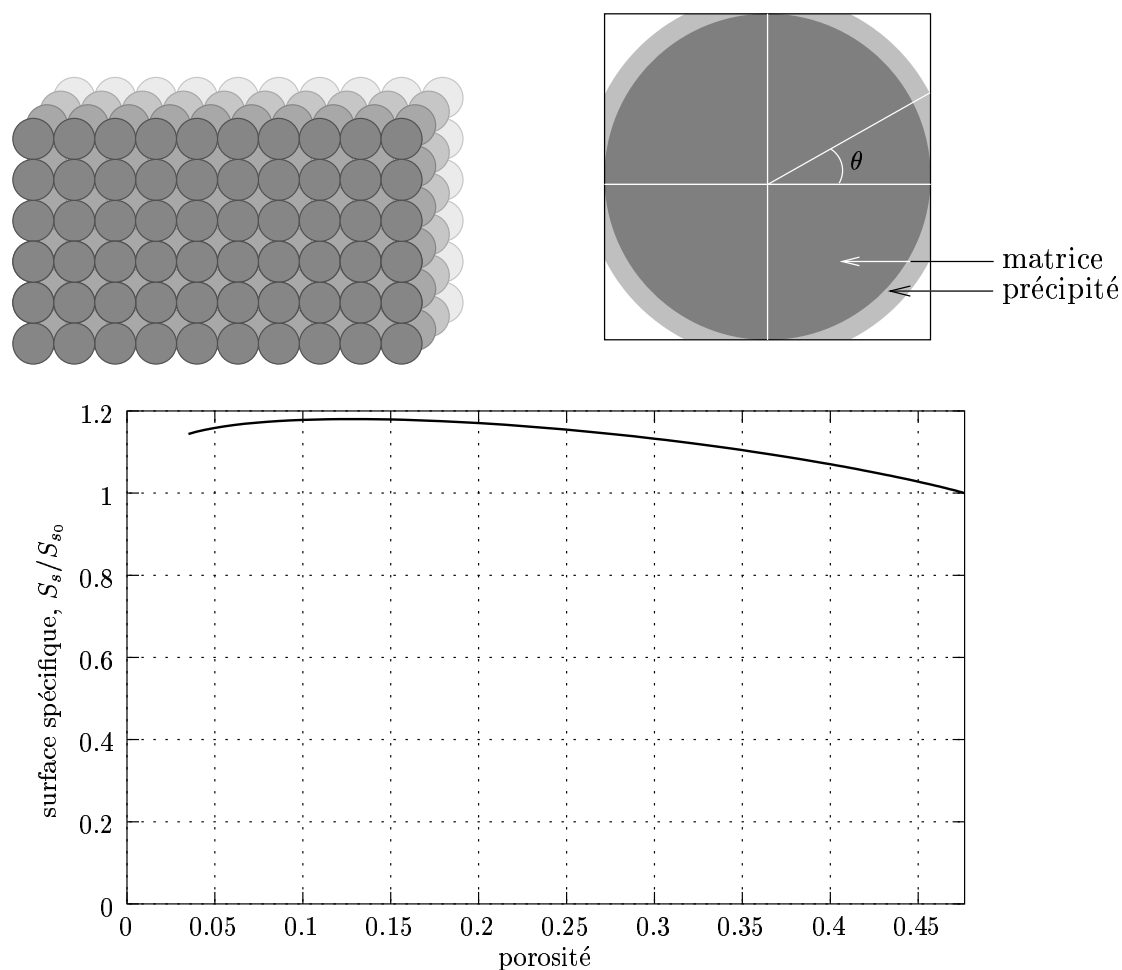


FIG. 3.3 – Empilement systématique de sphères uniformes dans un système cubique (en haut à gauche). Il est possible de calculer l'effet du dépôt d'une couche uniforme de précipité à la surface des sphères en paramétrant la surface recouverte par un angle θ (détail du dépôt de précipité en haut à droite). Les courbes de porosité et de surface spécifique (S_s en surface par unité de volume de milieu poreux) sont représentées en bas, avec une coupure à $\omega = 3,5\%$. À cette valeur de porosité, les cellules vides sont complètement disjointes, le transfert est arrêté, les réactions ne sont plus alimentées.

un film uniforme à la surface des sphères, ils obtiennent une relation entre porosité et surface spécifique. À partir des conditions initiales déjà exposées en partie 2.1.2 (voir les équations 2.5 et le tableau 2.1), ils introduisent une première formule qui ne tient pas compte des recouvrements de précipités entre cellules voisines, puis corrigent cet effet à l'aide de formules correctives, malheureusement au prix d'une assez grande complexité dans les formules.

Wangen (1998) propose un milieu poreux modèle constitué de sphères monodisperses pouvant s'interpénétrer, et réparties selon une loi de probabilité. Il construit ainsi un milieu de Poisson. Il obtient alors les relations suivantes :

$$\omega = e^{-\rho \frac{4}{3}\pi a^3}, \quad S_s = 4\pi a^2 \rho \omega,$$

pour des sphères de rayon a empilées avec une densité ρ . Il obtient ainsi une relation entre la porosité et la surface spécifique

$$S_s(\omega) = S_{s_0} \cdot \hat{S}(\omega),$$

où

$$\begin{aligned} \cdot S_{s_0} &= -\frac{3\omega_0 \ln \omega_0}{a_0}, \\ \cdot \hat{S}(\omega) &= \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{\ln \omega}{\ln \omega_0} \right)^{2/3}, \end{aligned}$$

assez proche de celle de Kieffer *et al.*(1999), équation 3.4.

D'autres lois complexes peuvent être utilisées. En particulier, il peut être utile de distinguer la surface de chaque minéral, afin de déterminer quelle surface est effectivement ouverte à la dissolution. Les lois de surface spécifique peuvent (tenter de) prendre en compte la façon dont les minéraux croissent pour en déduire une relation plus physique entre masse de minéral et surface réactive (Madé, 1991, Michau, 1997).

3.3.3 Réécriture de la conservation de la matière

Les équations de la chimie établies au chapitre précédent ne tenaient pas compte d'une possible évolution de la porosité. Cette partie propose d'établir rigoureusement les équations de la chimie intégrant les variations de porosité.

Encore une fois, la principale difficulté vient de l'unité utilisée. Pour l'étude de la porosité, l'unité naturelle pour une masse de minéral est la mole par unité de volume de milieu poreux ; pour l'étude de la chimie, c'est la mole par unité de volume de solution. L'autre difficulté vient de la vérification de la conservation de la masse. Pour établir rigoureusement les équations, il est proposé de revenir ici aux sources : d'exprimer les quantités en masse et non en concentration.

Le raisonnement est construit sur un volume V de milieu poreux (par exemple le VER ou une maille de discrétisation spatiale) ; il contient un minéral inerte et un minéral A_s donnant une unique composante en solution A_{aq} . La généralisation à des systèmes plus complexes, avec de multiples composants ne pose pas de problème majeur, si ce n'est dans la clarté des notations, c'est pourquoi seul ce système sera étudié ici.

La quantité de minéral A_s et de soluté A_{aq} dans le système sont (avec les notations utilisées dans cet ouvrage, *cf.* glossaire en annexe E) :

$$\begin{aligned} m(A_s) &= PV = (\omega V) p \\ m(A_{aq}) &= (\omega V) c, \end{aligned}$$

où P est la concentration du solide en moles par unité de volume *de milieu poreux* et p la concentration en moles par unité de volume *de solution*.

Pour un milieu non-déformable (V constant), la conservation de la matière s'écrit donc

$$d(m(A_{aq}) + m(A_s)) = 0,$$

d'où

$$d(\omega c) = -d(\omega p). \quad (3.5)$$

La conservation de la masse montre que l'écriture habituelle $d(c + p) = 0$, héritée de la chimie sans transport ou sans variation de porosité, néglige de fait un terme :

$$d(c + p) = -(c + p) \frac{d\omega}{\omega} \neq 0.$$

Or, dans le cas de fortes variations de porosité, ou lorsque la porosité devient faible, ce terme peut éventuellement devenir très grand !

3.4 Relation porosité–transport

De nombreuses études se sont penchées sur les corrélations existant entre porosité et paramètres de transport (David, 1985, 1991). En effet, si la porosité est assez simple à déterminer (par intrusion au mercure, à l'air, ... ou *in situ* par gamma porosimétrie ou RMN par exemple), la détermination des coefficients de transport est plus difficile à mettre en oeuvre ou plus longue (coefficients de diffusion). D'où l'intérêt de disposer de relations permettant de s'affranchir de ces mesures.

La perméabilité a ainsi fait l'objet d'études intensives en raison de son importance industrielle (d'elle dépend fortement la production de gisement d'eau et surtout d'hydrocarbures). Le coefficient de diffusion a , par comparaison, été délaissé.

Le coefficient de diffusion dépend du coefficient de diffusion dans l'eau libre, de la porosité mais aussi de la façon dont les pores sont connectés (porosité effective, tortuosité). La perméabilité est, *a priori*, beaucoup plus complexe : elle peut dépendre de la porosité, de l'agencement des pores (porosité connectée, tortuosité), de la surface de contact eau–solide (qui influe sur l'importance des forces de frottement visqueux), de la porosité cinématique (qui varie avec la vitesse), ...

Une des difficultés pour obtenir des données tient à ce que la plupart des études concernent des mesures effectuées sur plusieurs échantillons dans le but de trouver des relations entre le transport et les variations de porosité ; leur application aux relations porosité–propriétés de transport dans un même matériau qui évolue est donc sujette à caution.

3.4.1 Variation du coefficient de diffusion avec la porosité

Le coefficient de diffusion a été écrit comme le produit de trois termes :

$$D_e = \omega D_p = \omega \tau d_0.$$

Le coefficient de diffusion dans l'eau libre est facilement mesurable, tabulé par espèces et de plus donné par la relation d'Einstein (équation 2.17). L'accès à la porosité a déjà été discuté (partie 3.3).

Il a déjà été mentionné (Carman, 1937, Berner, 1980 et Marsily, 1981, *cf.* partie 2.3) que la tortuosité pouvait être reliée au facteur de formation, plus facilement mesurable, par

$$\tau = \frac{1}{F\omega}.$$

D'autres expressions ont été proposées pour relier tortuosité et facteur de formation :

- $\tau = \frac{1}{F\omega^2}$ pour Wyllie et Spangler (1952) ;
- $\tau = \frac{1}{(F\omega)^{1,2}}$ pour Winsauer *et al.* (1952) et Faris *et al.* (1954).

Le facteur de formation peut aussi être relié à la porosité par la loi (empirique) d'Archie (Wyllie et Spangler, 1952, citant Archie, 1942) :

$$F = \omega^{-m}, \quad 1,3 < m < 2.$$

Chilingarian *et al.* (1992) placent la valeur m entre 1,3 pour un sable non-consolidé et 2,2 pour un calcaire. Winsauer *et al.* (1952) proposent également une formule alternative, permettant de rendre compte d'un seuil de percolation sur des grès :

$$F = (\omega - 0,06)^{-1,48}.$$

Une manière de rassembler ces résultats dans une loi de coefficient de diffusion assez générale est alors :

$$D_e = \omega D_p = (\omega - \omega_s)^m d_0, \quad (3.6)$$

où

- ω_s est la porosité du seuil de percolation (en dessous de laquelle le transport diffusif est bloqué) ;
- m est le facteur puissance d'Archie, compris entre 1,3 et 2,2.

Il existe d'autres lois de coefficient de diffusion dans la littérature. Elles concernent souvent un milieu particulier. Les bétons ont en ce sens été bien étudiés : ses faibles coefficients de diffusion sont une des caractéristiques qui pèsent en faveur de son utilisation dans la barrière ouvragée. Ainsi Bentz et Garboczi (1992) proposent une loi de coefficient de diffusion effectif d'un ciment (de rapport eau/ciment compris entre 0,4 et 0,6) en fonction de sa porosité capillaire ϕ (vestige de la porosité intergranulaire avant la prise du ciment) :

$$\frac{D_e}{d_0} = 0,001 + 0,07\phi^{2,0} + 1,8(\phi - \phi_c)^{2,0}\mathcal{H}(\phi - \phi_c),$$

où

- d_0 est le coefficient de diffusion dans l'eau libre ;
- ϕ_c est un seuil de percolation fixé à 0,18 ;
- et $\mathcal{H}(x)$ est la fonction de Heavyside (valeur nulle pour $x < 0$ et 1 pour $x > 0$).

Plus intéressant encore, Richet (1992), Adenot (1992) et Tognazzi (1998) ont étudié expérimentalement la décalcification de pâtes de ciment. À partir des mesures de porosité et de coefficient de diffusion effectuées, ils obtiennent la loi

$$D_e = e^{9,95\omega - 29,1} \quad (3.7)$$

(en m^2/s) pour des porosités comprises entre 15 % et 45 %. L'intérêt de ces mesures est qu'elles intègrent le processus de dégradation ; contrairement à la majorité des études répertoriées, il ne s'agit pas d'une collection de points obtenus sur différents échantillons, mais de l'évolution des caractéristiques d'un même échantillon au cours d'une attaque.

3.4.2 Variation de la perméabilité avec la porosité

Les relations entre porosité et perméabilité sont *a priori* plus compliquées.

Chilingarian *et al.* (1990) proposent ainsi des relations empiriques donnant accès à la perméabilité de roches carbonatées dans des réservoirs de l'ex-URSS. Ils effectuent des régressions sur la porosité ω , la saturation résiduelle s_{wr} et la surface spécifique S_s et obtiennent des lois du type

$$\log k = a_0 + a_1 s_{wr} + a_2 S_s + a_3 \omega + a_4 s_{wr} S_s + a_5 s_{wr} \omega + a_6 S_s \omega,$$

avec de très bons coefficients de corrélation, de l'ordre de 98 %. Ces relations, d'une grande complexité, et dont les coefficients a_i varient d'une roche à l'autre restent d'un intérêt limité à la seule étude des réservoirs en question.

Il existe des relations plus simples, requérant moins de paramètres, mais sans doute moins précises, donnant la perméabilité.

Relation de Kozeny-Carman

Dès 1937, Carman (1937) a mis au point la relation devenue célèbre entre porosité et perméabilité. Il s'agit d'une relation semi-empirique. Elle est obtenue en résolvant les équations de l'écoulement dans un milieu poreux modèle : un assemblage de capillaires de forme quelconque. Avec les notations utilisées dans ce document (et rappelées en annexe E, page xix), la porosité intrinsèque (*cf.* page 24) s'écrit

$$k = \frac{\omega}{K_{Koz} S_s^2} = \frac{\omega^3}{K_{Koz} S_r^2 (1 - \omega)^2}, \quad (3.8)$$

où K_{Koz} est la constante de Kozeny-Carman ; k est donné en m^2 . Carman montre ensuite qu'elle est composée de deux termes, la tortuosité τ et un facteur de forme des pores S_{sf} :

$$K_{Koz} = \frac{S_{sf}}{\tau}.$$

Pour des capillaires droits inclinés à 45° par rapport à la direction du gradient hydraulique, la tortuosité est $\tau = 0,5$ (pour des capillaires en arcs de cercle, elle est proche de $\tau = \frac{1}{(\pi/2)^2}$) ; il adopte ainsi la valeur 0,5 pour la tortuosité. Il donne également une liste de facteurs de forme pour différentes géométries de pore (1,67 pour des triangles équilatéraux, 2,0 pour des cercles, et jusque 3.0 pour des ellipses très aplaties ou des rectangles). Ces remarques le conduisent à adopter la valeur $K_{Koz} = 5$, ce qui donne un accord satisfaisant avec des données expérimentales.

Wyllie et Spangler (1952) ont rassemblé une série de facteurs de forme obtenus expérimentalement sur des assemblages de formes diverses. Ils obtiennent ainsi des valeurs comprises entre 2,5 et 3,2 pour des écoulements à travers des billes de verre ou des fibres. Ces valeurs s'accordent bien avec leurs prédictions théoriques.

Enfin, Chilingar *et al.* (1963) proposent une loi reliant le facteur de forme à la constante de Kozeny-Carman :

$$S_{sf} = 1,55 K_{Koz}^{0,455}.$$

Puisque, par ailleurs, ils peuvent exprimer K_{Koz} fonction de la tortuosité (elle-même fonction de la porosité *via* la loi d'Archie par exemple) et du facteur de forme, ils en déduisent une relation directe entre la porosité et la “constante” de Kozeny-Carman. En y ajoutant une relation porosité–surface spécifique, on obtient une relation directe entre porosité et perméabilité.

Ce genre de transformation permet de tirer toute une variété de lois reliant la porosité à la perméabilité, toutes obtenues semi-empiriquement :

- $k = \frac{\omega}{2,24(F\omega)^{2,2}S_s^2}$ pour Chilingar *et al.* (1963) ;
- $K = A\omega^{4,5}$ pour Jacquin (1965) en utilisant l'expression de Wyllie et Spangler (1952) ;
- $K(\text{mD}) = 0,303\omega^{3,05}$, pour $\omega > 9\%$, pour Bourbié et Zinszner (1985), soit la loi de Kozeny-Carman avec une surface S_r indépendante de la porosité lorsque les pores restent suffisamment larges ;
- Marsily (1981) cite la formule de Bretjinski pour les sables : $K(\text{m/s}) = 38,6\omega^7$;
- et d'autres encore que le lecteur pourra retrouver dans la revue de Chilingarian *et al.* (1992) par exemple.

David (1991) rappelle que les hypothèses implicites des modèles de Kozeny-Carman sont très contraignantes : prise en compte de la seule porosité connectée, distribution spatiale des pores aléatoire, distribution de tailles de pores relativement uniforme, porosité pas trop grande et validité de l'analogie avec un écoulement dans des tubes capillaires. Cependant, ce modèle reste la solution la plus simple pour estimer la perméabilité des roches lorsque les informations précises sur leur structure manquent ; c'est le plus utilisé à l'heure actuelle.

Autre approche géométrique

Gal *et al.* (1998) proposent une description alternative de l'évolution de la porosité d'un grès. Ils considèrent un grès soumis à une charge hydrostatique. Leur modèle suppose que les grains de solide (quartz) sont beaucoup moins déformables que les “grains” de vide. La mise en charge du système implique alors la réduction de la taille des pores, *sans que leur forme ne soit modifiée*.

À partir de ces hypothèses, ils peuvent calculer l'évolution de la porosité, celle de la perméabilité et en déduire une relation. De manière intéressante, leur relation est basée sur l'utilisation de la porosité cinématique. Intuitivement, en effet, la perméabilité (qui est due aux frottements visqueux entre le fluide en mouvement et la paroi) devrait être reliée à la porosité cinématique (contenant la seule partie de l'eau qui est en mouvement) plutôt qu'à la porosité totale.

Ils obtiennent alors une relation sensiblement différente de celle de Kozeny-Carman :

$$\frac{K}{K_0} = \left(\frac{\omega_c}{\omega_{c0}} \right)^2.$$

Les données expérimentales de Bourbié and Zinszner (1985) s'ajustent bien avec leur loi. Le principal inconvénient est qu'il faut disposer de la valeur de la porosité cinématique. Or celle-ci n'est pas directement liée à la quantité de solide dans un bloc de milieu poreux. Ils proposent bien une loi reliant porosité totale et porosité cinématique,

$$\omega_c = 1,3486(\omega - 0,021)^{1,4},$$

mais l'intérêt de l'approche se trouve grandement diminué. En effet, cela revient à caler une loi de porosité effective pour ajuster une loi théorique de perméabilité. De plus, la loi de porosité cinématique n'est certainement pas valable en toute généralité : la porosité cinématique dépend de la vitesse de l'écoulement.

Approche statistique

Haring et Greenkorn (1970) ont cherché aussi à obtenir une loi porosité-perméabilité, mais ils utilisent une méthode différente. Ils représentent le milieu poreux par un ensemble de cylindres creux de direction et de longueurs aléatoires. Leur direction est équiprobable, et leurs longueurs caractéristiques (rayon r et longueur l) sont indépendantes et suivent une loi bêta :

$$f(x) = \frac{(\alpha + \beta + 1)!}{\alpha! \beta!} x^\alpha (1 - x)^\beta,$$

pour $x \in \{r, l, \theta, \psi\}$. Les écoulements sont alors résolus sur chaque élément. En les intégrant, ils obtiennent alors les paramètres hydrogéologiques recherchés.

Cette approche est plus fine que celle de Carman. Grâce à leur approche, ils aboutissent à une loi de perméabilité à quatre paramètres :

$$k = \frac{\omega \bar{r}^2}{24} \frac{(\alpha + 2)(\alpha + \beta + 2)}{(\alpha + \beta + 3)(\alpha + 1)}. \quad (3.9)$$

$\bar{r}$, le rayon moyen des pores, et α et β sont directement accessibles à la mesure en calant les lois de distribution.

3.4.3 Variation de la dispersivité avec la porosité

La détermination de la dispersivité est très délicate car celle-ci dépend très fortement des hétérogénéités. Elle dépend donc très fortement de l'échelle à laquelle est effectuée la mesure. Sallès *et al.* (1993a, b) ont montré qu'elle dépendait peu de la porosité.

Une tendance générale peut malgré tout être observée : pour des écoulements lents (à petit nombre de Pe), la dispersion est dominée par la diffusion :

$$D \approx \omega \tau d_0.$$

Pour de plus grands nombres de Péclet, le terme diffusif disparaît au profit du terme de dispersion cinématique. Elle est généralement considérée proportionnelle à la vitesse (Marsily, 1981). Adler et Thovert (1998), sur la base de simulations sur un milieu reconstruit, proposent une loi puissance :

$$D \approx D_0 Pe^n,$$

avec un exposant 1,22 sur des grès.

Bien qu'ils restent prudents sur leurs déterminations des dispersivités transversale ($D_{\perp}$) et longitudinale ($D_{//}$), ils citent les observations expérimentales de Harleman et Rumer (1963), qui proposent

$$D_{//}/D_{\perp} \propto Pe^{1/2}.$$

3.4.4 Discussion sur les relations porosité–paramètres de transport

La comparaison de la loi de Kozeny-Carman à un grand nombre de données provenant de milieux parfois très différents donne des résultats satisfaisants. Le fait qu'une loi aussi peu phénoménologique se trouve applicable dans des cas où elle sort, en théorie, de son domaine d'application peut paraître surprenant.

Ce paradoxe a été éclairé sous un jour nouveau par Coelho (1996) (voir aussi Coelho *et al.*, 1997, Adler et Thovert, 1998). Il a effectué des calculs de porosité, perméabilité et autres paramètres hydrogéologiques dans des milieux modèles, non-consolidés et isotropes. Ces milieux sont constitués par l'assemblage de grains de formes diverses (*cf.* partie 2.1.2). Il en ressort que, pour des porosités identiques, la forme des grains influe très peu sur les propriétés de transport du milieu. Ce résultat conforte l'idée qu'une relation empirique (loi de Kozeny-Carman, loi d'Archie, ...), obtenue sur quelques échantillons puisse trouver un vaste domaine d'applicabilité.

Cependant, ces relations ne font aucunement appel à une description phénoménologique de la réalité. Il peut exister des situations complexes que ces lois ne parviennent pas à décrire. Ainsi, elles sont strictement incapables de décrire une quelconque hystérésis : les lois évoquées sont toutes univoques. Or de telles situations sont susceptibles de se produire : il suffit que les précipitations et les dissolutions ne se produisent pas dans les mêmes conditions (précipitation uniforme, dissolution aux gorges par exemple). De tels exemples ont d'ailleurs été trouvés : dans l'expérience CoMEDiE (chapitre 6), les colonnes examinées suivent une diminution de porosité qui aboutit à un palier alors que la perméabilité chute avant de remonter. Le modèle de colmatage de fractures décrit par Adler et Thovert (1998) montre également un comportement

différent selon le sens de la réaction (série de colmatages–décolmatages), et, qui plus est, qui dépend des conditions de l'expérience (nombres de Péclet et de Damköhler).

Ainsi, les lois macroscopiques de relation entre porosité et coefficients de transport peuvent former une première approche du problème, qu'il conviendra sans doute d'affiner à l'aide de résultats expérimentaux.

Les modèles microscopiques s'affranchissent du problème de l'expression des lois de transport en fonction de la géométrie de l'espace poral. En effet, la perméabilité ou le coefficient de diffusion de pore sont des concepts inutiles lorsque l'écoulement et le transport sont calculés, en phase fluide uniquement, dans l'espace poral.

Ils ne résolvent cependant pas tous les problèmes. Ainsi, la puissance de calcul exigée limite encore la taille sur laquelle les simulations peuvent être effectuées. Puisque la taille d'une maille est directement liée à la taille des pores, cela réduit considérablement les dimensions des problèmes abordables. De plus, les modèles microscopiques ne disposent pas encore de couplage avec des modules complets de chimie. Tout au plus disposent-ils d'une chimie rudimentaire à quelques éléments.

Cette approche est cependant prometteuse et complémentaire de l'approche macroscopique : la première peut fournir une idée des lois de coefficients de transport qu'il convient alors d'injecter dans les seconds.

3.5 Couplage chimie–transport–porosité

Les interactions entre les phénomènes ayant été détaillées deux à deux, il convient à présent de les intégrer dans un même ensemble. Les différentes pièces du montage sont résumées en figure 3.4. Le jeu de construction est alors terminé et il est maintenant possible de le mettre en pratique.

Le couplage chimie–transport est déjà assez courant. Il est logique de vouloir utiliser des codes actuels bien vérifiés et de les adapter à la problématique de la porosité variable.

La tentation est grande de vouloir coupler la variation de porosité en externe. En effet, les variations de porosité sont relativement lentes par rapport à celles des concentrations en phase solide et surtout de celles en solution. Cependant, il a été montré (*cf.* partie 3.3) que les concentrations en phase solide et la porosité étaient très étroitement liées. Négliger la variation de porosité (ou se contenter d'un couplage externe, ou de mises à jour périodiques selon certains critères) mène à une disparition de masse dans le cas où la porosité diminue ou à une création de masse lorsque la porosité augmente. Il est donc essentiel de coupler complètement chimie et variation de porosité.

Il n'est pas pénalisant d'adapter en continu les coefficients de transport (coefficient de diffusion effectif ou tortuosité, dispersion cinématique), ni ceux concernant la structure du milieu poreux (surface spécifique, concentration des sites d'échange). Le plus difficile est de déterminer la bonne loi à utiliser, non de l'implanter ou de la faire varier au sein du couplage.

Par contre, la modification de la perméabilité impose de recalculer complètement l'écoulement, ce qui peut être coûteux en temps de calcul. Or, il semble que l'influence de changements de porosité sur les paramètres d'écoulement soit moins dramatique. Ainsi, il devrait être possible de coupler de manière externe l'écoulement et le groupe transport–chimie–porosité.

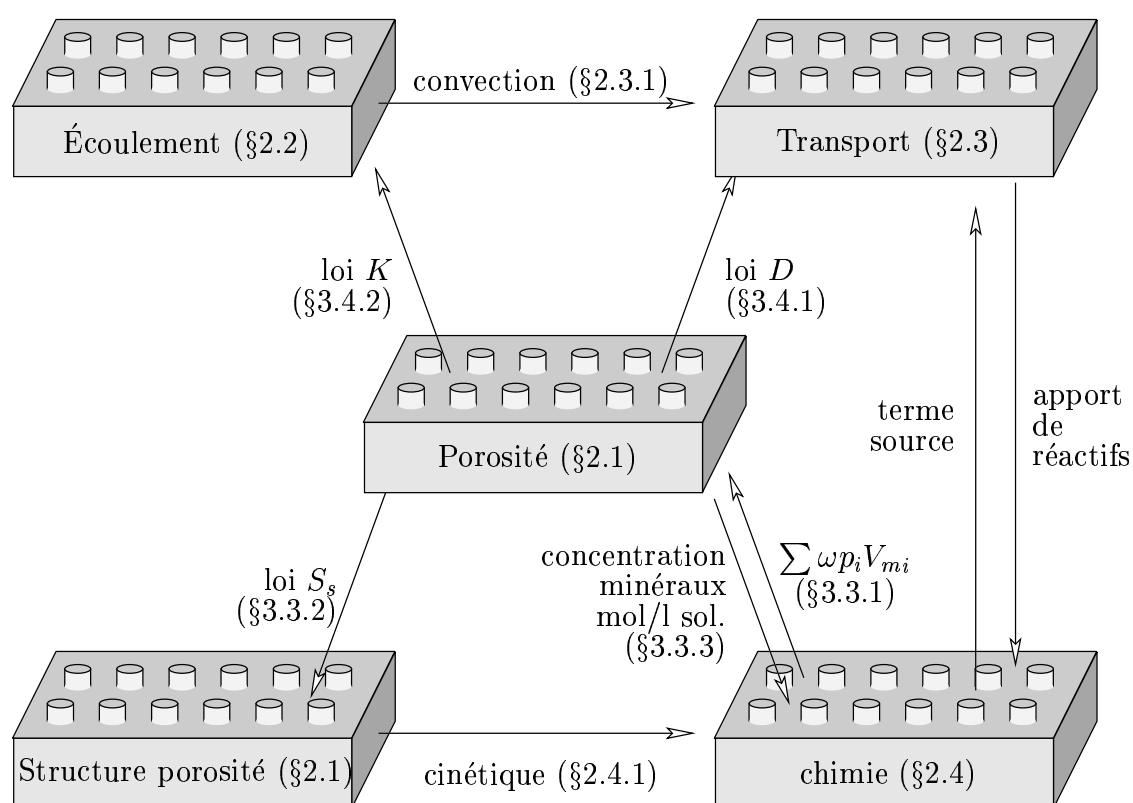


FIG. 3.4 – Schéma récapitulatif de la construction du couplage transport–chimie–variation de porosité.

Ces réflexions permettent de proposer un algorithme pour le calcul couplé : couplage complet pour les parties transport, chimie et variation de porosité et couplage externe pour le calcul de l'écoulement.

3.6 Remarques conclusives

En 1993, Savage et Rochelle montraient les limitations de l'approche "reaction path" pour la prédiction de l'évolution de systèmes géochimiques. Cinq ans plus tard, alors que les codes couplés géochimie-transport se généralisent, Berner (1998) montre que les variations de porosité et des propriétés d'écoulement associées sont capitales pour démontrer la longévité des stockages : une simulation de l'évolution d'un béton dans une eau carbonatée conduit à un colmatage complet de la porosité par précipitation de calcite.

Les éléments qui viennent d'être présentés montrent comment mettre en oeuvre un modèle couplé chimie-transport qui intègre les variations de porosité et leurs effets sur le transport. Au chapitre 5 seront détaillées les modalités d'implantation dans le code Hytec : dans ses précédentes versions, la porosité était considérée constante en première approximation.

Tous les problèmes ne sont cependant pas résolus. Dans un calcul couplé transport-chimie-variation de porosité, Lichtner *et al.* (1998) pointent les grosses incertitudes qui pèsent sur :

- les constantes cinétiques : les bases de données restent assez pauvres en constantes cinétiques, surtout pour les phases mal cristallisées et pour les mélanges ;
- la surface des minéraux : à part quelques modèles géométriques et des données d'expérience, il est difficile de prévoir l'évolution des surfaces réactives dans des milieux complexes.

Chapitre 4

Un cas simple couplé transport–chimie–porosité

4.1	Définition du problème	66
4.2	Précipitation pure	67
4.3	Précipitation et diffusion	69
4.3.1	Étude adimensionnelle	70
4.3.2	Résolution à porosité supposée constante	70
4.3.3	Résolution analytique avec prise en compte d'une porosité variable . .	73
4.3.4	Résolution numérique avec le couplage complet avec la variation de porosité	76
4.3.5	Résolution numérique avec lessivage de la colonne	79
4.4	Influence des lois de porosité	82
4.4.1	Influence de la loi de surface spécifique	82
4.4.2	Influence de la loi de coefficient de diffusion	84
4.5	Discussion	86

Il existe quelques problèmes couplés transport–chimie qui possèdent une solution analytique. Malheureusement, l'introduction de la variation de porosité et de sa rétroaction sur le transport et la chimie complique énormément les équations : ajout d'une variable supplémentaire et surtout de fortes non-linéarités. Les problèmes couplant complètement la chimie, le transport et la variation de porosité ne sont donc généralement pas accessibles à une résolution directe.

Un problème particulier, couplant le transport, une chimie très simple et la variation de porosité en présence d'un champ de température a été abordé par van Renterghem (1994). Dans cette partie est décrite la résolution d'un problème démonstratif, également très simple (Lagneau, 1998 et Lagneau et Castelier, 1998). Les éléments dégagés par cette résolution permettront de tester la validité des codes de calculs employés aux chapitres 5 et 7.

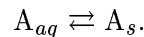
4.1 Définition du problème

L'enjeu de cette partie est de trouver un problème suffisamment simple pour pouvoir être résolu analytiquement (au moins en partie) mais tout de même assez physique pour être démonstratif.

Le système retenu est celui de la précipitation du quartz. De très nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème, dans le cadre de l'étude de la formation de grès notamment. Canals et Meunier (1995) étudient la cimentation de réservoirs par précipitation de quartz en présence d'un débit constant d'une eau sursaturée en silice. Ils ne prennent cependant pas en compte la rétroaction de la variation de porosité sur le transport. Walderhaug (1996) étudie lui aussi la cimentation d'un milieu poreux par le quartz, mais sans transport. Oelkers *et al.* (1996) étudient la cimentation d'un grès de la Mer du Nord par transport réactif (avec cinétique) de silice provenant de la dissolution de stylolites; ils n'intègrent pas non plus la variation de porosité dans leurs calculs. Wangen (1998) observe aussi l'effet de l'apport de silice par dissolution de stylolites sur la porosité d'un milieu modèle constitué de sphères pouvant s'interpénétrer. Gal *et al.* (1998) proposent des lois de porosité efficace et de facteur de formation pour ajuster la précipitation du quartz à des données réelles. Thiry et Maréchal (2001) étudient la formation de quartz dans les sables de Fontainebleau à l'aide d'un code de transport couplé à une chimie rudimentaire : ils montrent la possibilité d'obtenir des grès de porosités extrêmement faibles par l'apport par étape de solution saturée en silice.

Enfin, Taylor *et al.* (1990) et Cooke et Rowe (1999) étudient un problème proche : le colmatage d'un milieu poreux constitué par des sphères uniformes par croissance d'un film bactérien en régime convectif, sans couplage avec une variation du champ de vitesse cependant.

Le problème abordé ici est le colmatage d'un milieu poreux monodimensionnel, sous l'effet de la diffusion d'un unique élément en solution A_{aq} pouvant précipiter sous la forme A_s :



La concentration du soluté sera notée $c = c(A_{aq})$ et celle du solide $p = c(A_s)$ en mol/l de solution où $P = c(A_s)$ en mol/l de milieu poreux.

Dans ces conditions, avec un unique réactif, le produit de solubilité du minéral est $K = c_{eq}$. Pour fixer les idées, on pourra imaginer un système très simplifié, dans lequel A_{aq} est de la silice et A_s du quartz. C'est ce cas de figure qui sera retenu pour l'application numérique dans la partie 4.3.2.

La variation de masse sous l'effet des réactions cinétiques est décrite par

$$\frac{dP}{dt} = kS_s(c - K),$$

où

- . k est la constante cinétique ;
- . et S_s est la surface spécifique en m^2/m^3 de milieu poreux.

Ces lois correspondent par exemple aux lois de précipitation du quartz déterminées par Rimstidt et Barnes (1980) ou Rimstidt (1997).

Les équations du problème sont ainsi

$$\begin{cases} \frac{\partial \omega c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(\omega) \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial P}{\partial t} \\ \frac{\partial P}{\partial t} = k S_s(\omega)(c - K) \\ \omega = \omega_0 - V_m (P - P_0) . \end{cases} \quad (4.1)$$

4.2 Précipitation pure

Dans un premier temps, un système sans transport est examiné. Un milieu, initialement sursaturé en A_{aq} , se relaxe. Les quantités précipitées ne peuvent pas, physiquement, être importantes, ni avoir une grosse influence sur la porosité. Cependant, il est possible d'augmenter artificiellement le colmatage en jouant sur le volume molaire du minéral A_s .

Puisque le système ne contient qu'un minéral, sa concentration est déterminée de manière univoque par la porosité. Il est donc possible d'éliminer la variable P du calcul. Les équations du système, hors transport, se réduisent alors à

$$\begin{cases} \frac{d\omega c}{dt} = \frac{1}{V_m} \frac{d\omega}{dt} \\ \frac{d\omega}{dt} = -k V_m S_s(\omega)(c - K) . \end{cases} \quad (4.2)$$

En développant la dérivée du terme de gauche de la première équation et en remplaçant le second membre grâce à la deuxième équation, il vient

$$\frac{dc}{dt} = - (1 - V_m c) \frac{k S_s(\omega)}{\omega} (c - K) .$$

Lorsque la loi de surface spécifique est connue, cette équation permet de déterminer $c(t)$. Il ne reste plus qu'à injecter la concentration dans l'équation de la porosité pour obtenir la porosité puis la concentration du minéral :

$$\begin{cases} \omega = \omega_0 \frac{1 - c_0 V_m}{1 - c V_m} , \\ P = P_0 + \frac{\omega - \omega_0}{V_m} . \end{cases}$$

Dans le cas remarquable où $S_s(\omega) = S_{p0} \omega$, la concentration obtenue est

$$\begin{aligned} c(t) &= \frac{1/V_m - K \zeta}{1 - \zeta} \\ \text{avec } \zeta &= \frac{c_0 - 1/V_m}{c_0 - K} \exp(-k V_m S_{p0} (K - 1/V_m) t) . \end{aligned}$$

Une application numérique a été effectuée avec les valeurs reportées dans le tableau 4.1. Les valeurs utilisées ont été choisies totalement artificiellement pour assurer un colmatage

TAB. 4.1 – Application numérique du colmatage, en précipitation pure, d'un système simple à un élément unique susceptible de précipiter.

ω_0	=	0.5
S_0	=	$10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$
V_m	=	$4 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$
c_0	=	$10^3 \text{ mol}/\text{m}^3$
P_0	=	0
K	=	$10 \text{ mol}/\text{m}^3$
k	=	$2 \times 10^{-9} \text{ m}/\text{s}$

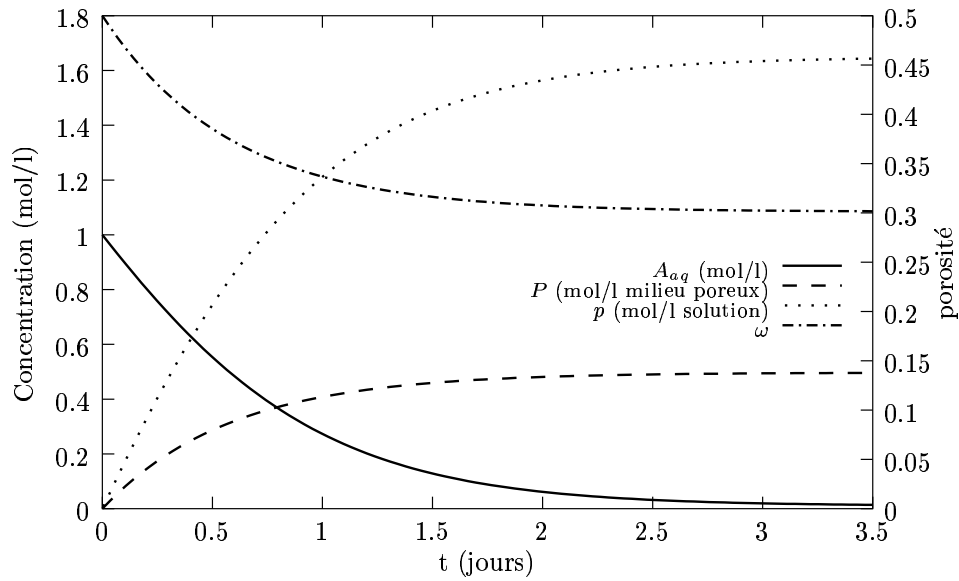


FIG. 4.1 – Évolution de la porosité et des concentrations en solution et en phase solide pour le problème du colmatage en précipitation pure d'un système simple à un élément unique susceptible de précipiter.

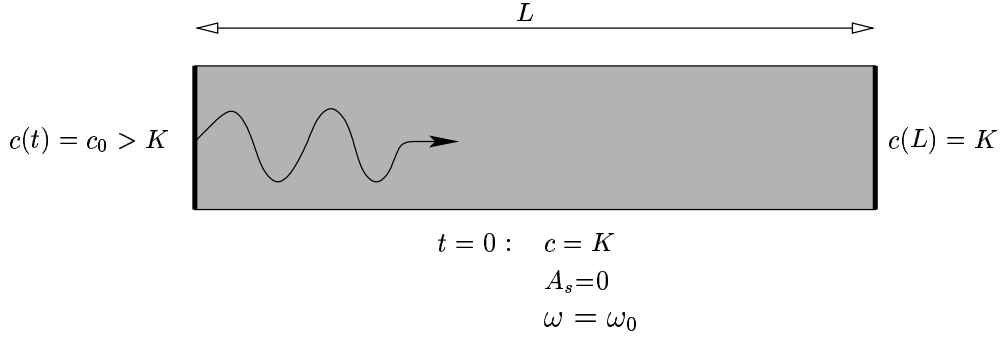


FIG. 4.2 – Schéma de l'expérience conceptuelle du colmatage d'un milieu poreux par diffusion d'un unique élément A_{aq} susceptible de précipiter sous la forme A_s .

important. Les évolutions obtenues pour la concentration en solution, en phase solide et pour la porosité sont représentées en figure 4.1.

La solution initiale est sursaturée. A_{aq} précipite donc, formant du minéral A_s , ce qui entraîne une diminution exponentielle de la porosité. À la fin de la réaction, l'espèce aqueuse a pratiquement disparu, remplacée par le minéral associé. La conservation de la masse dans un volume de milieu poreux est assurée, puisqu'à l'instant initial, la masse de A_{aq} était de 1 mole par litre de solution, soit, compte tenu de la porosité, de 0,5 mol/l de milieu poreux. Lorsque (presque) toute la matière disponible a précipité, on retrouve une masse de minéral de 0,5 mol/l de milieu poreux.

4.3 Précipitation et diffusion

Le système considéré est un milieu poreux, monodimensionnel, de longueur L (cf. figure 4.2). Une limite du système côtoie un réservoir infini de solution sursaturée en A_{aq} :

$$\forall t \quad c(x = 0, t) = c_0 > K.$$

L'autre est maintenue à la saturation :

$$\forall t \quad c(x = L, t) = K.$$

La solution interstitielle initiale est supposée à l'équilibre avec le minéral A_s :

$$\forall x \in [0, L] \quad c(x, t = 0) = K.$$

De cette manière, le système est partout saturé (ou sursaturé) vis-à-vis du minéral A_s . Cette configuration permet d'éviter les redissolutions de matière, ainsi, il devient inutile de tester la présence de minéral pour la dissolution.

4.3.1 Étude adimensionnelle

L'adimensionnalisation du système permet de déterminer le nombre de degrés de liberté du problème. En posant

$$\begin{aligned}\bar{x} &= x/L, \\ \bar{t} &= D_0 t/L^2, \\ \bar{c} &= (c - K)/(C_0 - K),\end{aligned}$$

apparaissent nettement deux nombres adimensionnels :

$$\begin{aligned}\mathcal{D} &= \frac{kS_s L^2}{D_0}, \\ \mathcal{V} &= (C_0 - K)V_m.\end{aligned}$$

Le premier mesure le rapport de la vitesse de réaction et de la vitesse de diffusion. Il s'agit du nombre de Damköhler. Le second règle l'effet de la précipitation sur la variation de porosité : $(C_0 - K)$ est la quantité de matière qui précipite par unité de volume d'eau, lorsqu'elle est multipliée par V_m , cela donne le volume du minéral formé.

Dans l'expression simplifiée développée ci-après, le système adimensionnalisé s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{x}^2} - \mathcal{D}\bar{c} \\ \frac{\partial \omega}{\partial \bar{t}} = -\mathcal{V}\mathcal{D}\omega\bar{c}, \end{cases}$$

avec les conditions

$$\begin{cases} \forall \bar{t} > 0, & \bar{c}(0, \bar{t}) = 1, \\ \forall \bar{t} > 0, & \bar{c}(1, \bar{t}) = 0, \\ \forall \bar{x} \in [0, 1], & \bar{c}(\bar{x}, 0) = 0. \end{cases}$$

4.3.2 Résolution à porosité supposée constante

Calcul

Une première façon d'aborder le problème est de considérer que la porosité reste constante au cours du temps. Dans ces conditions, le système d'équations à résoudre s'écrit :

$$\begin{cases} \omega_0 \frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial P}{\partial t} \\ \frac{\partial P}{\partial t} = kS_{s_0}(c - K) \end{cases} \quad (4.3)$$

Ce système d'équation admet une solution analytique. Plus simplement, il est possible d'utiliser l'approximation quasi stationnaire (dans laquelle l'hypothèse est faite que la concentration des phases solubles s'équilibre rapidement, Lichtner, 1988). Dans ces conditions, la concentration $c(x)$ est donnée par une équation différentielle du second ordre et la quantité de solide

peut être calculée en injectant $c(x)$ dans la deuxième équation du système 4.3. En outre, il est possible de déterminer la porosité (“du pauvre”, cf. partie 3.2), après coup, à partir de la concentration de solide.

$$\begin{cases} c(x) &= K + Ae^{\Omega x} + Be^{-\Omega x} \\ P(x, t) &= kS_{s_0}(c - K)t \\ \omega(x, t) &= \omega_0 - V_m kS_{s_0}(c - K)t, \end{cases}$$

avec

$$\begin{aligned} \cdot A &= \frac{c_0 - K}{1 - \exp(2\Omega L)}, \\ \cdot B &= \frac{c_0 - K}{1 - \exp(-2\Omega L)}, \\ \cdot \Omega &= \sqrt{kS_{s_0}/D_0}. \end{aligned}$$

Avec ces hypothèses, le solide précipite à vitesse constante, qui ne dépend que de la position dans la colonne. Rapidement, la quantité précipitée est telle que la porosité s’annule puis devient négative. Pendant ce temps, le réactif continue à entrer sans être perturbé.

Application numérique

Une application numérique a été menée. Pour éviter d’inventer des grandeurs trop irréalistes, les paramètres ont été calqués sur un système silice-quartz simplifié.

La solution interstitielle dans la colonne considérée est initialement à l’équilibre avec le quartz. Le milieu poreux ne contient pas de quartz (ou seulement des traces pour imposer la saturation). La limite droite est elle aussi maintenue à l’équilibre avec le quartz.

Le réservoir à gauche est maintenu en sursaturation par rapport au quartz. On pourra imaginer un réservoir dans lequel de la silice amorphe se dissout à l’équilibre. La silice libérée diffuse alors vers l’intérieur du système où elle peut précipiter sous forme de quartz.

Les données thermodynamiques et cinétiques ont été choisies dans Rimstidt et Barnes (1980). Elles sont cohérentes avec les données de Mizele (1984), Jefferson *et al.* (1994), Rimstidt (1997) ou encore Carroll *et al.* (1998). Enfin, la loi de cinétique de réaction correspond à celle choisie dans ce chapitre.

Les calculs ont ainsi été appliqués avec les paramètres donnés au tableau 4.2. Les profils obtenus dans ces conditions sont représentés à la figure 4.3. On y voit la décroissance linéaire en temps de la porosité. En particulier, celle-ci s’annule rapidement à l’origine, mais continue à baisser.

Puisque le modèle ignore que la porosité change, le transport des éléments en solution n’est pas affecté par la précipitation du minéral. Un traceur passerait continûment, bien que la porosité devienne en fait très petite. Dans un modèle un peu plus perfectionné, la chute de porosité devrait diminuer fortement les flux d’espèces en solution, et même les bloquer complètement pour les plus petites valeurs de la porosité.

TAB. 4.2 – Paramètres utilisés pour l’application numérique du calcul simple couplé transport–chimie–variation de porosité. Les longueurs sont données en décimètres, en concordance avec des volumes en litres.

L	longueur du milieu	0,5 dm
D_0	coefficient de diffusion	10^{-8} dm ² /s
ω_0	porosité initiale	0,4
S_0	surface spécifique initiale	$1,6 \times 10^3$ dm ⁻¹
C_0	concentration imposée à l’entrée du système	$2,12 \times 10^{-3}$ mol/l
V_m	volume molaire du minéral	$22,7 \times 10^{-3}$ l/mol
K	constante de solubilité du minéral	$1,31 \times 10^{-4}$ mol/l
k	constante cinétique de précipitation du minéral	$5,23 \times 10^{-9}$ dm/s

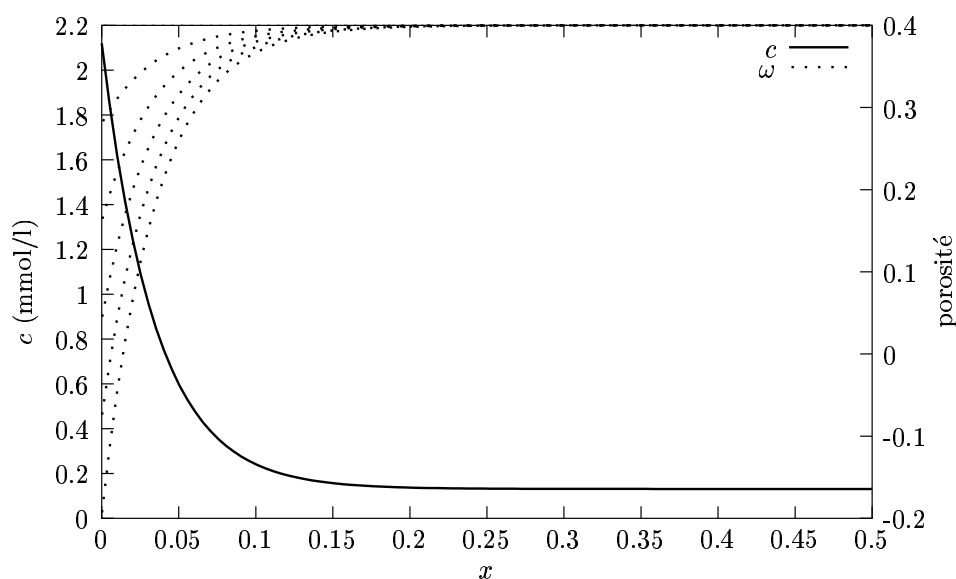


FIG. 4.3 – Profils de concentration et de porosité obtenus par la résolution du problème simple *sans prise en compte de la variation de porosité*. La porosité affichée, de 0 à 500 ans par pas de 100 ans, est donc une “porosité du pauvre”, calculée à partir des concentrations de solides. La porosité baisse linéairement au cours du temps et à abscisse donnée ; elle devient rapidement négative.

4.3.3 Résolution analytique avec prise en compte d'une porosité variable

Évolution de la porosité à l'origine

Puisque la concentration est fixée à l'entrée du système, il est possible d'y calculer l'évolution de la porosité :

$$\left. \frac{d\omega}{S_s(\omega)} \right|_{x=0} = -V_m k(c_0 - K) dt.$$

Selon la forme de la loi de surface spécifique, la convergence sera plus ou moins rapide. Pour une loi constante (S_s indépendant de ω , cas de fractures qui se recouvrent uniformément de précipité), la porosité décroît vers zéro suivant une droite. Pour toute loi du type $S_s \approx S_0 \omega^n$, avec $n < 1$, l'intégrale définie converge. Il suffit même que la loi de surface spécifique soit équivalente à une loi puissance lorsque la porosité tend vers 0 :

$$S_s(\omega) \sim_{\omega \rightarrow 0} S_0 \omega^n, \quad n < 1.$$

Les cas de sphères indépendantes (Lichtner, 1988 et Canals et Meunier, 1995), de capillaires creux ou pleins (partie 3.3.2) et des divers assemblages de sphères (Cooke et Rowe, 1999) sont tous dans cette configuration. Le cas des sphères décrites dans ce document converge encore plus rapidement, puisque la surface spécifique ne s'annule pas au moment du colmatage. Dans tous ces cas, la porosité s'annule en un temps fini.

Bien plus, ce résultat est généralisable. En effet, la plus grande variation de surface spécifique avec le volume occupé est réalisée par une sphère unique isolée, et il a été dit que cette configuration convergeait déjà en un temps fini. Ainsi, quelle que soit la géométrie, le colmatage du milieu poreux *par précipitation d'une couche uniforme* à la surface des pores mène à un colmatage en un temps fini !

Un autre cas intéressant est celui d'une surface spécifique proportionnelle à la porosité :

$$S_s = S_{p_0} \omega.$$

Il représente une configuration dans laquelle la surface spécifique de pore ne varie pas. Dans ce cas, le colmatage à l'origine s'effectue selon une loi exponentielle du temps :

$$\omega(x=0, t) = \omega_0 \exp(-V_m k S_0 (C_0 - K)t).$$

Il n'existe cependant pas de cas de figure simple dans lequel cette situation peut se produire. La construction d'un modèle géométrique menant à cette relation repose sur la création de fractales (*cf.* partie 2.1.2). Un tel modèle n'est pas cohérent avec un modèle de couche uniforme de précipité ; cependant, bien que limitée, sa réalité physique reste réelle.

Hypothèses de calcul

Des développements analytiques intéressants peuvent être effectués avec les lois suivantes :

$$\begin{aligned} D(\omega) &= D_0 \omega \\ S_s(\omega) &= S_0 \omega. \end{aligned}$$

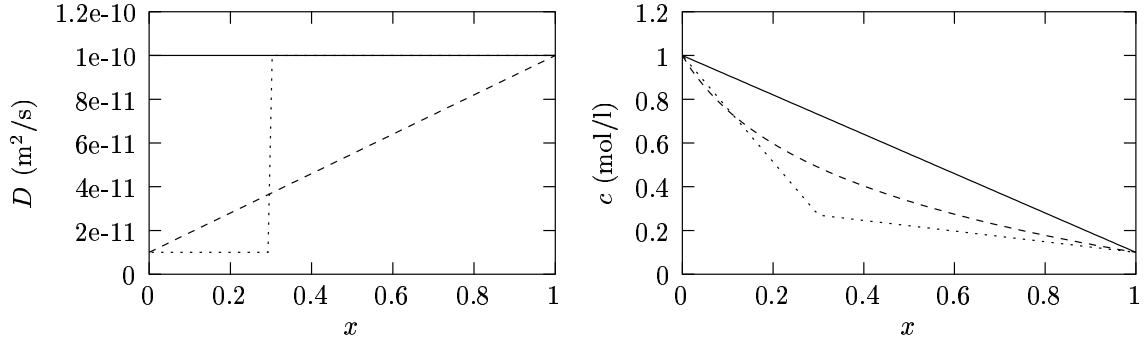


FIG. 4.4 – Effet du gradient de coefficient de diffusion sur le profil de concentration d'un traceur non-réactif, en état stationnaire. Les courbes de concentration ont été obtenues avec trois profils de coefficient de diffusion différents. Une zone dans laquelle le coefficient de diffusion est faible permet l'instauration d'un gradient de concentration plus raide.

Dans ces conditions, en effet, le système d'équations peut être réécrit sous la forme

$$\begin{cases} \omega \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\omega D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \left(\frac{1}{V_m} - c \right) \frac{\partial \omega}{\partial t} \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} = -V_m k S_0 \omega (c - K). \end{cases} \quad (4.4)$$

Dans la première équation, la concentration est, en général, négligeable devant la densité du minéral : $1/V_m \gg c$; pour la silice par exemple, $1/V_m = 44$ mol/l alors que la solubilité du quartz n'est que de $1,3 \times 10^{-4}$ mol/l à 25 °C.

Il est possible de développer le terme de transport diffusif :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\omega D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \omega \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial \omega}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4.5)$$

Le premier terme, laplacien de la concentration, est typique de l'équation de la chaleur : il représente le transport de matière dû au gradient de concentration. Le second terme, le terme croisé de la dérivation, représente l'effet du gradient de coefficient de diffusion (ici équivalent au gradient de porosité) ; un coefficient de diffusion plus bas à un endroit peut augmenter (en valeur absolue) le gradient de concentration (*cf.* figure 4.4 pour trois cas non-réactifs, stationnaires, avec des profils de coefficients de diffusion différents et l'annexe A pour la résolution analytique de ces cas).

Si le terme croisé de dérivation du terme de transport est négligeable, l'équation se simplifie énormément :

$$\begin{cases} \omega \frac{\partial c}{\partial t} = \omega D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \left(\frac{1}{V_m} - c \right) \frac{\partial \omega}{\partial t} \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} = -V_m k S_0 \omega (c - K). \end{cases} \quad (4.6)$$

Ce système d'équations admet une solution analytique. Attention, de nombreuses approximations ont été effectuées, et elles ne sont pas toutes justifiées. En particulier, le terme croisé de

dérivation n'est négligeable que si la variation spatiale de porosité n'est pas trop importante. Ce n'est vraisemblablement pas le cas lors d'un colmatage important, en particulier en $x=0$. Malgré tout, cette solution est intéressante dans la mesure où les approximations sont valables au début du calcul, quand le colmatage n'est pas encore trop important. Elle sera utilisée pour tester le comportement de codes de résolution numérique, au moins pour les premiers instants de simulation.

Résolution

On peut remarquer que la porosité peut être totalement éliminée de la première équation. Cela permet de résoudre l'équation en concentration. Ensuite, la concentration est injectée dans la seconde équation pour déterminer la porosité.

Le principe de la résolution de l'équation de concentration a été décrit dans Lagneau et Castelier (1998). Elle est reprise en annexe A.

La solution complète peut s'écrire sous forme d'une série de Fourier :

$$C(x, t) = c_\infty(x) - \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-\left(D_0 \frac{n^2\pi^2}{L^2} + kS_0\right)t}, \quad (4.7)$$

$$\omega(x, t) = \omega_0 \exp \left[kS_0 V_m \left((K - C_\infty(x))t - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{D_0 \frac{n^2\pi^2}{L^2} + kS_0} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-\left(D_0 \frac{n^2\pi^2}{L^2} + kS_0\right)t} \right) \right], \quad (4.8)$$

avec

- $A = \frac{c_0 - K}{1 - \exp(2\Omega L)},$
- $B = \frac{c_0 - K}{1 - \exp(-2\Omega L)},$
- $\Omega = \sqrt{kS_{s_0}/D_0},$
- $\forall n \in \mathbb{N}^*, b_n = -2 \frac{K - c_0}{n\pi} [(-1)^n - 1] - \dots$
 $- \frac{2n\pi}{\Omega^2 L^2 + n^2\pi^2} [A(e^{\Omega L}(-1)^n - 1) + B(e^{-\Omega L}(-1)^n - 1)].$

La série est absolument convergente, puisque les coefficients b_n ont un équivalent en ζ/n ; les valeurs absolues des termes de la série ont donc un équivalent en $\frac{\xi}{n^3} e^{-\sigma n^2 t}$. La convergence de la série est d'ailleurs très rapide, d'autant plus rapide que le temps augmente.

L'étude des courbes obtenues avec cette solution montre que la concentration atteint très rapidement un profil stationnaire. Cette remarque permet de simplifier les solutions, en injectant la partie stationnaire de la concentration dans l'équation de porosité. On obtient alors

$$c_\infty(x) = Ae^{\Omega x} + Be^{-\Omega x} + K \quad (4.9)$$

$$\omega(x, t) = \omega_0 \exp \left[-V_m k S_0 \left(Ae^{\Omega x} + Be^{-\Omega x} \right) t \right]. \quad (4.10)$$

Application numérique

Une application numérique a été réalisée dans les mêmes conditions qu'à la partie précédente (cf. tableau 4.2).

Les profils obtenus (cf. figure 4.6) confirment qu'un régime stationnaire est rapidement atteint pour la concentration de soluté. Une réduction de la porosité à l'entrée du système est également observable ainsi que vers l'aval. En effet, en présence de cinétique de réaction, la masse apportée à l'entrée du système n'est pas entièrement précipitée dès l'entrée. Ainsi, la solution reste sursaturée vers l'aval du système (ce qui ne serait pas le cas dans un modèle à l'équilibre).

Si la diffusion était limitante, le réactif ne pourrait pas migrer; il serait précipité dès l'entrée de la colonne. Il y aurait alors formation rapide d'un bouchon, très mince à l'entrée de la colonne. Dans le cas inverse où la cinétique serait limitante, un régime stationnaire de diffusion s'installerait, avec des concentrations linéaires de l'entrée à la sortie de la colonne, et le précipité se formerait partout (de moins en moins rapidement cependant, vers l'intérieur de la colonne). On assisterait alors à un colmatage en profondeur de la colonne.

La courbe représentant l'évolution de la porosité montre que la vitesse de réduction de la porosité diminue au cours du temps. Cet effet est dû à la prise en compte de la dépendance de la surface spécifique à la porosité.

Cependant, à cause des hypothèses du calcul, lorsque la porosité s'annule à l'origine, le réactif continue à entrer dans la colonne : le profil de réactif en solution ne change pas (il a atteint un état stationnaire et il y reste), et la précipitation continue. Elle continue de façon de plus en plus lente en $x = 0$, du fait de la réduction de surface spécifique, elle continue aussi vers l'intérieur de la colonne, d'où un profil en "S" qui commence à se dessiner.

C'est la non-prise en compte de l'effet du gradient de porosité sur le transport qui est responsable de cette aberration. Il devrait freiner l'entrée du réactif dans la colonne, en compensant le laplacien de concentration.

4.3.4 Résolution numérique avec le couplage complet avec la variation de porosité

La solution analytique développée ci-dessus est intéressante. Elle permettra de valider l'approche numérique des chapitres 5 et 7. Elle reste malgré tout assez limitée. Les hypothèses utilisées pour le calcul restreignent beaucoup la souplesse sur les conditions aux limites ou la condition initiale, ainsi que sur les lois de surface spécifique et de coefficient de diffusion. En outre, l'hypothèse sur le terme croisé 4.5 a montré ses limites dans les situations de colmatage important, qui sont justement celles auxquelles ce document s'intéresse.

Pour toutes ces raisons, une étude numérique a été menée en complément de l'étude analytique. Une première résolution a ainsi été effectuée avec un code développé spécialement pour la résolution du système d'équations 4.1 (Lagneau, 1998). Cette étude a permis d'affiner la compréhension des séquences lors du colmatage du milieu poreux.

À ce stade de l'étude, un second code est apparu, également très simple, qui permettait de résoudre l'équation 4.1. Il s'agit du code PhysicoStoc. Ce code a été développé au CEA (Cranga, 1996 et 1997) pour l'étude de divers modèles génériques, simplifiés, de physicochimie

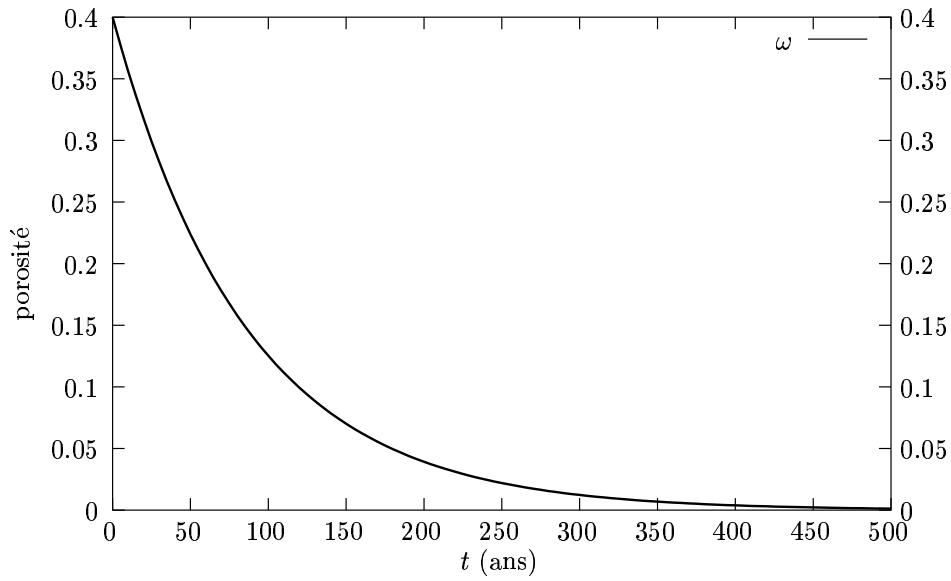


FIG. 4.5 – Évolution de la porosité à l'entrée du système simple couplé transport–chimie–variation de porosité. La porosité à l'entrée peut être calculée sans approximation puisque la concentration en solution y est imposée. La porosité décroît suivant une exponentielle.

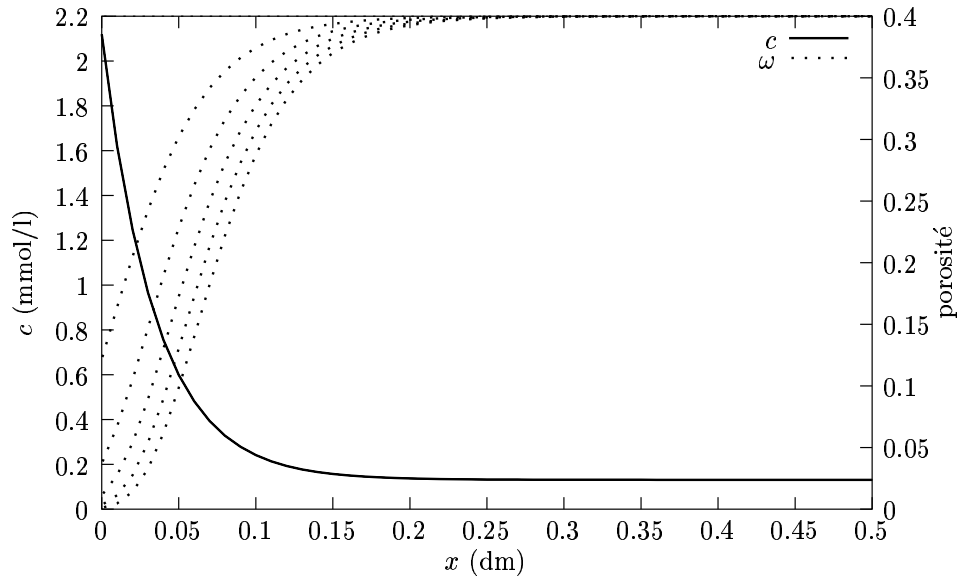


FIG. 4.6 – Profils de concentration en solution (en mmol/l) et de porosité dans le cas simple couplé transport–chimie–variation de porosité. La concentration atteint très rapidement (<1 ans) un profil stationnaire. La porosité est représentée de 0 à 500 ans par pas de 100 ans.

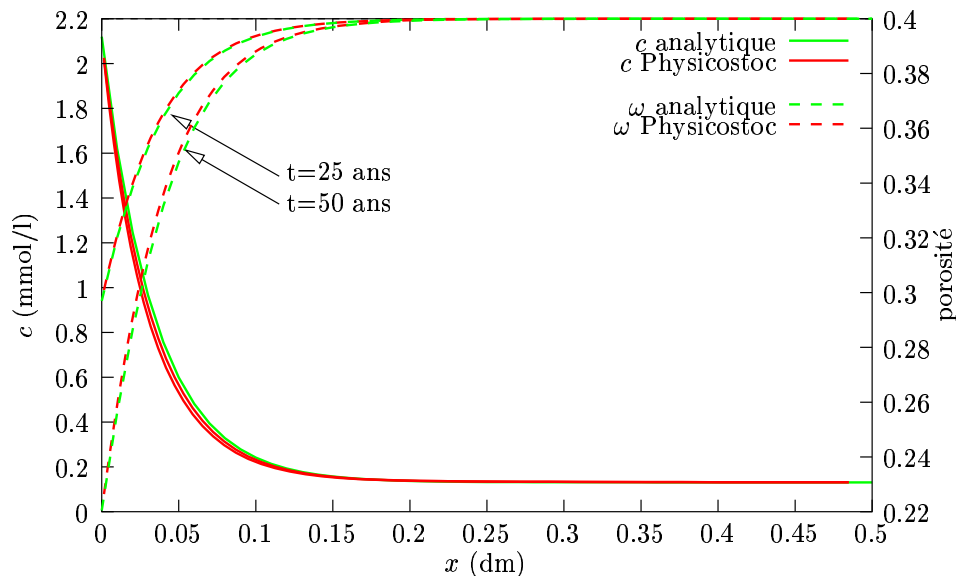


FIG. 4.7 – Comparaison de la solution analytique et de la solution numérique PhysicoStoc pour l'application numérique 4.2 et pour les petites valeurs de temps ($t=25$ et 50 ans). Les deux solutions sont parfaitement superposées, aussi bien pour les profils de concentration en solution que pour les profils de porosité.

dans la barrière ouvragée : transport diffusif uniquement, chimie simple à un élément avec cinétique de réaction, variation de porosité avec la concentration de minéral, variation du coefficient de transport et de la surface spécifique avec la porosité. Il a été validé sur les cas simples proposés dans ce chapitre (Lagneau et Castelier, 1998).

Les résultats obtenus avec PhysicoStoc ont été comparés avec ceux obtenus analytiquement. La seule différence entre les deux études est l'introduction d'une porosité seuil dans la loi de coefficient de diffusion de manière à éviter des problèmes numériques :

$$D(\omega) = D_0(\omega - \omega_s).$$

À l'entrée de la colonne, les résultats obtenus par Physicostoc et ceux obtenus analytiquement, avec les hypothèses simplificatrices de la partie 4.3.3, sont superposables. En effet, à l'origine, le transport n'intervient pas, les équations résolues dans les deux cas sont strictement identiques.

Les profils obtenus pour les premiers instants de calculs sont superposables avec ceux obtenus par la résolution analytique (courbe 4.7) : tant que le gradient de porosité n'est pas trop important, l'hypothèse simplificatrice sur l'équation de transport reste valable.

La précipitation continue, plus forte à l'origine que vers l'intérieur de la colonne. Le gradient de porosité devient de plus en plus important. Le terme croisé du laplacien du transport (équation 4.5) n'est alors plus négligeable. Il limite l'apport de réactif vers l'intérieur de la colonne. Le profil de concentration quitte l'ex-“état stationnaire”. En conséquence, le profil de sursaturation change, et le solide précipite moins vite vers l'intérieur de la colonne. Le profil de

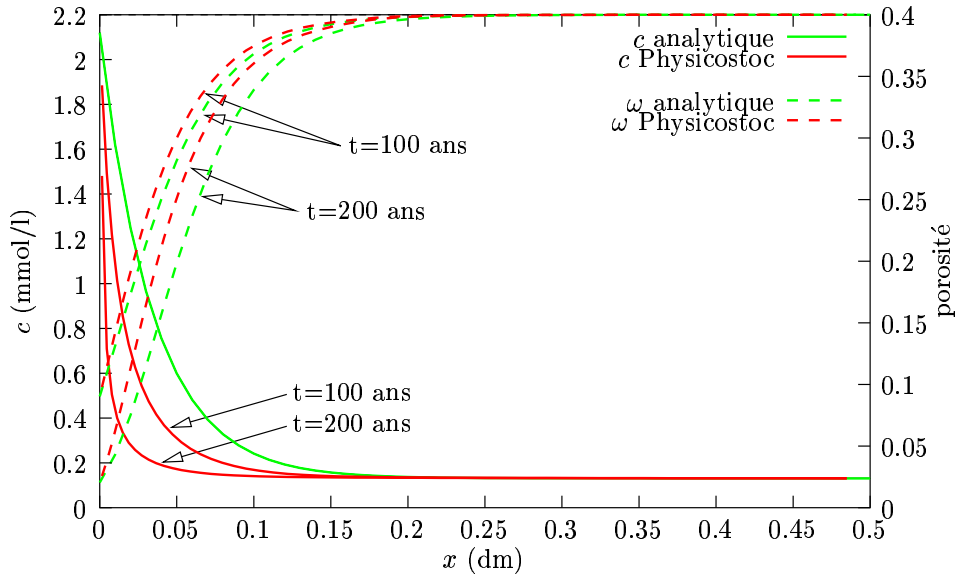


FIG. 4.8 – Suite de l'application numérique 4.2, pour 100 et 200 ans. La solution analytique est donnée à titre indicatif, bien qu'elle ne soit plus applicable à ce degré d'avancement du calcul (gradient de porosité important). L'entrée du réactif commence à être limitée par la formation du gradient de porosité ; la précipitation du solide est ralentie, faute de réactif, vers l'intérieur de la colonne.

porosité devient alors plus raide que ce que prédit le calcul analytique approximé (courbe 4.8).

Pour finir, lorsque le colmatage est atteint, le réactif ne peut plus entrer dans la colonne. La sursaturation dans la colonne est vite résorbée, par transport (diffusion par la condition imposée à l'aval) et surtout par précipitation (là où la solution est encore sursaturée dans la colonne). Ensuite, le système n'évolue plus, il a atteint un état stationnaire (courbe 4.9) :

$$\begin{cases} c(0, t) = c_0, & \omega(0, t) = 0, \\ \forall x \in]0 : L] & c(x, t) = K, & \frac{\partial \omega}{\partial t} = 0. \end{cases}$$

La différence avec la solution analytique devient flagrante : les hypothèses page 4.3.3 sur le terme de transport ne permettent pas de bloquer l'entrée du réactif lorsque la porosité à l'origine tend vers zéro et du solide se forme vers l'intérieur de la colonne. Il apparaît alors un front de porosité, dû uniquement à l'artéfact de calcul, qui se propage vers l'aval.

4.3.5 Résolution numérique avec lessivage de la colonne

Pour perfectionner encore un peu le modèle, les conditions aux limites ont été modifiées : à gauche, une sursaturation en A_{aq} est toujours imposée, mais à droite, une condition de concentration nulle est imposée. Ainsi, le système va-t-il se vider au fur et à mesure que la matière est apportée, une partie restant piégée sous forme solide.

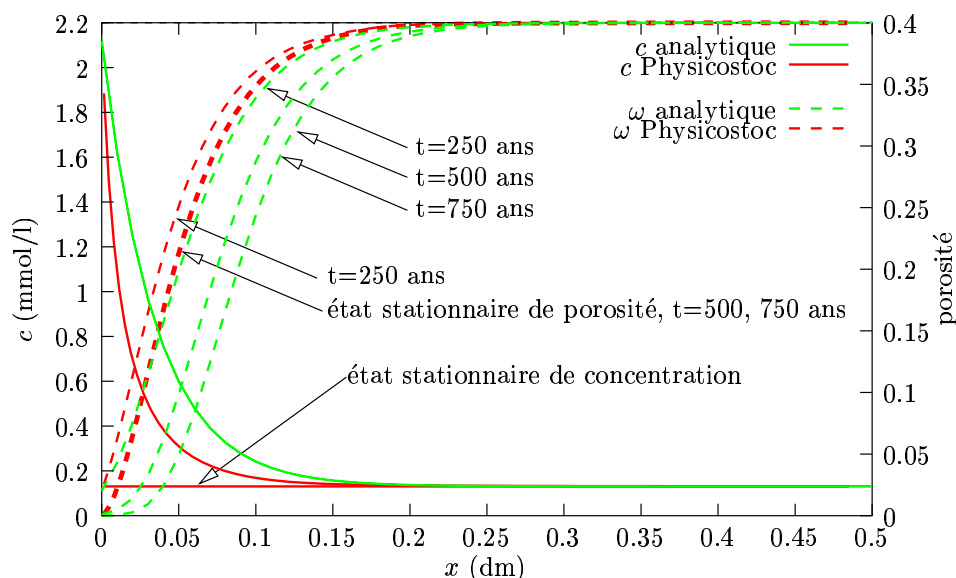


FIG. 4.9 – Suite de l’application numérique 4.2, pour 250, 500 et 750 ans. Les profils de concentration et de porosité à 500 et 750 ans sont confondus dans la résolution PhysicoStoc, pour laquelle l’état stationnaire a été atteint. La solution analytique continue à former du solide, puisque l’entrée de réactif n’est pas bloquée.

Le système évolue de manière sensiblement semblable pour les premiers instants (*cf.* figure 4.10). Cependant, dans ce cas, une partie de la colonne est sous-saturée. Dans la partie sursaturée, à l’entrée, du solide précipite, dans la partie sous-saturée, à l’aval, le réactif est seulement transporté. Lorsque l’apport de réactif par l’amont diminue, avec la mise en place du gradient de porosité, la limite de la partie sous-saturée se déplace vers l’amont (voir la courbe d’indice de saturation, IS en figure 4.10), et le solide précipité se redissout.

L’évolution du système peut se résumer ainsi :

1. intrusion de la solution sursaturée dans la colonne, mise en place d’un profil de saturation, sursaturé à l’entrée, non-saturé en sortie,
2. précipitation de solide dans la partie saturée,
3. baisse de la porosité à l’entrée,
4. avancée d’un front de porosité,
5. limitation de l’apport de réactif,
6. déplacement du profil de saturation,
7. redissolution des minéraux précipités,
8. recul du front de porosité.

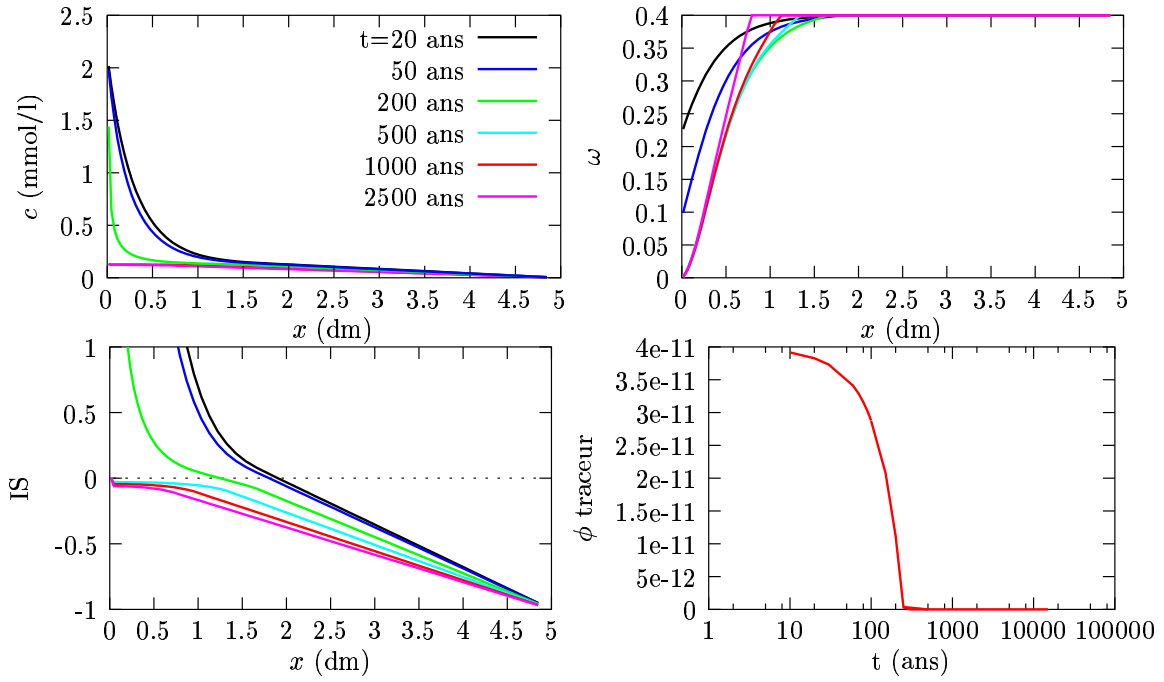


FIG. 4.10 – Système 4.1 avec lessivage. Les paramètres sont les mêmes que pour 4.2, mais avec une concentration nulle imposée en $x = 5$. Les courbes présentées sont les profils de concentration du réactif, de son indice de saturation (IS) et de porosité ainsi que l'évolution du flux de traceur en sortie de colonne.

Les profils montrent la progression d'une sursaturation dans la colonne, associée à la précipitation de solide et à la baisse de porosité. Lorsque les apports de réactifs sont limités, la partie sous-saturée progresse vers l'amont ; les solides se redissolvent.

Le flux de traceur met bien en évidence l'arrêt de l'alimentation par l'amont lorsque se crée le gradient de porosité.

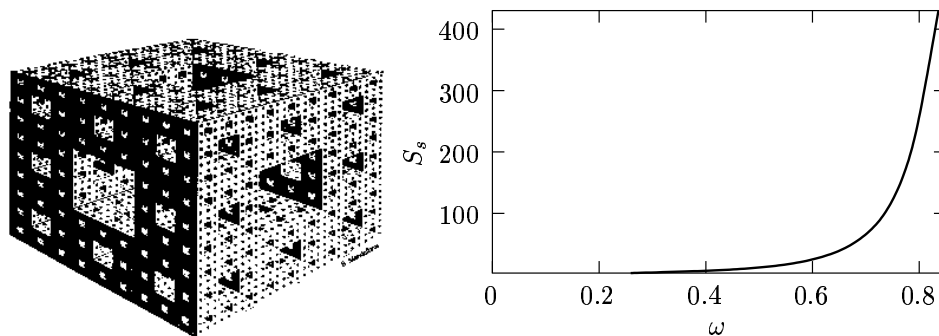


FIG. 4.11 – Une éponge de Menger (de Mandelbrot, 1984). La relation porosité–surface spécifique pendant le colmatage d’un milieu poreux de Menger peut être aisément calculée (*cf.* annexe A.3). Les pores les plus fins sont bouchés, puis les pores de taille immédiatement supérieure, et ainsi de suite. La convexité des courbes est la même que celle des fonctions puissance pour $\gamma > 1$.

4.4 Influence des lois de porosité

4.4.1 Influence de la loi de surface spécifique

Dans la résolution numérique du problème, plusieurs lois de surface spécifique ont été utilisées pour tester la sensibilité de la solution à ce paramètre qui contrôle la vitesse des réactions. La surface spécifique est exprimée, en fonction de la porosité, par :

$$S_s(\omega) = S_{s_0} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^\gamma.$$

En modifiant l’exposant γ , la sensibilité de la surface spécifique à la porosité est modifiée.

Il a été démontré (partie 3.3.2) que pour des assemblages de capillaires, la loi de surface spécifique s’exprimait à l’aide de $\gamma = 0,5$ (au moins en terme d’équivalent). L’approche retenue par Lichtner (1992) fait appel à un exposant $\gamma = 2/3$. Les exposants $\gamma \geq 1$ ne sont pas compatibles avec des modèles de recouvrement uniforme de la porosité par le précipité. Cependant, les cas $\gamma > 1$ ne sont pas irréalistes.

Par exemple, si la précipitation se produit d’abord dans les pores les plus petits, avant d’affecter les pores de taille supérieure, la variation de surface spécifique est très grande pour les fortes porosités, et très faible pour les faibles porosités, ce qui la rapproche des courbes à $\gamma > 1$. Cet effet peut être illustré par le colmatage d’une éponge de Menger. En imaginant un processus qui bouche les pores par ordre croissant de taille, la relation porosité–surface spécifique est obtenue par leurs valeurs aux différents ordres de la construction du fractale (*cf.* dessin et courbe 4.11) ; la courbe obtenue tourne sa convexité vers les grandes valeurs de S_s , comme les courbes puissance avec $\gamma > 1$.

Les calculs proposés utilisent ainsi les exposants $\gamma = 0,5, 1$ et 2 pour le problème avec lessivage de la partie 4.3.5. Les conditions initiales sont les mêmes (en particulier, $S_s(\omega_0) = S_{s_0}$, $\forall \gamma$), seules la loi de surface spécifique différencie les cas.

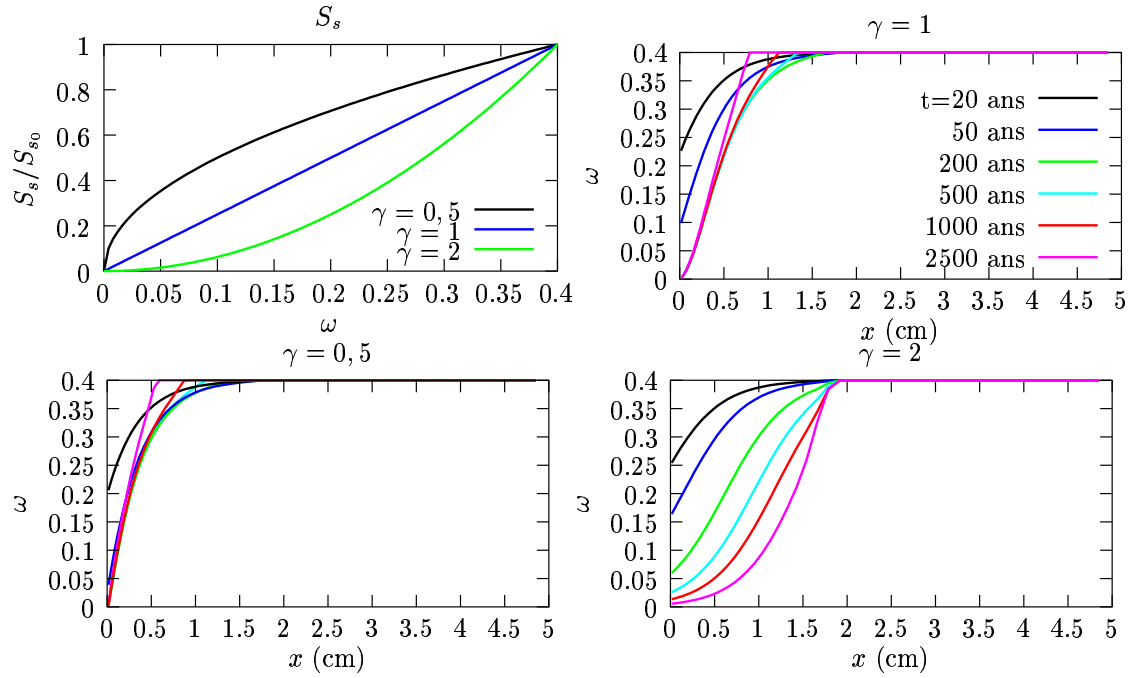


FIG. 4.12 – Étude de la sensibilité de la solution du problème de lessivage à la loi de surface spécifique. La première courbe montre les différentes lois de surface spécifique, les trois suivantes, les profils de porosité obtenus avec ces lois.

L'évolution initiale du système est la même : tant que la porosité initiale n'a pas trop varié, les conditions sont sensiblement identiques dans les trois cas. Les variations de porosité font alors évoluer différemment les systèmes. Pour $\gamma = 0, 5$, la baisse de porosité est répercutée par une baisse moins importante de surface spécifique que pour $\gamma = 1$; la précipitation se poursuit donc à un rythme plus élevé. À l'inverse, la surface spécifique chute très vite dans le cas $\gamma = 2$, aussi la cinétique de précipitation devient-elle rapidement très lente, surtout à l'origine où la baisse de porosité est la plus forte.

Ceci se retrouve sur l'évolution des profils de porosité (*cf.* figure 4.12). La porosité baisse très rapidement pour $\gamma = 0, 5$. Le gradient de porosité à l'origine est raide et le blocage de l'apport de réactif se produit tôt. La redissolution est également rapide, vers l'aval ; peu de solide a précipité, aussi la porosité n'est-elle pas beaucoup modifiée, et le transport peu ralenti.

Pour $\gamma = 2$ par contre, les réactions de précipitation sont fortement ralenties à tel point que pour $t = 2500$ ans, le colmatage à l'origine n'est pas complet. Lorsque la porosité à l'origine diminue, la vitesse de précipitation ralentit, ce qui empêche la mise en place d'un fort gradient de porosité. Bien plus, puisque le gradient à l'origine reste faible, il n'y a pas de blocage de l'apport de réactif, et celui-ci devient plus accessible vers l'aval de la colonne, limitant plus encore la formation du gradient de porosité. Celui ne devient fort qu'à proximité de l'endroit où la solution passe d'un état sursaturé à un état sous-saturé. En conséquence, le blocage de

l'apport d'éléments en solution se fait, non pas à l'entrée, mais plus en aval dans la colonne.

Ceci aura également un effet sur la redissolution du solide. Lorsque le blocage sera effectif (non pas par la baisse de porosité, mais par la création d'un très fort gradient de porosité), le lessivage par l'aval va éroder les solides précipités dans la première phase. Or, les solides les plus proches de la sortie sont justement protégés par la barrière de gradient de porosité. Aussi la redissolution par l'aval sera-t-elle très fortement ralentie.

4.4.2 Influence de la loi de coefficient de diffusion

L'effet de la loi de coefficient de diffusion a également été étudié. La loi retenue est la suivante :

$$D(\omega) = \omega D_e(\omega) = \left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c} \right)^\alpha d_0.$$

Dans le premier calcul de lessivage présenté, l'exposant α valait 1, pour des raisons techniques (possibilité de solution analytique approchée) et physiques ($\alpha = 1$ pour une tortuosité constante). D'après la loi d'Archie, cet exposant est compris en général entre 1,3 et 2 (cf. partie 2.3).

Cependant, certaines situations peuvent mener à des dépendances plus fortes du coefficient de diffusion à la quantité de solide précipité (et donc à la porosité). En effet, si le solide précipite préférentiellement à l'endroit où les pores sont les plus étroits, une petite quantité de précipité peut avoir un très grand effet sur le coefficient de diffusion.

Deux exposants ont ainsi été testés, en plus du cas de référence à tortuosité constante : $\alpha = 1,5$, au sein de la fourchette habituelle de la loi d'Archie, et $\alpha = 6$, pour un fort effet de la précipitation sur les propriétés de percolation du milieu. Pour la loi de surface spécifique, l'exposant $\gamma = 1$ a été retenu pour permettre la comparaison avec le cas de référence de la partie 4.3.5.

L'effet de la loi de coefficient de diffusion peut s'observer sur l'évolution des profils de porosité obtenus (cf. figure 4.13). La vitesse de précipitation à l'origine reste inchangée. En effet, celle-ci ne dépend pas du transport, puisque la sursaturation à l'origine est imposée par la condition à la limite.

Ce qui limite l'entrée dans le système n'est plus le gradient de porosité, mais le gradient de coefficient de diffusion :

$$dD/dx = \alpha \omega^{\alpha-1} \partial\omega/\partial x.$$

Lorsque α augmente, le coefficient de diffusion diminue plus vite avec la porosité, le réactif pénètre moins facilement vers l'intérieur de la colonne. Lorsque l'exposant α augmente, il limite plus rapidement l'entrée du réactif, ce qui réduit la profondeur sur laquelle peut précipiter le solide. De plus, l'érosion du solide par l'aval est accélérée, puisque l'entrée peut moins compenser les pertes de réactif par lessivage. Ceci s'observe très nettement sur le profil obtenu pour $\alpha = 6$, pour lequel l'épaisseur de milieu à faible porosité est réduite à l'extrême à $t = 2500$ ans.

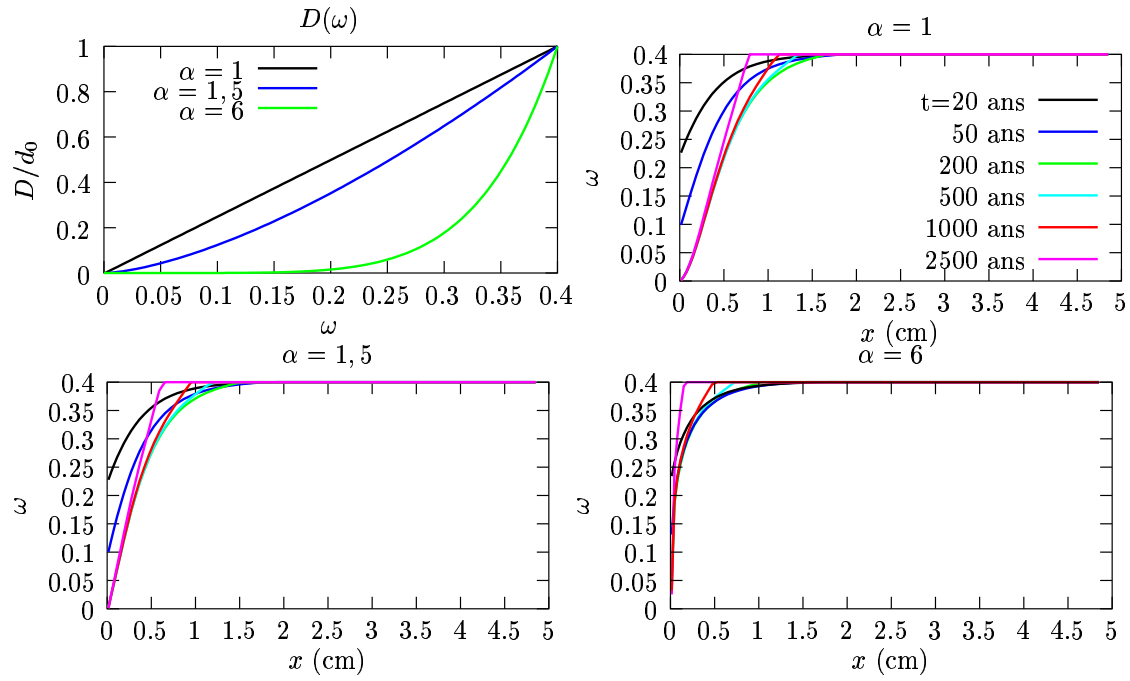


FIG. 4.13 – Étude de la sensibilité de la solution du problème de lessivage à la loi de coefficient de diffusion. La première courbe montre les différentes lois de surface spécifique, les trois suivantes, les profils de porosité obtenus avec ces lois. $\alpha = 1$ représente un milieu à tortuosité constante, $\alpha = 6$ est au contraire un milieu dans lequel une petite quantité de solide précipité peut réduire très fortement le transport (entrées de pores bouchées, ...).

4.5 Discussion

Au cours de ce chapitre, en prenant pour “prétexte” un problème (relativement) simple de couplage chimie-transport-variation de porosité, ont été décrites plusieurs approches, plus ou moins précises, de la résolution du problème.

La première, qui suppose que la porosité ne varie pas (partie 4.3.2), est celle qui est la plus couramment utilisée dans les codes couplés chimie-transport actuels. Elle donne des résultats corrects, pourvu que la porosité ne varie pas trop.

La seconde (partie 4.3.3) prend en compte explicitement la variation de porosité au niveau du couplage entre la chimie et la porosité et les effets de la porosité sur la structure du milieu poreux (surface spécifique et coefficient de diffusion). Cependant, elle néglige l’effet du couplage de la variation de porosité avec le transport. Le calcul reste exact tant que ne se développent pas de trop forts gradients de porosité (de coefficient de diffusion plus exactement).

Enfin, la dernière (partie 4.3.4), numérique uniquement, prend en compte l’ensemble des couplages.

L’importance de la prise en compte de l’ensemble des couplages est illustrée par le fait que seule cette dernière méthode prédit l’arrêt de l’alimentation du système lorsque se développe un fort gradient de porosité. Elle est ainsi la seule à calculer correctement l’évolution du système y compris après le colmatage. Cet effet est particulièrement mis en valeur par l’évolution des flux de traceurs en sortie de colonne : avec les deux premières méthodes, le flux atteint rapidement un palier duquel il ne bouge plus. Avec la méthode complètement couplée, le flux de traceur atteint aussi un palier, puis baisse, jusqu’à s’annuler, avec le colmatage.

Dans le cas béton–argile présenté en introduction, l’étude n’a pas pris en compte une telle rétroaction. Lorsque la porosité baisse, comme dans la première résolution 4.3.2, il n’y a pas de contrôle de l’apport de réactif par la chute de porosité. La porosité continue à décroître, devient même “négative” sans qu’il y ait arrêt de la réaction. Par ailleurs, en situation de colmatage, les concentrations de solides (en moles par litre de solution) sont sous-estimées.

L’étude de sensibilité effectuée sur les lois de surface spécifique et de coefficient de diffusion est, elle aussi, instructive. Seules des lois puissance ont été étudiées, mais cela donne déjà un bon aperçu du comportement des systèmes. En effet, d’une part, il est souvent possible de trouver des équivalents puissance des lois supposées, d’autre part, ce qui est important, c’est que la porosité ait une influence grande ou petite, à grande ou faible porosité, sur ces coefficients.

Pour le coefficient de diffusion, le système évolue de manière identique, quelle que soit la puissance utilisée. Cependant, lorsque le coefficient dépend très fortement de la porosité, l’épaisseur de la partie colmatée (“bouchon”) diminue et sa redissolution est accélérée. Cette configuration est mauvaise d’un point de vue sûreté : bien que le colmatage limite les flux en sortie du système, l’intégrité du bouchon ne peut être maintenue longtemps.

Pour la loi de surface spécifique, si l’exposant est petit ($\lesssim 1$) la réduction de porosité aboutit à un colmatage rapide de la porosité avec formation d’un bouchon (gradient de D) à l’entrée. Ce bouchon est ensuite érodé par l’aval. Cette situation correspond aux modèles de précipitation uniforme de porosité sur des capillaires, des sphères, ..., couramment utilisés. Lorsque l’exposant est plus grand, le colmatage à l’origine est beaucoup plus lent, mais il se crée un bouchon plus épais et, qui plus est, qui résiste mieux à l’érosion : la barrière de gradient

de D est en aval de la partie colmatée. Cette dernière configuration est donc meilleure, du point de vue de la sûreté, puisqu'elle crée un bouchon plus important et plus résistant.

Il convient tout de même de nuancer ces propos. Il est tout à fait envisageable, et même probable, que les lois de surface spécifique et de coefficient de diffusion ne soient pas les mêmes au cours du colmatage qu'au cours du décolmatage. Cette étude permet tout de même de préciser un certain nombre de comportements qui pourront être affinés par la suite.

Chapitre 5

Introduction de la porosité variable dans Hytec

5.1	Présentation du code couplé chimie–transport Hytec	89
5.2	Le couplage transport–chimie dans Hytec	90
5.3	État des lieux, avant cette étude	91
5.4	Introduction de la notion de porosité dans Hytec	91
5.5	Correction des concentrations avec la porosité	93
5.5.1	Confrontation aux solutions analytiques : précipitation pure	93
5.5.2	Confrontation aux solutions analytiques : transport réactif	95
5.6	Correction de la loi de transport	96
5.6.1	Loi de coefficient de diffusion	96
5.6.2	Confrontation à la solution Physicostoc	97
5.6.3	Transport convectif	98
5.7	Discussion	98

Les développements théoriques présentés ci-dessus ont permis d’approfondir la connaissance des phénomènes en cause dans un couplage complet transport–chimie–variation de la porosité. Cette étude s’est alors portée sur l’implantation de la variation de la porosité dans un code couplé chimie–transport déjà existant : Hytec.

Après une brève présentation du code, les différentes approches tentées pour aboutir à un schéma satisfaisant seront détaillées dans ce chapitre. Les cas simples traités au chapitre 4 ont alors permis de valider l’approche Hytec.

5.1 Présentation du code couplé chimie–transport Hytec

Hytec est un modèle hydrogéologique de transport couplé à la chimie. Il est basé sur l’utilisation d’un module de résolution de la chimie (CHESS) couplé à un moteur de transport. Ce code a été développé au Centre d’Informatique géologique de l’École des Mines de Paris par van der Lee (1997).

5.2 Le couplage transport–chimie dans Hytec

Hytec est constitué de deux parties. Une partie transport et une partie résolution des équations de la chimie.

La résolution des équations de la chimie repose sur le code de calcul de spéciation chimique CHESS (actuellement version 2.5, van der Lee, 1998, van der Lee et De Windt, 2000). Il est capable de traiter des problèmes (sans transport) à l'équilibre ou cinétiques. Ce module est très robuste et largement validé.

Le transport de la fraction mobile est réalisé par un opérateur de transport. Le module interne de transport repose sur une discrétisation en différences finies d'un espace à une dimension; de proches développements laissent entrevoir un module de transport interne, en deux dimensions, en différences finies également (De Windt et van der Lee, 1999).

La version 3.0 de Hytec propose également un couplage avec un code de transport externe : un module de transport, quelconque, peut être raccordé au code. Hytec pilote alors les relations entre le module de chimie et le module de transport; chacun calcule de son côté et ne communique avec l'autre que par l'intermédiaire de Hytec. Des couplages avec Métis (École des Mines de Paris, Goblet, 1981, 1989) et Subief (EdF) sont actuellement maintenus. Le couplage avec Métis a fait l'objet de vérifications intensives par De Windt et van der Lee (2000).

Ce choix offre une grande souplesse d'utilisation au niveau du code de transport. En effet, les parties transport et chimie du modèle sont indépendantes et peuvent évoluer librement de leur côté : seule l'interface entre les deux modules doit être (éventuellement) adaptée, d'où un gain de temps et la possibilité offerte de distribuer les développements de chaque partie.

Pour le problème étudié dans ce document, le choix de ce couplage génère des difficultés : en effet, le module de chimie CHESS ignore le concept de porosité (il ne sait raisonner que sur des solutions). Des artifices doivent donc être introduits pour permettre la prise en compte d'une porosité variable.

Pour une plus grande lisibilité du document, les propos suivants sont illustrés par les équations obtenues dans le cadre du système simple à une composante déjà étudié au chapitre 4. Encore une fois, les transposer à des systèmes plus complexes, multicomposants, ne pose pas de difficultés majeures (du moins conceptuellement), mais alourdit considérablement les notations.

A partir de la version initiale de Hytec, qui ne prenait pas en compte la variation de la porosité avec la chimie, les équations ont été progressivement modifiées pour aboutir au système final.

5.3 État des lieux, avant cette étude

Le travail a commencé sur une version de Hytec sans couplage avec la variation de porosité. Les équations résolues étaient alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - U \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial t} \\ \frac{\partial p}{\partial t} = k S_p (c - K). \end{cases}$$

Une “porosité du pauvre” pouvait tout de même être estimée à partir du bilan de volume des N_m minéraux dans chaque maille :

$$\omega = 1 - \omega_0 \sum_{j=1}^{N_m} \frac{p_j}{\rho_j}, \quad (5.1)$$

où ρ_j est la densité du minéral j : $\rho_j = 1/V_{m_j}$. La concentration des minéraux étant exprimée en moles par litre de solution, basée sur le volume de solution à l’instant initial, c’est bien la porosité initiale qu’il convient d’utiliser dans la formule 5.1.

Cette façon de calculer la porosité est très approximative. Tout d’abord, rien n’empêche la porosité de devenir négative : si une grande quantité de minéral précipite en un point, la somme des volumes peut devenir supérieure à 1. Ensuite, la porosité a un effet sur la concentration des minéraux, exprimée en moles par litre de solution : pour un minéral inerte par exemple, une mole dans un litre de milieu de porosité 50 % aura pour concentration 2 mol/l ; si la porosité passe à 10 %, par précipitation d’autres minéraux, la concentration du minéral inerte passe à 10 mol/l.

Le travail a alors consisté à coupler la variation de porosité au coeur des processus de calcul de la chimie et du transport. Ces développements ont été réalisés à l’École des Mines de Paris, en collaboration étroite avec Jan van der Lee, qui s’est chargé de la programmation de ces adaptations.

5.4 Introduction de la notion de porosité dans Hytec

Pour introduire la notion de porosité dans Hytec est utilisée la fraction de volume minéral :

$$f = \sum_{j=1}^{N_m} \frac{p_j}{\rho_j}$$

exprimée en litre de solides par litre de solution. Une autre fraction volumique peut être utilisée, exprimée en litres par litre de milieu poreux :

$$F = \sum_{j=1}^{N_m} \frac{P_j}{\rho_j} = \omega f.$$

La porosité est alors

$$\begin{aligned}\omega &= 1 - F \\ &= \frac{1}{1 + f}.\end{aligned}\tag{5.2}$$

Chess ne connaît pas la notion de porosité, par contre, il est capable de retourner la fraction volumique de solides. Grâce à elle, il devient possible de calculer la variation de porosité :

$$d\omega = -\frac{1}{(1 + f)^2}df\tag{5.3}$$

$$= -\frac{\omega}{1 + f}df\tag{5.4}$$

$$= -\omega^2 df.\tag{5.5}$$

Il est en effet plus confortable d'utiliser les variations de porosité que de calculer explicitement la porosité à chaque pas de temps.

À partir de la porosité ainsi calculée, il a été possible d'essayer de corriger la valeur des concentrations de minéraux en raison du changement de porosité. Pour un minéral inerte,

$$dP = 0, \text{ c'est à dire } \frac{d\omega}{\omega} = -\frac{dp}{p}.$$

Le principe de la correction a donc consisté à modifier la concentration de tous les minéraux, après calcul de la porosité, dans le rapport inverse de la porosité.

Ceci revient à découpler la chimie de la variation de porosité. Traduite pour le système pris en référence, cela revient à calculer :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - U \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial t} \\ \frac{\partial p}{\partial t} = k S_p \left(\frac{c}{K} - 1 \right) \end{cases}$$

pour obtenir c et une quantité intermédiaire de précipité $\bar{p}$. C'est la partie Chess du calcul. Ensuite, la porosité est calculée, et les concentrations de minéraux sont ajustées :

$$\begin{cases} d\omega = -\frac{\omega}{1 + f}df \\ d\omega(c + p) = 0. \end{cases}$$

Les modifications ainsi apportées ont permis d'améliorer les résultats de calcul Hytec dans les cas analytiques exposés au chapitre 4. Cependant, ils ne donnent pas entière satisfaction. En effet, le schéma numérique adopté n'est pas consistant avec le problème posé.

En outre, les essais réalisés dans cette configuration ont montré que l'utilisation de la seconde expression de la variation de porosité avec la fraction volumique de solide (équation 5.4) donne de meilleurs résultats que les deux autres (équations 5.3 et 5.5). Il est possible que dans 5.4 les erreurs se répartissent entre ω et f , alors qu'elles s'amplifient au contraire dans 5.3 et 5.5.

Ce comportement a été confirmé par la résolution directe du problème de la précipitation pure. Le schéma a été appliqué, avec une résolution analytique entre chaque pas de temps. Les solutions obtenues dépendent de l'expression de la variation de la porosité (équations 5.3, 5.4, 5.5) et suivent la même tendance que les solutions Hytec obtenues. Il existe alors un décalage systématique avec la solution analytique.

L'étape suivante a permis de résoudre ces problèmes.

5.5 Correction des concentrations avec la porosité

Le schéma numérique retenu est le suivant :

1. Chess résout :

$$\begin{cases} \frac{dp}{dt} &= kS_0(c - K) \\ d(c + p) &= 0. \end{cases}$$

Cette résolution fournit les concentrations intermédiaires $\bar{c}$ et $\bar{p}$.

2. Hytec résout :

$$\begin{cases} \bar{p} - p &= \frac{p}{1+f}(\bar{f} - f) \\ (\bar{p} + \bar{c}) - (p + c) &= \frac{p+c}{1+f}(\bar{f} - f). \end{cases}$$

3. Hytec itère alors entre la chimie et l'équation 2, jusqu'à ce que $\bar{c}$ et $\bar{p}$ convergent. Les concentrations limites obtenues sont celles recherchées. La variation de porosité est alors obtenue par la formule 5.4.
4. Il ne reste plus qu'à itérer avec le couplage sur le transport pour terminer de résoudre le problème.

Le schéma ainsi défini est consistant avec l'équation 4.1 (*cf.* annexe C pour une discrétisation de l'équation et la vérification de la consistance du schéma). Le prix à payer est un plus grand nombre d'itérations, puisqu'en plus des itérations du couplage entre la chimie et le transport, il faut désormais itérer au sein de la chimie pour obtenir convergence sur la composition de minéraux et la variation de porosité. Heureusement, le surcoût de calcul n'est pas gigantesque, de l'ordre de 20 % sur le temps de calcul. En effet, la porosité varie en général lentement, ce qui déstabilise peu la chimie.

Il reste à corriger l'équation de transport (terme croisé de l'équation 4.5) pour prendre en compte les gradients de porosité et boucler le problème.

5.5.1 Confrontation aux solutions analytiques : précipitation pure

Les solutions analytiques développées au chapitre 4 sont utilisées ici pour vérifier le comportement de Hytec en présence de situations colmatantes.

Le problème a été posé à la partie 4.2. Il s'agit de la relaxation d'un système initialement sursaturé en élément A_{aq} et qui précipite du minéral A_s pour retrouver l'équilibre.

La figure 5.1 montre la comparaison entre la solution analytique et le résultat d'une simulation avec Hytec. Les paramètres utilisés, avec les notations de la partie 4.2, sont indiqués au

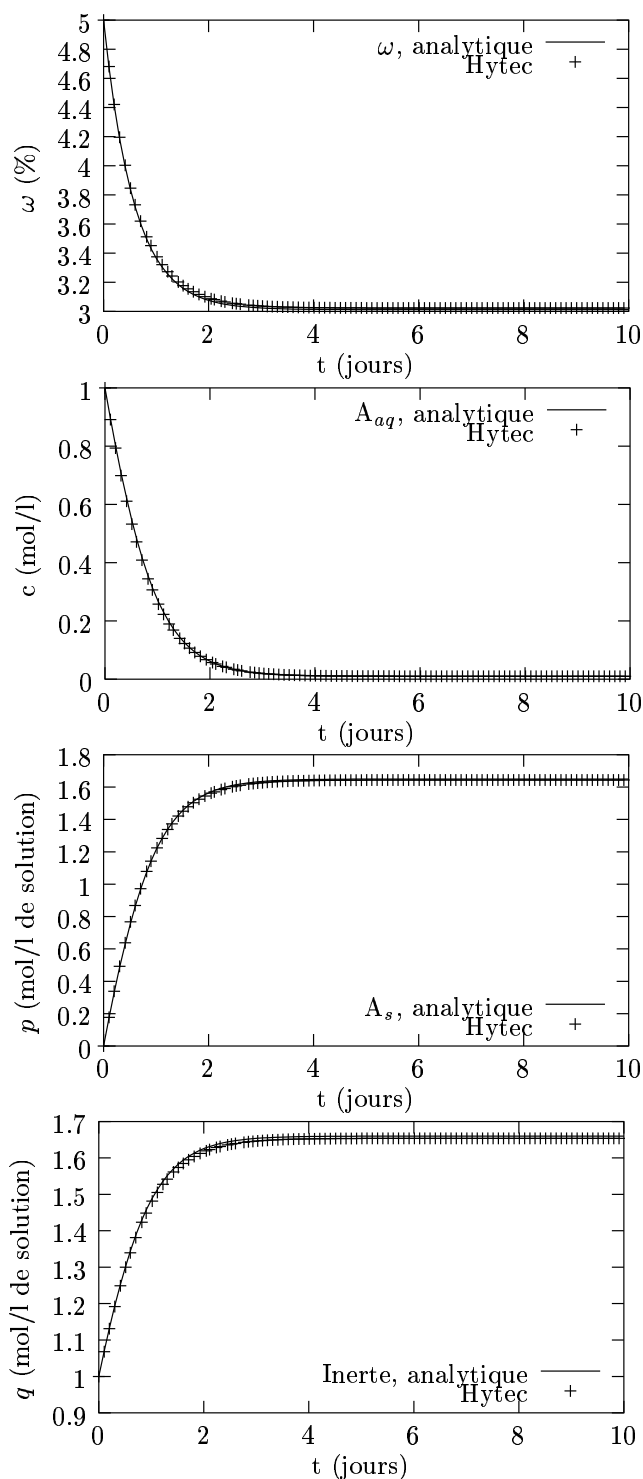


FIG. 5.1 – Comparaison des résultats Hytec et de la solution analytique pour la relaxation d'un système sursaturé (*cf.* tableau 5.1). De haut en bas, la porosité, la concentration de l'élément réactif en solution, du minéral réactif et d'un minéral inerte en moles par unité de volume de solution.

TAB. 5.1 – Paramètres de calculs pour la comparaison Hytec–solution analytique en précipitation pure.

c_0	=	1 mol/l	p_0	=	0
M	=	100 g/mol	ρ	=	250 g/l
ω_0	=	5 %	S_p	=	10^{-4} m ² /m ³

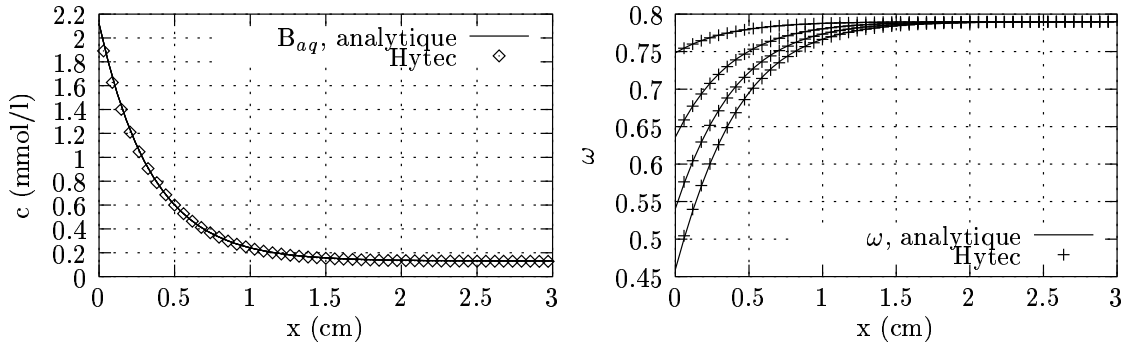


FIG. 5.2 – Comparaison des résultats Hytec et de la solution analytique pour le cas simple transport diffusif couplé à la précipitation (*cf.* tableau 5.2). Les courbes affichées représentent des instantanés aux temps 4,5, 18,2, 31,2 et 45,4 jours.

tableau 5.1

La concordance entre les deux solutions est très bonne. On y observe la baisse de la concentration du réactif alors qu'il est consommé pour réduire la sursaturation. Parallèlement, le minéral associé précipite, diminuant la porosité. Remarquer que la concentration du minéral inerte augmente; en effet, puisque la quantité d'eau diminue, le rapport entre la masse de minéral (qui ne varie pas dans un volume donné de milieu poreux) et la quantité d'eau (dans le même volume de milieu poreux) diminue. Lorsque la concentration du minéral inerte obtenue par Hytec est multipliée par la porosité, la concentration (par unité de volume de milieu poreux donc) obtenue est bien constante.

5.5.2 Confrontation aux solutions analytiques : transport réactif

Le cas simple résolu au chapitre 4 a permis de tester le couplage chimie–transport avec prise en compte de la variation de porosité dans Hytec. À ce stade du développement, Hytec ne prenant pas en compte les gradients de porosité dans le calcul du transport, le problème résolu est donc strictement le même. Les courbes 5.2 montrent un parfait accord entre les résultats analytiques et les résultats calculés par Hytec.

TAB. 5.2 – Paramètres utilisés pour la comparaison Hytec-solution analytique pour le cas simple de transport réactif couplé à la précipitation.

<i>Milieu poreux</i>			
L	=	3 cm	ω_0 = 79 %
D_0	=	10^{-10} m ² /s	S_{s_0} = $1,6 \times 10^4$ m ² /m ³
<i>Chimie</i>			
c_0	=	$1,31 \times 10^{-4}$ mol/l	c_1 = $2,12 \times 10^{-3}$ mol/l
c_2	=	$2,12 \times 10^{-3}$ mol/l	
K	=	$1,31 \times 10^{-4}$ mol/l	k = $5,23 \times 10^{-10}$ m/s
V_m	=	22,7 ml/mol	

5.6 Correction de la loi de transport

En l'absence de problématique colmatage pour le cahier des charges des premières versions de Hytec, la porosité était considérée uniforme, constante, ce qui éliminait tous les termes de gradient et de variation de porosité. L'étape précédente 5.5 ci-dessus corrige l'effet variation en introduisant le terme

$$\frac{\partial \omega c}{\partial t} \text{ au lieu de } \omega \frac{\partial c}{\partial t}.$$

Il restait à corriger l'effet gradient dans les termes de transport :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\omega \tau d_0 \frac{\partial c}{\partial x} \right) \text{ au lieu de } \omega \tau d_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Le terme croisé, négligé jusque là, a un effet non-négligeable, comme cela a été montré au chapitre 4.

L'ajout de lois de variation de la surface spécifique et du coefficient de diffusion ne pose pas de problème majeur du point de vue de la discrétisation du problème.

Par ailleurs, tant que le problème est à débit imposé, dans un milieu à une dimension, le champ de vitesse est défini une fois pour toutes. Ce ne serait plus le cas si la perméabilité était liée à la porosité et que la vitesse n'était pas imposée ; dans ces conditions (charge imposée, 2D, ...), dès que les conditions du problème changent, il devient nécessaire de recalculer le champ de vitesse à chaque variation de la perméabilité.

5.6.1 Loi de coefficient de diffusion

La variation de la tortuosité avec la porosité est très largement décrite à partir de la loi d'Archie (Steeff et Lichtner, 1994, ...). Celle-ci prédit, dans le système de notations choisies dans cette étude :

$$\tau = \frac{1}{F\omega} = \omega^{m-1},$$

avec $1,3 < m < 2$ pour la plupart des milieux étudiés. Ceci permet de relier le coefficient de diffusion à la porosité :

$$\begin{aligned} D_e &= \omega \tau d_0 = \omega^m d_0 \\ D_p &= \frac{D_e}{\omega} = \omega^{m-1} d_0. \end{aligned}$$

Pour donner un peu plus de généralité à cette loi, et pour tenir compte d'effet de seuil aux faibles porosités (voir par exemple l'empilement de sphères au chapitre 3), la loi a été légèrement modifiée, pour rejoindre celle préconisée par Winsauer *et al.* (1952) :

$$\begin{aligned} D_e &= \omega \tau d_0 = (\omega - \omega_c)^m d_0 \\ D_p &= \frac{D_e}{\omega} \approx (\omega - \omega_c)^{m-1} d_0, \end{aligned}$$

où ω_c est un seuil de percolation, une porosité critique en dessous de laquelle le transport diffusif est bloqué.

5.6.2 Confrontation à la solution Physicostoc

À ce stade du développement, Hytec calcule exactement la variation de porosité au cours de l'évolution du système. Il intègre cette variation de porosité pour adapter le coefficient de diffusion effectif, *via* la tortuosité, selon une loi simple du type Archie.

Cette version a été testée face à la résolution du problème simple proposé à la partie 4.3.4. Les résultats de Hytec ont été comparés à ceux de Physicostoc (il n'existe pas de solution analytique complète de ce problème).

Les courbes de porosité, à 250 et 500 ans, calculées par les deux codes sont strictement superposables. De même les profils de concentration de réactif sont strictement superposés à $t=250$ ans. À $t=500$ ans, une différence apparaît entre les deux profils de concentration : alors que pour Physicostoc, la concentration a atteint un plateau stationnaire à $c = K$, le profil de concentration calculé par Hytec fait encore état d'un gradient de concentration.

Cette divergence est due à la différence de loi de coefficient de diffusion utilisée dans les deux codes :

$$\begin{aligned} D_e(\omega) &= (\omega - \omega_c)^n d_0 && \text{pour Physicostoc} \\ D_e(\omega) &= \omega(\omega - \omega_c)^{n-1} d_0 && \text{pour Hytec.} \end{aligned}$$

L'introduction de la variation de coefficient de diffusion dans Hytec s'est faite *via* le terme de tortuosité dans l'expression du coefficient de diffusion de pore. La relative rigidité de cette approche devrait être éliminée dans les versions prochaines du code.

Dans le calcul proposé ici, $n = 1$, aussi Hytec bloque-t-il moins efficacement l'entrée du réactif dans la colonne. En outre, pour des raisons numériques, une loi de coupure a été introduite sur la porosité dans Physicostoc, ce qui renforce cet effet ; une telle loi n'existe pas dans Hytec, qui fait reposer la coupure sur des phénomènes plus physiques (ralentissement des réactions par manque de réactif dans les situations colmatantes).

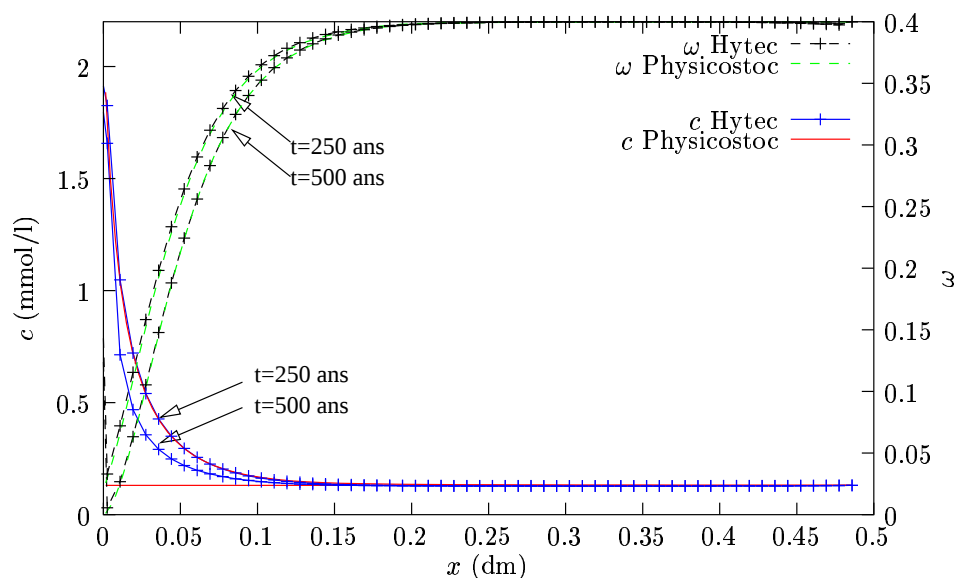


FIG. 5.3 – Confrontation de la solution Physicostoc et de la solution Hytec pour le problème simple proposé au chapitre 4. Le problème chimie–transport est entièrement couplé avec la variation de porosité et son effet sur le transport.

5.6.3 Transport convectif

Les développements futurs de Hytec, et en particulier grâce au couplage avec Métis, prévoient, à court terme, la possibilité d'adapter le champ de vitesse en fonction de la variation de porosité.

5.7 Discussion

Les développements exposés dans ce chapitre ont mis en évidence des difficultés cachées pour l'intégration de la variation de la porosité au sein du couplage transport–chimie. Elles viennent essentiellement de l'approche chimique de l'expression de la composition des solides, dans laquelle est camouflée la porosité.

Ces difficultés peuvent être résolues, moyennant quelques itérations pour faire converger chimie et variation de porosité. Un schéma de résolution est proposé pour résoudre ce problème. Il propose d'adapter la porosité à la concentration des solides dans le milieu, mais aussi, inversement, de modifier la concentration de la phase solide avec l'évolution de la porosité.

Les premiers essais effectués pour coupler porosité et chimie dans Hytec ont montré la nécessité de coupler complètement la variation de porosité avec la chimie et le transport. Un couplage externe de la variation de porosité (sous prétexte qu'elle est lente par rapport aux variations de concentration des solides) mène, selon les cas, à des créations (lorsque la porosité augmente) ou des disparitions (pour le colmatage) importantes de matière.

Cet effet se ressent bien sûr sur l'inventaire des phases minérales, mais aussi sur la position

de fronts de réactions : au niveau d'une interface colmatante par exemple, la porosité diminue ; ne pas coupler la variation de porosité à la chimie conduit à sous-estimer les quantités de solides. Les fronts de réactions avancent alors plus rapidement que pour une résolution couplant complètement la variation de porosité.

Chapitre 6

Étude expérimentale

6.1	Buts	101
6.2	Expérience CoMEDiE-convective	102
6.2.1	Principe de l'expérience convective	102
6.2.2	Mode opératoire	103
6.2.3	Résultats expérimentaux	106
6.2.4	Synthèse sur l'expérience CoMEDiE-convective	123
6.3	Expérience CoMEDiE-diffusive	124
6.3.1	Principe de l'expérience diffusive	124
6.3.2	Mode opératoire	125
6.3.3	Autopsie	126
6.3.4	Synthèse sur l'expérience CoMEDiE-diffusive	137
6.4	Discussion sur les expériences	138

6.1 Buts

Afin de valider l'approche proposée du problème, plusieurs expériences ont été mises à profit. Dans tous les cas, il s'agissait d'observer un système couplé transport–chimie, en présence de fortes variations de porosité.

L'approche expérimentale ne s'est pas focalisée sur des systèmes d'intérêt très appliqués à l'étude de la barrière ouvragée. En effet, ces systèmes sont relativement complexes. Des systèmes beaucoup plus simples ont donc été imaginés, dans le but de tester les hypothèses sur les couplages. Il s'agit des expériences CoMEDiE.

Ensuite, des expériences directement dédiées à l'étude de la barrière ouvragée, ont été mises en place, avec en particulier l'expérience ManEx (Trotignon *et al.*, 1999) pour l'interaction béton–argile. Enfin, des données sur la carbonatation des bétons de Tognazzi (1998) ont également été utilisées pour confronter les codes aux données expérimentales.

Les expériences ont été réalisées au CEA, au LGEM (Laboratoire de Géosciences : Expériences et Modélisation).

TAB. 6.1 – Solubilité des minéraux réactifs dans l'expérience CoMEDiE-convective. Les solubilités sont données à 25 °C, d'après la base de données thermodynamiques Chess Database, version 2.4.

Calcite	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- - \text{H}^+$	$\log K = -1,85$	$V_m = 36,93 \text{ ml/mol}$
Gypse	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\log K = -4,48$	$V_m = 74,68 \text{ ml/mol}$
Smithsonite	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn}^{2+} + \text{HCO}_3^- - \text{H}^+$	$\log K = -0,46$	$V_m = 32,34 \text{ ml/mol}$

6.2 Expérience CoMEDiE-convective

6.2.1 Principe de l'expérience convective

L'expérience CoMEDiE (Colmatage d'une Matrice Enrichie par Diffusion d'Éléments) a été conçue comme une expérience très simple destinée à explorer le couplage transport–chimie en présence de fortes variations de porosité. À l'origine purement diffusive, l'expérience a été étendue à un mode de transport convectif.

Une géométrie monodimensionnelle a été choisie pour faciliter le dépouillement des résultats. En outre, la chimie, très simple, a été sélectionnée, afin d'être complètement maîtrisable dans les simulations.

Le problème posé était donc de soumettre une colonne à une attaque chimique, laquelle devait assurer une importante variation de porosité au milieu. Une première option possible était d'injecter une solution sursaturée, selon le scénario imaginé au chapitre 4. Cependant, expérimentalement, la sursaturation est difficile à imposer, et les quantités de matière apportées nécessairement faibles.

Une seconde option était de dissoudre un minéral primaire et de le remplacer par un minéral secondaire, de volume molaire supérieur. Cette option présente de nombreux avantages : quantités de matière potentiellement importantes, possibilité de jouer sur la composition initiale pour “régler” la porosité finale, processus proche des phénomènes naturels de dissolutions–précipitations.

Il a donc fallu trouver un couple de minéraux adéquats. La dissolution d'une matrice enrichie en calcite par une eau chargée en sulfate a été retenue. Dans ce cas, si la solution d'attaque est suffisamment agressive, la calcite se dissout, et le calcium libéré se combine avec le sulfate pour former du gypse (*cf.* table 6.1). Pour augmenter encore l'effet colmatant, le zinc a été choisi comme cation associé au sulfate : alors que le sulfate de zinc est très soluble, le carbonate de zinc est assez insoluble. Dans ces conditions, en théorie, lorsqu'une mole de calcite se transforme en gypse et carbonate de zinc, 37 ml de minéral initial transforme en 107 ml de minéraux secondaires.

Enfin, afin de régler la concentration initiale de calcite dans la colonne, du sable de Fontainebleau est ajouté à la composition du milieu poreux.

TAB. 6.2 – Composition des différentes solutions utilisées dans l'expérience CoMEDiE-convective. Toutes les solutions sont maintenues en contact avec l'atmosphère.

CoW	eau déminéralisée + excès de calcite, pH = 7,6
CoWI	CoW additionnée d'iodure de potassium
CoZ	solution de sulfate de zinc à 1,25 mol/l, pH = 4,2
CoZI	CoZ additionnée d'iodure de potassium

6.2.2 Mode opératoire

Solutions utilisées

La composition des différentes solutions utilisées est donnée dans le tableau 6.2. Les solutions, à l'entrée et à la sortie de la colonne, sont en contact avec l'atmosphère. Le pH de la solution CoW est ainsi légèrement plus bas que ce qu'on pouvait attendre dans ces conditions, peut-être parce que la calcite n'a pas eu le temps de se mettre complètement à l'équilibre avec la solution.

Le pH bas de la solution d'attaque assure la dissolution de la calcite. Pour permettre la précipitation du gypse, la concentration en sulfate de la solution d'attaque doit être élevée.

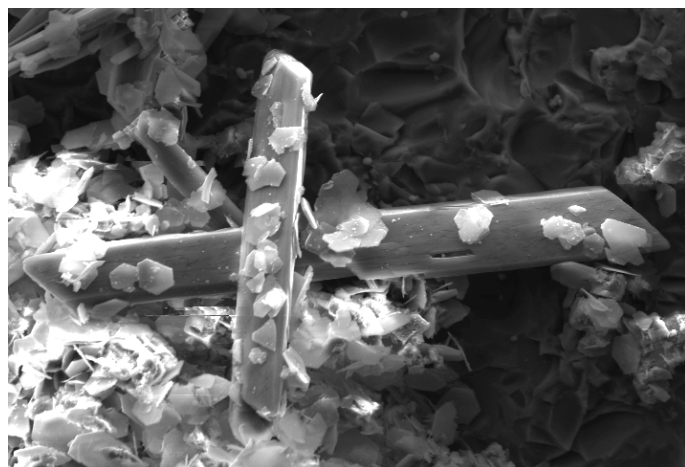
Par ailleurs, le fait de recourir à des solutions concentrées permet d'augmenter, à débit fixé, la quantité de matière apportée par la solution et donc de raccourcir la durée des expériences.

Remarque : le pH est légèrement trop faible par rapport à ce qui pouvait être attendu d'une eau à l'équilibre avec la calcite et en contact avec l'atmosphère. Des expériences complémentaires ont montré que ce faible pH était dû à un artefact de mesure. Le pH a été mesuré dans une microcellule en circulation; dans ces conditions, le courant induit par la solution peut créer un potentiel qui perturbe la mesure de l'électrode. Ce problème se retrouvera tout au long de l'expérience. En outre, la différence de potentiel dépend de la vitesse fluide dans la cellule (constant à débit imposé) mais aussi de la force ionique de la solution; ainsi, la différence de potentiel mesurée peut-elle varier au cours de l'expérience. Il est donc préférable de tenir la mesure du pH pour qualitative.

Composition du solide

Le milieu poreux sain est constitué d'un mélange de sable de Fontainebleau et de calcite. Le sable de Fontainebleau est calibré entre 200 et 300 μm . Il s'agit d'un sable très pur contenant plus de 99,5 % de silice (voir par exemple Thiry *et al.*, 1988). Il peut être considéré comme du quartz pur, non réactif, pour l'étude qui nous intéresse.

La calcite utilisée est une calcite de synthèse, pure, avec des grains de taille micrométrique de forme rhomboédrique.



tension d'accél.	: 15 kV
taille du faisceau	: 5
agrandissement	: $\times 2000$
détecteur	: SE
distance de travail	: 9,9 mm
largeur de l'image	: 82,4 μm

FIG. 6.1 – Observation au microscope électronique à balayage d'un échantillon de solide prélevé après attaque d'un mélange de quartz et de calcite par une solution acide de sulfate de zinc. Les paillettes de gypse aciculaire sont bien cristallisées et les cristaux hexagonaux de carbonate de zinc sont bien discernables.

Expériences en réacteur

Des essais en réacteurs statiques (batchs) ont été réalisés afin de s'assurer des minéraux secondaires formés ainsi que pour vérifier l'inertie chimique de l'iodure de potassium, utilisé comme traceur, dans le système considéré.

La photo 6.1 montre les résultats de l'attaque par une solution, plusieurs fois renouvelée, de sulfate de zinc. Les cristaux de gypse aciculaires sont aisément reconnaissables et leur nature est confirmée par l'analyse des spectres d'électrons rétro-diffusés. Les plaquettes hexagonales, d'une taille également micrométrique, sont constituées d'un carbonate de zinc. La calcite a été entièrement consommée. S'il n'y a pas de grains de sable dans cette photographie, c'est qu'ils ont été éliminés, du fait de leur taille, lors de la préparation des échantillons (dépôt d'une suspension alcoolique sur une lame de verre).

L'analyse des poudres récoltées en diffraction de rayons X a confirmé la présence de gypse et permis l'identification du carbonate de zinc formé : la smithsonite (ZnCO_3).

Par ailleurs, il n'a pas été mis en évidence de rétention des ions iodures dans ces expériences : la concentration en iodure de la solution n'évolue pas après l'injection et les analyses effectuées sur les solides récoltés dans l'expérience n'ont pas révélé de trace d'iode. Ces considérations confirment que l'iodure de potassium peut être utilisé comme traceur non-réactif dans les expériences en colonne.

Expériences en colonne

Le montage utilisé est représenté sur la figure 6.2. Il comprend une pompe à piston qui impose le débit dans le montage, une colonne chromatographique en verre (diamètre intérieur 14,6 mm), un capteur de pression en amont de la colonne, deux électrodes (pH et iodure) dans

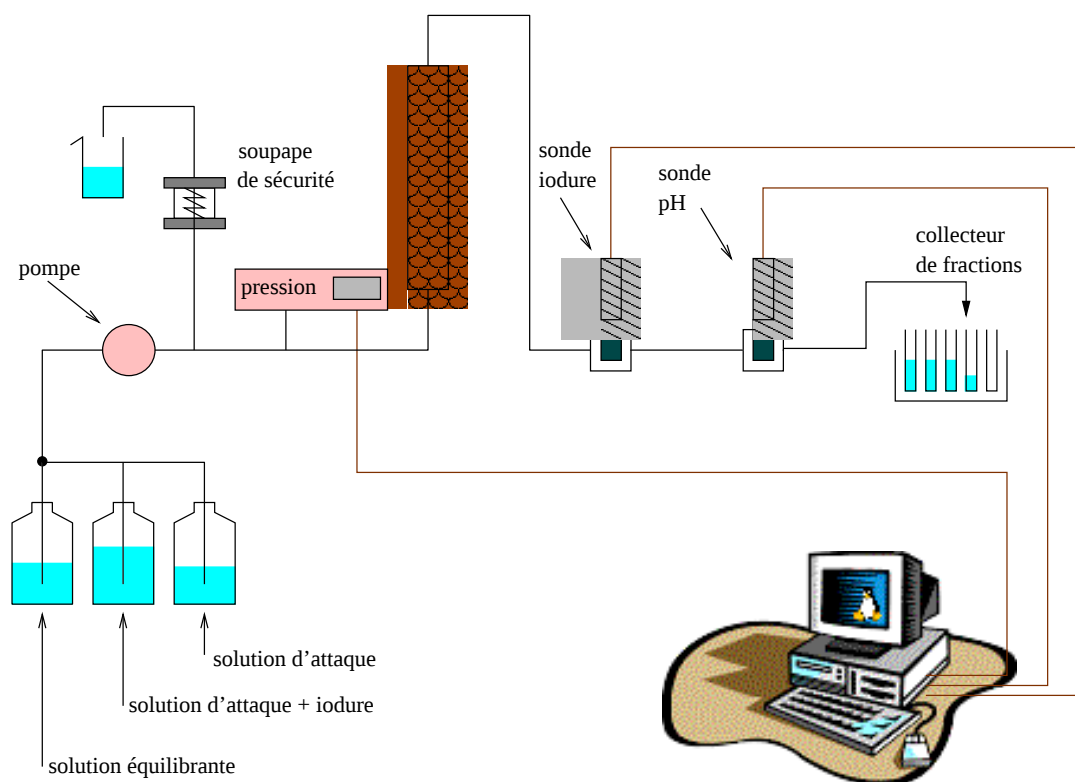


FIG. 6.2 – Schéma du montage expérimental de l'expérience CoMEDiE-convective. Les différentes solutions sont injectées dans la colonne, alors que divers moyens permettent de surveiller le système : capteur de pression, électrode pH et iode pour les traçages, et prélèvements en sortie de colonne.

des cellules de circulation en aval de la colonne.

Pour compenser la différence de charge induite par la différence de hauteur entre le capteur de pression à l'entrée et l'exutoire de la colonne, la pression hydrostatique est mesurée régulièrement ; ainsi le décalage du zéro du capteur peut-il être corrigé. L'analyse des courbes de pression, au cours de *pulses* de débit, ainsi qu'en continu au cours de l'expérience, donne accès à la perméabilité équivalente de la colonne. En outre, les résultats d'essais en débit (*pulses*) ont montré que l'utilisation de l'hypothèse quasi statique était pleinement justifiée pour l'étude de la perméabilité dans les conditions de l'expérience.

En aval de la colonne, la sonde iode suit la réponse de la colonne à l'injection de traceur. L'analyse des courbes obtenues donne accès à la porosité moyenne et à la dispersion cinématique équivalente de la colonne.

Pour finir, les colonnes sont autopsiées en fin d'expérience. Elles sont débitées et des lames minces réalisées. La minéralogie du milieu altéré peut ainsi être examinée. Enfin, à partir des lames minces, il est également possible d'observer la structure de la porosité, éventuellement dans plusieurs directions.

Plusieurs expériences ont été réalisées avec des colonnes de composition variable, numérotées par série et par numéro au sein de chaque série. La première série d'expériences, Cob, était purement démonstrative et non-instrumentée. La seconde, Cod, a été dotée d'une instrumentation sommaire, au fur et à mesure de la disponibilité du matériel d'analyse. La série Coe, complètement instrumentée a révélé les problèmes de débit évoqués ci-après. Ces problèmes ont pu être réglés par les premières expériences de la série Cof. Ainsi seules les dernières colonnes de la série Cof et celles de la série Cog ont été exploitées dans ce document (*cf.* annexe pour la composition de ces colonnes B.1).

Plusieurs difficultés ont été rencontrées au cours de la mise au point de l'expérience. Les premiers essais avaient été réalisés à des débits assez forts. En conséquence, la précipitation du gypse, limitée cinétiquement, n'avait pas le temps de se produire dans la colonne. Cet effet a été mis en évidence de plusieurs manières : précipitation importante dans les tubes de prélèvement de la solution en sortie de colonne, absence remarquable de gypse en début de colonne révélée par l'observation au microscope électronique à balayage, colmatage du fritté de fin de colonne. Un des points positifs de cette expérience, cependant, a été de prouver que la précipitation de la smithsonite pouvait être considérée à l'équilibre thermodynamique.

Il a donc été décidé de diminuer le débit imposé par la pompe (de 5 à 0,3 ml/h) pour laisser au gypse le temps de précipiter. Là, d'autres problèmes sont survenus : en effet, aux très faibles débits (0,3 ml/h dans cette nouvelle configuration), une montée en pression en aval a de grands effets sur le débit délivré. De plus, du fait de la forte concentration de la solution d'attaque, certains clapets de pompe avaient tendance à se boucher ou à se coincer. Ce problème a finalement été réglé par l'utilisation d'une pompe à piston microdébit JASCO PU-980, utilisée dans ses plus bas régimes (5 μ l/min pour l'expérience, la plage de fonctionnement de la pompe s'étendant de 1 μ l/min à 4 ml/min!).

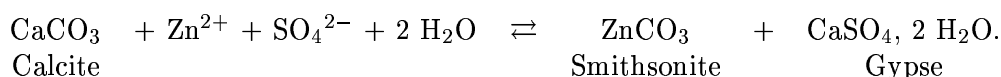
6.2.3 Résultats expérimentaux

Chimie du système : solides

Afin de s'assurer que l'assemblage minéral après l'attaque est le même que dans les expériences en réacteur, les colonnes obtenues ont été analysées en diffraction de rayons X. Pour cela, la colonne est sciée longitudinalement. La séparation entre le solide et la colonne de verre s'opère assez facilement, à la massette, grâce à la différence de dureté entre les deux matériaux (le milieu poreux, cimenté, est moins cassant que le verre des colonnes). Enfin, le solide est broyé avant d'être placé dans les porte-échantillons.

Les spectres de DRX obtenus confirment les observations déjà effectuées au cours des expériences en réacteur (*cf.* figure 6.3). Le calcium et les carbonates libérés au cours de la dissolution de la calcite sont utilisés pour précipiter du gypse et de la smithsonite. Les pics de calcite sont plus petits, et indiquent que la calcite a largement réagi au cours de l'attaque.

Ces résultats sont par ailleurs conformes aux calculs de prédimensionnement effectués avec le code CHESS à l'équilibre thermodynamique. La chimie du système peut donc se résumer à



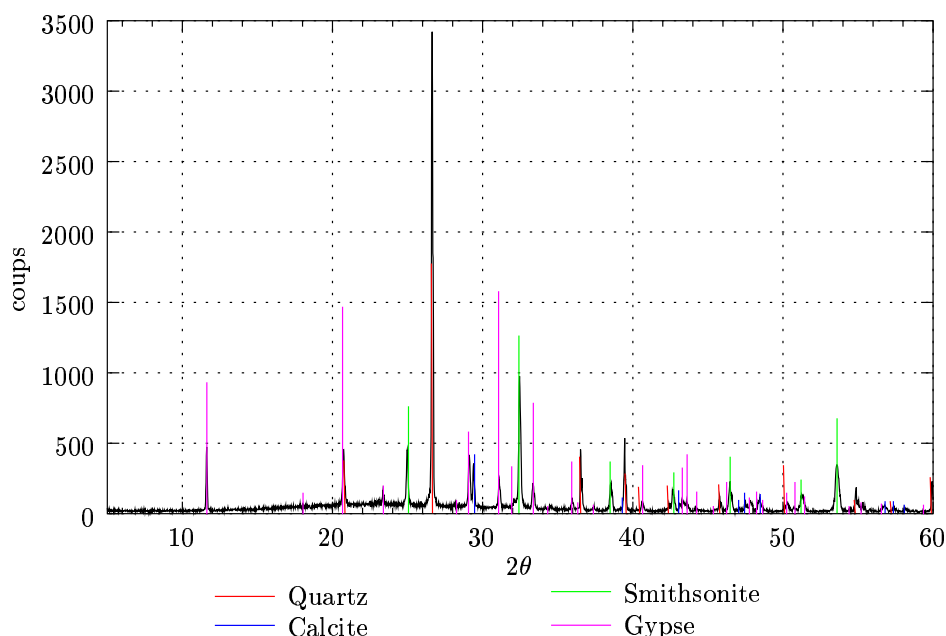


FIG. 6.3 – Spectre de diffraction de rayons X obtenu sur un échantillon de colonne Cog6 après attaque par la solution de sulfate de zinc. On y reconnaît les pics du quartz, du gypse et de la smithsonite. Les pics de calcite sont petits, montrant que ce minéral a largement réagi au cours de l'attaque.

Chimie du système : solutions

La solution prélevée en sortie de colonne est légèrement troublée. Ceci indique qu'une des réactions de précipitation au moins est limitée cinétiquement dans la colonne ; la solution sort alors sursaturée et un précipité se forme en dehors de la colonne.

Il a déjà été indiqué que la cinétique de précipitation de la smithsonite est très rapide. Elle peut être considérée comme essentiellement à l'équilibre dans les conditions de l'expérience. La réaction de précipitation du gypse est plus lente. Cependant, l'utilisation de débits plus faibles (comme indiqué en préambule de cette partie) a permis de limiter largement la précipitation en sortie. Les solutions de sortie sont donc très légèrement sursaturées vis-à-vis du gypse.

Sur certaines colonnes (Cof4, Cog4 et Cog6), les solutions recueillies en sortie ont été soumises à analyse chimique : calcium, sulfate et zinc totaux ont été mesurés. Les résultats pour la colonne Cog4 sont reportés sur la figure 6.4 et en annexe B.2. Les solutions récoltées ont été prélevées sur des périodes de vingt-quatre heures. Les concentrations données sont donc des moyennes sur cette durée.

Par ailleurs, le pH a également été mesuré, en continu, à l'aide de l'électrode placée dans la cellule de circulation en fin de colonne. La courbe obtenue avec la colonne Cog4 est visible à la figure 6.4. La courbe est beaucoup plus bruitée que pour les concentrations ci-dessus pour deux raisons : d'une part les données figurées sont des valeurs instantanées, d'autre part la présence de bulles de gaz dans la cellule de circulation a gêné une bonne mesure du pH.

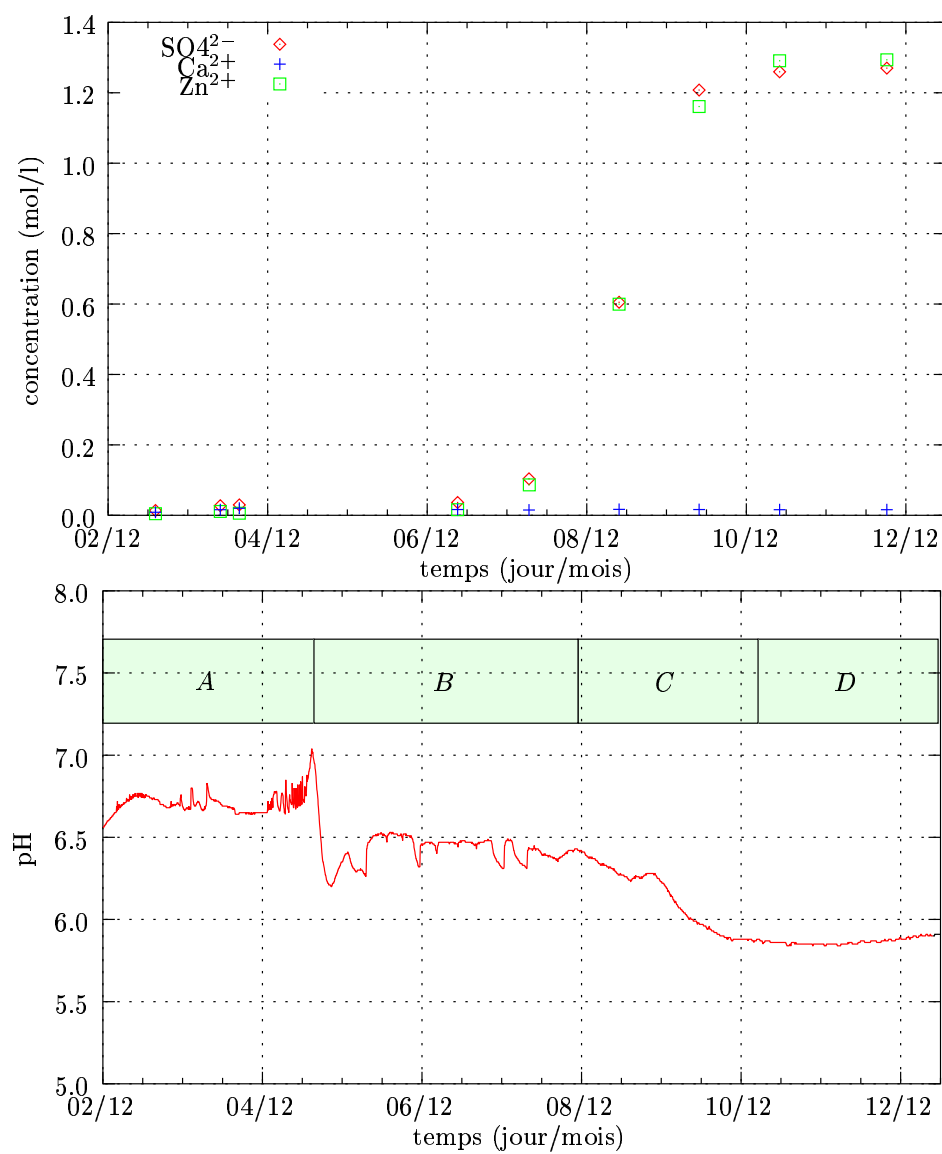


FIG. 6.4 – Composition de la solution en sortie de la colonne Cog4. La courbe du haut donne les concentrations en sulfate, calcium et zinc en mol/l. La courbe du bas donne l'évolution du pH.

Ces bulles de gaz peuvent avoir deux origines. Elles peuvent être dues à l'expulsion d'air résiduel dans la colonne malgré la phase de saturation avec l'eau à l'équilibre. Ceci est peu vraisemblable car la phase de saturation n'a été arrêtée que largement après l'établissement d'un régime continu, sans bulles, et un bilan sur la quantité d'eau injectée pendant cette phase montre qu'elle représente toujours au minimum deux volumes poreux. L'autre hypothèse suppose la transformation d'une partie des carbonates libérés pendant l'attaque de la calcite en $\text{CO}_{2\text{gaz}}$. Cette hypothèse est la plus vraisemblable.

La quantité de gaz ainsi libérée est cependant réduite : un volume d'environ 1 ml de gaz, soit 4×10^{-5} mol de $\text{CO}_{2\text{gaz}}$ a été estimé à partir des bulles recueillies dans le tuyau à l'exutoire de la colonne. À titre de comparaison, 0,1 mol de carbonate (10 g de calcite) a été introduit dans la colonne. Par rapport au volume poreux de la colonne (environ 5 ml), le volume de gaz dégagé est assez important ; cependant, il a été évacué au fur et à mesure, ce qui a limité son effet sur la dynamique du système.

L'injection de sulfate de Zinc est effectuée le 3/12/1998 à 15h30. Le retard induit en amont de la colonne par le volume mort (volume de la chambre de la pompe, volume des tuyaux entre le robinet d'injection et l'entrée de la colonne) équivaut à 5,1 h. En aval (volume des tuyaux entre le fritté de sortie et les sondes), il est de 1,6 h. Pour la colonne, de volume 9,04 ml et de porosité initiale 42,2 %, le retard est de 12,6 h. Au total, le volume traversé par la solution entre l'injection et le capteur correspond à un retard de 19,4 h. Cependant, au cours de la réaction, avec la réduction attendue de la porosité de la colonne, ce retard diminue ; par exemple, si la porosité chute à 10 %, le retard n'est plus que de 10,0 h.

Les courbes des concentrations en sulfate et en zinc montrent un long palier de ces concentrations à des valeurs très faibles, deux ordres de grandeurs plus petites qu'à l'entrée. Ensuite, elles augmentent régulièrement pour atteindre des valeurs stables, proches de 1,25 mol/l, ce qui correspond à la concentration à l'entrée.

La courbe de pH montre une tendance similaire (attention, comme précisé à la remarque 6.2.2, la mesure du pH n'est que qualitative, avec un décalage systématique de une à deux unités vers le bas à cause de la technique de mesure employée). Après un palier à $\text{pH} \approx 6,7$, le pH chute brusquement à près de 6,5, à une date qui correspond à l'injection de la solution d'attaque, au retard dû au volume mort près. Ensuite, le pH chute régulièrement, jusqu'à atteindre la valeur 5,8, où il ne bouge plus.

Ces tendances peuvent être expliquées de la façon suivante.

- Avant l'injection, la solution de sortie reflète l'équilibre entre les minéraux de la colonne (quartz et calcite) avec la solution CoW, qui sert à la saturer en eau. C'est la période **A** (*cf.* figure 6.4).
- Après l'injection, et au retard mentionné près, période **B**, le pH s'ajuste aux alentours de 6,5, ce qui reflète l'équilibre des minéraux de sortie de colonne (quartz et calcite pas encore affectés par l'attaque) avec la nouvelle solution. Pendant cette période, les concentrations en sulfate et en zinc restent très faibles, ce qui indique que l'essentiel de ces espèces est consommé dans la colonne.
- Pendant, la dernière période, **D**, la calcite a entièrement réagi. Les concentrations en sulfate et en zinc sont très proches des concentrations injectées à l'entrée de la colonne. La solution a un nouveau pH d'équilibre, 5,8, grâce au tampon par la smithsonite.

- Enfin, une période intermédiaire **C**, correspond à la transition entre ces deux dernières périodes. Lorsqu'une partie importante de la colonne a réagi, la longueur de la zone sur laquelle peut se faire l'attaque de la calcite est de plus en plus petite, et les réactions n'ont plus le temps de se produire complètement. D'où la chute progressive du pH et la montée des concentrations de réactifs.

Pendant tout ce temps, il reste difficile de trouver une tendance à la concentration en calcium. En effet, les concentrations mesurées restent très faibles, en particulier par rapport à celle du zinc, et sont peu représentatives.

Enfin, une colonne se distingue des autres par son comportement. En effet, la courbe de pH dans la colonne Cog8 ne possède pas de plateau **B**. Après le plateau **A**, le pH descend lentement et régulièrement vers le plateau **D**. Cette différence de comportement est étrange puisque les conditions expérimentales sont identiques : même débit, même type de colonne. La longueur de la colonne est cependant plus importante que pour les autres expériences (14 cm contre ~ 5 cm en général). Cependant, le dépouillement de l'expérience révèle que la pompe montrait alors des signes de fatigue : moins bonne tenue du débit lorsque la pression monte. Ainsi, la quantité de solution d'attaque injectée est-elle sujette à caution.

Étude des lames minces

La préparation des lames minces pour autopsier les colonnes de l'expérience CoMEDiE a posé beaucoup de problèmes techniques. Le matériau sain est pulvérulent ; il est donc malaisé de scier des colonnes sans perturber le milieu poreux. L'attaque du milieu poreux par le sulfate de zinc a un effet positif puisqu'il cimente les grains. Cependant, la porosité est majoritairement très fine (d'une taille comparable à celle des grains de calcite employés), et seules des résines très fluides peuvent y pénétrer. Enfin, lors de l'imprégnation du milieu par la résine, des digitations apparaissent, et seules certaines parties de l'échantillon se trouvent enrobées convenablement. Pour toutes ces raisons, sur les lames disponibles, le solide est souvent très abîmé, et les surfaces qui n'ont pas trop souffert à la préparation, de dimension réduite.

L'étude de ces lames au microscope électronique à balayage (MEB) révèle malgré tout quelques traits intéressants. Les lames présentées viennent de l'expérience Cof4. Elles ont été réalisées sur des coupes transversales de la colonne sur toute sa longueur. Des lames ont aussi été préparées, dans le sens longitudinal, sur la colonne de l'expérience Cof5.

Pour tester l'hypothèse selon laquelle une circulation préférentielle pouvait s'établir le long des parois de la colonne, une attention particulière a été portée sur l'interface entre le milieu poreux et le verre de la colonne. Un exemple de cette interface est montré sur la photo 6.5. Le contact entre le milieu poreux et la colonne en verre (en bas à gauche) montre une bonne adhérence entre les deux milieux. Il ne semble pas y avoir de circulation préférentielle de fluide le long des parois.

La photo montre ensuite un très grand pore (sur la partie droite de la photo). Ce pore est un artéfact dû à la préparation de la lame. En effet, on peut y observer la présence de très nombreuses paillettes de quartz de taille micrométrique. Leur présence peut s'expliquer ainsi : lors de la préparation de la lame, cette partie a été moins bien incluse que ses voisines, la matière a été arrachée (à la scie ou au polissage), et de grains de quartz éclatés se sont retrouvés piégés dans ce vide au moment de la reprise de l'échantillon dans la résine. On

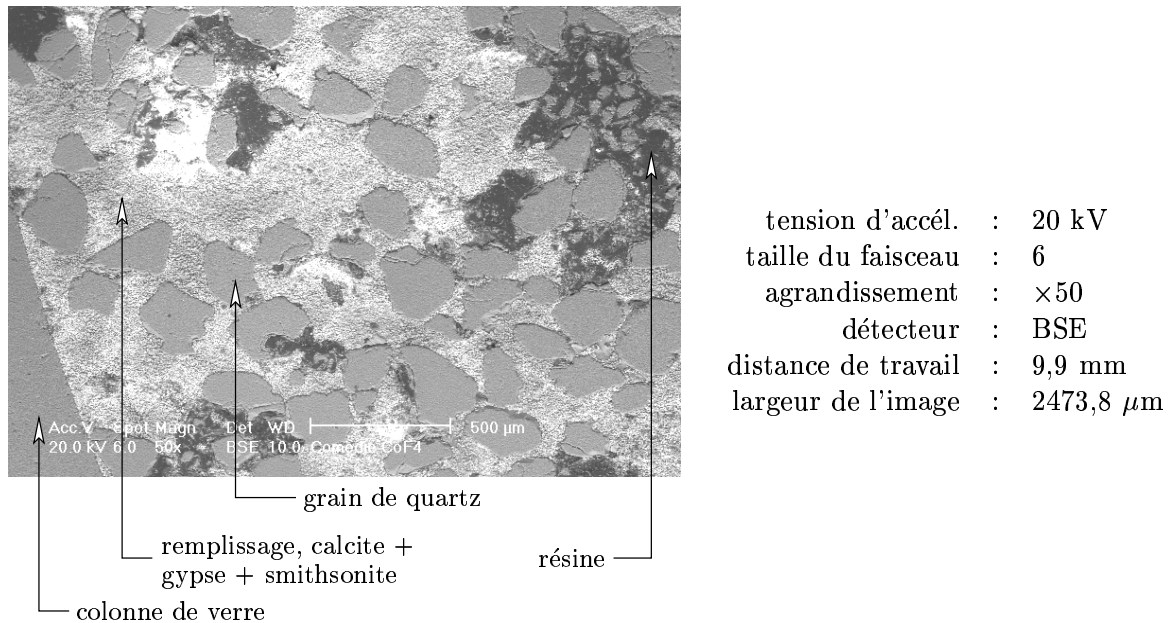


FIG. 6.5 – Détail d'une lame mince de l'expérience Cof4. Il n'y a pas de retrait entre la colonne de verre et le milieu poreux, ce qui exclut l'hypothèse de circulation préférentielle le long de la paroi.

retrouve d'ailleurs ce type de paillettes dans les zones très perturbées. Ce genre d'artéfact est donc à prendre en compte lors de l'estimation de la porosité par analyse d'image.

On trouve sur la photo de la figure 6.6 les différents minéraux annoncés. En haut et en bas de l'image, on distingue deux grains de sable qui donnent une idée de l'échelle (diamètre entre 200 et 300 μm). Le centre de la photo est occupé par un gros cristal de gypse. Enfin un gros pore, de diamètre environ 100 μm est visible à côté du gros cristal de gypse.

La cartographie de cette image précise la composition des solides. Ainsi, la répartition du soufre révèle la présence de gypse (seule forme solide sous laquelle existe le soufre) ; le zinc, la smithsonite. La répartition de la calcite peut être estimée en retranchant aux zones riches en calcium, celles qui contiennent du soufre.

Le gypse croît en gerbe à partir de la partie droite de l'image, très riche en gypse. On trouve également des traces de calcite au milieu de cette zone. La smithsonite est par contre exclue de cette zone. Inversement, sur la gauche de l'image, la zone d'un gris plus terne ne contient que de la smithsonite.

L'observation de cartographies d'éléments le long de la colonne révèle une très légère zonation dans la composition du solide. À l'entrée de la colonne (*cf.* figure 6.8), il n'est composé que de quartz, gypse et smithsonite. La calcite a largement disparu, consommée dans l'attaque par le sulfate de zinc. La calcite restante y est toujours incluse au sein d'une matrice très dense de gypse, c'est à dire dans une zone de très faible porosité. Ainsi, un peu de calcite peut avoir été préservée en se retrouvant piégée au centre d'une zone où la circulation de fluide devient très faible.

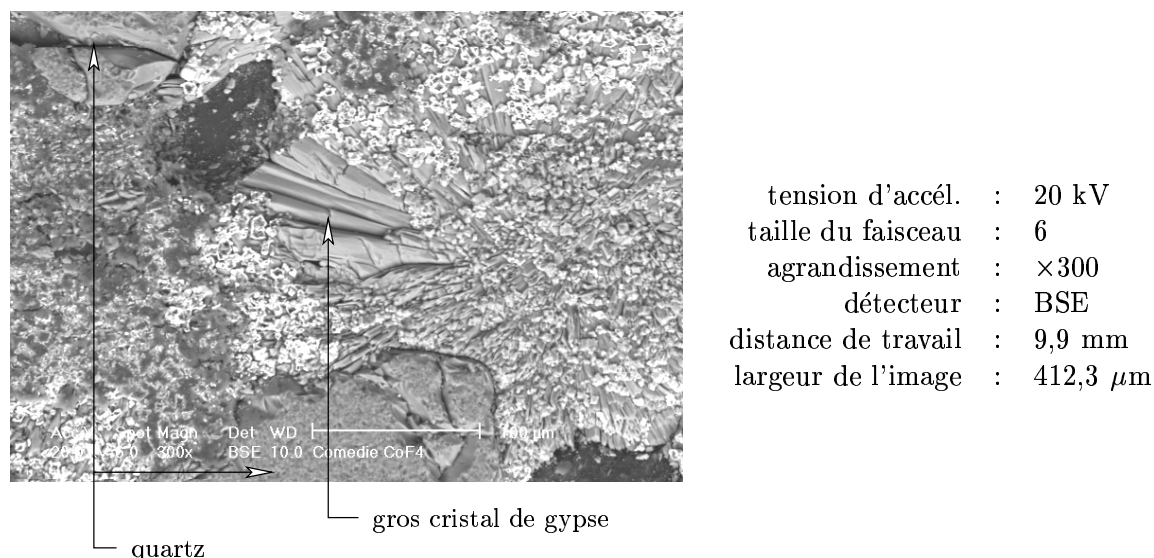


FIG. 6.6 – Détail d'une lame mince de l'expérience Cof4. Un gros cristal de gypse est reconnaissable au centre de l'image, ainsi que deux grains de quartz en haut et en bas et un gros pore à côté du cristal de gypse.

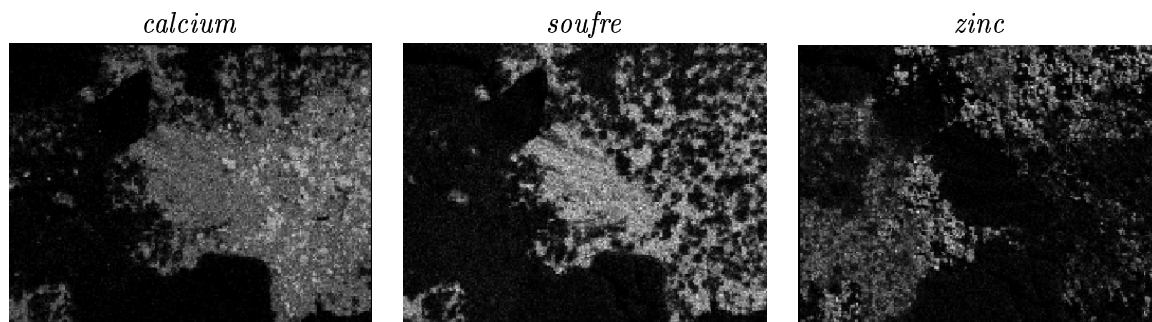


FIG. 6.7 – Cartographie par éléments de la photo 6.6 (largeur : 410 μm). De gauche à droite sont affichées les cartes de concentration en calcium, en soufre et en zinc. La position du gros cristal de gypse est aisément repérable au pic de concentration en soufre qui y est associé. La partie gauche de l'image, riche en zinc, est très pauvre en soufre et en calcium ; inversement, le zinc semble exclu de la partie droite de l'image, au profit des deux autres éléments.

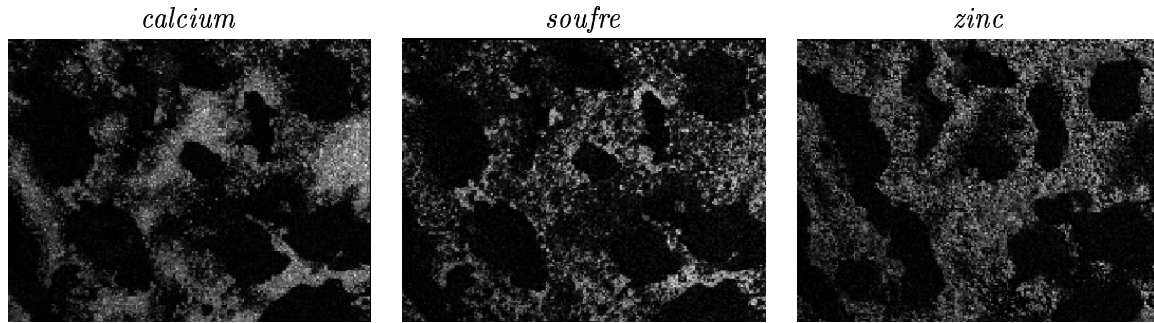


FIG. 6.8 – Cartographie par éléments d'un échantillon en amont de colonne Cof4 (calcium, soufre et zinc de gauche à droite), largeur : $600\ \mu\text{m}$. Le milieu entre les grains de quartz est constitué uniquement de gypse et de smithsonite, la calcite a été entièrement consommée.

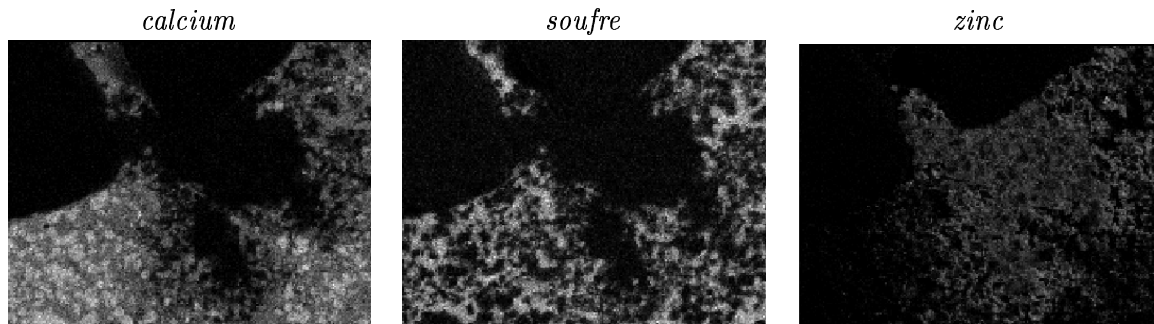
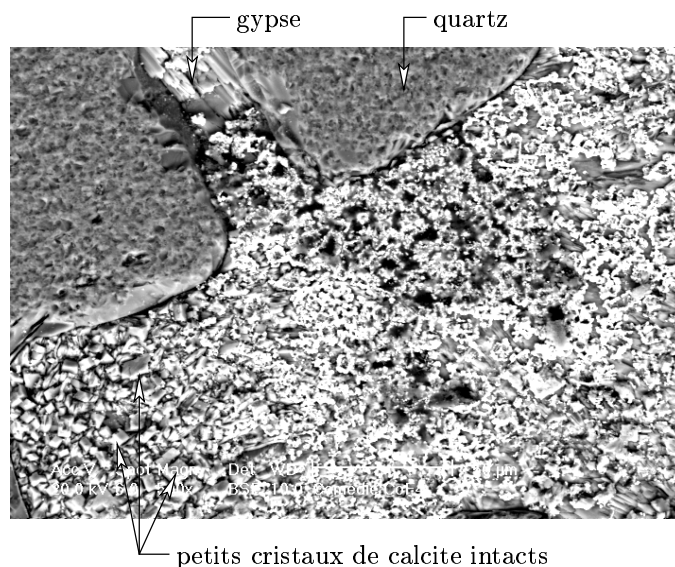


FIG. 6.9 – Cartographie par éléments d'un échantillon en aval de colonne Cof4 (calcium, soufre et zinc de gauche à droite). Largeur : $250\ \mu\text{m}$. Des cristaux de calcite résiduels sont décelables, noyés dans une matrice de gypse (présence de calcium, absence de soufre). Dans ces zones est généralement exclue la smithsonite.

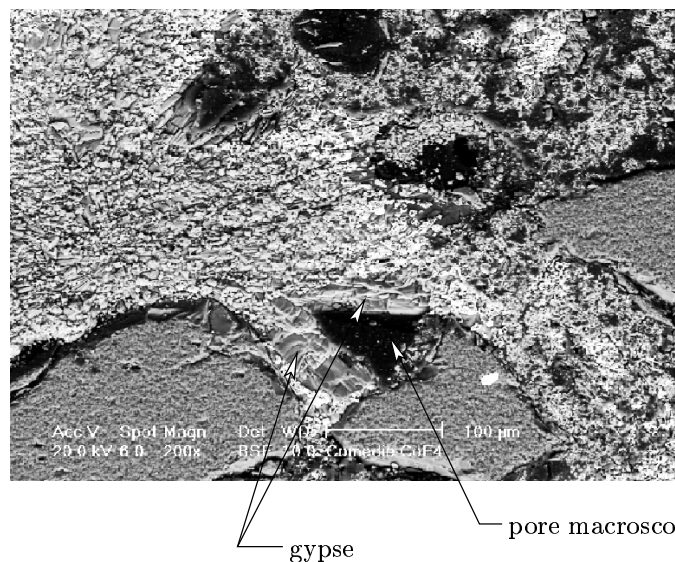
En aval (*cf.* figure 6.9), on trouve des zones moins densément cimentées dans lesquelles de la calcite subsiste. Elle est d'ailleurs aisément reconnaissable à sa forme sur la photographie 6.10. Les cristaux de calcite sont reconnaissables, au sein d'une matrice riche en gypse, à l'absence de soufre au milieu de zones riches en calcium. Dans ces zones est notamment exclue la smithsonite.

Sur l'ensemble de la longueur de la colonne, on trouve cependant des accrétions de gypse autour de pores de grande taille (*cf.* figure 6.11). Le gypse y est bien cristallisé, ce qui tend à prouver qu'il a poussé sur place. Il pourrait donc exister une circulation dans les macropores (d'une taille d'une centaine de micromètres) d'une solution suffisamment sursaturée vis-à-vis du gypse pour permettre une bonne cristallisation. Ceci rejoint l'observation faite sur la chimie de la solution : la solution est sursaturée vis-à-vis du gypse, mais pas pour la smithsonite. Ainsi, seul le gypse précipite sur les parois des pores, la smithsonite précipitant à l'endroit-même où sont disponibles les carbonates, dans la microporosité (taille de quelques micromètres).



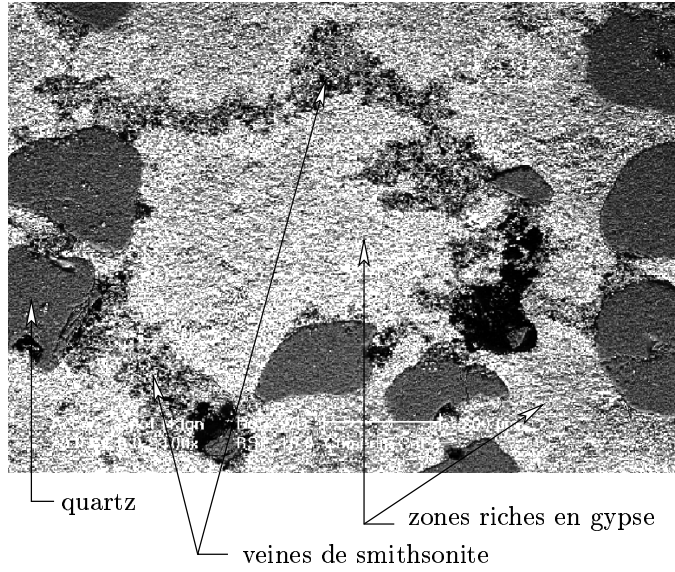
tension d'accél. : 20 kV
 taille du faisceau : 6
 agrandissement : $\times 300$
 détecteur : BSE
 distance de travail : 10 mm
 largeur de l'image : 247.3 μm

FIG. 6.10 – Détail d'un échantillon en aval de colonne Cof4. Des cristaux de calcite micrométriques sont reconnaissables à leur forme rhomboédrique en bas à gauche de la photographie.



tension d'accél. : 20 kV
 taille du faisceau : 6
 agrandissement : $\times 200$
 détecteur : BSE
 distance de travail : 9,9 mm
 largeur de l'image : 618,4 μm

FIG. 6.11 – Accrétion de gypse à la surface d'un pore. Le gypse, bien cristallisé, semble avoir poussé sur les parois du pore.



tension d'accél. : 20 kV
 taille du faisceau : 6
 agrandissement : $\times 100$
 détecteur : BSE
 distance de travail : 9,9 mm
 largeur de l'image : 1236,9 μm

FIG. 6.12 – Veine de smithsonite au sein d'un mélange de smithsonite et de gypse

Enfin, des veines de smithsonite sont observables (figures 6.12 et 6.13). Il s'agit de zones moins denses en minéraux, dans lesquelles le gypse est absent. Dans le cas présent, cette veine délimite une zone inverse, dense, dans laquelle la smithsonite est remplacée par du gypse. À l'extérieur de cette zone, le mélange des deux minéraux est homogène. Ainsi, plus qu'une veine de smithsonite, ces zones doivent plutôt être considérées comme des zones de ségrégation entre la smithsonite et le gypse. Le gypse, en se concentrant en une zone, y exclut la smithsonite et appauvrit les zones voisines ; inversement en bordure de ces zones, la smithsonite reste seule et le milieu moins densément minéralisé.

L'étude de lames minces réalisées dans le sens longitudinal n'a pas permis de mettre en évidence d'anisotropie. Les macropores ont la même forme que dans les coupes transversales.

Paramètres hydrogéologiques

Porosité : la porosité du milieu initial s'écrit

$$\omega_0 = 1 - \frac{m_{\text{sable}} V_{m_{\text{quartz}}}}{M_{\text{sable}} V} - \frac{m_{\text{calcite}} V_{m_{\text{calcite}}}}{M_{\text{calcite}} V}, \quad (6.1)$$

où m_i est la masse de minéral i dans la colonne, M_i sa masse molaire, V_{m_i} son volume molaire. V est le volume de la colonne. Le volume V n'est bien sûr pas indépendant des masses de calcite et de sable contenues dans la colonne.

Théoriquement, la porosité moyenne peut être calculée à tout moment par le bilan des masses de minéraux présents dans la colonne :

$$\omega_{\text{théorique}}^t = 1 - \frac{m_{\text{sable}}^t V_{m_{\text{quartz}}}}{M_{\text{sable}} V} - \frac{m_{\text{calcite}}^t V_{m_{\text{calcite}}}}{M_{\text{calcite}} V} - \dots$$

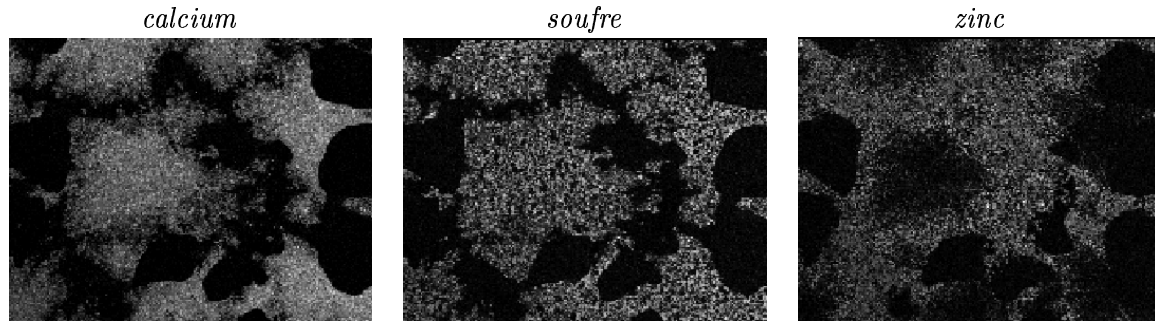


FIG. 6.13 – Cartographie par éléments d'un échantillon en milieu de colonne (largeur : 2340 μm). De gauche à droite sont affichées les cartes de concentration en calcium, en soufre et en zinc. La veine de smithsonite est aisément reconnaissable à l'absence de soufre et à l'accumulation de zinc. À l'intérieur de la surface délimitée par cette veine, le solide est dépourvu de smithsonite et riche en gypse. À l'extérieur, le mélange de ces deux minéraux est homogène.

$$\dots - \frac{m_{\text{gypse}}^t V_{m_{\text{gypse}}}}{M_{\text{gypse}} V} - \frac{m_{\text{smithsonite}}^t V_{m_{\text{smithsonite}}}}{M_{\text{smithsonite}} V}.$$

Dans le cas idéal où l'attaque de la calcite par le sulfate de zinc se produirait stoechiométriquement, la porosité du milieu, après réaction s'écrirait

$$\omega_{\text{théorique}}^{\infty} = 1 - \frac{m_{\text{sable}}^0 V_{m_{\text{quartz}}}}{M_{\text{sable}} V} - \frac{m_{\text{calcite}}^0}{M_{\text{calcite}} V} (V_{m_{\text{gypse}}} + V_{m_{\text{smithsonite}}}). \quad (6.2)$$

En fait, comme cela a été montré à l'analyse des lames minces, la calcite ne réagit pas totalement. Il reste des cristaux de calcite clairsemés au sein du milieu après réaction et certaines zones sont même complètement épargnées par l'attaque. En outre, seule une partie des éléments libérés par la dissolution de la calcite est piégée dans la précipitation du gypse et de la smithsonite. Le reste est éliminé par transport (calcium en solution et carbonate sous forme de gaz carbonique, d'où la présence des bulles en sortie de colonne). Ainsi, la porosité finale atteinte par le milieu sera-t-elle certainement plus faible que celle prédite par la formule 6.2.

Il est également possible de déterminer la porosité par traçage (*cf.* partie 2.3.2 pour la théorie, annexe B.3 pour un exemple pratique). Sur la figure 6.14 sont représentées les porosités initiales dans les expériences CoG. Les porosités initiales sont estimées par la mesure des masses de solide dans la colonne et par traçage. Les traçages effectués sur les colonnes, avant attaque au sulfate de zinc, donnent une bonne concordance avec la formule 6.1.

La figure 6.15 montre l'évolution de la porosité moyenne dans la colonne Cog6. La porosité a été observée à raison d'un traçage par jour environ. L'évolution de la porosité peut être scindée en trois phases.

1. Une phase initiale, avant attaque de la calcite par la solution de sulfate de zinc. La porosité initiale de 42,0 % correspond à celle attendue par bilan de masse : 43,3 %.

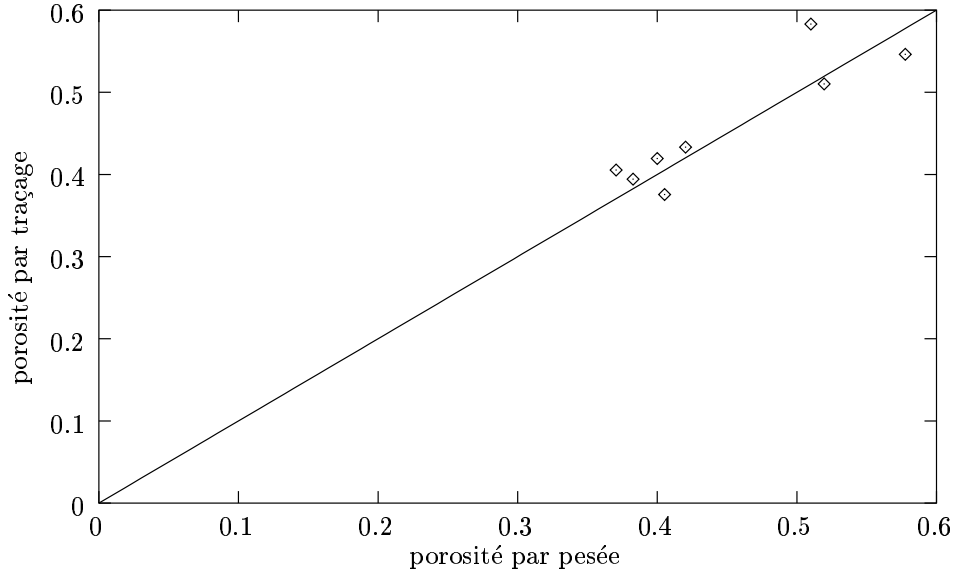


FIG. 6.14 – Porosités initiales mesurées dans les différentes colonnes utilisées dans la série d'expériences CoG. Les porosités sont estimées par la mesure des masses dans les colonnes et par traçage.

2. Une phase de décroissance linéaire de la porosité dès le début de l'attaque. La calcite est remplacée par du gypse et de la smithsonite, de plus gros volume molaire.

Cette décroissance linéaire est compatible avec une représentation de la colonne par deux zones en série (une zone saine en aval et une zone secondaire en amont), de porosités uniformes et séparées par un front de réaction raide situé en $x = \xi(t)$ et de vitesse constante $\dot{\xi}(t)$ (*cf.* figure 6.16). Dans ce cas en effet, l'évolution de la porosité au cours du temps est classiquement

$$\omega(t) = \frac{\xi(t)}{L}\omega_1 + \frac{1 - \xi(t)}{L}\omega_0.$$

3. Une fois la réaction finie, la porosité atteint un plateau à 21,1 % (moyenne des onze valeurs de porosité du plateau). La porosité estimée en supposant la réaction stoechiométrique est loin de cette valeur :

$$\omega_{\text{stoechiométrique}} = 1 - \frac{m_{\text{sable}}^0 V_{m_{\text{quartz}}}}{M_{\text{sable}} V} - \frac{m_{\text{calcite}}^0}{M_{\text{calcite}} V} (V_{m_{\text{gypse}}} + V_{m_{\text{smithsonite}}}).$$

Elle est même négative. La porosité déterminée par cette méthode ne concorde pas avec celle qui a effectivement été mesurée. Cependant, l'hypothèse de la réaction stoechiométrique est majorante pour la variation de porosité, puisqu'une partie des réactifs peut être éliminée par le transport ; ces réactifs sont alors perdus pour la réaction. Par ailleurs, l'étude des lames minces a montré que la calcite n'avait pas entièrement réagi.

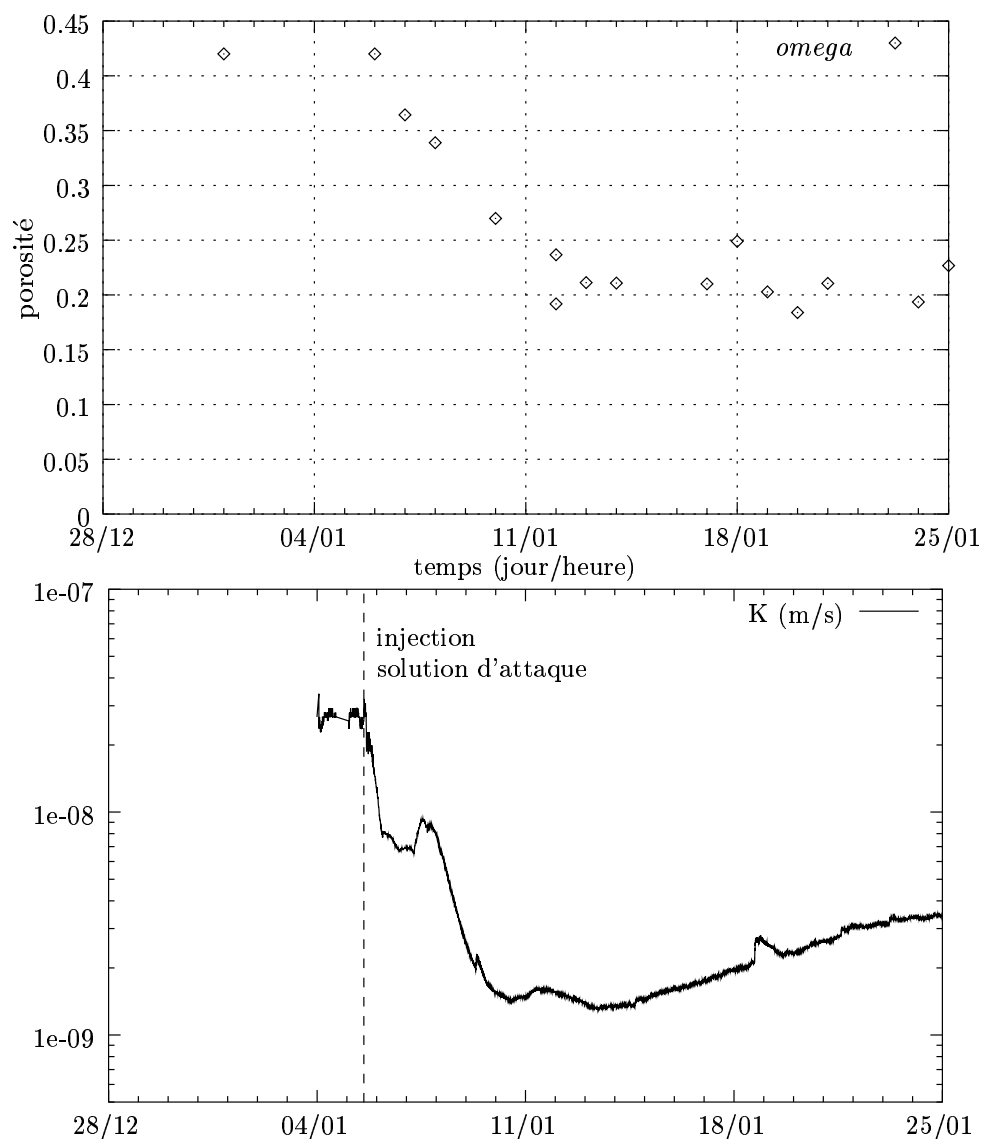


FIG. 6.15 – Suivi de la porosité (en haut) et de la perméabilité (en m/s, en bas) dans l'expérience CoG6. La porosité est obtenue par traçage, les points de perméabilité sont obtenus, en continu, par mesure de la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne. La perméabilité est ensuite déduite en utilisant l'hypothèse que l'écoulement est quasi stationnaire.

En conséquence de l'attaque de la colonne au sulfate de zinc, la porosité décroît avant de rejoindre un plateau lorsque la calcite initiale a été consommée. Parallèlement, la perméabilité décroît elle aussi, mais elle recommence à croître après le passage à un minimum.

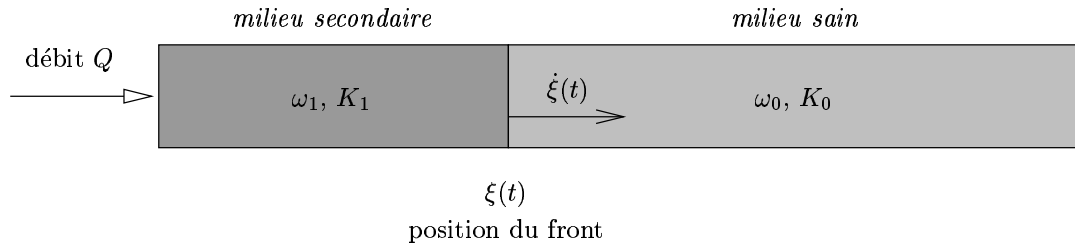


FIG. 6.16 – Schéma équivalent de l'évolution de la porosité au cours de l'attaque d'une colonne Cog par la solution de sulfate de zinc. Tout se passe comme si deux zones uniformes composaient la colonne.

Perméabilité : la perméabilité (équivalente) des colonnes Cog a également été mesurée. La figure 6.15 montre l'évolution de la perméabilité de la colonne Cog6, telle qu'elle a été mesurée par différence de pression entre entrée et sortie. On y découvre plusieurs tendances qui peuvent être reliées à l'évolution de la porosité.

1. Avant l'attaque, la perméabilité reste constante à 3×10^{-8} m/s.
2. Dès le début de l'attaque, la perméabilité suit également une courbe décroissante, mais non linéaire.
3. Par contre, lorsque la partie accessible de la calcite a entièrement réagi, et alors que la porosité reste sur un plateau, la perméabilité remonte, quoique plus lentement que pendant sa décroissance.

La chute de perméabilité, corrélée à la baisse de porosité était attendue. Elle concorde également avec un modèle à deux zones en série (cf. figure 6.16) pour laquelle la perméabilité équivalente de la colonne vérifie

$$\frac{L}{K(t)} = \frac{\xi(t)}{K_1} + \frac{L - \xi(t)}{K_0}.$$

Cette zonation amont-aval a été observée au cours de l'expérience ; elle est indiquée par le passage des fronts de concentrations en sortie de colonne. Elle a aussi été directement observée dans des expériences arrêtées avant l'arrivée du front de réaction au bout de la colonne : un front de réaction raide, caractérisé par un milieu secondaire bien cimenté, se différencie clairement du milieu initial. Cependant, il n'a pas été possible de préparer une lame mince comportant le front de réaction : le milieu initial n'est pas assez consolidé.

La remontée de la perméabilité après la fin de l'attaque de la calcite est plus difficile à expliquer. Une première hypothèse peut être la redissolution des minéraux secondaires. En effet, la solution injectée est sous-saturée par rapport au gypse (elle ne contient pas de calcium) et à la smithsonite (elle est pauvre en carbonates). Une redissolution avait d'ailleurs été prévue lors du dimensionnement de l'expérience. Cependant, la solution injectée est beaucoup moins agressive vis-à-vis des phases néoformées que de la calcite ; le front de redissolution du gypse et de la smithsonite avance donc beaucoup moins vite que le front de dissolution de la calcite.

Même en supposant qu'ils soient entièrement redissous, la zone dégradée devrait être de trop petite taille pour expliquer une telle augmentation de la perméabilité.

Une seconde hypothèse porte sur l'ouverture de canaux plus conducteurs. L'ouverture de très petits chenaux peut en effet faire augmenter sensiblement la perméabilité. Dans le cas présent, de tels chenaux ne peuvent pas être très gros puisque la perméabilité augmente assez peu. Il est alors possible que l'effet sur la porosité, telle qu'elle est mesurée par traçages, passe inaperçu : en effet, un chemin préférentiel dans une matrice poreuse se traduit, lors d'un traçage, par deux plateaux qui correspondent à chaque trajet. La hauteur totale du plateau est égale à la concentration injectée, et la hauteur du plateau intermédiaire (qui correspond à l'arrivée de traceur par le chemin préférentiel) dépend de la quantité relative de matière qui passe dans chaque milieu. Si la quantité de matière qui passe par d'éventuels chemins préférentiels reste faible, le premier plateau peut être masqué par le bruit de fond.

Pour fixer les idées, voici une application numérique pour la colonne Cog6. La colonne Cog6 est de diamètre $d = 1,46$ cm, de porosité finale $\omega_f = 21$ % et de perméabilité $K_f = 10^{-9}$ m/s. Soit un chemin préférentiel en longueur dans cette colonne, de diamètre $e = 100$ μm (ce qui correspond à la taille des macropores observés sur les lames minces), de porosité $\omega_{cp} = 1$ et de perméabilité $K_{cp} = 10^{-5}$ m/s. Alors la porosité et la perméabilité équivalentes de la colonne deviennent :

$$\begin{cases} \omega_{eq} &= (1 - \frac{e^2}{d^2}) \omega_f + \frac{e^2}{d^2} \omega_{cp} &= \omega_0 + 3,7 \times 10^{-5} \% ! \\ K_{eq} &= (1 - \frac{e^2}{d^2}) K_f + \frac{e^2}{d^2} K_{cp} &= 5,7 \times 10^{-9} \text{ m/s.} \end{cases}$$

La porosité n'a virtuellement pas changé (surtout considérant l'incertitude sur les mesures) alors que la perméabilité a augmenté d'un facteur 5.

La création des chemins préférentiels peut être due à la contrainte exercée sur le milieu suite à la montée en pression à l'entrée de la colonne. Une autre cause peut être la dissolution des minéraux secondaires selon un axe privilégié. En effet, il a déjà été mentionné que la vitesse de l'écoulement dans l'expérience avait été choisie pour permettre à la réaction de précipitation du gypse de se produire sur place. Or, avec la baisse de la porosité, la vitesse de pore a augmenté ; le nombre de Péclet microscopique augmente (pour l'expérience Cog6 d'un facteur deux en moyenne, probablement plus localement), alors que le produit $Pe \cdot Da$ varie peu. Il est ainsi possible que le régime du système soit modifié. Ainsi, alors que la précipitation du gypse avait lieu dans l'ensemble de la colonne, à plus grand produit $Pe \cdot Da$, la dissolution peut avoir lieu dans les endroits à plus forte circulation, élargissant ainsi des embryons de chenaux (Békri *et al.*, 1995, *cf.* partie 3.1) .

Cette seconde hypothèse cadre avec les observations effectuées sur les lames minces de la colonne Cof4. Il y avait été remarqué l'existence de macropores recouverts d'une couche de gypse.

Relation porosité–perméabilité : la figure 6.17 montre l'évolution de la perméabilité par rapport à celle de la porosité dans la colonne Cog6. Une courbe modèle y a été superposée : il s'agit de la courbe obtenue par la représentation du milieu par deux zones homogènes déjà

TAB. 6.3 – Paramètres utilisés par la courbe modèle d'évolution porosité/perméabilité 6.17.

L	=	5,3 cm		
ω_0	=	42,0 %	ω_1	= 21,1 %
K_0	=	$2,72 \times 10^{-8}$ m/s	K_1	= $1,3 \times 10^{-9}$ m/s

évoquée. Les paramètres utilisés par cette courbe sont décrits dans le tableau 6.3. Il s'agit des valeurs mesurées au cours de l'expérience.

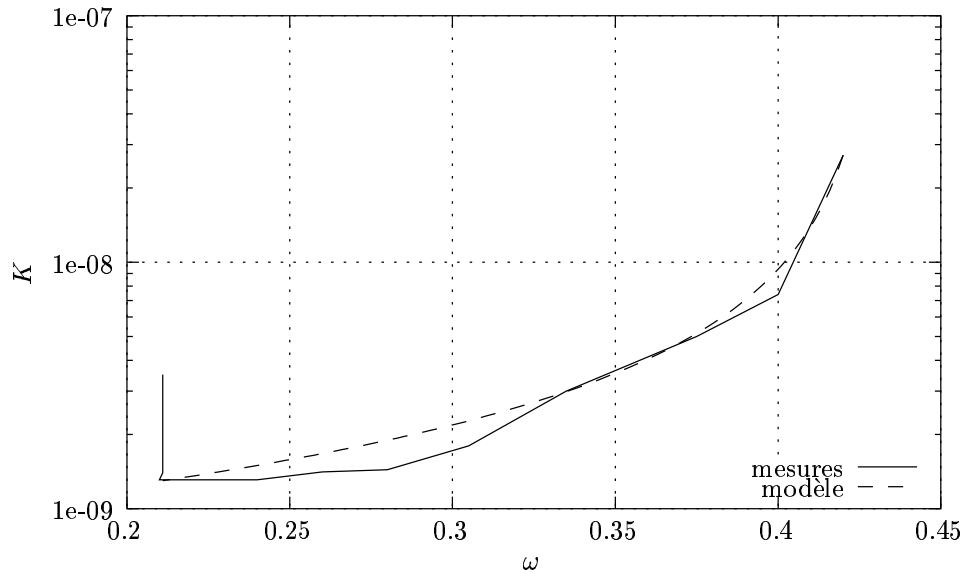


FIG. 6.17 – Évolution de la porosité et de la perméabilité dans l'expérience Cog6. La courbe expérimentale a été obtenue à partir de courbes de tendance pour la porosité et pour la perméabilité. La courbe modèle est obtenue en représentant la colonne par deux milieux poreux uniformes en série. Les valeurs de la porosité et de la perméabilité dans chaque partie sont déduites des mesures expérimentales.

La série de points qui s'écartent de la courbe pour les faibles porosités correspond au plateau de porosité : alors que la porosité y est constante, la perméabilité augmente, ce qui ne peut pas être représenté par le modèle à deux milieux en série.

Les autres courbes (exploitables) des séries Cof et Cog montrent des comportements similaires. Il est possible dans tous les cas de représenter la relation porosité–perméabilité par la mise en série de deux milieux homogènes. Bien entendu, les porosités ainsi que les perméabilités du milieu sain (initial) et du milieu secondaire (après réaction) utilisées pour les courbes modèles ne sont pas les mêmes. Elles sont représentées sur la figure 6.18.

La tendance générale montre que porosité et perméabilité évoluent dans le même sens. Ceci paraît évident pour une même colonne, cela l'est moins d'une colonne à l'autre : les colonnes sont de compositions très variables. Or, en augmentant la concentration du milieu en

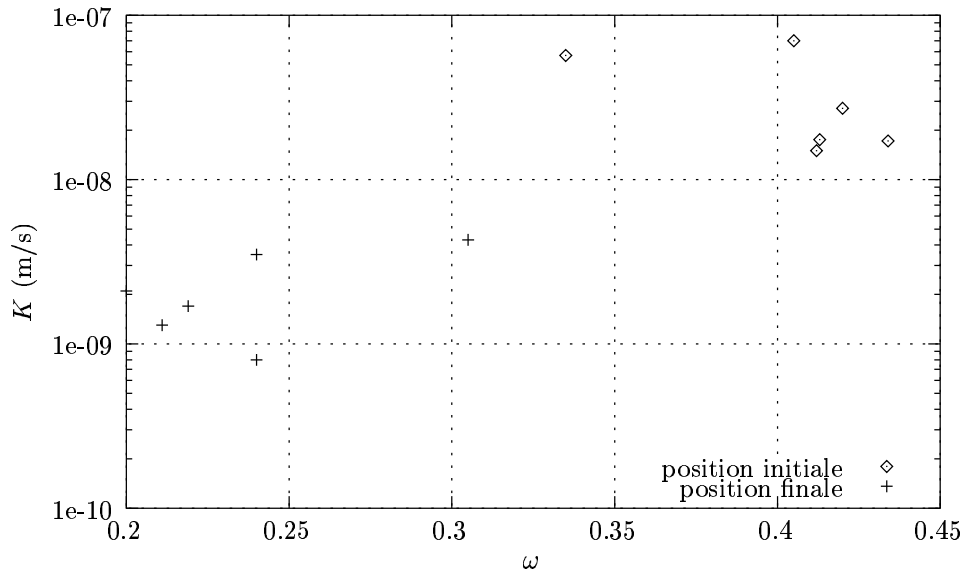


FIG. 6.18 – Porosités et perméabilités du milieu sain et du milieu secondaire estimées pour les colonnes des expériences Cof et Cog.

calcite, la surface spécifique a tendance à augmenter (les grains de calcite sont plus fins), mais à l'inverse, la porosité augmente (sans doute en raison d'interactions électrostatiques entre les grains de calcite, en raison de leur finesse). À titre indicatif, les surfaces spécifiques initiales pour les différentes colonnes ont été calculées (voir annexe B), en prenant comme base des grains de quartz et de calcite sphériques de diamètre 250 μm et 1 μm respectivement (l'erreur n'est pas très grande, tout au plus d'un facteur deux) :

$$S_s = \frac{6m(\text{calcite})}{\rho_{\text{calcite}}d_{\text{calcite}}V} + \frac{6m(\text{quartz})}{\rho_{\text{quartz}}d_{\text{quartz}}V},$$

où

- $m(x)$ est la masse de minéral x dans la colonne ;
- ρ_x sa masse volumique ;
- d_x le diamètre de ses grains ;
- et V le volume de la colonne.

Il est possible d'ajuster une relation entre perméabilité et porosité. À partir d'une loi puissance (sur les modèles de Jacquin, Zinszner ou Bretjinski, *cf.* partie 3.4.2), la loi obtenue, sur les points correspondants au milieu sain *et* au milieu secondaire, est la suivante :

$$K_1 = 1,37 \times 10^{-14} \omega^{3,79}. \quad (6.3)$$

L'ajustement est tout juste satisfaisant (figure 6.19), si on excepte les deux points de plus forte perméabilité qui s'écartent franchement de la première bissectrice. Il faut rappeler la

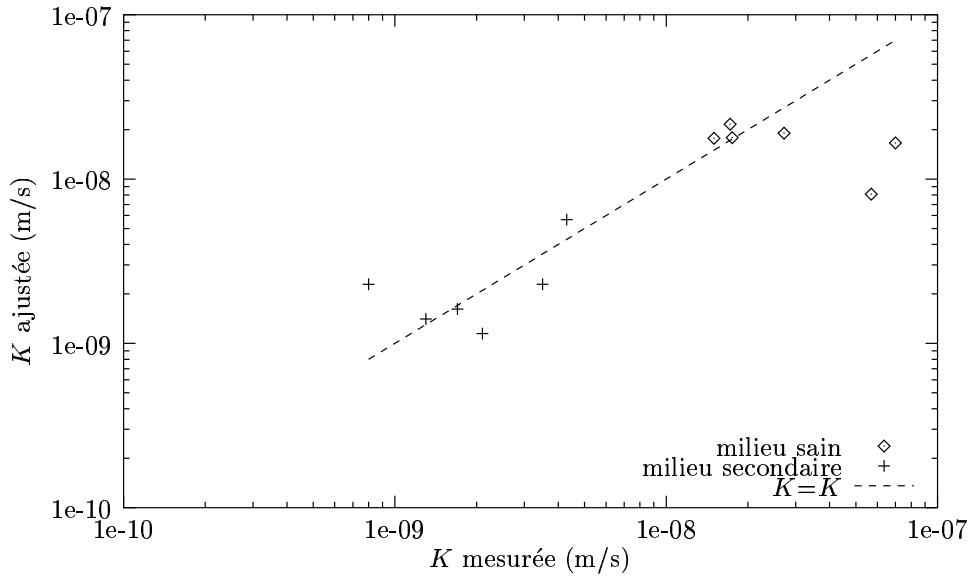


FIG. 6.19 – Comparaison entre les perméabilités mesurées dans les colonnes CoMEDiE, pour le milieu sain et le milieu secondaire, et les perméabilités calculées par l'équation 6.3.

difficulté de l'exercice : la loi ajustée relie la porosité et la perméabilité de deux milieux qui, par construction, n'ont rien en commun. Le milieu sain est un milieu non-compacté, constitué d'un assemblage de particules de sable et de calcite ; les grains n'occupent même pas la totalité de l'espace disponible (par exemple pour la calcite seule, la porosité est de 50 % seulement pour un assemblage de grains cubiques). À l'opposé, le milieu secondaire est un milieu cimenté, dont la porosité est très fine.

Le contraste entre les surfaces spécifiques (estimées) des différents milieux n'est pas suffisant pour permettre de relier la perméabilité à la paire porosité-surface spécifique.

6.2.4 Synthèse sur l'expérience CoMEDiE-convective

L'expérience CoMEDiE convective a montré qu'il était possible de réaliser des expériences dédiées à l'étude du couplage chimie-transport en milieu poreux en présence de fortes variations de porosité. Les paramètres hydrogéologiques porosité et perméabilité ont pu être suivis de suffisamment près pour permettre l'étude de leur relation au cours de la réaction du milieu.

L'évolution de ces paramètres est reproductible et peut être représentée par l'avancée d'un front raide de réaction séparant le milieu sain du milieu qui a réagi, et sur lesquels la porosité et la perméabilité sont uniformes.

Par contre, il n'existe pas de loi univoque perméabilité-porosité, comme le montre l'hystérésis sur la courbe de la colonne Cog6. En effet, le chemin dans l'espace porosité/perméabilité dépend du sens de la réaction. Le système est donc moins simple qu'on aurait pu l'espérer. Malgré tout, cette hystérésis peut être expliquée par des considérations sur la géométrie du milieu.

Plusieurs techniques complémentaires d'investigation ont été envisagées, mais pour différentes raisons n'ont pu être développées. La possibilité de suivre en direct l'évolution de la structure des pores par RMN a ainsi été évoquée. La technique est prometteuse, cependant, les divers contacts qui ont été noués (J.-P. Korb, École Polytechnique, et K. Czerwinski et D. Caputo, Massachusetts Institute of Technology) ont prouvé qu'elle était encore un peu jeune : la RMN peut être utilisée comme technique d'auscultation, mais uniquement après de gros efforts de développement pour l'adapter à une expérience particulière.

Dans le même ordre d'idée, la possibilité de suivre des traceurs isotopiques a été évoquée, en collaboration avec le Département des Applications et de la Métrologie des Rayonnements Ionisants (DAMRI) du CEA. Un bon candidat dans l'expérience en question est le ^{65}Zn , émetteur γ . Il serait alors possible de suivre la concentration du zinc marqué soit en direct, avec une sonde gamma colimatée, soit *in fine*, par l'auscultation de coupes.

D'autres champs peuvent être explorés sur une expérience de ce type. En particulier, pour des raisons de temps, il n'a pas été possible de regarder le comportement du système sur d'autres domaines de nombres de Péclet et de Damköhler. Dans le cas présent, le système a été considéré à l'équilibre, ce qui est corroboré par l'expérience ; il est cependant possible de tenter d'augmenter le débit pour observer l'effet sur les zones de précipitation par exemple.

Enfin, elle ouvre la voie à des expériences en deux dimensions, dans lesquelles l'effet colmatage sera beaucoup plus sensible. Ainsi, un dispositif du type de celui utilisé pour l'expérience MIMICC (Vitart *et al.*, 1995) avec une chimie calquée sur CoMEDiE permettrait de voir se modifier des lignes de courant au cours du colmatage, voire l'ouverture de chenaux ou la création de zones protégées.

Cette expérience reste une expérience de démonstration. En particulier, son champ d'application reste étroit : les conclusions qu'on peut en tirer sont, à l'extrême, limitées aux systèmes convectifs d'attaque de calcite par une solution de sulfate de zinc. Elle a tout de même le mérite d'avoir ouvert la voie à d'autres expérimentations de ce type et d'avoir pointé du doigt les difficultés qu'on pouvait y rencontrer. Il est aussi possible de généraliser un peu ses conclusions : en effet, le remplacement d'un minéral par d'autres est un processus courant dans les milieux naturels et il est permis d'espérer que leur comportement ne soit pas trop éloigné de celui de CoMEDiE.

6.3 Expérience CoMEDiE-diffusive

6.3.1 Principe de l'expérience diffusive

Cette expérience est bâtie sur le même principe que l'expérience convective, moyennant quelques adaptations. Le but ici était d'explorer le comportement d'un système diffusif avec une chimie impliquant de fortes variations de porosité.

Le système chimique retenu est légèrement différent de celui de l'expérience convective. En effet, les fortes concentrations de la solution d'attaque rendaient sa densité sensiblement supérieure à celle de la solution à l'équilibre. Les premiers essais ont alors montré que les effets densitaires étaient non-négligeables et venaient perturber le mode de transport purement diffusif. L'ajout de perchlorate de sodium (NaClO_4), supposé non-réactif, afin d'équilibrer les densités des solutions à l'équilibre et d'attaque s'est avéré décevant : la cristallisation des

TAB. 6.4 – Solubilité des minéraux réactifs dans l'expérience CoMEDiE-diffusive.

Portlandite	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$K=-1,85$	$V_m=33,06 \text{ ml/mol}$
Gypse	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K=4,48$	$V_m=74,68 \text{ ml/mol}$
Zincite	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$K=-11,21$	$V_m=14,33 \text{ ml/mol}$

minéraux secondaires en réacteur était beaucoup moins bonne, sans doute en raison de la grande force ionique de la solution.

Ces constatations ont conduit à une modification du système chimique. La calcite a été remplacée par de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La solution d'attaque de sulfate de zinc a les mêmes avantages au niveau des volumes molaires (33 ml pour une mole de portlandite contre 102 ml pour une mole de gypse et de zincite, *cf.* tableau 6.4) et nécessite des concentrations beaucoup moins élevées pour assurer une attaque efficace de la portlandite.

6.3.2 Mode opératoire

Solution d'attaque

Comme annoncé précédemment, les concentrations de la solution d'attaque sont beaucoup moins importantes que pour l'expérience convective. Il s'agit d'une solution de sulfate de zinc à 0,095 mol/l dont le pH est porté à 2 par ajout d'acide sulfurique. Dans ces conditions, la concentration totale en sulfate de la solution est de 0,1 mol/l.

En outre, afin d'éviter la redissolution du gypse formé, un peu de gypse a été ajouté à la solution d'attaque.

Essais en réacteur

Les essais en réacteur ont révélé la formation de minéraux secondaires dans les mêmes conditions que pour l'expérience CoMEDiE-convective. Le carbonate de zinc est simplement remplacé ici par un hydroxyde de zinc : la zincite.

Expérience en colonne

Pour l'expérience diffusive, les difficultés sont par contre plus grandes que pour l'expérience convective. En effet, les moyens d'investigation sont beaucoup plus limités : le recours aux essais de débit est ici exclu et les traçages beaucoup plus délicats. En outre, le temps requis pour mener l'expérience, de l'ordre de plusieurs mois pour une attaque de quelques millimètres, interdit la répétition d'un grand nombre d'expériences.

Il a donc été décidé de mener deux expériences en parallèle, pour deux compositions initiales distinctes du milieu poreux. Chaque expérience est constituée d'une série de tubes mis en contact avec la solution d'attaque. Les tubes sont prélevés par paires pour permettre une mesure du coefficient de diffusion par traçage pour les uns, une étude au microscope, après réalisation de lames minces, pour les autres.

TAB. 6.5 – Composition du milieu poreux pour l'expérience CoMEDiE-diffusive; les masses sont données en grammes par unité de volume de milieu poreux. La porosité a été déterminée par bilan de volume à partir des masses injectées.

série	ComA et ComB	ComC et ComD
portlandite	0,83 g/ml	1,25 g/ml
sable	4,35 g/ml	1,56 g/ml
porosité	33,2 %	46,6 %

TAB. 6.6 – Dates de prélèvement des tubes de l'expérience CoMEDiE-diffusive. Le début de l'injection a lieu le 5 juillet 1999.

date	numéro des tubes	commentaire
5/07	Com*0	blanc, prélevés avant attaque
16/07	Com*1	
3/08	Com*2	renouvellement de la solution d'attaque
9/08		
1/09	Com*3	
1/10	Com*4	
2/11	Com*5	
1/12	Com*6	
20/12	Com*7	

Les tubes sont numérotés ComA0 à ComA7 et ComB0 à ComB7 pour la première série de paires et ComC0 à ComC7 et ComD0 à ComD7 pour la seconde série. Leurs compositions et le calendrier des prélèvements sont détaillés dans les tableaux 6.5 et 6.6.

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure 6.20. La figure 6.21 montre le détail de la cellule de diffusion utilisée. On y distingue les deux séries de paires de tubes. L'ouverture des tubes vient affleurer au niveau d'une lame de solution d'attaque. La solution d'attaque a alors été injectée dans la lame, à un débit de 24 ml/h. À la sortie de la lame, la solution est recyclée dans le réservoir amont; la solution a été renouvelée au milieu de l'expérience. Au cours des six mois de l'attaque, la composition de la solution a été surveillée sans qu'il n'y ait été constaté d'évolution.

La saturation des tubes a été assurée en circulation : ils ont été placés verticalement, leur deuxième extrémité, percée par une aiguille, tournée vers le haut dans une solution à l'équilibre avec la portlandite. Après saturation, les aiguilles ont été retirées et les trous bouchés à la résine Epoxy.

6.3.3 Autopsie

Les moyens mis en oeuvre pour l'auscultation des expériences diffusives sont beaucoup plus restreints que pour l'expérience convective. Au nombre de ceux-ci, on peut tout de même compter la détermination du coefficient de diffusion par traçage diffusif, la détermination de

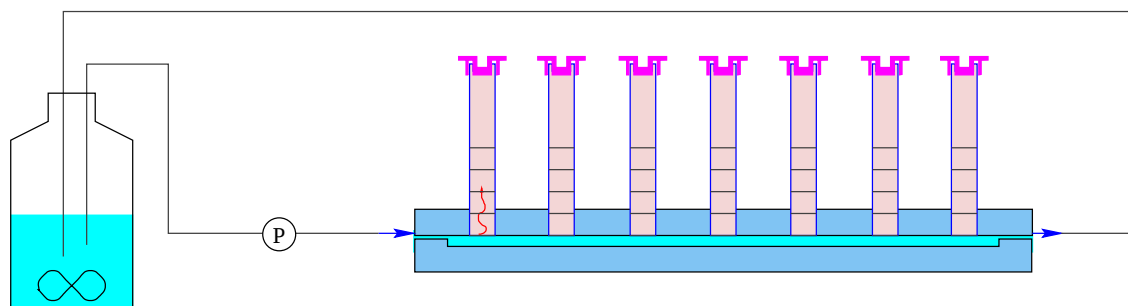


FIG. 6.20 – Schéma du montage expérimental de l'expérience CoMEDiE-diffusive. La solution d'attaque est injectée dans une fine lame d'eau à la surface de laquelle vient affleurer l'ouverture des tubes. La solution d'attaque est recyclée après son passage dans le dispositif et sa composition contrôlée.

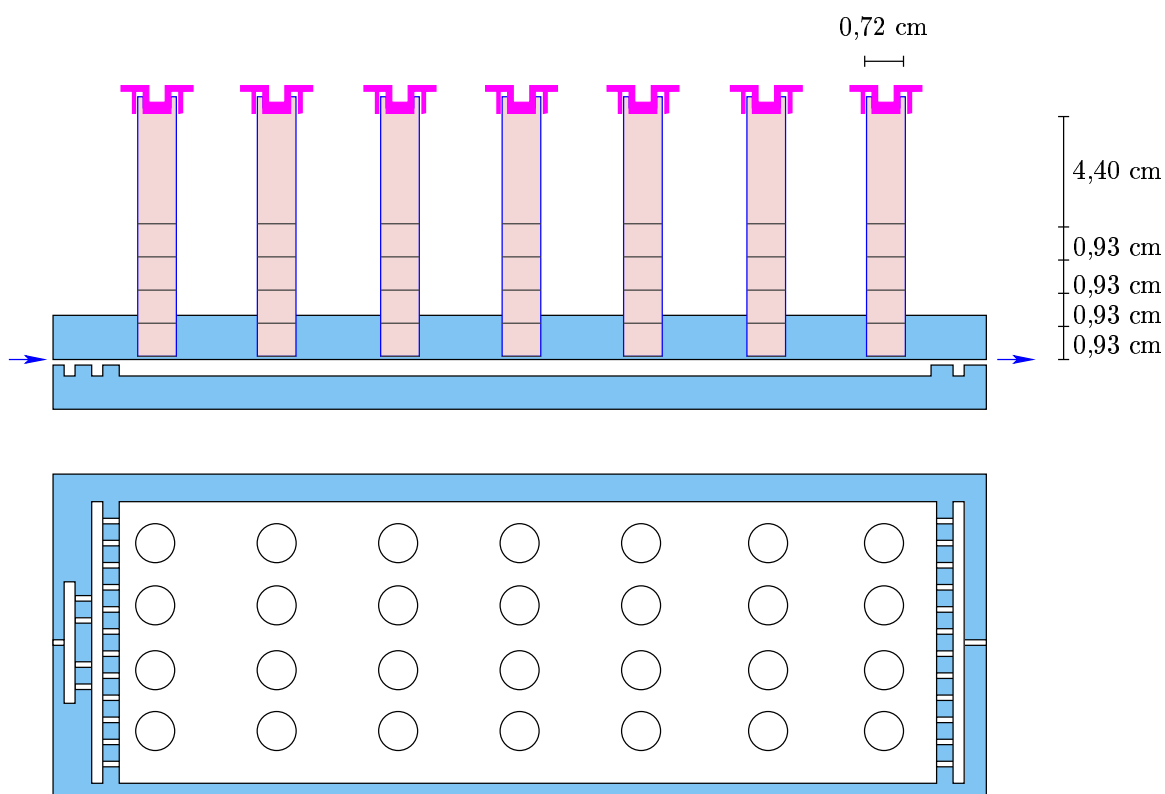


FIG. 6.21 – Détail de la cellule de diffusion utilisée dans CoMEDiE-diffusive. Le système de fixation des tubes autorise des prélèvements sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir le montage. En outre, les tubes sont prédécoupés, et des frittés ont été mis en place pour pouvoir isoler des échantillons de milieu poreux.

la position du front de réaction, la mesure de la porosité par traçage convectif et l'étude de lames minces.

Position du front de réaction

Des tentatives ont été effectuées pour déterminer la position du front de réaction à l'aide d'indicateurs colorés à travers les tubes transparents. En effet, le dimensionnement de l'expérience révèle que la partie saine doit avoir un pH supérieur à 12 pour la zone saine et proche de 7 pour la zone tamponnée par la zincite.

La phénolphthaléine a été écartée. Le contraste de couleur entre les zones est dans le mauvais sens : incolore pour la (petite) zone ayant réagi et fushia pour la zone (majoritaire) saine. D'une manière générale, les indicateurs colorés n'ont pas donné le résultat escompté : la zone altérée, de très faible épaisseur, ne change pas suffisamment violemment le contraste de couleur pour permettre de discriminer les deux zones.

Par contre, l'étude de sections en microscopie électronique a permis de déterminer sur quelle profondeur le milieu a été attaqué.

Sections longitudinales

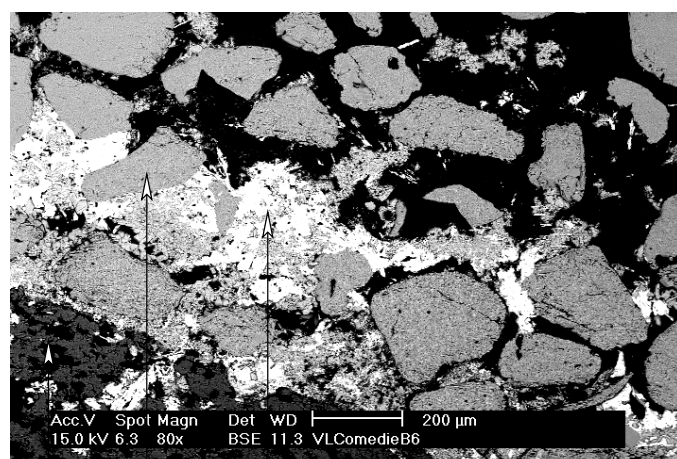
Les premiers essais d'imprégnation des colonnes, avec la même résine que celle utilisée pour les colonnes convectives se sont avérés désastreux : la porosité, très fine dans la zone altérée a gêné l'imprégnation, et le milieu n'est pas suffisamment induré pour être découpé sans avoir été préalablement enrobé. Heureusement, une seconde résine, plus fluide, a permis de réaliser des imprégnations correctes. Certaines zones ont encore subi des arrachements importants ; malgré tout, les parties sainement enrobées ont été assez importantes pour permettre l'étude en microscopie. Cette ultime campagne d'observations au microscope a été menée, au CEA, par Laurent Trotignon.

Sur des coupes longitudinales, l'étude en microscopie électronique a permis de mettre en évidence l'existence d'un front de réaction (*cf.* figure 6.22). Sur cet échantillon, apparaissent nettement plusieurs zones : première zone avec le fritté en bas à gauche, suivie, vers le haut et la droite, d'une partie avec un remplissage très fin de l'espace entre les grains de quartz et d'une partie au remplissage plus diffus.

La faible épaisseur de la zone secondaire pose la question de la représentativité du volume élémentaire représentatif qui peut être choisi dans une approche macroscopique du problème : la zone a une épaisseur de seulement deux diamètres de grain de sable ! Cependant, l'échelle de la plus fine porosité est bien inférieure (de l'ordre du micromètre) et le sable non-réactif. Ainsi, il devient possible de traiter le problème avec une approche macroscopique, avec une taille de VER de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, à condition d'accepter de répartir la masse de sable en moyenne sur des VER de taille inférieure à la taille des grains..

L'étude des spectres d'électrons rétrodiffusés a mis en évidence la composition des différentes parties : zincite et gypse pour la partie au remplissage le plus dense. Un peu de gypse peut encore être trouvé dans la partie diffuse ainsi que des traces de portlandite.

Il est visible que le remplissage a souffert, par endroits, au cours de la préparation de l'échantillon : des zones entières ne contiennent plus que les grains de sable et la résine. Le



tension d'accél. : 15,0 kV
 taille du faisceau : 6,3
 agrandissement : $\times 80$
 détecteur : BSE
 distance de travail : 11,3 mm
 largeur de l'image : 1475 μm

FIG. 6.22 – Coupe longitudinale d'un échantillon de l'expérience CoMEDiE-diffusive : ComB6. On discerne la présence du fritté et des grains de sable. Une zone de plus forte concentration de remplissage entre les grains de quartz est également observable. La partie saine a plus souffert lors de la préparation : seules quelques traces de portlandite restent visibles sur cette image.

protocole de préparation des échantillons est en effet déstabilisant pour le solide : l'inclusion sous vide, le tronçonnage à l'eau, le polissage peuvent avoir éliminé les parties les moins bien indurées. Ainsi, les parties qui n'ont pas réagi au cours de l'expérience, composées de portlandite pulvérulente, ont-elles vraisemblablement beaucoup plus souffert au cours de la préparation que celles qui ont réagi, les minéraux néoformés formant un ciment qui assure la cohésion du milieu.

L'observation des cartographies par éléments réalisées sur cette partie de l'échantillon montre clairement la zonation depuis le fritté vers l'intérieur de la colonne (*cf.* figure 6.23) : gypse (mélange calcium + soufre) et zincite (zinc), puis gypse. Des grains de portlandite peuvent être trouvés, là où l'échantillon n'a pas trop souffert (*cf.* figure 6.24).

Sur la figure 6.25, un gros plan sur l'espace entre les grains de sable montre des cristaux de gypse bien cristallisés au sein d'une matrice très riche en zincite. Ce comportement est identique à ce qui avait pu être remarqué au cours de l'expérience convective. On peut aussi y observer un golfe de corrosion sur une excroissance de silice sur un grain de sable. Il n'est pas certain que cet effet soit dû à l'expérience : l'excroissance s'est probablement formée pendant l'histoire géologique des sables de Fontainebleau. Quant au golfe de corrosion, il a pu être créé par l'attaque par la solution interstitielle alcaline (l'excroissance est moins stable que le quartz) ou également au cours de l'histoire du sable.

Contrairement à l'expérience convective, un effet de bord a été mis en évidence (figure 6.26). Plus qu'un effet d'accélération des transferts au voisinage des parois (perturbation de l'organisation des grains), c'est sans doute le raccordement du fritté à la colonne qui est en cause :

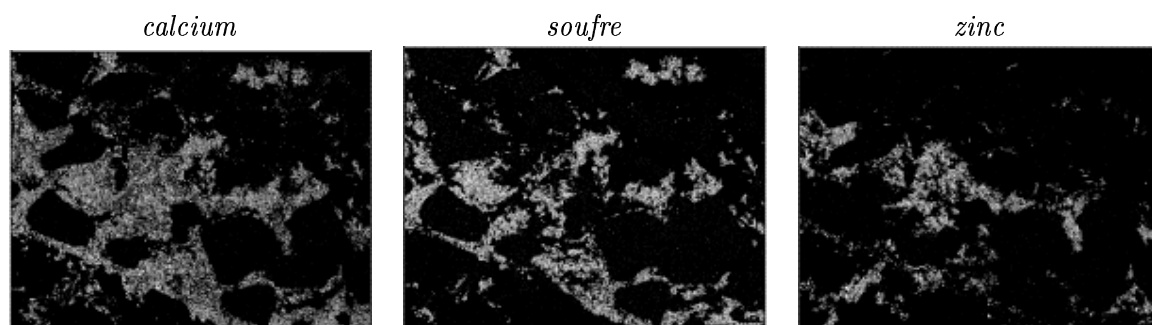
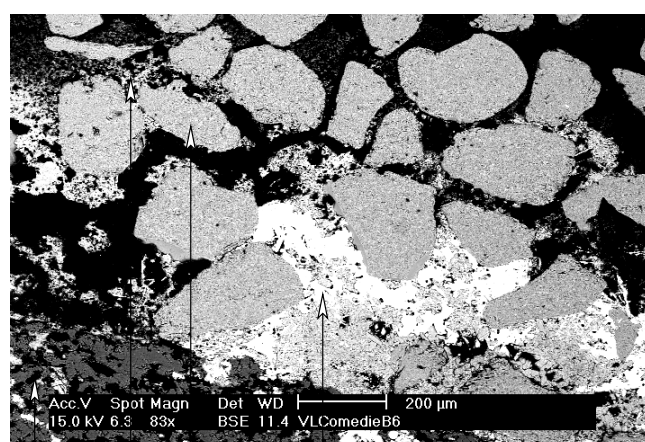


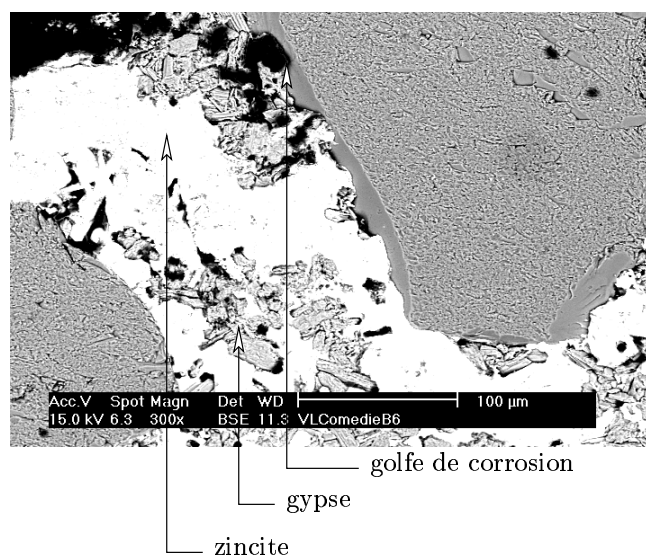
FIG. 6.23 – Cartographie par éléments réalisée sur l'échantillon ComB6. La partie analysée recouvre celle de la photo 6.22.



tension d'accél. : 15,0 kV
 taille du faisceau : 6,3
 agrandissement : $\times 83$
 détecteur : BSE
 distance de travail : 11,4 mm
 largeur de l'image : 1460 μm

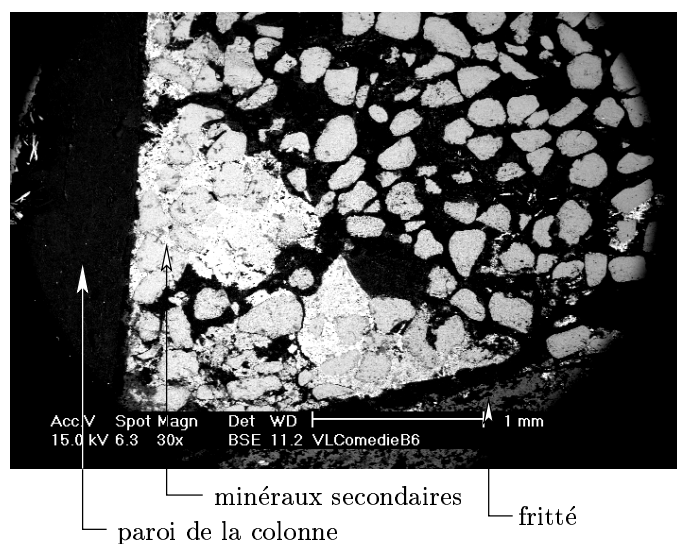
minéraux secondaires
 quartz
 portlandite
 fritté

FIG. 6.24 – Coupe d'un échantillon de l'expérience CoMEDiE-diffusive : ComB6. On discerne encore la présence du fritté en bas à gauche. Des traces de portlandite peuvent être trouvées dans la partie saine de l'échantillon, qui n'a pas trop souffert au cours de la préparation. Une zone riche en gypse et zincite, près du fritté, est également visible.



tension d'accél. : 15,0 kV
 taille du faisceau : 6,3
 agrandissement : $\times 300$
 détecteur : BSE
 distance de travail : 11,3 mm
 largeur de l'image : 397 μm

FIG. 6.25 – Coupe d'un échantillon de l'expérience CoMEDiE-diffusive : ComB6. Des cristaux de gypse bien cristallisés apparaissent au sein d'une matrice plus riche en zincite.



tension d'accél. : 15,0 kV
 taille du faisceau : 6,3
 agrandissement : $\times 300$
 détecteur : BSE
 distance de travail : 11,3 mm
 largeur de l'image : 397 μm

FIG. 6.26 – Coupe d'un échantillon de l'expérience CoMEDiE-diffusive : ComB6. Une plus grande quantité de minéraux secondaires s'est accumulée au voisinage du bord de la colonne que vers le centre.

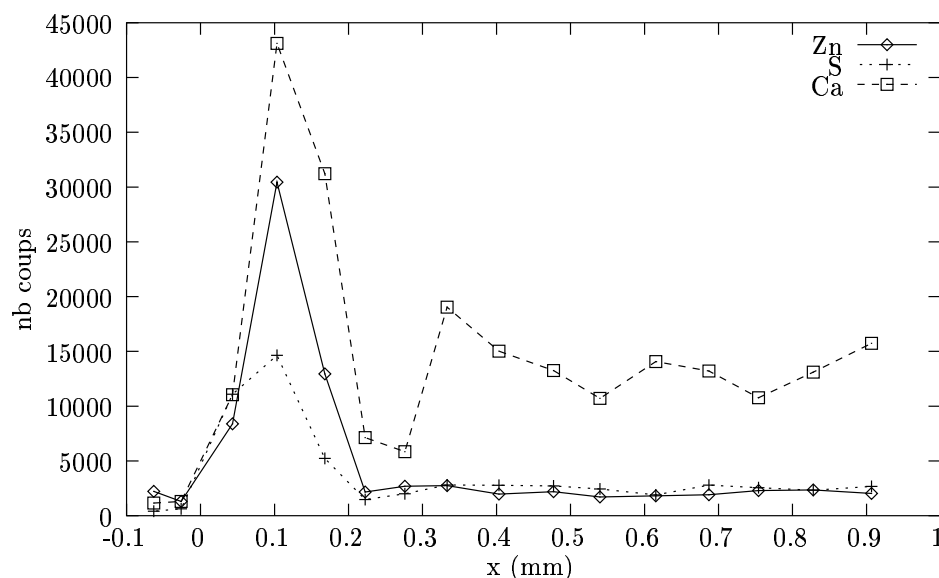


FIG. 6.27 – Profils de concentrations élémentaires dans la colonne ComB6. Ces profils ont été obtenus par l'analyse des électrons rétrodiffusés sur une fenêtre glissante de taille $1500 \times 500 \mu\text{m}$. L'abscisse $x = 0$ correspond à la position du fritté.

le fritté est simplement encastré dans une gorge creusée dans la paroi de la colonne, ce qui a pu provoquer des passages préférentiels entre le fritté et la paroi.

Des mesures des concentrations des différents éléments sur un profil perpendiculaire au fritté ont permis d'affiner ces résultats. Ces points ont été obtenus en déplaçant une fenêtre le long d'un profil sur l'échantillon. La taille de la fenêtre a été choisie selon deux critères opposés : suffisamment petite pour permettre l'observation des variations dans l'échantillon, mais suffisamment grande pour moyenniser les fluctuations à petite échelle.

Sur chaque fenêtre, les spectres d'électrons rétrodiffusés ont été analysés pour donner accès à la composition élémentaire du milieu. L'axe des abscisses représente donc la position dans la colonne (0 pour la face interne du fritté, puis vers les positifs vers l'intérieur de la colonne) ; l'axe des ordonnées représente le nombre de coups enregistrés. L'information n'est que qualitative, mais elle donne déjà une idée des tendances dans la colonne.

Une première taille de fenêtre de $1500 \mu\text{m}$ de largeur sur $500 \mu\text{m}$ en profondeur a été choisie (*cf.* courbe figure 6.27) ; pour fixer les idées, une telle fenêtre contient en moyenne une dizaine de grains de sable. Les points obtenus avec cette taille de fenêtre ont permis de montrer la tendance générale des profils sur l'échantillon ; cependant, elle se révèle trop grossière pour une observation fine : le pic de zinc observé à l'entrée de la colonne n'est représenté que par trois points !

La courbe montre une concentration à peu près constante de la portlandite dans l'arrière de la colonne, dans la partie saine ; cette partie est par ailleurs très pauvre en zinc et en soufre ; le faible bruit représenté sur la courbe tient vraisemblablement plus à l'analyse automatique des spectres qu'à une présence réelle de ces éléments. Lorsque la fenêtre se rapproche du fritté, elle

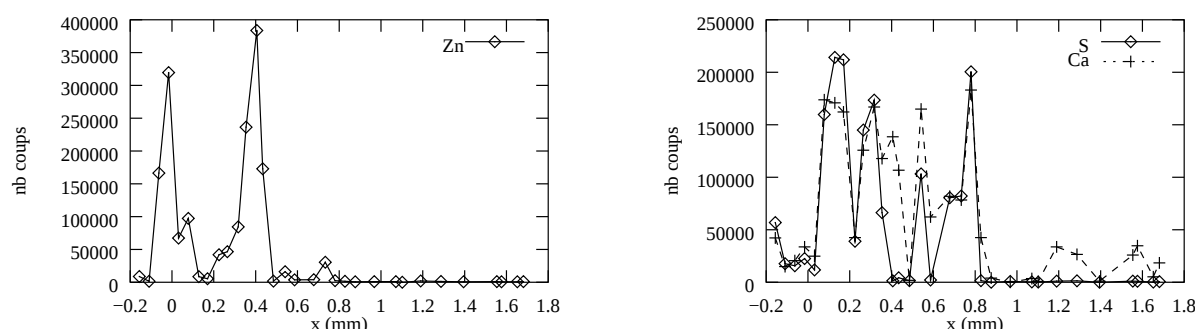


FIG. 6.28 – Profils élémentaires obtenus sur une coupe de B6 avec une fenêtre fine de taille $100 \times 40 \mu\text{m}$. L'abscisse $x = 0$ correspond à la position du fritté.

passé d'abord par une zone qui s'appauvrit en calcium, avant d'arriver dans une zone riche en calcium, soufre et zinc. Enfin, seules des traces de calcium, zinc ou soufre peuvent être décelées dans le fritté ($x < 0$).

Cette courbe peut s'interpréter de la manière suivante : lorsque la solution d'attaque est mise en présence du milieu sain, il se forme un front de dissolution de la portlandite. Cette dissolution libère des ions calcium et hydroxyde. En présence des ions zinc et sulfate apportés, il se forme un front de précipitation de zincite et de gypse. Il subsiste malgré tout un espace moins dense entre les deux fronts.

Pour affiner les résultats, une seconde fenêtre, plus petite, de taille $100 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, a été choisie. Les points obtenus sont plus bruités (*cf.* courbe 6.28) : en effet, cette taille de fenêtre ne moyenne que très peu les variabilités spatiales. Malgré tout, ces profils permettent de placer plus précisément la position des fronts de réaction.

Le profil de soufre, couplé au profil de calcium, montre la propagation d'un front de précipitation de gypse vers l'intérieur de la colonne. Ce front se propage jusqu'à une distance de 0,8 mm.

Le profil de zinc montre l'existence d'un premier pic dans le fritté, près de l'interface avec l'intérieur de la colonne. Ce pic peut être relié à l'observation de petites taches de zinc observées sur les photographies prises au MEB.

Les concentrations en zinc dans le fritté sont relativement basses. Le pic correspond plus à un effet de pépite qu'à une présence moyenne importante. Ces pépites peuvent avoir deux origines : le zinc peut avoir été apporté au cours des différentes manipulations de l'échantillon et ne pas être révélateur de phénomènes relatifs à l'expérience. Elles peuvent aussi être la trace d'une possible précipitation de zincite dans le fritté suivie d'une redissolution. Dans ce cas, certaines zones très fortement colmatées, ou mieux protégées, ont pu échapper à la redissolution et donner naissance à ces pépites.

Un second pic de zinc peut être observé plus à l'intérieur de la colonne. De manière intéressante, ce pic ne commence pas immédiatement à la frontière avec le fritté. Il existe un décalage entre le fritté et l'apparition du zinc. Cet effet peut être la manifestation d'un front de redissolution qui se propage vers l'intérieur de la colonne : la solution d'attaque de la portlandite, de très faible pH, est sous-saturée vis-à-vis de la zincite. Le front de précipitation

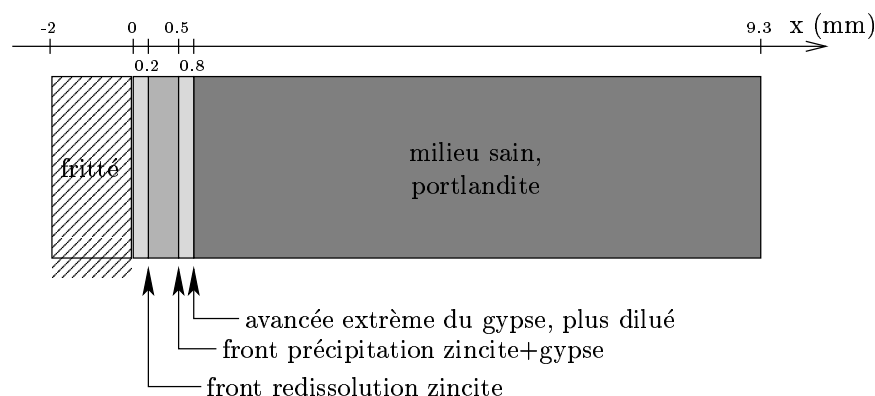


FIG. 6.29 – Schéma de la composition de la colonne ComB après cinq mois d'évolution, d'après les observations effectuées au microscope électronique à balayage.

de la zincite se situe ainsi à 0,5 mm, et le front de redissolution à 0,2 mm.

Ce comportement peut être résumé par le schéma 6.29. Sous l'action de la solution d'attaque, un front de dissolution de la portlandite se propage vers l'intérieur de la colonne. À sa suite, se forment un front de précipitation de gypse et un de zincite. Enfin, la zincite peut se redissoudre sous l'effet des faibles pH de la solution d'attaque ; le gypse n'est pas attaqué, puisque la solution d'attaque qui contient du calcium, est à l'équilibre avec le gypse.

Les fronts de précipitation de zincite et de gypse ne se trouvent pas à la même position. Bien que l'effet de la différence entre les coefficients de diffusion du zinc et du gypse puisse jouer, il faut sans doute compter avec un effet de la cinétique : le gypse précipite relativement lentement, et le retard dans la précipitation peut expliquer une progression plus profonde du gypse dans la colonne ; cette explication est corroborée par la coexistence de gypse et de portlandite en aval du front de zincite.

Mesure du coefficient de diffusion de pore

Après avoir été retirés du dispositif d'attaque, les tubes des séries ComB et ComD ont été testés pour observer des variations dans le coefficient de diffusion. Pour cela, ils ont été sciés au niveau du second fritté afin d'isoler des échantillons d'une longueur (0,93 cm) qui permette des mesures dans des temps raisonnables.

Les coefficients de diffusion moyens dans la colonne, frittés compris, ont été mesurés par traçage (diffusif) à l'uranine. Un essai a préalablement montré que la rétention de l'uranine sur le milieu poreux était négligeable. Une solution à l'équilibre avec les différents minéraux susceptibles d'être présents dans l'échantillon (portlandite, zincite, et gypse) a alors été préparée.

La mesure du coefficient de diffusion a posé des problèmes insoupçonnés du fait de la (relativement) grande perméabilité des échantillons. En effet, le moindre gradient de charge entre les deux côtés des échantillons a alors un effet non négligeable sur la courbe de sortie du traceur.

Cette limitation a interdit l'utilisation de la technique classique dans laquelle la solu-

tion côté aval (sans traceur initialement) est maintenue à concentration nulle en traceur en remplaçant régulièrement et totalement la solution. Plusieurs techniques ont été tentées : renouvellement en continu de la solution aval à l'aide d'une pompe, maintien de la charge en aval par débordement, ...

La technique finalement retenue a été de placer l'échantillon entre des réservoirs contenant la solution à l'équilibre mais pas de traceur. Après un temps pendant lequel la pression hydrostatique entre les deux récipients a pu se relaxer, un volume égal a été injecté : d'un côté la solution à l'équilibre, de l'autre le traceur concentré. De cette manière, il est assuré que le gradient de charge entre les deux réservoirs est minimal. De même, les prélèvements côté aval ont été faits à volume constant, chaque prélèvement étant compensé par un volume équivalent de solution sans traceur. La dilution induite à chaque prélèvement a bien entendu été prise en compte lors de l'ajustement de la courbe de réponse de traceur.

Malheureusement, ce système n'admet pas de solution analytique simple : la condition imposée est trop complexe, avec des dilutions à dates fixées. Même dans le cas où les dilutions seraient négligeables (ce qui n'est pas le cas ici, avec des volumes prélevés de 1 ml sur un réservoir de 30 ml), la solution analytique est réellement complexe, et il est préférable de lui substituer une solution numérique.

Une solution numérique donc a été couplée à un algorithme d'optimisation similaire à celui utilisé pour l'expérience convective. En théorie, il devrait permettre de déterminer la porosité et le coefficient de diffusion de l'échantillon. En pratique, en raison de la très grande sensibilité de la variable porosité aux conditions imposées, seul le coefficient de diffusion de pore D_p est accessible.

L'évolution du coefficient de diffusion a pu être mesurée sur les échantillons prélevés en cours d'expérience. L'effet des frittés a été mesuré sur un blanc : même géométrie que les échantillons, avec deux frittés encadrant un milieu sans solide. Le coefficient de pore équivalent mesuré dans ce cas a été de $1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur, comparable à celles qui ont été trouvées pour les colonnes saines, montre que le rôle du fritté ne peut être négligé dans les calculs de transport.

Pour la série ComB, le suivi du coefficient de diffusion (du milieu poreux) moyen (fritté compris donc) est conforme aux prédictions (figure 6.30). Il révèle une baisse progressive du coefficient de diffusion moyen de l'échantillon. Les points correspondant à la série ComD sont par comparaison très bruités. Il est difficile d'y déceler une quelconque tendance.

La courbe ComB peut être approchée pour une courbe de tendance. Attention, l'ajustement d'une courbe n'a pas valeur de preuve, en particulier en raison du faible nombre de points de mesures. Cependant, elle peut donner quelques pistes de réflexion. Il est possible de reprendre l'idée de deux milieux homogènes séparés par un front raide. Dans un cas diffusif, si le front se déplace en fonction de la racine carrée du temps, la loi ajustée est la suivante :

$$\begin{cases} D(t) = \frac{L}{\frac{x(t)}{D_1} + \frac{L-x(t)}{D_0}}, \\ x(t) = a\sqrt{(t)}. \end{cases}$$

Pour ComB, de longueur $L=9,3 \text{ mm}$, le dépouillement des données expérimentales donne :

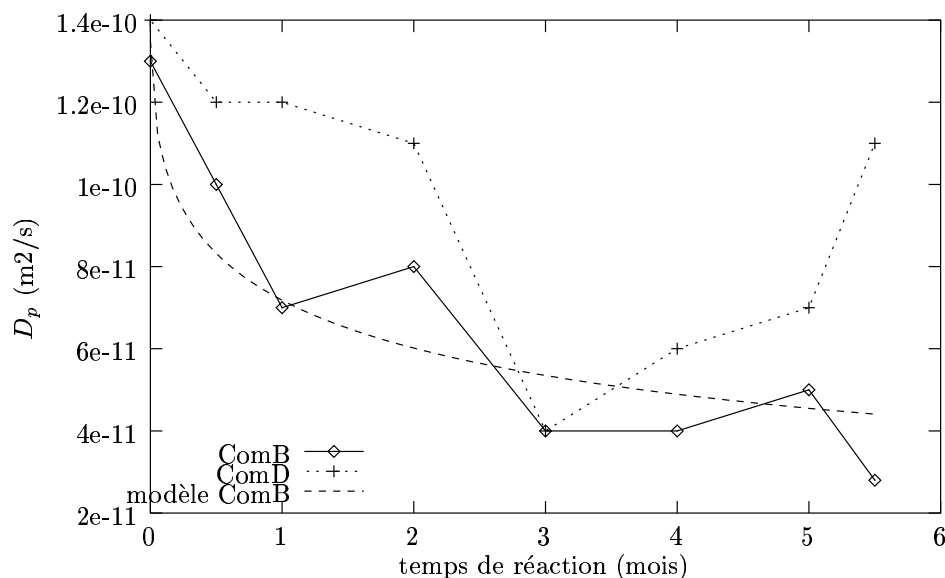


FIG. 6.30 – Suivi de l'évolution du coefficient de diffusion sur les séries ComB et ComD dans l'expérience CoMEDiE-diffusive. La série ComB montre une baisse progressive du coefficient de diffusion au cours du temps. Pour la série ComD, les données sont plus bruitées.

- $a = 0,21 \text{ mm.mois}^{-1/2}$, qui assure une position du front de réaction à 0,5 mm en cinq mois ;
- $D_0 = 1,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le coefficient de pore du milieu sain ;
- $D_1 = 3,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le coefficient du milieu secondaire.

L'ajustement du dernier paramètre D_1 dépend très fortement de a ; en effet, le système est presque dégénéré, et la matrice de corrélation le vérifie. Tant que $x(t) \ll L$, la loi de coefficient de diffusion est équivalente à

$$D(t) \sim \frac{L}{\frac{a\sqrt{t}}{D_1} + \frac{L}{D_0}},$$

et le système ne dépend en fait que de deux variables : D_0 et D_1/a .

La baisse de coefficient de diffusion de pore avec le colmatage dans la partie dégradée est compatible avec une description de la relation porosité-coefficient de diffusion par la loi d'Archie. Dans le cas présent, pour un exposant 1,48 (*cf.* partie 3.4.1), la baisse du coefficient de diffusion peut être reliée à une chute de la porosité de 33,2 % pour le milieu sain à 2 % pour le milieu dégradé. Bien que la porosité n'ait pas été mesurée dans l'expérience, une telle réduction de porosité paraît compatible avec les observations qualitatives effectuées sur les coupes.

Le comportement des points de ComD est plus chaotique. Cela peut s'expliquer en partie par la présence de discontinuités au sein du milieu. En particulier, l'échantillon à 5,5 mois présente une fissure transversale qui a permis au traceur de diffuser très rapidement vers le

réservoir aval. L'origine de telles fractures est moins claire. Les échantillons ont été obtenus et manipulés de la même manière que ceux de ComB, aussi est-il étonnant que seule la série ComD ait été touchée par cette fracturation. Peut-être sa plus forte porosité initiale (47 % contre 33 %) la rendait-elle plus fragile ?

Mesure de la porosité

La porosité initiale a pu être déterminée par bilan de volume (*cf.* tableau 6.5). La mesure est fiable, comme cela a pu être vérifié sur les expériences convectives.

La difficulté de la mesure de la porosité par un traçage diffusif a déjà été évoquée. Un traçage convectif a été imaginé, de façon à déterminer la porosité cinématique *moyenne* de chaque échantillon. Mais, la longueur de la zone ayant réagi est très faible. Aussi la porosité moyenne est-elle complètement dominée par celle de la zone saine.

Ce problème n'a pas été rencontré pour le coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion moyen est obtenu par une moyenne harmonique entre deux grandeurs potentiellement très différentes (un ordre de grandeur ou plus) alors que pour la porosité, la moyenne est arithmétique et ce sont les valeurs absolues et non relatives qui sont moyennées.

6.3.4 Synthèse sur l'expérience CoMEDiE-diffusive

L'expérience CoMEDiE diffusive était destinée à observer le comportement d'un système soumis à une attaque par diffusion et pouvant mener à une modification importante de la porosité. Des mesures de coefficient de diffusion moyen ainsi que l'observation de sections du milieu après une attaque plus ou moins longue ont pu être réalisées.

Elles ont montré que l'attaque du milieu (sable de Fontainebleau + portlandite) par une solution acide de sulfate de zinc menait à la formation d'un front de dissolution de la portlandite suivi par un front de précipitation de zincite et de gypse. Les porosités obtenues dans le milieu dégradé n'ont pas pu être mesurées, cependant, l'observation qualitative de coupes au microscope montre que la porosité est largement réduite au cours du processus.

Parallèlement, les mesures de coefficient de diffusion (bien qu'assez dispersées) montrent clairement une tendance à la réduction au cours du processus. Le coefficient de diffusion de pore moyen sur 1 cm a ainsi baissé d'un facteur 3 après cinq mois et demi d'attaque. En isolant le milieu dégradé, la réduction de la porosité effective entre le milieu sain et le milieu dégradé atteint un facteur 30.

Il n'est pas nécessaire de disposer de grandes quantités de matière pour étudier la minéralogie du matériau attaqué, ni pour déterminer les nouveaux coefficients de diffusion (pourvu que les contrastes soient suffisamment élevés). Le problème de la mesure de la porosité est plus délicat : les techniques macroscopiques (porosimétrie par imprégnation, traçages) sont difficiles à mettre en oeuvre, en raison de la faible épaisseur de milieu dégradé. Des techniques de mesure basées sur l'analyse d'image sont disponibles, il suffit en théorie d'obtenir une coupe de longueur égale à quelques tailles de pore. Malheureusement, ces techniques ne sont pas toujours utilisables, en particulier si les pores ne sont pas de taille homogène.

Une façon de prolonger l'expérience, en gardant une chimie très simple pour le milieu initial, pourrait être de choisir un grès assez pur : ce milieu, déjà induré avant l'expérience,

permettrait de réaliser plus facilement des coupes propres et ainsi faciliter l'accès à la mesure de la porosité.

6.4 Discussion sur les expériences

Deux séries d'expériences ont été menées au cours de ce travail. Toutes deux ont le même objectif : procurer des données sur un problème couplé chimie–transport en présence de fortes variations de porosité. Afin d'assurer une meilleure compréhension du système, une chimie très simple a été délibérément choisie.

Sur ce principe, une expérience convective et une expérience diffusive ont été menées. Dans les deux cas, l'attaque d'un minéral du milieu initial (calcite ou portlandite respectivement) par une solution acide de sulfate de zinc a abouti à une forte chute de la porosité.

Ces expériences ont permis l'acquisition de l'évolution de la porosité et de la perméabilité moyennes dans l'expérience convective et du coefficient de diffusion de pore moyen dans l'expérience diffusive. La chimie du système a par ailleurs été contrôlée, sur des colonnes réactives (convection uniquement) et au cours d'essais en réacteur. La structure de la porosité a également pu être observée sur des coupes des colonnes obtenues.

Les deux systèmes se comportent assez simplement : un front de dissolution du minéral primaire se propage, suivi d'un front de précipitation des minéraux secondaires. Le milieu obtenu est de porosité beaucoup plus faible que le milieu initial.

Ces expériences, très simples chimiquement, n'ont pas valeur de démonstration pour des études sur la sûreté des stockages. Cependant, elles permettent de mieux appréhender les mécanismes en jeu, en particulier en présence de fortes variations de porosité. Elles pourront par ailleurs être utilisées pour valider l'approche modélisatrice de ce type de couplage.

Il est maintenant nécessaire de reconduire ce type d'expériences dans des cadres plus proches des conditions de stockages : les modélisations préliminaire (partie 3.2), ainsi que les modélisations menées au chapitre suivant, montrent que de nombreuses interfaces du champ proche sont susceptibles d'être fortement colmatantes ; la nécessité d'obtenir des données sur les conditions dans lesquelles se passent ces colmatages (relations entre porosité, coefficient de diffusion, perméabilité, structure, surface spécifique, ...) se fera sentir dès que des modélisations fines sur ces interfaces voudront être réalisées.

Chapitre 7

Modélisation

7.1 Exercices de validation du modèle	140
7.1.1 Modélisation de l'expérience CoMEDiE-convective	140
7.1.2 Modélisation de l'expérience CoMEDiE-diffusive	145
7.1.3 Attaque de quartz par une eau de ciment	149
7.2 Exemples d'interfaces géochimiques dans le champ proche	151
7.3 Exercices de modélisation dans la barrière ouvragée	152
7.3.1 Étude de l'interface quartz-béton	152
7.3.2 Simulation de l'interaction béton-argile MX-80	155
7.3.3 Simulation de l'interaction béton-Fo-Ca-7	159
7.3.4 Simulation d'une interface 2D entre un béton et une argile	162

Ce chapitre est divisé en deux parties principales.

La première partie est dédiée à la validation du code. Elle vient compléter les vérifications analytiques et numériques de Hytec présentées au chapitre 5. Un modèle des expériences CoMEDiE, convective et diffusive, est réalisé. Une autre expérience, tirée de la bibliographie est également modélisée : il s'agit de l'attaque d'une colonne de quartz par une eau de ciment synthétique.

Ensuite, à titre d'application du code, sont abordés divers problèmes en relation avec l'étude du champ proche d'un stockage de déchets radioactifs : interaction quartz-béton, interface béton-argile. Ces interfaces apparaissent dans les scénarios à l'étude pour les stockages en formation géologique. Les premières études théoriques réalisées laissent entrevoir la possibilité de profondes modifications de la porosité, en particulier en raison de la formation de phases CSH.

Entre ces deux parties, quelques interfaces rencontrées dans un stockage de déchets sont passées en revue. Pour chacune, l'influence potentielle du colmatage y a été détaillée.

TAB. 7.1 – Conditions imposées pour la modélisation de l'expérience Cog6.

<i>colonne Cog6</i>			
longueur :	L	=	5,4 cm
diamètre :	d	=	1,46 cm
porosité :	ω_0	=	42,2 %
calcite :	$c(\text{calcite})$	=	0,78 g/ml (de milieu poreux)
quartz :	$c(\text{quartz})$	=	0,78 g/ml (de milieu poreux)
<i>solution initiale</i>			
	pH	=	6,8
<i>solution d'attaque</i>			
	pH	=	4,2
zinc	$[\text{Zn}^{2+}]$	=	1,25 mol/l
calcium	$[\text{SO}_4^{2-}]$	=	1,25 mol/l
débit	Q	=	0,25 ml/l

7.1 Exercices de validation du modèle

7.1.1 Modélisation de l'expérience CoMEDiE-convective

L'expérience CoMEDiE-convective (chapitre 6) se prête particulièrement bien à un processus de validation de code par l'expérience. En effet, les conditions de l'expérience sont très bien contrôlées : composition et débit de la solution d'attaque, composition et paramètres hydrogéologiques du milieu sain. En outre, la relative simplicité du système chimique a permis de déterminer précisément les minéraux secondaires apparus dans le milieu, ce qui n'est pas toujours le cas (gels de CSH, plus ou moins bien déterminés dans le cas de bétons, par exemple). Enfin, les paramètres hydrogéologiques et la composition du fluide en sortie ont été suivis au cours de l'expérience.

Construction du modèle

La colonne de référence choisie pour la modélisation est la colonne Cog4 : c'est sur celle-ci qu'ont été analysées les solutions prélevées en sortie de colonne. Les conditions initiales pour le milieu sont rappelées au tableau 7.1. Le pH mesuré n'est malheureusement que qualitatif, en raison d'un artefact de mesure qui n'a été découvert qu'après la fin des expériences (*cf.* remarque 6.2.2). Les mesures de porosité moyenne dans la colonne montrent que celle-ci se stabilise à une valeur de 21 % après 5 jours d'attaque.

La simulation a été réalisée sur Hytec, version 3.1. Il s'agit de la version de Hytec couplant complètement les variations de porosité. La base de données thermodynamiques a été restreinte aux seuls minéraux qui ont été identifiés au cours de l'expérience : calcite, quartz, gypse et smithsonite. Un calcul avec une base de données thermodynamiques ouverte a donné des résultats identiques, à une différence près : l'apparition transitoire d'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$). Enfin, la dissolution du quartz a été interdite : aucune altération des grains de quartz n'a été observée, elle est cinétiquement bloquée.

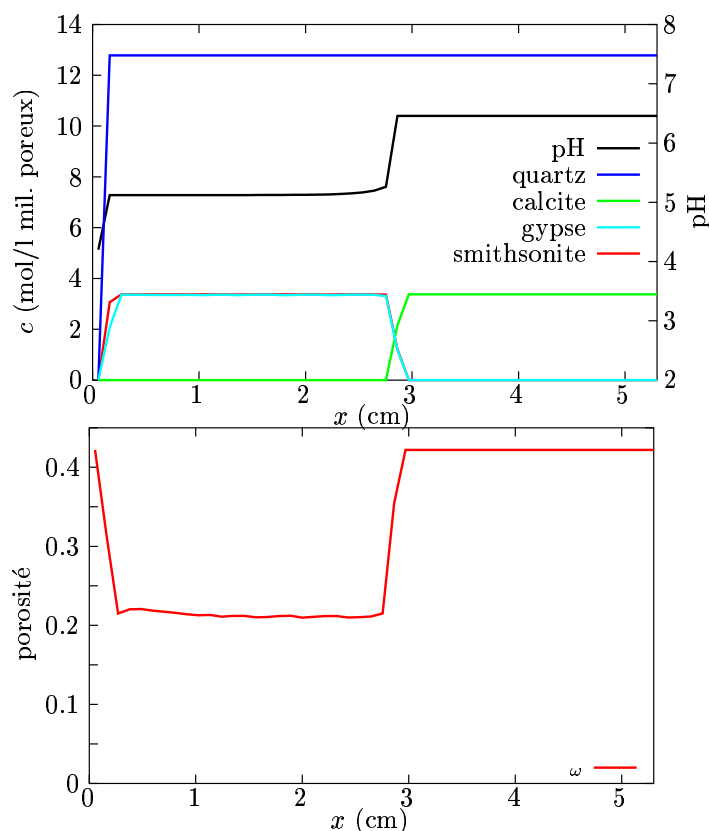


FIG. 7.1 – Modélisation Hytec3.1 de l'expérience CoMEDiE. Sur la courbe du haut, les profils de minéraux à $t=2,4$ jours sont représentés. On peut y observer les fronts de dissolution de la calcite et de précipitation de gypse et de smithsonite. La courbe du bas montre le profil de porosité associé à cette minéralogie.

En raison de la forte concentration de la solution d'attaque (force ionique proche de 1), le modèle de correction de force ionique choisi est le b-dot ; encore cette correction se trouve-t-elle utilisée à la limite de sa plage de validité. Négliger d'employer ce type de correction mène à une estimation trop importante de l'activité des éléments en solution et à une dissolution trop rapide des phases primaires.

Résultats du calcul

Le calcul avec Hytec 3.1, intégrant la variation de porosité, donne un accord satisfaisant avec l'expérience (*cf.* courbes résultats 7.1). Il révèle l'avancée d'un front de dissolution de la calcite, remplacée, à peu près stoechiométriquement, par du gypse et de la smithsonite. La porosité sur chaque zone est uniforme. Ce résultat est conforme à la description du milieu par deux zones homogènes, une zone saine et une zone altérée (*cf.* partie 6.2.3, page 117). À l'entrée de la colonne, le modèle prévoit la redissolution des minéraux secondaires. La solution d'entrée

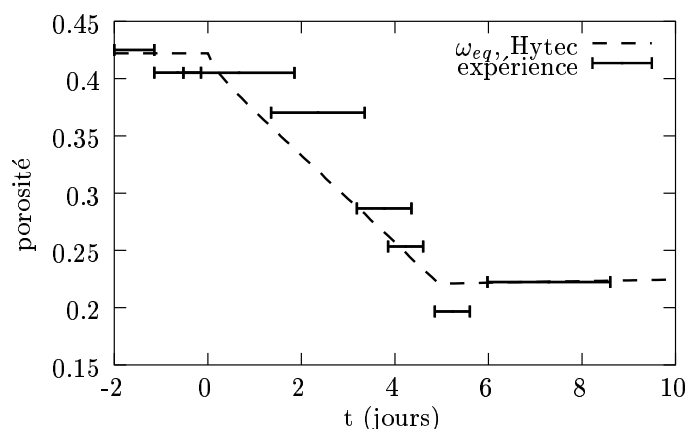


FIG. 7.2 – Évolution de la porosité moyenne dans l'expérience Cog4 : simulation et expérience. La courbe Hytec a été obtenue en intégrant la porosité sur la longueur de la colonne à chaque échantillon; la largeur des points de mesure est représentative de l'intervalle de temps sur lesquels ont été effectués les traçages.

n'est en effet pas à l'équilibre avec les nouveaux minéraux. Cependant, elle est beaucoup moins agressive vis-à-vis du gypse et de la smithsonite que vis-à-vis de la calcite. La redissolution est donc très lente comparée à l'attaque initiale de la calcite : après douze jours de réaction, les minéraux secondaires ne sont pas encore totalement dissous dans la première maille du modèle (soit 1,1 mm).

La concentration du quartz, en moles par litre de milieu poreux, reste constante. Ce point est important : Hytec calcule la concentration en moles par litre de solution (variable lorsque la porosité change) et la porosité. La concentration en moles par litre de milieu poreux est recalculée à partir de ces deux grandeurs. Le fait que la concentration du minéral inerte reste constante, à travers ce calcul indirect, constitue une validation de Hytec.

L'évolution de la minéralogie est associée à une réduction importante de la porosité : de 42 % dans la zone saine à près de 20 % dans la zone altérée qui correspond à ce qui a pu être mesuré à la fin de l'expérience.

La porosité moyenne sur la colonne a été calculée : il s'agit de l'intégrale de la porosité calculée par Hytec prise sur la longueur de la colonne. L'évolution de la porosité moyenne au cours du temps a ainsi pu être représentée (*cf.* figure 7.2). Sur le même graphe, la porosité mesurée dans l'expérience a été superposée. La largeur des points de la courbe expérimentale est représentative des intervalles temps sur lesquels ont été effectués les traçages. Expérience et simulations concordent sur la tendance de la courbe (baisse progressive, de la porosité initiale à la porosité finale, suivie par un plateau), sur les instants où se produisent les changements (début et fin de l'évolution de la porosité moyenne) ainsi que sur les valeurs de porosité calculées. Le plateau de porosité finale mis en évidence par le calcul Hytec n'est pas rigoureusement constant : la lente redissolution des minéraux secondaires à l'entrée de la colonne entraîne une très légère remontée de la porosité moyenne.

Pour arriver à ce résultat, il a été nécessaire de caler le modèle : seule une partie de la calcite

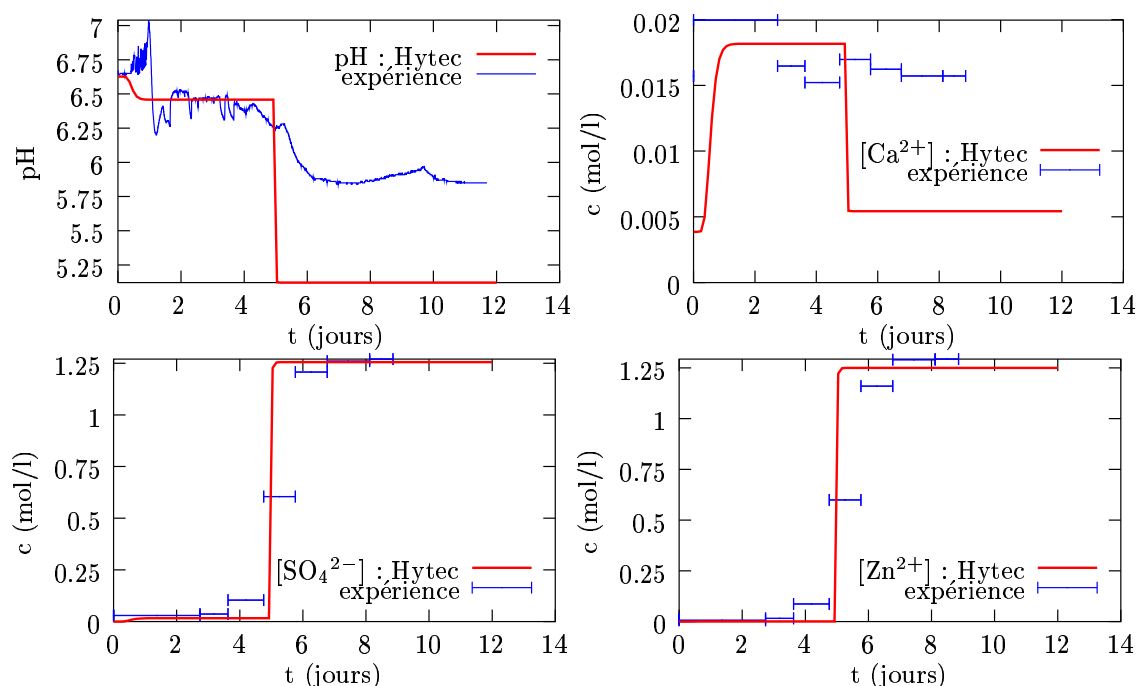


FIG. 7.3 – Évolution de la composition de la solution en sortie de colonne Cog4 : simulation et expérience. Les courbes représentent l'évolution du pH et des concentrations en calcium, sulfate et zinc totaux en solution en sortie de colonne.

initiale a été autorisée à réagir. Ce calage répond à une réalité physique : il a effectivement été remarqué dans l'expérience qu'une partie de la calcite a été préservée après le passage du front de réaction. Le modèle a été calé, *via* la quantité de calcite réactive introduite, en prenant pour référence la porosité finale mesurée dans le modèle. Le fait que le modèle ainsi calé s'ajuste correctement sur une autre valeur indépendante (le temps mis pour faire réagir la colonne sur toute sa longueur dépend également de la quantité de réactif) prouve la validité du modèle qui n'est donc pas une simple affaire de réglages.

L'évolution de la solution recueillie en sortie de colonne a également été confrontée aux résultats du modèle (*cf.* courbes figure 7.3). L'évolution du pH calculé suit les tendances observées dans l'expérience : le pH chute à un premier plateau correspondant à l'équilibre de la calcite présente en fin de colonne avec la solution d'attaque qui a réagi au niveau du front de réaction. Suit une deuxième chute, lorsque le front de réaction atteint le bout de la colonne. Le pH prédit par Hytec est trop bas par rapport à celui mesuré (pH=5,2 au lieu de 5,8).

Il est possible que le pH encore élevé soit dû à l'influence du reliquat de calcite présent dans la colonne : si celui-ci se dissout lentement, il aura tendance à remonter le pH, ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle proposé. Une façon de modéliser cet effet serait d'incorporer deux espèces de calcite : une calcite classique, réagissant à l'équilibre, et une calcite, protégée, dont la réaction serait cinétiquement ralentie.

Par ailleurs, la grande force ionique de la solution (proche de 1) peut ajouter des erreurs

sur le calcul du pH : la correction de force ionique par la formule du b-dot n'est en toute rigueur valable que jusqu'à des forces ioniques de l'ordre de 0,7.

Les concentrations de sulfate et de zinc en solution suivent aussi les mesures qui ont été faites : rétention de la plus grande partie des sulfates et du zinc jusqu'au moment où le front de dissolution de la calcite atteint le bout de la colonne. Le léger étalement des créniaux de sulfates et de zinc dans l'expérience peut être expliqué par l'existence d'une (faible) cinétique de précipitation du gypse et de la smithsonite qui n'a pas été prise en compte dans le modèle.

L'évolution de la concentration en calcium en sortie de colonne est moins conforme aux résultats expérimentaux. Il est peu probable que la différence entre l'expérience et le résultat Hytec soit due à la dissolution lente de calcite comme cela a été évoqué pour le pH : en effet, la concentration en calcium est commandée par la présence de gypse dans le système. Il n'est pas impossible que la mesure elle-même ait été contrariée par les fortes concentrations de la solution (en particulier en zinc).

Conclusions sur la modélisation de l'expérience Cog4

Pour mettre l'accent sur l'apport de ce modèle par rapport à un modèle ne prenant pas en compte explicitement la variation de porosité, deux résultats peuvent être mis en valeur. D'une part, Hytec a permis une reproduction correcte de la porosité atteinte dans l'expérience ; d'autre part, la porosité du pauvre calculée dans un modèle sans variation de porosité (*cf.* partie 3) a tendance à sur-estimer les baisses de porosité.

Bien sûr, l'obtention d'une porosité conforme aux résultats expérimentaux s'est faite *via* un calage de la fraction de calcite réactive initiale. Le calage d'un modèle sans variation de porosité aurait aussi pu être tenté, en diminuant la quantité de calcite réactive ; mais il se heurte à la confrontation à la durée de l'attaque de la colonne. Le modèle présenté ici reproduit convenablement les temps de réaction dans la colonne. Or, en cas de colmatage, un modèle sans variation de porosité sur-estime la vitesse des fronts. Cet effet avait déjà été signalé au chapitre 3 : en présence de colmatage, ne pas prendre en compte la variation de porosité revient à faire disparaître de la matière. Le calage de la porosité finale, en diminuant la quantité de calcite réactive, augmente encore la vitesse du front de réaction. Dans ce cas, un modèle sans prise en compte de la variation de porosité ne peut donc pas reproduire correctement l'expérience.

Concernant la préservation d'une partie de la calcite, il est peu probable qu'elle soit due à une cinétique lente de la réaction de dissolution : le modèle arrive correctement à reproduire l'expérience (position et forme des fronts), sans cinétique sur la dissolution de la calcite ; par ailleurs, les données sur la cinétique de dissolution de la calcite montrent qu'elle est rapide dans les conditions de l'expérience (Sjöberg et Rickard, 1983). La préservation pourrait être due à un pur effet du colmatage : en présence d'une hétérogénéité, la porosité pourrait chuter plus fortement localement, faisant ainsi baisser la perméabilité et pouvant même détourner les lignes de courant. Ainsi, une zone entourée d'une couche peu perméable pourrait être relativement protégée de la solution d'attaque.

Avec un modèle en deux dimensions, présentant ce genre d'hétérogénéité, il pourrait être possible de reproduire la préservation de zones de calcite intactes.

TAB. 7.2 – Paramètres utilisés pour la simulation de l'expérience CoMEDiE-diffusive.

<i>fritté</i>			
longueur :	L_f	=	2 mm
porosité :	ω_f	=	50 %
<i>milieu poreux</i>			
longueur :	L	=	4 mm
porosité :	ω	=	33,2 %
pH = 6,8			
portlandite :	$c(\text{portlandite})$	=	0,83 mg/l (de milieu poreux)
quartz :	$c(\text{quartz})$	=	4,35 mg/l (de milieu poreux)
<i>solution d'attaque</i>			
	pH	=	2,1
zinc	$[\text{Zn}^{2+}]$	=	0,095 mol/l
sulfate	$[\text{SO}_4^{2-}]$	=	0,1 mol/l

7.1.2 Modélisation de l'expérience CoMEDiE-diffusive

La modélisation de l'expérience CoMEDiE-diffusive est moins démonstrative dans la mesure où la porosité n'a pas pu être mesurée. Malgré tout, un certain nombre de données expérimentales peuvent venir valider les modèles : minéralogie, position des fronts, évolution du coefficient de diffusion.

Construction du modèle

Les données expérimentales à injecter dans le modèle sont d'une part la composition du milieu initial et sa porosité, d'autre part la minéralogie des phases secondaires qui a été obtenue en réacteur. Les paramètres de la modélisation sont rappelés dans le tableau 7.2. Comme pour l'expérience convective, tous les minéraux de la base de données ont été éliminés à l'exception de ceux qui ont été identifiés dans l'expérience : portlandite et quartz, zincite et gypse. Un calcul préliminaire, avec une base de données ouverte, ne prévoyait d'ailleurs que la présence de ces seuls minéraux.

Par ailleurs, la dissolution du quartz a également été interdite. Cela semble moins se justifier dans les conditions de l'expérience (pH élevé dû à la présence de portlandite, longue durée de réaction) que dans l'expérience convective ; néanmoins, il n'a pas été constaté de grandes modifications de la surface des grains de quartz après l'attaque, et les masses ainsi libérées sont vraisemblablement très petites.

La diffusion dans le fritté a été intégrée au modèle : le dépouillement de l'expérience a en effet montré qu'il n'avait pas un rôle entièrement neutre, puisque des minéraux secondaires y ont été retrouvés.

Pour modéliser l'expérience, un système monodimensionnel, de 60 noeuds, représente 2 mm de fritté et 4 mm de milieu poreux constitué initialement de sable et de portlandite. La concentration de la solution amont est imposée, suivant la composition de la solution d'attaque de l'expérience.

Résultats des calculs

Les simulations de l'expérience CoMEDiE-diffusive réalisées avec Hytec font ressortir les grandes tendances observées : un front de dissolution de la portlandite se déplace vers l'intérieur de la colonne, alors que du gypse et de la zincite se forment grâce au calcium et aux hydroxydes libérés, d'une part, aux ions sulfate et zinc apportés depuis la solution extérieure, d'autre part.

Plus en détail, on peut observer que le pH baisse très vite dans la zone du fritté : en l'absence de minéraux pour tamponner le milieu, la solution extérieure impose rapidement le pH. Sous l'effet de ce bas pH, la portlandite en limite du fritté se dissout. Les ions calcium et les hydroxydes libérés migrent vers le fritté ; ils permettent ainsi la précipitation de petites quantités de minéraux secondaires (gypse et zincite) jusqu'à 0,3 mm vers l'intérieur du fritté (*cf.* profils de minéraux à 1 mois, figure 7.4). Accessoirement, ces précipitations ont aussi pour effet de tamponner le pH aux alentours de 7, dans le fritté, près de l'interface avec le milieu portlandite.

Ensuite, avec la progression du front de dissolution de la portlandite vers l'intérieur de la colonne, les minéraux secondaires commencent à précipiter massivement vers l'intérieur de la colonne (*cf.* profils de minéraux à 5 mois, figure 7.4). Les quantités de calcium et d'hydroxydes disponibles dans le fritté sont ainsi réduites : ils sont capturés avant par les réactions de précipitation au niveau du front de précipitation, dans la colonne. Les minéraux secondaires initialement formés dans le fritté commencent donc à se dissoudre.

Le pH commence lui aussi à baisser à l'intérieur de la colonne, près du fritté. La zincite, plus sensible au pH que le gypse, ne peut pas pénétrer aussi profondément dans la colonne que le gypse. Ce décalage des fronts de précipitation de la zincite et du gypse avait été observé sur les coupes de la colonne ComB6 après 5 mois d'attaque.

L'évolution du profil de porosité dans le temps est révélateur de ces changements de minéralogie (*cf.* figure 7.5). Au début du calcul ($t=1$ mois), la porosité s'ouvre dans la colonne, à la frontière avec le fritté, ce qui correspond à la dissolution de la portlandite. Dans le fritté, la porosité baisse légèrement, avec la précipitation des minéraux secondaires.

Les fronts se déplacent ensuite vers l'intérieur de la colonne ; à $t=5$ mois, la porosité a fortement baissé à l'entrée de la colonne, sur 0,5 mm, avec la précipitation de zincite et de gypse. Entre les fronts de précipitation du gypse et de la zincite et le front de dissolution de la portlandite, il existe une zone appauvrie en minéraux réactifs. Cette zone est associée à une porosité élevée (50 %), plus élevée que la porosité initiale.

Conclusion sur la modélisation de l'expérience CoMEDiE-diffusive

La simulation de l'expérience CoMEDiE-diffusive permet de reproduire les événements qui avaient été observés dans l'expérience : la dissolution de la portlandite, remplacée par du gypse et de la zincite.

La simulation explique la présence de restes de zincite dans le fritté : de la zincite précipite initialement dans le fritté avant d'être dissoute lorsque les fronts se déplacent vers l'intérieur de la colonne.

La position des fronts est également démonstratrice : il existe un décalage entre le front de

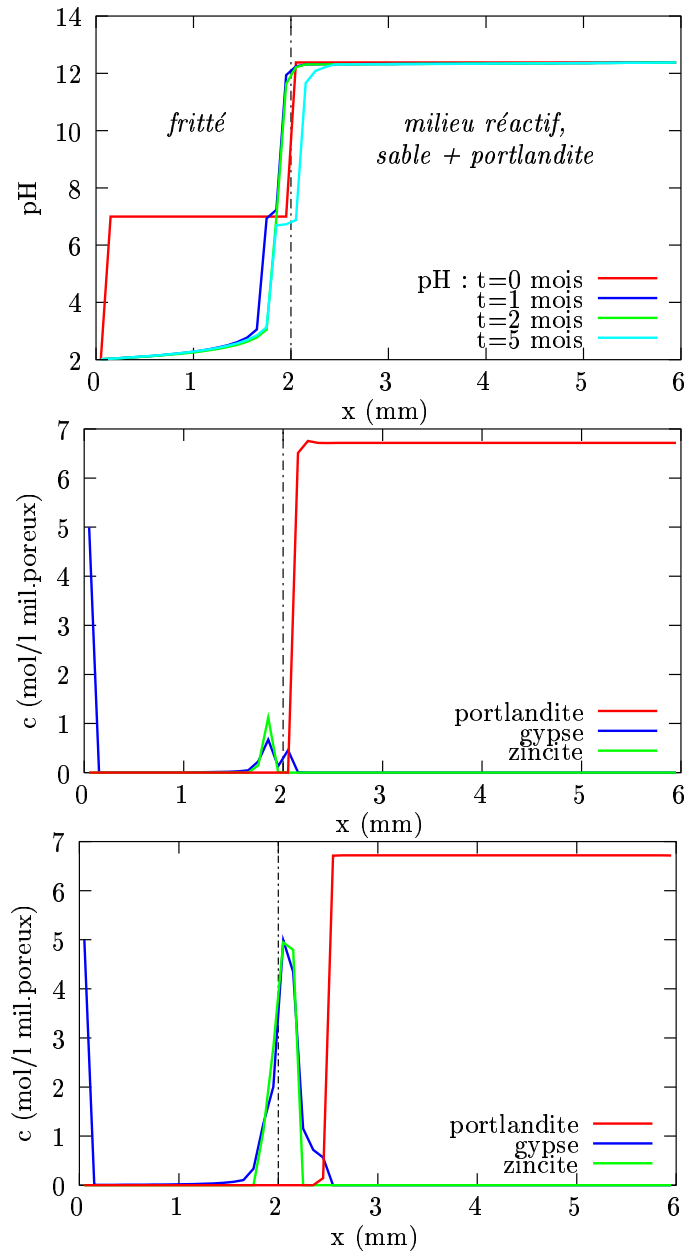


FIG. 7.4 – Simulation de l'expérience CoMEDiE-diffusive. La courbe du haut représente le profil de pH dans la colonne à différents instants. Les deux courbes suivantes montrent les profils de concentration de minéraux à $t=1$ et 6 mois. Les minéraux commencent par envahir le fritté avant de se décaler vers l'intérieur de la colonne. Le front de gypse avance un peu plus loin que celui de zincite.

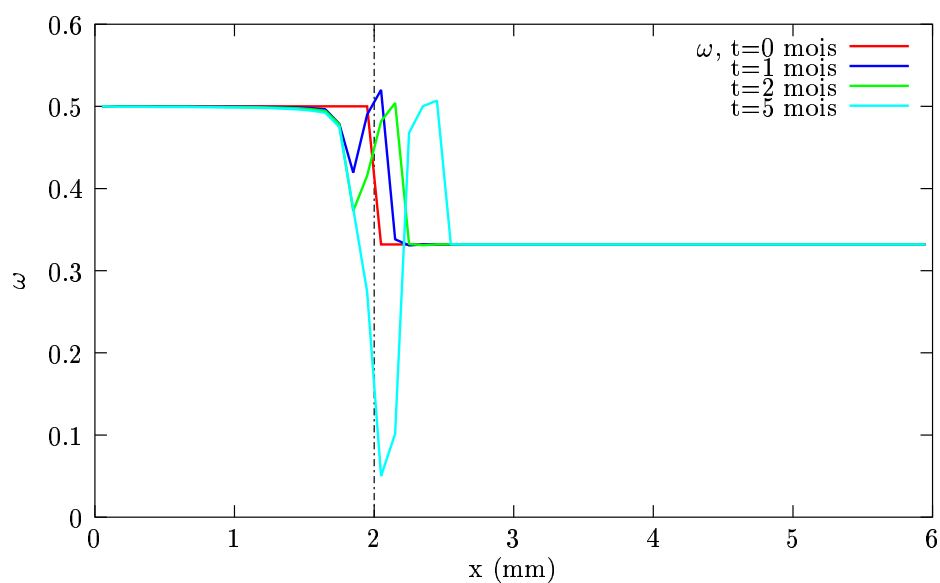


FIG. 7.5 – Profils de porosité dans la simulation de l'expérience CoMEDiE-diffusive. La porosité commence par s'ouvrir dans le milieu poreux avec la dissolution de la portlandite. Puis, les minéraux secondaires précipitent et font chuter la porosité. Une zone de porosité ouverte se déplace vers l'intérieur de la colonne : elle correspond à l'espace libre entre le front de dissolution de la portlandite et les fronts de précipitation de la zincite et du gypse.

précipitation du gypse et de la zincite et le front de dissolution de la portlandite. Cette légère avance du front de précipitation du gypse a également pu être observée.

Leurs positions dans l'espace correspondent à ce qui a pu être mesuré : 0,5 mm pour la zincite et 0,7 pour la portlandite. Pour arriver à ce résultat, les coefficients de diffusion ont été calés : les coefficients de diffusion de pore D_p utilisés dans la simulation sont deux fois plus faibles que ceux qui ont été mesurés. Malgré tout, la simulation reste probante : compte tenu des difficultés rencontrées dans la mesure, la marge d'erreur sur le coefficient de diffusion reste assez élevée. En outre, le modèle a montré une grande influence du coefficient de diffusion dans le fritté sur la vitesse des fronts de réactions.

Il aurait été intéressant d'avoir des mesures sur l'expérience diffusive à plus longue échéance : en effet, bien que la porosité n'ait pas pu être mesurée, celle qui a été simulée fait état d'un colmatage important à l'entrée de la colonne. Les simulations pour des temps plus longs montrent que ce colmatage devrait limiter les flux de matière entre la solution agressive et la partie saine de la colonne : l'avancée des fronts serait ainsi largement réduite.

7.1.3 Attaque de quartz par une eau de ciment

Le cas étudié ici est l'attaque de quartz broyé par une eau de ciment. Il permet une comparaison avec les résultats d'expérience et de calcul présentés par Bateman *et al.* (1999).

Leur expérience consiste à injecter une eau de ciment de synthèse dans une colonne contenant du quartz broyé à 250–125 μm . Les auteurs observent ainsi la fabrication de phases CSH de diverses morphologies, une cimentation des grains de quartz et une réduction de porosité (bien qu'elle ne soit pas quantifiée). Les analyses à la microsonde ont montré une zonation des rapports Ca/Si dans la colonne, de 2 à l'entrée à 0,6 vers l'intérieur.

La modélisation ici effectuée reprend les conditions de l'expérience décrite, pour une eau, dépourvue d'alcalins, représentative de l'eau interstitielle d'un ciment qui s'est déjà appauvri au contact de son environnement (*cf.* tableau 7.3). Le milieu poreux est composé de quartz pur, dont la surface spécifique peut être approximée grâce à la taille des particules qui le composent. Les minéraux secondaires considérés pour le calcul sont ceux utilisés par Bateman *et al.* (1999). Il s'agit de trois CSH de rapport Ca/Si décroissants (2, 1,3 et 0,8 pour l'hillebrandite, la foshagite et la tobermorite respectivement) représentatifs des trois zones de stabilité des CSH (*cf.* partie 2.4). Les constantes thermodynamiques sont issues de la base de données Hatches, version 6 (HARwell/Nirex Thermodynamic Database for CHEmical Equilibrium Studies, Cross et Ewart, 1991, Bond *et al.*, 1992), qui avait été utilisée au moment de l'article.

Les résultats obtenus (voir les courbes figure 7.6) concordent bien avec ceux de Bateman *et al.* (1999). La colonne présente une dissolution du quartz, une zonation d'amont en aval des CSH précipités, avec des phases de plus en plus pauvres en calcium : hillebrandite à l'entrée, puis foshagite et enfin tobermorite. Cette zonation des CSH correspond à la précipitation de phases cimenteuses de plus en plus dégradées.

La porosité estimée à partir de ce calcul ne varie pas beaucoup. Elle passe de 30 % initialement à environ 25 % à la fin du calcul. Ceci peut s'expliquer par le fait de la cinétique : le calcium apporté à l'entrée n'est pas entièrement consommé sur place ; la précipitation d'hillebrandite est en quelque sorte "diluée" sur toute une zone au lieu de se fixer à l'entrée de la colonne. Ainsi, la porosité diminue un peu sur toute cette zone et non beaucoup à l'entrée de

TAB. 7.3 – Conditions retenues pour la modélisation de l'expérience de dégradation du quartz de Bateman *et al.* (1999).

<i>Milieu poreux</i>	
longueur	= 30 cm
porosité ω	= 0.3
$c(\text{quartz})$	= 1,85 g/ml (de milieu poreux)
surface spécifique S_p	= $5,0 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$
température	= 70 °C
<i>Hydrogéologie</i>	
vitesse de Darcy	= 2.26 mm/h
dispersivité	= 2 mm
<i>Composition de l'eau de ciment évoluée</i>	
pH à 25°C	= 12,45
$[\text{OH}^-]$	= 40,00 mmol/l
$[\text{Ca}^{2+}]$	= 20,12 mmol/l
<i>Minéraux considérés</i>	
Hillebrandite	$\rightleftharpoons -4\text{H}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_{2\text{aq}} + 3,17\text{H}_2\text{O}$
Foshagite	$\rightleftharpoons -8\text{H}^+ + 4\text{Ca}^{2+} + 3\text{SiO}_{2\text{aq}} + 5,5\text{H}_2\text{O}$
Tobermorite-11A	$\rightleftharpoons -10\text{H}^+ + 5\text{Ca}^{2+} + 6\text{SiO}_{2\text{aq}} + 10,5\text{H}_2\text{O}$

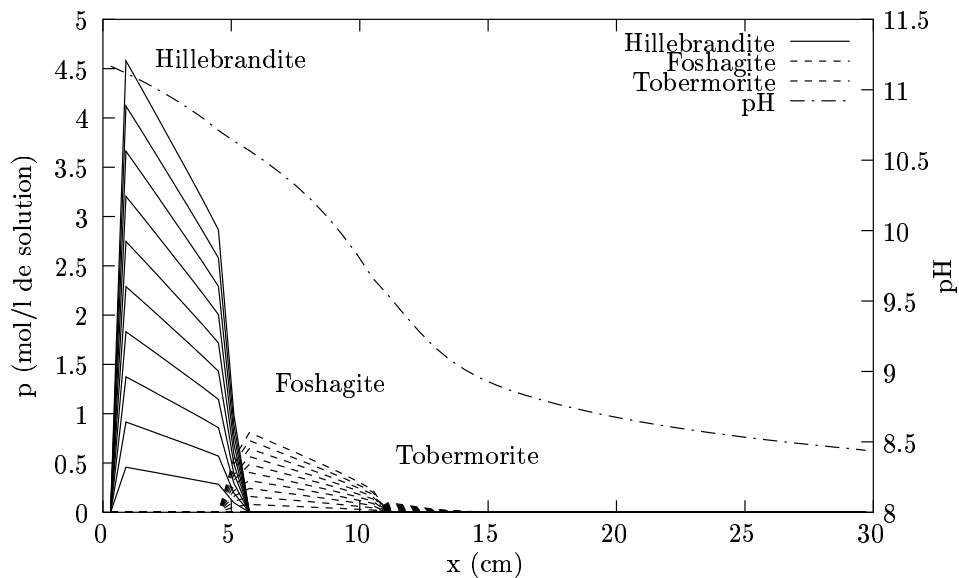


FIG. 7.6 – Calcul d'attaque de quartz par une solution représentative d'une eau de béton. Cette simulation reproduit les conditions d'une simulation par Bateman *et al.* (1999). Les résultats obtenus sont conformes à ceux présentés dans l'article : zonation des CSH précipités, concentration des minéraux secondaires. Les courbes donnent les profils des minéraux CSH précipités de 0 à $1,6 \times 10^7$ s (soit 185 jours) par pas de $1,6 \times 10^6$ s.

la colonne.

7.2 Exemples d'interfaces géochimiques dans le champ proche

Le champ proche d'un stockage de déchets radioactifs est un environnement complexe. De nombreux matériaux sont mis en présence : roche hôte (argile ou argilite, éventuellement granite), barrière ouvragée (béton, argile de remplissage), colis et conteneur (aciers, bétons, bitumes, verres, ...). Il faut, de plus, y ajouter les radioéléments susceptibles de quitter le colis après une phase plus ou moins longue d'altération.

Afin de comprendre comment tous ces éléments interagissent entre eux, il est nécessaire de se pencher sur le fonctionnement de chaque interface prise séparément. En effet, et au moins pendant un premier temps, les interfaces peuvent être considérées isolées en raison des temps de transfert très longs dans les matériaux considérés. Plusieurs interfaces pourront ensuite être mises en série pour augmenter la complexité de la représentation.

Certaines interfaces entre des matériaux pressentis pour le stockage sont potentiellement fortement colmatantes. La revue qui suit ne prétend pas être exhaustive. Elle devrait cependant permettre de donner une idée de l'importance du colmatage dans le champ proche d'un stockage.

Quartz–béton : l'interaction entre le quartz et le béton est intéressante à plusieurs titres. Elle constitue une bonne transition entre les milieux extrêmement simples du début de ce chapitre et la grande complexité des matériaux qui vont suivre.

Cette étude trouve son application dans le cas de stockages en milieu granitique : bien que les forts pH liés à la présence de bétons ne soient *a priori* pas compatibles géochimiquement avec une roche hôte granitique, les faibles coûts et la facilité de mise en place du béton en font tout de même un candidat potentiel dans ce genre de site.

En outre, les argiles (Fo-Ca, MX-80 ou argilites du site de l'Est par exemple) contiennent une fraction de quartz, aussi cette étude permet-elle d'aborder simplement l'interaction béton–argile, par l'étude de l'interaction entre le béton et un des minéraux constitutifs de la barrière argileuse. C'est l'approche qui a été retenue (au niveau expérimental et modélisation) par Savage et Rochelle (1993) ou Bateman *et al.* (1999).

Béton–argile : le cas de l'interface entre le béton et une argile MX-80 a déjà été évoqué : la libération de calcium, côté béton, et de silice, côté argile, conduit à la formation de CSH, fortement colmatants. Les calculs présentés au chapitre 3 seront repris et améliorés grâce aux nouvelles capacités introduites dans Hytec.

Carbonatation du béton : la carbonatation des bétons a aussi été largement reconnue pour ses capacités de colmatage (Brener, 1998). Les carbonates provenant du milieu géologique, ou de la dégradation de dolomite en calcite (argilites magnésiennes type site de l'Est ou Mont Terri) se combinent avec le calcium issu de la dégradation du béton. Lorsque la calcite ainsi obtenue précipite sur une mince épaisseur, elle conduit à une réduction locale de la porosité.

Fer–argile : la corrosion du fer des conteneurs est aussi susceptible de conduire à un colmatage. Cet effet ne sera pas étudié ici, mais des expériences menées au CEA Cadarache tentent de déchiffrer les réactions qui se produisent au contact entre un acier et une argile (Bataillon *et al.*, 1998). Des calculs préliminaires, basés sur les modélisations de Trotignon *et al.* (1998), laissent déjà penser que la dissolution du quartz permet la précipitation massive de produits de corrosion (sidérite, silicates de fer, oxy-hydroxydes de fer, ...) menant à une réduction de porosité au niveau de l'interface initiale. Plus en profondeur, en s'éloignant du métal, la porosité aurait tendance à s'ouvrir.

Verre–argile : l'altération d'un verre nucléaire au contact d'une argile est également susceptible de conduire à des précipitations importantes de quartz (forme thermodynamiquement plus stable que la silice amorphe) au sein de la matrice argileuse. Ce cas de figure peut être rapproché du calcul simplifié à un élément effectué au chapitre 4.

7.3 Exercices de modélisation dans la barrière ouvragée

7.3.1 Étude de l'interface quartz–béton

Au contact du béton, très alcalin, le quartz se dissout fortement. La silice libérée est récupérée par le calcium issu de la dégradation du béton. En fonction du pH et des concentrations en calcium et en silice, différentes phases CSH (hydrates de calcium et de silicium) peuvent se former.

Comme annoncé au chapitre 2, le parti pris dans ce document est de décrire ces CSH par des phases génériques représentatives de leurs trois zones de stabilité : rapport calcium sur silice fort, moyen ou faible pour des bétons de plus en plus dégradés et des pH de plus en plus bas.

Plusieurs modèles de ce milieu peuvent être réalisés en adaptant les conditions aux limites. La dégradation du quartz au contact de l'eau de ciment (*cf.* partie 7.1.3) est relativement facile à étudier expérimentalement (il suffit de fabriquer une eau de ciment synthétique et de la faire couler ou percoler dans une matrice riche en quartz) ; elle peut aussi modéliser une fracture percolante qui apporte une eau de ciment au coeur d'une matrice en quartz.

Le cas de figure du contact entre le béton et le quartz est plus riche : il permet de visualiser les effets du béton sur le quartz, mais aussi l'effet du quartz sur le béton.

Dans le cas étudié à la partie 7.1.3, la variation de porosité était négligeable et ne justifiait pas l'utilisation d'un code perfectionné couplant complètement la variation de porosité au coeur du transport et de la chimie. Ceci n'est plus vrai dans le cas observé maintenant.

Dans ce cas plus complexe, une zone quartz est mise en contact avec une zone béton. Chaque zone peut ainsi réagir à la présence de l'autre. Pour se rapprocher des interfaces du champ proche, seul le cas du transport diffusif sera étudié ici. La chimie est alors considérée à l'équilibre thermodynamique, ce qui semble justifié lorsque le transport est exclusivement diffusif (donc très lent).

Les conditions initiales du calcul sont développées dans le tableau 7.4. La zone quartz est la même que pour le calcul précédent. La zone ciment est composée d'un ciment simplifié, constitué uniquement de portlandite.

TAB. 7.4 – Conditions utilisées pour le modèle d’interaction entre quartz et béton.

<i>Zone quartz</i>	
$c(\text{quartz})$	= 1,85 g/ml (de milieu poreux)
porosité ω	= 0.3
D_p	= 10^{-10} m ² /s
<i>Zone béton</i>	
$c(\text{portlandite})$	= 0,91 g/ml
porosité ω	= 0.3
D_p	= 10^{-10} m ² /s
<i>Minéraux considérés</i>	
CSH 0,8, CSH 1,1 et CSH 1,8	

Au contact de la zone quartz, de bas pH, la portlandite se dissout. Elle libère des ions calcium et des hydroxydes qui diffusent vers l’extérieur. Le quartz est donc soumis à l’attaque par une eau alcaline, chargée en calcium. Le quartz se dissout, et la silice libérée se combine avec le calcium et les hydroxydes pour former des CSH : d’abord CSH 1,8, puis CSH 1,1 lorsque le pH baisse.

Ainsi, à l’interface, se forment un front de dissolution de la portlandite, un front de dissolution du quartz et une zone intermédiaire riche en CSH, très colmatants. À cet endroit, la porosité chute très fortement.

Avec la chute de porosité, les transferts entre les deux zones sont ralentis. Cela est particulièrement visible sur l’évolution du profil de traceur dans le système (voire figure 7.7). Le traceur avait rapidement atteint un profil d’équilibre (à $t=10$ ans, une droite rejoignant les deux points à concentration imposée aux limites du milieu) ; avec la baisse de porosité à l’interface, les flux entre les deux milieux sont ralentis et le profil de traceur montre une cassure très nette.

Ainsi, après le colmatage, les deux zones se trouvent presque isolées. Les réactifs traversent moins bien cette barrière. Chaque partie se trouve alors protégée de l’autre ; les minéraux présents peuvent à nouveau tamponner le pH efficacement dans leurs zones respectives, sans que les hydroxydes soient lixiviés. Le pH, après avoir baissé dans la partie ciment, remonte à un niveau très alcalin. Pour preuve de la remontée du pH dans la zone béton : le CSH 1,8, qui avait disparu en raison de l’acidité de la solution, réapparaît. Inversement, dans la zone quartz, le pH qui avait monté sous l’effet de l’arrivée d’hydroxydes en provenance de la zone ciment, retrouve un pH plus bas, tamponné par le quartz.

À son minimum, la porosité ne s’annule jamais strictement. Comme les flux de réactifs sont ralentis et que le volume de solution est réduit (avec des porosités inférieures à 1 %), les réactions sont très fortement ralenties.

Un problème subsiste : celui de l’épaisseur de la zone colmatée. En effet, dans le calcul effectué, la zone de très faible porosité ne s’étend que sur une seule maille. Lorsqu’une maille plus petite est choisie, l’épaisseur colmatée est diminuée ; le temps nécessaire pour colmater

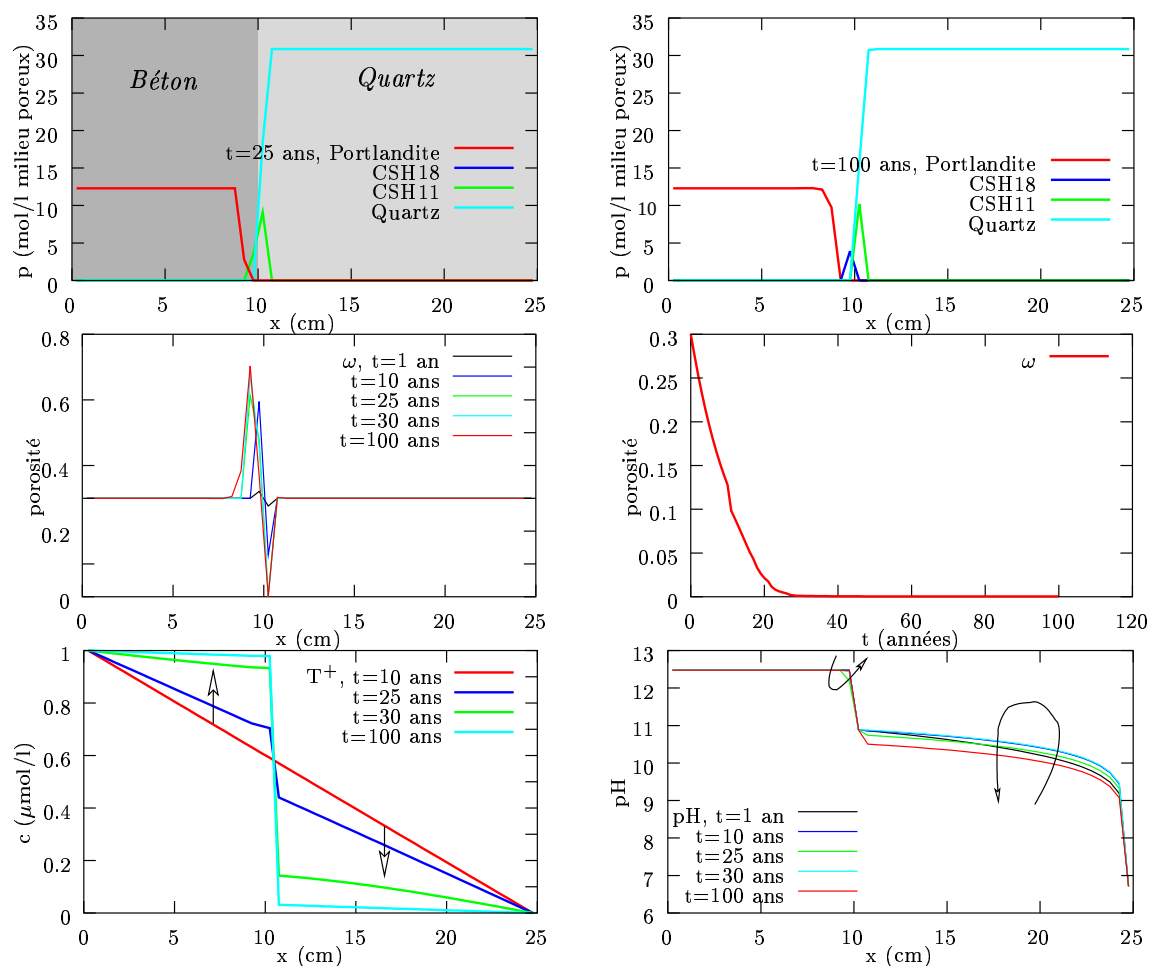


FIG. 7.7 – Interaction quartz–ciment avec variation de la porosité. La dissolution du quartz et de la portlandite permet la formation de CSH à l'interface (en haut). Cette précipitation mène à une forte réduction de la porosité (au milieu, à gauche pour le profil, à droite pour l'évolution à l'interface). Sous l'effet du colmatage, les flux entre les deux parties sont ralentis. Les deux zones évoluent alors de manière plus indépendante : le traceur (en bas à gauche) se comporte comme dans deux zones séparées par une barrière. Les minéraux initiaux tamponnent à nouveau efficacement leurs milieux respectifs et les pH (en bas à droite) tendent vers leurs valeurs initiales.

cette maille est donc alors faible.

La représentativité physique de la largeur de la zone colmatée, ainsi que du temps nécessaire à ce colmatage n'est donc pas assurée avec ce modèle. Cette limitation est due aux hypothèses du modèle ; il se trouve qu'elles sont ici mal adaptées. Pour aller plus loin dans la prédiction, il est donc nécessaire d'adapter le modèle.

Il a déjà été dit que la validité de l'hypothèse des réactions à l'équilibre thermodynamique dépendait du problème étudié ; en particulier, elle n'est valable que si les réactions sont effectivement rapides devant les autres phénomènes. Dans le cas présent, en réduisant la taille de la maille, la longueur caractéristique du modèle diminue et le temps caractéristique des réactions peut devenir comparable à celui du transport. Dans ce cas, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique n'est plus valable. Une première façon de lever l'incohérence du modèle est donc de relier physiquement le temps et l'espace dans le modèle à l'aide d'une loi cinétique, au moins sur les réactions limitantes. En contrôlant, d'une manière physique, la vitesse des réactions, la profondeur affectée par la dégradation reprendra un sens concret.

Une autre façon d'aborder le problème serait de considérer que les phénomènes à l'échelle microscopique sont mal pris en compte. Le modèle est résolument macroscopique et ne peut appréhender le microscopique qu'à partir de lois plus ou moins criticables. Par exemple, il serait peut-être judicieux de simuler la prise en compte d'une porosité résiduelle qui permettrait le transport malgré la chute importante de porosité. Ceci pourrait être obtenu avec une loi de coefficient de diffusion qui ne s'annule pas avec la porosité.

7.3.2 Simulation de l'interaction béton–argile MX-80

Le modèle d'interaction entre le béton et une argile MX-80 est à nouveau abordé. Au cours du chapitre 3, un premier modèle de cette interaction, sans prise en compte de la variation de porosité, avait été esquissé. Il a montré que de grandes variations de porosité pouvaient être attendues.

Le calcul de l'interaction entre un béton (pâte de ciment) modèle et une argile MX-80 (une bentonite composée de montmorillonite sodique, quartz, kaolinite, feldspath potassique et calcite, cf. partie 2.4.3, tableau 2.4) est repris tel qu'il avait été défini à la partie 3.2 : les données de la modélisation sont strictement identiques. Dans cette partie cependant, la variation de porosité est intégrée au coeur du modèle. En l'absence de résultats expérimentaux sur l'évolution du coefficient de diffusion avec la porosité, le modèle général décrit par l'équation 3.6 a été utilisé :

$$D_e = \omega D_p = \omega^{1,48} d_0.$$

Il n'a en particulier pas été fixé de valeur seuil de la porosité. Les valeurs initiales des paramètres hydrogéologiques (cf. tableau 7.5) sont relativement élevées pour une argile. Elles sont plus représentatives d'une argile apportée que d'une argile de site.

La base de données thermodynamiques a été restreinte à quelques minéraux. Différentes études et expériences font, en effet, état de l'apparition de minéraux secondaires dans le cadre d'interactions entre eau de béton et minéraux argileux (Poinssot et Langet, 1998, De Windt, 2000). Des plus probables aux plus douteux, ont ainsi été ajoutés des CSH, des feldspaths (déjà présents dans l'argile initiale), des zéolites (la scolécite) et du talc.

TAB. 7.5 – Paramètres hydrogéologiques pour le béton et l’argile considérés dans la simulation de l’interaction béton–argile MX-80. Les valeurs élevées de l’argile sont plus représentatives d’un matériau de la barrière ouvragée que d’une argile de site.

paramètres initiaux		béton	MX-80
porosité	ω	20 %	33 %
tortuosité	τ	2,4	3,0
coefficient de diffusion effectif	D_e	$2,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$5,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

Certains auteurs pensent qu’une illitisation est possible, d’autres que les zéolites ne sont qu’une phase métastable transitoire conduisant à la formation de feldspaths (Bauer *et al.*, 1998). Nous nous sommes contentés ici de bâtir un scénario plausible (même si la précipitation de feldspaths reste sujette à caution) qu’il y aura sans doute lieu d’affiner ultérieurement.

Comme dans le calcul sans prise en compte de la variation de porosité, le modèle conduit à la dégradation du béton et de l’argile avec précipitation de minéraux secondaires, en particulier CSH 1,1, à l’interface (*cf.* courbes figure 7.8). Dans les premiers instants du calcul, les courbes obtenues par les deux modèles sont semblables : l’avancée des fronts se fait à la même vitesse, comme cela peut se lire sur le profil de pH à 500 ans (*cf.* figure 7.9).

Le profil de porosité correspond à l’évolution de la minéralogie. Le fait le plus frappant est la chute très importante au niveau de l’interface initiale, essentiellement due à la précipitation massive de CSH 1,1 et, dans une moindre mesure, de calcite. Dans la zone béton saine, se produit une (petite) réduction de porosité ; elle est due aux échanges entre le monosulfoaluminate de calcium et l’ettringite : les deux phases ne coexistent pas à l’équilibre, elles se transforment entièrement en l’une ou l’autre phase, en fonction des conditions de la solution. Entre les deux, la porosité s’ouvre. La dégradation du béton se passe en effet en deux fronts, dissolution de la portlandite, puis dissolution du CSH 1,8, remplacé par du CSH 1,1 ; la dissolution de la portlandite fait donc augmenter la porosité. Côté argile, la précipitation du feldspath et des autres phases secondaires compense la dissolution du quartz et de la montmorillonite et entraîne également une légère baisse de la porosité.

Avec la baisse de la porosité à l’interface, l’effet du colmatage commence à se faire sentir : l’effet est particulièrement marqué sur les profils de concentration d’un traceur, inerte, injecté dans le milieu. Dans un premier temps (courbe à $t=50$ ans), le profil de traceur, atteint un état quasistationnaire : deux segments de droite, avec une rupture de pente correspondant à la différence de coefficient de diffusion des deux milieux. Avec la chute de porosité à l’interface, les flux commencent à être restreints (profil à $t=500$ ans). Lorsque le colmatage augmente, le transport est de plus en plus difficile entre les deux zones : la chute de concentration due au gradient de coefficient de diffusion effectif (effet global de la tortuosité et de la porosité) devient importante. À $t=5000$ ans, un facteur 6 sépare les concentrations du traceur de part et d’autre de l’interface.

Ce qui se passe pour le traceur se vérifie aussi pour les autres espèces en solution. En particulier, le transport des réactifs est lui aussi très fortement réduit et les réactions sont moins alimentées. Ceci se traduit par un très fort ralentissement de l’avancée des fronts de dissolution : entre 2000 et 5000 ans, le front de réaction ne bouge pratiquement pas.

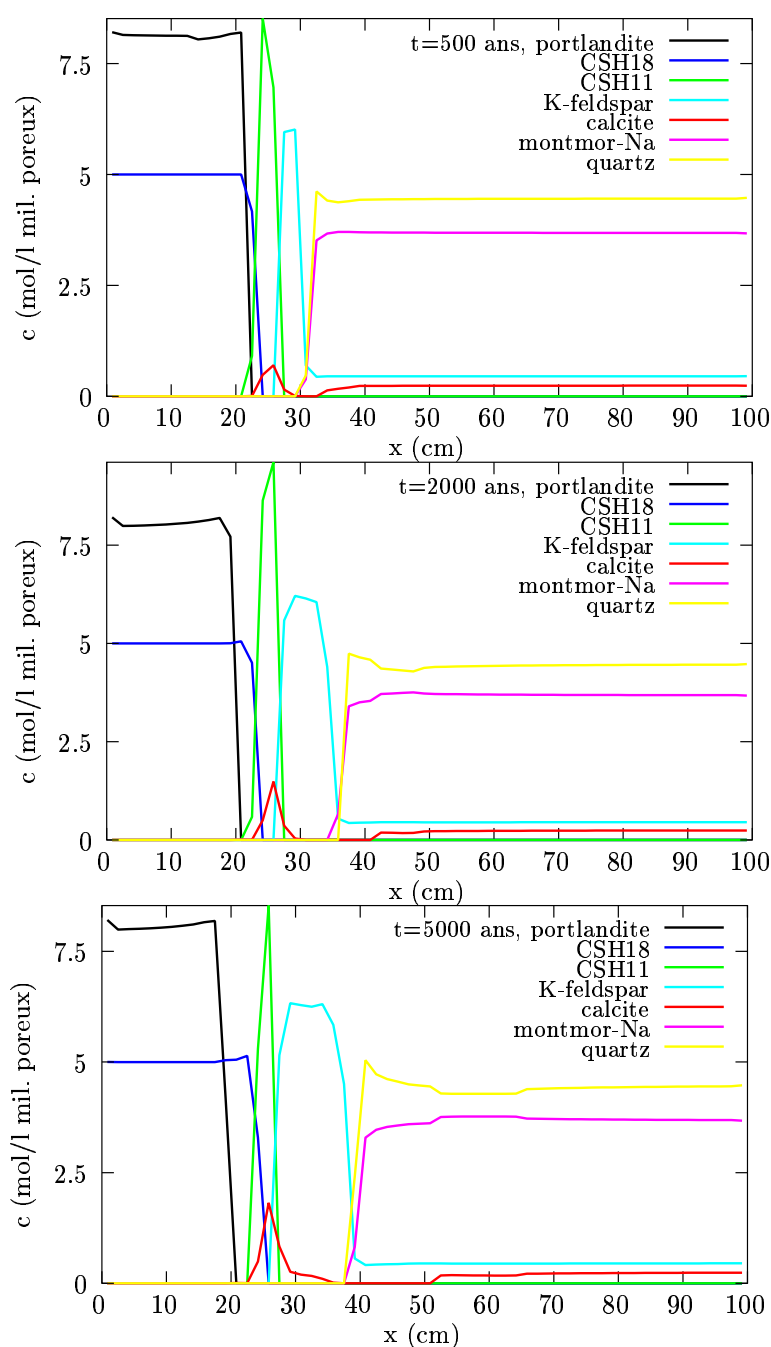


FIG. 7.8 – Interaction béton–MX-80 : calcul avec rétroaction de la variation de porosité. Du haut en bas sont représentés les profils des principaux minéraux à $t=500$, 2000 et 5000 ans. Un front de dissolution des minéraux du béton et de l'argile se propage. Lorsque l'effet du colmatage se fait sentir, les réactions sont très fortement limitées, et les fronts n'avancent presque plus.

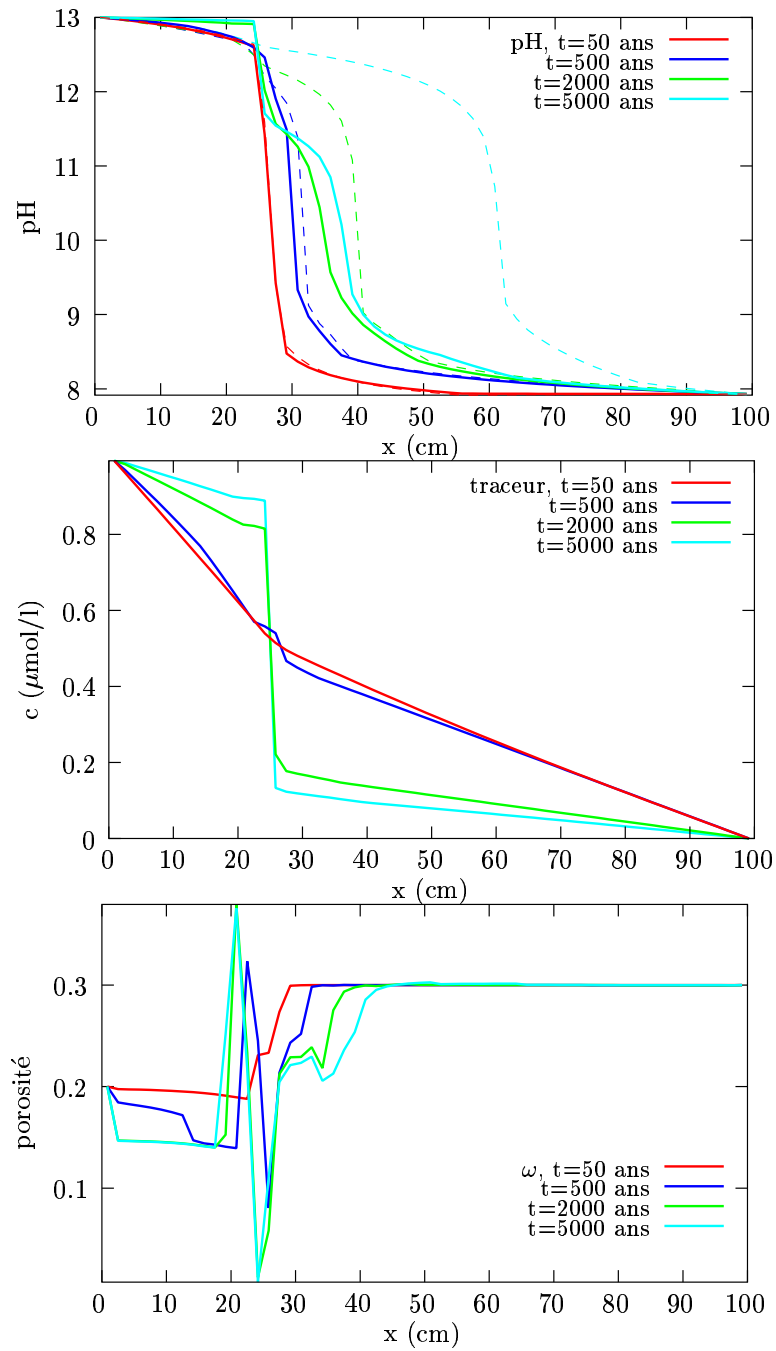


FIG. 7.9 – Interaction béton–MX-80 : calcul avec rétroaction de la variation de porosité. Du haut en bas sont représentés les profils de pH, de traceur et de porosité à différents instants. Pour le pH, les traits pleins correspondent au calcul avec variation de porosité, les pointillés, au calcul 3.2 sans prise en compte de la porosité.

De la même manière, la fuite des ions hydroxydes est limitée. Les minéraux peuvent mieux tamponner le pH dans leurs zones respectives. Ainsi, le pH, qui avait baissé dans la zone béton peut remonter ; à tel point qu'une partie du CSH 1,1 précipité se redissout et alimente la formation de CSH 1,8, plus stable à haut pH.

Il convient de nuancer ce résultat en rappelant que la condition à la limite gauche du système impose un pH élevé (notamment par la présence importante d'alcalins). Le choix de la concentration imposée a été motivé par la volonté de faire apparaître l'effet du colmatage par l'intermédiaire du comportement d'un traceur ; mais une condition de flux nul aurait sans doute été plus appropriée à l'étude de la barrière ouvragée.

Il est intéressant de noter que la taille du colmatage dépasse une unique maille : entre $t=500$ et 2000 ans, il s'étend à une seconde maille en direction de la zone béton. Contrairement au modèle d'interaction quartz-béton présenté à la partie précédente, l'extension et l'intensité du colmatage ont donc un sens physique et ne sont pas le seul résultat d'un effet de maillage.

Les résultats de calculs effectués avec prise en compte de la variation de porosité (modèle $\mathcal{A}$) et sans prise en compte de la variation de porosité (modèle $\mathcal{B}$) ont été comparés. Ils mettent en évidence des différences majeures sur les résultats prédits. Les deux modèles prévoient la chute importante de la porosité au niveau de l'interface, bien que le modèle $\mathcal{B}$ ne soit, bien sûr, pas capable de la prédire avec exactitude. Le fait le plus marquant est le très fort ralentissement des fronts de réaction prédit par le modèle $\mathcal{A}$, à partir du moment où le colmatage est suffisamment important pour limiter efficacement le transport en solution d'un côté à l'autre de l'interface.

À partir de ce moment, les modèles divergent : le modèle $\mathcal{A}$ prévoit l'arrêt presque complet de la dégradation dans les deux parties ; dans le modèle $\mathcal{B}$, qui ne "sait" pas qu'il y a colmatage, les fronts de réactions continuent à avancer en rapport avec la racine carrée du temps. L'avancée du front de dégradation de l'argile est ainsi comparée à la figure 7.10. La différence entre les prédictions des deux modèles ne fait donc que s'accroître.

Le modèle présenté est constitué de 60 mailles pour une longueur de 1 m, et a nécessité quatre heures de calcul, sur un PC 800 MHz, pour une simulation de 5000 ans. La prise en compte de la variation de la porosité ralentit (de 20 % environ) le calcul dans les premiers instants de la simulation : le calcul est plus complexe et requiert des itérations supplémentaires comme exposé au chapitre 5. Par contre, avec le colmatage du milieu et la réduction des transferts, la chimie se simplifie énormément, et le calcul finit beaucoup plus vite que le modèle sans prise en compte de la variation de porosité.

7.3.3 Simulation de l'interaction béton-Fo-Ca-7

L'étude de l'interaction entre un béton et une argile Fo-Ca-7 a aussi été réalisée. La Fo-Ca-7 est une smectite composée d'un interstratifié kaolinite-smectite, peu réactif, et de minéraux accessoires (en particulier quartz, calcite et gypse, *cf.* partie 2.4.3, tableau 2.3). La concentration en kaolinite introduite dans le modèle est gardée assez basse : elle ne prend pas en compte la kaolinite présente dans l'interstratifié, supposé non-réactif.

Comme pour l'étude de la MX-80, seuls certains minéraux ont été retenus dans la base de données. Outre les minéraux initiaux (portlandite, CSH 1,8, ettringite et monosulfoaluminate de calcium pour le béton et calcite, gypse, kaolinite et quartz pour l'argile), les minéraux secondaires retenus sont les CSH 1,1 et 0,8, la gibbsite (un hydroxyde d'aluminium) et la

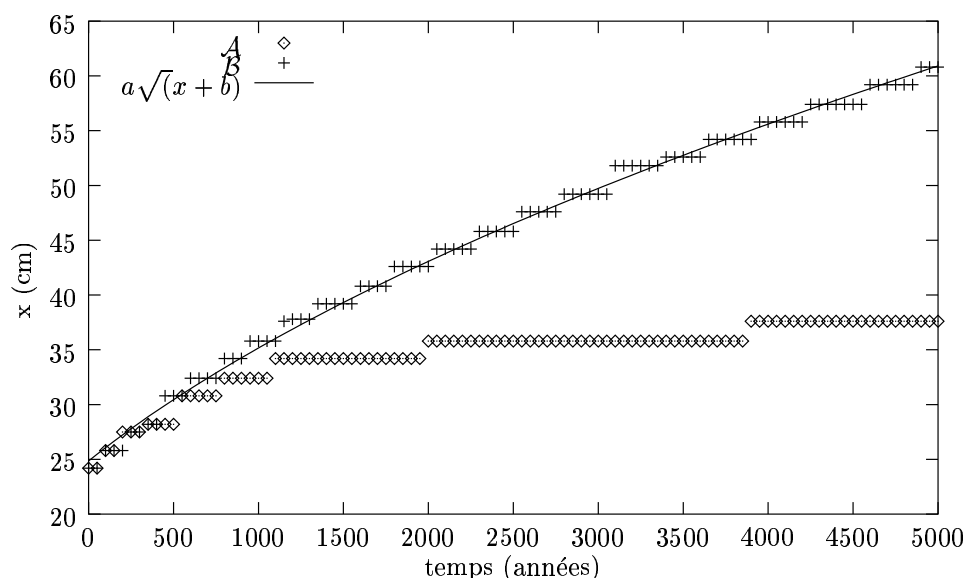


FIG. 7.10 – Position du front de dégradation de l'argile prédit par les modèles avec prise en compte ($\mathcal{A}$) et sans prise en compte ($\mathcal{B}$) de la variation de porosité. Avec le modèle $\mathcal{B}$, le front avance selon la racine carrée du temps. Avec le modèle $\mathcal{A}$, l'avancée du front ralentit très fortement.

laumontite (une zéolite).

Le coefficient de diffusion et la porosité de la Fo-Ca-7 ont été calqués sur ceux de la MX-80. Le coefficient de la loi d'Archie a également été conservé. Enfin, pour se rapprocher des conditions d'un stockage, une condition de flux nul aux limites a été imposée.

Au contact de la zone béton, alcaline, l'argile Fo-Ca-7 est dégradée. Le gypse, assez soluble, se dissout suivant un front rapide (le front de dissolution progresse jusqu'à 1,5 m en 600 ans). De même, se propagent des fronts de dissolution de la calcite, de la kaolinite et du quartz initialement présents dans la zone argile (*cf.* courbes figure 7.11).

Le béton est aussi affecté par la présence de l'argile. Ses alcalins sont rapidement lessivés, avec pour conséquence la baisse du pH jusqu'à un nouvel équilibre aux alentours de 12,5 : contrairement au calcul précédent, la condition de flux nul imposé interdit l'alimentation du système par l'extérieur. Avec la baisse du pH au niveau de l'interface avec l'argile, la portlandite constitutive du béton se dissout. Le calcium ainsi libéré, avec la silice mise en solution par la dissolution du quartz et de la kaolinite de l'argile, permet, dans un premier temps, la précipitation d'une petite quantité de CSH 1,8.

Avec la réduction du pH et l'épuisement local de la source de calcium (éloignement du front de dissolution de la portlandite), le CSH 1,8 commence à se dissoudre; il est remplacé par du CSH 1,1. Inversement, le pH encore élevé au niveau de l'interface côté argile permet la reprécipitation de calcite. Avec la précipitation de ces deux minéraux, la porosité commence à baisser au niveau de l'interface initiale.

Le bilan volumique des réactions au niveau de l'interface est en faveur de la réduction

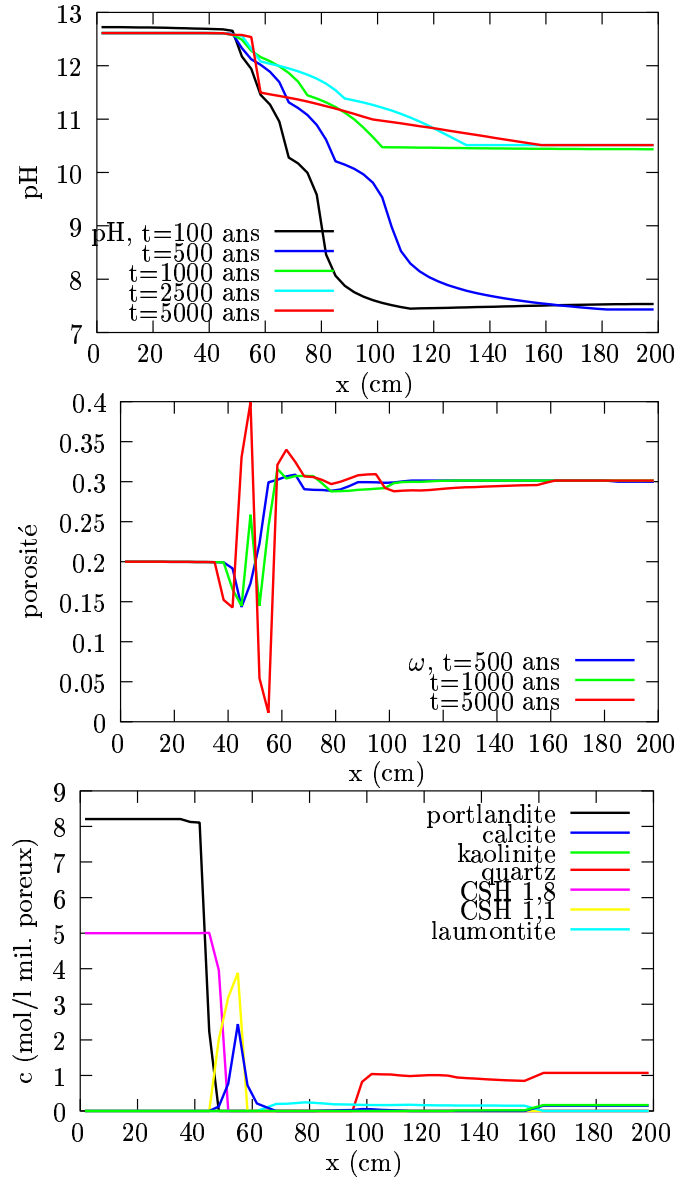


FIG. 7.11 – Simulation de l'interaction entre une argile Fo-Ca-7 et un béton. À l'interface, la précipitation de calcite et de CSH 1,1 mène à une réduction importante de la porosité. Ce colmatage limite les transferts d'une zone à l'autre; le pH baisse côté argile, les fronts de précipitation de calcite et de CSH 1,1 côté argile sont très fortement ralentis. Côté béton, la remontée du pH permet d'inverser la réaction de transformation de CSH 1,8 en CSH 1,1.

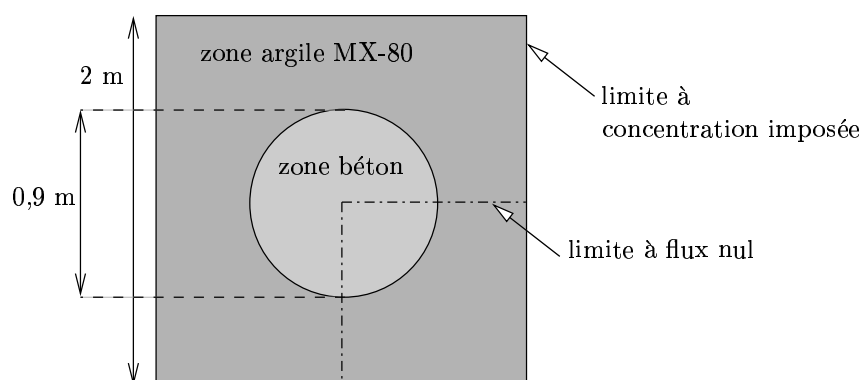


FIG. 7.12 – Schéma de l'interface béton-argile 2D étudiée.

de la porosité. Le colmatage résultant commence à isoler les deux parties : le profil de pH montre une rupture nette au niveau du colmatage, à partir de $t=2500$ ans et surtout pour $t=5000$ ans. Le transport de l'une à l'autre zone est réduit. En conséquence, les hydroxydes sont moins lessivés ; le pH remonte (un peu) dans la zone béton ainsi protégée. Ceci se remarque particulièrement sur les profils de CSH : la transformation de CSH 1,1 en CSH 1,8 s'inverse ; du CSH 1,8 reprécipite.

La baisse du pH côté argile bloque la précipitation de calcite et de CSH 1,1. Par rapport à un calcul sans variation de porosité, les fronts de précipitation de la calcite et du CSH 1,1 restent bloqués aux toutes premières mailles de l'interface. Elle limite enfin la redissolution de la laumontite.

7.3.4 Simulation d'une interface 2D entre un béton et une argile

Le modèle d'interaction entre un béton et une argile MX-80 a été repris pour construire une interface en deux dimensions. Cette simulation a plus un rôle de démonstration des capacités actuelles du code que d'exploration des comportements d'un système colmatant bidimensionnel. En effet, le système retenu, de symétrie radiale, n'est pas foncièrement différent d'un système monodimensionnel.

Le système étudié, représenté à la figure 7.12, est constitué d'un noyau central de béton, plongé dans une matrice argileuse. Les concentrations ont été imposées sur toute la limite (argileuse) du système. Pour diminuer le temps de calcul, et grâce à la symétrie du système, seul un quart du système a été simulé ; des conditions de flux nul ont été imposées pour assurer le raccordement avec les autres quartiers.

Comme dans le calcul monodimensionnel, un traceur a été injecté dans le modèle pour visualiser l'effet du colmatage sur le transport. Dans ce cas cependant, les pertes dues à la concentration nulle imposée à la limite de la partie argileuse ne peuvent pas être compensées par un apport depuis une limite à concentrations imposées dans le béton (situé au centre du système). La seule observation qui devrait être possible, à moins d'un colmatage très rapide et très efficace, est l'évacuation du traceur à la sortie du système. Pour contourner ce problème,

un terme source de traceur a été inséré dans la partie béton ; cela peut représenter la libération d'un élément, à concentration fixée, au cours de la dégradation du béton.

Le calcul en deux dimensions fait apparaître les mêmes traits caractéristiques que le calcul monodimensionnel à la partie 7.3.2 : dissolution de la portlandite et des minéraux argileux, précipitation de CSH et de feldspath potassique. Aux figures 7.13 et 7.14 sont représentés les états du système à deux instants. La première, proche de l'instant initial ($t=100$ ans), permet de visualiser la porosité initiale dans le milieu. En outre, le traceur a pu atteindre une position stationnaire : les lignes de niveaux sont régulièrement espacées, et une coupe radiale montre un profil en deux segments de droites : un profil horizontal dans le béton, où le terme source impose la concentration, et un segment de droite qui rejoint la concentration nulle à la limite extérieure du système.

Après 5000 ans d'interaction (figure 7.14), les précipitations et dissolutions au niveau de l'interface ont profondément modifié le profil de porosité. Avec la dissolution de la portlandite et du CSH 1,8, la porosité s'ouvre dans la zone béton. Dans la zone argile au contraire, la précipitation de CSH 1,1 et de calcite compense la dissolution des minéraux initiaux, et la porosité réduit fortement.

Le colmatage n'est pas aussi spectaculaire que dans le cas monodimensionnel. Ceci est dû, en partie, à la grossièreté du maillage utilisé (15 mailles pour 1 mètre seulement). Dans ces conditions, la réduction de porosité est diluée sur la longueur de la maille où se produisent les précipitations massives. Le cas monodimensionnel avait en effet montré que la distance caractéristique du colmatage était de l'ordre de 5 cm, soit une longueur inférieure à la taille d'une maille dans ce modèle. Avec un maillage de 225 noeuds, le calcul s'effectue en une demi-douzaine d'heures sur deux PC, 800 MHz.

Malgré tout, l'effet du colmatage se fait sentir sur le profil de traceur. Par rapport à la position stationnaire qu'il avait atteinte à $t=100$ ans, le profil présente ici une rupture de pente au niveau de la zone colmatée ; ceci est révélateur de la limitation des flux consécutive au colmatage.

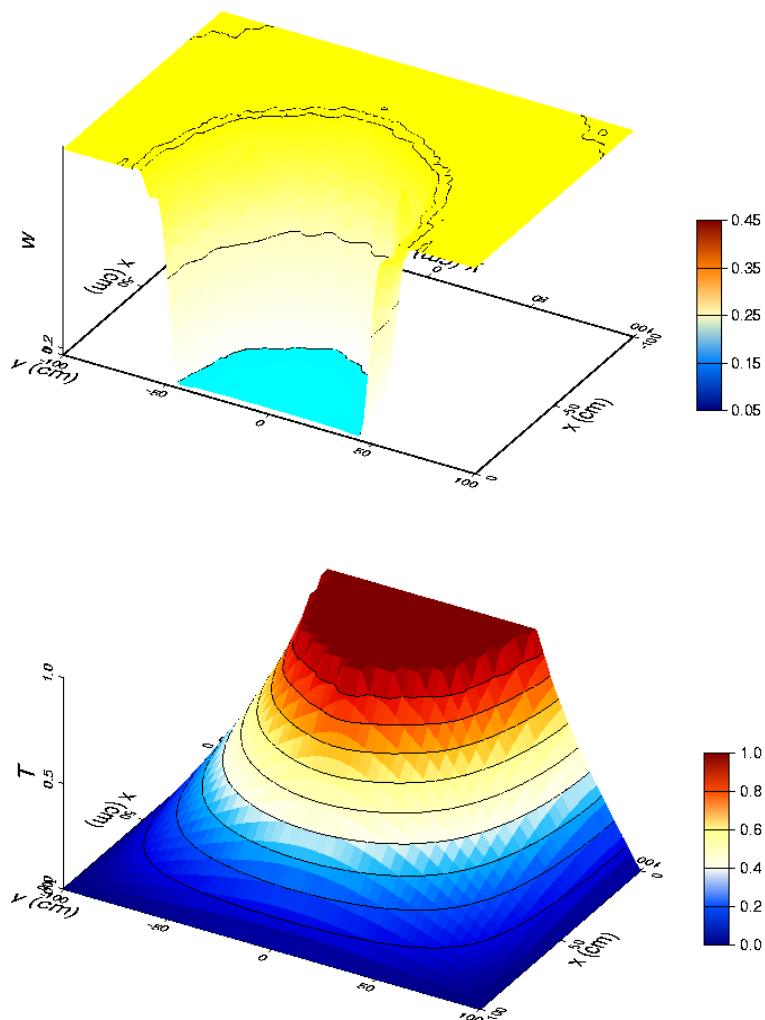


FIG. 7.13 – Simulation d’une interface bidimensionnelle entre un béton et une argile MX-80 après 100 ans d’interaction. Seule la moitié du système a été représentée. La courbe du haut montre la porosité initiale du système. La courbe du bas représente la concentration de traceur ; à cette date, le traceur a déjà atteint un profil stationnaire. Les petites oscillations sur les plateaux de porosité et de concentration de traceur dans la zone béton sont dues à l’interpollation par le logiciel de tracé des courbes.

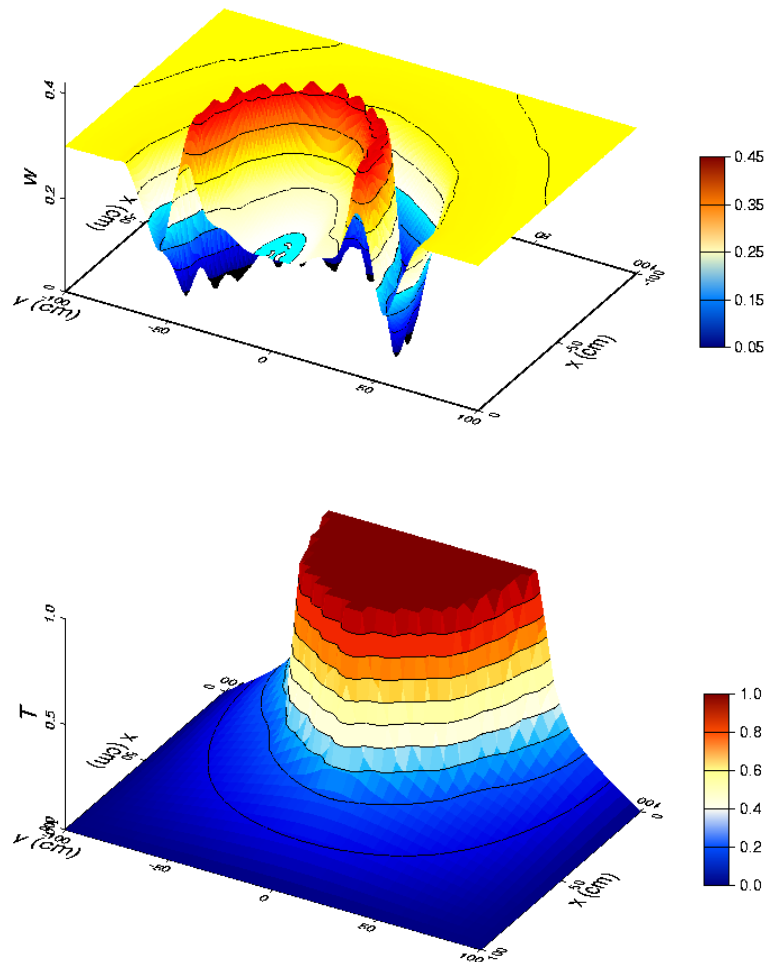


FIG. 7.14 – Simulation d'une interface bidimensionnelle entre un béton et une argile MX-80 après 5000 ans d'interaction. Seule la moitié du système a été représentée. Le profil de porosité fait état d'une ouverture dans le béton, au niveau de l'interface, suivi d'un important colmatage dans l'argile. Ce colmatage se fait sentir sur le profil de traceur, qui montre une cassure au niveau de la zone moins poreuse, là où une barrière de diffusion est en train de se mettre en place.

Chapitre 8

Conclusion

Rappel des objectifs de l'étude

Le principal but de cette étude était de fournir un moyen d'étudier des systèmes géochimiques potentiellement colmatants. En effet, les premières études sur les interfaces pouvant être rencontrées dans le champ proche des stockages de déchets radioactifs laissent supposer que des réductions importantes de porosité peuvent s'y produire. Malheureusement, la plupart des outils dédiés à l'étude des couplages entre géochimie et transport font l'hypothèse que la porosité ne varie pas au cours de l'évolution du système.

Démarche appliquée

Pour réaliser le couplage des phénomènes de transport et de chimie avec la variation de porosité, les différentes approches de la conceptualisation des processus utiles dans le cadre de l'étude ont été rappelées : description de la porosité, modèles d'écoulement et de transport, approche générale des calculs géochimiques.

Ces rappels ont été l'occasion d'apporter un certain nombre de restrictions à la description du phénomène : en particulier, l'échelle de description choisie est le Volume Élémentaire Représentatif, c'est à dire une échelle macroscopique. Ce choix a des avantages : c'est une approche globale, moyenne, du système, bien adaptée à l'étude des interfaces géochimiques dans un système tel que le champ proche de stockages de déchets radioactifs. Il a également ses inconvénients, en particulier sa difficulté à appréhender certains phénomènes à plus petite échelle et la nécessité de recourir à des lois, souvent empiriques, pour relier les grandeurs macroscopiques entre elles (porosité, coefficient de diffusion, surface spécifique, perméabilité, ...).

À partir de ces éléments, un couplage complet entre transport, chimie et variation de la porosité a pu être construit. Ce couplage a notamment permis la résolution, analytique puis numérique, d'un cas simple, à un élément chimique. L'étude de ce cas a été l'occasion de comparer des approches plus ou moins précises de la prise en compte de la variation de porosité, puis, avec un modèle numérique complètement couplé (PhysicoStoc) d'examiner l'influence sur le système des lois reliant les grandeurs macroscopiques (porosité, coefficient de diffusion et

surface spécifique) : l'épaisseur, et la forme, de la couche colmatée dépendent notamment très fortement de la relation liant porosité et surface spécifique.

Deux séries d'expériences ont également été conçues, avec un mode de transport convectif pour la première, diffusif pour la seconde. Elles visaient à recueillir des données dans un système géochimique présentant de fortes variations de porosité. Afin d'évacuer les incertitudes liées à des processus thermodynamiques complexes, ce sont des systèmes chimiques très simples qui ont été choisis. Dans les deux cas, des réductions importantes de porosité ont pu être observées (et quantifiées dans le cas convectif), associées à des variations des paramètres de transport (perméabilité et coefficient de diffusion respectivement).

Il s'agissait par ailleurs de mettre au point un outil qui permette d'étudier le couplage au niveau expérimental. Des développements sur d'autres systèmes chimiques plus complexes, et plus proches de la problématique du stockage, sont ainsi abordables par des expériences similaires.

Insertion du couplage avec la variation de porosité dans un code couplé géochimie–transport

Le couplage a été réalisé au sein d'un code géochimie–transport : le code Hytec de l'École des Mines de Paris. Les acquis sur le système modèle à un élément ont facilité l'introduction de la porosité variable dans le code : meilleure compréhension des phénomènes, possibilité de tester des sous-problèmes (cas sans transport ou à l'état quasi stationnaire par exemple). Enfin, il a permis de vérifier l'approche numérique de Hytec face à la solution d'un problème couplant complètement le transport (diffusif), la géochimie (même simplifiée) et la variation de porosité.

La prise en compte de la variation de porosité a imposé des modifications du code à plusieurs niveaux ; la première d'entre elles est, bien sûr, l'introduction d'une nouvelle inconnue, la porosité, calculée à partir de la variation de la concentration des minéraux dans le milieu. Il a fallu également corriger la loi de transport, qui ne considérait jusqu'alors que des milieux de porosité uniforme.

Mais les modifications les plus profondes ont eu lieu dans le module de résolution des équations de la chimie. L'introduction de la porosité variable s'est heurtée à deux visions opposées de la description du milieu : le volume de solution s'impose comme référence pour la chimie, alors que le volume de roche (solution + solide) est beaucoup mieux adapté à la description du milieu poreux.

Par rapport aux modèles ne prenant pas en compte la variation de porosité, le volume de solution contenue dans un volume donné de milieu n'est plus fixe, lorsque la porosité change. Cette variation de volume apparaît dans l'écriture de la conservation de la matière au niveau de la géochimie : par exemple, la concentration d'un minéral *inerte* (exprimée en moles par unité de volume de solution) augmente lorsque la porosité décroît ! Cela mène à des pertes de matière, en situation de colmatage, pour un code ne couplant pas complètement la variation de porosité avec la chimie et le transport.

Utilisation du code couplé

Les résultats des expériences ont fourni un bon test pour la validation de cette nouvelle version de Hytec. Les simulations des expériences ont donné de bons résultats ; elles ont reproduit efficacement l'avancée de fronts de réaction, leur vitesse ainsi que la réduction de porosité.

Sur cette base, le code Hytec a été utilisé pour observer le comportement de quelques interfaces potentielles du champ proche retenues dans les différentes options d'étude d'un stockage de déchets radioactifs : interface entre un béton et une matrice riche en quartz, un béton et une argile MX-80 et enfin un béton et une argile Fo-Ca. Dans tous ces cas, des réductions importantes de porosité au niveau de l'interface ont été mises en évidence, en particulier en raison de la précipitation de phases CSH (hydrates de silice et de calcium) : le calcium et les hydroxydes libérés par la dégradation du béton se combinent avec la silice provenant de l'attaque du quartz ou des argiles. Les porosités calculées chutent jusqu'à des valeurs inférieures à 1 %.

Un aspect spectaculaire du colmatage est la forte réduction des transferts d'un côté à l'autre de l'interface à mesure que la porosité y baisse. Des profils de traceurs injectés dans les systèmes montrent des cassures très nettes au niveau des zones les plus colmatées. Cet effet est bien sûr impossible à obtenir avec un modèle ne prenant pas en compte l'effet du colmatage.

Avec la réduction des transferts, les minéraux présents de chaque côté de l'interface se trouvent mieux protégés de l'influence des minéraux situés de l'autre côté ; ils peuvent ainsi plus efficacement tamponner leur domaine. En conséquence, l'attaque réciproque des deux zones se réduit ; les profils de pH tendent par exemple à retrouver leur niveau d'équilibre.

En outre, les fronts de réaction sont très largement ralentis : alors qu'un calcul sans prise en compte de la variation de porosité prédit l'avancée des fronts de dissolution des constituants initiaux des deux domaines suivant la racine carrée du temps (en régime diffusif), le calcul prenant en compte la variation de porosité mène à un arrêt presque total des fronts de dissolution dans le cas de l'interface béton-MX-80. En outre, le sens de certaines réactions est inversé : dans la zone béton, la dégradation des minéraux initiaux (portlandite et CSH 1,8) mène à une baisse du pH, et à la création de CSH 1,1 (de rapport calcium sur silice égal à 1,1). Avec le colmatage, les minéraux initiaux peuvent mieux tamponner le pH dans le milieu ; le pH remonte, et le CSH 1,1 formé se redissout au profit de CSH 1,8 plus stable à haut pH.

En écho à la simulation sans variation de porosité annoncée en introduction, la figure 8.1 présente le même calcul d'interaction entre un béton et une argile MX-80, effectué avec prise en compte de la variation de porosité. La porosité, calculée de manière précise, chute de manière importante au niveau de l'interface, ce qui a pour effet de limiter les transferts de traceur d'une zone à l'autre et de ralentir la dégradation des matériaux initiaux.

Ces prédictions doivent être confirmées. En particulier, il convient de les étayer par des résultats expérimentaux, surtout sur les relations liant les paramètres macroscopiques. Ces résultats sont cependant frappant dans la mesure où ils prennent le contre-pied des résultats acquis avec les codes négligeant la variation de porosité.

Ces résultats montrent que le choix des outils de simulation est primordial ; la prise en compte ou non des variations de porosité change radicalement les prédictions sur le comportement à long terme des barrières du champ proche des stockages.

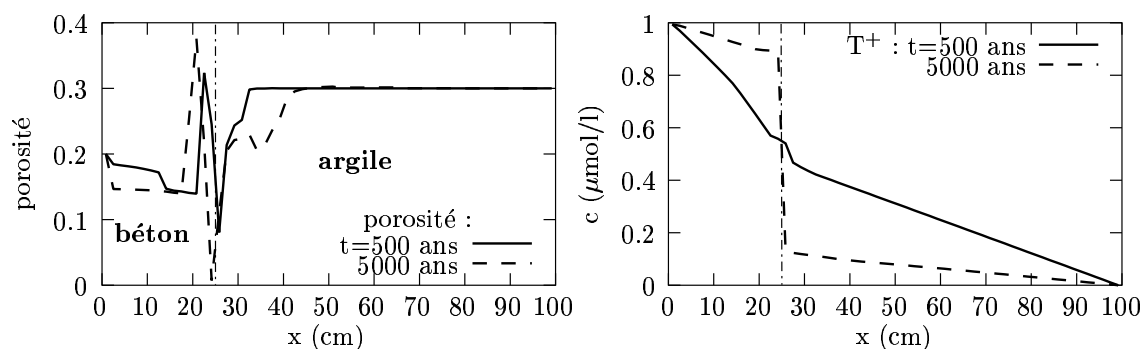


FIG. 8.1 – Simulation de l'interaction entre un béton et une argile MX-80 réalisée dans les mêmes conditions que le calcul présenté en introduction, mais en prenant en compte les variations de porosité. Les précipitations de CSH au niveau de l'interface mènent à une réduction importante de la porosité. Ce colmatage limite les flux d'un côté à l'autre de l'interface : les réactions sont ralenties, un profil de traceur montre une cassure au niveau de la zone de faible porosité.

Perspectives

Les effets de la prise en compte précise des modifications de porosité dans le couplage chimie-transport méritent d'être explorés plus avant. D'autres phénomènes, typiquement dus aux variations de porosité, peuvent apparaître. Des cycles de colmatage-décolmatage pourraient présenter des hystérésis. Les cas en dimension supérieure à un sont potentiellement particulièrement riches : effets d'hétérogénéités sur le comportement local, interfaces au niveau de fractures, cas d'interfaces multiples.

Par ailleurs, tous les aspects du couplage de la chimie, du transport et de la variation de porosité n'ont pas été abordés dans les expériences décrites ; en particulier, l'influence de la variation de surface spécifique avec la porosité a été éludée dans ces expériences à l'équilibre thermodynamique : il serait intéressant de développer des expériences, cinétiquement lentes, afin d'explorer cet aspect.

Les développements futurs de Hytec prévoient également la mise au point du couplage de la chimie, du transport et des variations de porosité avec les écoulements. Les bases théoriques de ces développements ont été abordées dans ce document, en particulier avec les relations entre porosité et perméabilité, sans qu'il ait été possible, pour le moment, de les inclure dans le code. Cependant, la structure de Hytec devrait permettre d'aboutir très rapidement à ce résultat : Hytec couple deux programmes qui savent déjà traiter les problèmes sans couplage, chacun de leur côté. Hytec, avec son module de chimie Chess, couple efficacement variation de porosité et chimie, quant à Métis, il est tout à fait capable de traiter le problème du transport dans un système en transitoire d'écoulement. En reliant ces fonctionnalités dans les deux codes, le couplage sera effectif.

Il restera alors à le valider et à explorer un nouveau champ, très riche, de problèmes : avec des colmatages locaux, les lignes de courant peuvent être détournées, la matière peut être

exclue de zones qu'elle aurait *a priori* pu visiter ou au contraire être exportée vers des zones éloignées des lignes de courant initiales...

Bibliographie

- . Adenot, F. (1992). *Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans. 239 p.
- . Adler, P. M. (1985a). Transport processes in fractals. 1. conductivity and permeability of a leibniz packing in the lubrication limit. *International journal of multiphase flow*, vol. 11, p. 91–108.
- . Adler, P. M. (1985b). Transport processes in fractals. 2. stokes flow in fractal capillary networks. *International journal of multiphase flow*, vol. 11, p. 213–239.
- . Adler, P. M. (1985c). Transport processes in fractals. 3. taylor dispersion in two examples of fractal capillary networks. *International journal of multiphase flow*, vol. 11, p. 241–254.
- . Adler, P. M. (1992). *Porous media: geometry and transport*. Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA. 539 p.
- . Adler, P. M. (1999). Real porous media: Local geometry and macroscopic properties. In Korb, J.-P. et Levitz, P., editors, *École d'été les Houches "les Milieux poreux désordonnés"*. CNRS.
- . Adler, P. M., Jacquin, C. G. et Quiblier, J. A. (1990). Flow in simulated porous media. *International journal of multiphase flow*, vol. 16, p. 691–712.
- . Adler, P. M. et Thovert, J.-F. (1998). Real porous media: local geometry and macroscopic properties. *American Society of mechanical engineers*, vol. 51, p. 537–585.
- . Allen, A. J., Baston, A. H., Bourke, P. J. et Jefferies, N. L. (1988). Small angle neutron scattering studies of diffusion and permeation through pores in clays. Nirex Ltd, Harwell, U.K. Nirex Safety studies Rep. NSS/R160.
- . Anbeek, C. (1992). Surface roughness of minerals and implications for dissolutions studies. *Geochimica and cosmochimica acta*, vol. 56, p. 1461–1469.
- . Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid to determining some reservoir characteristics. *Transactions of the American institute of mining engineers*, vol. 146, p. 54–61.
- . Aris, R. (1975). *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts*, vol. 1. Oxford University Press. 444 p.
- . Auzeais, F. M., Dunsmuir, J., Ferreol, B. B., Martys, N., Olson, J., Ramakrishnan, T. S., H., R. D. et Schwartz, L. M. (1996). Transport in sandstone: a study based on three dimensional microtomography. *Geophysical research letters*, vol. 23, p. 705–708.

- . Bacri, J. C., Frénois, C., Hoyos, M., Perzynski, R., Rakotomala, N. et Salin, D. (1986). Acoustic studies of suspension sedimentation. *Europhysics letters*, vol. 2, p. 123–128.
- . Barry, D. A. et Sposito, G. (1988). Application of the convection–dispersion model to solute transport in finite soil columns. *Soil science Society journal*, vol. 52, p. 3–9.
- . Bataillon, C., Jullien, M., Locoge, P., Michaud, V., Papillon, F. et Pozo, C. (1998). Projet "maquette-champ proche"/corrosion 97 : résultats préliminaires de l'analyse métal/argile. Note technique CEA-SESD 99.30. 31 p.
- . Bateman, K., Coombs, P., Noy, D. J., Pearce, M., Wetton, P., Haworth, A. et Linklater, C. (1999). Experimental simulation of the alkaline disturbed zone around a cementitious radioactive waste repository: numerical modelling and column experiments. In Metcalfe, R. et Rochelle, C., editors, *Chemical containment of waste in the geosphere*, vol. 157 of *Geological Society, London, special publications*, p. 183–194. The geological Society of London.
- . Bauer, A., Velde, B. et Berger, G. (1998). Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied geochemistry*, vol. 13, p. 619–629.
- . Békri, S., Thovert, J.-F. et Adler, P. M. (1995). Dissolution of porous media. *Chemical engineering science*, vol. 50, p. 1765–1791.
- . Békri, S., Thovert, J.-F. et Adler, P. M. (1997). Dissolution and deposition in fractures. *Engineering geology*, vol. 48, p. 283–308.
- . Belin, S., Anguy, Y., Bernard, D. et Fritz, B. (1999). Modélisation de la perméabilité d'un réservoir gréseux de la mer du Nord par combinaison de données d'analyse d'images et de courbes de pression capillaire. In *Transfert dans les systèmes sédimentaires : de l'échelle du pore à celle du bassin*, p. 15–16. Compte-rendu de la réunion spécialisée SGF-TRABAS-CNRS, Paris : 27-28 sept. 1999 ; "Sciences géologiques", n° 99.
- . Bentz, D. P. et Garboczi, E. J. (1992). Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effect on pore space percolation and diffusivity. *Materials and structures*, vol. 25, p. 523–533.
- . Bernard, D. (1999). Dissolution sous-contrainte des roches réservoir : une étude numérique 3D des transferts couplés à l'échelle du pore. In *Transfert dans les systèmes sédimentaires : de l'échelle du pore à celle du bassin*, p. 17–20. Compte-rendu de la réunion spécialisée SGF-TRABAS-CNRS, Paris : 27-28 sept. 1999 ; "Sciences géologiques", n° 99.
- . Berner, R. A. (1980). *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton series in geochemistry. Princeton university press. 241 p.
- . Biswal, B., Manwart, C. et Hilfert, R. (1998). Three-dimensional local porosity analysis of porous media. *Physica acta*, vol. 255, p. 221–241.
- . Bond, K. A., Moreton, A. D. et Heath, T. G. (1992). The HATCHES user's manual.
- . Bourbié, T. et Zinszner, B. (1985). Hydraulic and acoustic properties as a function of porosity in Fontainebleau sandstone. *Journal of geophysical research*, vol. 90, p. 11,524–11,532.
- . Brener, U. (1998). Geochemical modelling of repository systems: limitations of the thermodynamic approach. *Radiochimica acta*, vol. 82, p. 423–428.
- . Brenner, H. (1962). The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length, numerical values. *Chemical engineering science*, vol. 17, p. 229–243.

- . Brunauer, S., Emmet, P. H. et Teller, E. (1938). The adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical Society*, vol. 60, p. 309–319.
- . Caillère, S., Hénin, S. et Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles, 1 : structure et propriétés physico-chimiques*. Numéro 8 de Actualités scientifiques et agronomiques, INRA. Masson, 2^e édition.
- . Canals, M. et Meunier, J.-D. (1995). A model for porosity reduction in quartzite reservoirs by quartz cementation. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 59, p. 699–709.
- . Carman, P. C. (1937). Fluid flow through granular beds. *Transactions.-Institution of chemical engineers*, vol. 15, p. 150–166.
- . Carroll, S., Mroczek, E., Alai, M. et Ebert, M. (1998). Amorphous silica precipitation (60 to 120°C): comparison of laboratory and field rates. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 62, p. 1379–1396.
- . Carslaw, H. S. et Jaeger, J. C. (1959). *Conduction of heat in solids*. Oxford Science Publications, New York, 2^e édition. 510 p.
- . Cartwright, J. (1962). Particle shape factors. *Annals of occupational hygiene*, vol. 5, p. 163–171.
- . Cassou, C. (1999). *Modélisation numérique des interactions eau-roche : optimisation du code DISPHORE et application à la diagénèse minérale des réservoirs*. Thèse de doctorat, École nationale supérieure d'arts et métiers. 170 p.
- . Castelier, E., Cranga, M., Riglet-Martial, C. et Trotignon, L. (1996). Simulation d'échanges ioniques entre l'argile Fo-Ca et une eau granitique : préparation d'essais sur maquette. Note technique CEA-SESD 96.19. 55 p.
- . Castelier, E. et Lagneau, V. (1999). Catalogue de solutions analytiques pour l'équation de la diffusion avec ou sans décroissance radioactive à une dimension. Note technique CEA-SESD 99.42.
- . Chatzis, I. et Dullien, F. A. (1977). Modeling pore structure by 2-D and 3-D networks with application to sandstones. *Journal of Canadian petroleum technology*, p. 97–108.
- . Chilingar, G. V., Chang, J. et Bagrintseva, K. I. (1990). Empirical expression of permeability in terms of porosity, specific surface area and residual water saturation for carbonate reservoirs. *Journal of petroleum science and engineering*, vol. 4, p. 317–322.
- . Chilingar, G. V., Main, R. et Sinnokrot, A. (1963). Relationship between porosity, permeability and surface area of sediments. *Journal of sedimentary petrology*, vol. 33, p. 759–765.
- . Chilingarian, G. V., Torabzadeh, J., Rieke, H. H., Metghalchi, M. et Mazzullo, S. J. (1992). Interrelationships among surface area, permeability, porosity, pore size, and residual water saturation. *Developments in petroleum science*, vol. 30, p. 379–397.
- . Coelho, D. (1996). *Génération, géométrie et propriétés de transport de milieux granulaires*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- . Coelho, D., Thovert, J.-F. et Adler, P. M. (1997). Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. *Physical review*, vol. 55, p. 1959–1978.

- . Cooke, A. J. et Rowe, R. K. (1999). Extension of porosity and surface area models for uniform porous media. *Journal of environmental engineering*, vol. 126, p. 126–136.
- . Corapcioglu, M. Y. et Fedirchuk, P. (1998). Glass beads micromodel study of solute transport. *Journal of contaminant hydrology*, vol. 36, p. 209–230.
- . Coudrain-Ribstein, A. (1988). *Transport d'éléments et réactions géochimiques dans les aquifères*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. 381 p.
- . Coulon, H. et Lajudie, A. (1990). Étude minéralogique et chimique de la bentonite du Wyoming (MX-80 "EF") et de la bentonite CLARSOL (FB2). Note technique CEA-SESD 90.21. 34 p.
- . Coulon, H., Lajudie, A., Debrabant, P. et Atabek, R. (1987). Choice of French clay as engineered barriers components for waste disposal. In *Material research symposium proceedings*, vol. 84, p. 813–824.
- . Cranga, M. (1996). Cahier de spécification de PhysicoStoc. Note technique CEA-SESD 96.773.
- . Cranga, M. (1997). Définition d'une stratégie de développements d'outils de calcul transport-chimie appliqués à la modélisation du champ proche d'un site de stockage. Note CEA-SESD 97.788.
- . Cranga, M. et Peycelon, H. (1998). Calcul de l'évolution chimique d'une barrière ouvragée en présence d'un panache alcalin : première approche. Note technique CEA-SESD 98.12. 45 p.
- . Cranga, M., Trotignon, L., Martial, C. et Castelier, E. (1997). Simulation of the evolution of a clay engineered barrier by interaction with granitic groundwater: dynamics and characteristic timescales. In *Material research Society symposium proceedings*, vol. 506, p. 629–636.
- . Crank, J. (1956). *Mathematics of diffusion*. Oxford University Press, New York and London.
- . Cross, J. E. et Ewart, F. (1991). HATCHES - a thermodynamic database and management system. *Radiochimica Acta*, vol. 52/53, p. 421–422.
- . Damidot, D. et Glasser, F. P. (1993). Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C and the influence of Na_2O . *Cement and concrete research*, vol. 23, p. 221–238.
- . Damköhler, G. (1988). Influence of diffusion, fluid flow and heat transport on the yield in chemical reactors. *International chemical engineering*, vol. 28, p. 132.
- . Danckwerts, P. V. (1953). Continuous flow systems, distribution of residence times. *Chemical engineering science*, vol. 2, p. 1–13.
- . Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Victor Dalmont, Paris. annexe D.
- . David, C. (1985). Modèles d'évolution de la perméabilité d'une roche. Mémoire de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg. 77 p.
- . David, C. (1991). *La perméabilité et la conductivité des roches dans la croûte : expériences en laboratoire et modélisations théoriques*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. 255 p.

-
- . De Windt, L. et van der Lee, J. (1999). Cahier d'application du code couplé chimie-transport Hytec-1D. Rapport technique LHM/RD/99/17, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
 - . De Windt, L. et van der Lee, J. (2000). The reactive transport code hytec: verification and demonstration for version 3.0. Technical report LHM/RD/00/23, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
 - . Dijk, P., Berkowitz, B. et Bendel, P. (1999). Investigation of flow in water-saturated rock fractures using nuclear magnetic resonance imaging (NMRI). *Water resources research*, vol. 35, p. 347–360.
 - . Dijk, P. et Berkowitz, B. (1998). Precipitation and dissolution of reactive solutes in fractures. *Water resources research*, vol. 34, p. 457–470.
 - . Dullien, F. A. (1992). *Porous media, fluid transport and pore structure*. Academic press, inc, 2^e édition. 574 p.
 - . Faris, S. R., Gournay, L. B., Lipson, L. B. et Webb, T. S. (1954). Verification of tortuosity equations. *Bulletin of the American association of petroleum geologists*, vol. 38, p. 2226–2232.
 - . Fauré, M.-H. (1994). *Migration de particules et de solutés en milieu poreux*. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique National de Lorraine. 180 p.
 - . Friedly, J. C. et Rubin, J. (1992). Solute transport with multiple equilibrium-controlled or kinetically-controlled chemical reactions. *Water resources research*, vol. 28, p. 1935–1953.
 - . Gal, D., Dvorkin, J. et Nur, A. (1998). A physical model for porosity reduction in sandstones. *Geophysics*, vol. 63, p. 454–459.
 - . Gallé, C., Imbert, C. et Le Bescop, P. (1993). Détermination de la porosité de matériaux à base de liant hydraulique à partir de la composition des mélanges. Application à un mortier et à un béton à base de ciment CPA. Étude expérimentale de la succion capillaire d'un béton. Note technique CEA-SES 93.25. 45 p.
 - . Ganor, J., Mogollón, J. L. et Lasaga, A. (1995). The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 59, p. 1037–1052.
 - . Goblet, P. (1981). *Modélisation des transferts de masse et d'énergie en aquifère*. Thèse de doctorat, École nationale supérieure des Mines de Paris - Université Paris VI. 199 p.
 - . Goblet, P. (1989). Programme METIS, simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracturé. Notice de conception au 9 février 1989. Rapport CIG-ENSMP, réf. LHM/RD/89/23.
 - . Godefroy, S., Korb, J.-P., Fleury, M. et Petit, D. (1999). Mécanismes de relaxation magnétique nucléaire en milieux poreux granulaires. In *Comptes rendus des 4^{es} journées d'étude sur les milieux poreux*. INPL Nancy.
 - . Gérard, F. (1996). *Modélisation géochimique thermodynamique et cinétique avec prise en compte des phénomènes de transport de masse en milieu poreux saturé*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. 250 p.
 - . Gratier, J.-P. (1984). *La déformation des roches par dissolution-cristallisation. Aspects naturels et expérimentaux de ce fluage avec transfert de matière dans la croûte supérieure*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble.

BIBLIOGRAPHIE

- . Gratton, L. C. et Fraser, H. J. (1935). Systematic packing of spheres – with particular relation to porosity and permeability. *Journal of geology*, vol. XLIII, p. 785–909.
- . Guéguen, Y. et Palciauskas, V. (1992). *Introduction à la physique des roches*. Herman édition des Sciences et Arts. 229 p.
- . Guillot, G. (1999). Magnetic resonance imaging of porous media. In Korb, J.-P. et Levitz, P., editors, *École d'été les Houches "les Milieux poreux désordonnés"*. CNRS.
- . Haring, R. E. et Greenkorn, R. A. (1970). A statistical model of a porous medium with nonuniform pores. *American institute of chemical engineers journal*, vol. 16, p. 477.
- . Harleman, D. R. F. et Rumer, R. R. (1963). Longitudinal and lateral dispersion in an isotropic porous medium. *Journal of fluid mechanics*, vol. 16, p. 385–394.
- . Hassouta, L., Potdevin, J.-L., Bernard, D. et Buatier, M. (1999). Comparaison de grès cimentés et non-cimentés par la calcite du groupe du Brent (zone d'Alwyn, mer du Nord). Une clé pour comprendre les transferts dans les réservoirs gréseux et leur effet sur la porosité. In *Transfert dans les systèmes sédimentaires : de l'échelle du pore à celle du bassin*, p. 87–88. Compte-rendu de la réunion spécialisée SGF-TRABAS-CNRS, Paris : 27-28 sept. 1999 ; "Sciences géologiques", n° 99.
- . Hegelson, H. C., Murphy, W. M. et Aagard, P. (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: 2. rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 48, p. 2405–2432.
- . Hilfer, R. (1991). Local porosity theory for flow in porous media. *Physical review*, vol. B 45, p. 7115–7121.
- . Hodgkinson, E. et Hughes, C. R. (1999). The mineralogy and geochemistry of cement/rock reactions: high resolution studies of experimental and analogue materials. In Metcalfe, R. et Rochelle, C., editors, *Chemical containment of waste in the geosphere*, vol. 157 of *Geological Society, London, special publications*, p. 195–211. The geological Society of London.
- . Horseman, S. T., Higgo, J. J. W., Alexander, J. et Harrington, J., editors (1996). *Water, gas and solute movement through argillaceous media*. OCDE, Paris.
- . Hottenhuis, M. H. J. et Lucasius, C. (1986). The influence of impurities on cristal growth ; in situ observation of the {010} face of potassium hydrogen phthalate. *Journal of cristal growth*, vol. 78, p. 379–388.
- . Houpeurt, A. (1975). *Éléments de mécanique des fluides dans les milieux poreux*. Cours de l'École nationale supérieure du pétrole et des moteurs. IFP-TECHNIP, 2^e édition édition.
- . Huerre, P. (1995). *Mécanique des milieux continus*, vol. IV. Éditions de l'École polytechnique. 347 p.
- . Jacquier, P. (1997). Propriétés d'échange du matériau argileux Fo-Ca-7 partiellement purifié ; comportement des cations majeurs et modélisation physico-chimique de la rétention des radioéléments à vie longue : césium, neptunium et sélénium. Rapport technique CEA-SESD 97.163.
- . Jacquin, C. (1965). Écoulement à travers des argiles compactes. *Revue de l'Institut du pétrole*, vol. XX, p. 1475–1501.

- . Jacquin, C. et Adler, P. M. (1987). Fractal porous media: 2. geometry of porous geologic structures. *Transport in porous media*, vol. 2, p. 571–596.
- . Jefferson, W. T., Worley, W. G., Robinson, B. A., Grigsby, C. O. et Feerer, J. L. (1994). Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 58, p. 2407–2420.
- . Jullien, M., Pozo, C. et Poinssot, C. (1997). Texture influence on mass transfers and alteration processes in clay barrier. In *11th International Clay Conference*.
- . Kerch, H. M., Lone, G. G., Krueger, S., Allen, A. J., Gerhardt, R. et Cosandey, F. (1999). Characterization of porosity over many length scales : Application to colloidal gels. *Journal of materials research*, vol. 14, p. 1444–1454.
- . Kieffer, B., Jové, C. F., Oelkers, E. H. et Schott, J. (1999). An experimental study of the reactive surface area of the Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 63, p. 3225–3534.
- . Kreft, A. et Zuber, A. (1978). On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chemical engineering science*, vol. 33, p. 1471–1480.
- . Lagneau, V. (1997). Mesure et modélisation de la migration de traceurs dans les argilites toarciennes de Tournemire. Mémoire de DEA, École des Mines de Paris. 49 p.
- . Lagneau, V. (1998). Étude simplifiée de la rétroaction de la chimie sur le colmatage : un système modèle de colmatage. Note technique CEA-SES 98.23. 40 p.
- . Lagneau, V. (1999). Caractérisation des propriétés de transport d’une colonne par suivi de la réponse à une perturbation. Note technique CEA-SES 99–43. 40 p.
- . Lagneau, V. et Castelier, E. (1998). Tests de validation des modèles numériques : complément à la note technique 98.23 et essais du code PhysicoStoc. Note technique CEA-SES 98.31. 38 p.
- . Lajudie, A., Raynal, J., Petit, J.-C. et Toulhoat, P. (1995). Clay-based materials for engineered barriers: a review. In *Material research Society symposium proceedings*, vol. 353, p. 221–230.
- . Landau, L. et Lifchitz, E. (1971). *Physique théorique*, vol. tome 6 : Mécanique des fluides. Librairies du Globe, 2^e édition. 752 p.
- . Lasaga, A. C. (1981). *Kinetic of geochemical processes: reviews of mineralogy*, vol. 8, chapitre Rate laws in chemical reactions, p. 135–169. Lasaga, A.C. and Kirkpatrick, R.J. editors.
- . Lasaga, A. C. (1998). *Kinetic theory in the Earth sciences*. Princeton series in geochemistry. Princeton university press. 811 p.
- . Le Bescop, P., Adenot, F., Badouix, F. et Solet, C. (1999). Des matériaux cimentaires à base de liants hydrauliques. Note technique CEA-SES 99.64. 79 p.
- . Le Gallo, Y., Bildstein, O. et Brosse, E. (1998). Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral composition. *Journal of hydrology*, vol. 109, p. 366–388.

BIBLIOGRAPHIE

- . Lichtner, P., Steefel, C. et Oelkers, E., editors (1996). *Reactive transport in porous media*, vol. 34, chapitre Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport, p. 1–81. Reviews in mineralogy.
- . Lichtner, P. C. (1985). Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 49, p. 779–800.
- . Lichtner, P. C. (1988). The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 52, p. 143–165.
- . Lichtner, P. C. (1992). Time-space continuum description of fluid/rock interaction in permeable media. *Water resources research*, vol. 28, p. 3135–3155.
- . Lichtner, P. C., Pabalan, R. T. et Steefel, C. I. (1998). Model calculation of porosity reduction resulting from cement-tuf diffusive interaction. In *Material research Society symposium proceedings*, vol. 506, p. 709–718.
- . Lovera, P. et Le Bescop, P. (1998). Modélisation du comportement à long terme des liants hydrauliques en milieu saturé. Relation entre coefficient de diffusion, porosité et dégradation. Note technique CEA-SES 98.41. 45 p.
- . Madé, B. (1991). *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- . Madé, B. (1999). On the kinetic control of hydro-geochemical reactions during the diagenetic processes in sedimentary basins. In *Transfert dans les systèmes sédimentaires : de l'échelle du pore à celle du bassin*, p. 93–97. Compte-rendu de la réunion spécialisée SGF-TRABAS-CNRS, Paris : 27-28 sept. 1999 ; "Sciences géologiques", n° 99.
- . Mandelbrot, B. (1984). *Les objets fractals ; forme, hasard et dimension*. Flammarion, Paris. 203 p.
- . Marsily (de), G. (1981). *Hydrologie quantitative*. Masson, Paris.
- . Masteau, J. C. et Thomas, G. (1999). Modelling to understand porosity and specific surface area changes during tableting. *Powder technology*, vol. 101, p. 240–248.
- . Michau, N. (1997). *Modélisation cinétique de la formation des argiles en fonction de leur composition et de leur morphologie*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. 184 p.
- . Michaux, L. (1994a). Géochimie et migration en milieu granitique, interaction avec les ouvrages du stockage. Rôle et évolution des matériaux argileux de barrières ouvragées. Note technique CEA-SES 94.34. 53 p.
- . Michaux, L. (1994b). Modélisation du comportement géochimique du matériau argileux Fo-Ca. Effet du potentiel redox et de la présence d'un excès de fer. Note technique CEA-SES 94.26. 36 p.
- . Michaux, L. et Eglem, A. (1995). Comportement géochimique de matériaux argileux au contact de solutions alcalines. Conséquences sur les propriétés d'échange cationique. Note technique CEA-SES 95.39. 49 p.

- . Mizele, J. (1984). *Étude de la solubilité de la silice amorphe dans un milieu microporeux imprégné d'eau et de solution salée*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse. 83 p.
- . Mourzenko, V. V., Békri, S., Thovert, J.-F. et Adler, P. M. (1995). Deposition in fractures. *Chemical engineering communications*, vol. 148–150, p. 431–464.
- . Mowers, T. T. et Budd, D. A. (1996). Quantification of porosity and permeability reduction due to calcite cementation using computer-assisted petrographic image analysis techniques. *Bulletin of the American association of petroleum geologists*, vol. 80, p. 309–322.
- . Murphy, William, M., Oelkers, E. H. et Lichtner, P. C. (1989). Surface reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth rates in geochemical processes. *Chemical geology*, vol. 78, p. 357–380.
- . Neretnieks, I. (1980). Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide retardation? *Journal of geophysical research*, vol. 85, p. 4379–4397.
- . Nitao, J. J. et Glassley, W. E. (1998). Modeled porosity modification in the near-field environment due to coupled thermal–hydrological and geochemical processes. In *Material research Society symposium proceedings*, vol. 482, p. 813–824.
- . Nithiarasu, P., Seetharamu, K. N. et Sundararajan, T. (1998). Effect of porosity on natural convective heat transfer in a fluid saturated porous medium. *International journal of heat and fluid flow*, vol. 19, p. 56–58.
- . Novakowski, K. S. (1992a). An evaluation of boundary conditions for one-dimensional solute transport: 1. mathematical development. *Water resources research*, vol. 28, p. 2399–2410.
- . Novakowski, K. S. (1992b). An evaluation of boundary conditions for one-dimensional solute transport: 2. column experiments. *Water resources research*, vol. 28, p. 2411–2423.
- . OCDE/NEA (1993). L'état de la modélisation du champ proche. Compte-rendu d'une réunion de travail technique – Cadarache, France, 11–13 mai 1993. 389 p.
- . Oelkers, E. H., Bjørkum, P. A. et Murphy, W. M. (1996). A petrographic and computational investigation of quartz cementation and porosity reduction in North Sea sandstones. *American journal of science*, vol. 296, p. 420–452.
- . Ould Amy, M. et Rousset, G. (1994). Modélisation numérique en thermo-poro-élasto-plasticité d'un stockage de déchets radioactifs en milieu argileux saturé. Application au calcul du champ lointain. *Revue française de géotechnique*, vol. 69, p. 11–30.
- . Palciaukas, V. et Domenico, P. (1976). Solution chemistry, mass transfer, and the approach to chemical equilibrium in porous carbonate rocks and sediments. *Geological Society of America bulletin*, vol. 87, p. 207–214.
- . Parker, J. C. et van Genuchten, M. T. (1984). Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water resources research*, vol. 20, p. 866–872.
- . Pfingsten, W. (1996). Efficient modeling of reactive transport phenomena by a multispecies random walk coupled to chemical equilibrium. *Nuclear technology*, vol. 116, p. 208–221.
- . Poinssot, C. et Langet, T. (1998). Évolution de la barrière ouvragée en conditions hyperalcalines : synthèse bibliographique. Rapport technique DESD 98.186. 126 p.

- . Put, M. J. (1991). An improved mathematical model for the interpenetration of the flow-through type diffusion test with influence of filterplates. *Radioactive waste management and the nuclear fuel cycle*, vol. 16, p. 69–81.
- . Reuschlé, T., Trotignon, L. et Gueguen, Y. (1995). Pore shape evolution by solution transfer: thermodynamics and mechanics. *Geophysical journal*, vol. 95, p. 535–547.
- . Revertegat, E., Adenot, F., Richet, C., Wu, L., Glasser, F. P., Damidot, D. et Stronach, S. A. (1997). Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment. Rapport Européen EUR 17642. 267 p.
- . Richet, C. (1992). *Étude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques. Influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts*. Thèse de doctorat, Université Paris XI.
- . Ridgway, K. et Tarbuck, K. J. (1967). The random packing of spheres. *British chemical engineering*, vol. 12, p. 384–388.
- . Rimstidt, J. D. (1997). Quartz solubility at low temperature. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 61, p. 2553–2558.
- . Rimstidt, J. D. et Barnes, H. L. (1980). The kinetics of silica–water reactions. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 4, p. 1683–1699.
- . Rueslåtten, H., Eidesmo, T., Lehne, K. A. et Relling, O. M. (1998). The use of NMR spectroscopy to validate NMR logs from deeply buried reservoir sandstones. *Journal of petroleum science and engineering*, vol. 19, p. 33–43.
- . Saaltink, M. W., Ayora, C. et Carrera, J. (1998). A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water resources research*, vol. 34, p. 1649–1656.
- . Sallès, J., Thovert, J.-F. et Adler, P. M. (1993a). Deposition in porous media and clogging. *Chemical engineering science*, vol. 48, p. 2839–2858.
- . Sallès, J., Thovert, J.-F., Delannay, R., Prevors, L., Auriault, J.-L. et Adler, P. M. (1993b). Taylor dispersion in porous media: determination of the dispersion tensor. *Physics of fluids A*, vol. 5, p. 2348–2376.
- . Sapoval, B. (1999). Transport to versus transport across irregular surfaces: the role of fractal models. In Korb, J.-P. et Levitz, P., editors, *École d'été les Houches "les Milieux poreux désordonnés"*. CNRS.
- . Sardin, M., Schweich, D., Leij, F. J. et van Genuchten, M. T. (1991). Modelling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water resources research*, vol. 27, p. 2287–2307.
- . Savage, D., Bateman, K., Hill, P., Milodowski, A., Pearce, J., Rae, E. et Rochelle, C. (1992). Rate and mechanism of the reaction of silicates with cement pore fluids. *Applied clay science*, vol. 7, p. 33–45.
- . Savage, D. et Rochelle, C. A. (1993). Modelling reactions between cement pore fluids and rock: implication for porosity change. *Journal of contaminant hydrology*, vol. 13, p. 165–378.

- . Schechter, R. S. et Gidley, J. L. (1969). The change in pore size distribution from surface reaction in porous media. *American institute of chemical engineers journal*, vol. 15, p. 339–350.
- . Scheidegger, A. E. (1974). *The physics of flow through porous media*. University of Toronto Press, 3^e édition.
- . Schwartz, R. C., McInnes, K. J., Juo, A. S. R. et Wilding, L. P. (1999). Boundary effect on solute transport in finite soil columns. *Water resources research*, vol. 35, p. 671–681.
- . Sjöberg, E. L. et Rickard, D. T. (1984). Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 48, p. 485–493.
- . Spanne, P., Thovert, J.-F., Jacquin, C. J., Lindquist, W. B., Jones, K. W. et Adler, P. M. (1994). Synchrotron computed microtomography of porous media: topology and transports. *Physical review letters*, vol. 73, p. 2001–2004.
- . Sprunt, E. S. et Nur, A. (1977). Destruction of porosity through pressure solution. *Geophysics*, vol. 42, p. 726–741.
- . Stapf, S., Packer, K. J., Graham, R. G., Thovert, J.-F. et Adler, P. M. (1998). Spatial correlations and dispersion for fluid transport through packed glass beads studied by pulsed field-gradient. *Physical review, E: statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics*, vol. 58, p. 6206–6221.
- . Stauffer, D. (1985). *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis. 124 p.
- . Steefel, C. et Lasaga, A. C. (1990). Evolution of dissolution patterns: permeability change due to coupled flow and reaction. *American chemical Society symposium series*, vol. 416, p. 212–225.
- . Steefel, C. I. et Lichtner, P. C. (1994). Diffusion and reaction in rock matrix bordering a hyperalkaline fluid-filled fracture. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 58, p. 3595–3612.
- . Steefel, C. I. et van Capellen, P. (1990). A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors, and ostwald ripening. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 54, p. 2657–2677.
- . Steefel, C. L. et Lasaga, A. C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American journal of science*, vol. 294, p. 529–292.
- . Stronach, S. A. et Glasser, F. P. (1997). Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25°C : Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻. *Advances in cement research*, vol. 9, p. 167–181.
- . Stumm, W. et Morgan, J. J. (1981). *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, New York, 3^e édition.
- . Sun, N.-Z. (1995). *Mathematical modeling of groundwater pollution*. Springer. 377 p.
- . Taylor, S. W., Milly, P. C. D. et Jaffe, P. R. (1990). Biofilm growth and the related changes in the physical properties of a porous medium, 2, permeability. *Water resources research*, vol. 26, p. 2161–2169.

BIBLIOGRAPHIE

- . Thiry, M., Bertrand-Ayrault, M. et Grisoni, J.-C. (1988). Ground-water silicification and leaching in sands: exemple of the Fontainebleau sand (Oligocene) in the Paris basin. *Geological Society of America bulletin*, vol. 100, p. 1283–1290.
- . Thiry, M. et Maréchal, B. (2001). Development of tightly cemented sandstone lenses within uncemented sand: exemple of the Fontainebleau sand (Oligocene) in the Paris Basin. *Journal of sedimentary research*. In press.
- . Tognazzi, C. (1998). *Couplage fissuration – dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Toulouse. 213 p.
- . Torquato, S. (1999). Transport properties and microstructure of porous media. In Korb, J.-P. et Levitz, P., editors, *École d'été les Houches "les Milieux poreux désordonnés"*. CNRS.
- . Touret, L. (2000). Musée de minéralogie de l'École des Mines de Paris. <<http://www.musee.ensmp.fr/mineral/musee.html>>, École des Mines de Paris, Paris, France.
- . Touret, O., Pons, C. H., Tessier, D. et Tardy, Y. (1990). Étude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. *Clay minerals*, vol. 25, p. 217–233.
- . Trotignon, L., Adenot, F., Lagneau, V., Peycelon, H. et Soreau, P. (1999). Expérience manex, présentation et premiers résultats. Note technique CEA-SESD à paraître.
- . Trotignon, L., Cranga, M., Peycelon, H. et Adenot, F. (1998a). Modelling of the interaction between an engineered clay barrier and concrete structures in a deep storage vault. In *Material research Society symposium proceedings*, vol. 482.
- . Trotignon, L., Fauré, M.-H., Cranga, M. et Peycelon, H. (1998b). Numerical simulation of the interaction between granitic groundwater, engineered clay barrier and iron canister. In *Material research Society symposium proceedings*, vol. 482.
- . Trotignon, L., Fauré, M.-H., Stietel, A., Riglet-Martial, C., Sardin, M., Vitorge, P. et Lefèvre, F. (1997). Intercomparison between TRIO-EF and IMPACT codes with reference to experimental strontium migration data. *Journal of contaminant hydrology*, vol. 26, p. 279–289.
- . van Damme, H. (1999). Is the world porous? In Korb, J.-P. et Levitz, P., editors, *École d'été les Houches "les Milieux poreux désordonnés"*. CNRS.
- . van der Lee, J. (1997). *Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris. 200 p.
- . van der Lee, J. (1998a). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Technical Report Nr. LHM/RD/98/39, CIG, École des Mines de Paris, Paris, France. 99 p.
- . van der Lee, J. (1998b). A user's guide to CHESS, another geochemical equilibrium computer code. Ref. Nr. LHM/RD/98/05 <<http://www.cig.ensmp.fr/~vanderlee/chess>>, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- . van der Lee, J. et De Windt, L. (2000). CHESS tutorial and cookbook. Updated for version 2.5. User's Manuel Nr. LHM/RD/00/13, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France. 96 p.
- . van der Lee, J. et De Windt, L. (Sept.26-Oct. 1, 1999). Present state and future directions of modeling geochemistry in hydrogeological systems. In *Migration'99*, Lake Tahoe, Nevada, USA.

- . van Genuchten, M. T. et Parker, J. C. (1984). Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil science Society American journal*, vol. 48, p. 703–708.
- . van Renterghem, E. (1994). Modélisation de l'évolution de la porosité : application au colmatage dans un stockage de déchets radioactifs. Note technique DPE/SPEA/SEPC/94-NT-21. 164 p.
- . Vitart, X., Gaillard, B., André, C., Gousseau, G. et Margrita, R. (1995). Module instrumenté multidimensionnel d'investigation pour les codes couplés, étude de faisabilité 1994. Rapport technique DTA/DAMRI/SAR/SAT/RAP/95.02/XV/CR.
- . Walderhaug, O. (1996). Kinetic modeling of quartz cementation and porosity loss in deeply buried sandstone reservoirs. *Bulletin of the American association of petroleum geologists*, vol. 80, p. 731–745.
- . Walsh, M. P., Bryant, S., Schechter, R. et Lake, L. (1984). Precipitation and dissolution of solids attending flow through porous media. *American institute of chemical engineers journal*, vol. 30, p. 317–328.
- . Wangen, M. (1998). Modeling porosity evolution and cementation of sandstones. *Marine and petroleum geology*, vol. 15, p. 453–465.
- . Whitaker, S. (1999). *The method of volume averaging*. Kluwer academic publishers. 217 p.
- . White, J. V., Kirkland, B. L. et Gournay, J. P. (1998). Quantitative porosity determination of thin sections using digitized images. *Journal of sedimentary research*, vol. 68, p. 220–222.
- . Winsauer, W. O., Shearin, H. M. J., Masson, P. H. et Williams, M. (1952). Resistivity of brine saturated sands in relation to pore geometry. *Bulletin of the American association of petroleum geologists*, vol. 36, p. 213–238.
- . Wyllie, M. R. J. et Spangler, M. B. (1952). Application of electrical resistivity measurements to problem of fluid flow in porous media. *Bulletin of the American association of petroleum geologists*, vol. 36, p. 359–403.
- . Yeh, G. T. et Tripathi, V. S. (1989). A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multi-chemical components. *Water resources research*, vol. 25, p. 93–108.
- . Yeh, G. T. et Tripathi, V. S. (1991). A model for simulating transport of reactive multi-species components: model development and demonstration. *Water resources research*, vol. 27, p. 3075–3094.
- . Zuddas, P. et Mucci, A. (1994). Kinetics of calcite precipitation from sea water: 1. a classical chemical kinetics description for strong electrolyte solutions. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 58, p. 4353–4362.

BIBLIOGRAPHIE

Annexe A

Résolution du problème couplé simplifié

A.1 Traceur dans des milieux hétérogènes

En régime stationnaire, l'équation du transport d'un traceur dans un milieu de coefficient de diffusion $D(x)$ s'écrit :

$$\frac{d}{dx} \left(D(x) \frac{dc}{dx} \right) = 0.$$

A.1.1 Milieu homogène

Un traceur diffuse dans un milieu de coefficient de diffusion homogène D . Ses concentrations sont imposées aux deux limites du système : $x = a_0$ et $x = a_1$.

Lorsque le système atteint un état stationnaire, le gradient de concentration est constant, les conditions aux limites imposent la pente de c . La solution est donc

$$c(x) = c_0 + (c_1 - c_0) \frac{x - a_0}{a_1 - a_0}.$$

A.1.2 Deux milieux homogènes en série

Deux milieux homogènes sont placés en série : entre a_0 et a_1 le coefficient de diffusion est D_0 , entre a_1 et a_2 le coefficient de diffusion est D_1 .

En introduisant la concentration du traceur à l'interface c_1 , la concentration peut s'écrire

$$x = \begin{cases} c_0 + (c_1 - c_0) \frac{x - a_0}{a_1 - a_0}, & \text{si } x \leq a_1, \\ c_1 + (c_2 - c_1) \frac{x - a_1}{a_2 - a_1}, & \text{si } x \geq a_1. \end{cases}$$

La concentration c_1 est obtenue en écrivant la continuité du flux au niveau de l'interface :

$$-D(a_1^-) \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=a_1^-} = -D(a_1^+) \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=a_1^+}.$$

Alors

$$c_1 = \frac{\frac{D_0 c_0}{a_1 - a_0} + \frac{D_1 c_2}{a_2 - a_1}}{\frac{D_0}{a_1 - a_0} + \frac{D_1}{a_2 - a_1}}.$$

A.1.3 N milieux homogènes en série

La résolution sur N milieux homogènes en série est identique. Soient les N milieux :

- pour $x \in [a_k, a_{k+1}]_{k \in 0, \dots, N-1}$, $D(x) = D_k$;
- les conditions aux limites sont $c(x=0) = c_0$, $c(x=a_N) = c_N$;
- les concentrations aux interfaces sont définies par $c(x=a_k) = c_k$.

De la même façon que pour deux milieux, entre deux interfaces, la concentration est linéaire, et les concentrations c_k peuvent être calculées en écrivant la continuité des flux au niveau de chaque interface. La résolution du problème est alors équivalente à l'inversion d'un système linéaire à $N-1$ inconnues.

$$\begin{pmatrix} \beta_1 & \alpha_1 & 0 & \dots & & & \\ \alpha_1 & \beta_2 & \alpha_2 & 0 & \dots & & \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & \dots & \\ 0 & \dots & \alpha_{k-1} & \beta_k & \alpha_k & 0 & \dots \\ 0 & & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ & & & \dots & \alpha_{N-2} & \beta_{N-1} & \alpha_{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \\ \vdots \\ c_{N-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha_0 c_0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ -\alpha_{N-1} c_N \end{pmatrix},$$

et

$$\forall k \in [0, \dots, N-1], \text{ si } x \in [a_k, a_{k+1}], \text{ alors } c(x) = c_k + (c_{k+1} - c_k) \frac{x - a_k}{a_{k+1} - a_k}.$$

A.1.4 Coefficient de diffusion linéaire

Le cas d'un coefficient de diffusion linéaire est ensuite examiné : $D(x) = \lambda x + D_0$. L'équation à résoudre s'écrit

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} + \lambda \frac{dc}{dx} = 0.$$

Elle donne aisément

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{A}{\lambda x + D_0},$$

puis

$$c(x) = c_0 + A \ln \frac{\lambda x + D_0}{D_0}.$$

Il est maintenant temps d'introduire les conditions aux limites : $c(0) = c_0$ et $c(a) = c_a$. La solution, pour ces conditions aux limites, est alors

$$c(x) = c_0 + (c_a - c_0) \frac{\ln((\lambda x + D_0)/D_0)}{\ln((\lambda a + D_0)/D_0)}.$$

A.2 Résolution du problème 4.4

A.2.1 Solution stationnaire.

Le but de cette section est de résoudre le système de transport couplé à la précipitation décrit par l'équation 4.6.

La partie stationnaire de l'équation du transport réactif de l'espèce en solution s'écrit

$$D_0 \frac{d^2 c}{dx^2} - k S_0 c = -k S_0 K.$$

La solution stationnaire est alors

$$c_\infty(x) = A e^{\Omega x} + B e^{-\Omega x} + K \quad (\text{A.1})$$

avec $\Omega = \sqrt{\frac{k S_0}{D_0}}$. Les conditions aux limites imposent alors

$$\begin{cases} A &= -\frac{(c_0 - K) e^{-\Omega L}}{2 \operatorname{sh}(\Omega L)} \\ B &= \frac{(c_0 - K) e^{\Omega L}}{2 \operatorname{sh}(\Omega L)}. \end{cases}$$

A.2.2 Condition initiale sinusoïdale.

Soit l'équation 4.6 avec pour condition initiale

$$c_0 = \sin(\alpha x).$$

Si la solution peut s'écrire sous la forme $c(x, t) = \sin(\alpha x) \cdot f(t)$, alors, nécessairement

$$f(t) = e^{-(D\alpha^2 + \lambda)t}.$$

La solution de l'équation 4.6, avec condition initiale sinusoïdale est donc

$$c(x, t) = \sin(\alpha x) e^{-(D\alpha^2 + \lambda)t}.$$

A.2.3 Équation complète.

La technique utilisée pour résoudre le système demandé consiste à retrancher à la condition initiale la solution stationnaire, exprimée sous forme de série de Fourier. La solution est alors obtenue en calculant la relaxation de la solution stationnaire vers la condition initiale.

Cela revient à chercher la solution du même système d'équations pour des conditions aux limites :

$$\forall t > 0 \quad \begin{cases} c(x=0) &= 0 \\ c(x=L) &= 0 \end{cases}$$

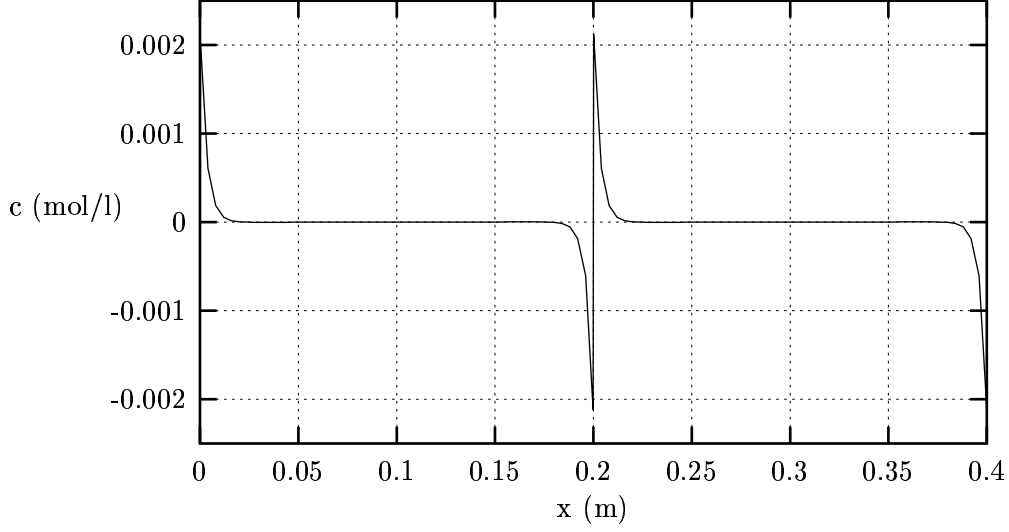


FIG. A.1 – Condition initiale du noyau périodisée pour la résolution du problème couplé transport–chimie à une composante. $L=10$ cm, $c_0 = 2,1 \times 10^{-3}$ mol/l et $K = 1,3 \times 10^{-4}$ mol/l.

et pour condition initiale :

$$\forall x \in [0, L] \quad c = K - c_\infty(x).$$

La nouvelle condition initiale est périodisée sur $\mathbb{R}$ de façon à assurer les conditions de concentration imposée en $x = 0$ et $x = L$. Elle est de période $2L$ et s'annule en $x = 0$ et $x = L$ (cf. figure A.1). Elle s'écrit :

$$c_i = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

avec

$$\begin{aligned} \forall n \in \mathbb{N}^* \quad b_n = & -2 \frac{K - c_0}{n\pi} [(-1)^n - 1] \\ & - \frac{2n\pi}{\Omega^2 L^2 + n^2 \pi^2} [A (e^{\Omega L} (-1)^n - 1) + B (e^{-\Omega L} (-1)^n - 1)]. \end{aligned}$$

Il est ainsi possible d'obtenir la concentration de la solution en chaque point et à chaque instant : $c(x, t)$. La porosité est ensuite obtenue en intégrant l'équation de porosité du système 4.6 :

$$\frac{\partial \omega}{\omega} = -\lambda V_m (c - K) \partial t.$$

A.2.4 Solution complète.

Au total, la solution complète de l'équation de transport est donc :

$$c(x, t) = c_\infty(x) - \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-\left(D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} + \lambda\right)t}, \quad (\text{A.2})$$

$$\omega(x, t) = \omega_i \exp \left[\lambda V_m \left((K - c_\infty(x))t \right. \right. \quad (\text{A.3})$$

$$\left. - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} + \lambda} \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) e^{-\left(D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} + \lambda \right) t} \right], \quad (\text{A.4})$$

où

- $(b_n)_{n \in \mathbb{N}^*}$ sont les coefficients du développement de Fourier de la condition initiale étendue à $\mathbb{R}$ (A.2.2) ;
- c_∞ est la solution stationnaire pour les conditions aux limites fixées (A.2.1).

A.3 Propriétés d'une éponge de Menger

Une éponge de Menger est un objet fractal, construit dans l'espace à trois dimensions en appliquant des homothéties successives à un motif de base. Une construction similaire, dans l'espace à deux dimensions, fait appel au même procédé : il s'agit des polyèdres de Sierpinski, et en particulier du tapis de Sierpinski. Celle-ci est plus facile à visualiser. Le procédé de fabrication du fractale sera donc exposé sur cette figure.

La construction d'un tapis de Sierpinski se fait à partir du motif $n = 1$, un carré de côté L , évidé en son centre par un second carré, de côté $L/3$ (figure A.2). Pour passer de la figure n à la figure $n + 1$, il suffit de lui appliquer huit homothéties de rapport $1/3$, et centrées aux sommets et aux milieux des côtés du carré. En pratique, cela consiste à réduire la figure à l'échelle $1/3$, et de coller huit fois la forme réduite pour former un nouveau carré évidé.

La détermination de la porosité et de la surface de l'objet se fait de la même manière qu'il a été construit, par récurrence, en réduisant la taille de l'objet et en le multipliant à chaque étape. La surface et la porosité sont alors :

$$\begin{cases} S_{n+1} &= \frac{8}{3} S_n + \frac{4L}{3} \\ \omega_{n+1} &= 1 - \left(\frac{8}{9} \right)^n \left(\frac{L}{3} \right)^3. \end{cases}$$

La construction d'une éponge de Menger se fait de la même manière, à partir d'un cube de côté L évidé par sept cubes de côté $L/3$ placés en croix (figure A.3). Les surfaces et porosités sont obtenues de la même manière :

$$\begin{cases} S_{n+1} &= \frac{7}{27} S_n + \frac{24L^2}{9} \\ \omega_{n+1} &= 1 - \left(\frac{7}{27} \right)^n \left(\frac{L}{3} \right)^3. \end{cases}$$

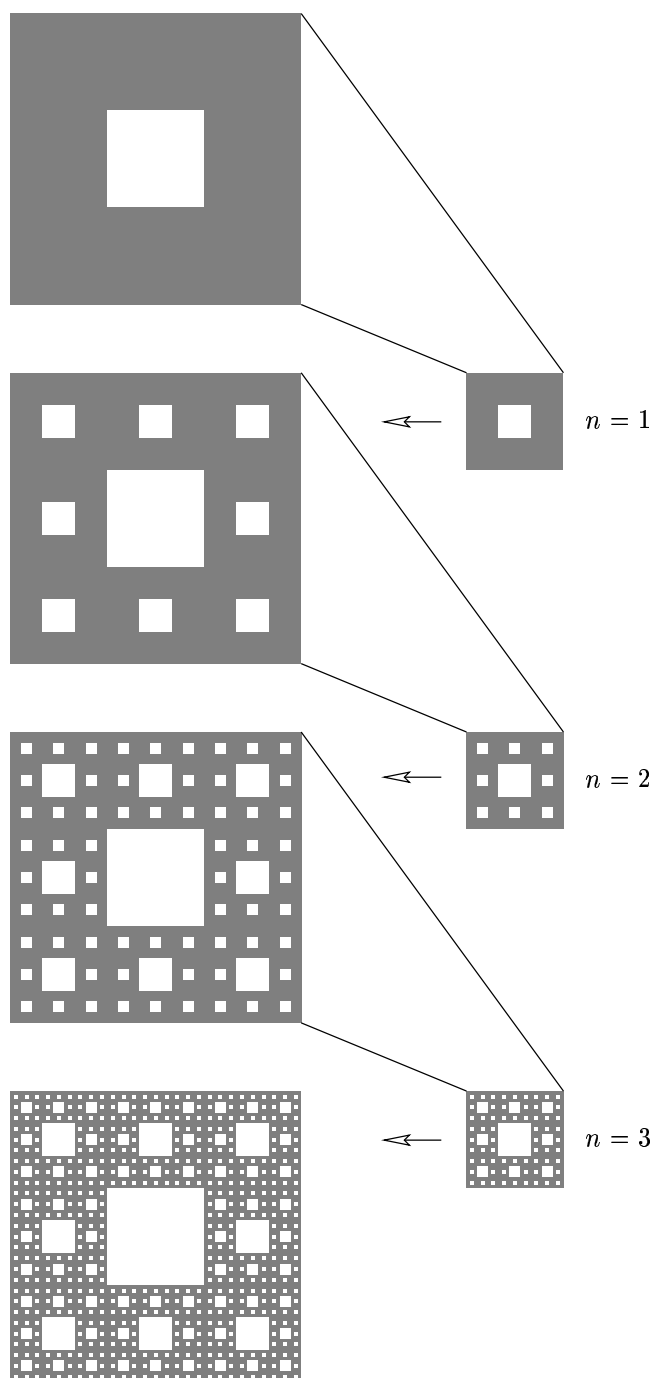


FIG. A.2 – Construction d'un tapis de Sierpinski.

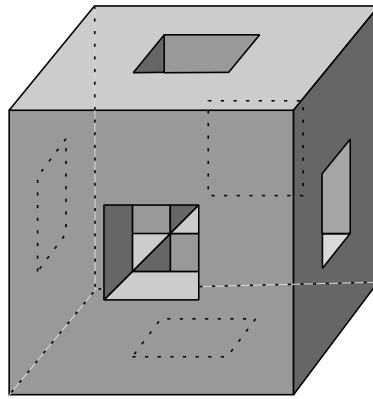


FIG. A.3 – Motif initial pour la construction d'une éponge de Menger.

Annexe B

Expériences Cog

Les colonnes utilisées dans les expériences cog sont des colonnes chromatographiques en verre, de diamètre 1,46 cm et de longueur ajustable entre 0 et 12 cm. Chaque extrémité est bornée par un fritté en PTFE 25 μm .

B.1 Composition des colonnes Cog*

TAB. B.1 – Composition des colonnes Cog*. La porosité est calculée à partir du bilan de volume des minéraux. La surface spécifique est calculée à partir des masses de solides, en supposant que les grains de quartz et de calcite sont sphériques (de diamètre 1 μm pour la calcite et 250 μm pour le quartz).

référence	m(sable) (g)	m(calcite) (g)	longueur (cm)	ω (%)	S_s (m^{-1})
cof4	20,0	7,5	10,7	42,5	$9,3 \times 10^5$
cof6	20,0	7,5	9,8	37,2	$1,0 \times 10^6$
cog1	5,0	10,0	5,7	41,5	$1,2 \times 10^6$
cog2	8,0	8,0	6,3	43,4	$1,7 \times 10^6$
cog3	0,0	7,0	4,1	62,4	$2,3 \times 10^6$
cog4	7,0	7,0	5,4	42,2	$1,7 \times 10^6$
cog5	5,0	7,0	4,0	33,2	$2,3 \times 10^6$
cog6	5,5	8,0	5,3	43,3	$2,0 \times 10^6$
cog7	0,0	7,0	3,5	55,9	$2,6 \times 10^6$
cog8	0,0	14,0	7,4	58,3	$2,5 \times 10^6$
cog9	2,5	10,0	6,0	53,9	$2,2 \times 10^6$

B.2 Analyses chimiques de solutions en sortie de colonne Cog4

Le tableau suivant regroupe les concentrations relevées en sortie de l'expérience Cog4. Les concentrations sont données en g/l. Les analyses ont été réalisées au laboratoire de contrôle

analytique Analys (Oraison, 04).

échantillon	début du prélèvement		fin du prélèvement		[SO ₄ ²⁻]	[Ca ²⁺]	[Zn ²⁺]
cog4-a	29/11/1999	14h20'00	01/12/1999	10h00'00	3,2	0,60	1,24
cog4-b	01/12/1999	10h00'00	02/12/1999	14h15'00	1,91	0,53	0,37
cog4-c	02/12/1999	14h15'00	03/12/1999	09h46'00	1,32	0,34	0,31
cog4-d	03/12/1999	09h46'00	03/12/1999	15h30'00	2,64	0,63	0,72
cog4-e	03/12/1999	15h30'00	06/12/1999	09h09'00	2,84	0,80	0,39
cog4-g	06/12/1999	09h09'00	07/12/1999	06h38'00	3,50	0,66	1,03
cog4-h	07/12/1999	06h38'00	08/12/1999	09h43'00	9,94	0,61	5,66
cog4-i	08/12/1999	09h43'00	09/12/1999	09h49'00	58,1	0,68	39,2
cog4-j	09/12/1999	09h49'00	10/12/1999	10h00'00	116	0,65	75,9
cog4-k	10/12/1999	10h01'00	11/12/1999	18h16'00	121	0,63	84,4
cog4-l	11/12/1999	18h16'00	12/12/1999	12h06'00	122	0,63	84,6

B.3 Exemple d'un traçage sur la colonne Cog6

La courbe B.1 montre un exemple de traçage pour la colonne Cog8. Les données sont brutes issues de l'expérience. La courbe ajustée a été obtenue à l'aide d'un programme d'optimisation ; les paramètres porosité, dispersivité et concentrations du bas et du haut du plateau sont ajustés à la courbe selon une méthode de moindres carrés. Le programme utilise comme données l'heure du début du traçage, le débit de la pompe et des renseignements sur la géométrie de l'expérience (diamètre et longueur de la colonne, volume mort de tuyaux). Dans le cas présent, les données et les sorties de l'ajustement sont données au tableau B.2.

Les bruits enregistrés le long de la courbe correspondent au passage de petites bulles dans la cellule de détection des iodures. La sensibilité aux valeurs initiales des paramètres recherchés n'est pas très grande ; qui plus est, l'opérateur a une idée assez précise de ces valeurs.

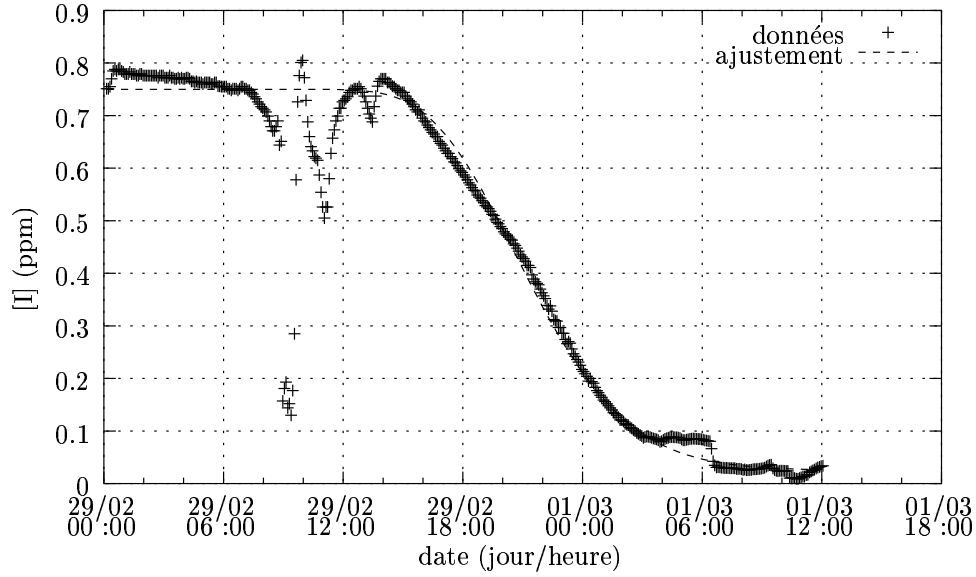


FIG. B.1 – Exemple d'ajustement sur une courbe de traçage dans l'expérience Cog8.

TAB. B.2 – Données et sorties du calcul d'ajustement de la porosité au traçage B.1 effectué sur la colonne Cog8

débit de la pompe	$Q=0,2$ ml/h
longueur de la colonne	$L=7,4$ cm
diamètre de la colonne	$d=1,46$ cm
date de l'injection	$t_0=28/02, 16h15'00$
<i>paramètres ajustés</i>	
porosité	$\omega=36,8$ %
dispersivité	$D=3,77 \times 10^{-10}$ m ² /s
concentration basse	$c_0=7,5 \times 10^{-1}$ g/l
concentration haute	$c_1=2,5 \times 10^{-2}$ g/l

Annexe C

Vérification de la consistance du schéma numérique

Le but de cette partie est de vérifier la consistance du schéma numérique proposé au chapitre 5. La vérification est effectuée sur le cas simple à un composant et un minéral, mais elle n'est pas plus difficile pour des cas multicomposants (la plus grande difficulté vient alors des notations).

D'après ce qui a été dit aux chapitres 4 et 5, l'équation de la chimie décrivant le système peut être réécrite sous la forme

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \omega(p+c)}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial \omega p}{\partial t} = k S_s(\omega)(c-K) \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} = -\frac{\omega}{1+f} \frac{\partial f}{\partial t}. \end{array} \right.$$

Ceci se réécrit, en sortant la porosité des dérivées (et avec T la concentration totale du composant) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{T}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial t} \\ \frac{\partial p}{\partial t} = k \frac{S_s(\omega)}{\omega} (c-K) - \frac{p}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial t} \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} = -\frac{\omega}{1+f} \frac{\partial f}{\partial t}. \end{array} \right.$$

Ceci se transforme, en utilisant l'équation de la porosité et en remplaçant la surface spécifique

$S_s(\omega)$ par la surface de pore $S_p(\omega)$, en

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T}{1+f} \frac{\partial f}{\partial t} \\ \frac{\partial p}{\partial t} = kS_p(\omega)(c-K) + \frac{p}{1+f} \frac{\partial f}{\partial t} \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} = -\frac{\omega}{1+f} \frac{\partial f}{\partial t}. \end{cases}$$

Il est désormais possible de discrétiser ce système en temps. Les notations utilisées sont les suivantes :

- . X^* : valeur de X au temps t (ancienne valeur) ;
- . X : valeur de X au temps $t+1$ (valeur recherchée) ;
- . $\bar{X}$: valeur fictive, intermédiaire de calcul ;
- . $\hat{X}$: valeur intermédiaire qui dépend du degré d'implicitation ($\hat{X} = X$ pour un schéma implicite, $\hat{X} = X^*$ pour un schéma explicite ou toute valeur intermédiaire pour un schéma semi-implicite).

Le système obtenu est alors : $S_p(\omega)$, en

$$\begin{cases} \frac{p-p^*}{\delta t} = kS_p(\hat{\omega})(\hat{c}-K) + \frac{\hat{p}}{1+\hat{f}} \frac{f-f^*}{\delta t} \\ \frac{T-T^*}{\delta t} = \frac{\hat{T}}{1+\hat{f}} \frac{f-f^*}{\delta t} \\ \frac{\omega-\omega^*}{\delta t} = -\frac{\hat{\omega}}{1+\hat{f}} \frac{f-f^*}{\delta t}. \end{cases}$$

Ce système est alors équivalent à un système plus gros, dans lequel interviennent des intermédiaires de calcul :

$$\begin{cases} \frac{\bar{p}-p^*}{\delta t} = kS_p(\hat{\omega})(\hat{c}-K) & (a) \\ \frac{T-T^*}{\delta t} = 0 & (b) \\ \frac{p-\bar{p}}{\delta t} = \frac{\hat{p}}{1+\hat{f}} \frac{f-f^*}{\delta t} & (c) \\ \frac{T-\bar{T}}{\delta t} = \frac{\hat{T}}{1+\hat{f}} \frac{f-f^*}{\delta t} & (d) \\ \frac{\omega-\omega^*}{\delta t} = -\frac{\hat{\omega}}{1+\hat{f}} \frac{f-f^*}{\delta t}. & (e) \end{cases} \quad (C.1)$$

On remarquera que les équations a et b sont typiquement les équations résolues par Chess. Les équations c et d effectuent une correction sur les concentrations calculées en a et b en fonction de l'évolution de la porosité.

Il est ainsi possible de séparer les tâches : Chess résout les équations a et b, tandis que Hytec résout les équations c et d. À condition que ces équations soient convenablement résolues, la solution obtenue est strictement équivalente à la solution recherchée.

Reste à obtenir la solution du système C.1. La solution retenue consiste à résoudre itérativement chaque paire d'équations jusqu'à obtenir la convergence de la solution (p,c).

Annexe D

Composition des matériaux dans les modèles utilisés

Dans cette annexe sont rassemblées les caractéristiques des différents milieux, telles qu'ils ont été utilisés au cours des modèles Hytec présentés dans ce document.

Les concentrations de minéraux sont données en moles par litre de milieu poreux. Il convient de les diviser par la porosité pour obtenir les concentrations en moles par litre de solution, utilisables par Hytec.

D.1 Béton modèle

minéral Portlandite	=	8,2 mol/l
minéral CSH18	=	5,0 mol/l
minéral Ettringite	=	0,13 mol/l
minéral MonoSulfo	=	0,13 mol/l
pH	=	13,0
tot K[+]	=	0,17 mol/l
tot Na[+]	=	0,05 mol/l
tot Cl[-]	=	0,19 mol/l
ω	=	20 %

D.2 MX-80 modèle

minéral Calcite	=	0,24 mol/l
minéral Kaolinite	=	0,06 mol/l
minéral K-Feldspar	=	0,45 mol/l
minéral Quartz	=	4,44 mol/l
minéral Montmor-Na	=	3,69 mol/l
pH	=	7,93
ω	=	30 %

D.3 Composition de la Fo-Ca-7

minéral Calcite	=	0,150 mol/l
minéral Gypsum	=	0,025 mol/l
minéral Kaolinite	=	0,166 mol/l
minéral Quartz	=	1,070 mol/l
pH	=	7,8
Ca ²⁺	=	528 mg/l
ω	=	30 %

Annexe E

Glossaire

pour toute grandeur,

- X est un scalaire,
- $\mathbf{X}$ est un vecteur de l'espace à trois dimensions,
- $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ est un tenseur du deuxième ordre.

Minuscules latines

c	: concentration d'une espèce en solution (mol/m ³ de solution);
c_f	: concentration "de flux" d'une espèce en solution (mol/m ³ de solution);
c_i	: concentration de l'espèce i en solution (mol/m ³ de solution);
c_i^m	: fraction mobile de la concentration de la composante i ;
c_i^f	: fraction fixée de la concentration de la composante i ;
c_i^T	: concentration totale de la composante i ;
d_0	: coefficient de diffusion dans l'eau libre;
f	: fraction de volume minéral (en ml de minéral par ml de solution);
g	: accélération de la pesanteur;
h	: charge des hydrogéologues;
k	: perméabilité intrinsèque (en m ²);
k_r	: constante cinétique de la réaction r ;
m_i	: masse de minéral i dans le système;
p	: pression (Pa);
p_i	: concentration du solide i exprimée en masse par unité de volume de solution (mol/m ³ de solution);
s_s	: coefficient d'emménagement;
t	: coordonnée de temps;
u	: vitesse de pore du fluide;
x	: première coordonnée d'espace;
y	: seconde coordonnée d'espace;

z_j : nombre de charges portées par l'espèce j ;

Majuscules latines

A : section traversée par un écoulement ;
 Da : nombre de Damkhöler ;
 D_p : coefficient de diffusion de pore ;
 D_e : coefficient de diffusion effectif ;
 F : facteur de forme ;
 F : fraction de volume minéral (en ml de minéral par ml de milieu poreux) ;
 K : perméabilité des hydrogéologues (en m/s) ;
 I : force ionique d'une solution ;
 I_r : taux de réaction de la réaction r ;
 K_{Koz} : constante de Kozeny-Carman ;
 $\mathbb{K}(\mathbf{x}, L)$: cube de côté L centré en x , aligné sur les axes du repère ;
 K_{f_j} : constante de formation de l'espèce S_j ;
 K_r : constante d'équilibre de la réaction r ;
 L : longueur du système considéré ;
 $\mathcal{L}$: opérateur de transport ;
 M_i : masse molaire de l'espèce i (en kg/mol) ;
 N : nombre d'Avogadro (mol^{-1}) ;
 Pe : nombre de Péclet ;
 P_i : concentration du solide i exprimée en masse par unité de volume de milieu poreux (mol/m^3 de milieu poreux) ;
 Q : débit de fluide à travers une surface A ;
 Q_j : produit d'activité de la réaction de formation de S_j ;
 R : constante des gaz parfaits ;
 $\mathcal{R}_j$: terme source chimique pour l'espèce S_j ;
 S_p : surface spécifique de pore, exprimée en m^2 par m^3 de pore ;
 S_r : surface spécifique exprimée en m^2 par m^3 de solide ;
 S_s : surface spécifique exprimée en m^2 par m^3 de milieu poreux ;
 S_{sf} : facteur de forme des pores (*shape factor*) ;
 T : température (K) ;
 U : vitesse de Darcy du fluide (en m/s) ;
 V : volume du système considéré ;
 V_{m_i} : volume molaire de l'espèce i (en m^3/mol) ;

Minuscules grecques

α : coefficient de compressibilité de la matrice du milieu poreux ;
 α_m : paramètre d'empilement compact de sphères en fonction du nombre de points de contacts m ;

β	: coefficient de compressibilité du fluide ;
γ	: facteur correctif de force ionique (sans unité) ;
$\delta(x)$	: distribution de Dirac ;
ϵ_i	: fonction caractéristique de la mobilité de l'espèce i ;
μ	: viscosité cinématique d'un fluide ;
$\mu(\phi, L)$	: distribution de porosité locale ;
ρ	: masse volumique de l'eau (en kg/m^3) ;
ρ_s	: masse volumique de solide (en kg/m^3) ;
ρ_i	: masse volumique du minéral i (en kg/m^3) ;
τ	: tortuosité ;
$\phi(\mathbf{x}, L)$	: porosité locale ;
$\chi(\mathbf{x})$	: fonction caractéristique du milieu poreux ;
ω	: porosité ;
$\bar{\omega}$	: "porosité du pauvre" ;
ω_s	: porosité surfacique ;

Majuscules grecques

$\Sigma(\mathbf{x})$	: élément de surface de milieu poreux centré en $\mathbf{x}$;
$\Omega(\mathbf{x})$	: élément de volume poreux centré en $\mathbf{x}$;

Résumé

Trois axes de recherche sont actuellement à l'étude concernant le devenir des déchets radioactifs. Le stockage des déchets, à grande profondeur dans des formations géologiques, fait partie de ces options.

Le colis de déchets et les différentes barrières sont soumis à l'attaque de l'eau du site et interagissent entre eux. Ces réactions mènent à des modifications de la composition minéralogique des matériaux et de leurs propriétés macroscopiques. Si le couplage chimie-transport est couramment étudié, la rétroaction des variations de porosité est généralement négligée. Or, l'étude des différentes interfaces potentielles dans un stockage montre de probables modifications importantes de porosité.

Ce travail, réalisé à l'École des Mines de Paris et au Commissariat à l'Énergie Atomique, visait à explorer l'importance effective de la prise en compte des variations de porosité dans des modèles couplés chimie-transport.

Un problème théorique, très simple, a permis d'isoler les difficultés soulevées par l'introduction de la variation de porosité dans les calculs. En particulier, elle a mis en évidence le rôle des différentes lois macroscopiques reliant la porosité au transport et à la chimie. Parallèlement, deux séries d'expériences, sur des systèmes chimiques très simples, ont livré des informations pratiques sur des systèmes colmatants.

Grâce aux résultats dégagés, la variation de porosité, et sa rétroaction sur le transport et la chimie, ont été intégrés dans le code couplé HYTEC de l'École des Mines. Des problèmes complexes liés à la barrière ouvragée de stockage ont alors été abordés (interaction béton-argile). Des effets nouveaux ont pu être mis en évidence, en particulier la limitation des flux due au colmatage partiel au niveau des interfaces, le ralentissement des fronts de réactions et même l'inversion du sens de certaines réactions.

Abstract

Three research orientations are currently followed for the future of radioactive wastes. Disposal in deep geological formations is one of these options.

The package and the successive barriers are attacked by the in-situ water and start interacting. These reactions lead to modifications of the mineralogical composition of the materials and of their macroscopic properties. While the coupling between transport and geochemistry is widely studied, the feedback of porosity changes is usually neglected. Yet, studying different possible interfaces of a repository reveals that large modifications of porosity are likely to occur.

This work, performed at the École des Mines de Paris and Commissariat à l'Énergie Atomique, aimed at investigating the effective consequences of taking porosity changes into account in coupled geochemistry-transport models.

A simplified theoretic problem was addressed. It highlighted the difficulties of introducing porosity changes. In particular, it pointed out the effect of the several macroscopic relations binding porosity to transport and chemistry. Separately, two series of experiments, on very simple geochemical systems, gave concrete information on clogging systems.

Following these results, porosity changes and their feedback on chemistry and transport were inserted in the coupled code HYTEC at the École des Mines de Paris. Complex issues, related to the engineered barrier, were then addressed (concrete-clay interaction). New effects were found, including a decrease in the flux of dissolved species, due to the partial clogging at the interface, a slow down of reacting fronts; some reactions were even found to change directions.