



**HAL**  
open science

**Contribution à la détermination expérimentale et à la  
modélisation des différents processus contrôlant  
l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique  
des roches fissurées carbonatées**

Catherine Noiriél

► **To cite this version:**

Catherine Noiriél. Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées. Géochimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005. Français. NNT : . tel-00012048

**HAL Id: tel-00012048**

**<https://pastel.hal.science/tel-00012048>**

Submitted on 29 Mar 2006

**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.



## THÈSE

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'École des Mines de Paris**

Spécialité « Hydrologie et Hydrogéologie quantitatives »

soutenue par

**Catherine NOIRIEL**

le 25 novembre 2005

---

Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées.

---

### Directeurs de thèse

M. Benoît MADÉ  
M. Philippe GOUZE

École des Mines de Paris  
CNRS - Université de Montpellier II

Directeur  
Co-Directeur

### Jury

M. Emmanuel LEDOUX  
M. Pierre ADLER  
M. Bertrand FRITZ  
M. Modesto MONTOTO  
M. Dominique BERNARD  
M. Marc LESCANNE

École des Mines de Paris  
IPG Paris  
CNRS - Université de Strasbourg I  
Université d'Oviedo  
ICMC Bordeaux - CNRS  
TOTAL Pau

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Invité  
Invité



*A cette autre étoile qui guidait mes pas quand la pénombre gagnait.*

*Parfois, Vous me manquez.*



## AVANT-PROPOS

Ce travail de recherche s'est déroulé au sein du Centre d'Informatique Géologique (École des Mines de Paris) et de l'Institut des Sciences de la Terre, de l'Eau et de l'Espace de Montpellier (CNRS - Université de Montpellier II), autour du thème de l'altération des roches carbonatées et des processus couplés géochimie, écoulement, transport et géométrie. Ce travail résulte d'un étroit couplage entre différents acteurs expérimentaux et modélisateurs, et cette page résume en quelque sorte le cheminement de ces quatre années de recherche.

*Tout d'abord* mes remerciements s'adressent à mes directeurs Benoît Madé et Philippe Guze pour la confiance qu'ils m'ont portée en acceptant de diriger cette thèse, et en me permettant de développer ce sujet avec beaucoup de liberté. Je tiens également à remercier Messieurs Pierre Adler et Bertrand Fritz qui, en tant que rapporteurs de cette thèse, ont accepté de juger ce travail ainsi que Messieurs Emmanuel Ledoux, Modesto Montoto, Dominique Bernard et Marc Lescanne qui ont accepté de participer au jury.

*En premier lieu, il fallut MONTER un banc expérimental et RÉALISER des expériences.* Je tiens à remercier bien chaleureusement Richard Leprovost et Thierry Poidras pour leur assistance technique hors norme. Vos talents de mécanicien et d'électronicien m'ont assez impressionnée, et j'ai pris bien du plaisir à taquiner du capteur, de la résistance ou de la clé Allen en votre compagnie.

L'utilisation de la tomographie à rayons X, sur laquelle repose la majeure partie des observations structurales, a été très profitable à ce travail. Je remercie donc les personnes qui ont jugé notre projet digne d'intérêt en nous fournissant un temps d'accès important à l'ESRF. Un grand merci aux ingénieurs de la ligne ID19 pour les conseils sur l'imagerie et les discussions : Xavier Thibaut (mention assistance technique téléphonique 7j/7 de 7h01 à 23h59), Elodie Boller et Peter Cloetens. Ces loonnngguuees journées et ces loonnngguuueees nuits passées à regarder les échantillons tourner de 0.2° toutes les 5 secondes n'ont été que plus animées par la présence de montpelliérains, bordelais et autres belges : Richard, Thierry, Céline, Yasmin, Linda, Dominique, Hicham, Ali et Jean-Michel (je compte encore les *shutter open / shutter close* le soir pour m'endormir...)

*Puis vint l'heure d'ANALYSER les résultats et de DISCUTER.* L'aide et les idées de Dominique Bernard en imagerie ont été très précieuses tout au long de ce travail. A son contact, je pense avoir tiré un enseignement dont je lui serai longtemps redevable. Merci aussi de m'avoir accueillie quelque temps à l'ICMCB pour me former à la maîtrise du *ring* et du remplissage de tera-octets avec des grosses billes de PMMA et des petites billes de calcite frittées.

Ma participation au projet PICOR (PIégeage du CO<sub>2</sub> dans les Réservoirs) sur la séquestration des gaz acides a été très enrichissante sur le plan scientifique et professionnel, en raison de la diversité des équipes, des approches et des compétences représentées. En particulier, merci à Etienne Brosse et Caroline Magnier de l'IFP pour les discussions, et à Daniel Garcia à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne pour les analyses chimiques. Je suis également très reconnaissante à François Renard de m'avoir invitée à présenter mes travaux au LGIT de Grenoble et au PGP d'Oslo. Merci aussi à Benoît Vincent de l'IFP pour les observations pétrographiques et pour les « petites histoires » diagénétiques au détour d'une lame mince ou d'un MEB.

*Entre temps, il fallut quand même se DÉTENDRE un peu.* Je salue ici les étudiants ou anciens étudiants (les docteurs !) montpelliérains : merci à Odile et Marion pour le café de seize heures trente et une (mais non il n'y a pas que pour cela, c'était pour rire...), à Kouadio pour les passes décisives au foot, à Monsieur le Dr Massuel pour son oreille thérapeutique à l'écoute des phénomènes surnaturels recensés sur mes 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> ordinateurs, à Julien, Arthur et Vincent B. pour les passes décisives au

babyfoot, à Gérard (je sais maintenant qu'il existe des sommets plus hauts que ceux des Vosges), à Koalaurent (comment on dit merci en nippon?), à Christine (peut on parler d'Art dans la modélisation?), à Akram et Benoît, sans oublier les anciens stagiaires : Frédéric, Marie, Magdalena et Florent. Un petit coucou à Marguerite et Bernadette pour leur capacité à dénouer les situations administratives les plus inextricables. Je n'oublierai pas l'équipe de méthodo (Vick, Lolo ...et les propriétés hypoallergéniques de Berlioz !) et bien sûr Henri de la Boisse pour son « enthousiasme pédagogique ».

L'École doctorale Géosciences et Ressources Naturelles et ses membres méritent aussi d'être cités. Grâce à elle, j'ai pu renouer avec le grattage des cailloux du bord de route au cours de stages de terrain : merci merci merci ! (les non-géologues ne pourront pas comprendre...). Les formations dispensées au sein de cette ED ont également été très enrichissantes.

*Trêve de relâchement rompue, il fallut MODÉLISER les expériences.* Merci à Sandra Tenchine pour m'avoir initiée à la maîtrise du logiciel Fluent, et à Vincent Lagneau pour m'avoir propulsée au cœur de HYTEC.

*Enfin, un jour, il fallut penser à FINIR le travail.* Un grand merci aux p'tits jeunes thésards (je peux me le permettre, maintenant...) du CIG avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à passer mes derniers mois de thèse : merci à Olivier (futur séquestrateur de CO<sub>2</sub> émérite...), à Marc (dresseur de bactéries numériques et futur dompteur, je n'en doute pas...), à l'anthropo-Clément et au petit geothermix (ne pas confondre avec l'entropo-Clément, qui lui ferait plutôt de la thermo), et à Caroline (démagnétiseuse de roches diplômée...). Je remercie également la *coffee & tea team* bellifontaine pour sa bonne humeur et Pascal (une autre oreille thérapeutique à l'écoute des phénomènes surnaturels recensés sur mes 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> ordinateurs). Un petit merci aussi aux CMMiens Thomas, Thomas et Costin pour m'avoir permis de trouver La référence biblio, L'équation et La figure qu'il me manquait.

*Avant de tourner cette page,* je souhaiterais décerner une mention spéciale à mes vieux amis Ève et Clément pour m'avoir offert l'hospitalité (mais pas seulement...) durant mes missions à Paris, à Y No Soucy pour le coaching mental aux heures les plus tardives (mention R-Evolution), et aux autres vieux amis pour leur présence et leur soutien. La palme revient sans doute à Monsieur Zycks, qui m'a supportée et supportée pendant tout ce temps...

*Voilà, la page peut être tournée.*

le 26 novembre 2005

---

## RESUMÉ

L'étude du transport réactif dans les milieux hétérogènes fracturés et poreux trouve aujourd'hui de nombreuses applications dans des problématiques environnementales, comme la volonté de réduire les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère en évaluant la possibilité de stocker du CO<sub>2</sub> dans les réservoirs géologiques. L'introduction de forts déséquilibres chimiques nécessite de pouvoir évaluer les capacités de confinement de ces milieux naturels dans l'espace et dans le temps.

La compréhension des écoulements réactifs ne peut être réalisée sans une description fine et préalable des interactions chimiques à l'interface eau-roche et de la géométrie des fractures et des pores. De plus, cette étude nécessite une meilleure connaissance des différents couplages qui s'opèrent entre les réactions chimiques d'une part, et les modifications de la géométrie, des écoulements et du transport d'autre part.

Ce travail de thèse a porté sur l'application de la microtomographie à rayons X à la caractérisation de la géométrie de fractures soumises à des réactions de dissolution. Dans un premier temps, une chaîne de traitement d'images a été mise en place afin d'extraire la topographie des surfaces et de l'ouverture d'une fracture avec une résolution de 6 µm. L'étude de l'évolution morphologique d'une fracture a ensuite été menée à l'échelle globale de l'échantillon, grâce à des méthodes statistiques, géostatistiques et fractales, et à l'échelle locale du pixel, à partir des images 3D.

L'utilisation du logiciel Fluent pour la résolution de l'écoulement à l'échelle microscopique dans ces fractures a ensuite permis de discuter des différences observées entre les simulations numériques et les mesures expérimentales d'ouverture mécanique, hydraulique et chimique.

Les observations structurales ont permis de mettre en évidence la nature instable des phénomènes de dissolution en milieu fracturé, qui peut conduire rapidement à la formation de chemins d'écoulement préférentiel, associée à une augmentation très rapide de la perméabilité. L'implication de la minéralogie et de la texture des roches naturelles paraît également déterminante dans l'évolution de la rugosité des surfaces, du transport des éléments à l'interface eau-minéral, et des motifs de dissolution.

Par la suite, le modèle de transport réactif HYTEC (École des Mines), basé sur une approche à l'échelle de Darcy, a été utilisé afin de mettre en évidence le rôle de la géométrie, de la cinétique des réactions chimiques, de la relation porosité - diffusivité, et de la valeur des nombres de Damköhler et de Péclet dans l'évolution des motifs de dissolution et du transport des espèces en solution.

Enfin, l'application de notre méthodologie aux milieux poreux montre également que, dans des conditions de forçage chimique, de petites modifications structurales peuvent entraîner une réorganisation rapide de l'écoulement.

**Mots clés** : interactions eau-roche, fractures, milieu poreux, microtomographie à rayons X, traitement d'images, dissolution, roches carbonatées, CO<sub>2</sub>, géométrie, écoulement, transport réactif, modélisation géochimique.



---

## ABSTRACT

The study of reactive transport in fractured and porous heterogeneous media is important in many environmental applications, like the CO<sub>2</sub> storage in geological reservoirs in order to reduce the greenhouse gas emission in the atmosphere. The strong chemical imbalance introduction requires the evaluation of the containment capacity of these natural environments in space and time. The reactive flow study preliminary requires the chemical interaction description at the water-rock interface, and the fracture and pore geometry knowledge. Moreover, this study requires a better knowledge of the various coupling processes which take place between the chemical reactions on the one hand and the modifications of the geometry, the flow and the transport on the other hand.

This work consisted in the application of X-ray microtomography to the geometry characterisation of fractures subject to dissolution. Initially, image processing was done in order to extract the wall topography and the opening of a fracture with a resolution of 6  $\mu\text{m}$ . Then, the study of the fracture morphological evolution was done to the sample-scale, thanks to statistical, geostatistic and fractal methods, and to the pixel-scale on the 3D images. Next, the software Fluent was used to solve the fracture flow on a microscopic scale. So, it was possible to discuss the differences observed between the numerical simulations and the experimental measurements of mechanical, hydraulic and chemical aperture. The structural observations permitted to highlight the unstable dissolution in fractured medium, which can lead quickly to preferential flow pathway formation associated with a very fast increase in the permeability.

The implication of the natural rocks mineralogy and texture also appears to be determining in the evolution of the surface roughness, the transport of the elements towards the water-mineral interface, and the dissolution patterns. Afterwards, the reactive transport software HYTEC (Ecole des Mines), based on a Darcy-scale approach, was used to highlight the role of the geometry, of the chemical reaction kinetics, of the porosity - diffusivity relationship, and of the Damköhler and Peclet numbers in the dissolution pattern evolution and the transport of the species in solution. Lastly, our methodology application to the porous rock also shows that, under conditions of chemical forcing, small structural modifications can involve a fast reorganization of the flow.

**Keywords** : fluid-rock interaction, fractured media, porous media, X-ray microtomography, image processing, dissolution, carbonated rock, CO<sub>2</sub>, geometry, flow, reactive transport, geochemical modelling

---

# SOMMAIRE

<b>RESUMÉ</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>SOMMAIRE</b>	<b>iii</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Présentation du problème</b>	<b>3</b>
I.1. Problématique des interactions eau-roche	3
I.2. Objectif de l'étude	5
<b>PARTIE 1</b>	<b>9</b>
<b>Méthodologie expérimentale</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre II. Démarche expérimentale</b>	<b>11</b>
II.1. Choix du système d'étude	13
II.2. Choix des matériaux d'étude	13
II.3. Préparation des échantillons	14
II.4. Données expérimentales	15
II.4.1. Dispositif expérimental. Présentation générale de la cellule de percolation	15
II.4.2. Données minéralogiques sur les échantillons	16
II.4.3. Données morphologiques sur les échantillons	17
II.4.4. Description des échantillons et résumé des conditions expérimentales	18
II.5. Caractérisation du comportement chimique, hydraulique et morphologique dans une fracture en cours de dissolution	20
II.5.1. Détermination du volume dissous, de la vitesse de dissolution et de l'ouverture chimique de la fracture à l'échelle globale de l'échantillon	20
II.5.2. Détermination de la perméabilité et de l'ouverture hydraulique	21
<b>Chapitre III. Acquisition de données morphologiques par imagerie microtomographique à rayons X</b>	<b>23</b>
III.1. Mesures non-invasives en milieu fracturé	25
III.1.1. De l'échelle du terrain à l'échelle du laboratoire	25
III.1.1.1. A l'échelle du terrain	25

III.1.1.2. A l'échelle du laboratoire _____	25
III.2. Utilisation de la tomographie à rayons X dans les sciences de la terre _____	27
III.3. Acquisition de données en microtomographie _____	28
III.3.1. Principe _____	29
III.3.1.1. Génération des rayons X au synchrotron _____	29
III.3.1.2. . Atténuation du rayonnement X _____	30
III.3.1.2.1. Coefficient total d'atténuation $\mu_T$ _____	30
III.3.1.2.2. Loi de Beer-Lambert _____	31
III.3.1.3. Procédure d'acquisition _____	32
III.3.1.4. Reconstruction _____	34
III.3.1.5. Renormalisation des images _____	36
III.3.2. Traitements préliminaires à l'exploitation quantitative des images _____	36
III.3.2.1. Élimination des artefacts avant reconstruction _____	37
III.3.2.1.1. Les artefacts en étoile _____	37
III.3.2.1.2. Les artefacts d'alignement _____	37
III.3.2.1.3. Les points chauds _____	37
III.3.2.1.4. Les artefacts concentriques _____	38
III.3.2.2. Isolement de l'espace poral par segmentation et percolation _____	40
III.4. Applications _____	42
III.4.1. Analyse de la différence d'images 3D _____	42
III.4.2. Mesure de la porosité connectée et non connectée dans un milieu poreux ou fracturé _____	44
III.4.3. Mesure de l'ouverture et extraction des épontes d'une fracture _____	45
III.4.4. Évaluation de la surface spécifique _____	48
III.5. Conclusion _____	48
<b>PARTIE II _____</b>	<b>51</b>
<b>Analyse de la géométrie et des écoulements dans une fracture en cours de dissolution _____</b>	<b>51</b>
<b>Chapitre IV. Analyse morphologique d'une fracture _____</b>	<b>53</b>
IV.1. Données bibliographiques _____	55
IV.1.1. Introduction _____	55
IV.1.2. Géométrie des ouvertures locales de la fracture _____	55
IV.1.3. Caractérisation d'une fracture : approche statistique, géostatistique et fractale _____	56
IV.1.3.1. Analyse statistique de l'espace des vides et des surfaces d'une fracture _____	56
IV.1.3.1.1. Distribution des ouvertures _____	56
IV.1.3.1.2. Indices de rugosité de surface _____	57
IV.1.3.1.3. Tortuosité de surface _____	57

IV.1.3.1.4. Localisation des aires de contact _____	58
IV.1.3.1.5. Analyse spatiale des profils de surface et d'ouverture d'unr fracture _____	58
IV.1.3.2. Analyse géostatistique _____	58
IV.1.3.2.1. Calcul du variogramme - covariance _____	59
IV.1.3.2.2. Fonction d'autocorrélation (ACF) _____	60
IV.1.3.2.3. Fonction de corrélation croisée _____	62
IV.1.3.3. Analyse fractale _____	62
IV.1.3.3.1. Concept d'objet fractal : notion d'auto-similarité _____	62
IV.1.3.3.2. Dimension fractale _____	63
IV.1.3.3.3. Concept de surfaces fractales : notion d'auto-affinité _____	63
IV.1.3.3.4. Rugosité d'une surface, exposant de Hurst _____	64
IV.1.3.3.5. Analyse de l'auto-affinité d'une surface de fracture _____	65
IV.1.3.3.6. Modèles de rugosité de surfaces et d'ouverture dans une fracture _____	67
IV.1.3.4. Conclusion sur les méthodes d'analyse _____	69
IV.2. Application : Comparaison de l'évolution morphologique, en cours de dissolution, de deux fractures de minéralogie différente _____	69
IV.2.1. Résumé du contenu de l'article _____	69
IV.2.2. Publication n°1 (insérée en ANNEXE 4) _____	73
IV.3. Conclusion _____	74
<b>Chapitre V. Caractérisation des écoulements dans une fracture _____</b>	<b>77</b>
V.1. Données bibliographiques _____	79
V.1.1. Description mathématique de l'écoulement _____	79
V.1.2. Modèle de plaques parallèles pour une fracture lisse - Loi cubique _____	79
V.1.3. Déviations à la loi cubique _____	80
V.1.3.1. Géométrie de fracture _____	80
V.1.3.2. Régimes d'écoulement _____	81
V.1.4. Équations de Reynolds. Approximation de la lubrification _____	81
V.1.5. Traitement théorique de l'équation de Reynolds _____	82
V.1.6. Approches expérimentales et numériques _____	83
V.1.7. Comparaison entre les expériences et les modèles _____	84
V.1.8. Modélisation des écoulements (Fluent®) _____	85
V.2. Application : Investigation des effets du transport réactif sur la géométrie et l'écoulement au sein d'une fracture _____	86
V.2.1. Résumé du contenu de l'article _____	86
V.2.2. Publication n°2 (insérée en ANNEXE 5) _____	87
V.3. Conclusion _____	88

---

<b>PARTIE III</b>	<b>91</b>
<b>Problématique du transport réactif et couplage chimie - transport</b>	<b>91</b>
<b>Chapitre VI. Lois de transport des éléments en solution</b>	<b>93</b>
VI.1. Phénomènes physiques régissant le transport de solutés à l'échelle macroscopique	95
VI.2. Réaction de dissolution des minéraux carbonatés	96
VI.2.1. Généralités sur les observations de la dissolution	97
VI.2.2. Vitesse de dissolution globale des minéraux carbonatés	98
VI.2.3. État de surface et mécanismes contrôlant la vitesse globale de dissolution	98
VI.2.4. Lois cinétiques pour la dissolution des minéraux carbonatés	101
VI.2.5. Facteurs influençant la vitesse globale de dissolution des minéraux carbonatés	101
VI.2.5.1. Influence du $pH$ , de la $P_{CO_2}$ , de l'agitation et contrôle de la réaction	101
VI.2.5.2. Influence de l'aire de l'interface minéral-solution aqueuse	103
VI.2.5.2.1. Surface totale de l'interface	103
VI.2.5.2.2. État de surface et notion de surface réactive du minéral	105
VI.2.5.3. Influence de la température	107
VI.2.5.4. Effet de l'état de saturation	107
VI.2.5.5. Influence des inhibiteurs de la dissolution	108
VI.2.6. Conclusions sur la dissolution des carbonates	108
VI.3. Principes pour la modélisation des phénomènes couplés chimie-transport avec HYTEC	110
VI.3.1. Formulation mathématique du modèle	110
VI.3.1.1. Équation de continuité	110
VI.3.1.2. Équation de conservation de la masse	110
VI.3.1.3. Formulation thermodynamique et cinétique	111
VI.3.1.3.1. Loi d'action de masse	111
VI.3.1.3.2. Méthode des composantes de base	111
VI.3.1.3.3. Loi cinétique pour la dissolution des minéraux	111
VI.3.1.4. Prise en compte de la porosité, de la perméabilité et de la diffusivité variable	112
VI.3.1.5. Couplage	113
VI.4. Conclusion	113
<b>Chapitre VII. Organisation des écoulements et motifs de dissolution</b>	<b>115</b>
VII.1. Données bibliographiques	117
VII.1.1. Mesure de l'importance relative de l'advection par rapport à la dispersion	117
VII.1.2. Mesure de l'importance relative de la vitesse de réaction chimique par rapport à la vitesse de fluide	117
VII.1.3. Organisation des écoulements et motifs de dissolution	117

---

---

VII.2. Étude expérimentale et modélisation de l'influence couplée de la géométrie et de la vitesse de fluide dans la dissolution de fractures _____	121
VII.2.1. Introduction _____	121
VII.2.2. Description des échantillons et conditions expérimentales _____	121
VII.2.3. Caractérisation de la géométrie des échantillons et des motifs de dissolution _____	122
VII.2.3.1. Géométrie initiale des échantillons _____	122
VII.2.3.2. Géométrie finale des échantillons. Observations des motifs de dissolution _____	122
VII.2.4. Modélisation de l'écoulement dans les fractures au début et à la fin de l'expérience _____	124
VII.2.5. Conclusion sur la modélisation de l'écoulement _____	128
VII.2.6. Caractérisation de l'influence de la vitesse de fluide sur la vitesse de dissolution _____	129
VII.2.6.1. A l'échelle globale de l'échantillon _____	129
VII.2.6.2. A l'échelle locale : restitution de la vitesse de réaction chimique à la surface de la fracture _____	130
VII.2.7. Modélisation des phénomènes couplés chimie-transport _____	132
VII.2.7.1. Conceptualisation du modèle _____	132
VII.2.7.2. Paramètres pour l'écoulement, choix des coefficients de dispersion _____	133
VII.2.7.3. Cinétique de réaction _____	134
VII.2.7.4. Conditions aux limites _____	134
VII.2.8. Résultats de la modélisation _____	134
VII.2.8.1. Analyse de l'évolution temporelle du système pour la simulation U1 _____	134
VII.2.8.2. Effet du nombre de Damköhler sur les profils de dissolution _____	137
VII.2.8.3. Étude des profils moyennés de [Calcite] parallèlement et perpendiculairement à l'écoulement _____	139
VII.2.8.4. Localisation de l'écoulement _____	140
VII.2.8.5. Effet d'une cinétique constante _____	140
VII.2.8.6. Effet d'une perméabilité homogène _____	141
VII.2.9. Conclusions sur l'expérience et la modélisation _____	141
VII.3. Étude expérimentale de l'influence couplée de la chimie et de la vitesse de fluide dans la dissolution de fractures _____	142
VII.3.1. Introduction _____	142
VII.3.2. Protocole expérimental _____	142
VII.3.3. Résultats expérimentaux et discussion _____	143
VII.3.3.1. Observation des motifs de dissolution : formation de chenaux d'écoulement préférentiel _____	143
VII.3.3.2. Évolution de l'ouverture hydraulique et de la perméabilité _____	146
VII.3.3.3. Relations géométrie - perméabilité _____	148
VII.3.4. Influence de la chimie de fluide sur la dissolution : comparaison des réactions avec le $CO_2$ et avec l'acide HCl _____	149
VII.3.5. Implication de la formation des <i>wormholes</i> sur la réaction chimique et les phénomènes couplés chimie-transport _____	152

---

---

VII.3.5.1. Chimie du fluide percolant _____	152
VII.3.5.2. Implication des chenaux d'écoulement préférentiel sur la réaction chimique et le transport dans l'échantillon _____	152
VII.3.5.2.1. Dissertation théorique _____	152
VII.3.5.2.2. Réorganisation potentielle des écoulements _____	153
VII.3.5.3. Capacité de modélisation des phénomènes de wormholing au travers d'une approche de milieu continu équivalent _____	155
VII.3.6. Conclusion sur l'expérience et la modélisation _____	158
VII.4. Conclusion _____	159
<b>Chapitre VIII. Variabilité des systèmes naturels. Étude expérimentale et modélisation des phénomènes couplés chimie-transport dans des roches carbonatées de compositions différentes, rôle des minéraux secondaires _____</b>	<b>161</b>
VIII.1. Rôle lithologique dans la dissolution des carbonates _____	163
VIII.2. Étude expérimentale des phénomènes couplés chimie-transport lors de la dissolution d'un calcaire marneux fracturé _____	163
VIII.3. Publication n°3 (insérée en ANNEXE 7) _____	164
VIII.4. Modélisation des phénomènes couplés chimie-transport dans un calcaire marneux fracturé _____	165
VIII.4.1. L'approche du chimiste versus l'approche de l'hydrodynamicien _____	165
VIII.4.2. Abandon de l'approche du chimiste _____	166
VIII.4.3. Application de l'approche de l'hydrodynamicien _____	166
VIII.4.3.1. Conceptualisation du modèle _____	166
VIII.4.3.2. Contraintes pour la modélisation _____	168
VIII.4.3.3. Définition du système et choix des paramètres d'entrée _____	169
VIII.4.3.4. Choix d'une cinétique de réaction _____	170
VIII.4.3.5. Paramètres pour l'écoulement. Coefficients de dispersion et de diffusion _____	171
VIII.4.3.6. Conditions aux limites _____	172
VIII.4.3.7. Calage du modèle _____	172
VIII.4.3.8. Résultats _____	172
VIII.4.3.8.1. Influence de la vitesse d'écoulement dans la fracture _____	175
VIII.4.3.8.2. Influence de la couche microporeuse argileuse sur la dissolution (cas d'un calcaire pur) _____	177
VIII.4.3.9. Conclusion de la modélisation _____	178
VIII.5. Synthèse des résultats expérimentaux concernant la relation pétrologie-dissolution _____	179
VIII.5.1. Rôle de la cristallinité _____	179
VIII.5.2. Rôle des argiles et autres minéraux accessoires _____	180
VIII.6. Conclusion _____	181

---

---

<b>Chapitre IX. Couplage chimie–transport en milieu poreux</b>	<b>185</b>
IX.1. Expérience de percolation réactive dans un calcaire poreux	187
IX.2. Publication n°4 (insérée en ANNEXE 8)	190
IX.3. Publication n°5 (insérée en ANNEXE 9)	190
IX.4. Perspectives	191
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>193</b>
<b>Chapitre X. Conclusions générales et perspectives</b>	<b>195</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>201</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>210</b>
<b>NOMENCLATURE</b>	<b>213</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>217</b>
<b>ANNEXE 1</b>	<b>A</b>
<b>Schéma du banc expérimental de type « plug-flow »</b>	<b>A</b>
<b>ANNEXE 2</b>	<b>B</b>
<b>Planches</b>	<b>B</b>
<b>ANNEXE 3</b>	<b>C</b>
<b>Codage de valeurs en format binaire</b>	<b>C</b>
<b>ANNEXE 4</b>	<b>D</b>
<b>Publication n°1</b>	<b>D</b>
<b>ANNEXE 5</b>	<b>E</b>
<b>Publication n°2</b>	<b>E</b>
<b>ANNEXE 6</b>	<b>F</b>
<b>Scripts HYTEC</b>	<b>F</b>
<b>ANNEXE 7</b>	<b>G</b>
<b>Publication n°3</b>	<b>G</b>
<b>ANNEXE 8</b>	<b>H</b>
<b>Publication n°4</b>	<b>H</b>
<b>ANNEXE 9</b>	<b>I</b>
<b>Publication n°5</b>	<b>I</b>



---

# INTRODUCTION

*Si l'on s'accroche à saisir du mieux possible ce que l'on voit, qu'on fasse de l'art ou de la science, la démarche est la même. Un savant qui se spécialise dans n'importe quel domaine, plus il en connaît, plus il a à en connaître. Et il ne doit jamais y avoir d'espoir d'arriver à la connaissance totale. D'ailleurs la connaissance totale, ça serait la mort même. L'art et la science, c'est tâcher de comprendre. L'échec ou la réussite, c'est tout à fait secondaire.*

**Alberto Giacometti**, interview



# Chapitre I. Présentation du problème

---

## I.1. Problématique des interactions eau-roche

La caractérisation des interactions eau-roche et des écoulements réactifs est inévitable si l'on veut comprendre certains phénomènes géologiques naturels et anticiper le comportement des milieux poreux et fracturés en réponse à des sollicitations anthropiques.

Les roches carbonatées, qui constituent assez souvent des réservoirs de premier choix, sont parmi les plus réactives à la surface de la terre. La dissolution de la calcite et de la dolomite, les deux minéraux carbonatés les plus fréquemment rencontrés sous les conditions de surface, représente près de 50% de l'érosion chimique sur les continents (Wollast et Mackenzie [1983]). Dans les milieux naturels, les carbonates réagissent avec des solutions de compositions très variables, à différentes températures et pressions ; les processus géochimiques impliqués dans ces réactions sont complexes, mais dépendent significativement de la solubilité de ces carbonates, de leur chimie de surface et des cinétiques de dissolution et de précipitation. De nombreuses études expérimentales et numériques ont été consacrées à une meilleure compréhension de la réactivité de ces roches et des modifications des propriétés hydrodynamiques qui en découlent. Le plus grand nombre d'études concerne certainement la diagenèse carbonatée, liée à l'enfouissement des sédiments, et impliquant des processus de minéralisation secondaire, par là même des remaniements de porosité, et donc d'écoulement. Lors de l'exhumation des roches carbonatées, la diagenèse météorique peut conduire à l'altération totale du comportement hydraulique de la roche avec la formation des karsts, dans lesquels les écoulements sont très localisés. Les travaux de Groves et Howard [1994], Kaufmann et Braun [1999], Kaufmann et Braun [2000] et Gabrovsek et Dreybrodt [2001] ont notamment été destinés à comprendre la réorganisation de ces écoulements. Dans le domaine pétrolier, la fracturation acide des puits pour améliorer leur productivité nécessite une compréhension des rétroactions entre la réaction de dissolution et l'évolution de perméabilité afin de déterminer les conditions optimales d'injection d'acide. Plus récemment, la volonté de réduire la teneur de gaz à effet de serre dans l'atmosphère a conduit les producteurs de  $CO_2$  à s'interroger sur la possibilité d'une séquestration dans les réservoirs. L'injection de  $CO_2$  est certes déjà appliquée dans le domaine pétrolier depuis les années 1970 (Tanner *et al.* [1992]) afin d'augmenter la récupération assistée de pétrole au niveau des puits (*EOR* pour *Enhanced Oil Recovery*). Mais l'éventualité d'une séquestration de  $CO_2$  à plus grande échelle nécessite de pouvoir prédire le comportement de ce gaz vis-à-vis de la roche réservoir hôte et des couvertures, à différentes échelles de temps et d'espace, afin de garantir l'intégrité et la sûreté de ce type de stockage.

Les fractures par ailleurs constituent des chemins d'écoulement préférentiel, notamment dans les milieux de faible perméabilité matricielle. En milieu fracturé, la dissolution des carbonates est un processus géologique important et complexe qui contrôle l'évolution des propriétés hydrodispersives (essentiellement la perméabilité et la dispersivité) du milieu. Les propriétés hydrodynamiques d'un réseau de fractures dépendent des propriétés à l'échelle d'une fissure unique, l'étude de ces dernières constitue un élément de base des modèles de transport en milieu fracturé (Brown [1987]). La

prédiction des écoulements au travers d'une fracture nécessite la connaissance des propriétés du fluide, de la géométrie de la fracture et de la pression de fluide aux limites (Hakami et Larsson [1996]). Les caractères intrinsèques des fractures (distribution d'ouverture, rugosité des surfaces...), les conditions physico-chimiques et hydrodynamiques du milieu (chimie de fluide, débit, vitesse de fluide...) et les conditions thermodynamiques (pression, température) sont autant de facteurs qui rentrent en compte dans l'évolution chimique, structurale et hydrodynamique d'une fracture. Ces phénomènes sont étroitement couplés et la nature des couplages qui en découle peut être fortement non-linéaire et entraîner des rétroactions positives ou négatives d'un phénomène sur les autres. La Figure I.1 illustre cette problématique des écoulements au sein d'une fracture.

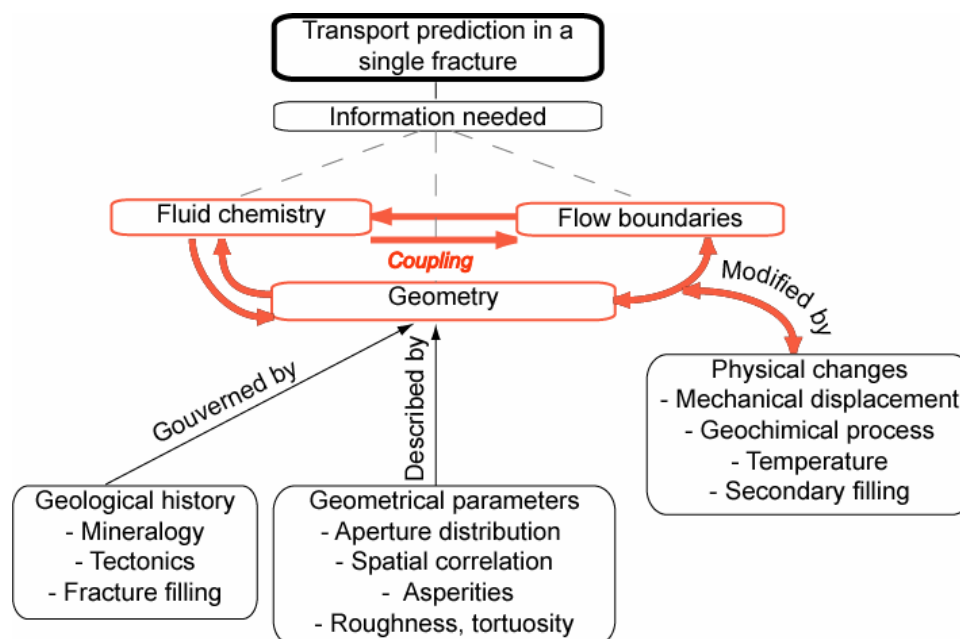


Figure I.1. Organigramme présentant les différents paramètres influençant les écoulements au sein d'une fracture unique, modifié d'après Hakami et Larson [1996].

L'étude de l'injection d'un fluide acide dans une fracture revêt donc un intérêt particulier dont le but est de mieux comprendre les interactions entre les phénomènes couplés chimie-géométrie-transport et de prédire l'évolution des propriétés de transport du milieu. Cette évolution résulte des interactions chimiques fluide-roche et des modifications structurales impliquées par le transport de masse consécutif à la réaction chimique (s'il n'y avait pas d'écoulement, le fluide s'équilibrerait avec la roche, la géométrie de l'interface serait très légèrement modifiée et il ne se passerait plus grand chose).

Parmi les nombreux phénomènes qui vont influencer les hétérogénéités locales des fractures et se rendre responsables des modifications au niveau des écoulements, on peut citer :

1. les réactions physico-chimiques à l'interface eau-roche, qui peuvent engendrer des phénomènes de dissolution et/ou précipitation d'espèces chimiques ; ces réactions sont contrôlées par les paramètres thermodynamiques du système, qui déterminent le champ des réactions possibles, mais aussi par les cinétiques des réactions chimiques, qui peuvent conduire à des processus de dissolution différentielle dans le cas de roches polyminérales,
2. le transport des particules en suspension, qui peut provoquer une diminution de la perméabilité et localement des colmatages au niveau de la fracture,
3. le champ de contrainte mécanique appliqué au niveau de la fracture ; il dépend de la profondeur à laquelle se trouve la fracture et des contraintes géologiques régionales,
4. les aspérités présentes à la surface des épontes, qui déterminent la rugosité et le champ d'ouverture de la fracture.

## I.2. Objectif de l'étude

Comme on le verra par la suite, la problématique de l'évolution hydrodynamique et structurale des milieux fracturés soumis aux mécanismes de dissolution est complexe, et à l'heure actuelle ce sujet d'étude est encore très ouvert.

L'étude du couplage chimie-transport en milieu fracturé nécessite d'une part une bonne connaissance des interactions chimiques à l'interface eau-roche et de leur vitesse de réalisation, d'autre part une bonne connaissance des écoulements. Les écoulements étant étroitement liés à la géométrie de la fracture, une description fine de celle-ci est nécessaire. Le transport des éléments en solution ayant pour effet de changer la composition chimique du fluide qui circule, il est par conséquent susceptible de modifier localement les interactions entre l'eau et la roche. Au cours des interactions eau-roche, suite au départ d'éléments en solution, la géométrie de la fracture va également évoluer, aussi est-il nécessaire de pouvoir suivre au cours du temps l'évolution de la géométrie, celle de l'écoulement, et les variations de chimie de fluide si l'on veut comprendre les couplages qui existent entre chimie-géométrie-écoulement-transport. La Figure I.2 résume la démarche générale de cette étude.

Le présent mémoire se décompose en trois grandes parties et dix chapitres :

La **première partie** porte sur la méthodologie expérimentale développée dans le cadre de cette étude. Le protocole original retenu est présenté au [Chapitre II](#). Il consiste à coupler des expériences d'écoulement réactif en cellule de percolation avec la caractérisation de la géométrie de l'échantillon, et ce à différents stades d'expérience. La méthode d'investigation retenue dans ce travail pour caractériser l'évolution structurale de fractures en cours de dissolution est la microtomographie à rayons X. Dans le [Chapitre III](#), nous détaillerons plus amplement l'utilisation de cette technique d'imagerie. En guise d'introduction à ce chapitre, nous présenterons de manière non exhaustive les différentes méthodes non-invasives qui permettent de caractériser la géométrie de fractures à différentes échelles. Puis, nous nous consacrerons à l'étude d'objets en microtomographie. Les principes de base de cette technique d'imagerie seront détaillés, puis nous nous attacherons à expliquer les différents développements qui ont été réalisés en traitement d'image, en vue d'exploiter de façon qualitative et quantitative les images obtenues.

La **seconde partie** est consacrée à l'analyse de la géométrie de fractures, ainsi qu'à la caractérisation des écoulements en leur sein. Une fois les topographies des surfaces et de l'ouverture extraites, nous nous attacherons dans le [Chapitre IV](#) à présenter les différents paramètres qui permettent de décrire la géométrie d'une fracture, comme la rugosité, la tortuosité, la distribution spatiale, la corrélation entre les surfaces. Différentes approches, statistique, géostatistique et fractale, qui peuvent être complémentaires pour caractériser ces paramètres, seront présentées. La connaissance de l'écoulement constitue également une étape importante à prendre en considération pour mieux comprendre le transport des éléments en solution. C'est pourquoi nous décrirons dans le [Chapitre V](#) les lois qui permettent de caractériser l'écoulement en milieu fracturé. Les considérations théoriques énoncées dans ces chapitres seront illustrées par des articles annexés. Comme ces articles discutent également d'interactions eau-roche, il est conseillé au lecteur non averti de consulter le chapitre traitant du transport réactif avant la lecture des articles.

La **troisième partie** sera consacrée à l'étude du transport réactif. Dans le [Chapitre VI](#), les lois du transport conservatif et non conservatif seront présentées. Une bonne compréhension des réactions chimiques à la surface des minéraux est également nécessaire pour contraindre les modèles couplés chimie-transport ; aussi présenterons-nous les différents paramètres qui influencent la vitesse de dissolution des roches carbonatées. Enfin, les hypothèses sur lesquelles repose le code couplé chimie-transport HYTEC (École des Mines) seront également énoncées dans ce chapitre. Puis, nous présenterons au [Chapitre VII](#) des résultats expérimentaux qui montrent, dans le temps et l'espace, l'évolution morphologique de fractures, ainsi que les modifications associées des écoulements et du transport, en fonction des conditions initiales de géométrie, de vitesse d'écoulement et de chimie du fluide percolant. Certaines de ces expériences ont également fait l'objet de modélisation du transport réactif.

Le Chapitre VIII aborde de façon plus spécifique le problème de la variabilité minéralogique et texturale des roches naturelles, et de leur prise en compte dans la modélisation.

Enfin, le Chapitre IX illustre au travers d'une étude expérimentale la problématique du couplage chimie-transport en milieu poreux.

Les conclusions et perspectives à ce travail seront apportées au Chapitre X.

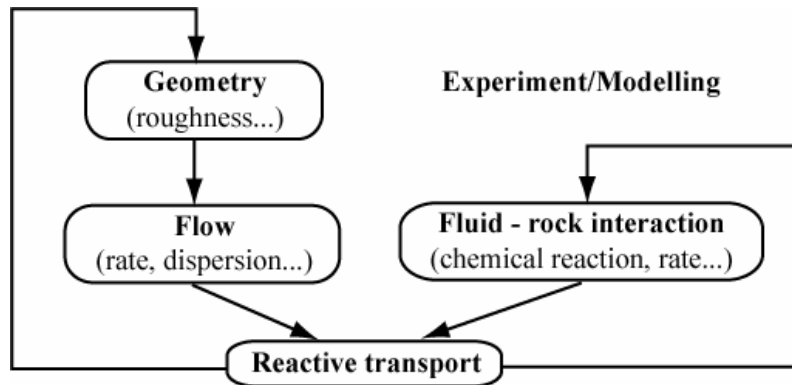


Figure I.2. Démarche générale de l'étude







# PARTIE 1

## MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

*Avec le concours des années, l'anneau que nous portons au doigt s'amincit par-dedans, la chute répétée d'une goutte d'eau creuse la pierre, le fer du soc recourbé s'émousse invisiblement dans le sillon, on voit que se sont usées sous les pas de la foule les pierres qui pavent les rues, et les statues d'airain placées à la porte des villes nous montrent des mains usées aussi par le baiser des passants qui les adorent. Ces objets diminuent donc, nous le voyons, par l'usure. Mais quelles particules s'en retirent à tout instant ? La nature nous en a dérobé le spectacle.*

Lucrèce (95-55 av. J.-C.), De rerum natura



## Chapitre II. Démarche expérimentale

---

### RÉSUMÉ

Ce chapitre présente la démarche expérimentale mise en œuvre dans cette étude, qui consiste à coupler un dispositif de type cellule de percolation à des observations de la géométrie 3D de l'échantillon par microtomographie à rayons X. En plus des paramètres physico-chimiques mesurés en entrée et en sortie du système (à l'échelle globale de l'échantillon), cette démarche permet d'accéder à ce qui se déroule localement au niveau de la géométrie du système (à l'échelle micrométrique). Nous expliquerons nos motivations quant au choix des échantillons étudiés, puis nous décrirons leur préparation, ainsi que le dispositif expérimental et les différentes méthodes utilisées pour mieux caractériser les matériaux d'étude. La Figure II.1 résume le contenu de ce chapitre.

---

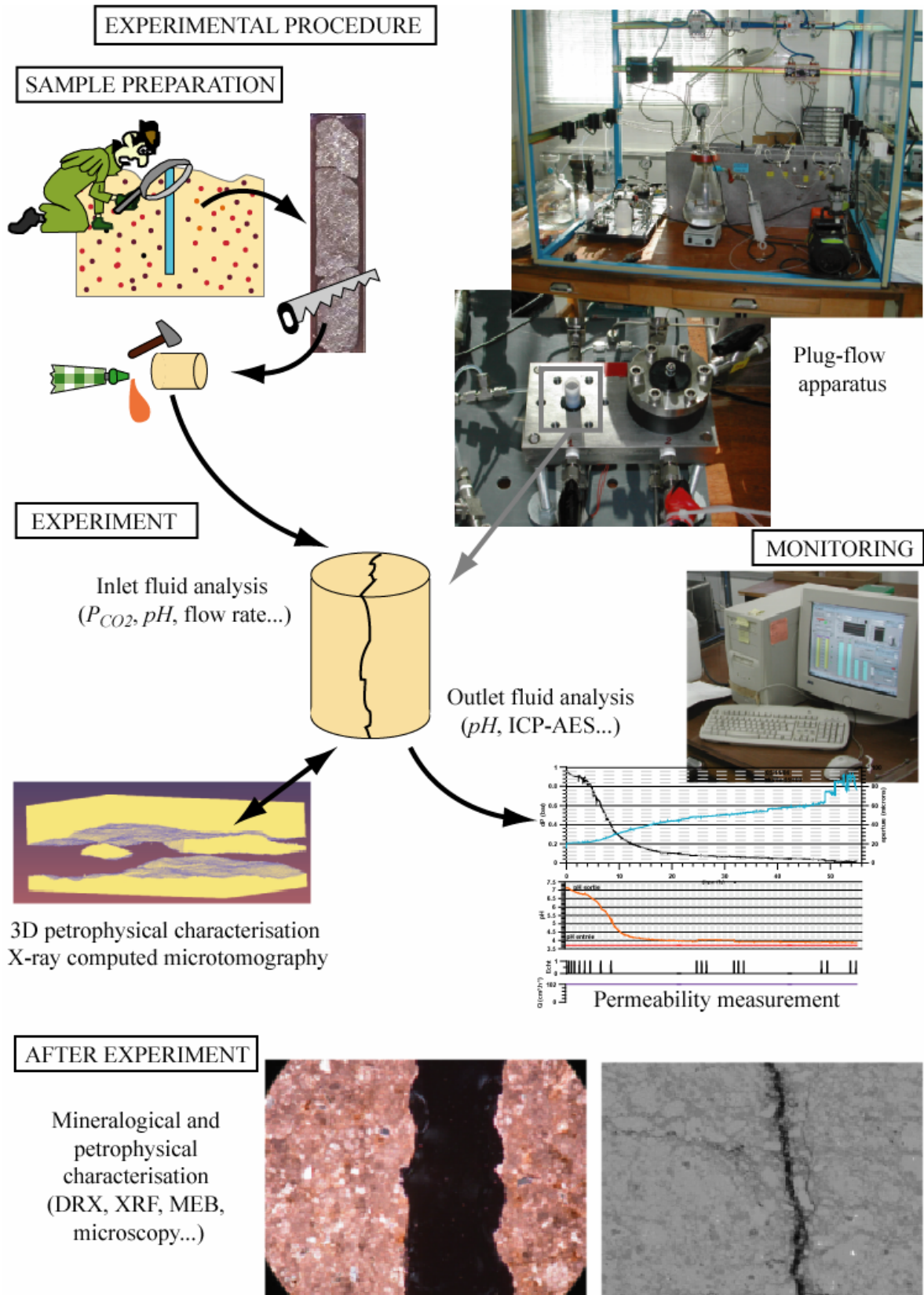


Figure II.1. Résumé du contenu du Chapitre II.

## II.1. Choix du système d'étude

L'une des principales difficultés dans l'étude des mécanismes couplés chimie-transport en milieu poreux ou fracturé est le manque d'informations, dans l'espace et dans le temps, sur les liens entre les modifications de la géométrie de la roche (qui résultent des interactions chimiques à l'interface eau-roche) et les modifications de l'écoulement et du transport des éléments, ces phénomènes étant étroitement couplés. La grande sensibilité des écoulements à la configuration géométrique de la fracture (ou du milieu poreux), ainsi que la nécessité d'acquérir de l'information à des échelles spatiales et temporelles relativement fines (comparé à l'échelle du réservoir et à l'échelle des temps géologiques) implique l'usage de techniques de mesure globale et non-destructives.

Dans ce contexte, il est apparu intéressant de mettre l'accent sur la possibilité d'appliquer une technique non-invasive de mesure de la géométrie des échantillons en cours d'expérience, afin d'extraire des informations susceptibles de mieux comprendre l'évolution des mécanismes couplés chimie-transport. Ceci est également réalisé dans la perspective de mieux contraindre les modèles numériques de transport réactif.

Ce chapitre présente la démarche expérimentale mise en œuvre, qui consiste à coupler un dispositif expérimental de type cellule de percolation à des observations de la géométrie 3D de l'échantillon par microtomographie à rayons X. En plus des paramètres physico-chimiques (chimie de fluide, paramètres hydrauliques...) mesurés en entrée et en sortie du système, c'est-à-dire à l'échelle globale de l'échantillon, cette démarche permet d'accéder à ce qui se déroule localement au niveau de la géométrie du système (Figure II.2).

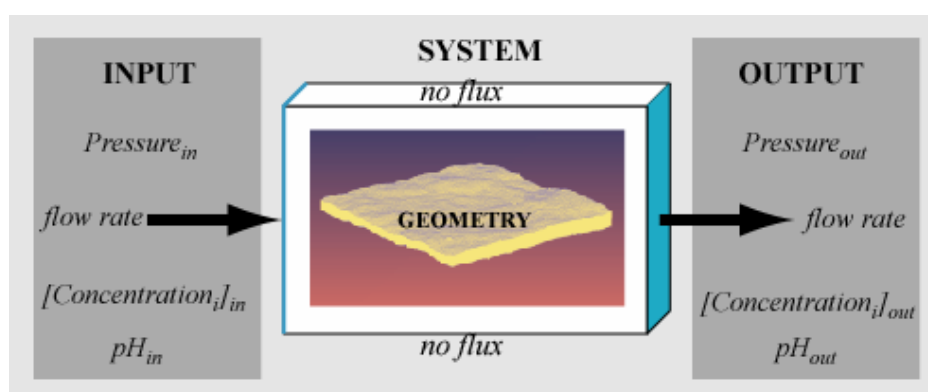


Figure II.2. Schéma conceptuel permettant de coupler des mesures hydrauliques et chimiques (globales) à des mesures de la géométrie (locales et globales).

## II.2. Choix des matériaux d'étude

Différents types d'échantillons ont été sélectionnés pour la partie expérimentale. Leur choix s'est fait en fonction de caractéristiques géométriques et pétrophysiques, en adéquation avec l'échelle de résolution offerte par l'imagerie. Cette étude concerne pour majorité des échantillons fracturés, mais des expériences ont également été réalisées sur des échantillons poreux naturels (calcaire à entroques, calcaire oolithique, dolomie...) ou artificiels (frittés de céramique calcaire).

Les échantillons fracturés ont été confectionnés dans des roches compactes dont la porosité et la perméabilité de matrice sont faibles. Étant donné que les roches naturelles sont représentées par un large spectre de compositions chimiques, minéralogiques et texturales, il est difficile de s'affranchir de ces caractéristiques propres pour prédire l'évolution hydrodynamique et structurale de la roche en réponse à l'écoulement d'un fluide réactif. Ainsi, les cinétiques de réaction chimique des divers minéraux constituant la roche sont souvent très différentes, et peuvent avoir des implications sur l'évolution de la géométrie et de l'écoulement au cours du temps. Pour cette raison, la prise en compte

des minéraux secondaires dans le cadre expérimental semble importante pour la compréhension des phénomènes. Or, la plupart des expériences décrites dans la littérature ont été réalisées sur des matériaux bien contraints, souvent des systèmes mono-minéraux relativement dépourvus d'impuretés. Seulement, les expériences effectuées sur les différents minéraux isolés, aussi nombreuses peuvent-elles être, ne révèlent généralement rien sur le rapport mutuel de ces divers éléments dans l'espace. C'est pourquoi il a été choisi dans cette étude de faire varier le pourcentage d'éléments non carbonatés, en partant d'un pôle de type calcaire relativement pur (1% d'argiles) jusqu'à un pôle de calcaire marneux (20-25% d'argiles).

Les expériences ont été réalisées sur différents types de fracture :

1. fractures artificielles de géométrie bien contrôlée (éponges en théorie planes et parallèles),
2. fractures artificielles, et
3. fractures fraîches.

Dans le premier cas, en contrôlant la géométrie de la fracture, il est possible d'obtenir un champ d'écoulement bien contraint. Dans les deux autres cas, les éponges des fractures sont relativement « propres » et correspondent à la géométrie de fractures n'ayant pas encore subi de processus d'altération. La minéralogie est également mise à contribution dans le processus de fracturation car la rugosité des éponges résultera, au cours de l'essai de fracturation, de la propagation intra- et inter-granulaire de la fracture au sein de la roche.

### **II.3. Préparation des échantillons**

Les échantillons ont une forme cylindrique de 9 mm de diamètre pour une longueur d'environ 15 mm. Afin de s'affranchir des effets mécaniques, les échantillons sont enduits après fracturation sur leur pourtour avec de la résine époxy de forte viscosité (pour éviter la pénétration dans l'échantillon). Puis ils sont badigeonnés de silicone et placés dans une cellule en téflon, ce qui permet d'assurer l'étanchéité dans la cellule de percolation.

Certaines expériences ont été réalisées sur des fissures artificielles de géométrie plane contrôlée (le nom de l'échantillon est alors indexé du terme FA, pour « fracture artificielle ») ; le mode opératoire de préparation est le suivant : afin de fabriquer une fracture, un bloc de roche est scié en deux et les deux surfaces planes résultantes sont dressées sur une platine, l'abrasif utilisé étant du carbure de silicium (*SiC*) ; après cette étape de dressage (qui s'assimile à un polissage), les deux surfaces sont rassemblées et le bloc est carotté en 9 mm de diamètre, de façon à ce que la fissure plane se trouve au centre du cylindre carotté. Pour garantir une géométrie parallèle des éponges et déterminer l'ouverture initiale de la fissure, des feuilles calibrées (en général, des feuilles de papier ou d'aluminium) sont collées sur les bordures de la fracture, puis les deux éponges sont assemblées en résinant le pourtour de l'échantillon. L'enduction par la résine permet de s'affranchir des effets mécaniques durant l'expérience, tels que le cisaillement ou le rapprochement des deux éponges. L'échantillon est ensuite scié pour obtenir une fracture de 15 mm environ de longueur ; la largeur de la fracture est de 6 à 8 mm environ et son ouverture initiale avoisine les 20  $\mu\text{m}$ . Le dessus et le dessous de l'échantillon sont également résinés jusqu'à proximité de la fracture, afin d'éviter que ces surfaces ne participent à la réaction chimique. L'échantillon résultant est schématisé sur la Figure II.3.

Les autres fissures artificielles sont générées par une méthode dérivée de la méthode du test Brésilien (échantillons indexés du terme FB, pour « fracture brésilien »). A l'inverse du protocole décrit ci-dessus, les échantillons sont d'abord carottés en 9 mm et sciés, puis fracturés. Pour obtenir la fracture, les échantillons sont placés dans un étau et soumis à une contrainte normale croissante, jusqu'à l'obtention de la rupture. Ensuite, les échantillons sont préparés de la même manière que précédemment décrit.

Des échantillons ont également été carottés dans des fissures artificielles dites « fraîches » (échantillons indexés du terme FF, pour « fracture fraîche ») déjà formées dans la roche. Il s'agit de fissures récentes, formées par exemple au cours du forage du puits dont elles sont issues.

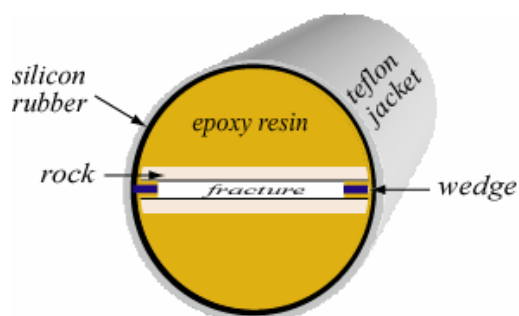


Figure II.3. Vue en coupe d'une fracture artificielle plane.

## II.4. Données expérimentales

### II.4.1. Dispositif expérimental. Présentation générale de la cellule de percolation

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II.4. Il s'agit d'un montage de type *plug-flow* similaire à celui utilisé par exemple par Johnson *et al.* [1998] ou Kieffer *et al.* [1999]. Il est constitué d'une cellule de percolation dans laquelle est placé l'échantillon. Le vide est fait dans la cellule avant le début de l'expérience, puis l'échantillon est saturé. Dans nos expériences, la pression de confinement de l'échantillon est en général égale à la pression de fluide d'injection en amont de la cellule, mais peut également être imposée à une valeur constante grâce à un piston. Un bocal situé en amont du système permet de faire le mélange du fluide avec la pression partielle de  $CO_2$  désirée. Initialement, la solution dans le bocal est dégazée au moyen d'une pompe à vide, puis mise en équilibre avec le  $CO_2$ . La solution est ensuite injectée à débit constant dans une gamme de 1 à 1000  $cm^3 \cdot h^{-1}$ , et de manière continue grâce à une pompe seringue double piston de marque R2N (et à un jeu d'électrovannes permettant d'isoler chaque pompe du circuit hydraulique en amont ou en aval suivant l'état de remplissage ou de vidange de chaque piston), ou bien grâce à une pompe HPLC de marque Knauer K-120. Trois capteurs de pression (capteurs Keller 0-10 V sur une gamme 0-3 bars ; 0-30 bars ; 0-300 bars), d'une précision égale à 0,5% de la valeur maximale de mesure du capteur, permettent d'enregistrer de façon continue la pression en amont de la cellule. En fonction de l'évolution de la pression dans le circuit hydraulique, les capteurs de pression sont isolés du circuit grâce à un jeu d'électrovannes, afin d'éviter de leur imposer des pressions supérieures à la pression maximale qu'ils peuvent supporter. Une soupape tarée maintient une pression d'environ 1,3 bar en aval de la cellule ; cette pression, mesurée grâce à un capteur 0-1 bar (capteur Keller 4-20 mA), est supérieure à la pression partielle de dioxyde de carbone imposée en amont pour éviter un dégazage dans le circuit. Le  $pH$  est mesuré dans le bocal en amont avec une électrode industrielle Bioblock, et en aval de la cellule avec électrode industrielle Mettler. Un échantillonnage de fluide peut être mis en place en sortie. Le schéma conceptuel du banc expérimental est détaillé en ANNEXE 1.

Tous les instruments sont reliés à une carte d'acquisition KEITHLEY KPCI-3116 qui comporte 16 E/S (entrée/sortie) analogiques différentielles et 16 E/S digitales. L'ensemble des composantes du système hydraulique (pompes et électrovannes) est piloté via une interface développée sous Labview®. Ce logiciel assure aussi l'enregistrement continu des données de  $pH$ , de pression, de débit et de température.



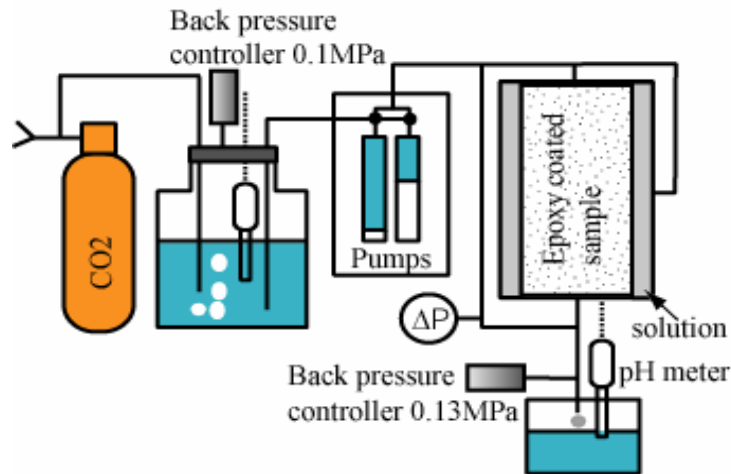


Figure II.4. Schéma du dispositif expérimental de type « plug-flow ».

#### II.4.2. Données minéralogiques sur les échantillons

La composition minéralogique des échantillons est donnée grâce à une analyse semi-quantitative effectuée sur la roche totale broyée ou sur la fraction argileuse par diffraction des rayons X (DRX). Chaque minéral possède un spectre caractéristique de diffraction des rayons X, en fonction de l'angle d'incidence  $2\theta$  de la source de rayons X sur leurs plans cristallins, ce qui permet de les identifier à partir du spectre de diffraction de la roche totale (Figure II.5). La composition minéralogique de la roche a pu, dans certains cas, être affinée par une analyse des éléments majeurs par spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) sur roche broyée. La technique consiste à exciter les atomes à l'aide d'un faisceau de rayons X, afin de provoquer leur ionisation (voir l'effet photoélectrique à la section III.3.1.2). Le retour d'un atome à son état fondamental se fait par émission d'un photon à une longueur d'onde caractéristique du type de transition électronique. On obtient alors un spectre de fluorescence spécifique à chaque atome. Le spectre de fluorescence de la roche est donc caractéristique de la composition des différents éléments la composant. A partir de la composition chimique élémentaire, il est possible de reconstituer la proportion de chaque minéral observé grâce à l'analyse DRX, en faisant quelques hypothèses. Ainsi dans notre étude, le magnésium a été attribué en totalité à la dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), le fer à la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) ou aux oxy-hydroxydes de fer, la silice aux silicates (à la fois au quartz ( $\text{SiO}_4$ ) et aux argiles ( $\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{Al}_y\dots$ ), la composition variable de l'aluminium dans les argiles ne permettant pas de discriminer les argiles du quartz) ; le calcium a été attribué à la dolomite (en quantité  $n_{\text{Ca}} = n_{\text{Mg}}$ ) et à la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (en quantité  $n_{\text{Ca}} - n_{\text{Mg}}$ ).

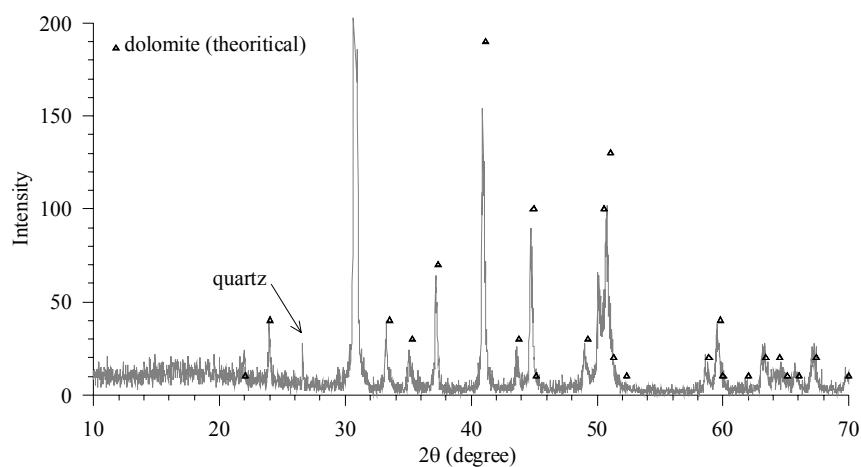


Figure II.5. Exemple de diffractogramme des rayons X d'une dolomie montrant des différents pics caractéristiques de la dolomite (triangles). Des traces de quartz sont également détectées. A noter que

les pics théoriques de la dolomite sont légèrement décalés par rapport aux pics expérimentaux, indiquant ici un excès de calcium dans sa structure (Reeder et Sheppard [1984]).

Les observations réalisées en microscopie optique et en microscopie à balayage électronique (MEB) permettent également d'identifier différentes phases minéralogiques. Notamment, l'observation MEB sur section polie en mode de détection des électrons secondaires rétrodiffusés (*backscattering secondary electron*, BSE) permet d'observer en 2D la morphologie des différentes phases minérales. L'intensité du signal BSE dépend localement du nombre atomique moyen et permet de mettre en évidence le contraste de densité entre les minéraux, ce qui confère à l'image obtenue différents niveaux de gris correspondant à des minéraux distincts (Figure II.6). Le niveau de gris est d'autant plus élevé que la masse atomique est forte. Le couplage de ce mode d'analyse à une analyse chimique par sonde RX des différents éléments d'un minéral permet d'identifier la répartition des diverses espèces minérales au sein d'une roche.

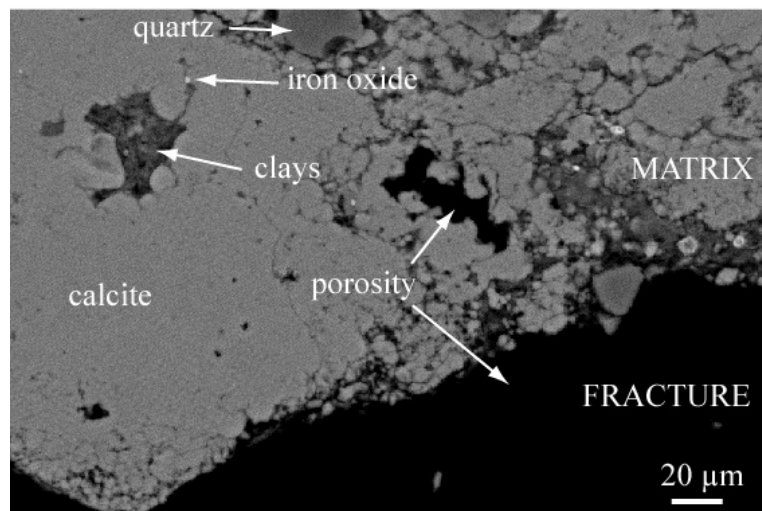


Figure II.6. Exemple d'observation MEB en mode BSE, permettant d'identifier la nature et la morphologie de différentes phases minérales (échantillon OCA2FB).

### II.4.3. Données morphologiques sur les échantillons

La plupart des données sur la géométrie des échantillons ont été obtenues grâce à la technique de microtomographie à rayons X, qui sera détaillée au Chapitre III. Des observations directes de la topographie des surfaces au MEB en mode de détection des électrons secondaires (*secondary electron*, SE) sont venues compléter les observations faites en tomographie, souvent à une échelle de résolution plus détaillée. Le mode SE permet en effet d'observer finement la topographie de surface d'une roche (Figure II.7). Parce que l'observation MEB nécessite l'application d'une fine couche de graphite à la surface des échantillons pour éviter les accumulations de charge, cette méthode est destructive. Pour cette raison, les observations de l'état initial des surfaces de fracture ont été réalisées sur des répliques des échantillons utilisés dans nos expériences (même roche, même mode de fracturation). L'état final des surfaces a été observé sur les échantillons à la fin des expériences de percolation réactive.

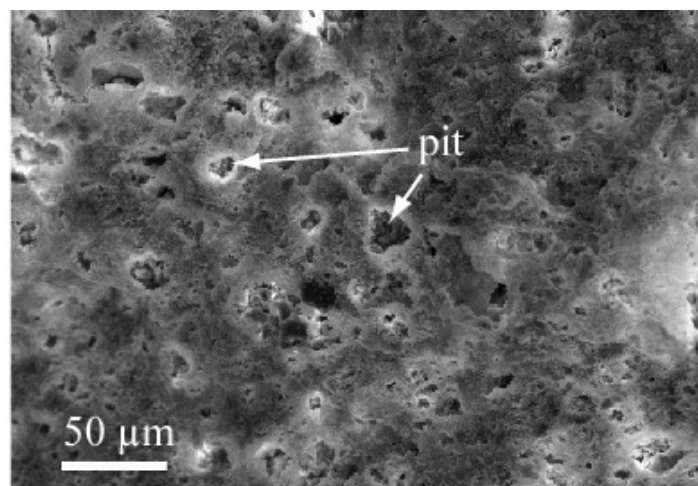


Figure II.7. Exemple d'observation d'une topographie de surface au MEB en mode SE, montrant des puits de corrosion formés au niveau des épontes d'une fracture (échantillon ARG1FB).

#### II.4.4. Description des échantillons et résumé des conditions expérimentales

Le Tableau II.1 présente une description des différents échantillons sur lesquels ont été réalisées des expériences. La composition minéralogique et texturale de ces roches est détaillée dans les prochains chapitres ou bien présentée en ANNEXE 2, ainsi que des observations expérimentales sur les échantillons.

Échantillon	Nature	Origine	Renvoi
PIM4FA	calcaire micritique	Cadarache, forage RJH24 41,5 m, âge Crétacé inférieur	section VII.2
PIM5FA			
PIM6FA			
CAL2FB	calcaire micritique à faible proportion de minéraux argileux	Cadarache, forage RJH27 16,3 m, âge Crétacé inférieur	Annexe 2 et section VII.3
CALH1FA			
CALH2FA			
CALH4FA			
OCA1FB	calcaire micritique ; présence de grains de quartz et d'argiles	Cadarache, origine inconnue	section V.2
OCA2FB			Annexe 2
ARG1FB	calcaire argileux	Cadarache, forage RJH24 21,0 m, âge Crétacé inférieur	Annexe 2
MAR1FF	calcaire marneux dolomitique ; présence de pyrite	Pli de Montpellier, forage LAV24Ba2, âge Valanginien	section VIII.2
S1 (8aFB)	calcaire micritique à faible proportion de minéraux argileux	Cadarache, origine inconnue	section IV.2
S2 (7aFB)	calcaire dolomitique à minces passées argileuses	Cadarache, origine inconnue	
ENT1P	calcaire poreux à entroques (sparite)	Lérouville (Bassin de Paris, Meuse), carrière, âge Oxfordien moyen	Chapitre IX

Tableau II.1. Description et provenance des différents échantillons ; le terme indexé à la fin du nom de l'échantillon caractérise sa géométrie initiale : FA : fracture artificielle formée de deux épontes

planes ; FB : fracture obtenue par le test dérivé du Brésilien ; FF : fracture fraîche ; P : milieu poreux.

Les expériences consistent à injecter une solution acide (enrichie en  $CO_2$  dissous à la  $P_{CO_2}$  de 1 bar ou acidifiée par  $HCl$  à la concentration de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M), sous saturée vis-à-vis des différents minéraux, dans les échantillons. Les conditions expérimentales (débit d'écoulement, composition chimique de la solution injectée, nature minéralogique et structurale de l'échantillon) ont été parfois modifiées au cours des différentes études. Le Tableau II.2 résume les conditions expérimentales des différents échantillons retenus dans cette étude. Les résultats expérimentaux seront détaillés dans les chapitres suivants et dans les articles annexés.

Nom échantillon	Durée (h)	Acide	Débit ( $cm^3 \cdot h^{-1}$ )	Nombre de scans
PIM4FA	15 h	$CO_2$	300	1 (état final)
PIM5FA	95 h	$CO_2$	10	1 (état final)
PIM6FA	23 h	$CO_2$	100	1 (état final)
PIM6FA'	test [Ca]-Q	$CO_2$	variable par paliers	-
CAL2FB	7 h + 11 h	$CO_2$	200 puis 50	3
CALH1FA	164 h 30	$HCl$	1,2	1 (état final)
CALH2FA	26 h 30	$HCl$	300	
CALH3FA	test [Ca]-Q	$HCl$	variable par paliers	-
CALH4FA	55 h	$HCl$	102	1 (état final)
OCA1FB	106 h	$CO_2$	10	3
OCA2FB	55 h	$CO_2$	100	6
ARG1FB	168 h	$CO_2$	2	3
MAR1FN	99 h 30	$CO_2$	300 puis 100	6
S1 (8a)	-	$CO_2$	-	4
S2 (7a)	-	$CO_2$	-	4
ENT1P	22 h 30	$CO_2$	300 puis 100	4

Tableau II.2. Résumé des conditions expérimentales sur les différents échantillons ;  $HCl$  :  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M ;  $CO_2$  : eau équilibrée à la  $P_{CO_2}=1$  bar.

## II.5. Caractérisation du comportement chimique, hydraulique et morphologique dans une fracture en cours de dissolution

### II.5.1. Détermination du volume dissous, de la vitesse de dissolution et de l'ouverture chimique de la fracture à l'échelle globale de l'échantillon

Au cours des expériences de percolation réactive, des échantillons du fluide effluent ont été régulièrement prélevés en sortie de la cellule de percolation pour être analysés. La composition chimique du fluide d'injection a également été analysée. Les concentrations des différents éléments chimiques en solution ont été mesurées la plupart du temps par ICP-AES (*inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry*) pour les éléments majeurs (*Ca, Mg, Na, K, Mn, Sr, Si*) et par ICP-MS (*inductively coupled plasma - mass spectrometry*) pour les éléments traces (*Li, B, Mn, Sr, Ba, Rb, Cu, Zn*).

A partir des mesures de variation de concentration des éléments  $i$  entre la sortie et l'entrée de l'échantillon, il est possible d'accéder à la variation de volume de roche dissoute au cours du temps, par :

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = -Q \times \sum v_i \Delta C_i \quad (\text{Éq. II.1})$$

où  $V$  est le volume de roche dissoute ( $\text{m}^3$ ),  $v_i$  est le volume molaire ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) du minéral composé de l'espèce  $i$ ,  $\Delta C_i$  est la variation de concentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) de l'espèce  $i$  entre l'entrée et la sortie de l'échantillon et  $Q$  est le débit du fluide percolant l'échantillon ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Pour un échantillon composé uniquement de calcite, la vitesse globale de dissolution à l'échelle de l'échantillon,  $R$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ), est donnée par :

$$R = \frac{\Delta n_{\text{calcite}}}{\Delta t} = \Delta C_{\text{Ca}} \times Q \quad (\text{Éq. II.2})$$

où  $n_{\text{calcite}}$  est le nombre de moles de calcite. Et la variation de volume de calcite dissoute est égale à :

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = -Q \times v_{\text{calcite}} \times \Delta C_{\text{Ca}} \quad (\text{Éq. II.3})$$

soit en intégrant, le volume de calcite dissoute à l'instant  $t_i$  est de :

$$V(t) = Q \times v_{\text{calcite}} \int_{t_0}^{t_i} \Delta C_{\text{Ca}} dt \quad (\text{Éq. II.4})$$

Il est possible de relier cette mesure à la variation d'ouverture de la fracture, appelée ouverture chimique,  $a_c$  (m), en faisant l'hypothèse que la variation de volume de calcite dissoute est répartie de façon homogène sur les surfaces de la fracture, soit :

$$a_c(t) = a_0 + \frac{V(t)}{S_{\text{plan}}} = a_0 + \frac{Q}{S_{\text{plan}}} \times v_{\text{calcite}} \int_{t_0}^{t_i} \Delta C_{\text{Ca}} dt \quad (\text{Éq. II.5})$$

où  $a_0$  est l'ouverture initiale de la fracture et  $S_{\text{plan}}$  ( $\text{m}^2$ ) est l'aire de la surface équivalente de la fracture ( $S_{\text{plan}} = L \times l$ ).

Si l'échantillon n'est composé que de  $n$  % de calcite, on peut calculer la vitesse d'ouverture de la fracture en faisant l'hypothèse que les autres phases minérales se dissolvent ou sont déplacées à la même vitesse que le front de calcite, et que leur volume molaire est voisin de celui de la calcite. A ce moment, il faut multiplier le premier terme des équations II.1 à II.4 par :  $(0,01 \times n)$ .

### II.5.2. Détermination de la perméabilité et de l'ouverture hydraulique

La perméabilité d'une roche définit son aptitude à laisser un fluide circuler dans son espace poral sous l'effet d'un gradient de charge hydraulique. Pour un écoulement laminaire stationnaire en milieu poreux, la loi de Darcy [1856] stipule que la différence de pression  $\Delta P$  mesurée entre les deux extrémités de l'échantillon est proportionnelle au débit d'écoulement  $Q$  :

$$Q = \frac{k A}{\mu L} \Delta P \quad (\text{Éq. II.6})$$

où  $k$  est la perméabilité intrinsèque de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ),  $A$  la section de l'échantillon traversée par le fluide ( $\text{m}^2$ ),  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide (Pa.s),  $L$  la longueur de l'échantillon dans la direction de l'écoulement (m). Ainsi, connaissant les caractéristiques de l'échantillon et le débit, il est possible de déduire la valeur de la perméabilité.

Initialement, les mesures de perméabilité ont été réalisées sur les échantillons par la méthode dite « par écoulement stationnaire », à différents paliers de débit. Au cours de l'expérience de percolation réactive, la variation de perméabilité est mesurée de façon continue, à débit constant.

La méthode par écoulement stationnaire consiste à maintenir un débit constant dans la cellule, et à mesurer la différence de pression entre les deux extrémités de l'échantillon. Pour un débit donné, la mesure se fait lorsque la variation de pression  $\Delta P$  est stabilisée à une valeur constante, c'est-à-dire lorsque le régime permanent d'écoulement est atteint (N.B : les mesures de  $\Delta P$  sont corrigées des valeurs de perte de charge du circuit hydraulique, c'est-à-dire des pertes de charges sans l'échantillon). L'avantage de mesurer  $\Delta P$  avant le début de l'expérience à plusieurs débits est de pouvoir vérifier la validité de la loi de Darcy dans différentes gammes de débit. Dans la majorité des cas, on constate que les calculs réalisés avec cette loi généralisée s'accordent avec l'observation, et l'expérience est la seule justification des généralisations (de Marsily [1981]). Seulement, il existe des déviations à cette loi, du côté des faibles et des forts gradients hydrauliques. Il n'est alors plus possible de négliger les pertes de charge dues au frottement visqueux sur les parois de la matrice.

La très faible perméabilité de matrice permet également de relier la mesure de  $\Delta P$  à l'ouverture hydraulique équivalente de la fracture,  $a_h$  (m), grâce à la loi cubique :

$$a_h = \sqrt[3]{\frac{12 \mu L Q}{\Delta P l}} \quad (\text{Éq. II.7})$$

où  $l$  est la largeur de l'échantillon (m). La validité de cette équation sera discutée dans le chapitre concernant l'écoulement (Chapitre V).



## Chapitre III. Acquisition de données morphologiques par imagerie microtomographique à rayons X

---

### RÉSUMÉ

Nous introduirons ce chapitre par un résumé des différentes méthodes non-invasives qu'il est possible d'appliquer à l'échelle du terrain et du laboratoire afin de mieux caractériser la géométrie de fractures, ces mesures étant nécessaires pour mieux comprendre et décrire les écoulements qui ont lieu en leur sein. Parmi ces méthodes, notre choix s'est porté sur la microtomographie à rayons X pour suivre la géométrie des échantillons de roche au cours des expériences de dissolution. Nous détaillerons dans une section cette technique d'imagerie, en présentant tout d'abord une synthèse (non exhaustive) de son emploi dans les sciences de la terre, puis nous décrirons le principe de cette méthode. Ensuite seront détaillées les différentes étapes de traitement des données, réalisées dans notre étude afin de pouvoir caractériser de façon qualitative et quantitative la géométrie des échantillons. La Figure III.1 résume le contenu de ce chapitre.

---



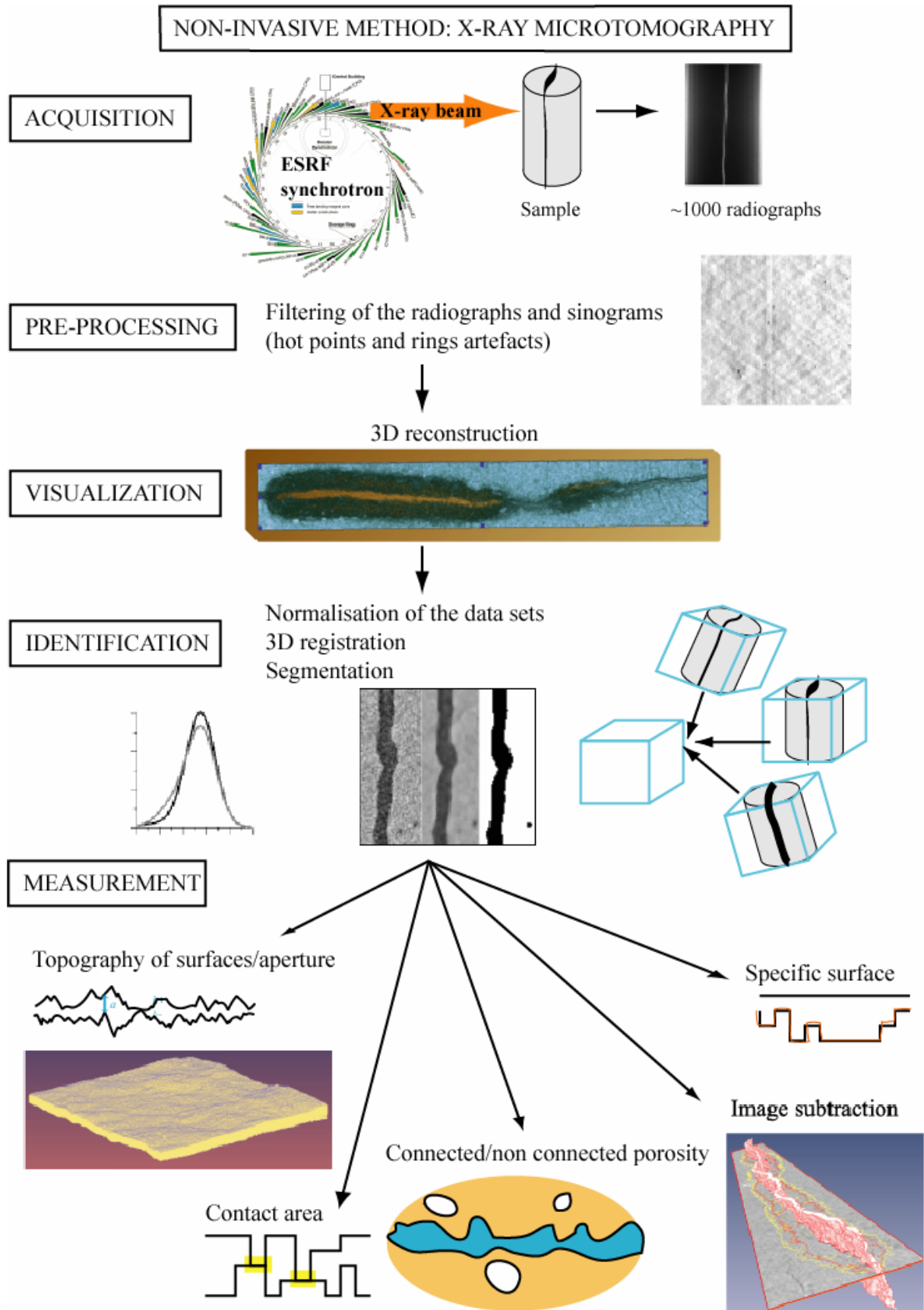


Figure III.1. Résumé du contenu du Chapitre III.

## III.1. Mesures non-invasives en milieu fracturé

L'acquisition de données minéralogiques et structurales est nécessaire pour beaucoup d'études géologiques détaillées. Les matériaux, qui ont une structure tridimensionnelle, sont souvent représentés dans les modèles sous des formes simplifiées, comme des arrangements de sphères, de tubes capillaires ou de réseaux périodiques, dont il est possible d'extraire les différentes propriétés physiques afin d'y simuler l'écoulement et le transport. Cependant, les milieux naturels présentent souvent une structure plus complexe. L'accès aux paramètres permettant de décrire l'ouverture de fractures et l'agencement de réseaux de fractures est de prime importance pour comprendre et déterminer les écoulements et le transport d'éléments dans les milieux fracturés. Les fractures constituant des chemins préférentiels pour l'écoulement, de surcroît lorsqu'elles sont situées dans des milieux de faible perméabilité de matrice, elles font l'objet de recherches actives en milieu pétrolier ou dans le cadre du stockage de déchets en profondeur. Il existe différentes méthodes non-invasives qui permettent de caractériser la géométrie de fractures à différentes échelles.

### III.1.1. De l'échelle du terrain à l'échelle du laboratoire

#### III.1.1.1. A l'échelle du terrain

Aux grandes échelles, seules les méthodes directes d'observation à l'échelle régionale ou les méthodes géophysiques permettent de renseigner sur la présence de discontinuités. Parmi les méthodes géophysiques, on distingue la sismique réflexion (ou réfraction), où les ondes sismiques sont générées en un point donné, et dont les ondes réfléchies (ou réfractées) sont mesurées au niveau de plusieurs récepteurs. Les méthodes électriques permettent d'identifier des fractures saturées en eau, de conductivité plus élevée que la roche non fracturée. De la même manière, la résonance magnétique du proton permet d'identifier les zones suivant leur saturation en eau. Également le radar, où l'onde radar, émise à haute fréquence (entre 10 et 1000 MHz), se propage différemment suivant la valeur de constante diélectrique et de conductivité électrique du milieu, et met en évidence la présence de discontinuités. Ces méthodes permettent de détecter des fractures uniquement à large échelle.

A l'échelle du puits, les fractures peuvent être repérées grâce à des caméras vidéo descendues dans les forages. Cependant, cette technique permet seulement de caractériser les fractures situées à proximité du puits. D'ailleurs, leur présence résulte assez souvent d'endommagements liés au forage lui-même, ce qui peut fausser les interprétations. Des méthodes indirectes de pompage et de traçage existent pour déterminer les paramètres statistiques de la distribution des ouvertures, et de leur transmissivité. Les essais de pompages peuvent être réalisés au voisinage de la fracture en isolant cette dernière du reste du puits par des *packers*. La transmissivité déduite de ces essais peut ensuite être reliée à la moyenne géométrique de la fracture ( $a_m$ ) en l'approximant grâce à la loi cubique (*cf.* Chapitre V).

#### III.1.1.2. A l'échelle du laboratoire

A l'échelle du laboratoire, une meilleure résolution peut être atteinte, et les expériences menées permettent de mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent l'écoulement et le transport. Différentes méthodes expérimentales ont été mises en œuvre pour caractériser la géométrie et la distribution des ouvertures dans une fracture. Parmi elles, on distingue des méthodes destructives, supplées plus récemment par des méthodes non-destructives.

Différentes techniques ont été développées pour caractériser la géométrie des objets. Citons entre autres la reconstitution 3D sous microscope à partir de sections polies imprégnées d'une résine ou d'un alliage à basse fusion, comme l'alliage de Wood (Hakami et Larsson [1996]), la microscopie à force atomique, la microscopie à effet tunnel, la microscopie confocale (Fredrich [1999], Montoto [2004]), la reconstruction tridimensionnelle de la topographie de surfaces à partir d'images stéréographiques obtenues en microscopie à balayage électronique (Ammann et Bouchaud [1998]), la photogrammétrie numérique (Filipe et Sausse [2004]) ou encore l'étude des ombres portées (Boffa *et al.* [1999]). La plupart de ces techniques ont le désavantage d'être assez fastidieuses (notamment si

l'on considère le nombre de lame minces à confectionner pour arriver à obtenir une image 3D) et surtout endommageantes ou destructives ; elles ne peuvent donc pas s'appliquer aux études dynamiques.

Parmi les méthodes non-destructives, on trouve la profilométrie, qui est une technique permettant de mesurer, de façon répétée sur une multitude de profils 1D, la topographie d'une surface avec une bonne précision. A partir de la topographie de chaque surface d'une fracture ouverte, il est alors possible de déduire la cartographie de l'ouverture. Le principe consiste à faire se déplacer une pointe ou un dispositif de mesure optique le long d'un profil topographique et à mesurer l'élévation résultante pour chaque pas de mesure fixé. Les résolutions horizontale et verticale peuvent atteindre des valeurs proches du micron. Cette technique a été appliquée notamment par Gentier [1986] pour étudier le comportement hydromécanique de fractures dans un granite sous contrainte, par Glover *et al.* [1997], Brown [1987], Méheust [2002] et Méheust et Schmittbuhl [2000] pour caractériser les écoulements dans des fractures rugueuses auto-affines, par Sausse *et al.* [2001] pour évaluer les effets de l'altération sur la morphologie de plusieurs fractures dans un granite, et par Durham *et al.* [2001] pour décrire l'évolution structurale d'un marbre fracturé au cours d'une expérience de dissolution. Bien que cette méthode soit très précise, il est difficile de l'appliquer au cours d'expériences dynamiques, comme l'ont fait Durham *et al.* [2001]. En effet, l'utilisation répétée de cette méthode suppose d'ouvrir et de refermer la fracture, ce qui oblige à référencer spatialement et de façon précise les deux blocs composant la fracture, sans quoi la distribution d'ouverture peut être mal estimée (Keller [1998]), ou bien le champ d'écoulement peut être modifié entre les différentes étapes expérimentales, à cause d'un mauvais ajustement des surfaces.

D'autres méthodes sont non-destructives mais aussi non-invasives. L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (NMRI, pour *Nuclear Magnetic Resonance Imagery*) a été utilisée pour visualiser les écoulements dans une fracture, notamment par Oswald *et al.* [1997], Brown *et al.* [1998], Dijk *et al.* [1999] et Dijk *et al.* [2002]. Cette méthode est basée sur l'imagerie du champ magnétique du proton (composant de la molécule d'eau) en réponse à un champ magnétique pulsé à une fréquence de résonance donnée. Elle permet de visualiser la densité du fluide circulant et de mesurer des composantes de la vitesse dans les différentes directions de l'espace. La morphologie de l'interface fluide-roche est déduite du champ de densité de l'eau (lorsque la matrice ne contient pas ou peu d'eau) ou du champ de vitesse (car la vitesse est nulle aux épontes). Cette méthode peut s'appliquer, avec une résolution d'environ 0,2 mm, sur plusieurs types de roche comme des dolomies, calcaires, grès, granites, du gypse ou de la halite, à condition que ces matériaux ne renferment pas de composants paramagnétiques susceptibles d'interférer avec la méthode de mesure (Dijk *et al.* [1999]). Les mesures sont valides uniquement si l'écoulement est permanent pendant la durée de l'acquisition. Dans le cadre d'expériences dynamiques, il est donc possible d'imager l'échantillon à différents intervalles de temps.

La tomographie à émission de positons (PET ou PEPI, pour *Positron Emission Tomography* ou *Positron Emission Projection Imaging*) permet d'imager l'activité d'une solution radioactive (cuivre irradié-EDTA) circulant dans une fracture. De la même façon que la NMRI il est possible, en plus de visualiser le déplacement d'un traceur, de déterminer le champ d'ouverture de la fracture (Loggia *et al.* [2004]). Cette technique présente l'avantage de temps d'acquisition très courts (Degueldre *et al.* [1996]).

Enfin, la tomographie à absorption de rayons X (XRCT, pour *X-Ray Computed Tomography*) apparaît aujourd'hui comme un outil adapté et performant pour l'étude dynamique de la géométrie d'objets géologiques. Cette technique peut s'appliquer aussi bien aux milieux poreux que fracturés. Le champ de vue est fonction du nombre de détecteurs sur la caméra, multiplié par la taille de chaque détecteur. L'adéquation entre la taille de l'objet et la résolution de l'image obtenue permet d'imager des échantillons de taille infra millimétrique à décimétrique, respectivement avec une résolution s'échelonnant de 0,3  $\mu\text{m}$  à quelques centaines de microns.

## III.2. Utilisation de la tomographie à rayons X dans les sciences de la terre

La tomographie à rayons X est une technique non-invasive et non-destructive, qui permet de visualiser de façon qualitative la structure interne d'un objet dans les trois dimensions de l'espace, et d'extraire des paramètres quantitatifs qui décrivent cet objet. Développée initialement au cours des années 1970 dans le domaine médical (scanner médical), cette technologie s'est ensuite étendue à d'autres domaines scientifiques, comme les sciences des matériaux ou les sciences de la terre. L'évolution des appareillages (faisceau, détecteurs) au cours des années 1990 a conduit à une amélioration de la résolution des images. L'utilisation de la source synchrotron et d'outils adaptés offre désormais l'opportunité d'investigation de matériaux avec une résolution inférieure au micromètre. On parle alors de microtomographie (XCMT) (Tableau III.1).

Type	Échelle d'observation	Échelle de résolution
Scanner médical	m	mm
Haute résolution	dm	100 $\mu\text{m}$
Ultra Haute Résolution	cm	10 $\mu\text{m}$
<b>Microtomographie synchrotron</b>	mm	$\mu\text{m}$

Tableau III.1. Classification générale de la tomographie à rayons X, d'après Carlson *et al.* [2003].

La tomographie connaît des applications dans les différents domaines des sciences de la terre, comme la pétrographie, avec l'étude des roches métamorphiques et plutoniques, celle des météorites (Carlson *et al.* [2003]) ou des spéléothèmes (Mickler *et al.* [2004]), la paléontologie avec l'étude des squelettes et des dents (Tafforeau [2004]), la physique des sols et ses propriétés hydrauliques (Delerue *et al.* [1999], Delerue *et al.* [2003]), la mécanique des roches avec l'étude de la fracturation de roches ou de mortiers soumis à une charge compressive (Landis *et al.* [2003]) et à une corrosion chimique (Feng *et al.* [2004]), la physique des roches avec l'étude des variations de perméabilité et de porosité liées aux phénomènes de pression-dissolution lors de la compaction, dans des échantillons crayeux (Hellmann *et al.* [2002a], Hellmann *et al.* [2002b]) ou dans des grains de sel (Renard *et al.* [2004]). Citons également l'étude de l'évolution d'une roche dolomitique soumise à des cycles de gel-dégel (Ruiz de Argandona *et al.* [1999]).

Les applications concernant les milieux poreux sont nombreuses. La caractérisation d'un réseau poreux nécessite de pouvoir définir spatialement sa structure, c'est-à-dire déterminer la localisation des pores, la distribution de la taille des pores et de la taille des goulets de pores, et la corrélation entre les pores. Plusieurs auteurs se sont attachés à extraire ces propriétés physiques à partir de réseaux poreux (souvent des grès de Fontainebleau, qui présentent un arrangement spatial des pores relativement homogène), comme Dunsmuir *et al.* [1991], Spanne *et al.* [1994], Thovert *et al.* [1993], Auzeais *et al.* [1996], Coker *et al.* [1996], Lindquist *et al.* [1996], Lindquist *et al.* [2000], Sok *et al.* [2002] et Al-Raoush et Willson [2004]. Parmi ces études, Okabe et Blunt [2004] et Oren et Bakke [2002] se sont appuyés sur l'observation de roches poreuses en microtomographie pour vérifier leur modèle de représentation statistique 3D du réseau poreux. D'autres études ont également été réalisées, visant à analyser la diffusion d'ions dans les matrices poreuses (Nakashima [2003], Polak *et al.* [2003]), à mesurer l'anisotropie dans les roches (Ketcham et Iturrino [2005]) ou encore à caractériser les relations porosité - perméabilité couplées à des observations structurales en cours de dissolution (Noiriel *et al.* [2004], Noiriel *et al.* [2005], *cf.* Chapitre IX). Les revues de Duluu [1999], Ketcham et Carlson [2001] et le livre édité par Mees *et al.* [2003] offrent un large aperçu de l'usage de la tomographie dans le domaine des géosciences.

Les applications concernant les milieux fracturés sont moins nombreuses. Synthétisées dans le Tableau III.2, elles ont principalement visé à la caractérisation de l'espace des vides (distribution de l'ouverture).

Référence	Résolution	Milieu fracturé	Propriétés mesurées
Ahmadi <i>et al.</i> [2004]	240 $\mu\text{m}$	grès	Simulation d'écoulement dans des sections
Bertels et DiCarlo [2001]	0,31 mm	basalte	Distribution de l'ouverture
Gouze <i>et al.</i> [2003]	6 $\mu\text{m}$	carbonates	Évolution des surfaces et de l'ouverture en cours de dissolution
Jones <i>et al.</i> [1993]		roches cristallines	Mesure d'ouvertures
Keller [1998]	0,27 mm	granit et grès	Distribution de l'ouverture
Landis <i>et al.</i> [2003]	24 $\mu\text{m}$	mortier	Développement de microfissures
Montemagno et Pyrak-Nolte [1999]	0,3 mm	réseau de fractures dans du charbon	Fonction d'autocorrélation du réseau fracturé et de l'ouverture
Noiriel <i>et al.</i> [soumis]	6 $\mu\text{m}$	calcaire argileux	Évolution de la géométrie et simulation de l'écoulement en cours de dissolution.
Polak <i>et al.</i> [2003]	0,25 mm	craie	Diffusion chimique
Polak <i>et al.</i> [2004]	47 $\mu\text{m}$	calcaire	Variation d'ouverture en cours de dissolution
Vandersteen <i>et al.</i> [2003]	55,8 $\mu\text{m}$	calcaire	Distribution de l'ouverture

Tableau III.2. Synthèse des applications de l'imagerie tomographique aux milieux fracturés.

### III.3. Acquisition de données en microtomographie

Dans ce travail, l'étude structurale des différents échantillons a été réalisée à plusieurs stades d'expérience grâce à l'imagerie microtomographique. Les images ont été acquises en majeure partie sur la ligne ID19 de l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), synchrotron de 3<sup>ème</sup> génération situé à Grenoble (Figure III.2). Cette ligne est dédiée à la topographie et à la microtomographie. Le dispositif expérimental situé sur cette ligne permet d'obtenir un faisceau homogène, parallèle, monochromatique et cohérent avec un flux élevé de photons (contrairement aux appareillages de laboratoire où le faisceau est polychromatique, divergent et incohérent, et dont les conséquences sont une résolution plus faible et un bruitage plus important des images).

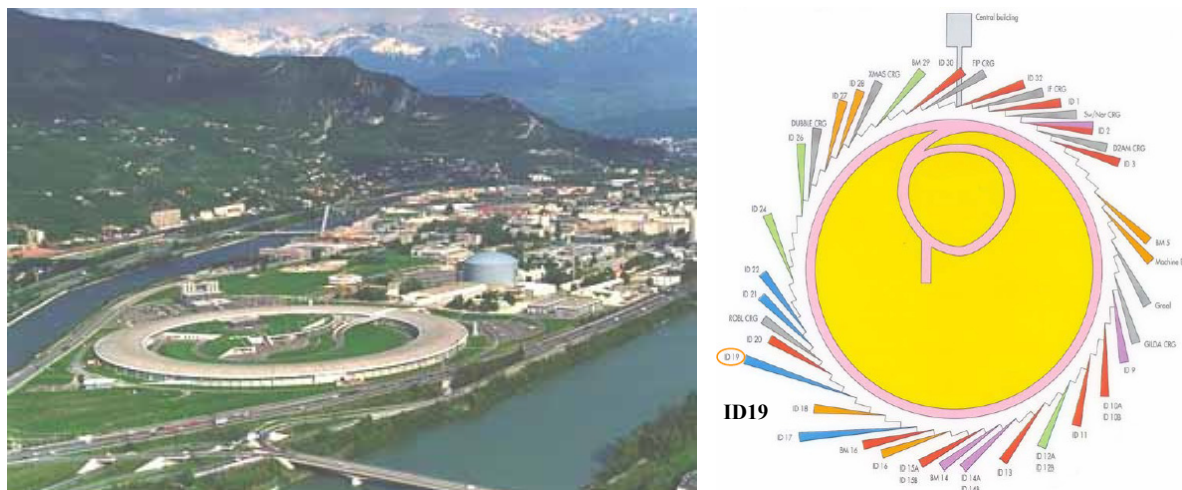


Figure III.2. Vue des installations du synchrotron et schéma d'implantation des différentes lignes, disposées tangentiellement à l'anneau ; d'après le site internet [www.esrf.fr](http://www.esrf.fr) et brochure ESRF.

### III.3.1. Principe

La tomographie à rayons X est une technique d'analyse basée sur la mesure des coefficients d'atténuation d'un corps traversé par un faisceau de photons X. Le niveau d'atténuation dépend des caractéristiques du rayonnement (défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son énergie), mais aussi de l'épaisseur du matériau traversé, ainsi que de sa densité (en relation avec la porosité) et de sa composition chimique.

Parmi les trois modes classiques d'acquisition des images en microtomographie (Salvo *et al.* [2003]), celui que nous avons retenu est le mode absorption, qui est le plus conventionnel : le contraste entre deux matériaux est donné par la différence de coefficient d'atténuation linéaire  $\mu_1$  et  $\mu_2$  de ces matériaux, qui résulte essentiellement de la différence de densité ( $\rho$ ) ou de nombre atomique des atomes ( $Z$ ). Plus cette différence est élevée, meilleur est le contraste. Dans le mode absorption, l'échantillon est placé à proximité du détecteur afin d'éviter les effets de phase liés à la distance entre les détecteurs et l'échantillon.

#### III.3.1.1. Génération des rayons X au synchrotron

Le synchrotron est un accélérateur de particules dans lequel le champ magnétique, crée par une suite circulaire d'aimants, augmente durant le cycle d'accélération de façon telle que les particules aient une trajectoire quasi circulaire sur une orbite de rayon fixé, appelée l'anneau. Le débit d'électrons peut alors atteindre 200 mA (soit environ  $12,5 \cdot 10^{19}$  électrons par seconde). L'accélération d'un électron dévié par un champ magnétique provoque l'émission d'un rayonnement électromagnétique appelé rayon X (RX), suivant la tangente de sa trajectoire au point d'émission. Depuis l'avènement des synchrotrons de 2<sup>ème</sup> génération, des lignes dédiées aux rayons X ont été disposées tangentiellement à l'anneau. D'abord considéré comme un inconvénient des accélérateurs de 1<sup>ère</sup> génération, ce rayonnement synchrotron s'est révélé particulièrement adapté à certaines applications scientifiques.

Trois structures magnétiques sont conçues pour générer un faisceau de rayons X. Le *bending magnet* permet de générer le faisceau de RX à un endroit donné de l'anneau (tangent à ce dernier). Deux structures périodiques aimantées sont ensuite utilisées pour contrôler les caractéristiques du rayonnement (Figure III.3). Il s'agit des onduleurs et des *wigglers*. Créant un champ magnétique alternatif, ces appareils obligent les électrons à osciller le long de leur trajectoire. La lumière créée résulte de la surimposition des rayonnements nés de chaque oscillation. Les onduleurs (*undulators*) sont formés par de très nombreux pôles (plusieurs dizaines), qui provoquent de ce fait une inversion très fréquente du champ magnétique, augmentant ainsi le nombre d'oscillations des électrons. Le spectre énergétique résultant est discontinu. Le champ est tel que les rayons sont émis en un pinceau très fin et, grâce aux effets d'interférence, quasi monochromatique. Les *wigglers* comportent quelques

pôles alternés à champ intense et permettent d'accroître l'intensité et l'énergie du rayonnement. L'intensité du rayonnement est directement proportionnelle au nombre de pôles. Ils produisent un flux élevé de photons dont le spectre d'énergie est continu.

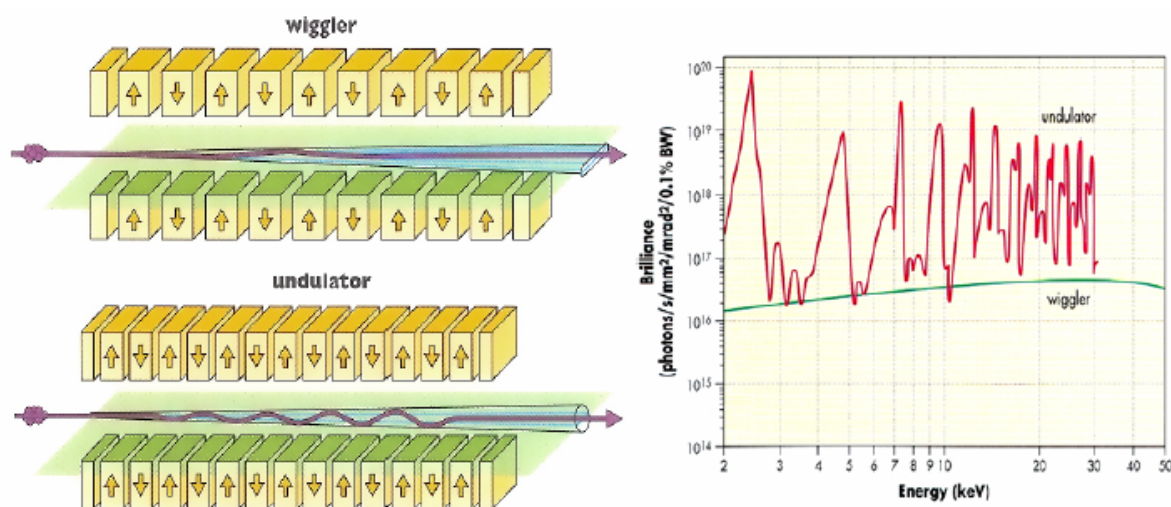


Figure III.3. Représentation schématique du fonctionnement des appareils magnétiques wiggler et onduleur, et spectres d'énergie résultants. D'après brochure de l'ESRF, in Thibaut [2001].

### III.3.1.2. . Atténuation du rayonnement X

#### III.3.1.2.1. Coefficient total d'atténuation $\mu_T$

Lorsqu'un photon X traverse un milieu matériel, il interagit avec les différents constituants de ce milieu, de différentes façons suivant son énergie. Les photons incidents issus du rayon X disparaissent progressivement au cours de leur traversée du milieu matériel. Ce phénomène est appelé atténuation. Différents phénomènes à l'origine de cette atténuation sont identifiés ; ils dépendent du niveau d'énergie du rayonnement. On distingue, par ordre croissant d'énergie transmise à l'atome qui est rencontré par le photon :

- la **diffusion Rayleigh** (diffusion élastique) : le photon incident, d'énergie  $E_0$ , est dévié de sa trajectoire initiale, mais conserve son énergie lorsqu'il est réémis par l'atome. Il s'agit d'un processus élastique, où la direction du vecteur d'onde change, mais pas sa norme ni l'énergie.
- l'**effet photoélectrique** : il se produit lorsque la totalité de l'énergie  $E_0$  d'un photon est transférée à un électron de la couche électronique interne de l'atome, provoquant son éjection. On parle d'ionisation de l'atome. L'énergie cinétique  $E_c$  avec laquelle l'électron est éjecté correspond à l'énergie du photon incident diminuée de l'énergie de liaison de l'électron éjecté de son orbite, soit :  $E_c = E_0 - E_{shell}$  ; cette énergie sera absorbée par le milieu au voisinage de l'interaction. Le retour de l'atome de l'état excité à son état fondamental (processus de relaxation) peut se faire par l'émission d'un photon de fluorescence ou par éjection d'un électron périphérique Auger. Le coefficient  $\tau_e$  de l'effet photoélectrique dépend étroitement du numéro atomique  $Z$  et de l'énergie du rayon X :  $\tau_e \approx \rho(Z/E_0)^3$ . Il est d'autant plus grand que  $Z$  est élevé et décroît rapidement avec l'augmentation d'énergie.
- l'**effet Compton** (diffusion inélastique) : dans l'effet Compton, le photon incident, d'énergie  $E_0$ , interagit avec un électron de la couche électronique externe, éjectant l'électron et lui transférant une partie de son énergie  $E_c$ , sous forme cinétique, qui sera absorbée par le milieu au voisinage de l'interaction. Le reste de l'énergie  $E_s = E_0 - E_c$  est emporté par un photon diffusé. La quantité d'énergie transférée à l'électron dépend de la valeur de  $E_0$  ; si  $E_0$  est très élevée, alors une grande partie est transférée à l'électron, si  $E_0$  est faible, alors le photon diffusé repart avec presque toute l'énergie.

- la **matérialisation** : le photon pénètre dans le champ électrique au voisinage du noyau et se matérialise en une paire de particules électroniques, l'une positive (positon), l'autre négative (électron), avec un excès d'énergie transféré en énergie cinétique des particules produites. Leur énergie va être absorbée par le milieu voisin de l'interaction, avec de plus l'émission d'un photon d'annihilation issu de la rencontre du positon avec un électron.

- la **réaction nucléaire** : l'absorption du photon de forte valeur énergétique conduit à la désintégration de l'atome, créant un isotope de l'atome initial et l'émission d'un neutron. Ce phénomène n'entre pas en compte dans le cadre de la tomographie.

Dans la gamme d'énergie utilisée pour la tomographie, seuls l'effet photoélectrique, l'effet Compton, et la diffusion Rayleigh sont rencontrés. Le coefficient d'atténuation total résultant de la somme de tous ces processus peut s'écrire :  $\mu_T = \mu\tau + \mu\sigma_{coh} + \mu\sigma_{incoh}$ , où  $\mu\tau$ ,  $\mu\sigma_{coh}$  et  $\mu\sigma_{incoh}$  définissent, respectivement les coefficients d'atténuation partiels pour l'effet photoélectrique, la diffusion Rayleigh et l'effet Compton. La Figure III.4 montre la valeur de ce coefficient d'atténuation total  $\mu_T$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et des différentes composantes de l'atténuation du rayonnement, pour la calcite, en fonction de l'énergie  $E_0$  du photon incident (keV).

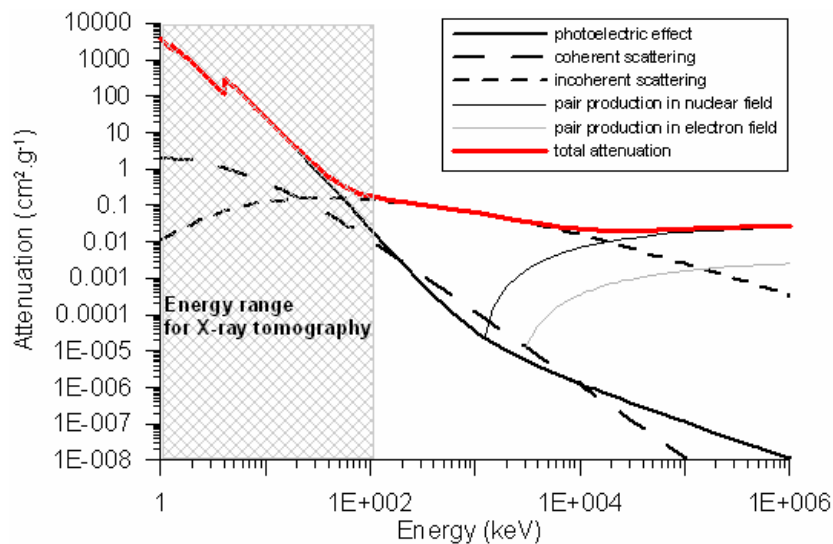


Figure III.4. Atténuations partielles et atténuation totale du rayonnement X pour la calcite, en fonction de l'énergie du photon incident. Dans la gamme d'énergies utilisée en XCMT, l'effet photoélectrique est dominant. Les résultats sont obtenus avec le logiciel XCOM (Berger et al. [1998]).

### III.3.1.2.2. Loi de Beer-Lambert

Le coefficient d'atténuation définit la probabilité qu'un photon incident disparaisse lors de son passage à travers le milieu matériel. Soient  $N$  photons incidents, tous d'énergie  $E_0$ , traversant une section matérielle d'épaisseur infinitésimale  $dx$ . Il disparaît un nombre  $dN$  de photons incidents à cause des interactions précédemment décrites. Ce nombre de disparitions est proportionnel au nombre de photons incidents. Il vérifie alors la loi dite **loi de Beer-Lambert**, ou loi d'atténuation :

$$dN = -\mu_T N dx \tag{Éq. III.1}$$

En terme d'intensité, cette relation s'écrit :  $dI = -\mu_T I dx$ , soit en intégrant :  $I = I_0 \exp(-\mu_T x)$  avec  $I_0$ , l'intensité incidente et  $I$ , l'intensité transmise.

Pour un faisceau monochromatique, une **projection** de l'atténuation dans une direction  $\theta_k$ , à la distance  $r_j$  par rapport à l'axe de rotation et à une hauteur donnée  $z_i$  par rapport à la verticale, est définie par (Figure III.5) :



$$p_{rx}(r_j, z_i, \theta_k) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = - \int_{\varphi \in \text{droite}(r_j, z_i, \theta_k)} \mu_{Ti}(\varphi) d\varphi \quad (\text{Éq. III.2})$$

où  $\mu_{Ti}$  sont les coefficients d'atténuation massique des différents matériaux traversés par le faisceau ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et  $\varphi$  la longueur du matériau traversé (cm).

Une **radiographie** est composée, à  $\theta_k$  donné, de l'ensemble des projections de l'atténuation sur  $r$  et  $z$ , soit :  $P_{rx}(r, z, \theta_k)$ , où  $r$  définit la largeur du champ de vue, et  $z$  sa hauteur.

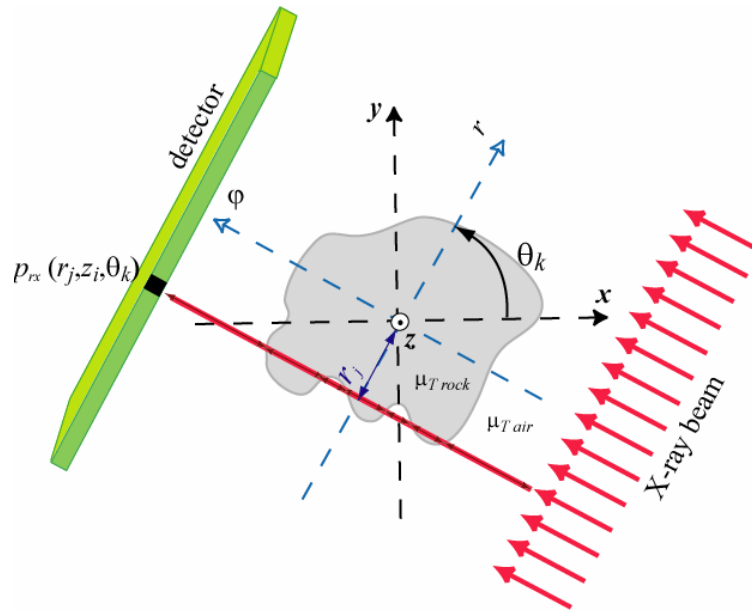


Figure III.5. Principe d'acquisition d'une image (ici l'objet est représenté en coupe) et définition d'une projection.

### III.3.1.3. Procédure d'acquisition

Le dispositif est composé (Figure III.6) :

- en amont de l'échantillon, de la **source de rayonnement** qui produit l'énergie excitatrice, d'un **monochromateur**, de différentes **fentes** servant à focaliser le faisceau et d'une série d'**obturateurs** permettant d'isoler le faisceau et de déterminer le temps d'exposition de chaque prise de vue. La source de rayons X est située à environ 145 m de la ligne ID19. Le faisceau de rayons X qui arrive est parallèle ; il passe sur un monochromateur (un cristal parfait ou une multicouche) afin que les ondes composant le rayon soient en phase.
- en aval de l'échantillon, d'un **collimateur**, d'un **scintillateur** qui transforme les photons X en photons du domaine visible, et d'un **détecteur de rayonnement visible** transmis (caméra FreLoN ((*Fast Readout Low Noise*) 12-bits CCD (*Charge-Coupled Device*))). Cette caméra est un détecteur présentant une large gamme dynamique (sensibilité élevée), un faible bruit et un temps d'acquisition très court. La taille de l'image acquise est de  $2048 \times 2048$  pixels. L'optique montée sur la caméra permet d'atteindre une résolution d'image de  $6 \mu\text{m}$  pour une taille de pixel égale à  $4,91 \mu\text{m}$ . Tout le dispositif est associé à un système électronique pour l'acquisition des informations résultantes, et à un ordinateur pour la reconstruction, le stockage et l'analyse des images.

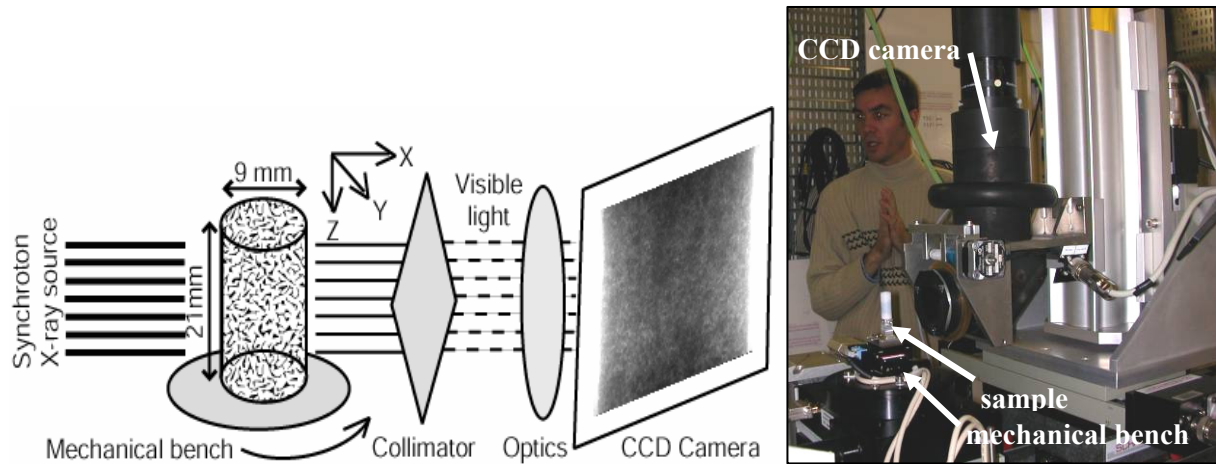


Figure III.6. Schéma du dispositif expérimental et photographie de l'appareillage.

L'échantillon, positionné sur un banc mécanique, est placé dans le champ du faisceau de rayons X grâce à plusieurs moteurs à pas micrométrique. Le diamètre et la hauteur maximaux de l'échantillon pouvant être placé dans le champ de la caméra sont d'environ  $10 \times 10$  mm (pour la caméra  $2048 \times 2048$  pixels avec une taille de pixel égale à  $4,91 \mu\text{m}$ ). Néanmoins pour de fortes valeurs d'énergie (le niveau d'énergie utilisé lors de nos campagnes d'acquisition a été fixé entre 30 et 40 keV), le champ de vue du faisceau se réduit, et la hauteur imagée de l'échantillon est un peu inférieure à 10 mm. Le choix de l'énergie du faisceau et du temps de pose se fait en regard de la nature et de l'épaisseur de l'échantillon, afin d'obtenir une bonne transmissivité de l'échantillon aux rayons X (fonction de  $\mu_T$ ) et une bonne dynamique de la projection radiographique (différence entre les coefficients d'atténuation de la roche et de l'air).

La caméra acquiert successivement entre 900 et 1500 projections radiographiques (Figure III.7a), alors que l'échantillon tourne progressivement suivant un angle  $\theta_i$ , entre 0 et  $\pi$ , soit une prise de vue tous les  $0,12$  à  $0,2^\circ$ . Toutes les 100 images, l'échantillon est sorti du faisceau et la caméra acquiert une série d'images de références (*blancs*) (Figure III.7b) ; les médians de ces séries permettront par la suite de corriger les variations d'intensité du faisceau incident de rayons X. A la fin de l'acquisition, alors que le faisceau est coupé, la caméra acquiert une série d'images du bruit de fond (*noirs*), dont les radiographies seront également corrigées lors de la reconstruction. Une radiographie est alors définie, pour un angle  $\theta_k$ , par :

$$P_{rx}(r, z, \theta_k) = -\log\left(\frac{I^{\text{corrigé}}}{I_0^{\text{corrigé}}}\right) = -\log\left(\frac{I - I_{\text{dark}}}{I_{\text{blank}} - I_{\text{dark}}}\right) \quad (\text{Éq. III.3})$$

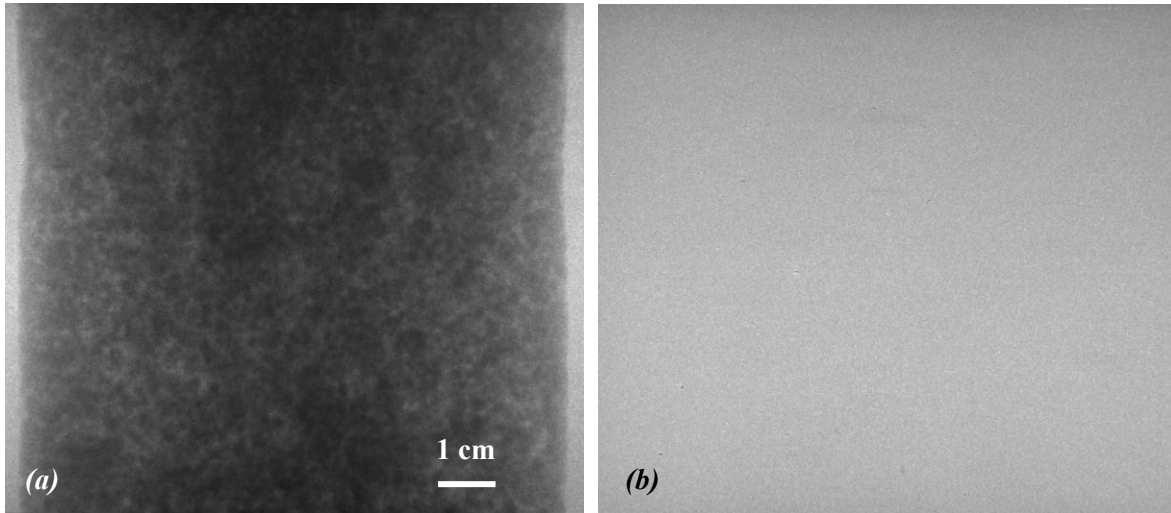


Figure III.7. Exemple (a) de projection radiographique d'un échantillon poreux et (b) du faisceau incident sans l'échantillon (blanc).

Les projections radiographiques sont stockées sous un format numérique "entier non signé" (sur 16-bits), en *big enddian* ou *little enddian* suivant les spécificités du processeur utilisé pour générer les données (voir en ANNEXE 3 les explications sur le codage des données en binaire).

### III.3.1.4. Reconstruction

Une fois l'acquisition des radiographies terminée, un algorithme d'inversion tomographique utilise l'ensemble des radiographies 2D pour reconstruire le modèle de l'objet en 3D. La reconstruction mathématique de l'image en 3D s'opère à partir des différents sinogrammes. Un **sinogramme** définit, pour chaque section transversale de l'échantillon à la cote  $z_i$  (coupe), les images de toutes ces tranches radiographiques pour l'ensemble des valeurs de  $\theta_k$ , soit pour l'ensemble des projections sur  $\pi$  (Figure III.8). L'ensemble des projections pour toutes les valeurs angulaires constitue la **transformée de Radon** de la distribution volumique de l'atténuation :

$$Sino(r, z_i) = P_{rx}(r, z_i, \theta) \quad 0 \leq \theta_k \leq \pi \quad (\text{Éq. III.4})$$

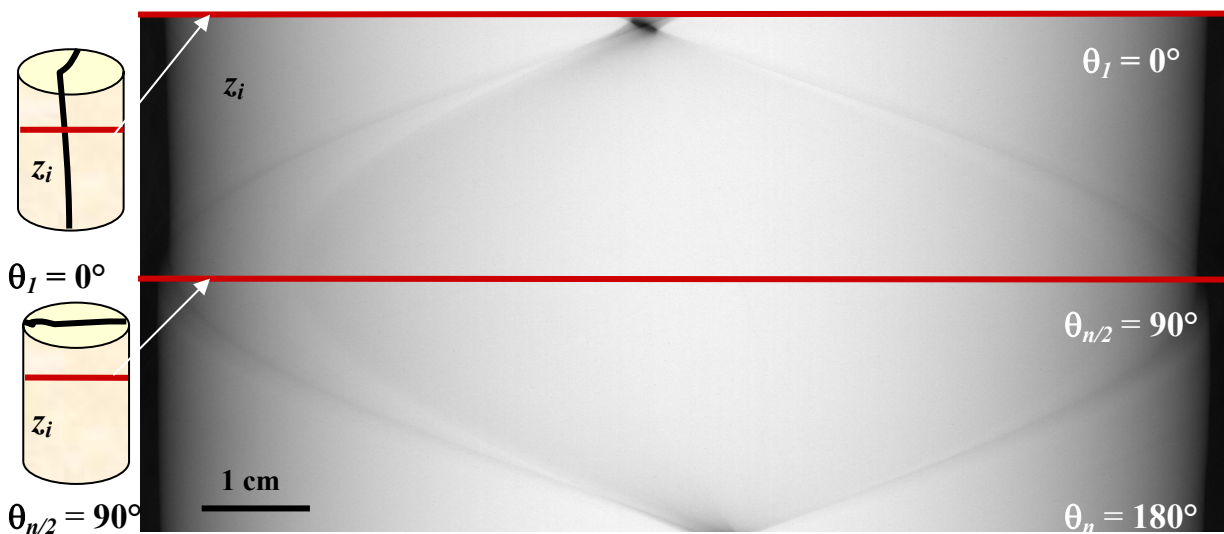


Figure III.8. Exemple de sinogramme correspondant à la coupe  $z_i$  dans un échantillon fracturé (N.B. les niveaux de gris sont inversés afin d'accroître la lisibilité de l'image).

Les images sont reconstruites à partir de chaque sinogramme en calculant l'inverse de la transformée de Radon des projections. Elle peut être calculée sur la base du **théorème de la tranche de Fourier**, qui exprime l'équivalence de la transformée de Fourier 1D d'une projection prise à l'angle  $\theta_k$  et la transformée de Fourier 2D de la coupe correspondant à  $P_{rx}(r, \theta_k)$  (Figure III.9). La reconstruction s'effectue en utilisant un **algorithme de rétroprojection filtrée** des données, qui permet de convertir le jeu de données radiographiques 2D, défini en coordonnées polaires  $[r, \theta, z]$ , en une image 3D de l'objet, définie en coordonnées cartésiennes  $[x, y, z]$  (Herman [1980]). Ici le programme HST (pour *High Speed Tomography*), développé par Hammersley [2001] a été utilisé.

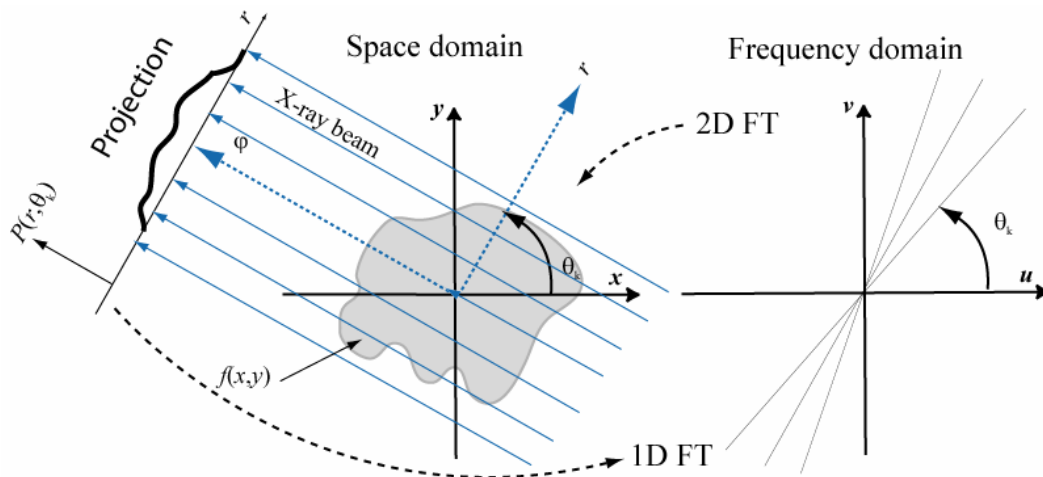


Figure III.9. Théorème de la tranche de Fourier : relation entre l'objet, la transformée de Radon et l'espace de Fourier.

Chaque voxel (cube élémentaire généré par un pixel) de l'image est traduit sous forme d'un niveau de gris directement corrélé au coefficient linéique d'atténuation de l'objet en ce point. La valeur de l'atténuation est alors connue pour chaque voxel contenu dans le volume. Le volume reconstruit (Figure III.10) est stocké sous la forme d'un vecteur, les valeurs étant codées en *float* sur 32-bits (cf. ANNEXE 3). L'image finale, reconstruite à partir des radiographies, est composée de 8.6 billions de voxels ( $2048 \times 2048 \times 2048$  pixels), ce qui correspond à une taille d'environ 26 Go.

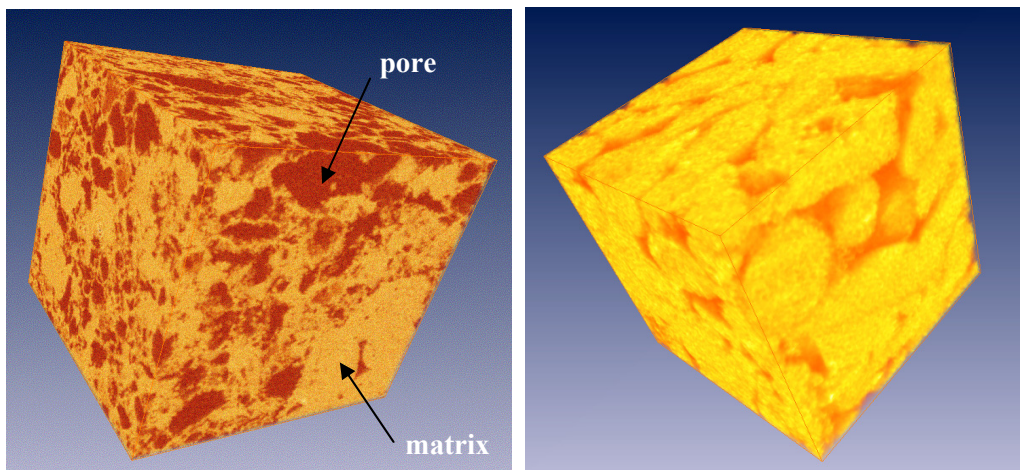


Figure III.10. Exemple d'objets poreux reconstruits en 3D (l'arête du cube mesure 2 mm). Les voxels rouge orange représentent la porosité alors que plus jaunes représentent la matrice rocheuse.

### III.3.1.5. Renormalisation des images

Chaque image est donc constituée d'un ensemble de voxels pour chacun desquels est attribuée une valeur de gris qui est fonction de l'atténuation. L'histogramme des valeurs d'atténuation est reconstruit pour chacune des images. Comme on peut l'observer Figure III.11a, la totalité de la plage de valeurs des nombres réels n'est pas utilisée. De plus, les histogrammes d'un même échantillon aux différents stades expérimentaux doivent être superposables (aux modifications structurales de l'échantillon près) puisqu'ils représentent normalement les mêmes valeurs d'atténuation, du fait que les matériaux sont les mêmes. Or, les histogrammes sont décalés et plus ou moins étalés les uns par rapport aux autres, ceci résultant des conditions d'acquisition et de reconstruction des images. Une renormalisation des données est donc effectuée, afin d'améliorer la dynamique de ces images. Les valeurs minimale et maximale de l'histogramme sont recalculées à partir de seuils qui correspondent à 1 % et 99 % des données de départ, afin d'obtenir une bonne superposition des histogrammes (Figure III.11b). L'image est alors recalculée en 256 nuances de gris (codée sur 8-bits, cf. ANNEXE 3) (Figure III.11c). Ceci permet de réduire la taille des données d'un facteur quatre.

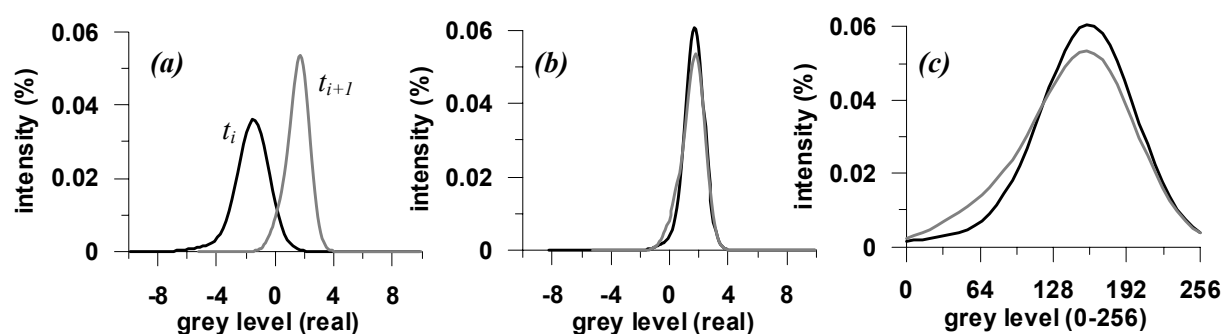


Figure III.11. (a) Exemple de deux histogrammes bruts, après reconstruction, d'un même objet à deux stades expérimentaux  $t_i$  et  $t_{i+1}$  (N.B. : les deux histogrammes ont la même aire) ; (b) histogrammes normalisés correspondants (l'histogramme 1 (courbe noire) est normalisé par rapport à l'histogramme 2 (courbe grise)) ; (c) histogramme après conversion de l'image en 256 niveaux de gris. La différence entre les deux histogrammes est alors le reflet des modifications structurales intervenues sur l'échantillon au cours de l'expérience.

### III.3.2. Traitements préliminaires à l'exploitation quantitative des images

L'artefact le plus fréquemment rencontré en tomographie est certainement le *beam hardening*, qui engendre à ce que les bords d'un objet apparaissent plus clairs que son centre ; cet artefact résulte du fait que beaucoup de sources de rayons X sont polychromatiques. Lors de leur passage au travers de l'échantillon, les rayons X de plus faible énergie sont atténués de façon préférentielle ; il en résulte une diminution du faisceau transmis au centre de l'échantillon, où l'épaisseur à traverser est maximale. Cet artefact n'est pas rencontré dans le cadre de cette étude, puisque le faisceau de rayons X du synchrotron est monochromatique.

Cependant, malgré la qualité du rayonnement offert par le synchrotron, certains artefacts inhérents à la tomographie doivent être éliminés ou atténués pour augmenter l'efficacité de l'interprétation quantitative des données. Les images brutes reconstruites peuvent présenter plusieurs types d'artefact. Parmi les plus fréquents, deux types de bruit sont couramment rencontrés : les points chauds et les artefacts concentriques (*ring artefacts*). Pour les traiter, plusieurs techniques de filtrage sont utilisées.

### III.3.2.1. Élimination des artefacts avant reconstruction

#### III.3.2.1.1. Les artefacts en étoile

Les artefacts en étoile sont liés à la présence d'objets denses, comme les métaux, oxydes et sulfures métalliques (pyrite...), qui peuvent créer des radiations secondaires (Figure III.12). Étant donné la faible quantité de ces composants dans nos échantillons, ces artefacts sont négligeables.

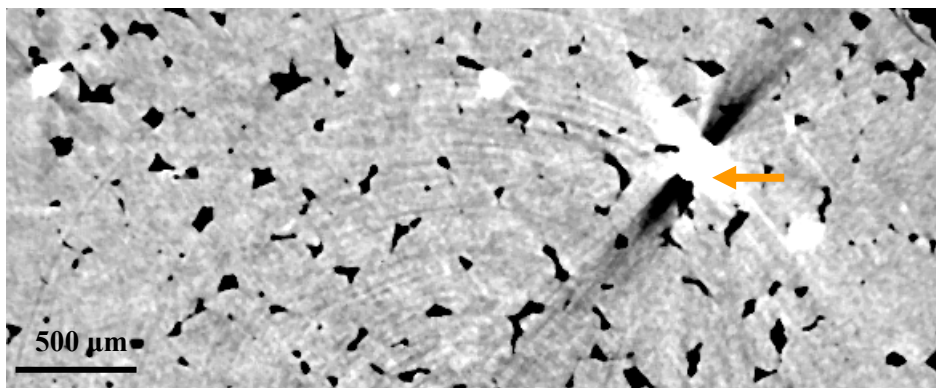


Figure III.12. Exemple d'artefact en étoile résultant de la présence de pyrite dans un grès de Fontainebleau (image D. Bernard, ICMCB).

#### III.3.2.1.2. Les artefacts d'alignement

Les artefacts d'alignement sont liés à un mauvais alignement de la source du détecteur et de l'axe de rotation. Ce type d'artefact n'a pas été rencontré, la qualité de l'alignement ayant été vérifiée régulièrement après l'acquisition des radiographies.

#### III.3.2.1.3. Les points chauds

Les points chauds résultent de rayonnements parasites qui atteignent les détecteurs de la caméra pendant l'acquisition des radiographies. Une partie de l'énergie des photons absorbés par le matériau peut en effet être réémise dans une direction aléatoire avec une fréquence différente de celle du faisceau incident. Il peut s'agir de radiations secondaires produites par des inclusions denses (comme les oxydes de manganèse ou la pyrite). Lorsque ces photons atteignent le détecteur CCD, sans passer par le scintillateur (chargé de convertir le flux de photons incidents en lumière visible), ils provoquent un bruit impulsionnel de forte intensité. Ces pixels, généralement très saturants, sont distribués de façon aléatoire (bruit) sur les radiographies (cf. Figure III.14a), et par là même sur les sinogrammes. Ce type de bruit concerne généralement moins de 1 % des données. Lors de la reconstruction par inversion, l'existence de ces pixels particuliers génère des rayures (un point étant la projection orthogonale d'une droite sur un plan).

L'application d'un filtre médian conditionnel sur les radiographies (ou sur les sinogrammes) avant reconstruction est une méthode efficace pour éliminer les points chauds (cf. Figure III.16). Alors qu'un filtre médian classique viendrait altérer une partie du signal, l'utilisation d'un filtre médian conditionnel permet de restreindre son application aux seuls points chauds. Le principe consiste à identifier les pixels "aberrants" et à les remplacer par le médian de leur voisinage. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour fixer la condition d'application du filtre. Cette condition peut être choisie pour une valeur seuil du rapport : valeur du pixel/valeur du médian. C'est-à-dire que si la valeur du pixel divisée par la valeur du médian dépasse un certain seuil, on applique le filtre : le pixel est alors remplacé par le pixel médian ; si la condition n'est pas remplie, on n'applique pas le filtre (Figure III.13). Seulement pour différentes images, il n'y a pas, suivant la valeur du seuil choisi (écart entre la valeur du pixel et celle du médian), de relation entre seuil, nombre de pixels modifiés et élimination des points chauds sur l'image reconstruite. Ceci limite la recherche d'un seuil optimal. Néanmoins il s'avère par expérience qu'un écart de 10 % de la valeur du pixel par rapport à la valeur du médian

permet d'éliminer efficacement les points chauds tout en ne modifiant qu'un pourcentage limité de pixels de l'image (souvent largement inférieur à 1 %).

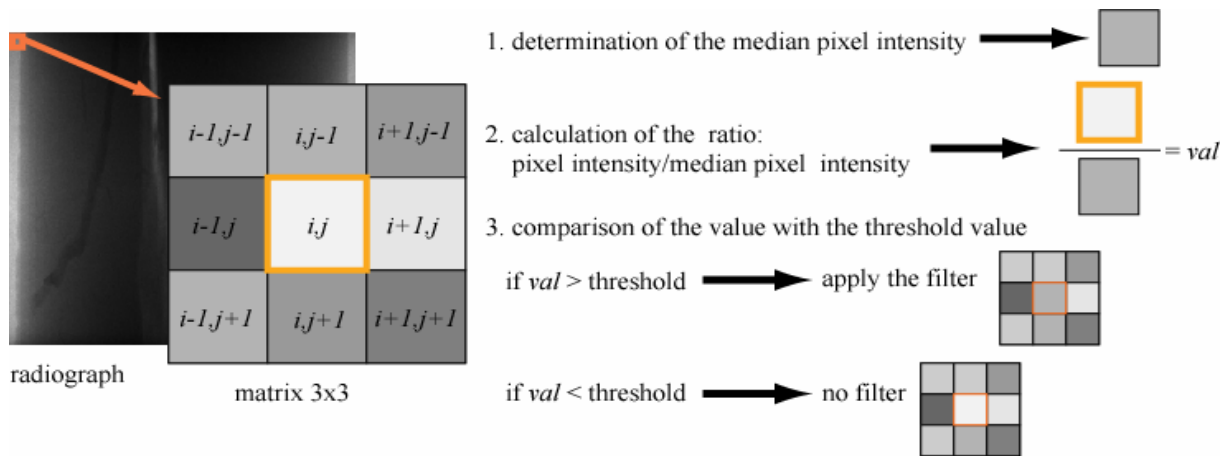


Figure III.13. Schéma d'application d'un filtre médian 2D conditionnel sur les radiographies.

#### III.3.2.1.4. Les artefacts concentriques

Les artefacts concentriques, ou *ring artefacts*, résultent d'erreurs de calibrage des détecteurs individuels de la caméra dont le comportement n'est plus linéaire, et/ou de défauts sur la multicouche qui focalise le faisceau de rayons X ; ces défauts devraient normalement être corrigés par les radiographies de référence prises sans l'échantillon, où ils apparaissent également. Cependant, ils sont souvent très contrastés et, à la limite de deux pixels, leur valeur peut fortement varier en fonction de l'interpolation à cet endroit. De plus, la position de ces défauts sur la caméra peut changer légèrement au cours du temps suite à une dilatation thermique de la multicouche sous l'effet du faisceau de rayons X (Figure III.14b). Lors de la reconstruction, c'est-à-dire lors du passage d'un repère cylindrique  $[r, \theta]$  à un repère cartésien  $[x, y]$ , cela se traduit par l'apparition d'arcs de cercle concentriques, qui présentent un niveau de gris différent du matériau. Si le défaut est présent pendant toute la durée de l'acquisition (soit sur  $180^\circ$ ), alors le *ring artefact* prend la forme d'un demi-cercle ; si son apparition est temporaire (soit sur une distance angulaire comprise entre  $\theta_{k1}$  et  $\theta_{k2}$ ), alors le *ring* a la forme d'un arc de cercle de longueur angulaire  $(\theta_{k2} - \theta_{k1})^\circ$ . Ces artefacts sont généralement bien localisés et peu nombreux. L'identification de ces pixels aberrants peut se faire au niveau des sinogrammes, où un pixel aberrant en une position donnée sur l'ensemble des radiographies acquises va se traduire par une droite verticale sur le sinogramme (Ketcham et Carlson [2001]). Il est possible de réduire, voire de supprimer entièrement ces *ring artefacts* en remplaçant les pixels incorrects par la valeur moyenne de leurs voisins. La comparaison, sur les sinogrammes, entre la moyenne verticale et la moyenne verticale glissante calculée sur une fenêtre de largeur  $F_{lag}$  est une bonne méthode pour identifier ces pixels d'intensité contrastée avec le reste du sinogramme. La différence entre ces deux moyennes permet de les mettre en évidence (Figure III.15). Si la différence dépasse un seuil, alors la valeur du pixel incriminé est remplacée par la moyenne glissante en ce point. Il reste à choisir la taille de fenêtre de calcul de la moyenne glissante et la valeur de seuil optimales pour supprimer ces pixels aberrants sans pour autant ôter du signal au reste du sinogramme. La difficulté de corriger ces *rings* tient du fait qu'ils sont parfois de nature très différente au sein d'un même échantillon. D'une part, leur intensité peut varier, ce qui rend difficile le choix de la valeur de seuil. D'autre part, certains *rings* n'apparaissent que sur une distance angulaire  $\Delta\theta$  inférieure à  $\pi$ , soit seulement sur une hauteur limitée du sinogramme, ce qui rend leur repérage difficile.

Les différentes étapes illustrant cette démarche de correction des points chauds et des artefacts concentriques sont présentées sur la Figure III.16.

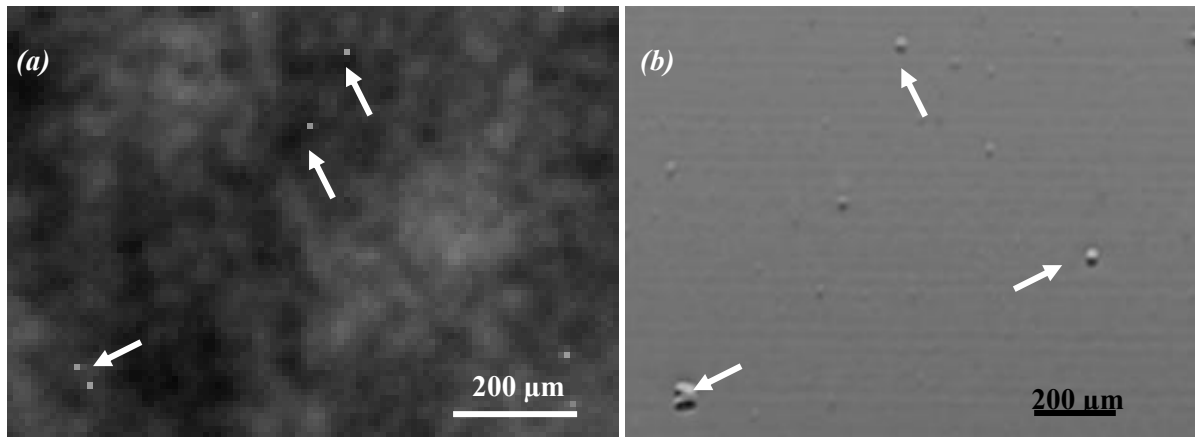


Figure III.14. (a) Mise en évidence des points chauds sur une radiographie. (b) Mise en évidence du déplacement des défauts de la multicouche (soustraction de deux images de référence prises à 100 radiographies d'intervalle).

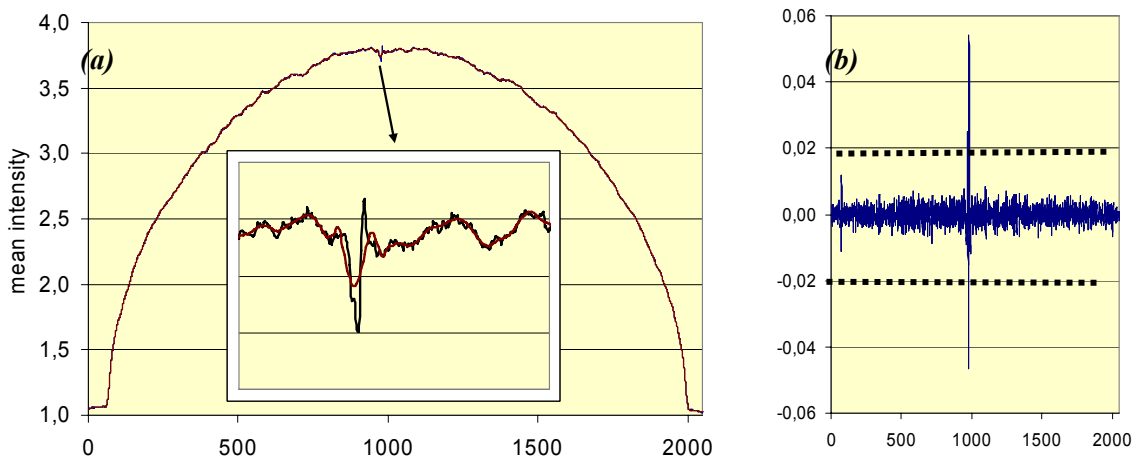
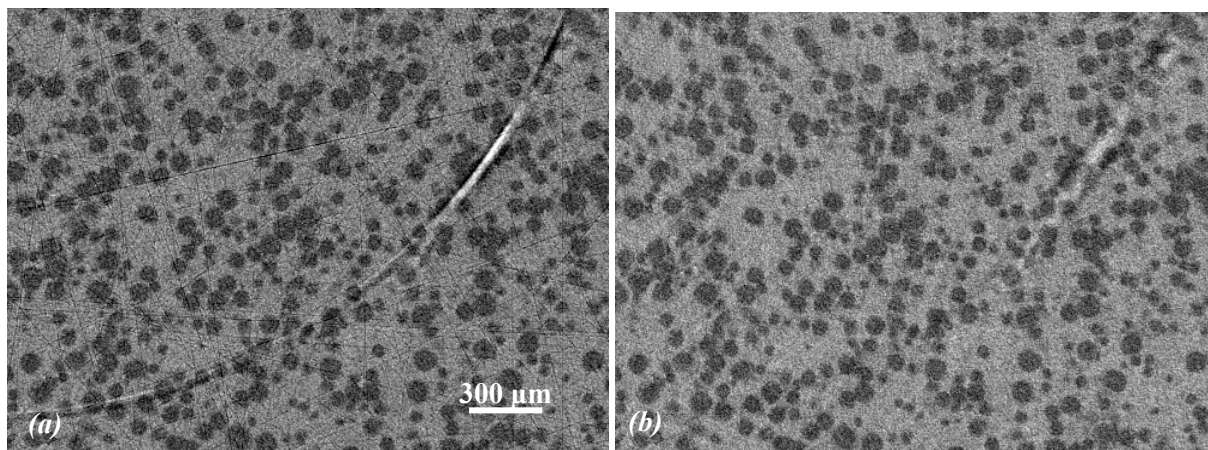


Figure III.15. Correction des ring artefacts par application d'une moyenne glissante verticale sur le sinogramme ; (a) moyenne verticale des pixels d'un sinogramme (en noir) et moyenne verticale glissante (en rouge) ; (b) différence entre les deux courbes montrant la localisation du ring artefact. Dans le cas présent, une valeur seuil de  $\pm 0,02$  permet de corriger l'artefact sans affecter le reste du signal.





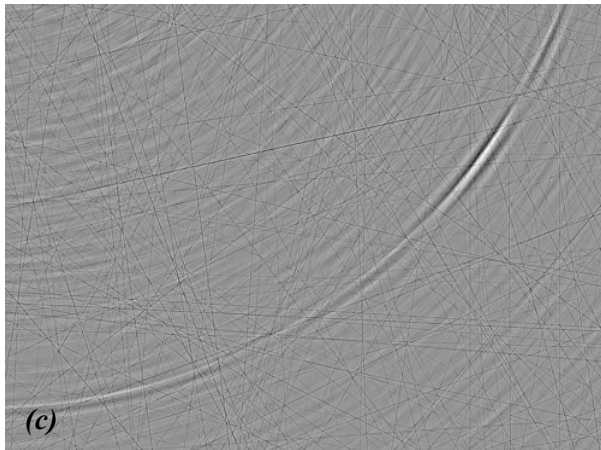


Figure III.16. (a) Comparaison entre une image reconstruite non corrigée, et (b) la même image corrigée des ring artefacts et des points chauds (échantillon de calcaire fritté poreux). (c) Différence des deux images (a) et (b), montrant le filtrage des rayures et des artefacts concentriques.

### III.3.2.2. Isolement de l'espace poral par segmentation et percolation

Un des problèmes classique en analyse d'image est d'isoler plusieurs objets au sein d'un volume  $V$ . Pour séparer une fracture ou un réseau poreux de la phase matricielle rocheuse qui l'entoure, il faut en premier lieu **binariser** l'image de façon pertinente, c'est à dire séparer les vides de la matrice sans modifier la structure de la roche (en coupant ou en ajoutant de la matrice ou des vides). Cette procédure s'appelle la **segmentation**. Dans une image binaire, chaque voxel du volume prend la valeur de 0 (noir) ou 1 (blanc) suivant la phase à laquelle il est affecté :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & M(x, y, z) \in \text{void} \\ 1 & M(x, y, z) \in \text{pore} \end{cases} \quad (\text{Éq. III.5})$$

Les différents essais réalisés montrent qu'il est important de réaliser un filtrage médian 3D en amont de la binarisation, afin de réduire le bruit et scinder l'histogramme de l'image, ce qui permet de séparer au mieux le pic d'intensité de la fracture de celui de la matrice ; ce filtre a l'avantage de ne pas affecter les gradients (Nikolaidis et Pitas [2001]) et donc de préserver au mieux les frontières entre les différents constituants de la roche.

Une segmentation simple par seuillage, avec sélection d'un coefficient de coupure est souvent utilisée pour séparer, sur l'histogramme des niveaux de gris, la phase poreuse de la phase matricielle. Chaque voxel ayant un coefficient d'atténuation inférieur au coefficient de coupure est identifié comme appartenant à un pore; les voxels restants sont considérés comme appartenant à la phase matricielle (Figure III.17b). En pratique, si l'histogramme des deux phases n'est pas correctement scindé après application du filtre médian, cette méthode s'avère souvent peu performante, au regard de la surimposition possible de chacune des phases sur l'histogramme, et entraîne la multiplication d'interfaces fluide-solide lors de la segmentation. Des méthodes alternatives de segmentation existent, comme la segmentation par détection de gradients basée sur un indicateur de krigeage (Oh et Lindquist [1999], Lindquist *et al.* [2000]), la segmentation du type « ligne de partage des eaux » (Sheppard *et al.* [2004]), ou la segmentation par croissance de zone (Pitas [2000]), qui est retenue dans ce travail (Figure III.17).

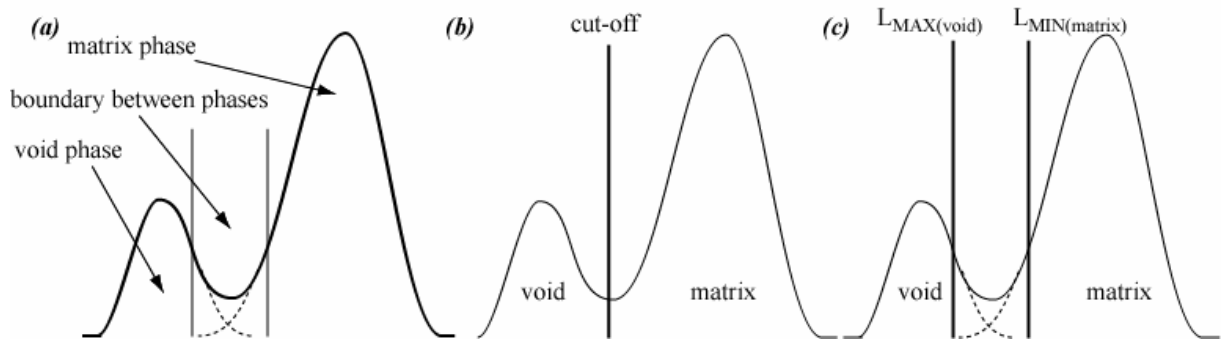


Figure III.17. Exemples de procédure de segmentation. (a) Histogramme après application d'un filtre médian, montrant la présence d'une phase de recouvrement entre la matrice et les vides (les deux phases sont mal séparées). (b) Segmentation de type seuillage simple. (c) Segmentation de type croissance de zone.

Plus efficace qu'un seuillage trivial, la segmentation par croissance de zone peut s'effectuer de deux manières différentes : croissance d'une seule zone ou croissance de deux zones simultanées. Bien que la croissance simultanée des deux zones ait le lourd désavantage d'être très gourmande en temps de calcul, elle donne de meilleurs résultats dans les cas difficiles, par exemple lorsque les deux phases sont mal séparées sur l'histogramme. La méthode est fondée sur le constat que les pixels se répartissent en trois phases : ceux qui appartiennent totalement à l'espace poral, ceux qui appartiennent totalement à l'espace matriciel, et ceux qui appartiennent aux deux phases. On suppose donc qu'il existe dans l'histogramme, deux régions pour lesquelles les voxels appartiennent tous, soit à la phase fluide, soit à la phase solide. Deux paramètres de seuil sont définies :  $L_{MAX(VOID)}$  et  $L_{MIN(MATRIX)}$ , dont les valeurs sont déterminées en prolongeant le mode de la phase vide et de la phase matrice dans l'histogramme (Figure III.17c).

Ainsi, tous les voxels dont les valeurs vont de 0 à  $L_{MAX(VOID)}$  sont classés dans la région 1 (fluide). De même, tous les voxels dont les valeurs vont de  $L_{MIN(MATRIX)}$  à 255 sont attribués à la région 2 (solide). A partir de cette approximation, on va faire croître au sein du volume 3D chacune des régions à ses frontières, en incluant les voxels frontaliers qui n'ont pas été traités et qui ont une valeur inférieure à celle du pic plus un écart donné ( $\Delta$ ). On augmente la valeur de  $\Delta$  par itération, jusqu'à ce que tous les voxels aient été attribués à une des deux régions. On combine donc un critère de valeur plus de gradient.

Le principe de la croissance d'une seule zone est assez voisin. On fait croître une seule région à ses frontières en incluant les voxels frontaliers qui n'ont pas été traités et qui ont une valeur inférieure à celle du seuil plus une limite donnée, et qui présentent un écart de valeur par rapport au voxel de la frontière qui est inférieur à une limite unique choisie pour le volume. On combine ici un critère de valeur, de gradient et d'écart-type. La seconde région est constituée de tous les voxels restants.

La Figure III.18 résume les différentes étapes de la segmentation.

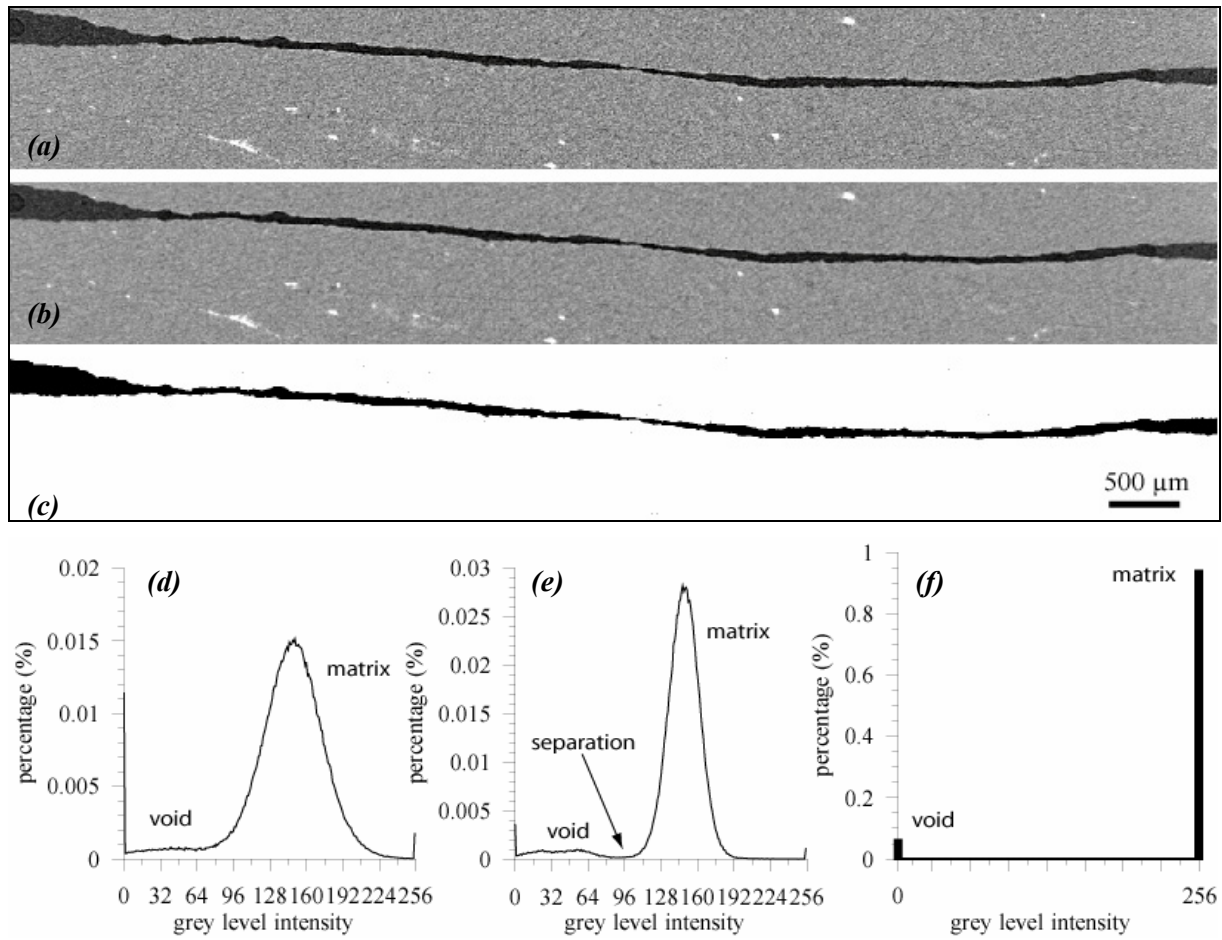


Figure III.18. Procédure de segmentation d'une image. (a) Image de départ en 256 niveaux de gris, (b) image après application d'un filtre médian et (c) image binaire après segmentation ;(d) histogramme de l'image de départ, (e) histogramme de l'image après application d'un filtre médian et (f) histogramme de l'image après segmentation. On voit l'effet du filtre médian sur la séparation des deux phases de l'histogramme (vides et matrice).

## III.4. Applications

### III.4.1. Analyse de la différence d'images 3D

Les différentes phases d'imagerie d'un échantillon étant séparées par une étape de percolation réactive, les images acquises en cours d'expérience ne sont pas, dans l'espace, orientées exactement de la même façon. Aussi est-il important de replacer ces volumes dans le même **référentiel** si l'on veut pouvoir faire localement des comparaisons entre deux images. Une partie de l'échantillon n'évoluant pas au cours du temps (par exemple, le pourtour de l'échantillon résiné, ou bien la matrice non affectée par un déplacement ou par les réactions chimiques), il est possible de considérer la transformation de passage d'une image à l'autre comme une transformation rigide. Une estimation de la matrice de transformation ( $\mathbf{T}_{(4,4)}$ ) est calculée à partir du repérage d'un certain nombre de points singuliers, communs sur chacune des images. Ces points peuvent correspondre à des oxydes, à des impuretés, à des micropores, aux extrémités d'un cristal... La matrice de transformation est en fait choisie comme étant la médiane des matrices estimées pour chaque combinaison de quatre points repérés (quatre points sont en effet nécessaires pour calculer une telle matrice de passage). Une fois cette matrice de transformation obtenue, il faut calculer la matrice inverse correspondante  $\mathbf{T}_{(4,4)}^{-1}$ . Pour chaque pixel de l'image du référentiel d'arrivée, il faut déterminer où ce point se situe dans le référentiel de départ. Un point de coordonnée  $M'(x',y',z')$  dans le référentiel d'arrivée avec  $(x',y',z') \in \mathbb{N}$  a pour coordonnées

$M(x,y,z)$  avec  $(x,y,z) \in \mathbb{R}$  dans le référentiel de départ. Afin d'évaluer l'intensité du pixel au point  $M'$  à partir du point  $M$ , il est nécessaire d'employer une méthode d'interpolation. Étant donné que la composante en rotation de la transformation est faible puisque l'échantillon est placé à peu près dans la même position à chaque acquisition, une méthode simple d'interpolation tri-linéaire (Figure III.19, Gonzales et Woods [1992]) a donné des résultats satisfaisants dans ce cas d'étude. La Figure III.20 illustre cette méthode.

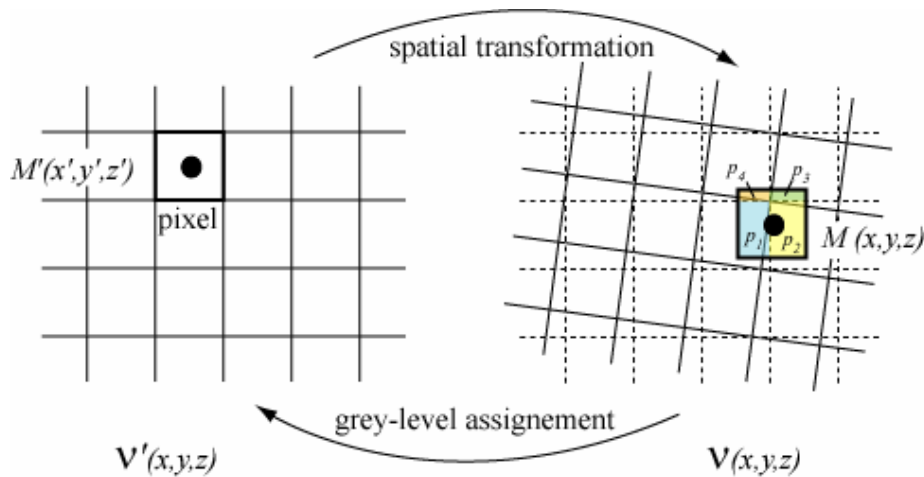


Figure III.19. Principe de la méthode d'interpolation linéaire (ici présentée en 2D, soit bilinéaire), valable quand la composante en rotation de la transformation géométrique est faible.

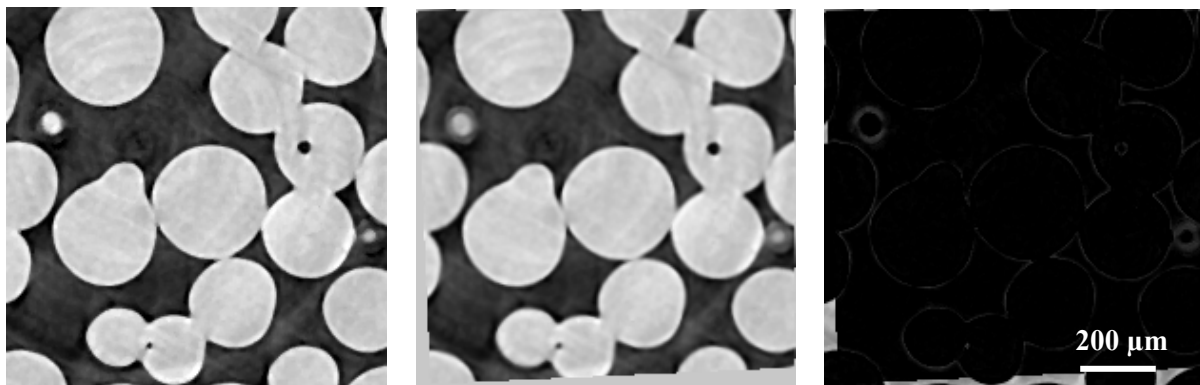


Figure III.20. Effets de l'interpolation tri-linéaire sur la qualité des images interpolées (échantillon de fritté de billes de verre de l'ICMCB). (a) Image de départ. (b) Image ayant subi deux transformations dans l'espace : une transformation quelconque (3 rotations plus 3 translations) et la transformation inverse (pour revenir dans son repère d'origine). (c) Différence entre les deux images (à noter que les différences sur les bords sont dues au fait qu'il n'existe pas d'information en ces points lors de la transformation).

A la fin de l'étape, nous disposons donc de plusieurs images d'un même échantillon à différentes étapes de percolation remises dans le même référentiel. En soustrayant les images une à une, on obtient un volume présentant les différences entre deux images :

$$V_{diff} = (V_i - V_j) / 2 \quad (\text{Éq. III.6})$$

Bien que l'image résultante soit assez bruitée, les zones les plus visibles correspondent aux différences entre phase poreuse et phase solide, et sont associées soit à un départ (dissolution ou déplacement de particules), soit à une arrivée de matière (précipitation ou apparition de particules) (Figure III.21).

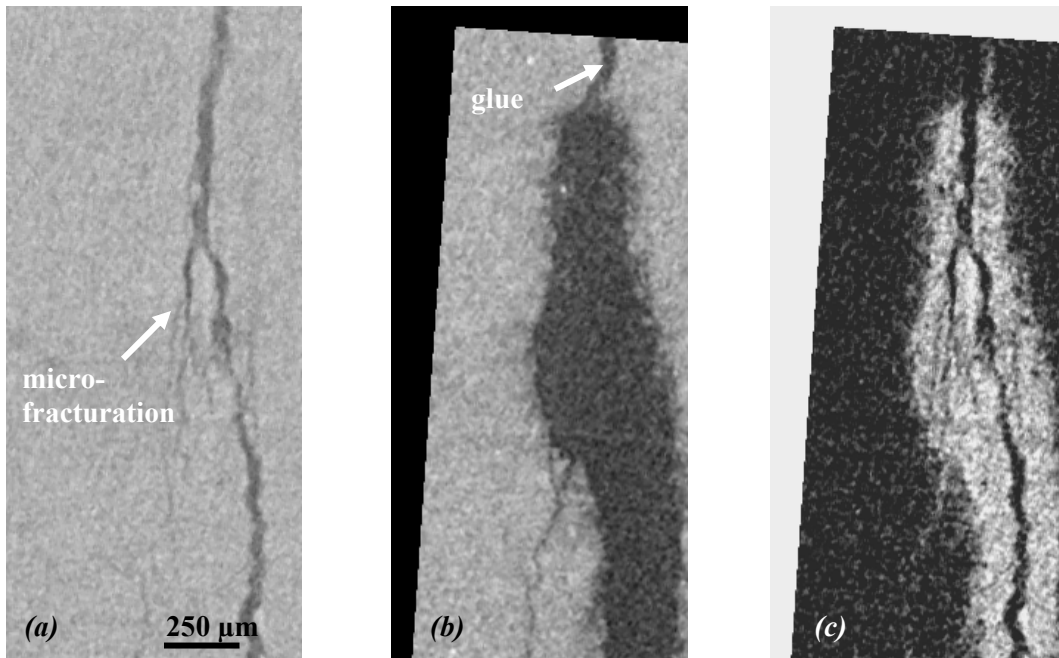


Figure III.21. Soustraction d'image montrant la quantité de matière dissoute au cours d'une étape de percolation. (a) Image initiale avant expérience (échantillon OCA2FB). (b) Image après percolation remise dans le même référentiel. (c) Différence entre les deux images montrant que la dissolution est plus prononcée au niveau de la zone initialement micro-fracturée.

#### III.4.2. Mesure de la porosité connectée et non connectée dans un milieu poreux ou fracturé

Une fois la segmentation de l'image effectuée, la phase poreuse se trouve séparée de la phase matricielle. Il existe deux types de porosité au sein de la phase poreuse : la porosité non connectée et la porosité connectée. Un algorithme de percolation de type « feu de brousse » permet de distinguer ces deux types de porosité (Soille [2003]). Dans un premier temps, cet algorithme essaye d'identifier les réseaux qui percolent l'échantillon sur toute sa hauteur, c'est à dire entre sa face supérieure et sa face inférieure. Puis les pixels qui sont rattachés à un réseau percolant par leurs voisins sont progressivement identifiés. Ces pixels sont alors classés en pixels connectés. Les pixels isolés non reliés à un réseau percolant sont classés comme pixels non connectés (Figure III.22). La porosité connectée ( $\phi_c$ ) et la porosité non connectée ( $\phi_{nc}$ ) sont données par :

$$\phi_c = \frac{\sum \text{pixels connectés}}{N_{pix}}, \text{ et} \quad (\text{Éq. III.7})$$

$$\phi_{nc} = \frac{\sum \text{pixels non connectés}}{N_{pix}}, \quad (\text{Éq. III.8})$$

où  $N_{pix}$  représente le nombre total de pixels du volume  $V$ .

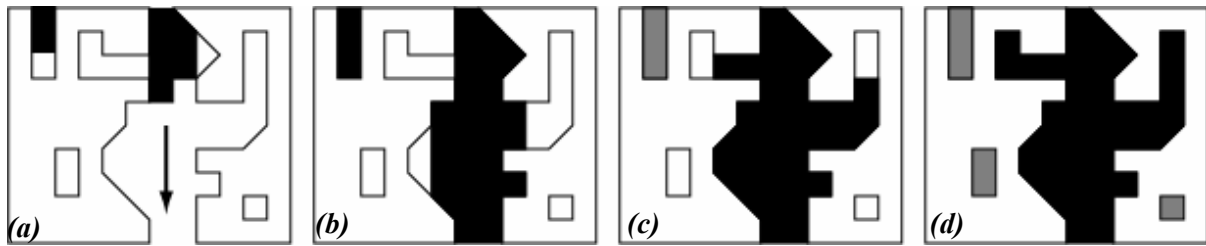


Figure III.22. Représentation schématique de la procédure de percolation (noir : réseau connecté ; gris : réseau non connecté). (a) et (b) Identification du réseau percolant, (c) et (d) croissance du réseau percolant et labellisation des pixels non connectés.

### III.4.3. Mesure de l'ouverture et extraction des épontes d'une fracture

Certaines méthodes sont décrites dans la littérature pour déterminer quantitativement l'ouverture de fractures à partir de l'imagerie tomographique. La plupart de leurs auteurs ont déterminé les ouvertures directement à partir des images d'atténuation linéique (en niveau de gris), sans passer par une méthode de binarisation, en utilisant les effets de volumes partiels. Parce qu'un voxel représente les propriétés d'atténuation d'un volume de matériel donné, si ce volume est composé de plusieurs substances, alors la valeur résultante du voxel est une valeur moyennée. Bien que ces effets rendent problématique l'interprétation des données, ces méthodes ont été utilisées pour déterminer l'ouverture moyenne de fractures. Jones *et al.* [1993] et Keller [1998] utilisent l'intégrale de la surface située entre la droite d'intensité minimale d'atténuation de la roche et le pic d'atténuation formé par la présence de la fracture. Peyton *et al.* [1992] utilise la largeur à mi-hauteur du pic d'atténuation formé par la présence de la fracture pour calculer son ouverture. Vandersteen *et al.* [2003] reprend ces méthodes, mais en lissant les profils d'atténuation grâce à des filtres, afin d'améliorer la qualité du signal (Figure III.23).

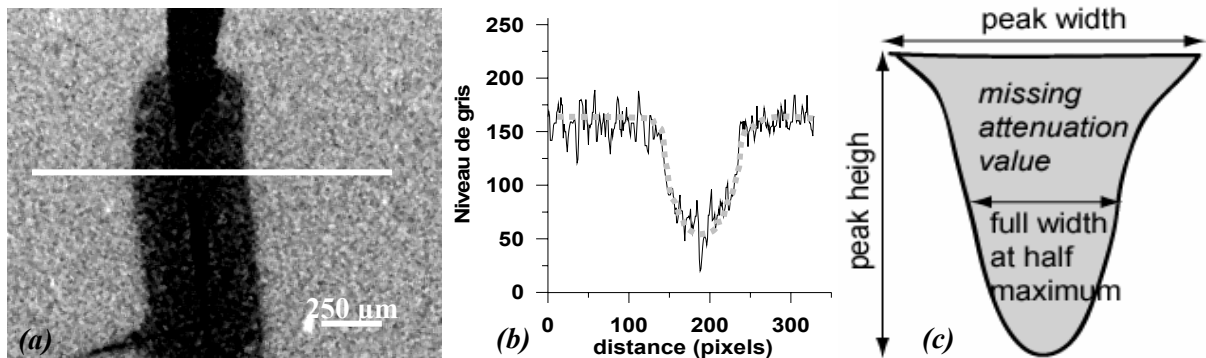


Figure III.23. (a) Section transversale d'un échantillon fracturé d'ouverture variable ; (b) représentation du coefficient d'atténuation suivant un profil perpendiculaire à la fracture ; (c) extraction de l'ouverture moyenne à partir de différentes méthodes : largeur de pic, intégrale du pic (*missing attenuation method*) et largeur de pic à mi-hauteur.

Dans notre démarche nous avons préféré extraire la valeur de l'ouverture de la fracture à partir des images binarisées. Cette méthode est plus performante et elle permet également d'extraire la topographie des épontes de la fracture. L'extraction de la topographie des épontes et de l'ouverture peut néanmoins se révéler compliquée lorsqu'on considère une morphologie de surfaces naturelles et altérées, ou bien une morphologie de surfaces en cours de formation (Delaplace *et al.* [1999]). En effet, une surface peut présenter des recouvrements, comme schématisés sur la Figure III.24, de telle façon que le point caractéristique de l'élévation de surface orthogonal au plan  $(\vec{y}, \vec{z})$ ,  $h(y,z)$  (m), n'est pas unique. La définition de l'ouverture devient aussi problématique, comme soulevé par Gouze, Noiriél et al. [2003]. Comment caractériser une surface tridimensionnelle ? Comment réduire en deux

dimensions de l'espace une surface qui se définit en fait dans les trois dimensions de l'espace ? Il semble que la réponse à ces questions demeure en suspens.

Pour extraire la topographie des deux épontes et de l'ouverture de la fracture, nous avons du employer une procédure de simplification de la morphologie réelle des surfaces, afin de les réduire à des surfaces, dites « topographiques », où par définition il existe, orthogonalement au plan  $(\vec{y}, \vec{z})$ , un point unique d'élévation  $h(y,z)$  par éponte. La démarche pour repérer les surfaces est la suivante : si l'on considère un modèle simple de géométrie de fracture, où les recouvrements de surface sont absents, les épontes de la fracture peuvent être repérées facilement. Il suffit de se faire déplacer un pointeur dans la direction  $\vec{x}$  orthogonale au plan  $(\vec{y}, \vec{z})$  de la fracture. La topographie de la première surface,  $S^+$ , d'élévation  $x^+ = h^+$ , est identifiée lorsque l'**interface solide-fluide** est rencontrée ; la topographie de la seconde surface,  $S^-$ , d'élévation  $x^- = h^-$ , correspond à la rencontre de l'**interface fluide-solide**. Dans ce cas il existe un seul espace, appelé **espace fluide**, limité par deux interfaces : une interface solide-fluide et une interface fluide-solide.

Si l'on considère maintenant des surfaces présentant des recouvrements, le nombre d'interfaces augmente et devient proportionnel à  $2^n$ , avec  $n > 1$ . Il a été décidé de repérer les surfaces de la façon suivante : parmi tous les espaces fluides présents le long d'un segment  $x_i$ , seul le plus long est conservé ; tous les autres espaces fluides sont alors éliminés et convertis en espaces solides. Dans le cas où tous les espaces fluides auraient la même longueur, il a été décidé arbitrairement de conserver le dernier repéré et de convertir tous les précédents en espaces solides. Il ne reste alors plus qu'un seul espace fluide entre deux interfaces, et il devient possible d'extraire l'élévation  $h^+$  et  $h^-$  de chaque surface.

Un autre cas de figure existe, lorsque la fracture, à l'inverse de présenter de multiples espaces fluides, n'en comporte aucun. A ce moment, l'ouverture de la fracture est nulle mais il est impossible de déterminer l'emplacement du point de contact entre les deux surfaces, sauf dans l'hypothèse où l'on séparerait mécaniquement les deux épontes de la fracture. Dans ce cas, l'emplacement du point de contact  $(y,z)$  est défini à mi-distance des élévations au point  $(y-1,z)$  orthogonal au plan  $(\vec{y}, \vec{z})$  traité précédemment par l'algorithme, soit :  $h^+(y,z) = h^-(y,z) = [(h^+(y-1,z) + h^-(y-1,z))/2]$ . Le pourcentage de points de contact est déduit du nombre de cas où on ne rencontre aucun espace fluide. La Figure III.25 illustre ce principe de repérage des surfaces et la Figure III.26 montre un exemple de topographie de surface ainsi obtenue.



Figure III.24. Présence de recouvrements de surface au sein d'un échantillon dissous de façon hétérogène (échantillon OCA2FB) et schématisation des différents espaces fluides.

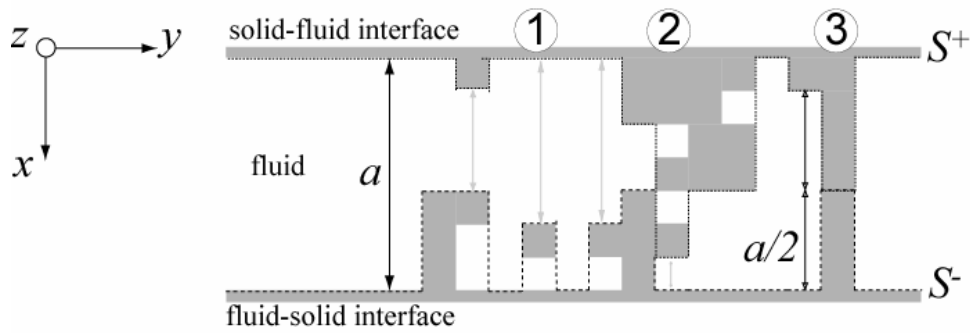


Figure III.25. Schéma synthétisant le principe d'extraction des surfaces présentant des recouvrements. A noter sur le schéma, en ① : cas où l'espace fluide conservé est le plus long des espaces ; en ② cas où tous les espaces fluides ont la même longueur, à ce moment seul le dernier est conservé ; en ③ cas d'ouverture nulle, la surface est alors placée à mi-hauteur des surfaces au point précédent ( $y-1$ ). Les flèches en gris clair représentent l'espace fluide ; les pointillés marquent la position de la surface  $S^+$ , les tirets celle de la surface  $S^-$ .

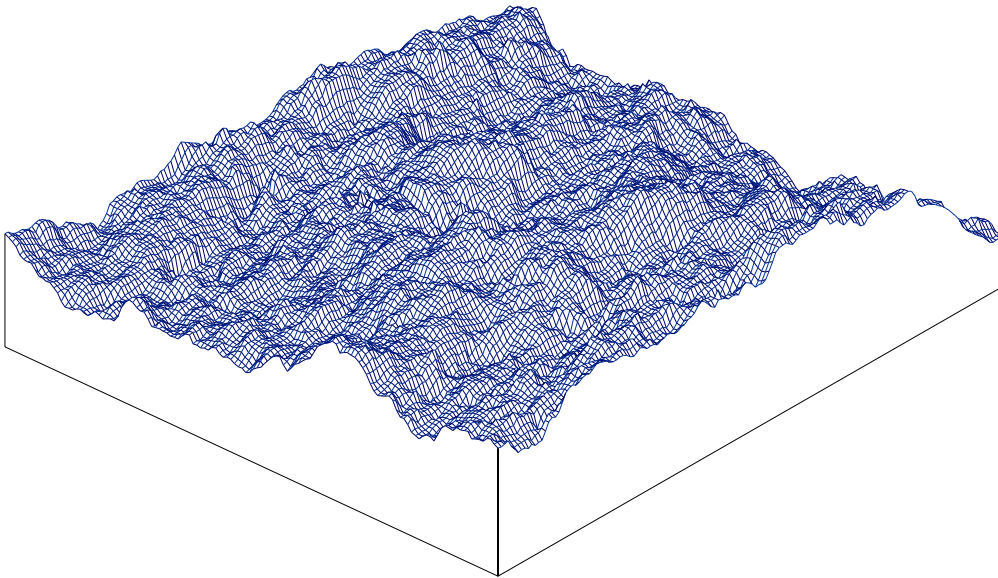


Figure III.26. Exemple d'un extrait ( $\sim 150 \times 150$  pixels) de la topographie d'une éponge à partir d'une image en microtomographie à rayons X.

Il est certain que le champ d'ouverture ainsi que la microrugosité de surface seront affectés par cette simplification liée à la présence des recouvrements de surface, et nous devons en tenir compte dans l'analyse de nos résultats. Mais il n'existe pas de paramètres pour caractériser ce type de surfaces (il est à rappeler que la profilométrie, utilisée pour cartographier des élévations de surface, ne permet pas de mettre en évidence ce type de géométrie). De plus il n'est pas possible, compte tenu des capacités de calcul informatique actuelles, de conserver l'ensemble de la morphologie tridimensionnelle de la fracture pour d'éventuels calculs d'écoulement (cf. Chapitre V).

L'ouverture mécanique locale de la fracture,  $a(y, z)$  (m), est déduite de la distance entre les deux épontes, soit en chaque point orthogonal au plan  $(\vec{y}, \vec{z})$  :  $a = h^+ - h^-$ .



### III.4.4. Évaluation de la surface spécifique

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'aire vraie d'une surface rugueuse, en faisant l'approximation qu'une surface peut être couverte par des formes géométriques simples dont on connaît l'aire (carrés, triangles, gradins, hémisphères...). Néanmoins, l'aire calculée dépend fortement de l'échelle à laquelle l'objet est observé. Il est donc difficile de déterminer la valeur absolue de l'aire d'une surface. Dans notre étude, c'est plutôt la comparaison de l'aire des épontes d'un même échantillon au cours du temps ou la comparaison entre différents échantillons qui nous intéresse. Dans cette optique, nous avons calculé l'aire des épontes de la manière la plus simple possible, à partir des images tridimensionnelles binarisées de la fracture. La surface élémentaire obtenue en imagerie étant un carré dont l'aire est égale à  $(4,91)^2 \mu\text{m}^2$ , l'aire de la surface totale  $S_T$  ( $\text{m}^2$ ) des deux épontes de la fracture est donnée par :

$$S_T = (4,91)^2 \int_{\text{Volume}} N_{IFS} \quad (\text{Éq. III.9})$$

où  $N_{IFS}$  est le nombre d'interfaces entre le fluide et le solide. La surface spécifique,  $S_s$  (sans unité), est définie comme le rapport entre l'aire de la surface mesurée et l'aire de la surface plane équivalente ( $S_{plan}$ ) des deux épontes :

$$S_s = S_T / S_{plan} \quad (\text{Éq. III.10})$$

Une autre méthode existe également pour déterminer l'aire des surfaces, et distinguer les interfaces qui se déplacent dans le temps (surfaces réactives) de celles qui restent immobiles (surfaces non réactives). Mise au point à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, cette méthode est décrite dans Noiriél *et al.* [2005] (voir ANNEXE 9). Elle consiste à déterminer dans l'espace la position de l'interface fluide-solide et à repérer les éventuels déplacements de cette interface au cours du temps. Si l'interface se déplace au cours du temps, alors la surface associée est considérée comme « effectivement » réactive ( $S_{eff}$ ), alors que la surface est définie comme « effectivement non réactive » si l'on n'observe aucun déplacement remarquable de l'interface ( $S_{neff}$ ). Le terme d'« effectivité » renvoie à une notion d'adéquation entre l'échelle à laquelle se produit le phénomène et l'échelle à laquelle on l'observe. Il est en effet possible qu'une interface considérée comme « effectivement » non réactive soit « en réalité » une surface réactive ( $S_r$ ), mais si l'interface se déplace peu par rapport à l'échelle de résolution de la technique d'observation (soit pour un déplacement de l'interface inférieur à la taille d'un pixel (plus le bruit)), alors on n'observera pas macroscopiquement de variation de l'interface.

## III.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter un outil bien adapté à l'étude de la géométrie de fractures, la microtomographie à rayons X. Cette méthode non-destructive et non-invasive d'imagerie permet de visualiser la structure 3D d'un objet sur la base des propriétés d'atténuation de ses différents constituants.

Après l'acquisition des données, une chaîne de traitement des images a été mise en place afin de corriger les différents artefacts inhérents à cette méthode et d'extraire la géométrie de la fracture. Cette technique permet de résoudre les différents problèmes rencontrés dans l'étude des microstructures, à savoir visualisation, identification et mesure.

Les images obtenues à partir de cette technique vont permettre de décrire et caractériser la géométrie d'une fracture, puis de quantifier, au cours du temps, son évolution suite aux interactions entre le fluide et la roche.





## **PARTIE II**

# **ANALYSE DE LA GÉOMÉTRIE ET DES ÉCOULEMENTS DANS UNE FRACTURE EN COURS DE DISSOLUTION**

*Sans doute, si nos moyens d'investigation devenaient de plus en plus pénétrants, nous découvririons le simple sous le complexe, puis le complexe sous le simple, puis de nouveau le simple sous le complexe, et ainsi de suite, sans que nous puissions prévoir quel sera le dernier terme. Il faut bien s'arrêter quelque part, et pour que la science soit possible, il faut s'arrêter quand on a trouvé la simplicité. C'est là le seul terrain sur lequel nous pourrions élever l'édifice de nos généralisations.*

**Henri Poincaré**, La science et l'hypothèse (1902)



## Chapitre IV. Analyse morphologique d'une fracture

---

### INTRODUCTION

La caractérisation de la morphologie des fractures est essentielle pour comprendre les écoulements. Deux approches peuvent être envisagées pour décrire la morphologie des épontes et de l'espace des vides d'une fracture : l'approche locale et l'approche globale. L'approche locale consiste à obtenir des informations en tous points de la surface de fracture. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, cette approche est rendue possible grâce à l'utilisation de la microtomographie à rayons X. Elle permettra par la suite de simuler l'écoulement dans un domaine maillé de la fracture. L'approche globale consiste à caractériser la fracture par des paramètres statistiques servant à décrire la rugosité de surface, la distribution spatiale des ouvertures, et à mettre en évidence d'éventuelles anisotropies (par exemple, dans le sens parallèle ou perpendiculaire à l'écoulement).

Dans cette partie, on s'intéressera à caractériser l'évolution de la morphologie d'une fracture, dont la géométrie des épontes va être modifiée par des phénomènes de dissolution. Seront décrits successivement au travers de l'approche statistique, géostatistique et fractale, les paramètres classiques utilisés pour la caractérisation des surfaces de fracture et de l'espace des vides, comme la distribution des ouvertures, la tortuosité, la rugosité des surfaces, les points de contact, la corrélation des surfaces et l'intercorrélacion entre les surfaces... L'intérêt principal de l'analyse géostatistique ou fractale des surfaces et de l'ouverture d'une fracture est que les paramètres extraits peuvent ensuite permettre de générer des fractures artificielles ayant statistiquement les mêmes propriétés. Ensuite, l'utilisation de ces fractures modèles peut servir à estimer la contribution des différents paramètres à l'écoulement. Bien que ce dernier point dépasse le cadre de cette étude, il semble important de pouvoir calculer les différents paramètres décrivant la morphologie d'une fracture au cours des premiers stades de dissolution.

L'application à la caractérisation de la géométrie de deux échantillons fracturés de nature minéralogique différente sera faite au travers d'un article, dans lequel l'évolution de la morphologie avec la dissolution est très différente entre les deux échantillons. Les relations entre minéralogie, évolution morphologique, surfaces et écoulement seront ensuite discutées.

La Figure IV.1 résume le contenu de ce Chapitre IV.

---

**Geometry analysis**

**Bibliography**

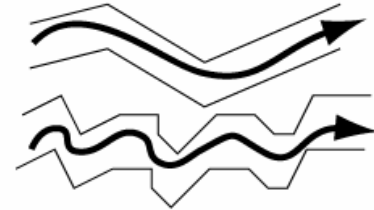
Parameters describing fracture morphology



Aperture distribution



Surface and aperture roughness



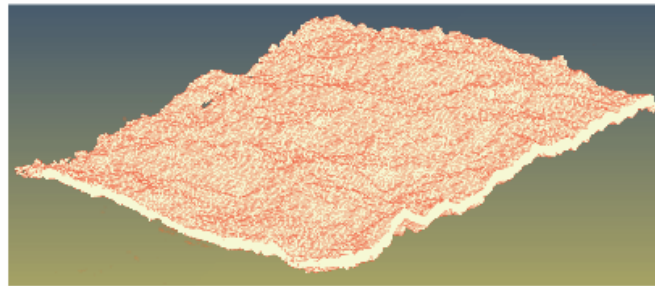
Tortuosity

**Statistical approach**

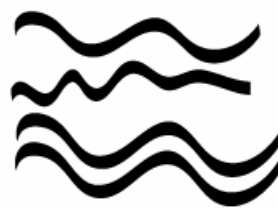
**Fractal approach**

**Geostatistical approach**

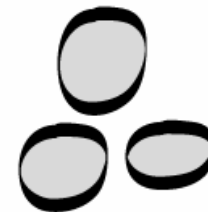
*Surface and void geometry*



Surface and aperture correlation



Correlation between surfaces



Contact area

**Application**

Charaterisation of the geometry changes during the dissolution of two fractures

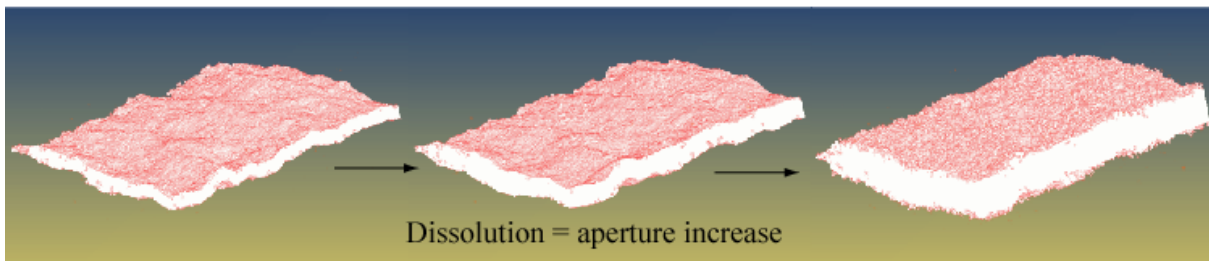


Figure IV.1. Résumé des approches et des paramètres décrits dans ce chapitre.

## IV.1. Données bibliographiques

### IV.1.1. Introduction

La caractérisation des surfaces d'une fracture est une étape importante de la compréhension des écoulements en milieu fracturé, puisqu'elles constituent bien souvent des conditions aux limites d'écoulement dans les milieux à faible porosité et perméabilité de matrice. La rugosité des surfaces est également un paramètre important qui peut affecter les propriétés hydrauliques (et mécaniques) d'une fracture.

Il existe dans la littérature appliquée à l'étude de la morphologie des profils 1D de surface, bon nombre de paramètres statistiques servant à estimer les caractéristiques des surfaces rugueuses (Gentier [1986]), comme les analyses des hauteurs, le calcul des courbures ou des angularités. La rugosité peut être déterminée qualitativement à l'aide d'indices, comme le JCR (*Joint Coefficient Roughness*) qui, compris entre 0 et 20, est tiré de la comparaison d'un profil réel par rapport à une planche de référence (Barton [1973]). Il a été montré expérimentalement que la distribution des ouvertures dans une fracture pouvait être quelques fois ajustée par une loi lognormale, normale (gaussienne) ou encore gamma. Cependant, d'autres études ont montré qu'il n'existait pas de loi statistique pour caractériser ces distributions.

Seulement ces paramètres statistiques sont bien souvent insuffisants pour extraire des lois caractéristiques des topographies de surfaces. En effet, beaucoup de processus géologiques agissent à différentes échelles et différentes localisations. Pour décrire ces comportements, il est nécessaire de disposer des propriétés statistiques de ces objets qui varient suivant la localisation spatiale et/ou l'échelle. Une des inconnues dans la comparaison entre la rugosité de surfaces observées en laboratoire et la rugosité de surfaces naturelles est l'échelle à laquelle s'observent ces différents motifs de rugosité. La plupart des surfaces naturelles présentent des motifs de rugosité sur un large spectre d'échelles. C'est pourquoi les modèles de fractalité, associés aux géométries multi-échelles présentent un avantage pour décrire les surfaces. La géostatistique, qui prend en compte la spatialisation des données, peut aussi servir d'approche pour décrire ces structures.

### IV.1.2. Géométrie des ouvertures locales de la fracture

Une fracture est une structure tridimensionnelle complexe. Le terme d'ouverture est défini comme indiqué sur la Figure IV.2. La fracture est considérée comme étant parallèle à un plan horizontal  $(\vec{y}, \vec{z})$ , la projection de chacune de ses surfaces sur le plan étant un parallélépipède de largeur moyenne  $l_y$  et de longueur  $L_z$ , et les deux surfaces sont séparées par une distance  $a$  suivant la direction  $\vec{x}$ , appelée ouverture locale. Il est à noter qu'en raison de la rugosité, l'ouverture n'est pas forcément la plus courte distance entre les deux surfaces. L'ouverture mécanique  $a_m$  est la moyenne du champ des ouvertures locales  $a$ , soit :

$$a_m = \langle a \rangle = \frac{1}{Ll} \int_{y=0}^l \int_{z=0}^L a(y, z) dy dz \quad (\text{Éq. IV.1})$$

ou bien sous forme discrète :

$$a_m = \langle a \rangle = \frac{1}{Ll} \sum_{y=0}^{y=l} \sum_{z=0}^{z=L} a(y, z) \quad (\text{Éq. IV.2})$$

Dans les échantillons fabriqués, les extrémités de la fracture parallèles à l'écoulement sont fixées avec de la colle, dont les contours ne sont pas forcément parfaitement réguliers. Il en résulte que la largeur de la fracture est variable, et dépend de la cote  $z$ , soit  $l(z)$ . L'ouverture mécanique est déduite de la totalité des ouvertures locales sur le plan de la fracture, soit sur une zone hors colle.



La topographie de la surface supérieure ( $S^+$ ) de la fracture est caractérisée par une élévation  $h^+$  (et respectivement par une élévation  $h^-$  pour la surface inférieure  $S^-$ ), qui est, en un point  $(y,z)$ , la distance suivant  $\bar{x}$  entre le plan moyen ( $\mathcal{P}_{moy}$ ) de fracture et la surface considérée. L'équation du plan moyen est calculée à partir de la hauteur moyenne de surfaces, qui est en chaque point  $(y,z)$  :  $h_{moy} = (h^+ + h^-) / 2$  ; à ce moment le calcul de l'équation du plan moyen est réalisé par une minimisation au sens des moindres carrés de la fonction  $d$ , qui est la distance élevée au carré entre la cote de la hauteur moyenne en  $(y,z)$  et la cote du plan moyen au même point :  $d = \sum [h_{moy}(y,z) - (Ay + Bz + C)]^2$ , où l'équation du plan ( $\mathcal{P}_{moy}$ ) est définie par :  $Ay + Bz + C - x = 0$ . Chaque plan moyen des surfaces d'une fracture est ensuite remis dans le plan horizontal ( $\mathcal{P}_{hor}$ ) d'équation :  $x = 0$ . Les distributions  $h^+$  et  $h^-$  ont alors, en valeur absolue, la même moyenne :  $|\bar{h}^+| = |\bar{h}^-|$ , mais l'écart type de distribution peut varier d'une surface à l'autre suivant sa géométrie.

Il est à noter également que les images d'une même fracture à différents stades d'expérience, remises dans le plan horizontal, ne sont pas superposables puisque l'équation du plan moyen d'une fracture change dans le temps, suivant l'intensité et l'hétérogénéité de la dissolution.

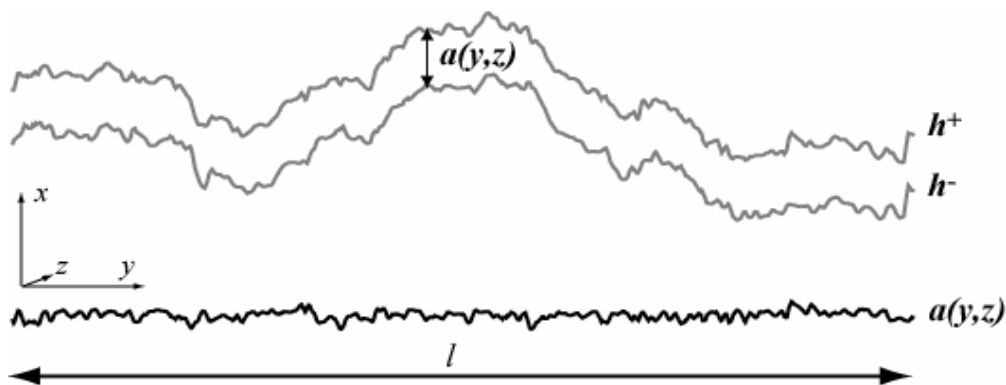


Figure IV.2. Définition de l'ouverture (ici, pour un profil 1D perpendiculaire à l'écoulement). Les paramètres descriptifs de la fracture sont l'ouverture locale  $a$  et l'altitude des surfaces  $h^+$  et  $h^-$ .

### IV.1.3. Caractérisation d'une fracture : approche statistique, géostatistique et fractale

#### IV.1.3.1. Analyse statistique de l'espace des vides et des surfaces d'une fracture

##### IV.1.3.1.1. Distribution des ouvertures

Soit une fracture dont l'espace des vides est représentée par une fonction  $a(y,z)$  ; cette fracture peut être caractérisée par une distribution statistique des ouvertures (histogramme), une ouverture moyenne  $\langle a \rangle$  (éq. IV.2) et des moments centrés d'ordre  $n$  ( $m_n$ ), soit :

$$m_n = \frac{1}{Ll} \sum_{z=0}^{z=L} \sum_{y=0}^{y=l} [a(y,z) - \langle a \rangle]^n \quad (\text{Éq. IV.3})$$

Le moment centré d'ordre 2 est la variance  $m_2 = \sigma_a^2$ , où  $\sigma_a$  est l'écart-type. Deux coefficients dérivés des moments centrés d'ordre 3 et 4 permettent de caractériser l'allure de la distribution. Le coefficient d'asymétrie (*skewness*) est dérivé du moment centré d'ordre 3. Cette fonction caractérise le degré d'asymétrie d'une distribution par rapport à sa moyenne, en comparaison d'une distribution normale. Une asymétrie positive indique une distribution décalée vers les valeurs les plus élevées, alors qu'une asymétrie négative indique une distribution unilatérale décalée vers les valeurs les plus faibles. Le coefficient d'aplatissement (*kurtosis*) est dérivé du moment centré d'ordre 4, et caractérise la forme du

pic ou l'aplatissement relatif d'une distribution comparée à une distribution normale. Un coefficient d'aplatissement positif indique une distribution relativement pointue, alors qu'un coefficient d'aplatissement négatif signale une distribution relativement aplatie en comparaison d'une distribution normale. La Figure IV.3 illustre ces propos.

De la même façon, le calcul des différents paramètres peut s'appliquer à la caractérisation d'une surface topographique  $S$  représentée par la fonction  $h(y,z)$ , en remplaçant dans les équations précédentes  $a(y,z)$  par  $h(y,z)$ .

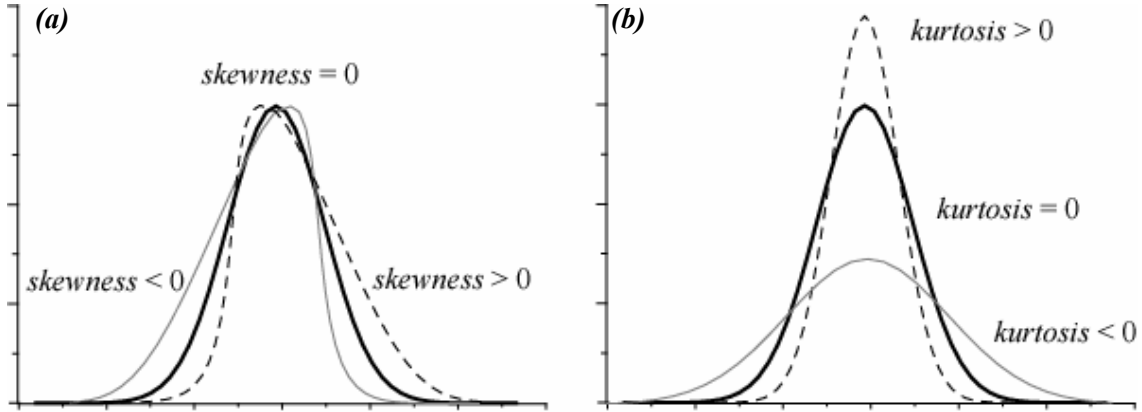


Figure IV.3. Exemple de distribution présentant (a) une asymétrie positive ou négative, et (b) un aplatissement positif ou négatif en comparaison d'une distribution normale.

#### IV.1.3.1.2. Indices de rugosité de surface

La rugosité d'une fracture peut être caractérisée par la variance de la hauteur de ses surfaces ( $\sigma_s^2$ ), ou encore son écart-type  $\sigma_s$ , encore appelé RMS (pour *root mean square*) :

$$\sigma_s^2 = \frac{1}{Ll} \sum_{y=1}^l \sum_{z=1}^L [h(y,z) - \overline{h(y,z)}]^2 \quad (\text{Éq. IV.4})$$

Ce paramètre définit plutôt la rugosité à « grande échelle » (macro-rugosité). La variance de l'ouverture ( $\sigma_a^2$ ) permet également de caractériser la rugosité de la fracture.

Le coefficient de rugosité ( $\mathfrak{R}_s$ ), défini sous le nom de coefficient  $z_2$  par Myers [1962], nous semble bien adapté pour décrire en cours d'expérience les variations de rugosité à « petite échelle » (micro-rugosité). Il s'agit de la racine carrée de la moyenne des écarts quadratiques entre deux hauteurs d'aspérité d'une surface espacées d'un pas constant, soit :

$$\mathfrak{R}_s = \sqrt{\frac{1}{Ll} \sum_{y=1}^l \sum_{z=1}^L (h_{y,z+1} - h_{y,z})^2} \quad (\text{Éq. IV.5})$$

#### IV.1.3.1.3. Tortuosité de surface

La tortuosité quantifie la longueur développée des différents profils  $L'$  (suivant l'axe d'écoulement), comparée à la longueur d'une ligne de référence  $L$ . Elle est moyennée sur les différents profils composant la fracture, soit :

$$\tau = \frac{1}{l} \sum_{y=1}^l \frac{L'}{L} = \frac{1}{l} \sum_{y=1}^l \frac{\sum_{z=1}^L \sqrt{(h_{z+1} - h_z)^2 + \Delta z^2}}{L} \quad (\text{Éq. IV.6})$$

#### IV.1.3.1.4. Localisation des aires de contact

A partir des images de cartographie de l'ouverture d'une fracture, il est facile de repérer les zones où les deux épontes de la fracture sont en contact, c'est-à-dire celles qui correspondent à une ouverture nulle. On en déduit également la valeur de leur aire,  $S_{cont}$  (m<sup>2</sup>). La distribution des aires de contact peut également être statistiquement analysée. La Figure IV.4 illustre cette démarche.

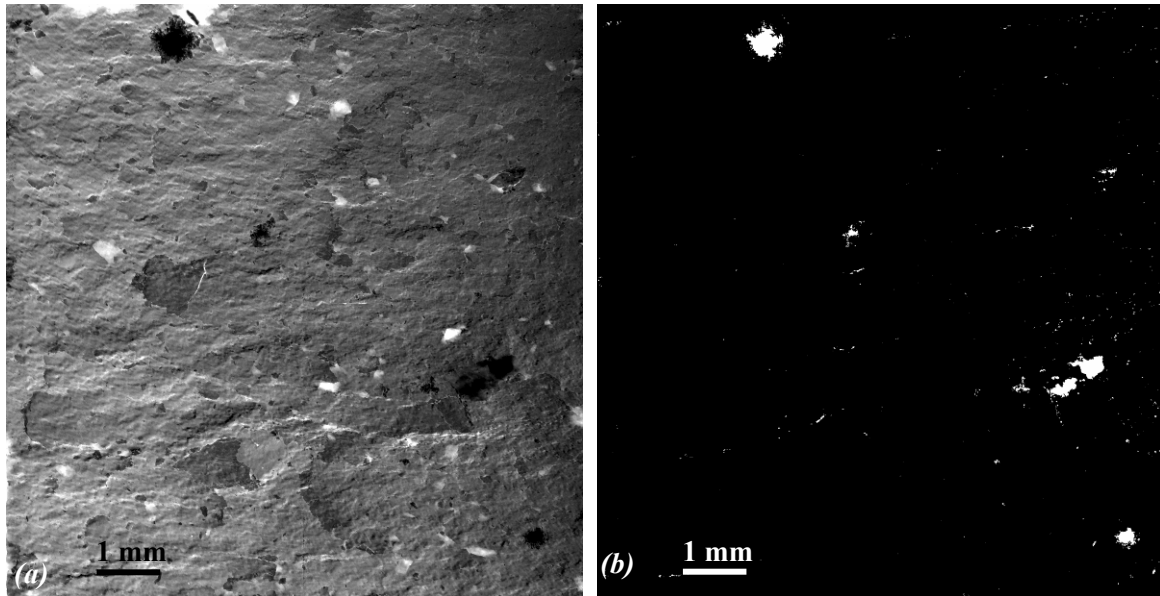


Figure IV.4. (a) Cartographie d'ouverture d'une fracture (échantillon ARGIFB, état initial), (b) identification des zones de contact entre les deux épontes. Dans cet exemple les points de contact représentent 0,99% de la surface équivalente de la fracture.

#### IV.1.3.1.5. Analyse spatiale des profils de surface et d'ouverture d'une fracture

La détermination de paramètres statistiques énoncée ci-dessus permet de discuter de la forme et de l'amplitude d'une distribution, mais elle ne tient pas compte de la corrélation spatiale des données entre elles. Leur utilité est donc limitée pour caractériser la géométrie d'une fracture. L'analyse géostatistique et l'analyse fractale sont plus adaptées dans ce cas.

#### IV.1.3.2. Analyse géostatistique

Les variations de la topographie d'une surface ou de l'ouverture dans l'espace sont bien souvent irrégulières, de telle sorte qu'aucune fonction mathématique ne peut les décrire précisément. Cependant, dans la plupart des cas, les hauteurs ne sont pas distribuées de façon purement aléatoire dans l'espace, mais ont une structure spatiale qu'il est possible de caractériser. Une variable permettant de caractériser un phénomène se déployant dans l'espace et manifestant une certaine structure est appelée variable régionalisée. La théorie des variables régionalisées a été développée à l'origine par Matheron [1965], pour répondre au problème d'estimation des teneurs et des réserves dans les gisements miniers. Le paradigme de la géostatistique consiste à considérer que la variable étudiée au travers des valeurs échantillonnées est une réalisation unique d'une fonction aléatoire, décrite par sa moyenne et sa fonction structurale, le variogramme. La structure spatiale des données est ensuite prise en compte dans les calculs d'interpolation du phénomène. Une structure spatiale peut se décomposer en une tendance générale, des variations locales du second ordre aléatoires mais corrélées, et des variations résiduelles aléatoires mais non corrélées. Ensuite, en faisant l'hypothèse de stationnarité, il est alors possible d'estimer la valeur que prend la fonction aléatoire en des points non mesurés, grâce à un outil d'interpolation. Parmi les outils d'interpolation, le krigeage permet d'une part de construire des estimateurs de cette variable là où elle n'est pas mesurée, d'autre part de donner une mesure de l'incertitude associée à cette estimation.

Les ouvertures de deux fractures ayant une distribution statistique identique n'ont pas forcément la même corrélation spatiale (Figure IV.5). Il en est de même pour la topographie des surfaces. La corrélation spatiale entre les différents points d'un profil (de l'ouverture ou d'une surface) peut être quantifiée en utilisant différents outils de la géostatistique. La constatation que la fonction d'ouverture des fractures  $a(y,z)$  peut posséder une structure spatiale a conduit à appliquer les méthodes de la géostatistique en vue de quantifier les structures et leur évolution au cours du temps. Ainsi, le calcul de ces paramètres peut ensuite permettre de modéliser la morphologie de fractures.



Figure IV.5. Exemple de fractures ayant la même distribution des ouvertures mais une corrélation spatiale des ouvertures différente : (a) corrélation élevée ; (b) corrélation faible.

#### IV.1.3.2.1. Calcul du variogramme - covariance

Le variogramme apparaît comme un outil adapté pour caractériser à la fois la nature aléatoire et structurée d'une variable. Pour des profils unidimensionnels, le variogramme quantifie l'écart de hauteur (ou de valeur d'ouverture) entre des paires de points, en fonction de la distance  $\delta$  entre ces derniers, en faisant la moyenne des écarts quadratiques correspondants :

$$\gamma(\delta) = \frac{1}{2} E[h(y + \delta) - h(x)]^2 = \frac{1}{2N} \sum_{y=0}^{y=N} (h(y + \delta) - h(y))^2 \quad (\text{Éq. IV.7})$$

où  $\gamma(\delta)$  est le semi-variogramme,  $N$  le nombre de paires de points du profil séparés par la distance  $\delta$ ,  $h(y)$  et  $h(y+\delta)$  sont les valeurs des hauteurs topographiques de surface (ou des ouvertures) aux points  $y$  et  $y+\delta$ .

Le variogramme expérimental est cependant insuffisant si l'on souhaite aller au delà d'une simple description. Pour répondre au problème de l'interpolation, un modèle de variogramme théorique est nécessaire. Un variogramme obtenu à partir de points expérimentaux peut être ajusté par un modèle de variogramme (de type sphérique, exponentiel, cubique, gaussien, linéaire...). Quatre paramètres permettent de caractériser un variogramme :

1. l'**ordonnée à l'origine** (effet de pépité)
2. l'**allure** (et notamment à proximité de l'origine)
3. le **palier** (seuil), qui est la valeur plafond de la fonction  $\gamma(\delta)$
4. la **portée**, qui est la valeur de  $\delta$  à partir de laquelle apparaît ce seuil.

Le comportement à l'origine est directement relié au degré de continuité de la variable (Figure IV.6). Si la variable  $\gamma(\delta)$  est dérivable, alors son comportement à l'origine est parabolique ; si elle est continue, alors son comportement est linéaire ; si elle est discontinue, alors son comportement est linéaire et présente un effet de pépité. La valeur de l'effet de pépité correspond à l'erreur d'échantillonnage et à la variabilité présente à une échelle inférieure à l'intervalle d'échantillonnage. Le cas d'un effet de pépité pur existe aussi, correspondant à un bruit blanc.

A l'infini, le variogramme peut se stabiliser vers une valeur limite, appelée portée ou alors continuer indéfiniment à croître. La portée, qui est la distance à laquelle le palier est atteint, définit la distance à partir de laquelle les valeurs sont spatialement indépendantes ; c'est la distance de corrélation. Le palier traduit l'amplitude de la variabilité. Si le variogramme est borné par un palier, alors la fonction aléatoire est stationnaire (c'est-à-dire que la moyenne et la variance la distribution ne dépendent pas de la localisation spatiale, mais ne dépendent que de  $\delta$ ), alors :

$$\gamma(\delta) = C(0) - C(\delta) \quad (\text{Éq. IV.8})$$

où  $C(\delta)$  est la fonction de covariance égale à :  $C(\delta) = E[h(x + \delta) - m] \times E[h(x) - m]$ . Le palier correspond à la variance de la fonction aléatoire.

Si le variogramme n'est pas borné, alors la fonction n'est pas stationnaire et la covariance correspondante n'existe pas. Ce type de variogramme est observé pour des données présentant une dérive (Figure IV.7).

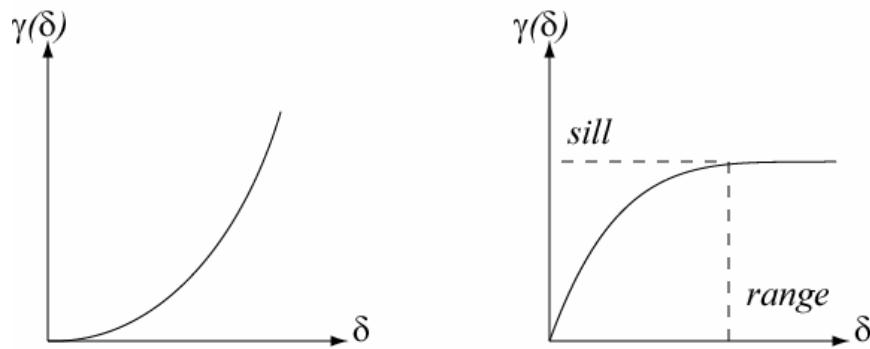


Figure IV.6. (a) Variogramme non borné et (b) variogramme borné ; ce dernier est caractérisé par un palier (sill) et une portée (range).

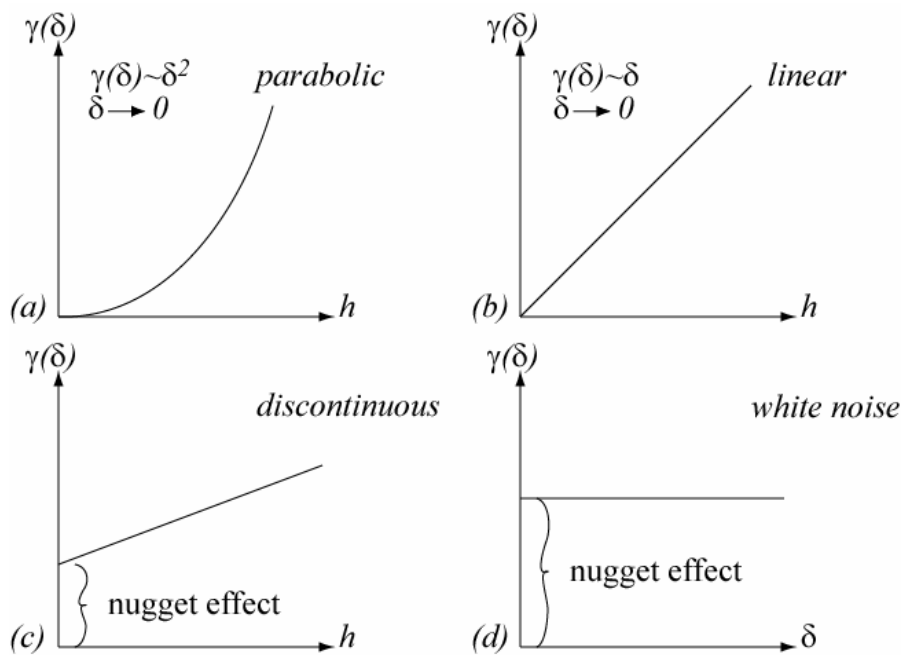


Figure IV.7. Formes typiques du comportement des variogrammes au voisinage de l'origine : (a) parabolique, (b) linéaire, (c) discontinu et (d) bruit blanc.

#### IV.1.3.2.2. Fonction d'autocorrélation (ACF)

La fonction d'autocorrélation d'un processus  $(x_t, t \in \mathbb{Z})$ , de moyenne  $E(x_t)$  (notée  $m$ ), est définie  $\forall \delta \in \mathbb{Z}$  par :

$$\rho(\delta) = \frac{C(\delta)}{C(0)} \tag{Éq. IV.9}$$

où  $C(\delta)$  désigne la fonction d'autocovariance, égale à :

$$C(\delta) = E[x_t - m] \times E[x_{t+\delta} - m] \quad (\text{Éq. IV.10})$$

La fonction d'autocorrélation fait l'hypothèse de stationnarité, c'est-à-dire que la moyenne ne dépend pas de la localisation spatiale :  $E(x_t) = E(x_{t+\delta})$ . En réalité cette hypothèse de stationnarité n'est pas toujours vérifiée. On préférera utiliser dans nos calculs un estimateur de la fonction d'autocorrélation, qui est obtenu pour un échantillon de  $N$  réalisations du processus, soit :

$$\hat{\rho}_{x_t}(\delta) = \frac{\hat{C}(\delta)}{\hat{C}(0)} \quad (\text{Éq. IV.11})$$

où  $\hat{C}(\delta)$  est un estimateur de la fonction d'autocovariance :

$$\hat{C}(\delta) = \frac{1}{N-\delta} \sum_{t=1}^{N-\delta} (x_t - \bar{x}_t)(x_{t+\delta} - \bar{x}_{t+\delta}) \quad (\text{Éq. IV.12})$$

$$\text{avec } \bar{x}_{t+\delta} = \frac{1}{N-\delta} \sum_{t=1}^{N-\delta} x_{t+\delta} \text{ et } \bar{x}_t = \frac{1}{N-\delta} \sum_{t=1}^{N-\delta} x_t$$

et  $\hat{C}(0)$  est la variance de l'échantillon :

$$\hat{C}(0) = \frac{1}{N} \sum_{t=0}^N (x_t - \bar{x}_t)^2 \quad (\text{Éq. IV.13})$$

La fonction d'autocorrélation exprime, au sein d'une série de données spatiales, la corrélation linéaire entre des paires de points, en fonction de la distance  $\delta$  entre ces derniers. La longueur de corrélation  $\lambda_c$ , est définie comme étant la distance à partir de laquelle les points ne sont plus spatialement corrélés, c'est-à-dire indépendants les uns des autres, soit :  $\rho_{x_t}(\lambda_c) = 0$ . L'utilité de la fonction d'autocorrélation est très voisine de celle du variogramme, mais son interprétation est plus simple. Cependant, le calcul du variogramme est nécessaire pour réaliser une interpolation du phénomène (pour générer des surfaces, par exemple), alors que la fonction d'autocorrélation n'a pas cet avantage.

L'allure de la décroissance de la fonction d'autocorrélation en fonction de la distance entre les points ( $\delta$ ) peut être reliée à la morphologie de la surface. Pour du bruit blanc (données non corrélées), la fonction d'autocorrélation décroît et s'annule très rapidement. Pour des profils de surface fractale (corrélés sur une large échelle) la fonction d'autocorrélation décroît lentement et de façon monotone. Pour une fonction périodique (par exemple, surface présentant une forte anisotropie), la fonction d'autocorrélation décroît périodiquement en oscillant autour de zéro. Ces trois cas sont résumés sur la Figure IV.8. Pour des surfaces réelles, l'interprétation cette fonction a été discutée par de nombreux auteurs (Ogilvy et Foster [1989]). Les modèles proposés qui décrivent au mieux les points expérimentaux sont souvent les modèles gaussien ou exponentiel.

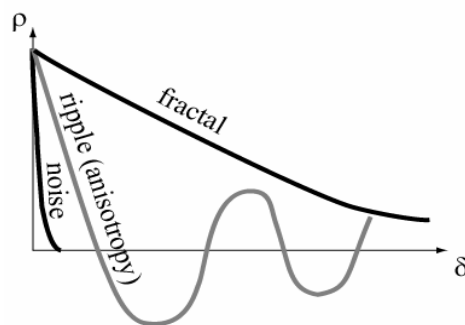


Figure IV.8. Allure de la fonction d'autocorrélation pour différents processus : bruit blanc, surface ondulée (forte anisotropie) et surface fractale.

### IV.1.3.2.3. Fonction de corrélation croisée

Il peut aussi être intéressant de calculer la fonction de corrélation croisée entre les deux surfaces d'une fracture, encore appelée intercorrélation des surfaces. Cette fonction exprime, entre deux séries de données spatiales, la corrélation linéaire entre des paires de points de chaque série. Soit deux processus  $x_t$  et  $y_t$ , alors la fonction de corrélation croisée s'écrit :

$$\rho_{x_t, y_t} = \frac{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (x_t - \bar{x}_t)(y_t - \bar{y}_t)}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{t=0}^N (x_t - \bar{x}_t)^2 \times \frac{1}{N} \sum_{t=0}^N (y_t - \bar{y}_t)^2}} \quad (\text{Éq. IV.14})$$

Le calcul de cette fonction sur une fracture à l'état initial est intéressant car il permet de mettre en évidence un éventuel décalage des épontes, qui a un impact sur la distribution des ouvertures. En effet, si l'on prend deux surfaces identiques et qu'on les met l'une en regard de l'autre, à ce moment elles sont parfaitement corrélées et l'ouverture est constante en tout point. Au contraire deux surfaces décalées présentent une distribution d'ouverture plus étalée et la corrélation entre les surfaces est inférieure à 1 (Figure IV.9). En cours de dissolution, la corrélation entre les surfaces permet de caractériser le degré d'hétérogénéité de la dissolution. Si l'élargissement de la fracture est assimilable à une translation des surfaces, alors la corrélation va rester la même. Si les surfaces se dissolvent de façon hétérogène l'une par rapport à l'autre, alors la corrélation va diminuer.

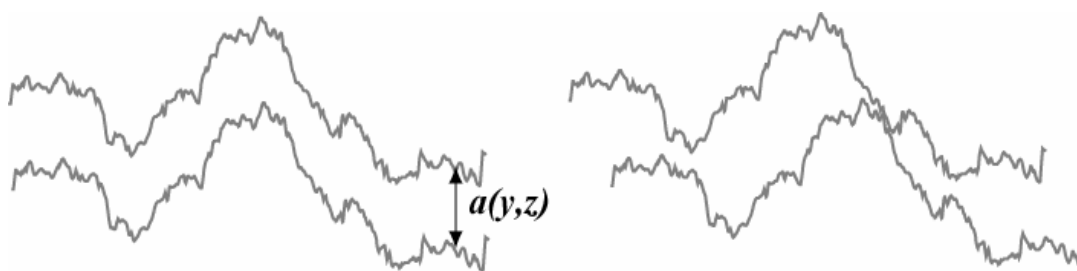


Figure IV.9. Exemple (a) de surfaces parfaitement corrélées (l'ouverture est constante en tout point), et (b) de surfaces décorrélées.

### IV.1.3.3. Analyse fractale

L'application de la géométrie fractale aux études d'objets géologiques nécessite d'expliquer les concepts d'auto-similarité et d'auto-affinité.

#### IV.1.3.3.1. Concept d'objet fractal : notion d'auto-similarité

La théorie sur la géométrie fractale, introduite par Mandelbrot dans les années 1960, vient se substituer à la géométrie euclidienne classique qui est peu adaptée pour décrire certains types d'objets qui ont des formes complexes et irrégulières (et notamment dont la fonction n'est pas dérivable). Les nuages, les montagnes, les flocons de neige ou encore les côtes maritimes sont des exemples d'objets qui présentent une géométrie fractale. L'étude des objets fractals montre que, malgré leur structure apparemment désordonnée, les degrés d'irrégularité qui les caractérisent sont identiques quelque soit l'échelle d'observation, si bien qu'ils apparaissent similaires aux différentes échelles. C'est le concept d'auto-similarité (Figure IV.10). Dans la nature, les parties et sous-parties d'un objet ne sont pas forcément identiques en tout point, mais certaines propriétés statistiques sont identiques à celles de l'échantillon de départ, ce qui se traduit visuellement par un aspect similaire. On parle alors de fractale aléatoire (contrairement à une fractale géométrique où le même motif est répété aux différentes échelles).

Un objet est statistiquement auto-similaire si ses moments statistiques sont identiques après un échantillonnage à différentes échelles, c'est-à-dire s'il est statistiquement invariant par l'affinité :

$$\begin{cases} x \rightarrow \alpha x \\ y \rightarrow \alpha y \\ z \rightarrow \alpha z \end{cases} \quad f(y, z) \rightarrow f(\alpha y, \alpha z) \quad (\text{Éq. IV.15})$$

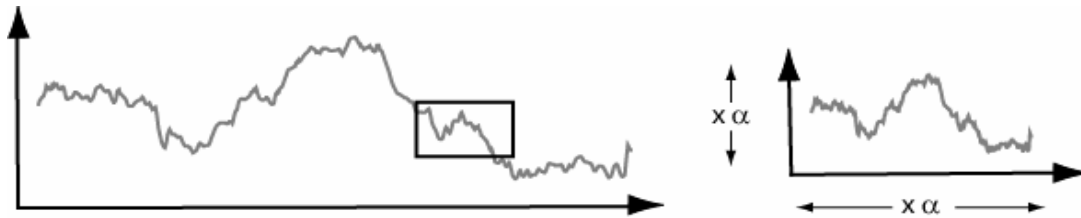


Figure IV.10. Exemple d'objet fractal auto-similaire ; le coefficient multiplicatif ( $\alpha$ ) est identique dans le sens horizontal et vertical.

#### IV.1.3.3.2. Dimension fractale

Un objet fractal est caractérisé par une dimension fractale  $D_f$ . La dimension fractale caractérise la tendance d'un objet à remplir de façon plus ou moins dense une partie de l'espace s'il s'agit d'une surface, ou une partie du plan s'il s'agit d'un profil. En géométrie euclidienne, les objets ont une dimension entière de 1 (*ex* : une ligne), 2 (*ex* : une surface) ou 3 (*ex* : un volume). En géométrie fractale, les objets ont une dimension réelle. Le concept de dimension fractale est défini mathématiquement par la théorie de Hausdorff-Besicovitch (Feder [1988]), qu'il est difficile d'appliquer sur des données réelles. Plusieurs autres méthodes permettent de fournir une valeur de la dimension fractale d'un objet, et il n'existe pas de moyen unique pour estimer cette dimension. Parmi ces méthodes, la plus répandue est certainement la méthode du dénombrement de boîtes (*box-counting*), qui consiste à remplir l'espace à l'aide de boîtes de taille donnée, puis à compter le nombre de ces boîtes qui interceptent l'objet. Pour un objet fractal, le nombre de boîtes est une loi puissance de la taille des boîtes  $N(\delta) \sim \delta^n$ , avec  $\delta$  la taille des boîtes. L'exposant de la loi puissance est alors égal à l'opposé de la dimension fractale de l'objet ( $n = -D_f$ ).

#### IV.1.3.3.3. Concept de surfaces fractales : notion d'auto-affinité

Dans le domaine de la métallurgie et en sciences de la terre, il a été montré que la topographie de surface de fractures présentait des propriétés d'invariance d'échelle (par exemple Brown et Scholz [1985]). Cependant, la description auto-similaire de ces objets, qui considère toutes les directions de l'espace comme équivalentes, n'est pas tout à fait adaptée dans le cas des topographies de surface. Pour que l'objet conserve la même allure, on voit en effet qu'il faut modifier son rapport d'aspect suivant la direction verticale si l'on diminue la taille de la fenêtre d'observation (Figure IV.11). C'est le concept d'auto-affinité.

Les fractales auto-affines diffèrent des fractales auto-similaires dans la mesure où le coefficient de transformation peut varier suivant les directions de l'espace. Une surface est auto-affine si elle est statistiquement invariante par l'affinité :

$$\begin{cases} x \rightarrow \beta x \\ y \rightarrow \alpha y \\ z \rightarrow \alpha z \end{cases} \quad f(y, z) \rightarrow \beta f(\alpha y, \alpha z) \quad (\text{Éq. IV.16})$$

La propriété de groupe implique que  $\beta$  soit une fonction homogène de  $\alpha$  (une fonction homogène étant définie par :  $f(\alpha y, \alpha z) = \alpha f(y, z)$ ). L'indice d'homogénéité,  $H$ , qui doit être tel que :  $\beta = \alpha^H$ , est appelé exposant de Hurst, ou encore exposant de rugosité (Feder [1988]).



$$\begin{cases} x \rightarrow \alpha^H x \\ y \rightarrow \alpha y \\ z \rightarrow \alpha z \end{cases} \quad f(y, z) \rightarrow \alpha^H f(\alpha y, \alpha z) \quad (\text{Éq. IV.17})$$

Lorsque  $H$  est égal à 1, l'auto-similarité apparaît donc comme un cas particulier de l'auto-affinité.

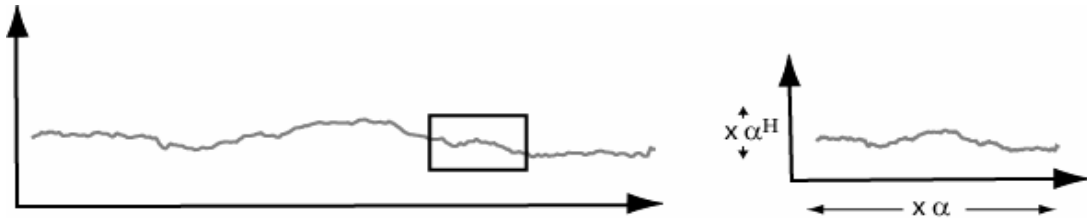


Figure IV.11. Exemple d'un profil de surface ayant des propriétés d'objet fractal auto-affine ; le coefficient multiplicatif horizontal ( $\alpha$ ) est différent de celui vertical ( $\alpha^H$ ).

#### IV.1.3.3.4. Rugosité d'une surface, exposant de Hurst

La valeur de l'exposant de Hurst peut être reliée à la rugosité d'une surface. En d'autres termes, des profils qui ont différentes valeurs de  $H$  ont des degrés de rugosité différente. Quand  $H$  varie de 0 à 1, les profils ou bien les surfaces apparaissent de plus en plus lisses (Figure IV.12a). Une valeur de  $H$  égale à 0 correspond à du bruit blanc, alors qu'une valeur égale à 1 traduit un comportement euclidien. Ceci dit, la rugosité ne dépend pas seulement de l'exposant de Hurst, et d'autres paramètres doivent être pris en considération, comme le seuil de coupure  $\lambda_{\text{Cut}}$  (Malinverno [1991]), le coefficient d'interception de l'ordonnée ou encore l'écart-type des hauteurs de profils (Shirono et Kulatilake [1997]) (Figure IV.12b).

Le seuil de coupure  $\lambda_{\text{Cut}}$  est défini comme étant la valeur pour laquelle la longueur d'un profil est égale à son amplitude verticale  $\lambda_{\text{Cut}} = A(\lambda_{\text{Cut}}^H)$ . Quand la longueur du profil auto-affine est plus beaucoup grande que le seuil de coupure, les irrégularités du profil tendent à disparaître. Le profil ressemble éventuellement à une ligne droite et sa dimension fractale tend vers 1 (vers 2 pour une surface). Il s'agit de la dimension fractale globale. L'exposant de Hurst renseigne sur la dimension locale. Cette distinction doit rester dans nos mémoires quand on mesure la dimension fractale d'un objet auto-affine.

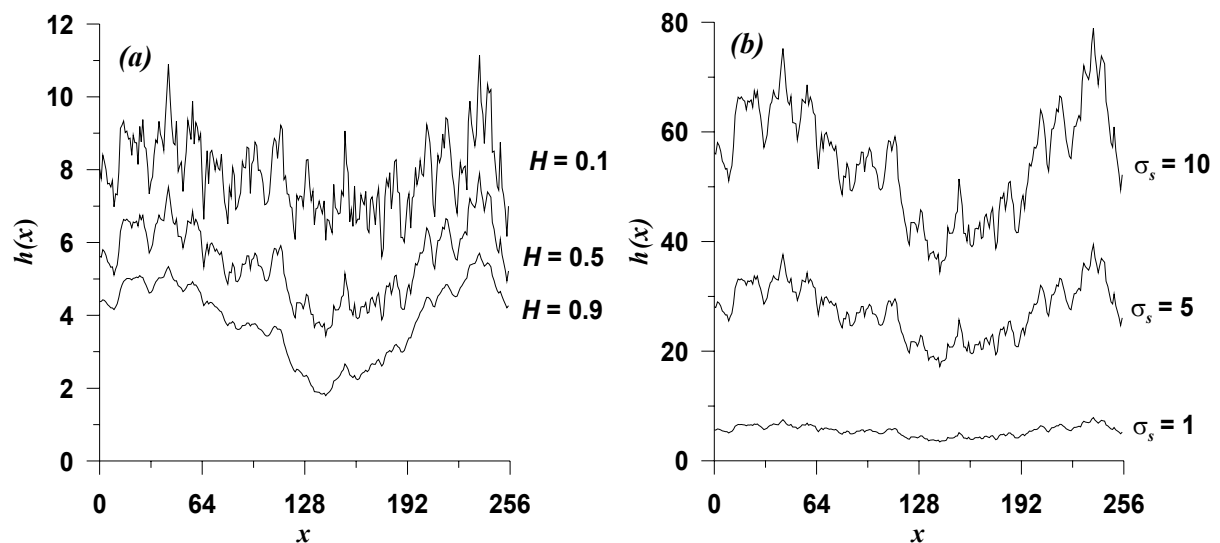


Figure IV.12. (a) Allure de profils topographiques ayant différentes valeurs de l'exposant de Hurst ( $H = 0,1, 0,5$  et  $0,9$ ) et (b) allure de profils générés avec la même valeur de l'exposant de Hurst ( $H=0,5$ ), mais avec des valeurs d'écart-type de hauteurs différentes ( $\sigma_s = 1, 5$  et  $10$ ). Les profils ont été générés à l'aide du logiciel Synfrac® (Glover et al. [1998b]).

#### IV.1.3.3.5. Analyse de l'auto-affinité d'une surface de fracture

La méthode utilisée pour caractériser les surfaces de nos fractures a été choisie en fonction du type et des caractéristiques des données auxquelles nous avons accès. Pour la plupart des fractures, nous disposons d'un enregistrement des topographies de surface sur une grille régulière d'environ  $2000 \times 2000$  points. Les analyses sur les différents profils topographiques 1D sont les plus faciles à mettre en œuvre, et en moyennant les résultats sur les différents profils on améliore la précision de l'estimation. Le calcul dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe d'écoulement permet de mettre en évidence d'éventuelles anisotropies de la surface. Pour les surfaces qu'il est difficile d'extraire à partir de l'imagerie, comme par exemple les surfaces présentant de nombreux recouvrements, la méthode du comptage de boîtes a été appliquée à l'ensemble de la morphologie 3D de la fracture.

#### Méthodes de mesure de l'exposant de Hurst

De nombreuses méthodes ont été décrites pour calculer la valeur de l'exposant de Hurst, comme l'analyse du variogramme, la méthode de comptage de boîtes, les méthodes de fenêtres de largeur variable, la méthode du retour de première probabilité ou de probabilité quelconque, la méthode du spectre de loi puissance (Schmittbuhl *et al.* [1995]) ou encore la méthode du coefficient d'ondelette moyennée (Jones *et al.* [1996], Simonsen *et al.* [1998]). Les différentes méthodes décrites ne donnent pas forcément les mêmes résultats, car certaines sont sensibles à des paramètres spécifiques comme les effets de tailles finies, le nombre de points échantillonnés, la résolution de l'échantillonnage, ou encore l'orientation des profils. Schmittbuhl *et al.* [1995] et Develi et Babadagli [1998] se sont intéressés à la comparaison de résultats obtenus à partir des différentes méthodes et à l'identification des artefacts qui peuvent en résulter.

Nous avons également comparé les résultats des calculs de l'exposant de Hurst, effectués par différentes méthodes, à partir de profils synthétiques de dimension fractale donnée. Les surfaces ont été générées à l'aide du logiciel Synfrac® (Glover *et al.* [1998b]). Les résultats montrent que l'exposant de Hurst et la dimension fractale de la surface sont dépendantes de la méthode utilisée, ce qui peut conduire à une surestimation ou à une sous-estimation de  $H$  (Tableau II.1). Les résultats sont présentés pour la méthode du spectre puissance (PSD), la méthode du retour de probabilité (MRP), la méthode de calcul du moment d'ordre deux  $m_2$  ( $\sigma^2$ ) sur des fenêtres de largeur variable (VBM( $\sigma^2$ )), et la méthode de calcul du moment d'ordre infini  $m_\infty$  ( $h_{max}-h_{min}$ ) sur des fenêtres de largeur variable (VBM( $h_{max}-h_{min}$ )) (voir par exemple Schmittbuhl *et al.* [1995] pour les formules non détaillées ci-après).

Les meilleurs résultats ont été obtenus par le calcul du spectre puissance, qui a été retenu par la suite pour nos calculs. Il est à noter qu'il n'est pas étonnant que cette méthode donne les valeurs de  $H$  attendues, puisque les surfaces testées ont été générées par une méthode spectrale. Cependant, le choix de la méthode du spectre puissance s'est fait aussi suivant d'autres critères, comme la faible sensibilité de l'orientation spatiale des profils sur le résultat.

Dimension fractale	Hurst	PSD	MRP	VBM ( $h_{max}-h_{min}$ )	VBM ( $\sigma^2$ )
2,1	0,9	=	-	~	~
2,5	0,5	=	~	+	-
2,9	0,1	=	+	++	++

Tableau IV.1. Évaluation de l'exposant de Hurst à partir de différentes méthodes de calcul. Symboles : = valeur égale ; ~ valeur à peu près égale ; - sous estimation ; + surestimation ; ++ importante surestimation.

### Méthode du comptage de boîtes (Box counting)

La méthode du comptage de boîtes est très utilisée pour déterminer la dimension fractale d'objets auto-similaires, mais peut aussi s'appliquer à l'étude d'objets auto-affines (Schmittbuhl *et al.* [1995]). Dans le cas d'objets auto-similaires, les boîtes ont une forme carrée ou cubique, suivant que l'on se trouve dans un espace 2D ou 3D. La méthode consiste à compter le nombre de boîtes  $N(\delta)$  de taille de côté  $\delta$  qui interceptent un objet parmi le nombre de boîtes que l'on peut disposer côte à côte dans l'espace. Si l'objet a des propriétés fractales, alors on obtient la relation suivante :  $N(\delta) \sim 1/\delta^{2-H}$ .

Dans le cas d'objets auto-affines, le rapport de forme des boîtes doit être proportionnel au rapport de forme de l'objet. A ce moment on utilise des boîtes d'aspect rectangle ou parallélépipédique de longueur  $\delta$  et de hauteur  $\lambda\delta$ . Le choix de la valeur de  $\lambda$  est déterminant pour le calcul. Car si l'on utilise des boîtes d'aspect trop grand, le profil va être vu comme une ligne de dimension fractale égale à 1. Il faut donc choisir des boîtes de rapport d'aspect suffisamment petit. Cette méthode peut s'appliquer sur les surfaces mais aussi sur la morphologie totale de la fracture.

### Calcul du spectre de puissance 1D et 2D

Une des approches la plus couramment employée pour décrire une série spatiale est de calculer la transformée de Fourier de cette série. Le principe de l'analyse spectrale repose sur la décomposition d'une fonction en une somme de fonctions périodiques de fréquence et d'amplitude variables. Un profil de topographie de surface en 1D de longueur  $L$  et échantillonné suivant  $N$  points (avec  $N=2^n$ ) peut être décrit à la fois dans le domaine physique par la fonction  $H(x)$ , et dans le domaine fréquentiel en terme de spectre par la fonction  $H_f$ , où  $f$  est la fréquence.  $H_f$  est en général un nombre complexe qui indique à la fois l'amplitude et la phase du signal, obtenu par le calcul de la transformée de Fourier discrète (DFT) de  $h(x)$  sur  $0 < x < L$ , soit :

$$H_f = \mathcal{F}_x \left[ \left\{ h(x) \right\}_{x=0}^{N-1} \right] (f) \quad (\text{Éq. IV.18})$$

ou bien sous une forme discrète :

$$H_f = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} h(x) e^{-2\pi i f x / N} \quad f = 0, \dots, N-1 \quad (\text{Éq. IV.19})$$

avec :  $i = \sqrt{-1}$ . La relation complémentaire qui relie la fonction  $H(x)$  à  $H_f$  est la transformée de Fourier inverse :

$$h(x) = \mathcal{F}_x^{-1} \left[ \left\{ H_f \right\}_{x=0}^{N-1} \right] (x) \quad (\text{Éq. IV.20})$$

Dans le domaine spatial, un profil qui présente un seul signal périodique est représenté dans le domaine fréquentiel par un pic unique à la fréquence du signal. Un profil qui est caractérisé par plusieurs composantes présente des pics aux différentes fréquences considérées. La quantité  $|H_f|^2 df$  est définie comme la contribution à l'énergie totale de  $H(x)$  à partir de ces composantes de fréquence comprises entre  $f$  et  $f + df$ . Le spectre puissance (PSD, pour *power spectrum density*) de  $H(x)$  est défini comme :

$$\text{PSD}(f) = \frac{1}{N^2} |H_f|^2 \quad (\text{Éq. IV.21})$$

Si un profil possède des propriétés auto-affines, alors le spectre puissance du profil est relié à la fréquence suivant une loi puissance, soit :  $\text{PSD}(f) \sim f^{-\beta}$ , avec  $\beta$  la pente du spectre puissance dans

un diagramme logarithmique (Figure IV.13). Il est ensuite possible de relier la valeur de  $\beta$  à la valeur de l'exposant de Hurst ou à la dimension fractale, par :  $\beta = 1 + 2H = 2D_f - 5$ .

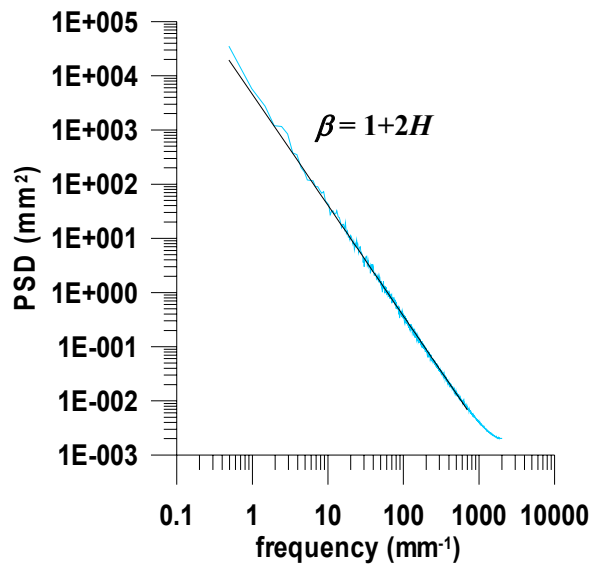


Figure IV.13. Spectre puissance moyenné pour différents profils d'une surface de fracture ayant des propriétés auto-affines.

Le spectre puissance décrit la corrélation spatiale des hauteurs d'un profil (ou d'une surface), dans laquelle réside la nature fractale d'une surface. C'est la méthode la plus généralement utilisée car elle est la moins sensible aux effets de taille finie, et la valeur de l'exposant de rugosité est indépendante de l'orientation des profils par rapport à leur plan moyen (Schmittbuhl *et al.* [1995]). Elle permet d'estimer l'exposant de rugosité avec une bonne précision lorsque les données sont peu bruitées.

Il est également possible de calculer le spectre de puissance pour une surface 2D. La transformée de Fourier en 2D  $H_f(x,y)$  d'une surface  $h(x,y)$  sur les intervalles  $0 < x < L_x$  et  $0 < y < L_y$  est donnée par :

$$H_f(n_x, n_y) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{x=0}^1 \sum_{y=0}^1 h(x, y) e^{-2\pi i (2n_x x + 2n_y y)} \quad (\text{Éq. IV.22})$$

où  $n_x$  et  $n_y$  sont les composantes suivant  $x$  et  $y$  du vecteur d'onde dans l'espace de Fourier. Après la transformation, le spectre puissance est calculé par :

$$\text{PSD} = \|H_f(n_x, n_y)\|^2 = H_f(n_x, n_y)_R^2 + H_f(n_x, n_y)_I^2 \quad (\text{Éq. IV.23})$$

avec  $R$  la partie réelle, et  $I$  la partie imaginaire de  $H_f(n_x, n_y)$ . A ce moment, si une surface possède des propriétés auto-affines, il est possible de relier la valeur de pente du spectre puissance  $\beta$  à la valeur de l'exposant de Hurst et à la dimension fractale par :  $\beta = 2 - 2H = 2D_f - 8$ .

Le spectre de puissance a été calculé dans notre étude pour les différents profils de la fracture à partir d'une transformée de Fourier rapide 1D (FFT-1D), dans le sens parallèle ou perpendiculaire à l'écoulement. En pratique, le spectre puissance a été moyenné sur les différents profils 1D. Le spectre de puissance a également été calculé pour les surfaces de distribution  $h(y,z)$  à l'aide d'une FFT en deux dimensions (FFT-2D).

#### IV.1.3.3.6. Modèles de rugosité de surfaces et d'ouverture dans une fracture

Afin d'étudier dans quelle mesure le comportement hydraulique, mécanique, électrique et thermal d'une fracture est affecté par sa géométrie, il est nécessaire de pouvoir reproduire synthétiquement des

fractures représentatives de celles rencontrées dans le milieu naturel. Sur celles-ci, il va être possible de faire varier indépendamment chacun des différents paramètres les caractérisant, afin d'évaluer l'effet propre de chaque paramètre sur le comportement global de la fracture. A partir de méthodes spectrales (Saupe [1988]), les modèles de génération de fractures de géométrie fractale constituent une approche courante de l'étude de la géométrie des surfaces (Kumar et Bodvarsson [1990], Brown [1995], Glover *et al.* [1998a], Glover *et al.* [1998b]).

Avant de pouvoir générer synthétiquement des fractures, il faut pouvoir extraire les différents paramètres permettant de les décrire. Une fracture rugueuse est composée de deux surfaces dont l'ouverture résiduelle dépend des caractéristiques de chacune des surfaces et de leur positionnement l'une face à l'autre. Par exemple, si l'on considère deux surfaces de topographie parfaitement identique mises en regard l'une de l'autre, alors la valeur de l'ouverture sera la même en tous points. En revanche, si l'on décale ces surfaces, la distribution des ouvertures n'est plus homogène. Brown [1995] préconise l'utilisation de trois paramètres importants pour caractériser une fracture rugueuse : la valeur de l'exposant de Hurst, la constante de proportionnalité du spectre puissance (c'est-à-dire l'ordonnée à l'origine du spectre de puissance dans un diagramme logarithmique) et la longueur de décorrélation des surfaces. De ce dernier paramètre va découler la distribution des ouvertures. Brown *et al.* [1986] ont montré que la distribution d'ouverture résultante pour deux surfaces placées en regard présentait un spectre puissance caractéristique d'un comportement fractal aux faibles longueurs d'onde (hautes fréquences), alors qu'aux grandes longueurs d'onde (basses fréquences), le spectre puissance devenait plat (soit une pente  $\beta = 0$ ). Cette dernière propriété résulte du fait que les surfaces sont très bien corrélées entre elles à grande échelle, et de ce fait la distribution résultante d'ouverture n'a pas un comportement fractal. La transition entre ces deux comportements permet de définir, sur le spectre puissance, la longueur de décorrélation des surfaces (*mismatch length*),  $\lambda_{DC}$  en deçà de laquelle le spectre puissance est constant. Dans une fracture soumise à du cisaillement,  $\lambda_{DC}$  augmente d'autant plus que le décalage entre les surfaces est grand. Wang *et al.* [1988] ont établi une relation mathématique entre le spectre puissance de l'ouverture et le décalage ( $r$ ) entre les deux surfaces fractales identiques composant la fracture.

L'hypothèse suivant laquelle les surfaces sont parfaitement corrélées à grande échelle (le coefficient de corrélation,  $C$ , étant de ce fait égal à 1) et parfaitement indépendantes à petite échelle ( $C = 0$ ) a été intégrée par Brown [1995] dans son modèle de génération de surfaces ; dans ce modèle, la transition entre surfaces totalement corrélées et totalement décorréelées est franche, et s'effectue à la valeur de  $\lambda_{DC}$ . En réalité, cet auteur a observé pour des fractures naturelles que la transition entre surfaces corrélées et décorréelées n'était pas si franche. Aux fréquences élevées, les surfaces sont décorréelées, et le rapport du spectre puissance d'ouverture sur le spectre puissance de surface tend vers 2. Ce rapport diminue progressivement vers les grandes longueurs d'onde, jusqu'à des valeurs inférieures à l'unité.

Il est donc possible de définir deux valeurs de  $\lambda_{DC}$ ,  $\lambda_{DC}^1$  et  $\lambda_{DC}^2$ , entre lesquelles se fait la transition ; ces valeurs correspondent à des rapports du spectre d'ouverture sur le spectre de surface égaux à 1 et 2, respectivement. De plus, même si Glover et ses co-auteurs (Glover *et al.* [1998a], Synfrac [2001]) pensent qu'à petite échelle les surfaces sont soit totalement décorréelées ( $C = 0$ ), soit partiellement décorréelées ( $C > 0$ ), elles ne sont pas pour autant parfaitement corrélées à grande échelle (c'est-à-dire que  $C < 1$ ). De plus, ces auteurs estiment que la transition progressive entre surfaces corrélées et décorréelées ne peut être négligée, et introduisent la prise en compte de ces phénomènes dans leur modèle de génération de surface. La Figure IV.14 illustre ces différents modèles de corrélation.

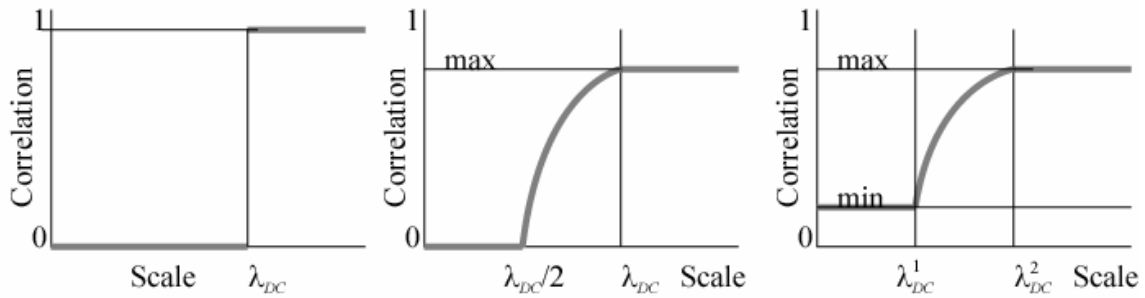


Figure IV.14. Modèles de corrélation des surfaces auto-affines d'une fracture. (a) Modèle de Brown [1995], (b) et (c) Modèles de Glover et AUPG, d'après notice Synfrac [2001].

#### IV.1.3.4. Conclusion sur les méthodes d'analyse

Il faut retenir de cette étude que, pour la plupart des méthodes qui permettent de calculer les paramètres de rugosité, les résultats obtenus sont étroitement liés à la qualité des données de départ, c'est-à-dire au nombre de points échantillonnés, au pas d'échantillonnage horizontal et vertical, à l'orientation spatiale des surfaces ou/et des profils, ainsi qu'au bruit associé à la mesure. Pour calculer les paramètres de rugosité, le plan moyen des surfaces doit être replacé dans un plan de référence horizontal. Certains auteurs, comme Méheust [2002] qui dispose de données de profilométrie sur une surface, vont jusqu'à linéariser chacun des profils 1D composant la surface avant de calculer le spectre puissance. Dans notre étude, ce sont les profils issus de la surface remise dans le plan de référence horizontal qui ont été utilisés.

L'avantage présenté par la microtomographie est qu'elle permet de fournir des cartographies de surface ou d'ouverture d'environ  $2000 \times 2000$  points échantillonnés sur une maille régulière.

La plus grosse incertitude sur la mesure des paramètres caractérisant la topographie des surfaces concerne les fractures qui présentent des recouvrements de surface. Dans ce cas se pose le problème de la représentativité des surfaces extraites (dans la section III.4.3) par rapport à la morphologie réelle de la fracture. Cependant, il n'existe pas d'outils adaptés pour caractériser ce type de morphologie de surfaces.

## IV.2. Application : Comparaison de l'évolution morphologique, en cours de dissolution, de deux fractures de minéralogie différente

### IV.2.1. Résumé du contenu de l'article

Les résultats de cette étude sont présentés sous la forme d'une communication publiée en 2003 dans la revue *Geophysical Research Letters*. Cet article figure en ANNEXE 4. Nous allons résumer son contenu et le compléter par quelques analyses.

Cette étude soulève le problème de la variabilité des systèmes naturels, qui sera abordée en détails au Chapitre VIII. Ainsi, nous nous contenterons seulement de décrire l'évolution, en cours de dissolution, des surfaces de deux échantillons fracturés issus de deux roches de composition minéralogique différente. L'échantillon S1 est un calcaire relativement dépourvu d'impuretés (~100% calcite) et le second échantillon S2 est un calcaire dolomitique faiblement argileux, composé de 85% de calcite, 10% de dolomite et 5% d'argiles.

On dispose pour chacun des échantillons de quatre images de la fracture, une avant l'expérience (init), et trois prises à la fin de chaque étape de percolation réactive (p1 à p3). Les observations de l'évolution de la morphologie des surfaces au cours du temps, présentées dans la section 3 de l'article, sont très différentes entre les deux échantillons.

Pour l'échantillon S1, la dissolution des surfaces est relativement homogène, et s'apparente à une érosion chimique où les deux épontes s'écarteraient par simple translation. L'exposant de rugosité, calculé à partir du spectre puissance, ne varie pas au cours du temps ( $H = 0,5$ ), tout comme l'indice de rugosité ( $\mathfrak{R}_s = 0,61$ ) ou encore la tortuosité ( $\tau = 1,11$ ). L'écart-type de la distribution d'ouverture  $\sigma_a$  varie peu (de 8,1 à 9,2  $\mu\text{m}$ ). La valeur surface spécifique  $S_s$  reste également constante durant l'expérience (environ égale à 1,5, cf. la Figure 2 de l'article). La distribution des ouvertures de la fracture conserve la même allure (Figure IV.15a), même si l'écart type de distribution augmente légèrement :  $\sigma_a$  passe de 8,1 à 9,2  $\mu\text{m}$  tandis que  $a_m$  varie de 50,6 à 112,7  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de l'écart type résulte du fait que la dissolution au sein de l'échantillon n'est pas tout à fait homogène ; en effet, l'échantillon se dissout un peu plus à proximité de la zone d'entrée (effets du déséquilibre chimique, cf. la Figure 3 de l'article) et un peu moins sur les bords à proximité de la colle (effets de bord liés à la baisse de vitesse de fluide aux limites). Néanmoins, les variogrammes de la fracture aux différentes étapes de dissolution sont très similaires (Figure IV.16a).

Pour l'échantillon S2, la dissolution apparaît au contraire beaucoup plus complexe et hétérogène. L'allure de la distribution de l'ouverture (Figure IV.15b) reste la même entre les stades init et p1, alors que l'ouverture varie peu ( $a_m$  passe de 14,4 à 18,0  $\mu\text{m}$ ). Puis, lorsque la dissolution devient significative, on voit que la distribution des ouvertures s'étale largement. Durant l'expérience, l'écart type de distribution  $\sigma_a$  augmente significativement de 4,9 à 22,5  $\mu\text{m}$  (tandis que  $a_m$  varie de 14,4 à 41,4  $\mu\text{m}$ ). Au niveau des variogrammes, on voit également que le seuil est plus élevé (Figure IV.16b). Au niveau des épontes, la surface spécifique augmente fortement ( $S_s$  varie de 1,5 à 5), traduisant l'hétérogénéité de la dissolution. L'indice de rugosité  $\mathfrak{R}_s$ , qui reste quasi constant durant la première étape expérimentale, augmente ensuite de 0,70 à 2,41. De la même façon, la tortuosité  $\tau$  ne change pas pendant le premier stade d'expérience, puis augmente de 1,15 à 1,86. La valeur moyenne de l'exposant de Hurst pour les surfaces (de taille  $512 \times 512$  pixels), calculée à partir de la méthode du spectre puissance, varie de 0,5 à 0,35. Il est intéressant de noter que pour cet échantillon, deux familles de profils existent. En effet, si on reporte la valeur de  $H$  pour chaque profil transverse dans l'échantillon, on observe que, initialement, cette valeur est proche de 0,6 pour les profils situés dans la partie supérieure l'échantillon alors qu'elle est proche de 0,4 pour les profils situés dans sa partie inférieure (Figure IV.17). Cette différence peut être reliée à la morphologie obtenue lors de la fracturation de l'échantillon. Au cours de la dissolution, c'est la tendance inverse qui est observée : les valeurs de  $H$  les plus élevées deviennent les plus faibles, comme si la destructuration était plus forte pour les profils initialement les plus persistants. Cette inversion de tendance peut être reliée à l'augmentation du signal haute fréquence sur les profils, en raison de la dissolution hétérogène des surfaces ; on voit en effet sur la Figure IV.17 que, si les motifs de surface persistent à grande échelle, ils sont beaucoup plus perturbés à petite échelle. En parallèle, des mesures de l'exposant de Hurst ont été réalisées par la méthode du comptage de boîte sur la fracture 3D, dans sa partie supérieure et inférieure. Les valeurs de  $H$  initialement sont très proches : 0,74 (partie supérieure) et 0,72 (partie inférieure) ; elles diffèrent des valeurs obtenues par la méthode du spectre puissance, mais la différence peut s'expliquer par la méthode employée (voir section IV.1.3.4). En revanche, comme pour la méthode du spectre puissance, ces valeurs diminuent considérablement en cours de dissolution, de façon plus importante dans la partie supérieure (0,35) que dans la partie inférieure (0,44) de la fracture.

Il faut néanmoins être prudent sur la valeur absolue des paramètres précédemment calculés, car la méthode de simplification de surfaces liée à la présence de recouvrements introduit un biais dans l'estimation de la position des surfaces  $h^+$  et  $h^-$ . Néanmoins il est certain que la variation de ces paramètres au cours de l'expérience traduit réellement une augmentation de l'hétérogénéité de dissolution des surfaces à petite échelle.

Les observations de la surface des échantillons au MEB après expérience permettent de caractériser l'hétérogénéité de la dissolution pour l'échantillon S2 (Figure IV.18 et Figure IV.19). Elle résulte de la différence de cinétique de dissolution entre les minéraux composant la roche. Alors que la calcite se dissout, la dolomite et les argiles restent à la surface de la fracture, et il se forme alors des puits de corrosion, qui sont à l'origine des recouvrements de surface observés en XCMT.

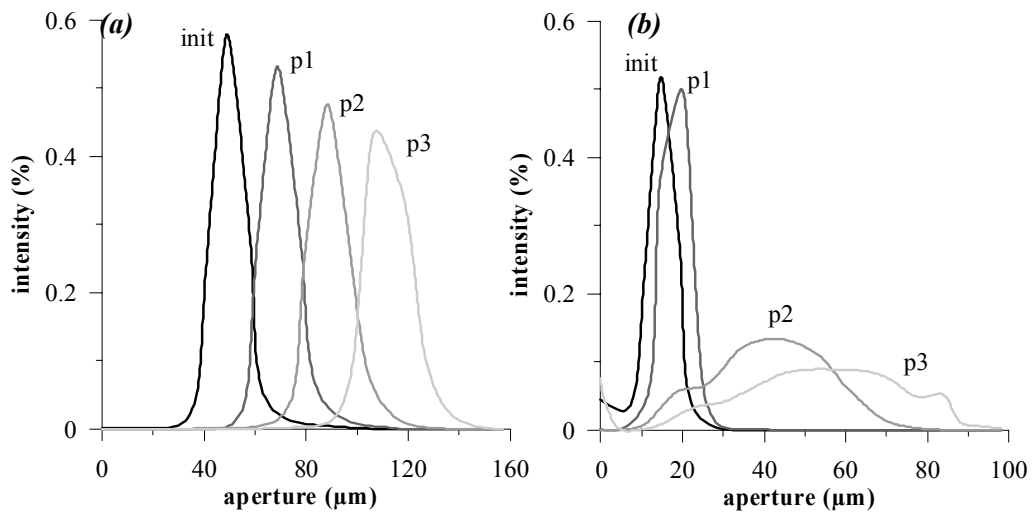


Figure IV.15. Histogrammes de l'ouverture de la fracture aux différentes étapes de percolation. (a) Échantillon S1 et (b) échantillon S2.

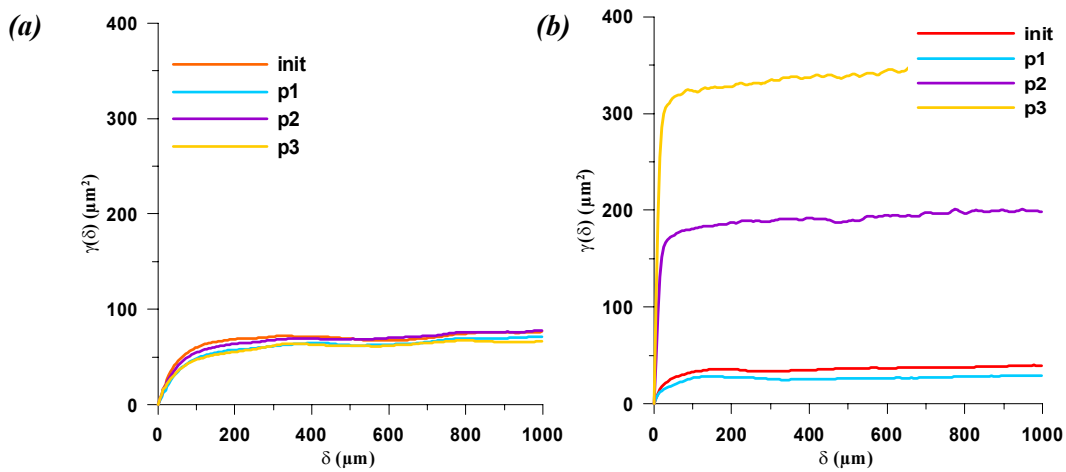


Figure IV.16. Variogrammes de l'ouverture aux différentes étapes de percolation. (a) Échantillon S1 et (b) échantillon S2.



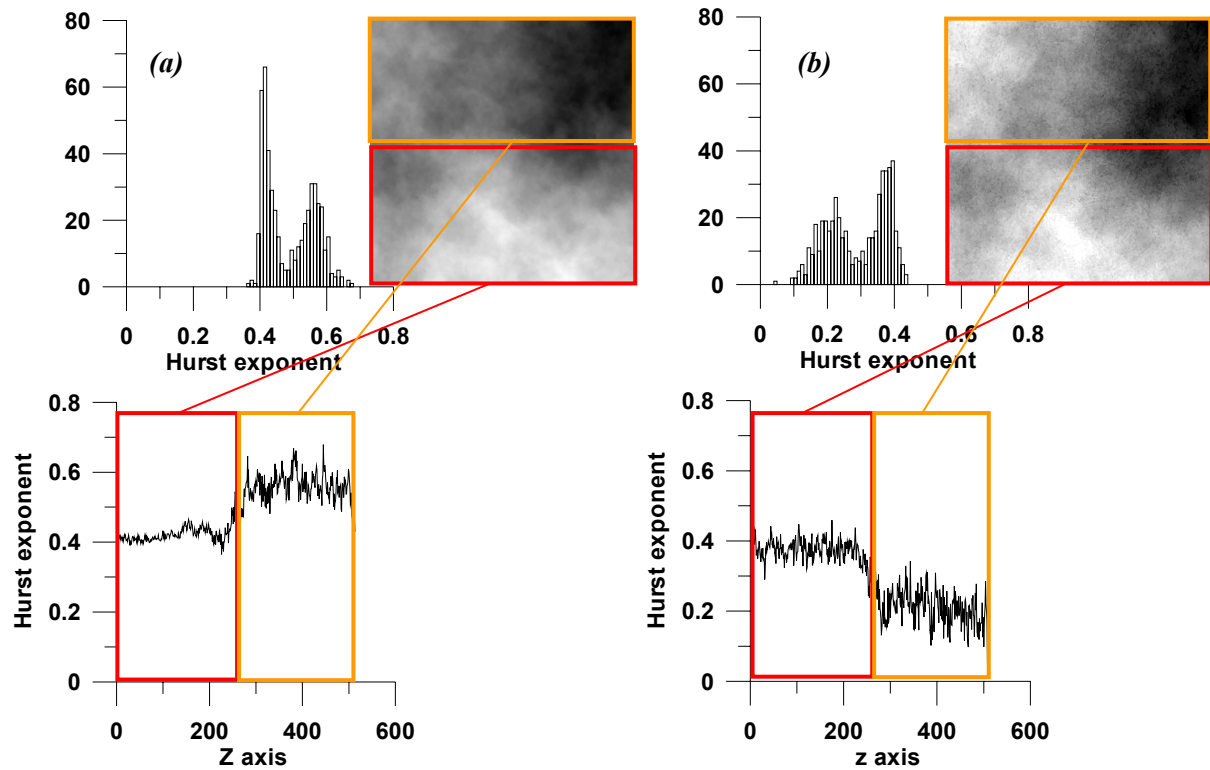


Figure IV.17. Histogramme de distribution (haut) et distribution suivant l'axe d'écoulement (bas) de la valeur de l'exposant de Hurst pour chaque profil de surface de l'échantillon S2, (a) initialement et (b) après expérience. Une des deux surfaces considérée ( $512 \times 512$  pixels) est présentée en niveaux de gris.

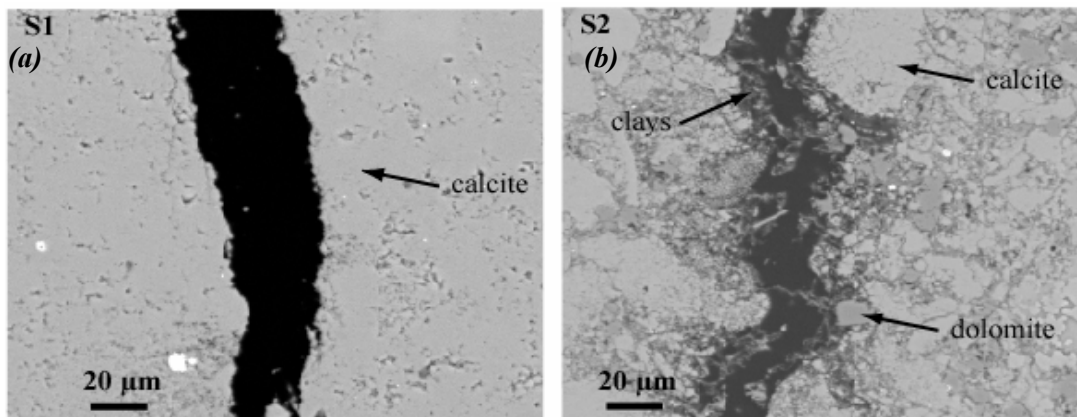


Figure IV.18. Observation MEB en mode BSE d'une coupe de la fracture réalisée à la fin de l'expérience sur (a) l'échantillon S1, et (b) l'échantillon S2. On remarque pour S2 la présence de dolomite et d'argiles résiduelles dans la fracture, à l'origine de l'hétérogénéité de la topographie de surface.

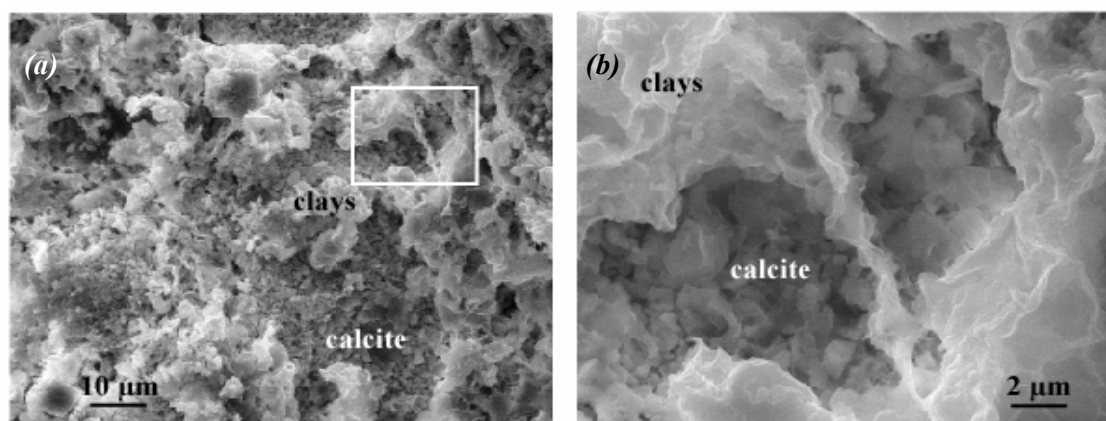


Figure IV.19. (a) Observation MEB en mode SE de la topologie de surface de l'échantillon S2 à la fin de l'expérience, et (b) détail. On remarque à la surface la présence de puits de corrosion, liés à la dissolution des grains de calcite alors que les éléments les moins solubles restent en relief.

En conclusion de cette étude, on remarque que l'évolution morphologique d'une fracture peut être très différente suivant la nature minéralogique de la roche, alors que les conditions expérimentales sont identiques.

Même si les mesures de perméabilité n'ont pas été effectuées, on peut prévoir que l'augmentation de la rugosité de surface va avoir un impact sur les écoulements au sein d'une fracture formée dans une roche contenant plusieurs minéraux possédant des cinétiques de dissolution différentes.

#### IV.2.2. Publication n°1 (insérée en ANNEXE 4)

##### **X-ray tomography characterisation of fracture surfaces during dissolution**

Philippe GOUZE, Catherine NOIRIEL, Céline BRUDERER, Didier LOGGIA et Richard LEPROVOST

Article publié dans *Geophysical Research Letters* vol. 30, n°5, 1267, doi:10.1029/2002GL016755

-----

##### **Résumé**

La géométrie de épontes de fractures est étudiée par microtomographie à rayons X, alors que l'ouverture augmente en réponse à la percolation d'eau enrichie en CO<sub>2</sub>. Des expériences de dissolution ont été entreprises sur deux échantillons : un calcaire micritique pur et un calcaire dont la composition est plus représentative des carbonates marins (85 % de calcite). Les images de la fracture permettent de mesurer les propriétés des surfaces avec une résolution de 4,91 µm sur quatre échelles de longueur. Les surfaces sont initialement auto-affines avec une dimension fractale de  $2,5 \pm 0,1$ . La dissolution du calcaire pur peut s'assimiler à un processus d'érosion chimique des épontes : la dimension fractale et la surface spécifique (égale à 1,5 fois la surface plane) ne varient pas. Au contraire, pour l'échantillon contenant 85% de calcite, les surfaces évoluent rapidement vers des surfaces « non topographiques » qui présentent des recouvrements, à cause de la dissolution préférentielle de la calcite. Dans ce cas, la définition de l'ouverture effective doit être revisitée. De telles structures peuvent seulement être évaluées par des observations 3D. Alors que la dissolution

progresse, la surface spécifique augmente fortement (plus de 5 fois la surface plane) et probablement plus rapidement que la surface réactive.

### **IV.3. Conclusion**

La compréhension des écoulements passe par une prise en compte de la morphologie des épontes ainsi que de l'espace des vides de la fracture. La description de la géométrie des vides et des surfaces d'une fracture peut se faire en utilisant des outils statistiques, géostatistiques ou fractals.

L'outil statistique permet de décrire la forme et l'amplitude de la topographie de l'ouverture ou des surfaces de la fracture. Cependant, il ne donne pas d'informations sur les relations spatiales qu'ont les données entre elles. D'autres techniques, qui passent par l'utilisation d'outils issus de la géostatistique ou de la théorie fractale, permettent de mesurer les relations entre les différents points composant la topographie. L'avantage des méthodes géostatistique et fractale est qu'elles peuvent offrir la possibilité, après avoir déterminé les différents paramètres caractérisant la fracture, de générer des surfaces synthétiques ayant des propriétés bien définies.

On notera que la géométrie initiale d'une fracture est influencée par la nature minéralogique de la roche. Même si les relations fracturation-géométrie de fracture ne rentrent pas de le cadre de cette étude, on s'est aperçu que les calcaires micritiques relativement purs ont tendance à former des fractures aux épontes relativement planes alors que les roches plus argileuses donnent naissance à des fractures aux surfaces plus rugueuses.

Les différentes méthodes ont ensuite été appliquées à l'étude morphologique de deux surfaces en cours de dissolution, montrant que la géométrie des épontes et de l'ouverture peut évoluer de façon très différente suivant la nature minéralogique de la roche.





## Chapitre V. Caractérisation des écoulements dans une fracture

---

### INTRODUCTION

Les propriétés d'écoulement dans les fractures dépendent étroitement de leur agencement spatial (densité, orientation, extension, ouverture...) et de la géométrie de chaque fracture (distribution d'ouverture, rugosité de surface, tortuosité, points de contact des épontes). Après avoir caractérisé la géométrie d'une fracture, nous décrivons dans ce chapitre les différentes équations qui régissent l'écoulement d'un fluide incompressible dans une fracture rugueuse.

Il est possible sous certaines conditions de simplifier les équations de Navier-Stokes qui décrivent l'écoulement à l'échelle microscopique. Lorsque la fracture est relativement lisse, en d'autres termes que l'ouverture est grande par rapport à la rugosité, alors il est possible d'approximer l'écoulement comme un écoulement entre deux plaques parallèles (modèle de Poiseuille plan). Il s'agit de la "loi cubique", qui est une solution exacte des équations de Navier-Stokes pour un écoulement entre plaques lisses et parallèles. Lorsque la rugosité devient grande, alors ses effets sur l'écoulement ne peuvent plus être négligés. Les modèles d'écoulement en 2D basés sur la théorie de lubrification de Reynolds (loi cubique locale) peuvent s'appliquer, à condition que localement les variations d'ouverture se fassent de façon graduelle dans l'espace. Si la rugosité devient trop importante, seuls les modèles 3D basés sur les équations de Navier-Stokes sont à même de décrire l'écoulement.

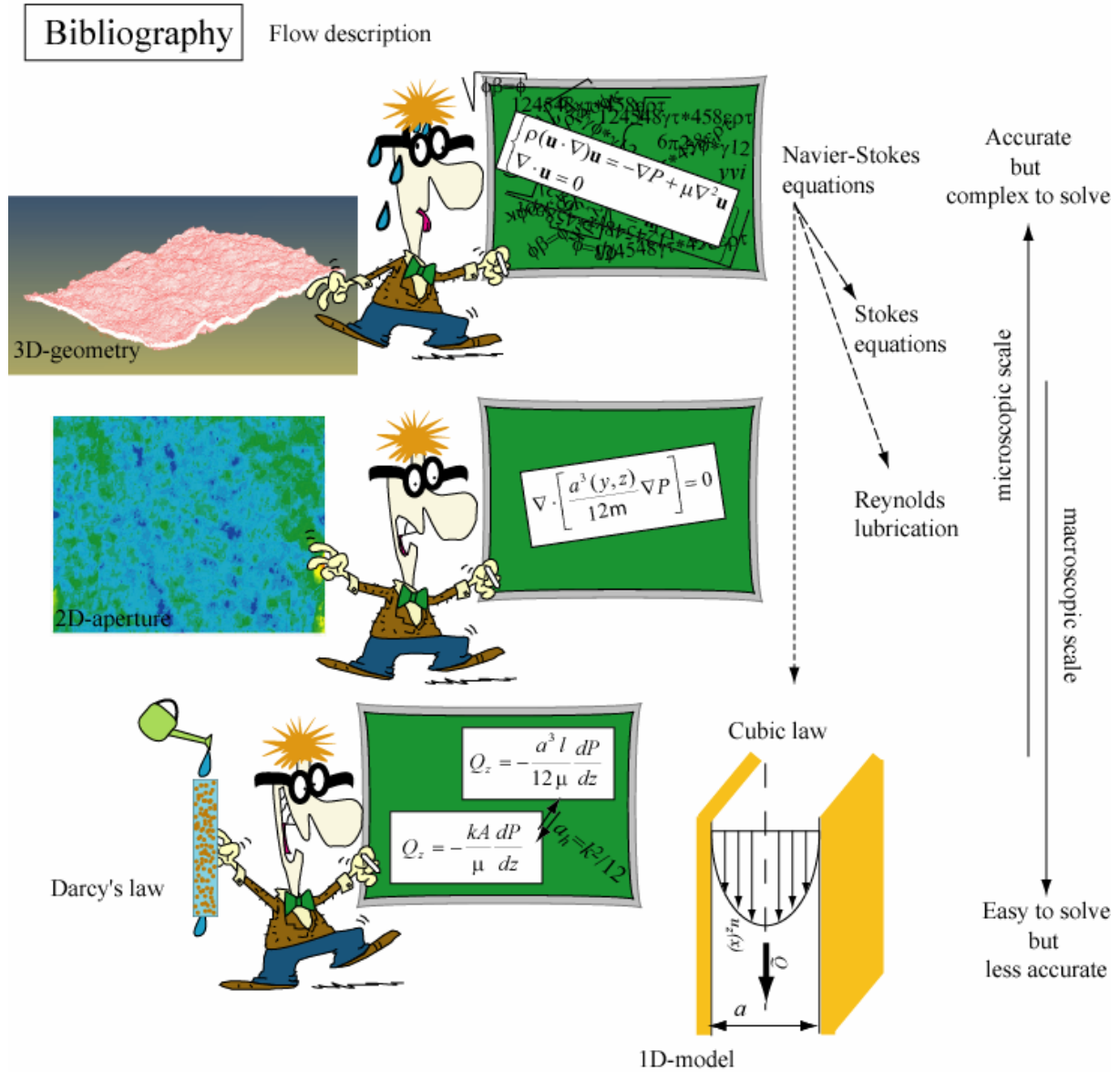
Après avoir énoncé ces différentes lois, nous discuterons des déviations à loi cubique et à la loi cubique locale, beaucoup d'études numériques faisant référence aux équations de Reynolds pour étudier la déviation à la loi cubique dans différentes configurations géométriques.

Puis, nous présenterons le modèle Fluent, qui a été utilisé dans cette étude. Cet outil de modélisation a été appliqué à la caractérisation de l'écoulement dans une fracture à différentes étapes de la dissolution. Les relations entre la géométrie de la fracture et les modifications de l'écoulement sont discutées au travers d'un article.

La Figure V.1 résume le contenu de ce chapitre.

---

## Characterisation of flow into fractures



### Application

Flow evolution with time in a fracture during dissolution

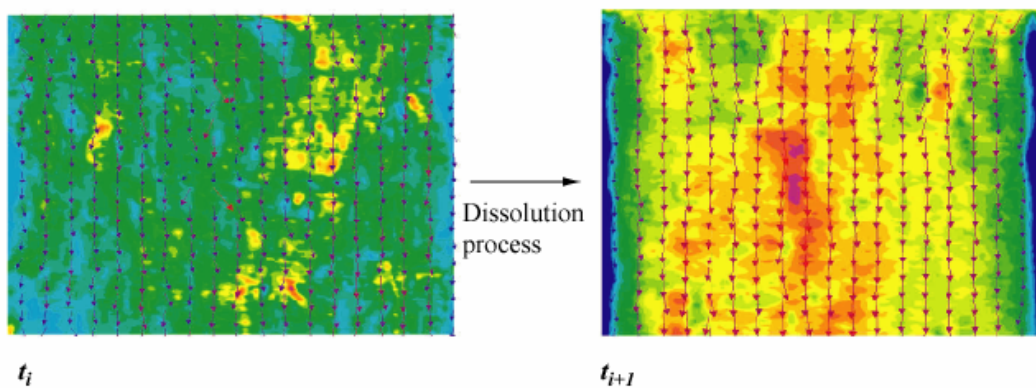


Figure V.1. Résumé du contenu du Chapitre V.

## V.1. Données bibliographiques

### V.1.1. Description mathématique de l'écoulement

Fondamentalement, l'écoulement d'un fluide newtonien incompressible en régime permanent est décrit par le système d'équations suivant (Batchelor [1967]) :

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \quad (\text{Éq. V.1})$$

où  $\rho$  est la densité du fluide ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $\mathbf{u}$  le vecteur champ de vitesse ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $P$  le champ de pression effective d'expression :  $P = p + \rho g \xi$ , avec  $p$  la pression au sein du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $g$  l'accélération de la pesanteur ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $\xi$  la coordonnée verticale ascendante (m), et  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La première équation est l'équation de Navier-Stokes, qui impose la **conservation de la quantité de mouvement** au sein du fluide. Le premier terme de cette équation décrit l'accélération advective, qui caractérise les **effets inertiels**, en prenant en compte le fait que, même en régime permanent, une particule peut changer de vitesse (par exemple, subir une accélération) en se déplaçant à une position où la vitesse est différente. Ce premier terme est égal aux deuxième et troisième termes, représentant respectivement le **gradient de pression** et les **forces de viscosité**. La seconde équation, ou équation de continuité, décrit la **conservation de la masse** pour un fluide incompressible. A ce système on rajoute la condition d'adhérence à la surface, qui implique que la vitesse du fluide est nulle aux parois :

$$\mathbf{u} = 0 \text{ aux surfaces} \quad (\text{Éq. V.2})$$

La connaissance de l'écoulement pour une fracture unidimensionnelle passe par la résolution de ce système à quatre équations (l'équation vectorielle pour les équations de Navier-Stokes représente trois équations scalaires) à quatre inconnues (les trois composantes du champ de vitesse  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$  et la pression effective  $P$ ). Seulement la présence de la composante advective de l'accélération  $(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}$  rend les équations non linéaires et par conséquent difficiles à résoudre.

### V.1.2. Modèle de plaques parallèles pour une fracture lisse - Loi cubique

Dans le cas où une fracture est composée de deux épontes lisses et parallèles (configuration dite de Poiseuille plan), les équations de Navier-Stokes peuvent être résolues. La simplification de ces équations tient du fait que dans cette configuration, les lignes de courants sont parallèles et que la composante du vecteur vitesse ne varie que suivant la direction  $\vec{x}$  perpendiculaire à l'écoulement (Figure V.2) ; la conservation de la masse entraîne alors :  $\partial_z u_z = 0$ . De plus, le vecteur vitesse et le gradient de vitesse étant orthogonaux, le terme d'advection de l'équation de Navier-Stokes est identiquement nul :

$$(u \cdot \nabla)u = (u \partial_z u) \hat{z} = 0 \quad (\text{Éq. V.3})$$

et l'équation de Navier-Stokes se réduit à :

$$\nabla P = \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (\text{Éq. V.4})$$

En intégrant la précédente équation, le vecteur vitesse pour l'écoulement est alors donné par :

$$u_z = -\frac{1}{2\mu} \frac{dP}{dz} [x^2 - (a/2)^2] ; \quad u_x = u_y = 0 \quad (\text{Éq. V.5})$$



En intégrant le profil de vitesse sur la section de la fracture normale à l'écoulement, on obtient la valeur du débit volumique suivant la direction de l'écoulement  $Q_z$  :

$$Q_z = \int_0^l \int_{-a/2}^{a/2} u_z(x) dx dy = -l \int_{-a/2}^{a/2} \frac{1}{2\mu} \frac{dP}{dz} [x^2 - (a/2)^2] dx \quad (\text{Éq. V.6})$$

soit finalement :

$$Q_z = -\frac{a^3 l}{12\mu} \frac{dP}{dz} \quad (\text{Éq. V.7})$$

La relation linéaire qui lie le débit volumique au gradient de pression effectif est la conséquence de la linéarité de l'équation (V.5), qui décrit la dynamique locale de l'écoulement. Cette relation est proportionnelle au cube de l'ouverture  $a^3$ . C'est pourquoi cette équation est traditionnellement appelée **loi cubique**.

Si l'on regarde la formulation de la loi de Darcy pour l'écoulement dans un milieu poreux unidimensionnel, donnée par (de Marsily [1981]) :

$$Q_z = -\frac{kA}{\mu} \frac{dP}{dz} \quad (\text{Éq. V.8})$$

avec  $A$  la section du milieu perpendiculaire à l'écoulement ( $m^2$ ), soit  $A = al$  pour une fracture, alors on en déduit que la perméabilité intrinsèque de la fracture,  $k$  ( $m^2$ ), est reliée au carré de l'ouverture par :

$$k = a^2 / 12 \quad (\text{Éq. V.9})$$

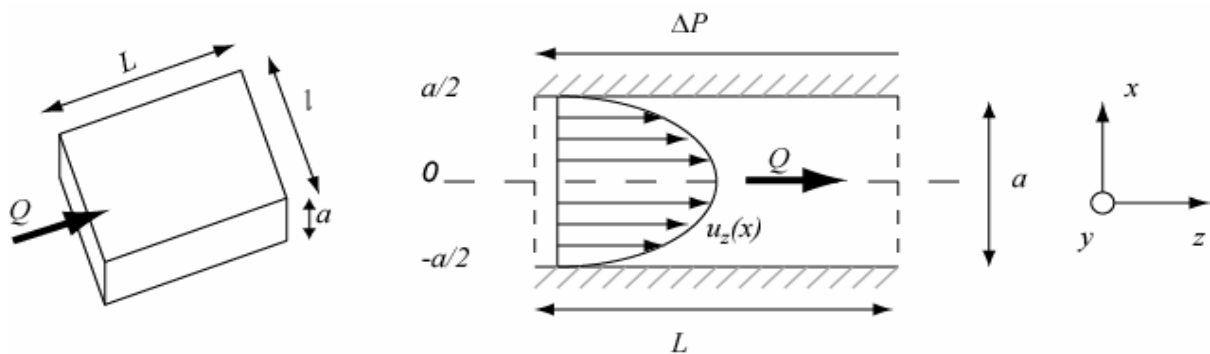


Figure V.2. Fracture lisse et parallèle d'ouverture  $a$  sur laquelle est appliqué un gradient de pression uniforme suivant la direction  $z$ . Il en résulte un profil parabolique de vitesse donné par l'équation (V.5).

### V.1.3. Déviations à la loi cubique

#### V.1.3.1. Géométrie de fracture

La loi cubique appliquée aux fractures est déduite de l'hypothèse que la fracture est constituée de deux plaques parallèles. Cependant, les fractures réelles présentent des géométries plus complexes avec une distribution variable des ouvertures et la présence de points de contact. Dans une fracture, la rugosité va provoquer l'augmentation des forces de friction entre les surfaces. L'écoulement va avoir tendance à suivre des chemins préférentiels de moindre résistance hydraulique, c'est-à-dire là où les ouvertures sont les plus grandes ; les lignes de courant vont s'écarter des lignes de courant rectilignes du modèle de plaques parallèles.

Si l'on veut appliquer la loi cubique dans une fracture réelle, il faut faire l'hypothèse que la loi est toujours valide quand on remplace le terme d'ouverture locale  $a$  dans l'équation (V.7) par l'ouverture moyenne  $\langle a \rangle = a_m$  (Neuzil et Tracy [1981]). Pour une fracture rugueuse qui est obstruée en certains points, les effets liés à la rugosité et aux points de contact ne sont pas pris en compte lorsqu'on remplace le terme  $a$  par  $a_m$ . La validité de la loi cubique ne peut alors s'exprimer qu'en définissant une ouverture hydraulique,  $a_h$ , qui tient compte de la géométrie de la fracture :

$$k = a_h^2 / 12 \quad (\text{Éq. V.10})$$

L'ouverture hydraulique  $a_h$  d'une fracture, qu'elle soit mesurée expérimentalement ou calculée par une simulation numérique, peut ainsi être comparée à l'ouverture mécanique moyenne  $a_m$  de cette fracture, afin d'évaluer la validité de la loi cubique.

### V.1.3.2. Régimes d'écoulement

Une autre cause possible de la déviation à la loi cubique est le régime d'écoulement du fluide. Lorsque la vitesse de fluide est élevée, le profil laminaire parabolique exprimé dans l'équation (V.6) devient instable, conduisant à un écoulement turbulent. Le **nombre de Reynolds** permet de définir la zone de transition entre l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent. Pour une fracture, il s'écrit :

$$\text{Re} \equiv \rho U_z a / \mu \quad (\text{Éq. V.11})$$

où  $U_z$  est la vitesse moyenne caractéristique dans la direction  $z$ . Ce nombre adimensionnel est le rapport des forces inertielles sur les forces visqueuses ; lorsque les forces de viscosité ne sont plus assez importantes pour amortir les petites perturbations du champ d'écoulement, ces dernières sont susceptibles de conduire à des instabilités. La transition entre écoulement laminaire et écoulement turbulent se fait pour une valeur de  $\text{Re}$  d'environ  $10^2$  (de Marsily [1981]).

### V.1.4. Équations de Reynolds. Approximation de la lubrification

Il est possible, sous certaines conditions de géométrie et d'écoulement, de réduire les équations de Navier-Stokes aux équations de Stokes ou à l'équation plus simple de lubrification de Reynolds. Les étapes de calcul ne sont pas détaillées ici, mais on peut se reporter à la revue de Zimmerman et Bodvarsson [1996] pour cela. Ces équations linéaires peuvent alors être résolues de manière analytique (dans des configurations géométriques simples, par exemple pour des fractures sinusoïdales (Hasegawa et Izuchi [1983]), où grâce à diverses méthodes numériques. La première étape de réduction des équations de Navier-Stokes se fait sous la condition que les forces de viscosité dominent sur les forces inertielles (donc aux faibles valeurs de  $\text{Re}$ ). A ce moment, le terme inertiel des équations non linéaires de Navier-Stokes peut être supprimé, et il en résulte les **équations de Stokes** :

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla P \quad (\text{Éq. V.12})$$

La réduction de ces équations à l'équation de Reynolds s'obtient en supposant que les variations d'ouverture se font de façon graduelle dans l'espace, soit :  $\|\nabla a \ll 1\|$ , d'où l'on déduit que les composantes verticales de la vitesse sont négligeables devant les composantes horizontales. A ce moment, les équations de Stokes peuvent être réduites en supprimant les termes négligeables à :

$$\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (\text{Éq. V.13})$$

ou bien encore écrites :

$$\nabla P = \mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial x^2} \quad (\text{Éq. V.14})$$

Ici la vitesse locale est parallèle au gradient de pression local, qui a des composantes suivant  $y$  et  $z$ . En intégrant, on obtient un profil parabolique de vitesse dirigé parallèlement à  $\nabla P$ . En intégrant ce profil, on obtient alors la **loi cubique locale**, qui est analogue à la loi cubique :

$$q = -\frac{a^3(y,z)}{12\mu} \nabla P \quad (\text{Éq. V.15})$$

En combinant la loi de conservation du flux volumique local  $q$  ( $\nabla \cdot q = 0$ ) et la loi cubique locale, on obtient l'**équation de Reynolds** :

$$\nabla \cdot \left[ \frac{a^3(y,z)}{12\mu} \nabla P \right] = 0, \text{ ou encore } \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{a^3(y,z)}{12\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{a^3(y,z)}{12\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \right] = 0 \quad (\text{Éq. V.16})$$

### V.1.5. Traitement théorique de l'équation de Reynolds

Le problème posé pour la résolution de l'ouverture hydraulique dans une fracture qui est régie par l'équation de Reynolds est équivalent à la résolution de la perméabilité effective dans un milieu hétérogène 2D. La perméabilité effective dans un milieu hétérogène ne dépend pas seulement de la distribution des perméabilités locales  $k_i$ , mais aussi de leur arrangement géométrique dans l'espace, comme l'anisotropie de la distribution des ouvertures. Seulement, en ne connaissant que la distribution des perméabilités (ou de l'ouverture) et sans aucune hypothèse sur leur distribution spatiale (sauf à supposer un écoulement uniforme), il est possible d'encadrer la valeur de la perméabilité ou de l'ouverture par des valeurs extrêmes (de Marsily [1981], Adler et Thovert [1999]), qui sont la moyenne harmonique et la moyenne arithmétique. Soit, pour l'ouverture :

$$\langle a^{-3} \rangle^{-1} \leq a_h^3 \leq \langle a^3 \rangle \quad (\text{Éq. V.17})$$

La limite inférieure de l'ouverture, qui est une moyenne harmonique, correspond à une situation hypothétique dans laquelle tous les éléments conductibles seraient placés en série. La limite supérieure, qui est la moyenne arithmétique, correspond à une situation dans laquelle tous les éléments conductibles seraient placés en parallèle (de Marsily [1981]). Cette notion est à retenir pour la suite de notre étude, car comme nous le verrons au Chapitre VI, les phénomènes de dissolution peuvent conduire à s'approcher de ces deux configurations extrêmes, soit lorsqu'on observe une dissolution préférentielle à l'entrée de l'échantillon (analogie à une distribution d'ouvertures en série), soit lorsque des chenaux d'écoulement préférentiel se forment (analogie à une distribution d'ouverture en parallèle) (Figure V.3). L'équation (V.17) montre que la valeur de perméabilité résultante dépend largement de cette configuration.

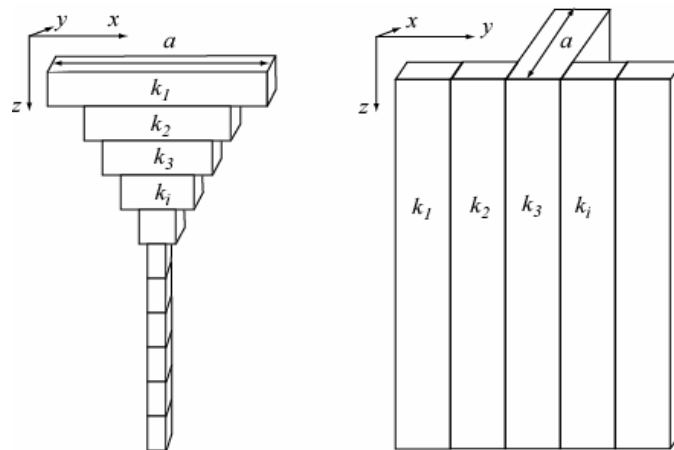


Figure V.3. Représentation schématique d'une fracture de type (a) ouvertures en série et (b) ouvertures en parallèle.

### V.1.6. Approches expérimentales et numériques

De nombreux travaux expérimentaux et bon nombre d'études numériques liées à la résolution des équations de Reynolds ou de Stokes ont été consacrés à estimer les effets de la rugosité, du colmatage, de la distribution et de l'anisotropie d'ouverture, ou de la présence d'aspérités sur les écoulements en milieu fracturé, afin d'essayer de trouver des relations liant la perméabilité à la distribution des topographies d'ouverture et de surfaces.

L'approximation de l'écoulement par la loi cubique devient insuffisante quand la rugosité (Brown [1987]) ou la contrainte normale (Raven et Gale [1985], Glover *et al.* [1998a]) sur les parois augmente. On peut en effet concevoir que lorsque l'ouverture mécanique est grande par rapport à l'écart-type de l'ouverture  $\sigma_a$  (qui caractérise la rugosité), la fracture apparaît relativement lisse et donc que la solution de l'écoulement est proche de la loi cubique. Inversement, lorsque  $\sigma_a$  devient grand par rapport à l'ouverture, les effets liés à l'hétérogénéité du champ d'ouverture et à la multiplication des points de contact peuvent entraîner une déviation importante à la loi cubique. Lomize [1951] proposa, pour une fracture rugueuse, une relation empirique tenant compte de l'écart-type des hauteurs de surface pour décrire l'écart à la loi cubique (d'après Zimmerman et Bodvarsson [1996]). Witherspoon *et al.* [1980] ont simplifié la relation établie par Lomize [1951] entre le facteur de friction et la rugosité, en introduisant un coefficient correctif  $f_c$  dans la loi cubique :  $k = (12f_c)^{-1} a_m^2$ , où  $f_c \geq 1$  pour une fracture rugueuse. Cette loi a été validée par ces auteurs en comparaison de leurs mesures expérimentales, dans lesquelles  $f_c$  varia de 1,04 à 1,65. Patir et Cheng [1978] ont étudié, en résolvant l'équation de Reynolds, l'effet de la rugosité relative  $a_m/\sigma_a$  sur l'écartement à la loi cubique  $a_h/a_m$ . Ils ont établi une loi du type :

$$a_h^3 = a_m^3 [1 - 0.90 \exp(-0.56 a_m / \sigma_a)] \quad (\text{Éq. V.18})$$

Quand l'ouverture est du même ordre de grandeur que  $\sigma_a$ , alors la conductivité hydraulique atteint 40 % de celle prédite avec la loi cubique (Figure V.4). Les résultats acquis par Brown [1987] pour des surfaces, dont la dimension fractale a varié de 2,0 à 2,5 (les surfaces ayant la même valeur de  $\sigma_s$  mais des fonctions d'auto-corrélation différentes), coïncident également bien avec ceux de Patir et Cheng [1978]. Méheust et Schmittbuhl [2003] ont montré que l'ajustement des topographies rugueuses des épontes aux grandes longueurs d'onde a pour effet de réduire à la fois la variabilité du comportement hydraulique d'un grand nombre de fractures générées par des méthodes spectrales et la sensibilité de la perméabilité vis-à-vis de l'orientation du gradient de pression effectif.

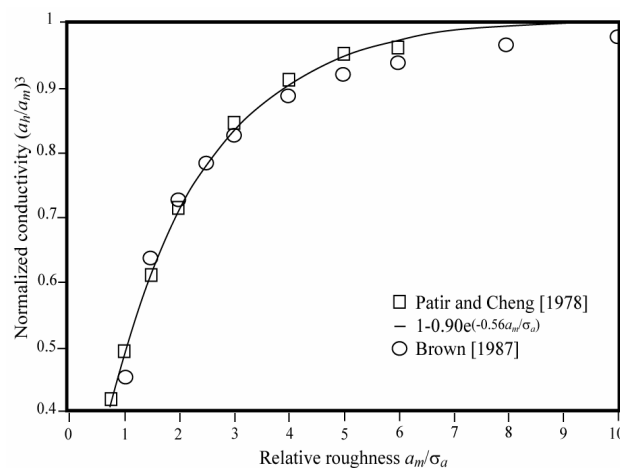


Figure V.4. Résultats d'ouverture hydraulique normalisée, obtenus par Patir et Cheng [1978] et Brown [1987] en fonction de la rugosité relative, d'après Zimmerman et Bodvarsson [1996]. Il est à noter que les définitions de  $a_m$  et  $\sigma_a$  utilisées par Brown [1987] ne sont pas tout à fait les mêmes que celles adoptées dans notre travail.

L'écoulement au travers d'une fracture décroît avec l'augmentation de la contrainte, car d'une part la fermeture de la fracture engendre une baisse de l'ouverture, d'autre part la multiplication des surfaces de contact provoque une baisse de connectivité et une augmentation de la tortuosité. Il en résulte un cheminement préférentiel du fluide. Walsh [1981] a trouvé que l'ouverture hydraulique pouvait s'écrire :

$$a_h^3 = a_m^3 [(1-c)/(1+c)] \quad (\text{Éq. V.19})$$

où  $c$  caractérise la fraction surfacique occupée par les points de contact. Zimmerman *et al.* [1992], en travaillant sur des fractures planes et parallèles ponctuées de surfaces de contact, ont montré que la perméabilité ne dépendait pas seulement de la quantité de points de contact, mais aussi de leur forme, de leur aire et de leur distribution spatiale. Quand la fraction des contacts atteint 30 %, l'écoulement peut diminuer de plus de deux ordres de grandeur (Tsang [1984]). L'importance de la tortuosité sur l'écoulement dépend également de la distribution des ouvertures. C'est ce qu'a observé Tsang [1984] sur une fracture composée de surfaces identiques mais décalées, l'augmentation de  $\sigma_a$  traduisant directement l'importance du décalage (avec  $\sigma_a = 0$  pour les deux surfaces en regard). L'effet est plus grand quand la proportion des faibles ouvertures est grande (c'est-à-dire pour une distribution d'ouverture non centrée dissymétrique vers les faibles valeurs) ; à l'inverse l'influence de la tortuosité est faible pour les distributions d'ouverture dissymétriques vers les fortes valeurs.

### V.1.7. Comparaison entre les expériences et les modèles

Même si les études théoriques fleurissent dans la littérature, assez peu d'auteurs ont comparé leurs résultats expérimentaux avec des calculs numériques. En effet, la question même de la validité des modèles utilisés, en vertu des approximations qui sont faites, se pose. Ainsi, les fractures planes, sinusoïdales, ou encore les fractures d'ouverture négative liées au rapprochement de deux surfaces (Brown [1987]) ne sont pas toujours représentatives de l'observation...

Méheust et Schmittbuhl [2000] ont montré une bonne corrélation entre une étude expérimentale et les simulations, en fonction du rapport  $a_m/\sigma_s$  et de l'orientation de la fracture vis-à-vis du gradient de pression. Cependant, il existe une divergence entre les résultats expérimentaux et les simulations lorsque la valeur de  $a_m/\sigma_s$  est faible et que l'écoulement est chenalisé. Yeo *et al.* [1998] ne sont pas parvenus à expliquer la différence de 5-20 % entre l'ouverture mesurée expérimentalement sur une réplique de fracture naturelle possédant une distribution normale des ouvertures et l'ouverture calculée grâce à l'équation de Reynolds, même si l'applicabilité de cette équation leur semble être correcte au vu de leurs conditions expérimentales. Une étude de Nicholl *et al.* [1999] a montré l'inadéquation de l'équation de Reynolds pour simuler l'écoulement dans une fracture fermée dont les parois sont bien ajustées. Zimmerman et Bodvarsson [1996] ont comparé les résultats de Gale *et al.* [1990] et Hakami et Barton [1990] avec les différentes formulations dérivées de la loi cubique, montrant que l'écart entre ouverture mesurée et calculée pouvait être assez conséquente. De plus, Durham et Bonner [1994] ont montré que la perméabilité chutait rapidement (de plusieurs ordres de grandeur) lorsque l'ouverture mécanique diminuait, entraînant une déviation d'autant plus grande à la loi cubique (Figure V.5). En étudiant la validité de la loi cubique locale (c'est-à-dire de l'applicabilité de l'équation de Reynolds), Mourzenko *et al.* [1995] ont calculé que la perméabilité pouvait être surestimée d'un facteur 2 en comparaison de simulations utilisant les équations de Stokes. Brush et Thomson [2003] n'observent pas de tels écarts entre ces deux lois (seulement 10 %), et mettent plutôt l'accent sur des différences observées entre la résolution des équations de Stokes et celles de Navier-Stokes, qui sont liées aux forces inertielles. Oron et Berkowitz [1998] ont montré que le nombre de régions où la loi cubique locale n'était plus valide augmentait de façon non linéaire avec l'augmentation de la contrainte normale. Ces auteurs concluent même de façon assez pessimiste que la question de la validité de la loi cubique locale n'a tout simplement pas vraiment de sens quand on considère une fracture rugueuse, puisque l'équation de Reynolds n'est pas valide en bien des points de la fracture. Il faut néanmoins nuancer ces propos, car l'erreur sur les calculs d'écoulement engendrée par la simplification des équations de Navier-Stokes peut toutefois être acceptable.

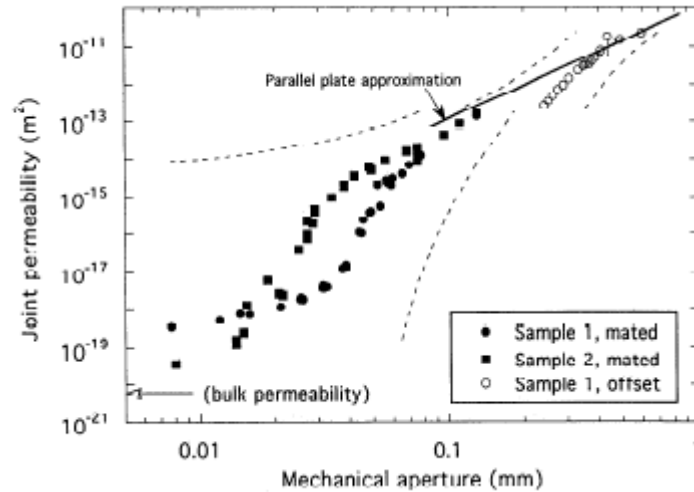


Figure V.5. Mesures expérimentales de la perméabilité de fractures en fonction de l'ouverture, d'après Durham et Bonner [1994].

### V.1.8. Modélisation des écoulements (Fluent®)

Des simulations numériques de l'écoulement ont été réalisées dans certains échantillons afin de mieux caractériser le champ d'écoulement dans les fractures et de comparer la perméabilité d'un échantillon obtenue expérimentalement à celle obtenue par la simulation. Dans notre étude, le solveur numérique Fluent [2005], basé sur une méthode de résolution des équations de Navier-Stokes en volumes finis, a été utilisé (Figure V.6). L'utilisation de ce logiciel a permis de résoudre l'écoulement dans une fracture, et de calculer les divers coefficients effectifs qui lui sont associés.

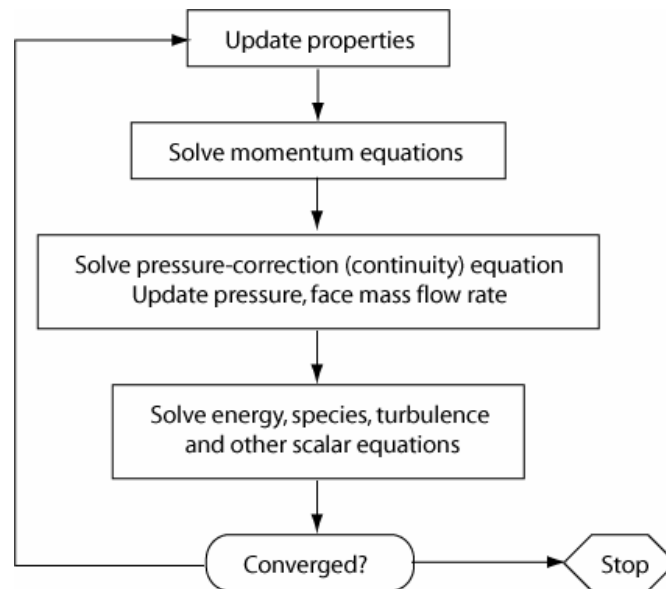


Figure V.6. Organigramme de résolution séquentielle utilisée par le solveur de Fluent® (d'après documentation).

Les équations sont discrétisées sur un maillage cartésien tridimensionnel. En théorie, les fractures obtenues grâce à l'imagerie pourraient être directement maillées par des cubes élémentaires ayant la taille du voxel ( $\Delta y = \Delta z = 4,91 \mu\text{m}$ ). Néanmoins, ceci générerait un maillage d'environ  $2000 \times 2000 \times 500$  cubes, soit 2 milliards de mailles, ce qui n'est pas supportable pour les calculs sans l'aide de moyens informatiques spécifiques. Aussi les surfaces de fracture utilisées pour les simulations ont-

elles été préalablement échantillonnées par un facteur 12 ( $\Delta y = \Delta z = 58,90 \mu\text{m}$ ). Ensuite, la fracture a été maillée à partir du logiciel Gambit<sup>®</sup> et d'un maillier spécifique (Tenchine et Gouze [2005]), afin d'obtenir un domaine d'environ  $128 \times 128 \times 21$  mailles. La Figure V.7 résume cette procédure de maillage.

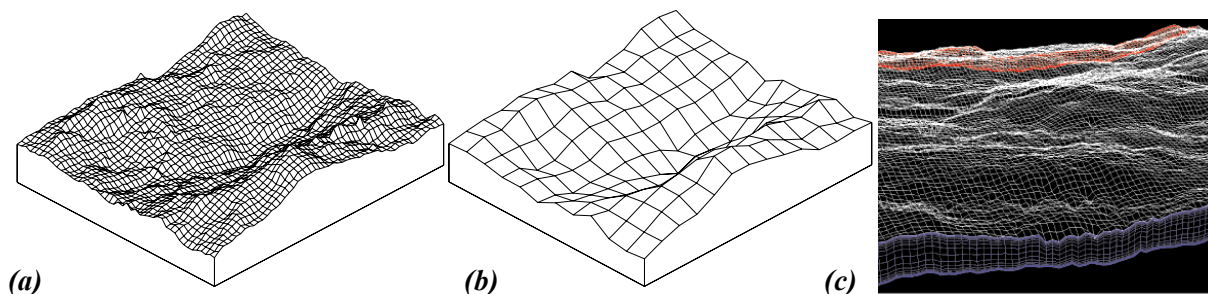


Figure V.7. Procédure de maillage d'une fracture pour le solveur Fluent<sup>®</sup> à partir de surfaces obtenues en XCMT. (a) Exemple de topographie de surface initiale obtenue en XCMT ( $\Delta y = \Delta z = 4,91 \mu\text{m}$ ) ; (b) topographie de surface échantillonnée par un facteur 12 ( $\Delta y = \Delta z = 58,9 \mu\text{m}$ ) ; (c) fracture maillée.

Le fluide injecté est de l'eau. Les conditions aux limites sont : (1) vitesse nulle sur les parois, (2) débit massique imposé perpendiculairement à la surface en entrée, et (3) pression libre sur la surface en sortie de la fracture.

## V.2. Application : Investigation des effets du transport réactif sur la géométrie et l'écoulement au sein d'une fracture

### V.2.1. Résumé du contenu de l'article

Les résultats de cette étude ont été soumis sous forme d'un article dans « Groundwater in Fractured Rocks », International Association of Hydrogeologists - Selected Papers, que nous allons résumer.

L'étude a concerné la percolation d'une eau acide (eau + 0,01 M NaCl équilibrée à la  $P_{CO_2}$  de 1bar) dans un calcaire argileux fracturé, qui contient environ 10 % d'éléments silicatés, principalement des argiles, mais aussi du quartz. L'échantillon, dont le nom n'est pas mentionné dans l'article, est l'échantillon OCA1FB décrit au Chapitre II (Tableau II.1). Le débit d'écoulement a été fixé à  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Trois scanners de l'échantillon ont été réalisés, avant l'expérience ( $t_0$ ), et après 70h30 ( $t_1$ ) et 118h30 ( $t_2$ ) d'expérience.

La caractérisation morphologique de l'échantillon montre que la dissolution apparaît hétérogène à deux échelles différentes : à l'échelle du minéral, la dissolution préférentielle de la calcite par rapport aux minéraux silicatés entraîne une augmentation de la rugosité de surface ; à l'échelle de l'échantillon, la formation de chenaux préférentiels d'écoulement fait que la distribution des ouvertures, initialement comparable à une distribution gaussienne, évolue vers une distribution bimodale. Les deux épontes qui sont initialement très bien corrélées se décorrèlent progressivement.

Alors que la mesure des ions relargués par l'échantillon permet de calculer la vitesse globale de dissolution à l'échelle de l'échantillon, la soustraction des images de l'ouverture aux différents temps permet d'évaluer localement la vitesse de dissolution (à l'échelle du pixel), en faisant l'hypothèse d'un état géochimique stationnaire entre deux étapes de dissolution et en choisissant la valeur de surface réactive égale à celle de la surface géométrique projetée des épontes. Les résultats montrent que la vitesse de dissolution est plus élevée à l'entrée de l'échantillon et au niveau des chenaux d'écoulement préférentiel. Après la première étape de percolation, la vitesse de dissolution devient faible, voire nulle, en dehors de ces chenaux. On peut également noter la présence de fragments de roches déplacés,

qui réduisent fortement par endroits la vitesse de dissolution de façon indirecte, car il y a apport de matière supplémentaire.

Les topographies des surfaces extraites à partir des images obtenues en XCMT sont ensuite utilisées pour mailler la fracture afin d'y simuler l'écoulement avec le logiciel Fluent<sup>®</sup>. Les profils de vitesse qui étaient initialement paraboliques et centrés (40 % des profils) acquièrent une forme non parabolique au cours de l'expérience, suite à la décorrélation des surfaces, à l'augmentation de la rugosité et au développement de chenaux d'écoulement préférentiel. La comparaison de l'ouverture calculée par différentes méthodes est faite : ouverture chimique déduite du calcium en solution ( $a_c$ ), ouverture mécanique calculée à partir de l'imagerie ( $a_m$ ), ouverture hydraulique mesurée ( $a_{h-EXP}$ ), ouverture hydraulique calculée par l'approximation de Reynolds ( $a_{h-REY}$ ) (éq. V.18) et ouverture hydraulique calculée à partir de la modélisation ( $a_{h-NS}$ ). A  $t_0$ , la valeur de  $a_{h-NS}$  est très proche de  $a_{h-EXP}$  tandis que des valeurs plus éloignées de  $a_m$  et  $a_{h-REY}$  expriment un écart à la loi cubique et à la loi cubique locale. Seulement à partir de  $t_1$ , les résultats de  $a_{h-EXP}$  divergent considérablement des autres valeurs. En examinant plus précisément la morphologie de la fracture, on s'aperçoit que des minéraux silicatés persistent dans la fracture, en formant par endroits une couche microporeuse. Cette couche n'est pas prise en compte dans le maillage de la fracture, et donc les pertes de charges sont largement sous estimées dans la simulation, puisque les paramètres de segmentation utilisés pour extraire la topographie des surfaces ne tiennent pas compte de cette phase microporeuse qui est assimilée à du vide. La présence de cette phase peut donc expliquer la différence entre  $a_{h-EXP}$  et les autres valeurs d'ouverture. Dans l'approximation de l'équation de Reynolds, Patir et Cheng [1978] expriment l'écart à la loi cubique en fonction du rapport  $a_m/\sigma_a$ . Dans l'expérience, bien que la fracture s'ouvre, le rapport  $a_m/\sigma_a$  n'augmente pas. L'augmentation de la rugosité peut donc expliquer pourquoi l'écart entre ouverture mécanique et ouvertures hydrauliques calculées (écart à la loi cubique) ne diminue pas malgré l'ouverture de la fracture (en effet, les rapports  $a_m/a_{h-REY}$  ou  $a_m/a_{h-NS}$  ne varient pas dans le temps).

La connaissance du champ d'écoulement initial ne prédispose pas à la prédiction de l'évolution de la géométrie de la fracture au cours du transport réactif. En effet, il n'y a pas, entre  $t_0$  et  $t_1$ , de corrélation entre le champ d'écoulement initial et la formation des chenaux d'écoulement préférentiel. Le transport des produits de la réaction est normalement accentué dans les zones où la vitesse d'écoulement est la plus élevée. Dans la théorie d'instabilité d'infiltration réactive décrite par Ortoleva *et al.* [1987a] et Ortoleva *et al.* [1987b], la rétroaction positive entre la réaction chimique et le transport conduit à l'accélération de la croissance des chenaux de meilleure perméabilité initiale. Dans le cas présent, la présence des minéraux silicatés semble jouer un rôle déterminant dans l'évolution morphologique de la fracture. La couche microporeuse, qui est présente sur les bords de la fracture, réduit considérablement le transport des éléments puisque la vitesse d'écoulement y est faible. C'est dans cette zone que la vitesse locale de dissolution est très faible, voire nulle. Là où le chenal principal d'écoulement s'est formé, les particules ont été emportées par l'écoulement. Il semble donc que si une roche contient plusieurs minéraux ayant des cinétiques réactionnelles différentes, qui vont créer des hétérogénéités structurales, la prédiction du transport réactif ne soit pas aussi simple que celle prédite par les expériences ou modèles sur des systèmes monominéraux.

## V.2.2. Publication n°2 (insérée en ANNEXE 5)

### **Time-resolved 3D characterisation of flow and dissolution patterns in a single rough-walled fracture**

Catherine NOIRIEL, Philippe GOUZE et Benoît MADÉ

Article soumis à « Groundwater in Fractured Rocks », in: J. Krasny and J. M. Sharp (Eds) IAH-Selected Papers.



-----

## Résumé

L'application de la microtomographie à rayons X à la mesure de la géométrie 3D de fractures est présentée. L'étude démontre les capacités de la XCMT à mesurer périodiquement et de façon non-invasive l'ouverture et les épontes d'une fracture au cours d'une expérience de percolation réactive. La méthode permet d'évaluer la vitesse de dissolution à l'échelle locale et globale, dans un échantillon de calcaire percolé par une eau acide. Puis, les épontes extraites sont utilisées comme paramètre d'entrée pour modéliser d'écoulement, afin de comparer l'ouverture hydraulique calculée par la simulation numérique à d'autres types d'ouverture : ouverture hydraulique mesurée à partir de la chute de pression pendant l'expérience, ouverture mécanique mesurée par la XCMT, et ouverture chimique déduite du calcium en solution. Les effets du transport réactif sur la géométrie et l'écoulement sont ensuite discutés. La dissolution semble hétérogène à la fois à petite échelle, à cause de la présence d'argiles insolubles dans la roche, et à grande échelle, avec la formation de chenaux d'écoulement préférentiel. La formation de ces motifs de dissolution hétérogènes ne peut pas être prédite simplement à partir de l'identification des zones où le fluide circule initialement plus vite, où le transport des produits de réaction (c'est à dire la vitesse d'ouverture) est présumé être plus important.

### V.3. Conclusion

La description précise de l'écoulement dans une fracture passe par la résolution des équations de Navier-Stokes, qui est rendue difficile à cause de la présence de termes non linéaires. La loi cubique, qui est une solution des équations de Navier-Stokes pour une configuration de type plaques parallèles, est souvent mal adaptée pour décrire les écoulements dans les fracture dont la géométrie est souvent éloignée de la configuration de Poiseuille plan. Il est cependant possible, sous certaines conditions, de réduire ces équations aux équations de Stokes ou à l'équation de lubrification de Reynolds. La réduction aux équations de Stokes est souvent adaptée à la résolution de l'écoulement, lorsque les forces de viscosité dominant sur les forces inertielles (c'est-à-dire pour des faibles valeurs du nombre de Reynolds). La résolution de l'équation de Reynolds, encore appelée loi cubique locale, est souvent utilisée dans les études numériques grâce à sa facilité de mise en œuvre, même si certains auteurs en critiquent la validité.

Le code Fluent, qui est succinctement présenté, a ensuite été appliqué à la caractérisation de l'écoulement dans une fracture à différents stades de dissolution. L'ouverture de la fracture est calculée par diverses méthodes expérimentales, empiriques et numériques, et les résultats sont comparés afin d'évaluer les déviations à la loi cubique. Il ressort de cette étude que la présence de minéraux accessoires dans la roche perturbe le champ de vitesse et laisse présager que le transport des éléments en solution en est également affecté.





# **PARTIE III**

## **PROBLÉMATIQUE DU TRANSPORT RÉACTIF ET COUPLAGE CHIMIE - TRANSPORT**

*C'est une erreur capitale que de bâtir des théories tant qu'on n'a pas de données. Insensiblement, on se met à torturer les faits pour les faire cadrer avec les théories, au lieu d'adapter les théories aux faits.*

Sir Arthur Conan Doyle



## Chapitre VI. Lois de transport des éléments en solution

---

### RÉSUMÉ

Parallèlement à l'équation de continuité du fluide qui régit l'écoulement, le transport d'un soluté est décrit par l'équation de conservation de la matière, qui exprime que le flux de soluté transporté résulte des phénomènes de convection, de dispersion et de diffusion moléculaire. Cependant, lorsque des réactions chimiques interviennent en plus du transport des éléments, la conservation de la matière n'est alors plus vérifiée et un terme source géochimique doit être ajouté à cette équation.

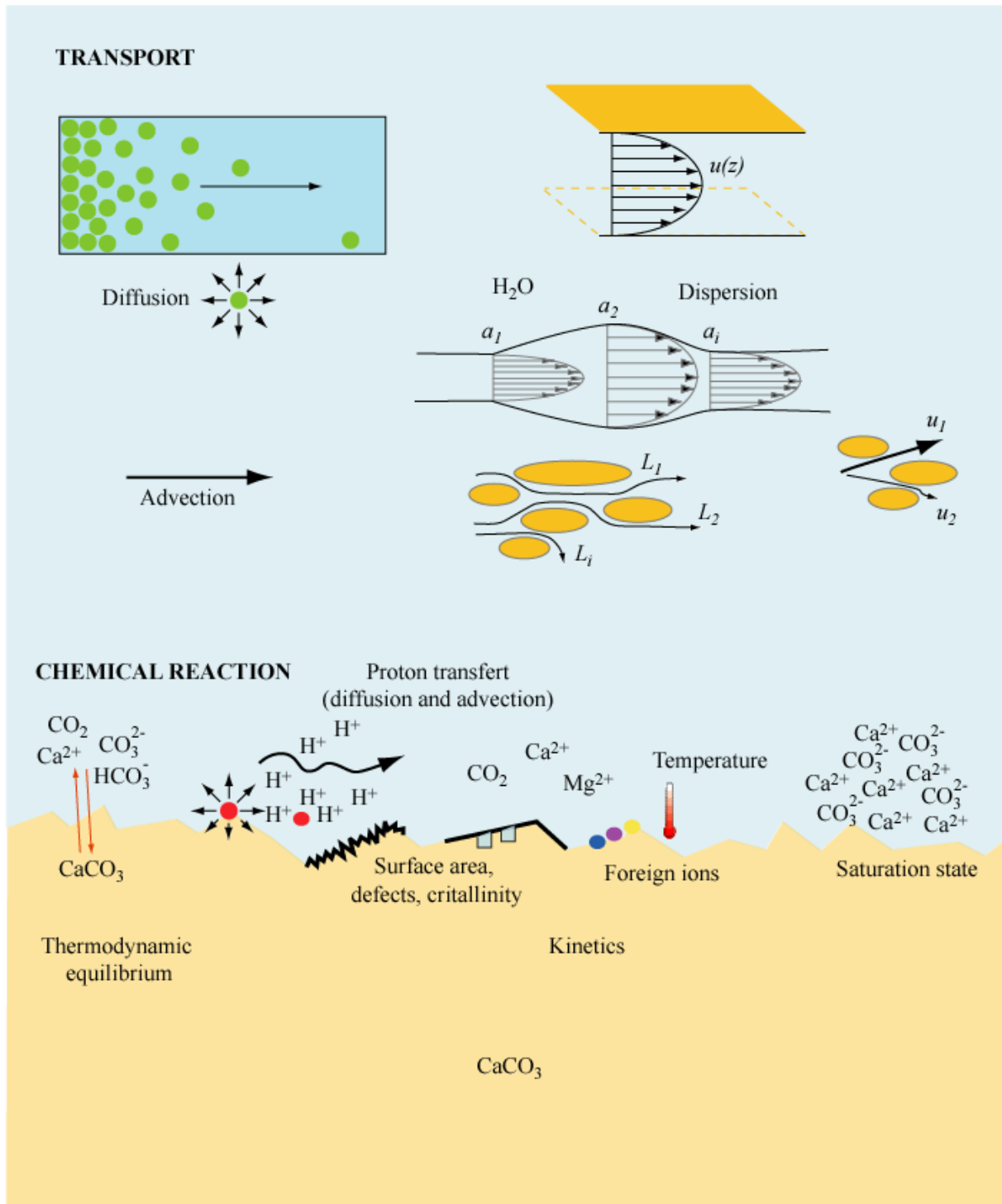
L'introduction du terme source dans l'équation du transport réactif est directement liée aux interactions à l'interface eau/roche. Aussi est-il nécessaire de comprendre les réactions chimiques qui se déroulent à la surface des minéraux carbonatés. Dans cette optique, une revue sur la dissolution des roches carbonatées est proposée. Ensuite seront présentées les hypothèses sur lesquelles repose le code couplé chimie-transport HYTEC (École des Mines), qui servira par la suite d'outil de modélisation de quelques unes de nos expériences.

La Figure VI.1 résume le contenu de ce chapitre.

---

**Reactive transport in carbonated rocks**

**Bibliography**



**Modeling capacity**

$$\frac{\partial(\phi C)}{\partial t} = \text{div}(\phi \mathbf{D} \text{grad } C - C\bar{\mathbf{U}}) + R^{\text{min}}$$

Figure VI.1. Résumé du contenu du Chapitre VI.

## VI.1. Phénomènes physiques régissant le transport de solutés à l'échelle macroscopique

Il existe deux façons de décrire les lois du transport en milieu fracturé. Si la fracture est assimilée à un milieu continu équivalent, les lois du transport à l'échelle macroscopique peuvent s'appliquer. Cette approche est théoriquement valide si un volume élémentaire représentatif existe (VER), dans lequel les propriétés d'écoulement et de transport sont statistiquement identiques. Dans la pratique, les milieux fracturés apparaissent souvent hétérogènes. A l'inverse, si la fracture est considérée comme un milieu discret, il faut alors résoudre les équations de transport à l'intérieur de la fracture en tenant compte de la variation de l'ouverture, ce qui nécessite d'importantes capacités informatiques.

La récente revue de Bodin *et al.* [2003a] et Bodin *et al.* [2003b] présente un aperçu de la problématique du transport en milieu fracturé. A l'échelle macroscopique, on distingue classiquement trois mécanismes de transport des éléments conservatifs dans les milieux poreux saturés, fissurés ou non : la convection, la dispersion et la diffusion.

La **convection** (ou **advection**) est la migration des solutés dans le mouvement du fluide qui se déplace selon la vitesse moyenne d'écoulement  $U$  définie par la loi de Darcy. On définit le flux convectif :

$$J_{conv.} = - \int \text{div}(\bar{U} C) dV \quad (\text{Éq. VI.1})$$

avec  $C$  la concentration macroscopique moyenne d'élément dissous (mol.  $m^{-3}$ ) et  $V$  le volume élémentaire représentatif (VER) considéré ( $m^3$ ).

La **dispersion cinématique** est un phénomène de mélange lié à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques. Dans une fracture, on distingue deux mécanismes de dispersion :

1. la dispersion de Taylor-Arris (Taylor [1953]). Elle est induite par les variations de la vitesse du fluide d'une éponte à l'autre de la fracture, la distribution des profils de vitesse étant parabolique (*cf.* Figure V.2).
2. la macrodispersion. Elle résulte de la variation de vitesse moyenne causée par la variabilité du degré d'ouverture de la fracture (Adler et Thovert [1999], Detwiler *et al.* [2000]), mais également des phénomènes de dispersion liés à la rugosité de surface, à l'hétérogénéité des vitesses de fissure à fissure, au mélange et aussi de la dispersion transversale par rencontre de fissures de directions différentes (de Marsily [1981]).

Le flux dispersif est noté :

$$J_{disp.} = \int \text{div}(\mathbf{D}' \text{ grad } C) dV \quad (\text{Éq. VI.2})$$

avec :  $\mathbf{D}'$ , le tenseur de dispersion cinématique ( $m^2.s^{-1}$ ).

La dispersion cinématique résulte de l'existence du champ de vitesse microscopique. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la connaissance de ce dernier est souvent très complexe, d'où la difficulté d'accéder à  $\mathbf{D}'$ . Dans les domaines usuels de vitesse, on admet néanmoins les relations suivantes :

$$\begin{aligned} D_L &= \alpha_L \|\bar{U}\| \\ D_T &= \alpha_T \|\bar{U}\| \end{aligned} \quad (\text{Éq. VI.3})$$

où  $D_L$  et  $D_T$  sont respectivement la dispersion longitudinale dans le sens de l'écoulement, et la dispersion transversale perpendiculairement à l'écoulement ( $m^2.s^{-1}$ ), et  $\alpha_L$  et  $\alpha_T$  sont les coefficients de dispersivité longitudinale et transversale (m).



La **diffusion moléculaire** résulte de l'agitation moléculaire. Ainsi, dans un fluide au repos, le mouvement brownien envoie des particules dans toutes les directions de l'espace. Si, dans un milieu, une espèce ne se trouve pas à la même concentration en tous points, ce déséquilibre provoque une évolution vers une égalisation des concentrations. Les gradients de concentration ont donc tendance à s'atténuer, selon la première loi de Fick :

$$\vec{J}_i = -D_m \text{grad} C_i \quad (\text{Éq. VI.4})$$

où  $\vec{J}_i$  est le flux de l'espèce  $C_i$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et  $D_m$  est le coefficient de diffusion du soluté considéré ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Le flux diffusif s'écrit alors :

$$J_{diff.} = \int \text{div} (D_m \text{grad} C) dV \quad (\text{Éq. VI.5})$$

Les quantités d'éléments qui diffusent dans un milieu solide ou poreux sont différentes de celles qui diffusent dans l'eau. Aussi peut-on définir un coefficient de diffusion des ions dans une solution aqueuse,  $D_0$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), encore appelé traceur de diffusion, et un coefficient de diffusion  $D_p$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) dans la solution aqueuse contenue dans le milieu solide. Ce dernier, appelé coefficient de diffusion de pore, est fonction de la nature minéralogique de la roche. Comme la porosité peut varier au sein d'une roche (et donc la quantité de solution aqueuse), on peut définir un coefficient de diffusion effectif  $D_e$  qui est lié à  $D_p$  par la porosité :  $D_e = \phi D_p$ . En fonction de la structure et de la tortuosité du milieu, la relation entre le coefficient de diffusion effectif et la porosité n'est pas linéaire, et on peut définir une loi pour la variation de ce coefficient, du type :  $D_e(\phi) = f_\tau (D_e(\phi_0))$ , où  $f_\tau$  est une fonction liée à la tortuosité  $\tau$  du milieu.

Dans l'équation d'advection-dispersion, la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire sont souvent regroupées sous le terme d'un tenseur de dispersion hydrodynamique  $\mathbf{D}$ .

Le flux total d'un élément conservatif transporté s'exprime alors par la somme des flux provenant des différents mécanismes de transport :  $J_{TOT} = J_{conv.} + J_{disp.} + J_{diff.}$ . La superposition de ces mécanismes se résume au travers de l'**équation de transport** :

$$\frac{\partial(\phi C)}{\partial t} = \text{div}(\phi \mathbf{D} \text{grad} C - C\vec{U}) \quad (\text{Éq. VI.6})$$

A cette équation peut s'ajouter un terme source  $R^{\text{min}}$  qui traduit la non-conservation de la matière. Dans notre étude, le terme source est lié aux mécanismes de dissolution de la roche, générés par des réactions chimiques et qui provoquent la mise en solution de certains éléments. La superposition de ces mécanismes se résume au travers de l'**équation de transport réactif** :

$$\frac{\partial(\phi C)}{\partial t} = \text{div}(\phi \mathbf{D} \text{grad} C - C\vec{U}) + R^{\text{min}} \quad (\text{Éq. VI.7})$$

Cette équation exprime le fait que la variation au cours du temps de la masse de soluté présente dans une unité de volume (premier terme, ou terme d'accumulation) est due au transport de ce soluté (deuxième terme), et à d'éventuels apports externes (troisième terme, ou terme source chimique).

## VI.2. Réaction de dissolution des minéraux carbonatés

La réaction chimique constitue le terme source de l'équation de transport réactif. Il est donc nécessaire de bien comprendre les réactions qui se déroulent à la surface des minéraux avant d'étudier les phénomènes couplés chimie-transport. Dans cette optique, une description des lois cinétiques et des différents paramètres influençant la dissolution des minéraux carbonatés (en particulier de la calcite) est faite. Les deux principales inconnues dans l'évaluation de la vitesse de dissolution de la calcite sont d'une part la valeur de la surface réactive du minéral, d'autre part les effets du transfert de masse.

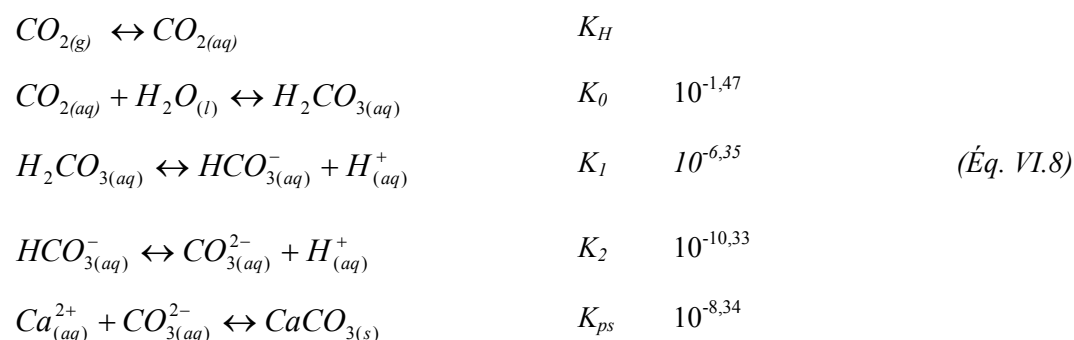
Toute la difficulté dans l'étude de la dissolution de la calcite aux faibles  $pH$  est que la vitesse est limitée par le transport des réactifs et produits à la surface du minéral. Or, les constantes cinétiques mesurées intègrent déjà l'effet du transport (comme la constante  $k_l$  de Plummer *et al.* [1978]) et ne sont pas réellement des cinétiques intrinsèques de dissolution à la surface du minéral. Elles sont donc difficilement transposables dans l'équation de transport réactif, où les termes de transport sont distingués des termes de réaction chimique (éq. VI.7). A noter que pour l'écoulement d'un fluide à  $pH$  faible, les effets liés à l'advection et à la dispersion vont avoir un rôle important sur la vitesse globale de dissolution à l'échelle de l'échantillon.

### VI.2.1. Généralités sur les observations de la dissolution

Les transformations opérées à la surface du globe résultent en partie de l'altération des roches par l'action chimique de solutions aqueuses. La prédiction des interactions eau-roche aux différentes échelles d'espace et de temps passe par l'utilisation des modèles thermodynamiques et cinétiques. La théorie de l'équilibre thermodynamique apparaît comme étant le concept le mieux adapté pour comprendre l'implication de différentes variables (température, pression, composition chimique...) dans les relations entre les minéraux et leur environnement aqueux. Cependant, l'approche thermodynamique ne s'intéresse qu'aux états énergétiques d'un système, sans prendre en compte le facteur temps et les mécanismes réactionnels. Le but de l'approche cinétique est d'identifier et d'étudier les mécanismes de réaction et leur vitesse de réalisation. Cette approche permet d'expliquer certaines différences constatées entre les prédictions issues du modèle thermodynamique et les observations naturelles ou expérimentales.

On peut se référer à l'ouvrage de Stumm [1992] pour une vue d'ensemble sur les fondements thermodynamiques et cinétiques des interactions eau-roche. Seules les généralités physico-chimiques et les lois cinétiques servant à décrire les phénomènes de dissolution des minéraux carbonatés, en particulier la calcite, sont détaillées et discutées dans cette section.

La solubilité des minéraux carbonatés dans des solutions de composition et température différentes a largement été étudiée au cours du siècle dernier (Plummer et Busemberg [1982], Mucci et Morse [1983], Mucci et Morse [1984]). Elle implique une relation étroite avec le système calco-carbonique, et peut être représentée, pour la calcite, par les équations suivantes :



où  $K_H$ ,  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_{ps}$  sont les constantes thermodynamiques des différentes réactions à 25°C et pression atmosphérique ( $K_{ps}$  étant le produit de solubilité de la calcite), tirées de Plummer et Busemberg [1982].

Les minéraux carbonatés (calcite, aragonite, dolomite, magnésite, withérite, calcite magnésienne...) sont des minéraux dont la dissolution et la précipitation sont fortement influencées par le  $pH$ , la pression partielle de  $CO_2$  et l'agitation du milieu. La dissolution des minéraux carbonatés suscite un intérêt considérable dans la compréhension de phénomènes naturels comme la diagenèse (Morse et Mackenzie [1990]), la formation des karsts et des concrétions (Dreybrodt et Buhmann [1991]), la compréhension des cycles biogéochimiques ou encore l'altération des monuments en pierre. Leur implication dans des applications industrielles, comme dans l'acidification des puits pétroliers, la récupération assistée de pétrole, le stockage du  $CO_2$  ou la neutralisation des effluents miniers a également donné naissance à une abondante littérature (Mc Cune *et al.* [1979], Hoefner et Fogler

[1998], Daccord *et al.* [1993]). La calcite est de loin le minéral qui a été d'un point de vue expérimental le plus étudié. Cependant, d'autres carbonates ont également fait l'objet de travaux, comme la dolomite (Lund *et al.* [1973], Busemberg et Plummer [1982], Chou *et al.* [1989], Gautelier *et al.* [1999], Pokrovsky *et al.* [1999], Pokrovsky et Schott [2001], Liu et Dreybrodt [2001]), l'aragonite (Busemberg et Plummer [1982], Chou *et al.* [1989], Cubillas *et al.* [2004]) ou la magnésite (Chou *et al.* [1989]). On peut se référer à la récente revue de Morse et Arvidson [2002] pour une synthèse sur la cinétique de dissolution des principales phases solides carbonatées.

Depuis les années 1960, un effort considérable a été entrepris pour déterminer expérimentalement les vitesses de dissolution des carbonates en fonction de la composition de la solution (par exemple Weyl [1958], Berner [1967]). La complexité induite par la dissolution des carbonates, ainsi que la diversité des protocoles expérimentaux, ont conduit à l'élaboration de diverses lois empiriques et formulations mécanistiques des processus contrôlant la dissolution, qu'il est assez difficile de synthétiser. C'est pourquoi seules les lois les plus couramment utilisées et validées seront décrites.

Avant que les processus de surface ne soient décrits à l'échelle microscopique, le caractère chimique des phénomènes qui se déroulent à l'interface eau-roche a généralement été déterminé indirectement par des mesures macroscopiques en solution. Cependant, la description quantitative de ces réactions est restée souvent simpliste, du fait de la méconnaissance des processus précis qui contrôlent la dissolution à l'échelle moléculaire. Actuellement, l'étude détaillée des modifications à l'interface minéral-fluide est au centre des expériences de cinétique, afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels, et de relier explicitement les processus microscopiques qui se déroulent à la surface aux lois cinétiques macroscopiques. Ce type d'étude a connu un essor important depuis le développement de nouvelles techniques appliquées au matériel géologique, telles que la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission (TEM) (MacInnis et Brantley [1992]), la spectroscopie RX (XPS) (Stipp et Hochella [1991]), la diffraction électronique basse énergie (LEED) (Stipp et Hochella [1991]), la microscopie électron Auger (Mucci et Morse [1985]), la spectroscopie d'absorption des RX (XAS), la fluorescence RX à énergie dissipative (EDS) (Jonasson *et al.* [1996]) et la microscopie à force atomique (AFM) (Stipp *et al.* [1994], Dove et Platt [1996]).

## VI.2.2. Vitesse de dissolution globale des minéraux carbonatés

La réaction entre un minéral et un fluide est observable au travers du changement de composition chimique de la solution. Il est couramment observé que la vitesse de réaction dépend du degré de déséquilibre de la solution vis-à-vis de la phase solide, de l'influence inhibitrice ou catalysante d'espèces aqueuses, et de la surface du minéral participant à la réaction. Aussi l'équation la plus couramment utilisée dans le domaine des géosciences pour décrire la dissolution d'un minéral est-elle (Lasaga [1998]) :

$$r = -\frac{dn_{\min}}{dt} = k_r S_r = k_m S_r \prod_i [a_i]^j (1 - \Omega^n)^n \quad (\text{Éq. VI.9})$$

où  $r$  est la vitesse de dissolution du minéral ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $n_{\min}$  est le nombre de moles du minéral,  $k_r$  est la constante cinétique globale de la réaction chimique ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $k_m$  est la constante cinétique intrinsèque au minéral  $m$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $S_r$  est la surface réactive du minéral ( $\text{m}^2$ ),  $a_i$  représente l'activité de l'espèce  $i$  qui a une influence sur la réaction, soit de catalyseur (si l'exposant  $j > 0$ ), soit d'inhibiteur (si  $j < 0$ ),  $\Omega$  est l'indice de saturation. Le terme  $r$  peut être considéré comme une **vitesse de dissolution locale** à la surface du minéral.

## VI.2.3. État de surface et mécanismes contrôlant la vitesse globale de dissolution

De façon classique, la réaction de dissolution d'un solide dans une solution se décompose en une suite de processus physico-chimiques, qui peuvent être résumés par ces cinq étapes successives :

1. le **transport des réactifs** vers la surface du minéral

## 2. l'adsorption des réactifs à la surface

3. la **réaction globale de surface**, qui comporte la migration des réactifs sur un site activé à la surface, la réaction chimique entre le réactif et le solide (qui peut se décomposer en différentes étapes intermédiaires où des liaisons sont rompues, d'autres sont créées et où les ions sont hydratés), et la migration des produits hors du site de réaction

## 4. la désorption des produits de la surface

## 5. le transport des produits loin de la surface.

Parmi ces cinq étapes successives (Figure VI.2), c'est bien entendu l'étape la plus lente qui gouverne la cinétique globale de réaction (étape limitante). Aussi la cinétique de dissolution peut-elle être contrôlée par le transfert de masse (1<sup>ère</sup> et dernière étape), ou par les réactions de surface (étapes intermédiaires).

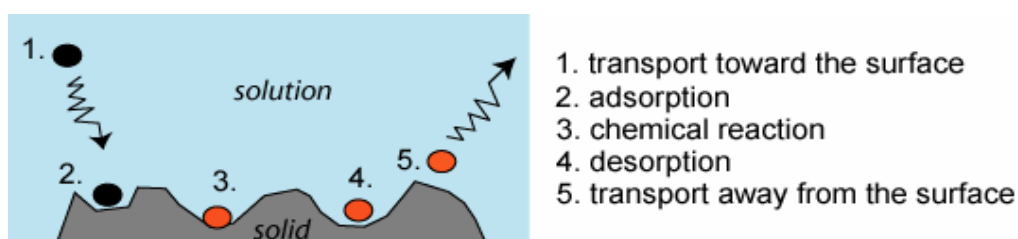


Figure VI.2. Schéma des étapes élémentaires observées à interface solide-solution aqueuse lors de la dissolution d'un solide.

Au vu des deux phénomènes limitant la cinétique globale, il est possible de définir deux constantes cinétiques intrinsèques, soit une constante pour le transport  $k_T$  et une constante pour la réaction chimique de surface  $k_C$ . La contribution du transport et de la réaction de surface peut alors être décrite au travers de  $k_r$  par (Rickard et Sjöberg [1983]; Sjöberg et Rickard [1984]) :

$$k_r = \frac{k_T k_C}{k_T + k_C} \quad (\text{Éq. VI.10})$$

Dans le cas où la cinétique de la réaction chimique à la surface est bien plus faible que la cinétique de transport ( $k_C \ll k_T$ ), alors la cinétique globale est limitée par les réactions à la surface du minéral ( $k_r \sim k_C$ ), et la concentration de l'espèce  $i$  à la surface ( $C_{(i)_{surf}}$ ) sera la même que sa concentration en solution, soit :  $C_{(i)_{surf}} = C_{(i)_{bulk}}$ .

Dans le cas où la cinétique de la réaction chimique à la surface est bien plus grande que la cinétique de transport ( $k_C \gg k_T$ ), alors la cinétique globale est limitée par le transport de matière (transfert de masse) au sein de la solution ( $k_r \sim k_T$ ). A ce moment la concentration de l'espèce  $i$  à la surface du minéral sera différente de la concentration de cette espèce dans la solution aqueuse, soit :  $C_{(i)_{surf}} \leq C_{(i)_{bulk}}$  (étape 1. limitante) ou bien  $C_{(i)_{surf}} \geq C_{(i)_{bulk}}$  (étape 5. limitante). Le déséquilibre provoqué par cette différence de concentration conduit à la formation d'un gradient de concentration entre l'interface solide-solution et la solution aqueuse. S'il n'y a pas d'écoulement dans la solution, il se crée un régime de diffusion pure. Il existe alors à proximité de la surface une couche de fluide, d'épaisseur  $\delta_{DBL}$ , dans laquelle la diffusion est le processus majeur de transport ; cette couche est appelée couche diffuse ou encore couche limite de diffusion (DBL pour *diffusion boundary layer*). Le flux de l'espèce  $i$  au travers de cette couche, noté  $J_i$ , est donné par la **première loi de Fick** :

$$J_i = -D_{0i} \nabla C_i \quad (\text{Éq. VI.11})$$

où  $D_{0i}$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  dans la solution aqueuse et  $\nabla C_i$  le gradient de concentration de l'espèce  $i$  en solution.

Le cas intermédiaire d'un contrôle mixte est également possible. Il se rencontre quand la constante cinétique de transport est du même ordre de grandeur que la constante de réaction chimique à la surface ( $k_T \sim k_C$ ). La Figure V.3 représente ces différents contrôles.

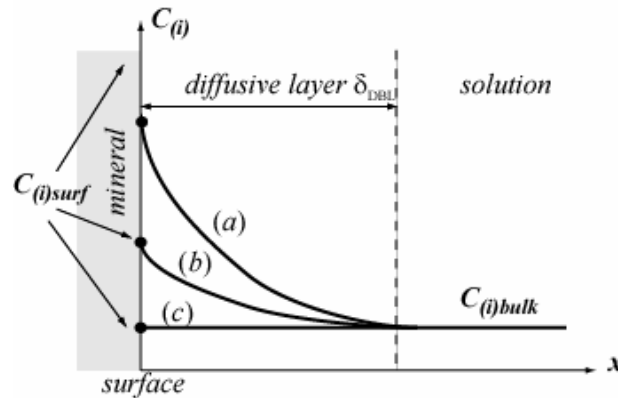


Figure VI.3. Évolution des concentrations en fonction de la distance à l'interface lors du contrôle de la dissolution d'un solide (a) par le transport diffusif, (b) contrôle mixte, ou (c) contrôle par la réaction de surface, modifié d'après Madé [1991]. N.B. : dans le cas (a), la concentration à la surface  $C_{(i)_{surf}}$  peut être, mais n'est pas forcément égale à la concentration dans le minéral  $C_{(i)_{m}}$  (c'est-à-dire la concentration à l'équilibre).

Dans le cas d'un régime limité par le transport, si la solution est en mouvement, résultant par exemple de la vitesse de circulation du fluide dans les pores ou à la surface de la fracture, alors les phénomènes liés à l'agitation (l'advection et la dispersion intervenant en plus de la diffusion) accélèrent le renouvellement du fluide à proximité de la surface. L'épaisseur de la couche diffuse va diminuer avec l'augmentation de l'agitation (Casey [1987]), en conséquence de quoi la concentration en solution augmente (Figure VI.4). Lorsque l'agitation devient très forte, cette concentration tend vers une valeur limite :  $C_{(i)_{bulk}} \rightarrow C_{(i)_{surf}}$  (Figure VI.4, courbe c). A ce moment, la cinétique globale tend vers la cinétique de réaction chimique de surface :  $k_r \rightarrow k_C$ .

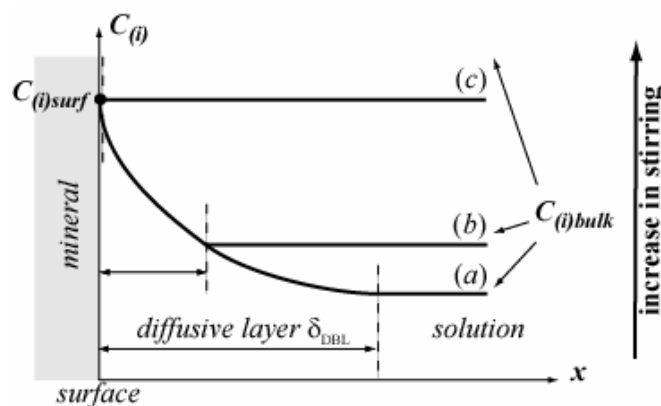
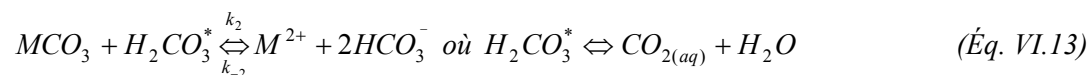
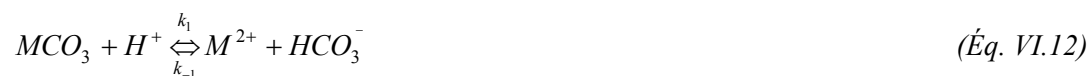


Figure VI.4. Effet de l'agitation sur l'épaisseur de la couche diffuse et la concentration de l'espèce  $i$  en solution. (a) solution stagnante (diffusion pure) ; (b) agitation modérée ; (c) agitation élevée de telle manière que  $k_r = k_C$ .

### VI.2.4. Lois cinétiques pour la dissolution des minéraux carbonatés

D'un point de vue empirique, les réactions susceptibles d'être mises en jeu lors de la dissolution des carbonates simples sont les suivantes (Chou *et al.* [1989], Wollast [1990]) :



où  $M$  représente le cation métallique  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Ba^{2+}$ .

La constante cinétique globale de dissolution du carbonate  $MCO_3$  peut donc être exprimée en fonction de ces trois réactions qui agissent en parallèle, soit :

$$k_r = k_1 a_{H^+}^n + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O} + k_{-3} a_{M^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \quad (\text{Éq. VI.15})$$

En terme de complexation de surface, le premier terme de cette équation correspond à la **protonation** de surface, le deuxième à la **carbonatation**, et le troisième peut être considéré comme représentatif de l'**hydratation** des sites de surface du minéral, caractérisé d'un point de vue théorique par la formation d'un complexe activé qui se décompose rapidement ; le quatrième terme correspond à la réaction inverse de précipitation (Wollast [1990]). Alors que la valeur de l'exposant  $n$  est en général égal à 1 pour la calcite (Alkattan [1996]; Plummer *et al.* [1978]), cette valeur est inférieure à 1 pour la dolomite (Busemberg et Plummer [1982], Chou *et al.* [1989], Gautelier *et al.* [1999]), suggérant que le degré de dépendance de la cinétique vis-à-vis du  $pH$  est moins forte pour ce minéral. Pour la calcite les valeurs de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) à 25°C sont égales à (Plummer *et al.* [1978]) :

$$k_1 = 5,11 \cdot 10^{-5}$$

$$k_2 = 3,42 \cdot 10^{-8}$$

$$k_3 = 1,11 \cdot 10^{-10}$$

### VI.2.5. Facteurs influençant la vitesse globale de dissolution des minéraux carbonatés

#### VI.2.5.1. Influence du $pH$ , de la $P_{CO_2}$ , de l'agitation et contrôle de la réaction

L'équation (VI.15) a été établie empiriquement à partir des observations expérimentales de Berner et Morse [1974] et de Plummer *et al.* [1978], qui ont distingué trois régimes différents de dissolution (Figure VI.5). Les trois régions qui délimitent ces régimes sont : la région (1) où la cinétique ne dépend que du  $pH$  de la solution, la région (2) où la cinétique dépend à la fois du  $pH$  et de la  $P_{CO_2}$ , et la région (3) proche de l'équilibre où les réactions de surface dominent et contrôlent la cinétique de réaction.

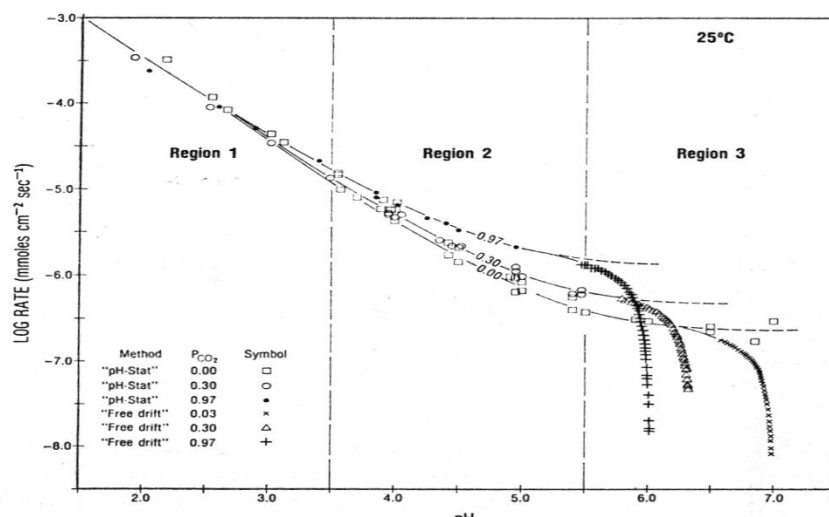


Figure VI.5. Vitesse de dissolution de la calcite en fonction du pH et de la  $P_{CO_2}$ , pour des solutions agitées ( $1800-2300 \text{ tr.mn}^{-1}$ ), à  $25^\circ\text{C}$ , d'après Plummer *et al.* [1978].

Aux  $pH$  faibles ( $pH < 4$ , région 1), la réaction (éq. VI.12) est dominante. La vitesse de réaction est directement proportionnelle à l'activité du proton  $H^+$ , et la constante cinétique de réaction peut s'écrire :  $k_r = k_1 a_{H^+}^n$ . En raison de l'abondance des protons à la surface, la réaction chimique de dissolution est extrêmement rapide et la cinétique est donc limitée par le transfert des réactifs et produits à la surface du minéral. La valeur de  $k_r$ , obtenue dans l'étude de Plummer *et al.* [1978] pour une vitesse d'agitation de  $1800-2300 \text{ tr.mn}^{-1}$ , est dépendante de l'agitation, et la constante cinétique doit en fait s'écrire :  $k_r' = k_1 a_{H^+}^n$ , où  $k_r'$  est la constante apparente qui intègre les effets du transport.

Malheureusement  $k_r'$  est une constante qui intègre les effets liés à la réaction de surface et au transport dans cette condition d'expérience particulière, et il n'est pas possible de distinguer l'effet propre de chacun des mécanismes. Cette constante n'est donc pas vraiment transposable à l'étude d'une réaction de dissolution à l'échelle microscopique dans des conditions d'écoulement et de transport du fluide.

Suivant les auteurs, l'ordre de la réaction  $n$  varie de 0,2 à 1, mais est le plus souvent égal à 1. Un ordre  $n < 1$  indiquerait que la diffusion du proton n'est pas le seul facteur limitant (Rickard et Sjöberg [1983]), des phénomènes de rétrodiffusion des produits de la réaction, des réactions chimiques dans la couche limite ou la réaction inverse étant évoqués.

Dans la région 2, la vitesse de réaction dépend du  $pH$ , mais aussi de la  $P_{CO_2}$ . A ce moment, les trois réactions se produisent simultanément et la cinétique de réaction peut alors s'écrire :  $k_r = k_1 a_{H^+}^n + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O}$ . Cette équation décrit la réaction directe ( $\xrightarrow{\text{sens}}$ ), loin de l'équilibre thermodynamique. Alors que les constantes  $k_2$  et  $k_3$  n'apparaissent pas comme dépendantes de l'agitation, Plummer *et al.* [1978] ont associé les réactions correspondantes à un contrôle par les réactions de surface. Cependant, les résultats de Sjöberg et Rickard [1984] (Figure VI.6) montrent que dans les régions 2 et 3 (à la nuance près que les limites de régions ne sont pas exactement les mêmes), la vitesse est limitée à la fois par le transport diffusif des réactifs et par les réactions chimiques de surface ; un régime mixte de transition est défini.

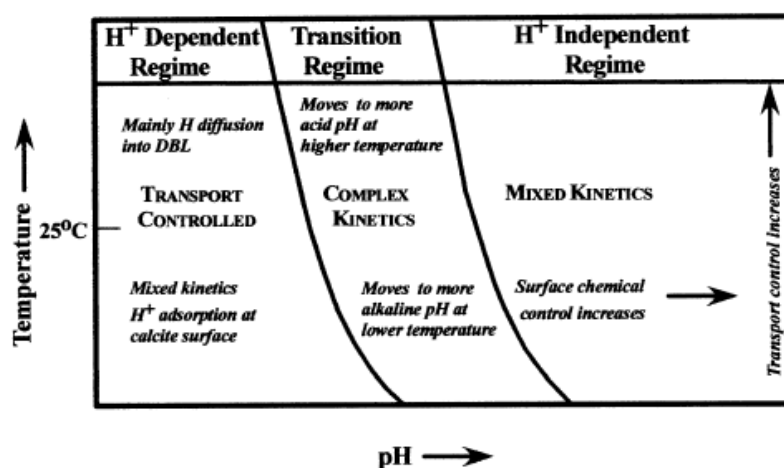


Figure VI.6. Résumé des différents régimes cinétiques pour le contrôle de la dissolution de la calcite en fonction de la température et du pH, d'après Sjöberg et Rickard [1984].

A l'approche de l'équilibre (région 3), la vitesse de dissolution est contrôlée par les réactions de surface ; la réaction inverse de précipitation ( $\leftarrow_{sens2}$ ) de l'équation (VI.15) devient alors significative, la vitesse s'écrit :  $k_r = k_3 a_{H_2O} + k_{-3} a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}$ . A l'équilibre, la vitesse étant nulle ( $r = 0$ ), alors :

$$(a_{Ca^{2+}} \times a_{CO_3^{2-}})_{\text{éq}} = K_{ps} = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad (\text{Éq. VI.16})$$

Tenant compte de la mise en évidence des sites de surfaces par spectroscopie XPS, plusieurs modèles ont été développés pour décrire les processus qui se déroulent à la surface (Arakaki et Mucci [1995]; Van Cappellen *et al.* [1993]). Shiraki *et al.* [2000] ont proposé un mécanisme illustrant la dissolution du plan (10 $\bar{1}$ 4) de la calcite aux différents pH. Les vitesses sont accélérées à pH acide, intermédiaire et élevé, respectivement par l'adsorption du proton  $H^+$ , de l'ion bicarbonate  $HCO_3^-$  et de l'ion hydroxyde  $OH^-$  à la surface.

A pH acide, on peut distinguer 5 étapes :

1. **transfert du proton** d'un ion calcium hydraté au groupe carbonate situé en bordure, accompagné par une rupture de liaison et une hydratation
2. **attaque nucléophile** de l'ion calcium par les molécules d'eau
3. **hydrolyse** de la liaison calcium-carbonate par un ion hydronium  $H_3O^+$  et transfert du proton sur un calcium hydraté
4. **attaque nucléophile** de la dernière liaison structurale par une molécule d'eau
5. **détachement d'une paire d'ions**  $[HCO_3 Ca(H_2O)_6]^+$ .

A pH intermédiaire, les mécanismes sont similaires, sauf pour l'étape 3 où c'est l'ion bicarbonate qui est à l'origine de l'attaque nucléophile, et pour l'étape 5 où le complexe formé est  $[HCO_3.Ca(HCO_3)(H_2O)_5]^0$ . A pH basique, l'attaque nucléophile est faite par l'ion hydroxyde et  $[CO_3.Ca(OH)(H_2O)_5]^-$  est le complexe détaché.

## VI.2.5.2. Influence de l'aire de l'interface minéral-solution aqueuse

### VI.2.5.2.1. Surface totale de l'interface

Dans des conditions physico-chimiques identiques de pression, température, pH, agitation et composition chimique de la phase aqueuse, si la vitesse de dissolution d'un minéral est directement



proportionnelle à sa surface, alors plus l'aire de l'interface minéral-solution est grande, plus la vitesse de dissolution ( $r$ ) est élevée.

La surface totale  $S_T$  est souvent exprimée dans les lois cinétiques par rapport au volume de solution aqueuse ( $\text{m}^2$  de roche par  $\text{m}^3$  de solution). D'un point de vue expérimental, il est facile d'accéder au volume (et donc à la masse) de solution et à la masse de minéral. Cependant, il est très difficile de relier la masse d'un minéral à sa surface, tant le fractionnement de cette surface peut être variable dans la nature. Le degré de cristallisation de la roche permet d'illustrer ce propos (Figure VI.7). On devine sur cette figure que, pour un même volume ou une même masse, la surface (quasi plane) d'un monocristal de calcite sparitique est bien inférieure à celle d'une calcite microsparitique ou à celle d'une calcite micritique.

Les mesures de l'aire des surfaces peuvent être réalisées par le biais de modèles géométriques (modèles d'empilement de sphères, de cubes...), grâce à des mesures optiques (interférométrie, microscopie à force atomique) ou encore à partir des isothermes d'adsorption d'un gaz, en général l'azote. Si l'on prend le cas d'un arrangement de grains cubiques de côté  $c$ , de volume  $c^3$ , alors la surface augmente suivant une loi puissance avec le degré de fractionnement de la surface, soit :  $S_T = 6 c^2 2^n$ , où  $n$  représente le degré de fractionnement. L'utilisation de mesures d'adsorption permet de relier, grâce à un modèle, la quantité de gaz adsorbée à la surface de minéral correspondante ; le modèle d'adsorption multicouche de Brunauer *et al.* [1938], qui est le plus couramment utilisé, conduit à la mesure d'une surface dite B.E.T (pour Brunauer, Emmett et Teller),  $S_{BET}$  ( $\text{m}^2$ ). Pour un sable,  $S_{BET}$  apparaît inversement proportionnelle à la taille  $d$  des particules (Parks [1990]), soit  $S_{BET} \propto 1/d$ , sauf pour les grosses particules ( $d > 10^3 \mu\text{m}$ ) où une dérive est observée. L'analyse de mesures d'adsorption de surface B.E.T. réalisées sur plusieurs échantillons poreux montre que ce paramètre peut varier entre  $0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $1,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour une roche calcaire (Brosse [2002]), soit plus d'un ordre de grandeur (même si la première valeur est peu précise car l'azote, en raison d'un comportement de gaz non idéal, n'est pas adapté pour la construction des isothermes des surfaces peu étalées). Pour une fracture, c'est la rugosité qui est le principal paramètre influençant significativement la valeur de la surface. Cependant, la mesure de rugosité de surface n'est pas possible *a priori* par la méthode B.E.T. Des méthodes d'observation directe sont alors utilisées, mais elles sont souvent dépendantes de l'échelle à laquelle est faite l'observation de la surface. Si l'on pousse le raisonnement à l'extrême, en appliquant le concept d'auto-affinité des surfaces (*cf.* section IV.1.3.3), cela signifie tout bonnement que la valeur de surface tend vers l'infini quand l'échelle de résolution tend vers zéro...

Il est à noter également que les réactions de dissolution ont la capacité de changer significativement la morphologie de surface des minéraux, aussi la valeur de  $S_T$  peut-elle évoluer dans le temps. Ainsi pour des feldspaths, le facteur de rugosité observé (qui est le rapport entre la surface vraie et une surface équivalente lisse, soit ce qui est défini comme étant la surface spécifique  $S_s$ ) peut varier de 2,5 à 11 pour des surfaces fraîches, et de 130 à 1200 pour des surfaces altérées, en raison du développement d'une microporosité à la surface (Anbeek [1992]).

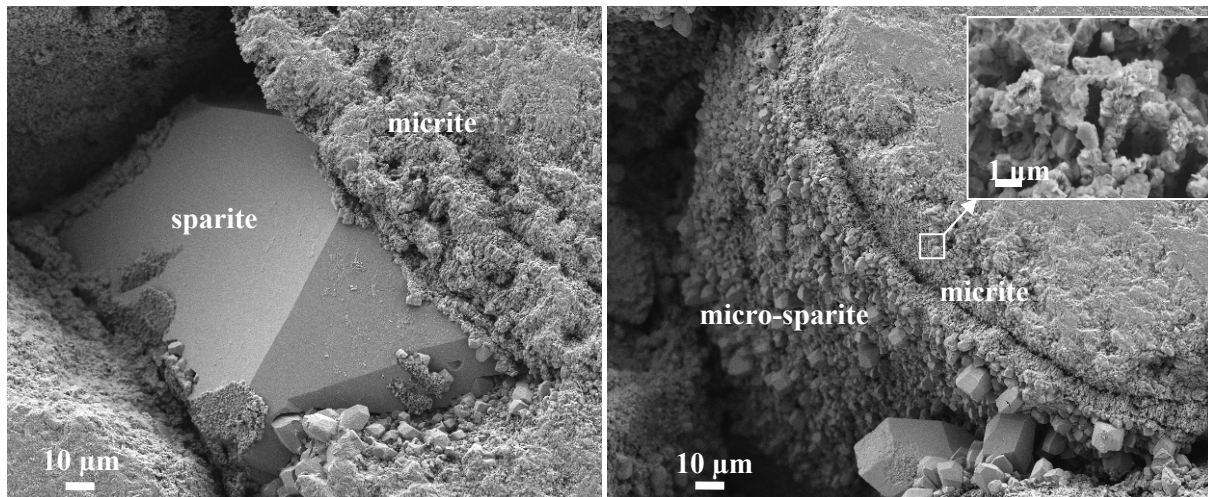


Figure VI.7. Observations MEB de la surface d'un monocristal de calcite (sparite) en comparaison d'une calcite finement cristallisée (microsparite) et d'une calcite microcristalline (micrite) ; calcaire oobiosparitique, cliché B. Vincent (IFP).

#### VI.2.5.2.2. État de surface et notion de surface réactive du minéral

Si la surface totale apparaît comme étant un paramètre difficilement estimable, il n'est pas plus rassurant de constater que la réaction chimique contrôlée par la réaction de surface *sensu stricto* n'est pas localisée sur la totalité de la surface. En effet, seule une fraction de surface, appelée surface spécifique de réaction ou surface réactive,  $S_r$ , réagit lors de la dissolution. Déjà Rickard et Sjöberg [1983] avaient constaté que la constante de réaction chimique  $k_C$  dépendait de la nature de la surface minérale, et avaient conclu que le type et l'abondance des sites réactifs à la surface variaient suivant le type de calcite. Les observations réalisées en microscopie électronique sur des monocristaux de calcite ont révélé que la dissolution faisait apparaître deux types de figures à la surface du minéral (Hillner *et al.* [1992]; Liang *et al.* [1996]) : des puits de corrosion (*etch pits*) peu profonds ( $\sim 0,3$  nm), qui prennent naissance au niveau de terrasses (*flat terraces*), orientées suivant les directions cristallographiques  $[48\bar{1}]$  et  $[\bar{4}41]$  (Figure VI.8), et des puits profonds, qui apparaissent au niveau des dislocations ; ils sont moins fréquents ( $\sim 10^3$  cm $^{-2}$ ) mais parviennent à contrôler la morphologie de la topographie de surface au bout de quelques heures. Les réactions se déroulent également au niveau d'autres sites surfaciques. Ces sites préférentiels de dissolution sont appelés sites activés (Figure VI.9).

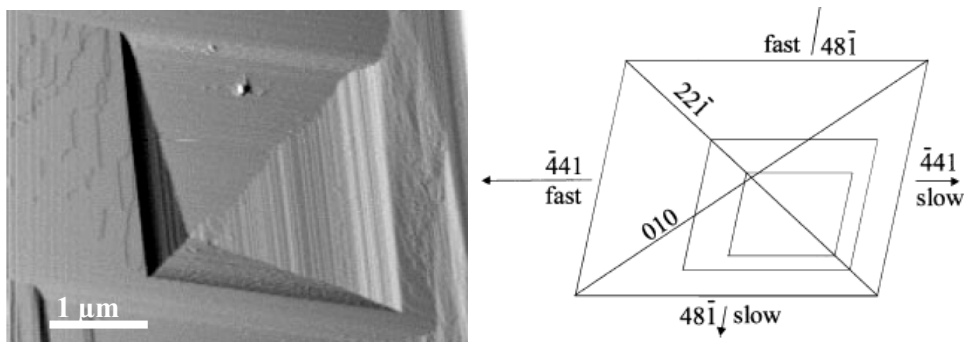


Figure VI.8. Image en AFM de la formation d'un puits de dissolution sur la surface  $[10\bar{1}4]$  de la calcite (d'après Shiraki *et al.* [2000]) et schématisation de sa croissance suivant la direction (tiré de Morse *et Arvidson* [2002]).

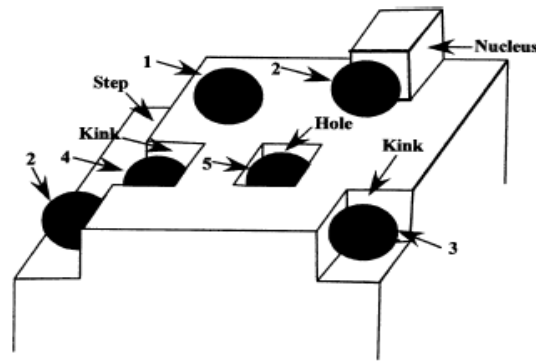


Figure VI.9. Présentation des différents sites activés à la surface de la calcite où s'effectue une dissolution préférentielle, tiré de Morse et Arvidson [2002].

Schott *et al.* [1989] ont montré, sur des calcites déformées, que la vitesse de dissolution pouvait être augmentée significativement lorsque la densité de dislocations dépassait  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ , alors que leurs résultats sur des calcites non déformées sont cohérents avec les expériences de Busenberg et Plummer [1986]. Dans leur expérience, le fait que la densité de défauts a une faible influence en milieu très sous-saturé, où la cinétique limitée par le transfert de masse domine, et une forte influence près de l'équilibre, où les réactions de surfaces dominent, confirme l'implication des dislocations de surface dans la vitesse de réaction chimique, soit :  $r = k_c S r$ . Les résultats obtenus par MacInnis et Brantley [1992] vont également dans ce sens, la vitesse augmentant d'un facteur 2,3 quand le nombre de dislocations de surface passe de  $10^3$  à  $6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Cependant, on remarque que la dépendance observée entre la vitesse de réaction et la densité de dislocation reste relativement faible (inférieure à un ordre de grandeur pour une augmentation des dislocations de plusieurs ordres de grandeur), et ne peut expliquer à elle seule les différences si importantes entre les diverses expériences. La vitesse de dissolution ne dépend pas seulement des dislocations (Figure VI.10), mais aussi des défauts de surface (et donc de la cristallinité), des micro-fractures, des coins, des marches (*steps*) et des replis (*kinks*) (Schott *et al.* [1989]).

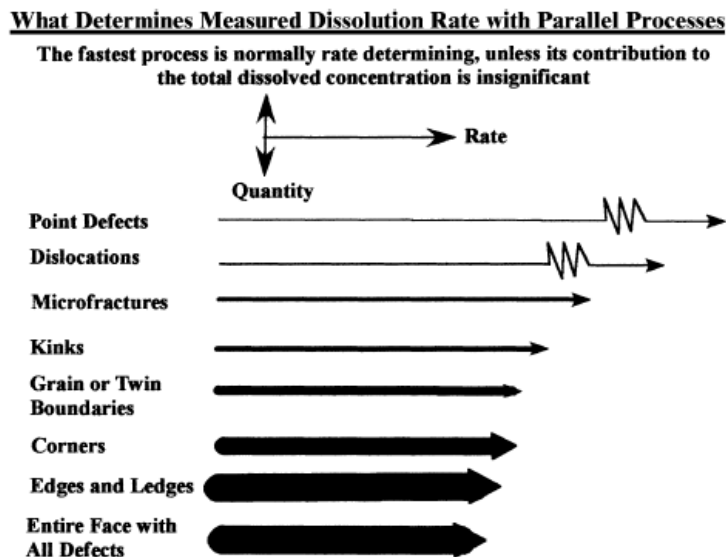


Figure VI.10. Contribution au taux de dissolution des différents sites à la surface des minéraux. Horizontalement est présentée l'importance relative du phénomène et verticalement la contribution du phénomène à la dissolution globale, d'après Schott *et al.* [1989].

L'estimation de la surface réactive, qui peut être réalisée dans les expériences en AFM sur des monocristaux, est beaucoup plus difficile dans la réalité, de part la variabilité des morphologies de surface. En conséquence, ce paramètre est généralement mal connu et grossièrement estimé. D'ailleurs, il sert souvent de paramètre d'ajustement dans le calage des modèles de transport réactif.

### VI.2.5.3. Influence de la température

La constante de vitesse  $k_r$  d'une réaction varie avec la température suivant la loi d'Arrhénus :

$$k_r = A_f \exp\left(-\frac{E_a}{R_{gp}T}\right) \quad (\text{Éq. VI.17})$$

où  $A_f$  est une constante appelée facteur de fréquence,  $R_{gp}$  est la constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  est la température ( $^{\circ}\text{K}$ ) et  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction ( $\text{J.mol}^{-1}$ ). La valeur de  $E_a$  correspond à l'énergie minimale que doivent acquérir les molécules avant de pouvoir réagir. Ainsi pour chaque minéral, les différentes constantes cinétiques suivront la loi d'Arrhénus en fonction de la température. Plummer *et al.* [1978] ont exprimé pour la calcite la dépendance des constantes de réaction vis à vis de la température, soit :

$\log k_1 = 0,198 - 444/T$	avec	$E_a = 8,36 \text{ kJ.mole}^{-1}$	
$\log k_2 = 2,84 - 2177/T$	avec	$E_a = 41,8 \text{ kJ.mole}^{-1}$	
$\log k_3 = -5,86 - 317/T$	avec	$E_a = 6,27 \text{ kJ.mole}^{-1}$	pour $T < 298,15 \text{ K}$
$\log k_3 = 1,10 - 1737/T$	avec	$E_a = 33,0 \text{ kJ.mole}^{-1}$	pour $T > 298,15 \text{ K}$

### VI.2.5.4. Effet de l'état de saturation

La concentration ionique en solution augmente progressivement au cours de la réaction de dissolution. Les éléments libérés conduisent à une modification du produit d'activité ionique  $Q_{(p,T)}$ , qui tend vers la valeur de la constante d'équilibre  $K_{(p,T)}$  ; l'indice de saturation  $\Omega$ , qui est le rapport  $Q_{(p,T)}/K_{(p,T)}$ , tend alors vers l'unité. Le terme  $(1 - \Omega)^n$  de l'équation (VI.24) traduit l'influence de l'état de saturation sur la loi de vitesse de dissolution (Figure VI.11). Lorsque l'indice de saturation d'un minéral est inférieur à 0,01, on peut considérer que la vitesse de dissolution est indépendante de celui-ci.

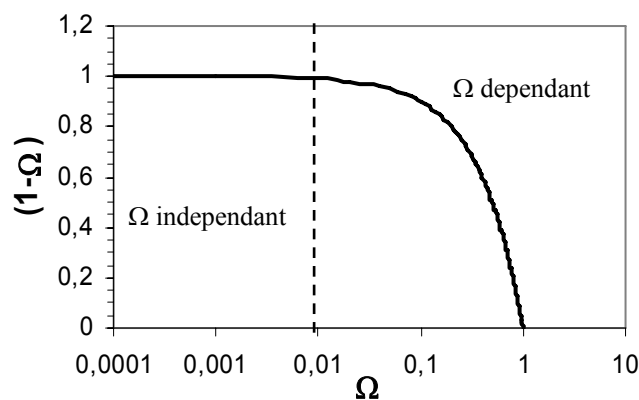


Figure VI.11. Influence de l'indice de saturation d'un minéral sur la loi de vitesse de dissolution :  $r \propto (1 - \Omega)^n$ .

La baisse de la cinétique à l'approche de l'équilibre peut s'expliquer en partie par l'effet inhibiteur des ions mis en solution au cours de la réaction. Le degré de saturation contrôle aussi fortement la formation des puits de corrosion à la surface, ces derniers ne se développant pas lorsque  $\Omega \geq 0,54$ . Au contraire leur développement est exponentiel très loin de l'équilibre (Teng [2004]).

### VI.2.5.5. Influence des inhibiteurs de la dissolution

Dans les solutions complexes, d'autres composés peuvent influencer la cinétique de dissolution des carbonates. L'influence de ces composés résulte de la formation de complexes avec les ions réactifs en solution ou de leur adsorption sur la surface du minéral (Morse et Mackenzie [1990]). L'adsorption des ions au niveau de la surface de réaction peut être décrite en terme d'adsorption réversible (adsorption physique) ou irréversible (adsorption chimique). Dans le premier cas, l'adsorption physique peut se faire sur plusieurs couches, et peut être correctement décrite en termes d'isothermes d'adsorption. La concentration de l'inhibiteur adsorbé à la surface est dépendante de sa concentration en solution, comme le prédit le modèle de Langmuir sur la saturation des sites de surface. Dans le second cas, l'adsorption chimique, plus forte en termes d'énergie de liaison, est restreinte à une monocouche d'adsorbât liée à la surface. A cause du lien chimique formé entre l'adsorbât et le site spécifique de surface, celui-ci n'est pas libre de migrer à la surface.

Parmi les inhibiteurs de dissolution de la calcite, on peut citer les ions métalliques  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ , les métaux lourds, les ions sulfates et phosphates, ainsi que la matière organique. Le premier inhibiteur de la réaction de dissolution de la calcite est sans doute l'ion calcium. On peut croire que cette influence est uniquement reliée à l'état de saturation du minéral, puisque la cinétique diminue au fur et à mesure que l'on s'approche de l'équilibre, mais pas seulement (Morse et Arvidson [2002]). Il est néanmoins difficile de discriminer le rôle inhibiteur lié à l'adsorption des ions  $Ca^{2+}$  à la surface par rapport à l'état de saturation de la solution. L'influence de  $Mg^{2+}$  sur la dissolution peut également être décrite en termes d'isotherme d'adsorption de Langmuir (Reeder [1983]) ; l'inhibition est donc d'autant plus grande que la proportion de  $Mg^{2+}$  augmente dans la solution, mais aussi que l'on se rapproche de l'équilibre avec la calcite.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence des ions phosphates et magnésium sur les vitesses de dissolution de la calcite et de la magnésite, afin de mieux comprendre notamment la faible réactivité de la calcite dans l'eau de mer (voir par exemple Mucci et Morse [1984], Dove et Hochella [1993], Mucci [1986], Walter et Hanor [1979]). Les phosphates sont des inhibiteurs puissants des cinétiques de réaction des carbonates, leur adsorption ayant pour effet de diminuer le nombre de sites actifs pour les réactions de surface, ralentissant ainsi les vitesses de réaction. L'inhibition est d'autant plus grande que la quantité d'ions phosphates augmente (Berner et Morse [1974]; Walter et Hanor [1979]). De même, l'inhibition est plus forte à proximité de l'équilibre. Mucci [1986] a relié cette observation à la durée moyenne de vie des surfaces de calcite à l'approche de l'équilibre : les ions phosphates ont plus de temps pour s'adsorber avant d'être délogés ou incorporés dans le réseau cristallin. La présence de calcium et de magnésium accroît également l'adsorption des ions sulfates et phosphates en créant des ponts cationiques à la surface.

Peu d'études recensent les effets des composés organiques sur la vitesse de dissolution. Les dianions des acides maléiques et tartriques apparaissent comme de puissants inhibiteurs de la réaction du proton lors de la dissolution (Barwise *et al.* [1990]). La présence de matière organique et d'argiles influence également les cinétiques de dissolution et de précipitation en formant une couche adsorbée à la surface du minéral, limitant le nombre de sites réactifs (Morse et Mackenzie [1990]).

### VI.2.6. Conclusions sur la dissolution des carbonates

La compréhension de la dissolution des minéraux carbonatés a suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine de la géochimie et a donné naissance, depuis près de quarante ans, à une abondante littérature. Malgré l'accumulation de nombreuses données expérimentales, il existe encore une incertitude assez grande, pour des conditions données, sur la valeur de la vitesse de réaction (Plummer *et al.* [1979], Arvidson *et al.* [2003]). Les résultats d'expériences réalisées en laboratoire montrent que les cinétiques peuvent varier de près d'un ordre de grandeur pour la calcite (Figure VI.12a) et plus

encore pour la dolomite (Figure VI.12b). Alors que certaines différences sont expliquées au niveau des conditions expérimentales (par exemple la force ionique, l'alcalinité, la  $P_{CO_2}$ ...), il est plus difficile d'évaluer la sensibilité des résultats aux conditions analytiques (par exemple, la technique de mesure à  $pH$  imposé vs à dérive libre, ou bien le réacteur fermé par rapport à la cellule de percolation, ou encore la mesure des surfaces géométriques vs les surfaces B.E.T.) et à la préparation du matériel de départ (expériences sur poudre comparées aux expériences sur un plan cristallographique donné ou aux expériences sur disque tournant, taille des grains, défauts cristallins, impuretés, rugosité de surface, densité de dislocations ou autres hétérogénéités...).

Le développement de nouvelles techniques d'observation est en train de suppléer les expériences en réacteur dans la compréhension des mécanismes qui agissent à la surface du minéral. Cependant malgré les performances de l'AFM, cette technique appliquée aux minéraux doit satisfaire certains critères (Dove et Platt [1996]). D'une part, les expériences doivent d'un point de vue technique se dérouler dans un délai assez court, d'autre part les cinétiques doivent être assez lentes pour permettre de suivre l'évolution de la surface. Seule l'observation des réactions proches de l'équilibre est envisageable. Une autre difficulté dans l'interpolation des résultats tient du fait que la plupart des travaux ont été consacrés à l'étude du plan cristallographique  $(10\bar{1}4)$  de calcites bien cristallisées (plan de clivage des spaths d'Islande), ce qui reste quand même très éloigné de la plupart des situations rencontrées dans le milieu naturel. La transposition de ces lois au milieu naturel apparaît donc complexe, tant les impuretés, les morphologies de surface et les degrés de cristallinité sont variés.

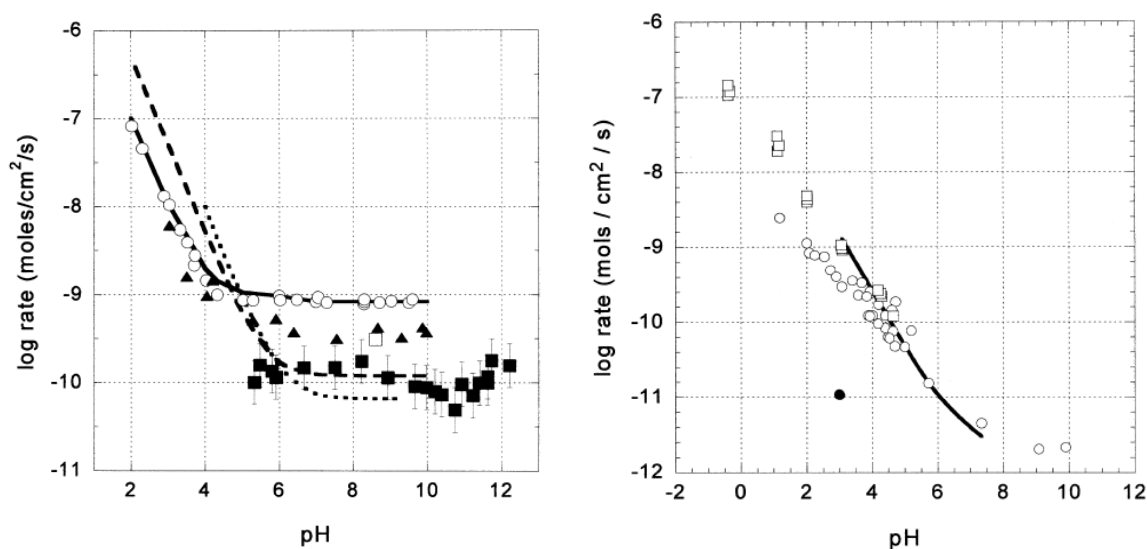


Figure VI.12. (a) Comparaison des cinétiques de dissolution pour la calcite, entre expériences sur poudres et microscopie AFM sur des surfaces, synthèse de Morse et Arvidson [2002]. Carrés noirs : vitesse obtenue à partir de mesures en AFM (Shiraki et al. [2000]), triangles noirs : résultats en réacteur (Shiraki et al. [2000]) ; carré blanc : résultat d'expérience de disque tournant (MacInnis et Brantley [1992]) ; cercles blancs et ligne pleine : expérience de Sjöberg [1976] ; pointillés : modèle de Chou et al. [1989] ; tirets : modèle de Plummer et al. [1978]. (b) Comparaison des cinétiques de dissolution pour la dolomite d'après Morse et Arvidson [2002]. Cercles blancs : expérience de mesure par perte de masse de Busenberg et Plummer [1982] ; carrés blancs : expérience de disque tournant (Gautelier et al. [1999]) ; courbe noire : modèle expérimental de Chou et al. [1989] ; cercle noir : interférométrie (Lüttge et al. [2003]).

### VI.3. Principes pour la modélisation des phénomènes couplés chimie-transport avec HYTEC

Il est difficile de prédire l'évolution d'un système géochimique sans passer par un outil de modélisation qui couple les réactions chimiques au transport des éléments. Cependant, la modélisation des phénomènes de dissolution à l'échelle de la carotte, à partir de la description précise des réactions chimiques et de l'écoulement à l'échelle microscopique, est un sujet qui semble encore ouvert et dépasse le cadre de ce mémoire.

Dans cette étude, la modélisation couplée chimie-transport sera réalisée grâce au code de calcul HYTEC, version 3.5 (École des Mines), qui utilise une approche par milieu continu équivalent (à l'échelle de Darcy) pour l'étude des phénomènes couplés. Ce code repose sur le couplage entre le logiciel de spéciation géochimique CHESS (van der Lee [1998]) et le code d'écoulement-transport R2D2 (Lagneau [2003]). CHESS permet le calcul de spéciation d'un système géochimique, c'est-à-dire la détermination des différentes espèces présentes et leur répartition au sein du système (en termes de concentration ou d'activité). L'état de saturation vis-à-vis des différents minéraux est également calculé. R2D2 est un code d'écoulement et de transport discrétisé en volumes finis, la solution étant approchée par la valeur moyenne sur chaque volume. Bien que cette approche présente des désavantages pour le maillage de domaines irréguliers, elle permet d'éviter les problèmes d'interpolation des concentrations aux nœuds et est particulièrement utile pour traiter le problème de la porosité variable (van der Lee *et al.* [2003]). Ces codes reposent sur des hypothèses que nous allons énoncer.

#### VI.3.1. Formulation mathématique du modèle

##### VI.3.1.1. Équation de continuité

Le calcul du champ de vitesse est basé sur loi de Darcy (voir éq. V.7), qui relie la vitesse de filtration  $\vec{U}$  au gradient de charge hydraulique  $h_h$ , soit :

$$\vec{U} = -K \overrightarrow{\text{grad}} h_h \quad (\text{Éq. VI.18})$$

où  $K$  est la conductivité hydraulique ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). L'équation de continuité ou équation de conservation de la masse exprime que, dans un volume fermé, la variation dans le temps de la masse de fluide est égale à la somme des flux massiques traversant la surface du volume considéré (de Marsily [1981]), soit en milieu poreux :

$$\text{div}(\rho \vec{U}) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi) + \rho q = 0 \quad (\text{Éq. VI.19})$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $q$  est le terme source qui représente le débit volumique de fluide prélevé (ou apporté s'il est négatif).

##### VI.3.1.2. Équation de conservation de la masse

Le transport par advection-dispersion couplé aux réactions chimiques peut être décrit sous la forme d'un jeu d'équations différentielles dans le temps et l'espace par l'équation (VI.7), qui sous une notation simplifiée donne :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi C_i) - \mathcal{L}(\tilde{C}_i) = \mathcal{R}(C_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N_{\text{tot}}) \quad (\text{Éq. VI.20})$$

où  $\mathcal{L}$  est l'opérateur de transport,  $\mathcal{R}$  l'opérateur des réactions chimiques,  $C$  est la concentration totale et  $\tilde{C}$  la concentration de la fraction mobile.  $\mathcal{L}(\tilde{C}_i)$  correspond aux variations de concentration dues aux processus de transport et  $\mathcal{R}(C_i)$  correspond aux variations dues aux réactions géochimiques.

### VI.3.1.3. Formulation thermodynamique et cinétique

#### VI.3.1.3.1. Loi d'action de masse

La répartition des différentes espèces du système à l'équilibre peut être transcrite suivant la loi d'action de masse :

$$K_{(P,T)j} = \prod_{i=1}^{N_j} a_i^{\alpha_{ij}} \quad (\text{Éq. VI.21})$$

où  $K_{(P,T)j}$  est la constante thermodynamique de la réaction chimique  $j$ ,  $N_j$  est le nombre d'espèces chimiques intervenant dans la réaction,  $a_i$  est l'activité chimique de l'espèce  $i$  et  $\alpha_{ij}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  dans la réaction  $j$ . L'activité chimique d'une espèce est liée à sa concentration par un coefficient d'activité qui dépend de la force ionique de la solution. L'état de saturation d'une solution vis-à-vis d'un minéral est exprimé au travers de l'indice de saturation  $\Omega$ , qui est égal au rapport du produit d'activité ionique sur le produit de solubilité du minéral. Compris entre  $\sim$  zéro (sous-saturation totale) et un (équilibre) pour les phénomènes de dissolution, il décrit l'écart à l'équilibre thermodynamique.

#### VI.3.1.3.2. Méthode des composantes de base

L'utilisation de l'hypothèse des équilibres thermodynamiques entre les diverses espèces présentes en solution permet de réduire le nombre d'inconnues dans le système à résoudre, en séparant les différentes espèces en deux catégories : les espèces de base ( $\Psi_j$ ) qui sont linéairement indépendantes les unes des autres, et les espèces secondaires ( $X_i$ ), dont la concentration est linéairement dépendante des espèces de base (Morel [1983], Westall *et al.* [1986]).

Connaissant la concentration de l'espèce primaire, les concentrations en espèces secondaires peuvent être écrites en utilisant la loi d'action de masse pour les réactions d'équilibre :

$$X_i = K_{(P,T)i}^{-1} \gamma_i^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j \Psi_j)^{\nu_{ij}} \quad (i=1, 2, \dots, N_c) \quad (\text{Éq. VI.22})$$

où  $N_c$  représente de nombre d'espèces de base. La concentration totale d'un élément  $C_j$  du  $j^{\text{ème}}$  composant du système est invariante et égale à la somme de toutes les espèces chimiques le contenant, ce qui constitue l'équation de conservation de la matière :

$$C_j = \Psi_j + \sum_{i=1}^{N_x} \nu_{ij} X_i \quad (\text{Éq. VI.23})$$

où  $N_x$  représente le nombre d'espèces secondaires. La spéciation dans le système géochimique considéré passe par la résolution des équations de conservation de la masse et de la matière pour les différentes espèces présentes dans le système. Le solveur utilisé pour résoudre les équations non-linéaires qui permettent de calculer l'état d'équilibre du système chimique est dérivé du schéma de Newton-Raphson, qui est basé sur une méthode itérative (*cf.* van der Lee [1998]). Le temps de calcul augmente avec le nombre d'espèces de base élevé au cube (Bethke [1996]). La précision de la solution et le maximum d'itérations nécessaires pour que le système converge peut être modifié.

#### VI.3.1.3.3. Loi cinétique pour la dissolution des minéraux

Bien que la spéciation réalisée par le module CHESS soit basée sur une approche des équilibres thermodynamiques, il est bien connu que la plupart des réactions sont contrôlées par la cinétique. La formulation généralisée pour la cinétique utilisée dans HYTEC est appelée WYME. Elle combine quatre termes permettant de considérer différents types de formulation des lois cinétiques que l'on trouve couramment dans la littérature, comme les cinétiques du premier ordre ou celles dérivées de la



théorie l'état de transition (Lasaga et Kirkpatrick [1981]). La vitesse globale de réaction chimique est exprimée sous la forme :

$$\frac{dC}{dt} = \sum_i k_{m_i} W_i Y_i M_i E_i \quad (\text{Éq. VI.24})$$

Dans cette équation,  $k_m$  est la constante de réaction intrinsèque ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).  $W$  est un terme d'activité qui introduit la dépendance de la réaction vis-à-vis de certaines espèces :

$$W = \prod_j C_j^{n_j}, \quad (\text{Éq. VI.25})$$

$Y$  est un terme décrivant la dépendance vis-à-vis de l'état de saturation ( $1-\Omega$ ) :

$$Y = \prod_j f_j(\Omega_j) \quad (\text{Éq. VI.26})$$

où  $f$  est une fonction spécifique qui peut être de type exponentielle ou logarithmique.  $M$  est le terme de Monod, qui permet d'introduire l'effet de la croissance d'une population bactérienne éventuelle sur la cinétique de réaction. Enfin,  $E$  est un terme exponentiel qui s'adresse à la description des réactions irréversibles en solution, et permet de réduire la vitesse de réaction à l'approche de l'équilibre thermodynamique, en introduisant une dépendance exponentielle vis-à-vis du produit d'activité ionique.

#### VI.3.1.4. Prise en compte de la porosité, de la perméabilité et de la diffusivité variable

La variation de porosité liée à la dissolution (ou à la précipitation) dans le milieu peut entraîner des modifications du coefficient de diffusion et de la conductivité hydraulique. La prise en compte dans les modèles de ces rétroactions offre donc un attrait particulier pour la modélisation des phénomènes couplés chimie-transport, à la condition que les lois reliant ces différents termes soient connues. La variation de la porosité est considérée comme égale à la variation de volume des minéraux réactifs,  $V_m$  ( $\text{m}^3$ ), à l'échelle du VER :

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{1}{V_T} \frac{dV_m}{dt} \quad (\text{Éq. VI.27})$$

Il existe beaucoup d'équations basées sur des travaux théoriques ou déterminées expérimentalement qui permettent d'estimer les variations de la conductivité hydraulique en fonction de la porosité (par exemple Bourbié et Zinszner [1985], Guégen et Dienes [1989]). Il est possible de prendre en compte ces différentes lois dans HYTEC. Par défaut, la conductivité hydraulique est reliée à la porosité initiale ( $\phi_0$ ) et à la conductivité hydraulique initiale ( $K_0$ ) par une loi adaptée de celle établie par Kozeny-Carman (Carman [1937]) :

$$K = K_0 \times \left( \frac{\phi^3 / (1-\phi)^2}{\phi_0^3 / (1-\phi_0)^2} \right) \quad (\text{Éq. VI.28})$$

De la même façon, il est possible dans HYTEC de relier le coefficient de diffusion effectif à la porosité. En l'absence de renseignements spécifiques sur les caractéristiques physiques de matériaux, le coefficient de diffusion effectif est relié à la porosité par la loi d'Archie (Archie [1942]) :

$$D_e(\phi) = D_e(\phi_0) \times \left( \frac{\phi - \phi_{cr}}{\phi_0 - \phi_{cr}} \right)^n \quad (\text{Éq. VI.29})$$

où  $\phi_{cr}$  est la porosité critique en dessous de laquelle il n'y a plus de transfert diffusif, et  $D_e$  est relié au coefficient de diffusion de pore  $D_p$  par :  $D_e(\phi) = \phi \times D_p$ .

### VI.3.1.5. Couplage

En intégrant le module géochimique CHESS, HYTEC profite ainsi d'une description complète et précise du comportement géochimique d'un système. Le couplage entre les modules de spéciation et de transport est réalisé de manière séquentielle itérative, en utilisant une méthode par séparation d'opérateurs. Les équations pour l'écoulement, le transport et les processus géochimiques sont résolues successivement de façon itérative jusqu'à convergence des deux équations (Figure VI.13).

Le pas de temps peut être fixé ou libre. En général, le critère le plus restrictif pour éviter les problèmes de convergence est le critère de Courant, qui dépend de la vitesse d'écoulement maximale et de la taille du plus petit élément maillé :  $\Delta t_{\max} = \Delta x_{\max} / u_{\max}$ . Néanmoins il est possible s'affranchir de ce critère pour augmenter le pas de temps ; dans ce cas, il faut s'assurer de la bonne convergence du modèle.

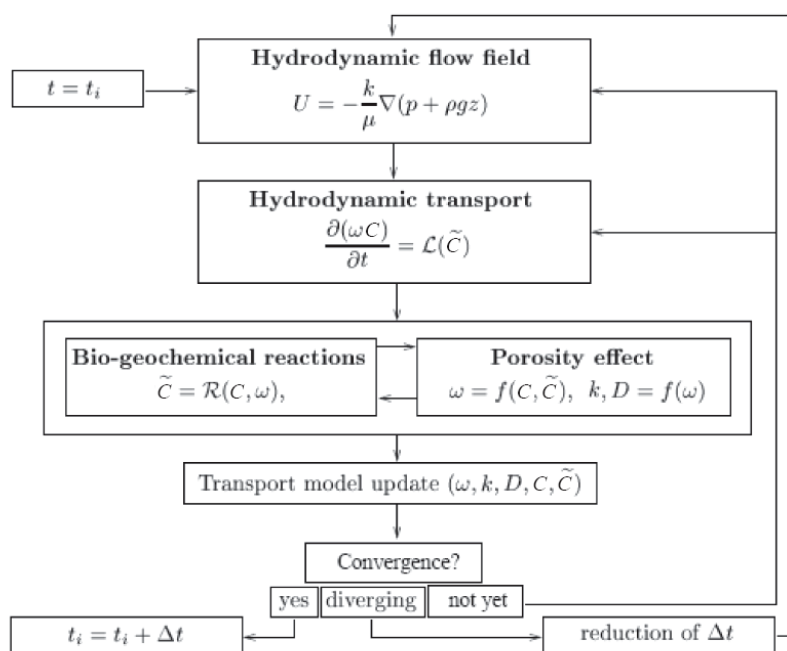


Figure VI.13. Organigramme des actions implémentées dans HYTEC à chaque pas de temps, d'après van der Lee et al. [2003].

## VI.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les différentes lois qui régissent le transport des éléments en solution. Le transport des éléments non-réactifs est régi par les phénomènes de convection, de dispersion et de diffusion. Les interactions eau/roche qui mettent en jeu la dissolution des minéraux prennent une large place dans l'équation du transport réactif puisqu'elles nécessitent l'ajout d'un terme source à cette équation. La connaissance précise des vitesses de réaction chimique étant nécessaire pour contraindre le transport réactif, une revue sur la dissolution des roches carbonatées a été réalisée. Elle permet de mettre en évidence la problématique de l'évaluation des surfaces réactives, l'importance des phénomènes de transport dans la dissolution de la calcite aux faibles  $pH$ .

Les équations de base du modèle couplé chimie-transport HYTEC ont également été présentées. Ce code a été retenu pour la suite de ce mémoire afin de modéliser certaines des expériences réalisées.



## Chapitre VII. Organisation des écoulements et motifs de dissolution

---

### RÉSUMÉ

Le couplage de la réaction chimique à l'écoulement peut conduire à la formation de motifs de dissolution particuliers, dont la morphologie va essentiellement dépendre de la cinétique de réaction chimique, de la vitesse de fluide et la dispersion dans le milieu. Deux paramètres adimensionnels, le nombre de Péclet et le nombre de Damköhler peuvent servir à évaluer la morphologie de ces motifs de dissolution, même s'il ne s'agit que d'indicateurs, parce qu'il est difficile de calculer leur valeur et qui plus est cette valeur varie dans l'espace et le temps.

Les résultats de deux études de dissolution sur des fractures de géométrie contrôlées seront ensuite présentés, afin d'évaluer l'effet de la géométrie, de la chimie initiale du fluide et de la vitesse du fluide sur l'évolution des motifs de dissolution. Ces résultats seront argumentés au travers de modélisations conceptuelles des phénomènes couplés chimie-transport.

---



## VII.1. Données bibliographiques

### VII.1.1. Mesure de l'importance relative de l'advection par rapport à la dispersion

D'une manière générale, le **nombre de Péclet** caractérise, pour une échelle de longueur donnée, les effets de la dispersion par rapport à ceux de l'advection, soit (par exemple Steefel et Lasaga [1990]) :

$$Pe = \bar{u}l^* / D \quad (\text{Éq. VII.1})$$

où  $l^*$  est une longueur caractéristique. Pour une fracture, la longueur caractéristique est l'ouverture, et le nombre de Péclet ( $Pe$ ) peut être exprimé comme résultant de l'effet de la diffusion transverse, dont le temps caractéristique est égal :  $a^2 / D_m$ , par rapport à celui de la convection, dont le temps caractéristique est égal à :  $a / \bar{u}$ . Ce nombre est défini par (voir par exemple Mourzenko *et al.* [1996], Detwiler *et al.* [2000]) :

$$Pe = a\bar{u} / D_m \quad (\text{Éq. VII.2})$$

Ce nombre caractérise l'importance relative du flux advectif par rapport au flux diffusif, pour une ouverture de fracture donnée. Detwiler *et al.* [2000] ont développé des expressions analytiques pour prédire le mécanisme de dispersion dominant pour une distribution statistique des ouvertures et des conditions d'écoulement données. Pour des valeurs de Péclet très faibles ( $Pe \ll 1$ ), c'est la diffusion moléculaire qui domine. Dans ce cas :  $D_L \propto Pe^0$ , où  $D_L$  est la dispersion longitudinale. Pour des valeurs intermédiaires de Péclet, c'est la macrodispersion qui domine. Dans ce cas :  $D_L \propto Pe$ . Enfin, pour des valeurs de Péclet très élevées ( $Pe \gg 1$ ), c'est la dispersion de Taylor qui domine. Alors on a :  $D_{L,T} \propto Pe^2$ , où  $D_{L,T}$  est la dispersion de Taylor, qui s'écrit (Taylor [1953]) :

$$D_{L,T} = \frac{\bar{u}^2 \langle a \rangle^2}{210D_m} \quad (\text{Éq. VII.3})$$

### VII.1.2. Mesure de l'importance relative de la vitesse de réaction chimique par rapport à la vitesse de fluide

Le **nombre de Damköhler** ( $Da$ ) traduit l'importance relative de la vitesse de réaction chimique  $r'$ , par rapport à la vitesse du fluide  $\bar{u}$ , pour une échelle de longueur donnée. Dans une fracture,  $Da$  s'écrit :

$$Da = \frac{a r'}{\bar{u}} \quad (\text{Éq. VII.4})$$

où  $r'$  doit caractériser une cinétique du premier ordre ( $s^{-1}$ ) pour vérifier l'équation aux dimensions. Comme pour le nombre de Péclet, les définitions sont parfois différentes suivant les auteurs (Dijk et Berkowitz [1998], Békri *et al.* [1997], O'Brien *et al.* [2003]). Le nombre de Damköhler permet de déterminer si la réaction sera contrôlée par le transfert de masse ( $Da$  élevé) ou la réaction de surface ( $Da$  faible).

### VII.1.3. Organisation des écoulements et motifs de dissolution

Les études expérimentales et les modélisations de la dissolution couplée à l'écoulement ont été réalisées sur un large éventail de systèmes fluide-minéraux, dans des configurations physico-chimiques et hydrodynamiques tout aussi larges. Quand un fluide réactif circule dans un milieu, il peut dissoudre, à une vitesse donnée, un ou plusieurs minéraux (tant que l'équilibre thermodynamique n'est

pas atteint) et ainsi modifier les propriétés géométriques et hydrodynamiques du milieu. La nature instable du couplage entre réaction chimique et écoulement en milieu poreux ou fracturé peut conduire à la formation de motifs de dissolution particuliers, liés aux rétroactions complexes qui se forment au niveau du front réactionnel. Cette évolution de la géométrie, qui peut conduire à la formation de chenaux d'écoulement fortement conductibles, appelés *wormholes*, s'accompagne d'une évolution plus ou moins importante et rapide de la perméabilité.

La plupart des études expérimentales sur l'organisation des écoulements ont été réalisées en relation avec l'industrie pétrolière, là où les traitements d'acidification sont courants afin d'améliorer la productivité des puits en favorisant l'écoulement dans les réservoirs peu perméables (fracturation acide) ou dans des puits obstrués (acidification de matrice). Cependant, l'organisation des écoulements résultant du transport réactif est également observable dans le milieu naturel, comme le montre par exemple l'existence des cavités karstiques. Estimées à l'origine de 42% des cavités (Palmer [1991]), les fractures forment originellement des plans créés le long de joints de stratification ou suivant les contraintes exercées sur la roche. L'agrandissement des fractures et la focalisation des écoulements dans celles-ci induit des rétroactions conduisant à la formation de conduites qui peuvent alors être assimilées à des tubes hydrauliques (Figure VII.1).

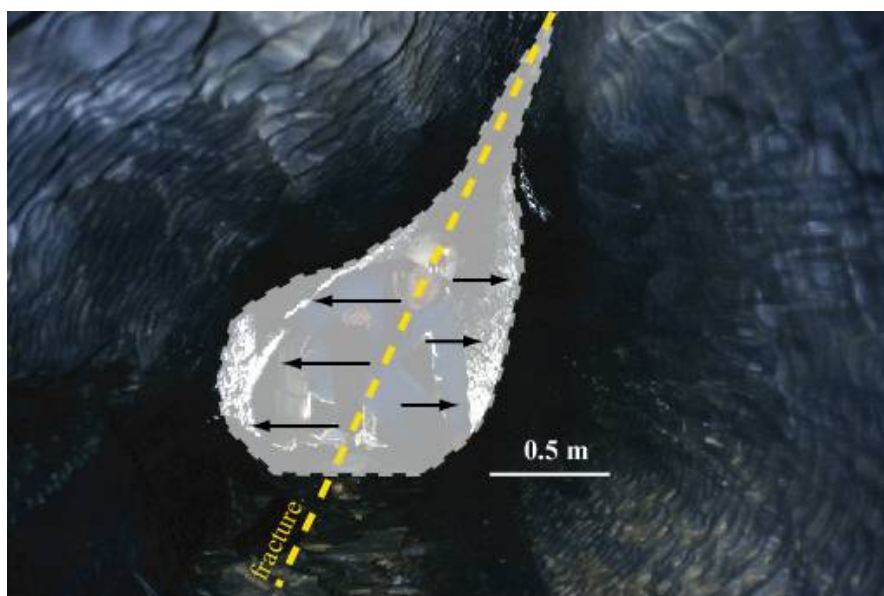


Figure VII.1. Conduite karstique pseudo-cylindrique résultant de la localisation de l'écoulement dans une fracture.

L'évolution de la structure des motifs de dissolution dans l'espace et dans le temps dépend significativement de la **vitesse du fluide**, du coefficient de **dispersion** et de la **cinétique de la réaction chimique**. Cette dépendance peut être exprimée au travers des nombres de Péclet et de Damköhler. Selon que la réaction est contrôlée par le transfert de masse ( $Da$  élevé) ou la réaction de surface ( $Da$  faible), l'évolution de perméabilité est différente. Quand la réaction est contrôlée par le transfert de masse, un équilibre local se forme au voisinage de la surface, la formation des canaux est favorisée car le changement de perméabilité s'opère uniformément sur le pourtour et la pointe du canal (Steefel et Lasaga [1990]). La vitesse est indépendante de la cinétique de la réaction de surface et ne dépend que de la valeur de  $Pe$  ; quand  $Pe$  est grand, les canaux les plus larges se propagent à la vitesse maximale.

Hoefner et Fogler [1998] ont observé que la morphologie des chenaux évoluait suivant la valeur de  $Da$ . Pour  $Da$  très grand, les motifs de dissolution ne se propagent pas, et la face de l'échantillon se dissout uniformément. L'étape limitante est le transport des réactifs (car la vitesse de la réaction chimique est supérieure à la vitesse de transport des éléments). La baisse de  $Da$  se traduit par un développement de l'arborescence des canaux, qui tend à représenter la structure de l'espace poral

originel (Figure VII.2b). Au sein d'un même échantillon, la diminution progressive de la valeur de  $Da$  au cours de l'avancée de la réaction se traduit par un développement de l'arborescence des canaux le long de la carotte (Figure VII.2b).

Le nombre de Péclet est aussi impliqué dans l'évolution du front de réaction. Quand la valeur de  $Pe$  est faible, la diffusion domine sur l'advection, ce qui a tendance à homogénéiser les gradients de concentration et à favoriser une dissolution homogène. En revanche, quand la valeur de  $Pe$  augmente, cela tend à inhiber l'homogénéisation et à favoriser les rétroactions (O'Brien *et al.* [2003]). Néanmoins, Detwiler *et al.* [2003] ont montré qu'à Péclet plus élevé la dissolution était plus uniforme.

Golfier *et al.* [2002] ont identifié cinq régimes différents de propagation des *wormholes* et associent ces différents motifs de dissolution à des domaines de valeurs de  $Pe$  et  $Da$  (Figure VII.3 et Figure VII.4).

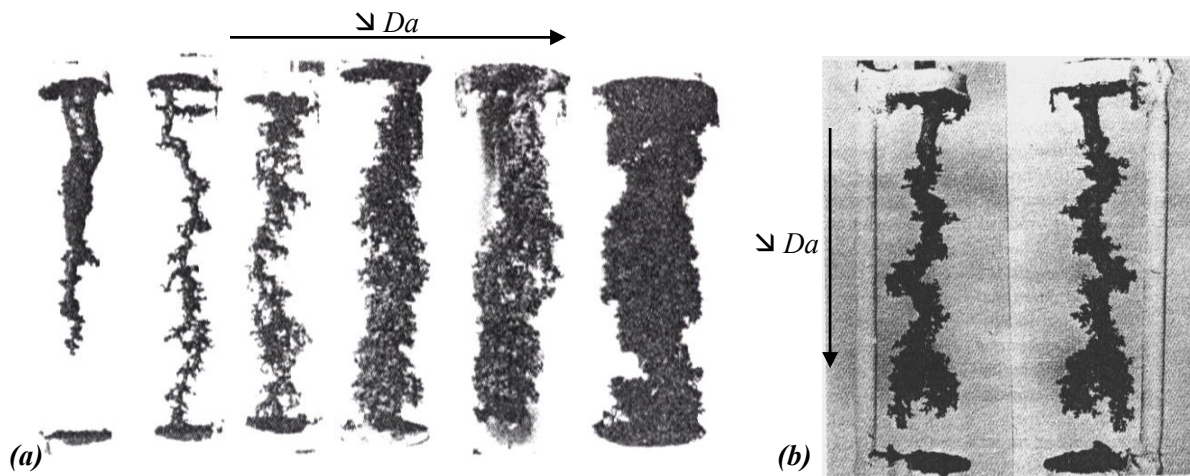


Figure VII.2. (a) Évolution de la structure porale d'une carotte calcaire (moulage) en fonction du nombre de Damköhler. (b) Évolution de l'arborescence au sein d'une carotte calcaire avec la baisse du nombre de Damköhler, d'après Hoefner et Fogler [1988].

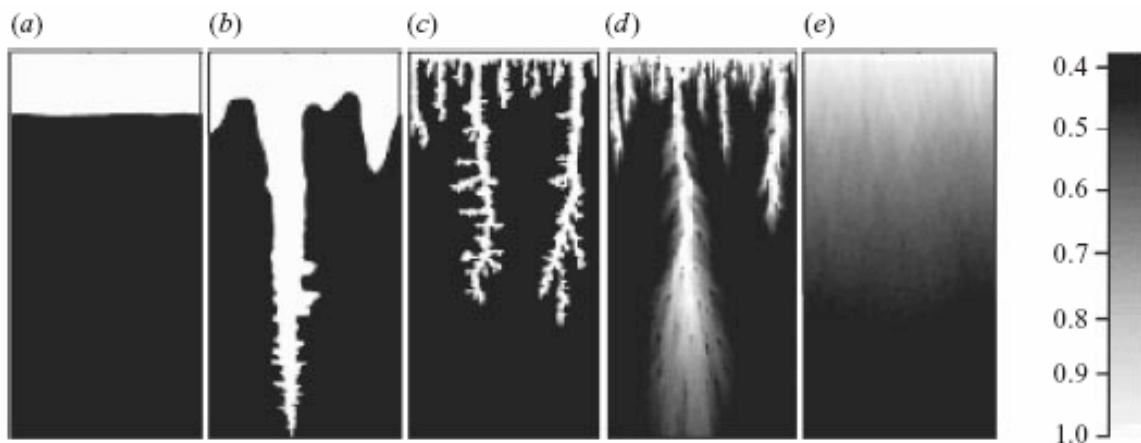


Figure VII.3. Champs simulés de porosité, représentatifs des différents motifs de dissolution en fonction des valeurs de  $Da$  décroissantes et de  $Pe$  croissantes (de gauche à droite) ; (a) dissolution faciale, (b) wormhole conique, (c) wormhole dominant, (d) wormhole ramifié, (e) dissolution uniforme (d'après Golfier *et al.* [2002]).



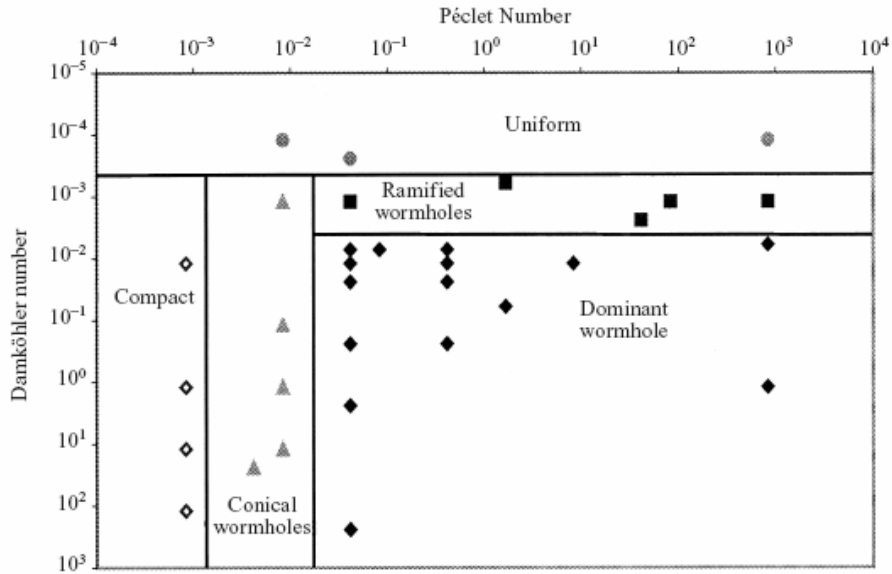


Figure VII.4. Diagramme regroupant les différents motifs de dissolution, en fonction des valeurs de Péclet et de Damköhler (d'après Golfier et al. [2002]).

Dijk et Berkowitz [1998] ont étudié numériquement, dans des fractures, l'évolution temporelle de fronts de dissolution et précipitation pour différentes valeurs de  $Pe$  et de  $Da$ . Ces auteurs ont défini des valeurs des nombres de Péclet et de Damköhler locaux pour une fracture, soit respectivement :

$$Pe_L = \frac{u_{\max} a}{D_m} \quad (\text{Éq. VII.5})$$

et :

$$Da_L = \frac{k_r a^2}{D_m} \quad (\text{Éq. VII.6})$$

Ces auteurs observent que la dissolution des fractures est **uniforme** pour les couples :

1.  $\{Da_L \text{ faible } (Da_L = 10^{-8}), Pe_L \text{ typique } (Pe_L = 1)\}$
2.  $\{Da_L \text{ typique } (Da_L = 10^{-4}), Pe_L \text{ élevé } (Pe_L = 10)\}$ .

La dissolution devient **généralement non uniforme** pour des valeurs typiques de  $Da_L$  et  $Pe_L$ . Elle devient **fortement non uniforme** pour les couples :

1.  $\{Da_L \text{ élevé } (Da_L = 10), Pe_L \text{ typique}\}$
2.  $\{Da_L \text{ typique}, Pe_L \text{ faible } (Pe_L = 10^{-3})\}$ .

Cependant, Cheung et Rajaram [2002] ont montré numériquement que le champ d'écoulement, contraint par la variabilité du champ d'ouverture ( $\sigma_a / \bar{a}$ ), contrôlait aussi largement la formation et la vitesse de croissance des chenaux dans les fractures. Le degré de ramification des chenaux augmente avec le rapport  $\sigma_a / \bar{a}$ .

Durham *et al.* [2001] ont étudié, en milieu confiné, la relation entre la topographie de surface, la vitesse de fluide, la chimie du fluide et la vitesse de dissolution d'un échantillon de marbre fracturé sous une pression hydrostatique de 0,2 MPa. Des évolutions opposées, à deux échelles différentes, ont été relevées : alors qu'à petite échelle, les canaux sont partiellement lissés par la dissolution (diminution de la tortuosité), un canal de plus grande taille est formé suivant la direction du flux. La perméabilité décroît cependant, car la fermeture de la fracture liée à l'aplanissement est dominante en comparaison à la formation du canal central. La dépendance de ces motifs vis-à-vis de l'échelle peut

être expliquée en termes d'instabilité du front de dissolution. L'instabilité représentée par la focalisation du flux (formation du canal, à grande échelle) naît de la localisation du fluide dans les zones de meilleure perméabilité ; il en résulte une rétroaction positive entre la dissolution et le flux, ayant pour conséquence le développement de chenaux allongés (Steeffel et Lasaga [1990], Renard *et al.* [1998], Siemers et Dreybrodt [1998]).

En conclusion, même si les nombres de Damköhler et de Péclet sont difficilement quantifiables et variables dans l'espace et le temps, ils peuvent servir d'indicateurs prévisionnels dans l'évolution de la perméabilité et des motifs de dissolution au sein d'une fracture.

## VII.2. Étude expérimentale et modélisation de l'influence couplée de la géométrie et de la vitesse de fluide dans la dissolution de fractures

### VII.2.1. Introduction

La modification de la vitesse de fluide dans une fracture est susceptible d'intervenir, par le biais de variations de  $Da$  et  $Pe$ , dans le couplage entre la chimie et les équations de transport. En effet, cela peut conduire à l'obtention de motifs différents de dissolution au sein de la roche. Les changements de vitesse peuvent intervenir de deux façons différentes :

1. conditions aux limites différentes pour l'écoulement
2. modification de la géométrie au cours du temps liée à l'ouverture de la fracture.

### VII.2.2. Description des échantillons et conditions expérimentales

L'étude a concerné la percolation d'une eau acide (eau distillée équilibrée à la  $P_{CO_2}$  de 1 bar) dans un calcaire micritique relativement pur. Des traces de quartz (1 %) sont relevées à la DRX, et il est possible aussi que la roche contienne une faible proportion d'éléments argileux ainsi que de la matière organique. Trois échantillons contenant une fracture artificielle aux épontes planes mais pas tout à fait parallèles (comme nous le verrons par la suite) ont été préparés. Il s'agit des échantillons PIM5FA, PIM6FA et PIM4FA décrits au Chapitre II (Tableau II.1). Dans cette expérience, les conditions initiales sur la chimie du fluide percolant sont identiques, mais les paramètres hydrodynamiques et la durée d'expérience varient suivant les échantillons. Le débit d'écoulement a été fixé à  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour l'échantillon PIM5FA, à  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour l'échantillon PIM6FA et à  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour l'échantillon PIM4FA. A la fin de l'expérience de percolation, l'échantillon PIM6FA, renommé PIM6FA', a ensuite servi à une expérience de mesure de chimie de fluide percolant à différents débits. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau VII.1.

échantillon	durée (h)	Q ( $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	chimie du fluide percolant
PIM5FA	95 h	10	eau distillée + éq. $P_{CO_2} = 1 \text{ bar}$
PIM6FA	23 h	100	eau distillée + éq. $P_{CO_2} = 1 \text{ bar}$
PIM4FA	15 h	300	eau distillée + éq. $P_{CO_2} = 1 \text{ bar}$
PIM6FA'	-	variable	eau distillée + éq. $P_{CO_2} = 1 \text{ bar}$

Tableau VII.1. Résumé des conditions d'expérience.

La géométrie des échantillons a été déterminée uniquement après expérience. Un seul scanner a été réalisé sur la partie supérieure de l'échantillon PIM4FA, correspondant à une zone de 9 mm proche de l'entrée de fluide ; également sur l'échantillon PIM6FA, mais sur la partie inférieure de l'échantillon (zone proche de la sortie). Deux scanners ont été réalisés sur l'échantillon PIM5FA, ce qui permet

d'obtenir une image de la quasi-totalité de cet échantillon (N.B. il est à noter que le scanner réalisé sur la partie inférieure de l'échantillon est d'assez mauvaise qualité en raison d'un problème technique survenu au moment de l'acquisition des radiographies).

Les résultats présentés ci-dessous montrent une tendance globale de l'écoulement à se localiser progressivement dans la zone de meilleure perméabilité initiale (zone de plus grande ouverture). Après une analyse des motifs de dissolution, les profils de vitesse de fluide simulés dans les fractures seront comparés aux profils de dissolution chimique au sein de chaque fracture. Une modélisation conceptuelle des phénomènes couplés chimie-transport sera ensuite proposée afin d'évaluer l'influence des nombres de Damköhler et de Péclet sur les motifs de dissolution.

### VII.2.3. Caractérisation de la géométrie des échantillons et des motifs de dissolution

#### VII.2.3.1. Géométrie initiale des échantillons

La géométrie initiale des échantillons n'est pas exactement connue puisqu'aucun scanner n'a été effectué sur ces derniers. Néanmoins la colle, qui a été appliquée en bordure des échantillons afin d'éviter les effets mécaniques durant l'expérience, nous renseigne sur leur géométrie initiale. L'analyse de l'ouverture de fracture dans la colle permet de constater que les deux épontes des différentes fractures n'étaient initialement pas tout à fait parallèles, mais qu'une dissymétrie existait dans le sens parallèle à l'écoulement. Cette dissymétrie est à peu près équivalente pour chaque échantillon, et nous avons décidé de représenter les trois échantillons initiaux par une fracture unique ayant la forme d'un parallélépipède trapézoïdal, de longueur  $L = 15 \text{ mm}$ , de largeur  $l = 7,5 \text{ mm}$ , ayant une ouverture minimale de  $20 \mu\text{m}$  (petite base) et une ouverture maximale de  $45 \mu\text{m}$  (grande base). Le volume de la fracture initiale est de ce fait estimé à  $3,65 \text{ mm}^3$ . La géométrie initiale a été reconstituée comme montré sur la Figure VII.5.

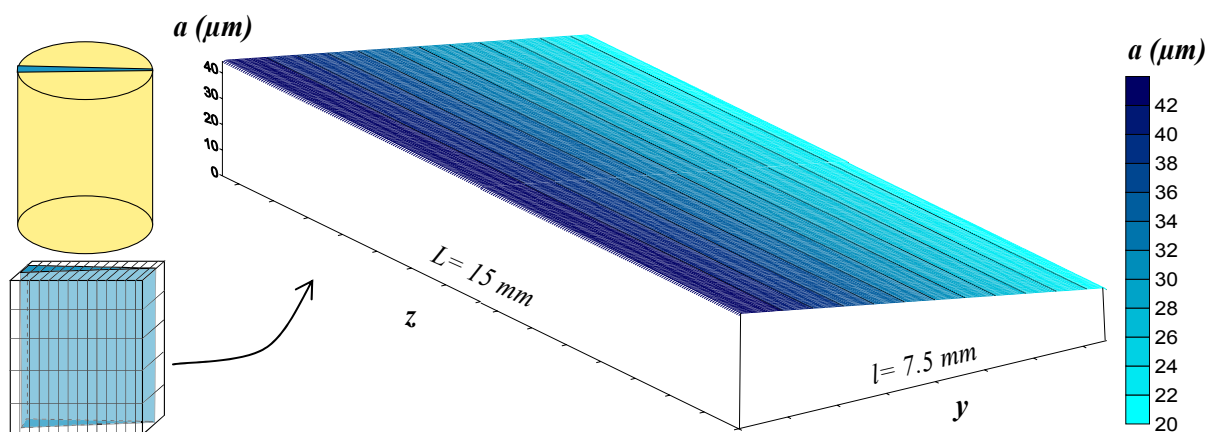


Figure VII.5. Représentation graphique 3D du champ d'ouverture dans les différentes fractures avant expérience.

#### VII.2.3.2. Géométrie finale des échantillons. Observations des motifs de dissolution

La Figure VII.6 présente la cartographie d'ouverture des différents échantillons à la fin de l'expérience. Ces images montrent que la dissolution se fait préférentiellement dans la zone de plus grande ouverture (meilleure perméabilité) initiale. Pour l'échantillon PIM5FA, on remarque la présence nette d'un chenal de dissolution préférentielle, alors qu'au départ trois chenaux semblaient s'être initiés à l'entrée de la fracture. On remarque également que la dissolution est plus accentuée vers l'entrée des échantillons. Les Figure VII.7, Figure VII.8 et Figure VII.9, qui représentent pour chacun des échantillons, respectivement l'ouverture moyennée parallèlement à l'axe d'écoulement, soit :

$\langle a(z) \rangle_y$ , et perpendiculairement à l'axe d'écoulement, soit :  $\langle a(y) \rangle_z$ , permettent d'illustrer mieux ces observations. De plus, on peut noter que la dissolution est moins prononcée sur les bords des échantillons (à proximité de la colle). Également, on peut distinguer pour l'échantillon PIM4FA des zones où l'échantillon s'est dissous plus vite, qui correspondent peut être à des zones de minéralogie différente.

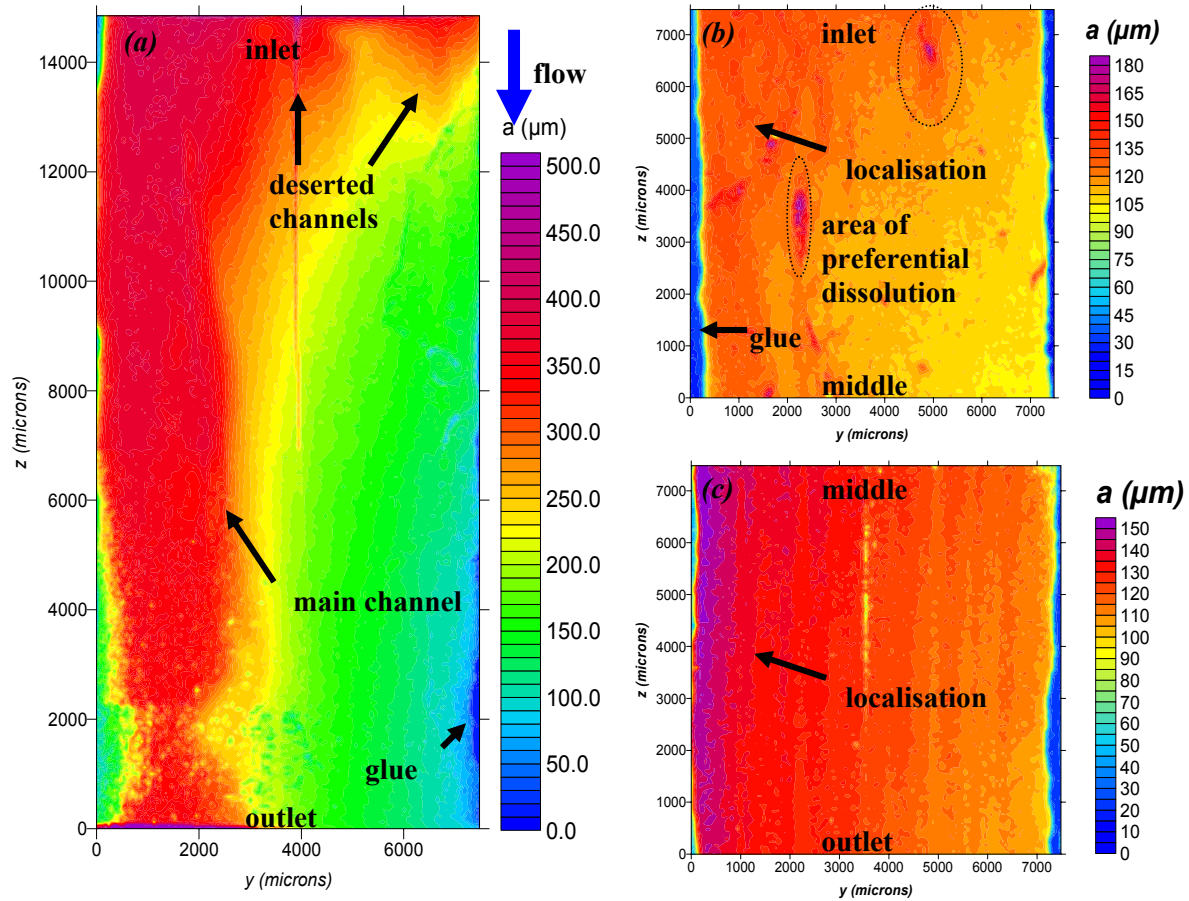


Figure VII.6. Cartographie de l'ouverture à la fin de l'expérience. (a) Échantillon PIM5FA (A noter la présence d'un artefact d'imagerie créant une ligne verticale au centre de l'échantillon), (b) échantillon PIM4FA et (c) échantillon PIM6FA.

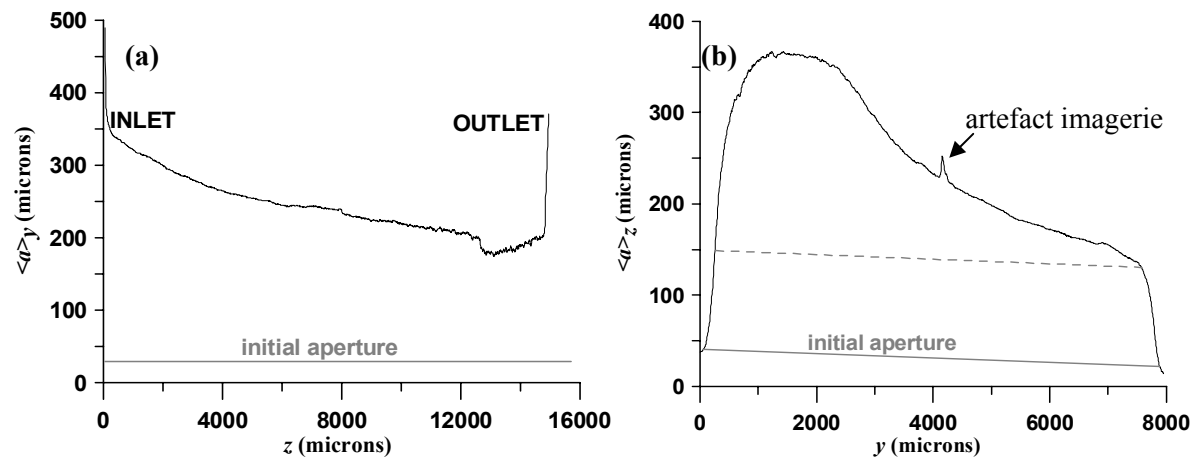


Figure VII.7. Représentation de l'ouverture moyennée, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, échantillon PIM5FA.

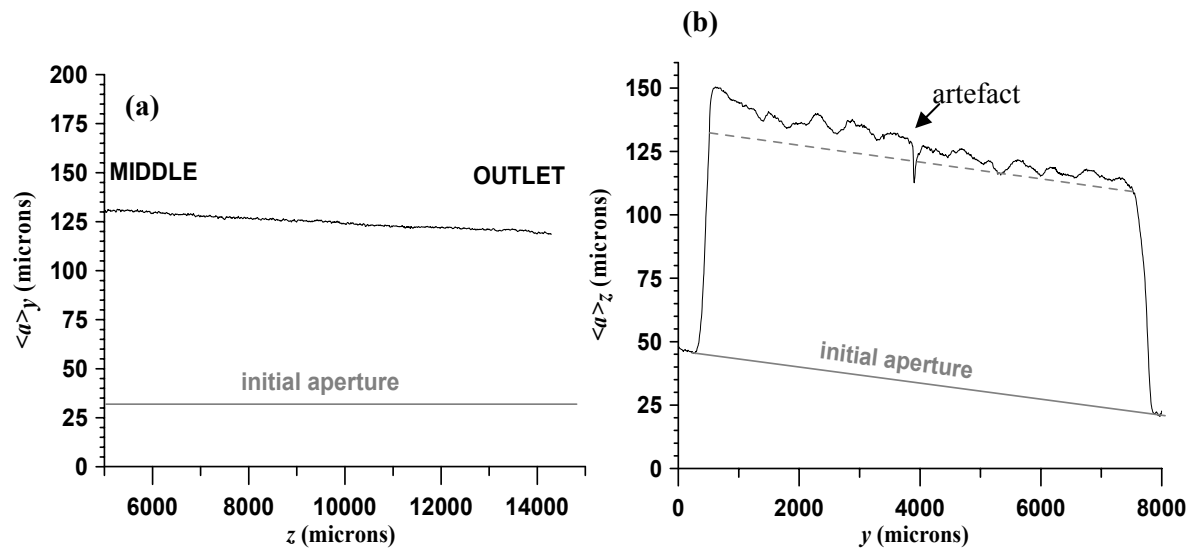


Figure VII.8. Représentation de l'ouverture moyennée, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, échantillon PIM6FA.

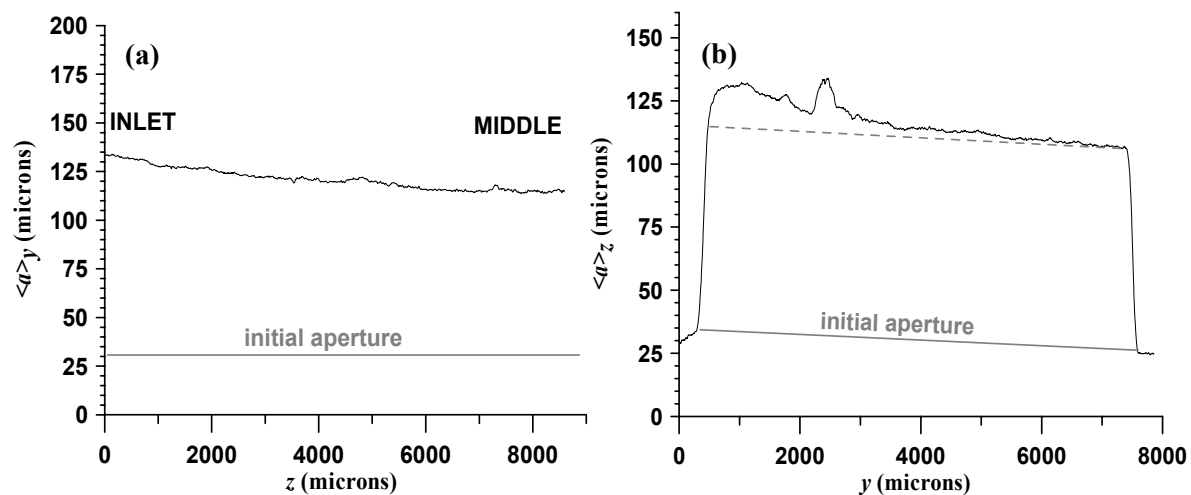


Figure VII.9. Représentation de l'ouverture moyennée (a) sur la largeur de la fracture et (b) sur la longueur de la fracture, échantillon PIM4FA.

#### VII.2.4. Modélisation de l'écoulement dans les fractures au début et à la fin de l'expérience

L'écoulement a été simulé avec le logiciel Fluent<sup>®</sup> dans les différents échantillons à l'état initial (dans la fracture reconstituée) et à la fin de l'expérience (dans les fractures obtenues par imagerie). Les simulations 3D ont été réalisées pour une zone de fracture de  $7,5 \times 7,5$  mm de côté (en échantillonnant les topographies de surface par un facteur 12) et un maillage de  $127 \times 127 \times 20$  nœuds. Pour chacun des échantillons, les conditions aux limites sont les mêmes en sortie d'échantillon ( $P = 1\text{atm}$ ) et sur les épontes de la fracture ( $\mathbf{u} = 0$ ), et seule la condition limite de débit à l'entrée des échantillons change ( $Q = 10, 100$  ou  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). L'ouverture hydraulique  $a_{h-NS}$  est déduite de la pression moyenne à l'entrée et à la sortie de l'échantillon

Nous avons représenté sur la Figure VII.10, pour chaque échantillon au début et à la fin de chaque expérience, la cartographie du champ de vitesse en régime permanent (norme du vecteur vitesse

moyennée sur la hauteur de la fracture, soit :  $\langle \|\vec{u}\|(y, z) \rangle_x$ ). La superposition des vecteurs vitesse sur la cartographie d'ouverture est également représentée sur la Figure VII.11.

On voit, pour les différents échantillons au début de l'expérience, que le champ de vitesse a la même allure dans chacune des fractures. Seule la valeur de la norme des vecteurs change, de façon proportionnelle au débit. L'étude réalisée sur l'allure des différents profils de vitesse au sein de la fracture montre que ces profils sont paraboliques, symétriques et centrés. L'ouverture mécanique est en bon accord avec l'ouverture hydraulique simulée ( $a_m/a_{h-NS}$  proche de 1). La synthèse des résultats est présentée Tableau VII.1 (au début de l'expérience) et Tableau VII.2 (à fin de l'expérience).

Au début de l'expérience, l'écoulement se fait de façon préférentielle dans la zone de plus grande ouverture initiale. Dans la zone de plus faible ouverture proche de l'entrée de l'échantillon, les lignes de courant ne sont pas rectilignes, mais sont dirigées vers la zone de meilleure perméabilité. On voit que la vitesse de fluide est plus importante dans cette zone. La vitesse est environ cinq fois plus élevée sur le bord de la fracture où l'ouverture est de 45  $\mu\text{m}$  par rapport au bord où l'ouverture n'est que de 20  $\mu\text{m}$ .

A la fin de l'expérience, on voit que la vitesse a diminué dans chacune des fractures, en réponse à l'écartement des épontes. L'écoulement reste localisé dans la zone de plus grande ouverture, avec une augmentation du contraste de vitesse entre la zone la moins dissoute et la zone la plus dissoute. Pour l'échantillon PIM5FA, la localisation de l'écoulement est bien marquée. La baisse de vitesse est plus marquée dans la zone de plus faible ouverture (divisée par 11) que dans le chenal (divisée seulement par 6) (Figure VII.12). Pour les deux autres échantillons PIM4FA et PIM6FA, c'est l'inverse qui se produit.

$Q$	$\langle \ \mathbf{u}\  \rangle$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\sigma_{(u)}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$a_m$ (m)	$\sigma_{(a_m)}$ (m)	$\sigma_{(a_m)}/a_m$	$dP$ (bar)	$k$ (m <sup>2</sup> )	$a_{h-NS}$ (m)	$a_m/a_{h-NS}$
10	1,04E-02	3,44E-03	<b>3,28E-05</b>	7,05E-06	2,15E-01	8,40E-03	9,37E-11	<b>3,35E-05</b>	0,98
100	1,04E-01	3,43E-02	<b>3,28E-05</b>	7,05E-06	2,15E-01	8,41E-02	9,36E-11	<b>3,35E-05</b>	0,98
300	3,13E-01	1,03E-01	<b>3,28E-05</b>	7,05E-06	2,15E-01	2,53E-01	9,35E-11	<b>3,35E-05</b>	0,98

Tableau VII.2. Récapitulatif des paramètres calculés au début de l'expérience pour les différents échantillons.

$Q$	$\langle \ \mathbf{u}\  \rangle$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\sigma_{(u)}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$a_m$ (m)	$\sigma_{(a_m)}$ (m)	$\sigma_{(a_m)}/a_m$	$dP$ (bar)	$k$ (m <sup>2</sup> )	$a_{h-NS}$ (m)	$a_m/a_{h-NS}$
10	1,21E-03	5,76E-04	<b>2,75E-04</b>	8,54E-05	3,11E-01	1,44E-05	6,36E-09	<b>2,76E-04</b>	1,00
100	2,89E-02	7,15E-03	<b>1,22E-04</b>	2,08E-05	1,71E-01	1,70E-03	1,28E-09	<b>1,24E-04</b>	0,98
300	9,07E-02	2,46E-02	<b>1,14E-04</b>	2,19E-05	1,93E-01	6,10E-03	1,12E-09	<b>1,16E-04</b>	0,98

Tableau VII.3. Récapitulatif des paramètres calculés à la fin de l'expérience pour les différents échantillons.

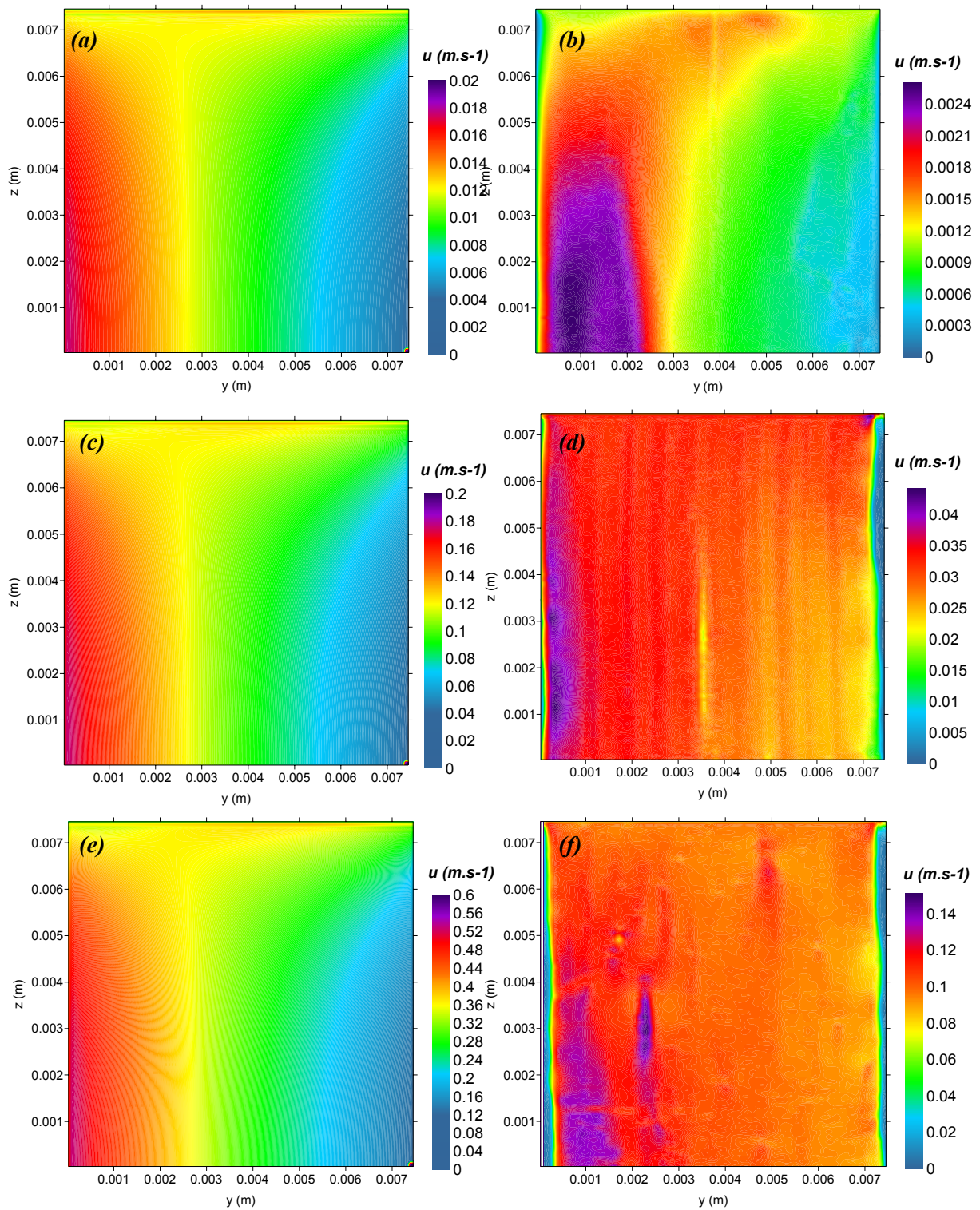


Figure VII.10. Allure du champ de vitesse moyen dans les échantillons, respectivement avant et après expérience. (a) et (b) Échantillon PIM5FA, (c) et (d) échantillon PIM4FA, et (e) et (f) échantillon PIM6FA.

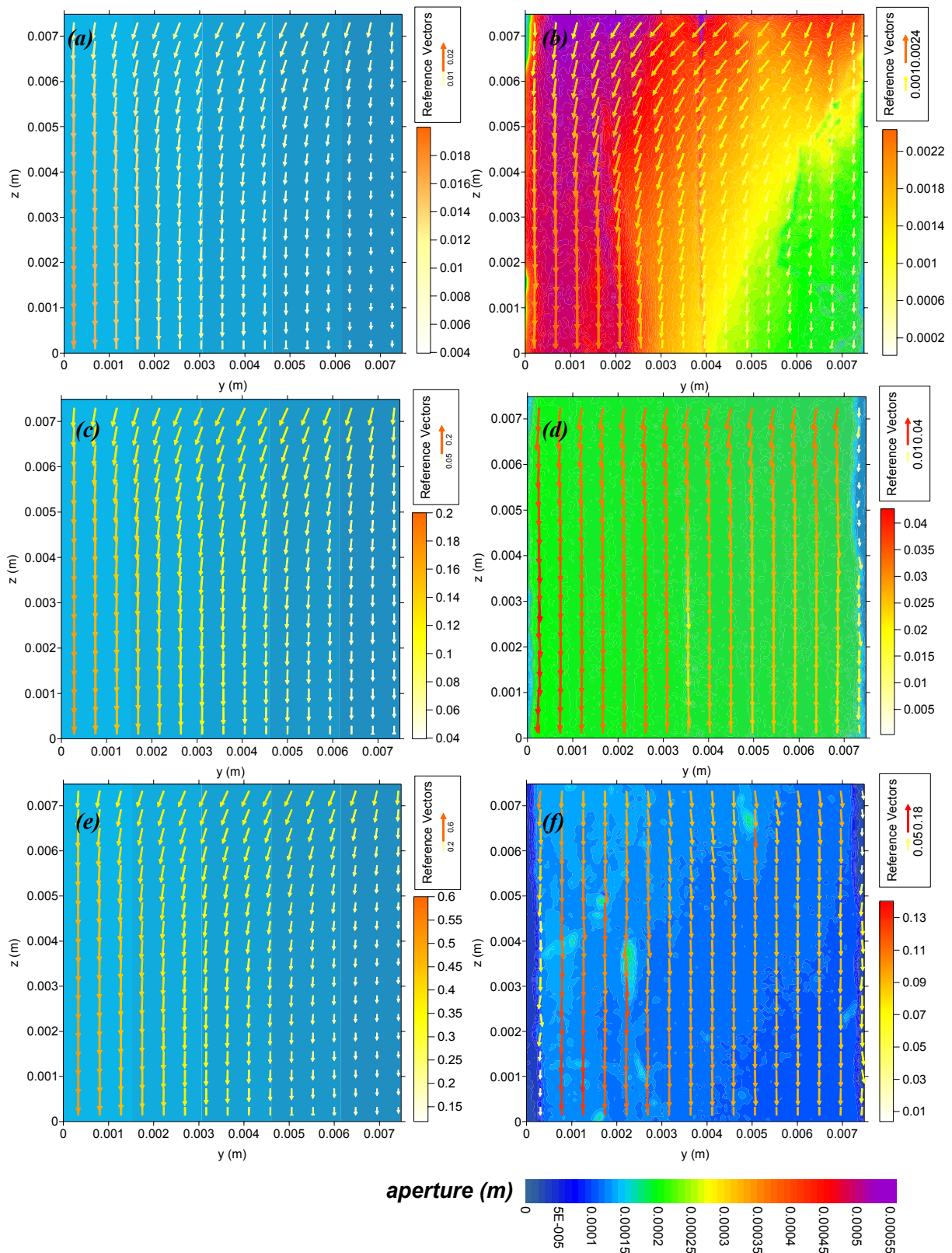
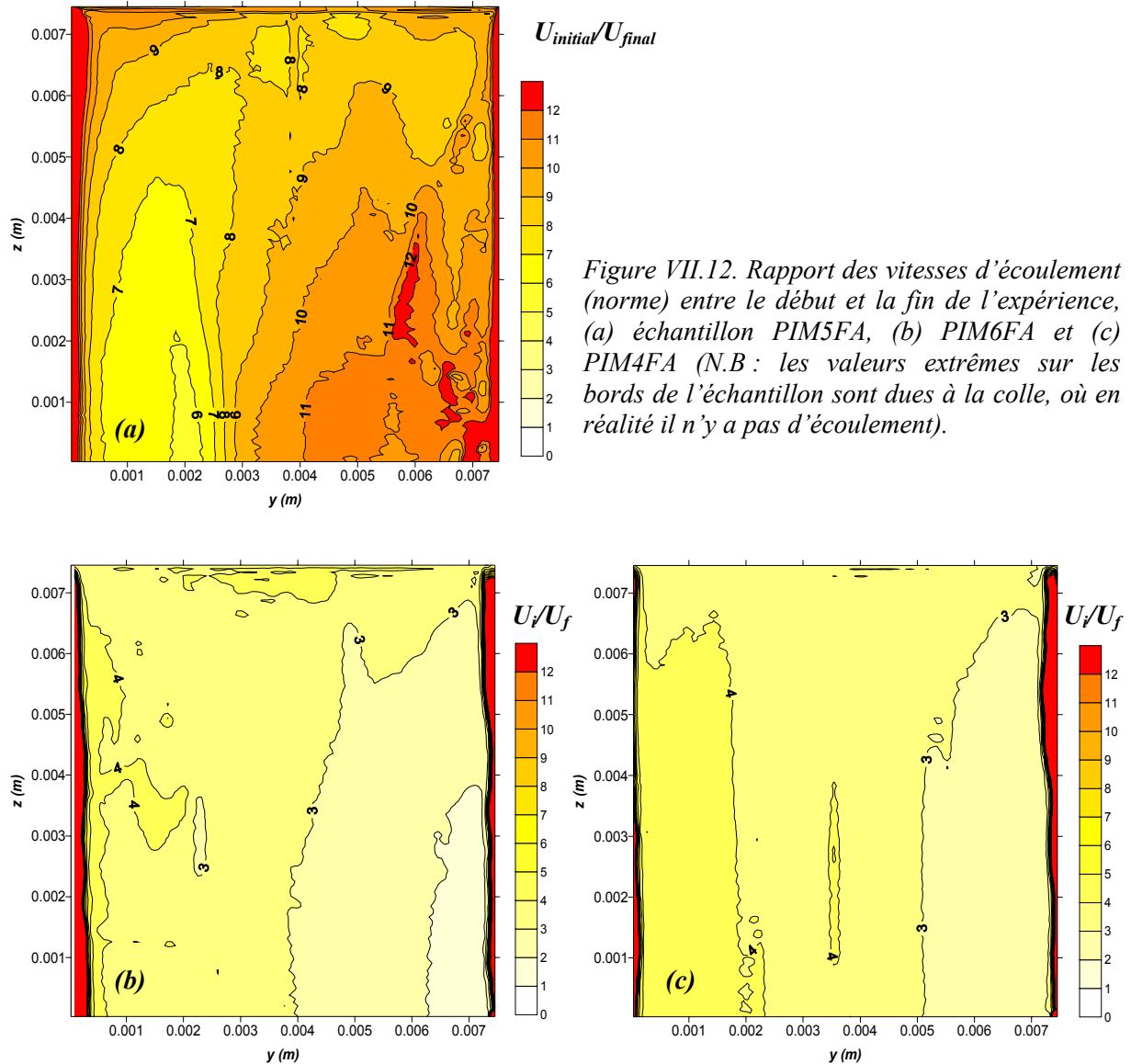


Figure VII.11. Allure de l'écoulement comparé à l'ouverture de la fracture, respectivement avant et après expérience. (a) et (b) Échantillon PIM5FA, (c) et (d) échantillon PIM4FA, et (e) et (f) échantillon PIM6FA.





### VII.2.5. Conclusion sur la modélisation de l'écoulement

La modélisation de l'écoulement nous a permis de voir que la vitesse de fluide diminuait au cours du temps dans chacun des échantillons en réponse à l'augmentation de l'ouverture de la fracture. Pour l'échantillon PIM5FA, la formation du chenal d'écoulement préférentiel augmente le contraste de vitesse entre la zone de meilleure perméabilité (chenal) et la zone la moins ouverte. L'ouverture hydraulique déduite de la simulation des écoulements avec Fluent est en très bon accord avec l'ouverture mécanique. La rugosité quasi-nulle des fractures (puisque leurs épontes ont été dressées sur un touret) peut expliquer cette cohérence entre  $a_{h-NS}$  et  $a_m$ . La baisse de vitesse est plus importante dans la zone de plus faible perméabilité que dans le chenal. Cela montre que l'écoulement s'est bien localisé dans le chenal et que le reste de la fracture va progressivement devenir une zone morte ou le fluide ne circulera plus. Au contraire pour les échantillons PIM4FA et PIM6FA, même si la vitesse de fluide diminue globalement dans l'échantillon, elle diminue plus vite dans la zone de plus grande ouverture initiale que dans celle de plus faible ouverture. L'écoulement n'est donc pas encore franchement localisé.

On voit que l'allure du chenal est étroitement corrélée au champ de vitesse initial dans l'échantillon, suggérant que la dissolution est influencée par ce dernier.

## VII.2.6. Caractérisation de l'influence de la vitesse de fluide sur la vitesse de dissolution

### VII.2.6.1. A l'échelle globale de l'échantillon

Après expérience, l'échantillon PIM6FA (appelé alors PIM6FA') a été réutilisé pour mesurer, en fonction du débit, le flux de calcium  $F_{Ca}$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) à la sortie de l'échantillon.  $F_{Ca}$  peut être interprété comme étant la **vitesse globale de dissolution à l'échelle de l'échantillon** ( $R$ ), et intègre à la fois les effets de la vitesse de réaction de dissolution de la calcite et ceux du transport des éléments en solution. La Figure VII.13a montre que la vitesse globale de dissolution dépend fortement du débit d'injection (plus précisément de la vitesse de fluide), et donc qu'elle est fortement influencée par les phénomènes de transport.

La dépendance de  $F_{Ca}$  vis-à-vis du débit de fluide est confirmée dans les différentes expériences de percolation réactive où, sur la Figure VII.13b, on remarque qu'au début de l'expérience,  $F_{Ca\ PIM4FA} > F_{Ca\ PIM6FA} > F_{Ca\ PIM5FA}$  (au moment où la géométrie des différents échantillons permet la comparaison). Au cours du temps, on voit que globalement  $F_{Ca}$  diminue au fur-et-à mesure que les fractures s'ouvrent, hormis pour l'échantillon PIM5FA pour lequel le flux de calcium augmente dans un premier temps. La baisse la plus notable est rencontrée pour l'échantillon PIM4FA, pour lequel  $F_{Ca}$  est divisé par un facteur d'environ 2,5 en 15 heures.

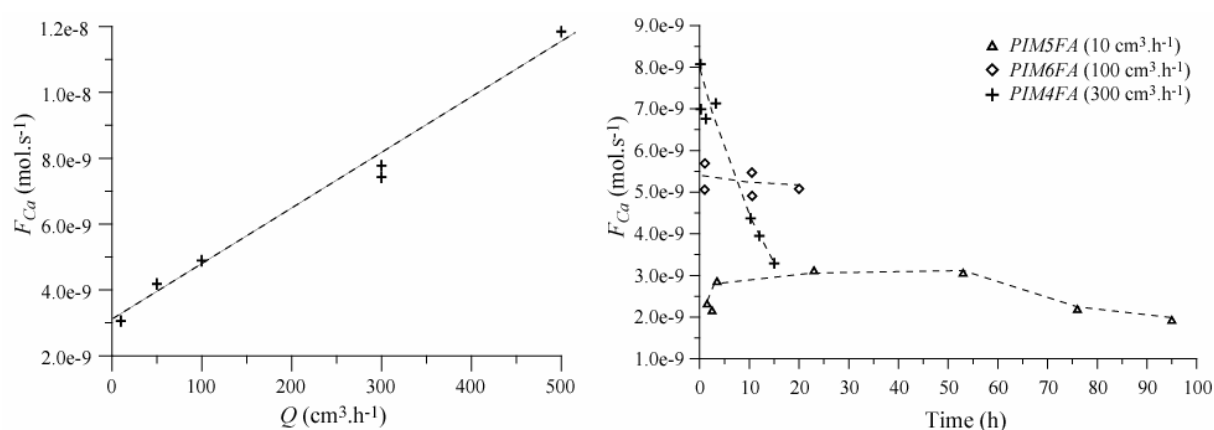


Figure VII.13. (a) Flux de calcium en fonction du débit d'écoulement pour l'échantillon PIM6FA'. (b) Évolution du flux de calcium dissous en fonction du temps, pour les échantillons PIM4FA, PIM5FA, et PIM6FA.

Deux facteurs, qui agissent sur la vitesse globale de réaction, peuvent expliquer cette dépendance de  $F_{Ca}$  au débit : la réaction chimique et le transport. D'une part, le temps de séjour du fluide dans la roche va conditionner à la fois le degré d'avancement de la réaction chimique (lié à l'indice de saturation  $\Omega$ ) et le  $pH$  du fluide, par là même la valeur du produit  $k_f a_{H^+}$  au sein de l'échantillon. Plus le fluide est sous saturé (et donc le  $pH$  bas), plus la cinétique de dissolution  $k_r$  est élevée (voir Figure VI.5). Certes quand le débit est plus élevé, l'échantillon a moins le temps de se dissoudre puisque le temps de résidence est plus faible ; de ce fait la concentration en éléments dissous à la sortie est plus faible ( $\Delta Ca_{PIM6FA} < \Delta Ca_{PIM4FA} < \Delta Ca_{PIM5FA}$ ). Mais comme  $k_r$  est plus élevée, et que la baisse du temps de résidence est compensée par la quantité de fluide traversant la fracture, au final le flux de calcite dissoute est plus grand quand le débit est plus élevé.

D'autre part, la dissolution de la calcite est limitée aux faibles  $pH$  par les phénomènes de transfert de masse des réactifs et produits à l'interface eau-roche, et l'agitation du milieu (liée par exemple à la vitesse locale du fluide) va accentuer la cinétique de réaction liée à l'augmentation de la cinétique de transfert (la constante de dissolution apparente  $k_r$  dépend du transport). Il est à noter qu'il est plus correct de dire que la vitesse de dissolution dépend de la vitesse locale de fluide proche de l'interface plutôt que du débit *sensu stricto*, même s'il est difficile d'accéder à la valeur de cette variable. Une

diminution de  $F_{Ca}$  peut être mise en relation avec la baisse de la vitesse de fluide dans la fracture et donc une diminution du terme advectif dans l'équation de transport.

### VII.2.6.2. A l'échelle locale : restitution de la vitesse de réaction chimique à la surface de la fracture

En faisant la différence entre deux images de la cartographie d'ouverture de la fracture au cours du temps, il est possible, en faisant quelques hypothèses, de remonter aux valeurs de la constante cinétique de dissolution apparente ( $k_r'$ ) (dépendante du transport), voire aux  $pH$  locaux théoriques en tout point de la fracture. Ces calculs supposent qu'entre l'instant  $t_i$  et  $t_{i+1}$  les différents paramètres restent constants (ce qui est bien sur une approximation puisqu'on se trouve en régime transitoire d'écoulement et de transport).

La différence de deux images de la cartographie d'ouverture entre  $t_i$  et  $t_{i+1}$  permet d'accéder au niveau de chaque surface élémentaire (pixel) à la variation d'ouverture de la fracture en fonction du temps  $\delta a / \delta t$  ( $m.s^{-1}$ ), soit :

$$\frac{\delta a}{\delta t} = \frac{a_{t_{i+1}} - a_{t_i}}{t_{i+1} - t_i} \quad (\text{Éq. VII.7})$$

A partir de cette mesure, on peut déduire, connaissant la valeur de la surface du pixel ( $S_{pix} = 4,91 \times 4,91 \mu m^2$ ), la vitesse locale de dissolution de la calcite en fonction du temps  $\delta n / \delta t$  ( $mol.s^{-1}$ ), soit :

$$r = \frac{\delta n}{\delta t} = \frac{\delta a}{\delta t} \times \frac{1}{v_{calcite}} \times S_{pix} \quad (\text{Éq. VII.8})$$

Cette vitesse est donnée par ailleurs loin de l'équilibre par la relation (cf. section VI.2) :

$$r = k_r' \times S_r \quad (\text{Éq. VII.9})$$

On peut ainsi remonter à la valeur de  $k_r'$  en chaque surface élémentaire de la fracture :

$$k_r' = \frac{\delta a}{\delta t} \times \frac{1}{v_{calcite}} \times \frac{S_{pix}}{S_r} \quad (\text{Éq. VII.10})$$

A  $pH$  acide et loin de l'équilibre, en utilisant la loi de Plummer et al. [1978] (cf. section VI.2),  $k_r'$  est donné par :  $k_r' = k_1 a_{H^+}$ , ce qui nous permet de d'extrapoler le  $pH$  théorique local :

$$pH = -\log(a_{H^+}) = -\log\left(\frac{\delta a}{\delta t} \times \frac{S_{pix}}{v_{calcite} k_1 S_r}\right) \quad (\text{Éq. VII.11})$$

On peut également utiliser la loi de Plummer et al. [1978] dans sa totalité ( $k_r' = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{CO_2} + k_3$ ) pour extrapoler le  $pH$ , soit :

$$pH = -\log(a_{H^+}) = -\log\left(\frac{\delta a}{\delta t} \times \frac{S_{pix}}{v_{calcite} k_1 S_r} - \frac{k_2 a_{CO_2} + k_3}{k_1}\right) \quad (\text{Éq. VII.12})$$

On peut alors comparer le  $pH$  extrapolé aux mesures obtenues (en entrée et en sortie du système), et discuter de la validité de cette loi cinétique. La valeur de la constante  $S_r$  est bien sûre assez mal connue (voir section VI.2), et sans indication supplémentaire sur cette valeur nous avons utilisé dans les calculs :  $S_r = S_{pix}$ .

Les Figure VII.14 et Figure VII.15 présentent, pour l'échantillon PIM5FA, la cartographie de l'ouverture de la fracture à  $t_0$  et  $t_1$  (95 h), la valeur de la constante cinétique de dissolution locale et le  $pH$  extrapolé correspondant.

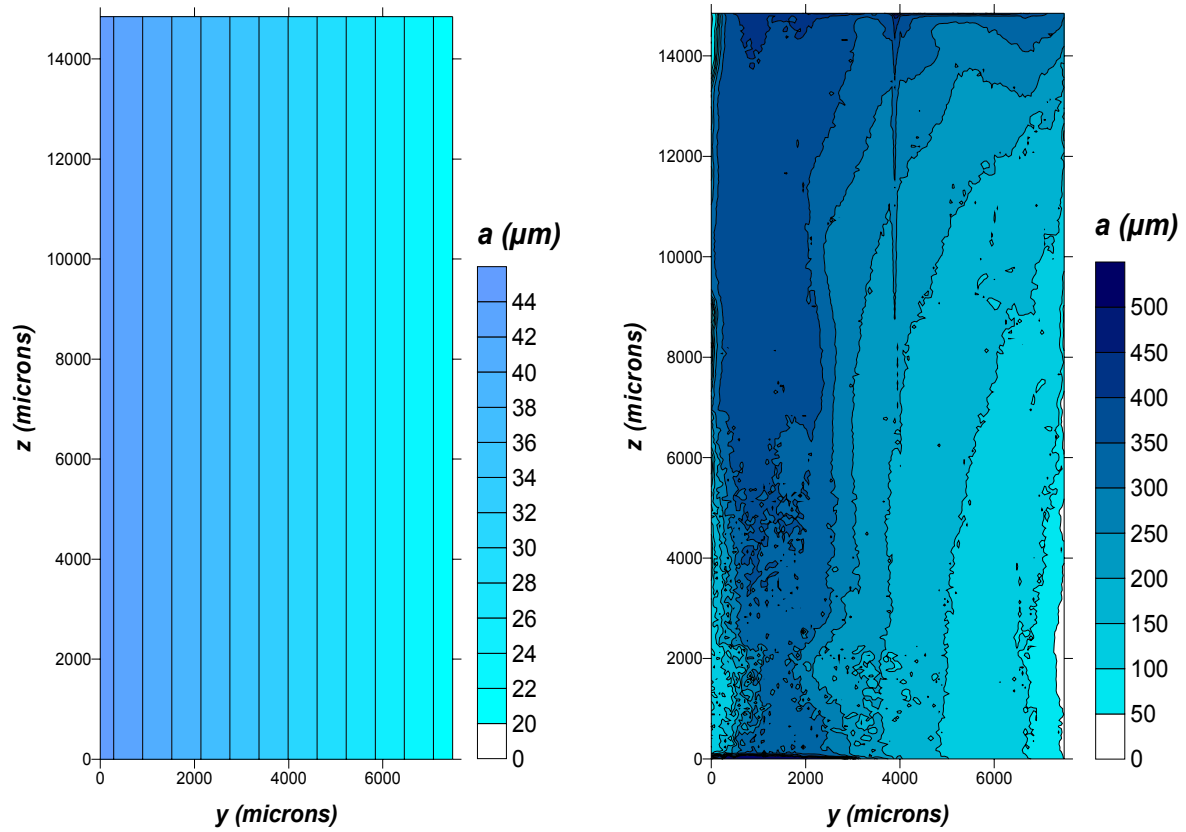


Figure VII.14. Cartographie d'ouverture de l'échantillon PIM5FA (a) au temps  $t_0 = 0$  et (b) au temps  $t_1 = 95\text{h}$ .

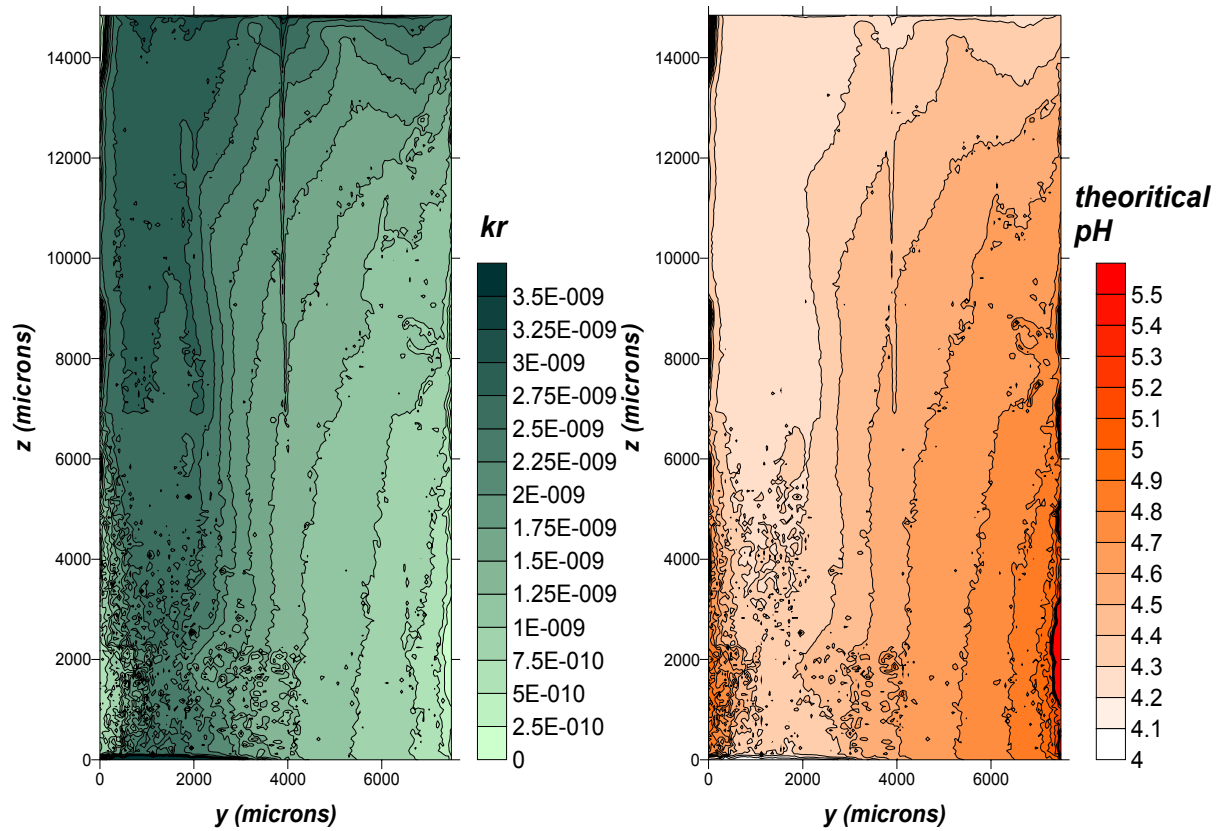


Figure VII.15. Cartographie de la constante cinétique apparente de réaction chimique  $k_r$  et du pH extrapolé dans l'échantillon PIM5FA.

La carte du  $pH$  extrapolé montre que le  $pH$  moyen en entrée de l'échantillon ( $pH = 4,1$ ) est un peu surestimé par rapport aux mesures expérimentales ( $pH_E = 3,9$ ). A l'inverse, le  $pH$  moyen en sortie intégré sur l'ouverture de la fracture ( $pH = 4,6$ ) est sous-estimé par rapport à la mesure ( $pH_S \sim 5,3$ ), ce qui laisse penser que  $k_r$  calculé est plus faible que ce qu'il n'est en réalité. Cette sous-estimation de  $k_r$  peut provenir du fait que la loi cinétique utilisée dans nos calculs n'est pas tout à fait exacte ; en changeant la loi cinétique de Plummer *al.* [1978] à  $pH$  acide ( $k_r = k_1 a_{H^+}$ ) par la loi complète ( $k_r = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{CO_2} + k_3$ ), on ajuste mieux le  $pH$  de sortie, mais on dérive au niveau du  $pH$  d'entrée. Il serait éventuellement possible de modifier un peu les paramètres de la loi cinétique (notamment  $k_1$ , qui rappelons-le n'est pas une constante cinétique intrinsèque, mais est une constante qui dépend du transport), mais comme il existe également une incertitude sur la valeur de  $S_r$ , il n'est possible de proposer une nouvelle loi cinétique.

## VII.2.7. Modélisation des phénomènes couplés chimie-transport

On voit dans cette expérience que la vitesse du fluide couplée à l'hétérogénéité du champ de perméabilité et à la cinétique de dissolution de la calcite dans la fracture semble avoir un impact sur l'évolution des motifs de dissolution. L'idéal serait de pouvoir modéliser le transport réactif dans les échantillons à la résolution de la XCMT, afin de comparer les résultats de la modélisation avec les motifs de dissolution observés expérimentalement, et les constantes cinétiques et  $pH$  théoriques locaux calculés dans la fracture. Bien que nous ne disposions pas d'outil permettant le couplage chimie-transport à l'échelle microscopique, une modélisation conceptuelle du transport réactif dans ces fractures de géométrie bien contrôlée a été réalisée avec le code HYTEC.

Les différents paramètres d'entrée du modèle ne sont pas censés modéliser directement l'expérience, mais donner un aperçu de l'effet de la vitesse de fluide, de l'hétérogénéité de la perméabilité et de la cinétique de réaction chimique sur le couplage chimie-transport. C'est pourquoi les différents paramètres représentatifs de l'expérimentation ne seront pas forcément conservés pour la modélisation. Par exemple, il est difficile de prendre en compte dans le modèle les vitesses d'écoulement élevées de nos expériences sans avoir à réduire considérablement le pas de temps, ce qui rendrait le temps de calcul irraisonnable. La prise en compte d'un maillage à l'échelle de résolution de la XCMT n'est pas non plus envisageable pour la durée des calculs. De plus, on ne s'attachera pas à caler une surface réactive pour restituer la concentration de calcium en sortie des échantillons. On s'attachera néanmoins à prendre une cinétique de réaction proportionnelle à celle caractéristique de la dissolution de la calcite, car sa dépendance au  $pH$  et à la  $P_{CO_2}$  semble avoir un impact certain sur l'évolution des motifs de dissolution. L'hétérogénéité de perméabilité dans la fracture initiale sera également prise en compte.

Les conditions nécessaires pour pouvoir observer une possible localisation de l'écoulement et la rétroaction de l'écoulement sur le transport sont de pouvoir introduire les effets de la variation de l'ouverture sur la perméabilité dans la fracture, dont l'augmentation va entraîner à son tour une rétroaction sur l'écoulement et le transport. Ici, l'ouverture de la fracture est conceptualisée au travers d'une augmentation de la porosité dans le système.

### VII.2.7.1. Conceptualisation du modèle

Le système, assimilé à une éponte de fracture plane, est représenté par une colonne 2D de 15 mm de longueur et 9 mm de largeur. Le domaine est subdivisé en  $18 \times 20$  mailles. Chaque maille a une taille de  $0,5 \times 0,75$  mm ( $\times 1$  m dans la troisième direction de l'espace). C'est la zone située au voisinage de l'interface fluide/roche qui est maillée, de ce fait chaque maille est remplie pour moitié avec de l'eau (coté fluide) et pour autre moitié avec de la calcite (coté roche). En conséquence, la porosité initiale  $\phi_0$  est égale à 50 %.

Afin de refléter la distribution initiale de l'ouverture dans la fracture, trois zones de perméabilité différente ont été définies (Figure VII.16). Chaque zone, représentée par 6 mailles de largeur, a une conductivité hydraulique initiale de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup> (zone 1),  $7,5 \cdot 10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup> (zone 2) et  $3,3 \cdot 10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup> (zone 3). Ces perméabilités sont respectivement équivalentes, en utilisant la loi cubique (Éq. V.6), à des

ouvertures de fracture de 40, 30 et 20  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à peu près à la distribution initiale de l'ouverture dans les fractures.

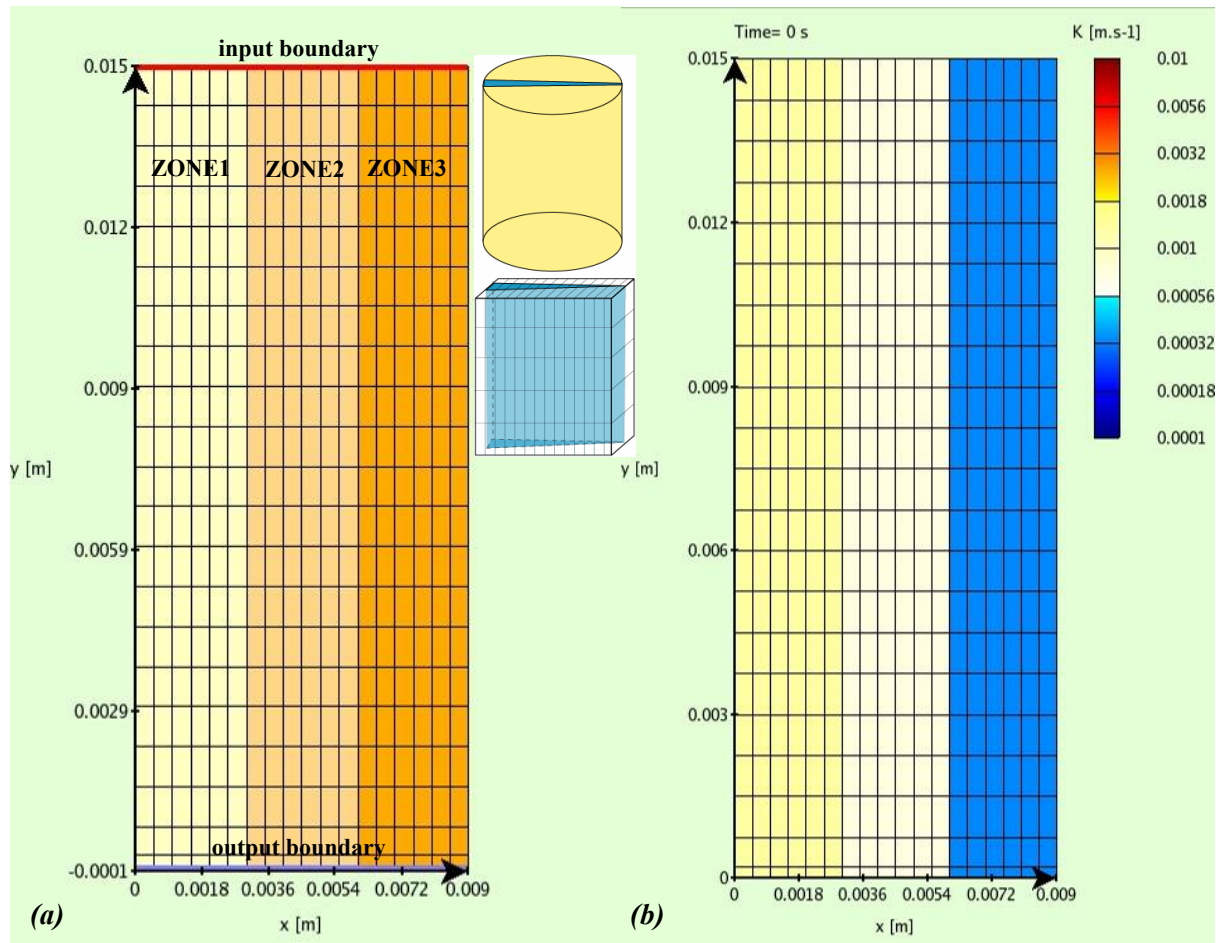


Figure VII.16. (a) Maillage de l'éponte plane de la fracture. (b) Distribution initiale des perméabilités.

### VII.2.7.2. Paramètres pour l'écoulement, choix des coefficients de dispersion

Comme on se trouve dans le plan de la fracture, le coefficient de diffusion n'a pas lieu d'être modifié au cours du temps, les ions diffusant toujours à la même vitesse à l'interface eau-roche. De ce fait, le coefficient de diffusion effectif, choisi égal à  $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , et le coefficient de diffusion de pore doivent être maintenus constants durant l'expérience. Ils sont donc découplés de la variation de la porosité énoncée dans l'Éq. VI.29, et la loi reliant les coefficients de diffusion effectif et de pore à la porosité est remplacée par :  $D_e(\phi) = \text{cste}$  et  $D_p(\phi) = \text{cste}$ .

La concentration ainsi que la masse volumique de la calcite sont choisies afin que la porosité maximale dans chaque maille atteigne 91 % quand la totalité de la calcite est dissoute. La concentration en calcite choisie initialement est  $[\text{Calcite}]_0 = 1,0 \text{ M}$ . Pour que la porosité puisse varier de façon significative au cours de la dissolution de la calcite, il n'est pas possible de conserver la densité réelle de ce minéral. Comme la variation de porosité est liée à la variation du nombre de moles de calcite dans le système, par là même au volume d'eau contenu dans la maille ( $n = C \times V$ ), il n'est pas possible de conserver la densité réelle de ce minéral, sinon la variation de porosité serait trop faible au court du temps. Aussi une calcite de densité faible ( $\rho_{cal} = 125 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) a-t-elle été créée. Le fait d'introduire cette densité permet de faire varier  $\phi$  de 0,5 à 0,91 alors que  $[\text{Calcite}]$  varie de 1,0 à 0,0 M. La relation porosité-perméabilité utilisée par défaut dans HYTEC a été conservée (Éq. VI.21). La raison pour laquelle la porosité maximale a été fixée à 0,91 est que la conductivité hydraulique peut

alors augmenter jusqu'à une valeur maximale de  $0,24 \text{ m.s}^{-1}$ . Cette perméabilité est équivalente à une ouverture de fracture d'environ  $540 \text{ }\mu\text{m}$ , qui représente l'ouverture maximale dans l'échantillon PIM5FA à la fin de l'expérience.

On tient à préciser que les valeurs retenues pour [*Calcite*],  $\rho_{cal}$ ,  $D_e$ ,  $S_r$ , ne s'appuient sur aucune constatation expérimentale et ne servent pas de paramètre de calage. Leur introduction dans le modèle permet juste de faire varier la porosité dans les mailles, afin de voir la rétroaction de la perméabilité sur le transport des éléments en solution.

### VII.2.7.3. Cinétique de réaction

Une formulation dérivée de celle établie par Plummer et *al.* [1978] (Éq. VI.15) a été adoptée pour la vitesse de dissolution de la calcite voisine, soit :

$$\frac{dS}{dt} = S_r \times (k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O}) \times (1 - \Omega) \quad (\text{Éq. VII.13})$$

La surface réactive  $S_r$  est choisie égale à  $0,25 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette valeur est choisie comme paramètre de calage cinétique de façon à ce que la calcite soit presque totalement dissoute dans les premières mailles à la fin de la simulation.

### VII.2.7.4. Conditions aux limites

L'injection d'eau distillée équilibrée avec une  $P_{CO_2}$  de 1 bar se fait à l'entrée de la fracture (soit  $pH = 3,9$ ). Une vitesse constante de fluide est imposée à l'entrée du système, tandis que la charge hydraulique est choisie nulle à la sortie de système.

Dans un premier temps, trois simulations ont été réalisées, en faisant varier la condition limite de vitesse d'écoulement du fluide  $\vec{U}$  :  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$  (simulation U1),  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  (simulation U2) et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  (simulation U3). On fera référence au terme échantillon 1 quand on discutera de la simulation U1, échantillon 2 pour la simulation U2 et échantillon 3 pour la simulation U3. Les simulations ont été effectuées sur une durée de 100 h. Cette durée correspond au temps qu'il a fallu pour dissoudre la totalité de la calcite dans les premières mailles de la simulation U1. A ce moment la porosité et la perméabilité atteignent leur valeur maximale. Une fois la calcite totalement dissoute dans une maille, les résultats ne peuvent plus être interprétés, car en l'absence d'éléments à dissoudre, la distribution spatiale des éléments et des paramètres physico-chimiques dans la fracture est faussée et le système s'emballe.

Le script d'entrée d'HYTEC est présenté en ANNEXE 6.

## VII.2.8. Résultats de la modélisation

### VII.2.8.1. Analyse de l'évolution temporelle du système pour la simulation U1

L'avancée du front de dissolution à l'interface eau-roche est représentée au travers de la dissolution de la calcite et de l'augmentation conséquente de la porosité dans les mailles. Les Figure VII.17, Figure VII.18, Figure VII.19 et Figure VII.20 présentent, dans la fracture, l'évolution au cours du temps de la concentration en calcite, de la vitesse d'écoulement (vitesse de Darcy), de la concentration en calcium et du  $pH$  correspondant.

La concentration en calcite [*Calcite*] peut être reliée directement au degré d'ouverture dans la fracture. On voit que la fracture s'ouvre plus vite à proximité de l'entrée de l'échantillon, où la cinétique de dissolution est plus élevée, et dans la zone 1 de meilleure perméabilité initiale. L'ouverture plus rapide dans cette zone entraîne une réorganisation des écoulements. La localisation de l'écoulement entraîne une augmentation de la vitesse de pore dans le chenal, alors que la vitesse chute dans les autres zones de la fracture (Figure VII.18).

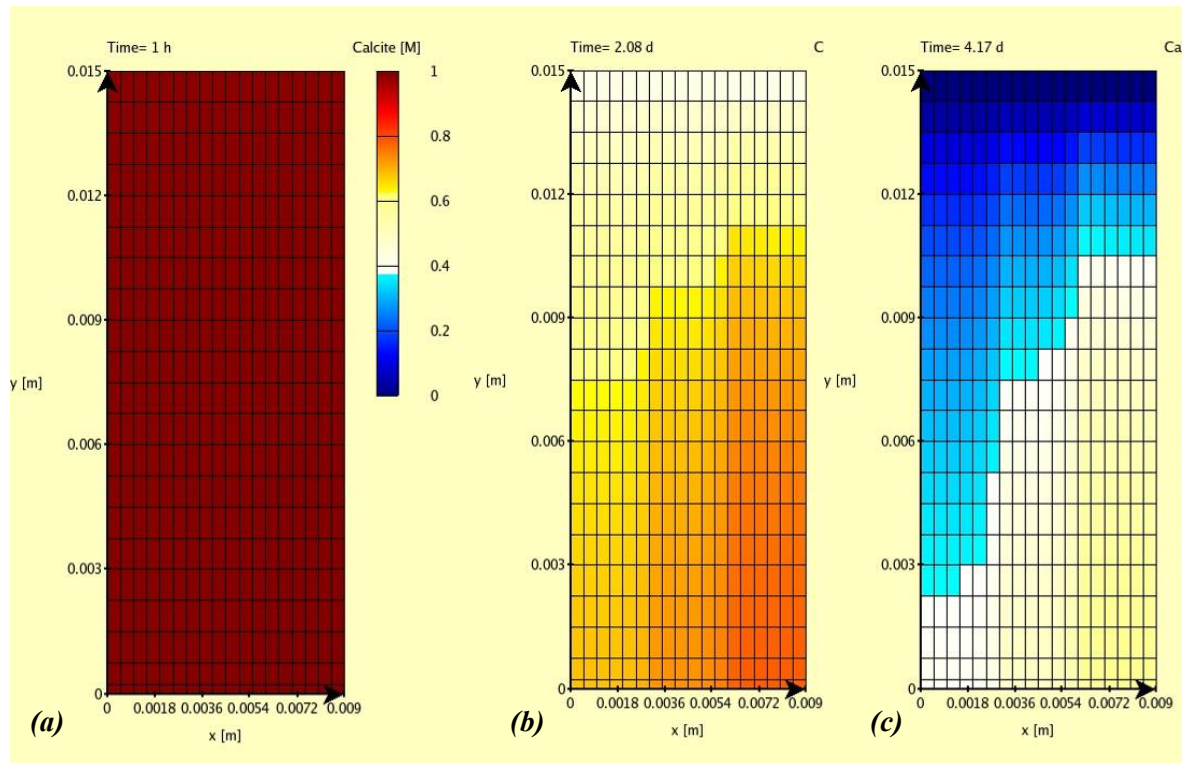


Figure VII.17. Évolution de la concentration en calcite dans le système, (a)  $t = 1$  h, (b)  $t = 50$  h, et (c)  $t = 100$  h.

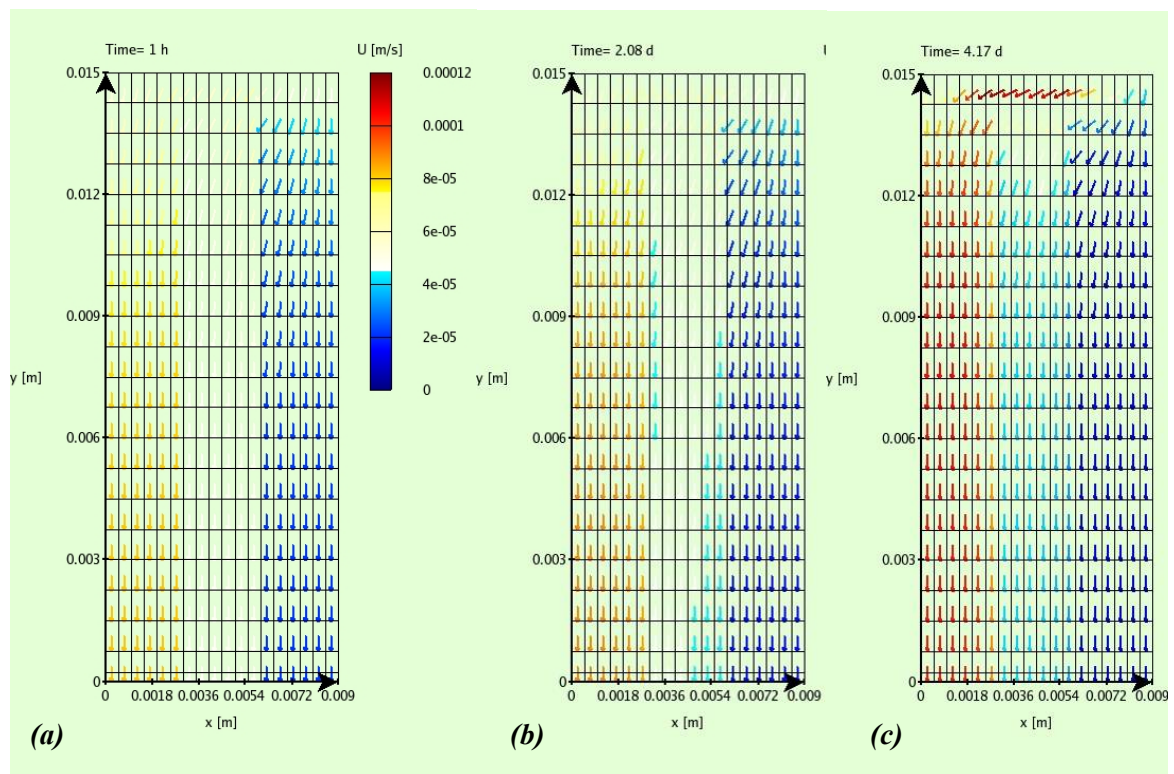


Figure VII.18. Évolution de la vitesse d'écoulement (vitesse de pore) dans la fracture, (a)  $t = 1$  h, (b)  $t = 50$  h et (c)  $t = 100$  h.



La concentration en calcium dissous  $[Ca]$  et le  $pH$  sont révélateurs de la cinétique de dissolution de la calcite mais aussi des phénomènes de transport. La concentration  $[Ca]$  augmente progressivement au cours de l'avancée du fluide dans la fracture, du fait de la dissolution progressive de la calcite. Au début de la simulation ( $t = 1$  h), on voit que la concentration en calcium à la sortie de la zone 1 est plus faible ( $[Ca] \sim 1,4 \cdot 10^{-4}$  M) que celle à la sortie de la zone 2 ( $[Ca] \sim 1,9 \cdot 10^{-4}$  M) et de la zone 3 ( $[Ca] \sim 3,0 \cdot 10^{-4}$  M) (Figure VII.19a). Étant donnée la différence de vitesse dans ces différentes zones, le temps de résidence du fluide est plus faible dans la zone 1 que dans les zones 2 et 3. Comme le temps de résidence du fluide est plus petit dans la zone où la vitesse est la plus élevée, cela explique ces différences de concentration.

Au cours du temps, on remarque que  $[Ca]$  et  $pH$  augmentent progressivement dans la zone 3 à proximité de la sortie de l'échantillon (Figure VII.19 et Figure VII.20). Comme la vitesse de fluide a baissé dans cette zone, le terme advectif de transport des réactifs et produits est moins prononcé, le temps de résidence du fluide augmente, ce qui rend la réaction chimique de dissolution plus complète. La vitesse d'ouverture de cette zone de fracture est progressivement réduite.

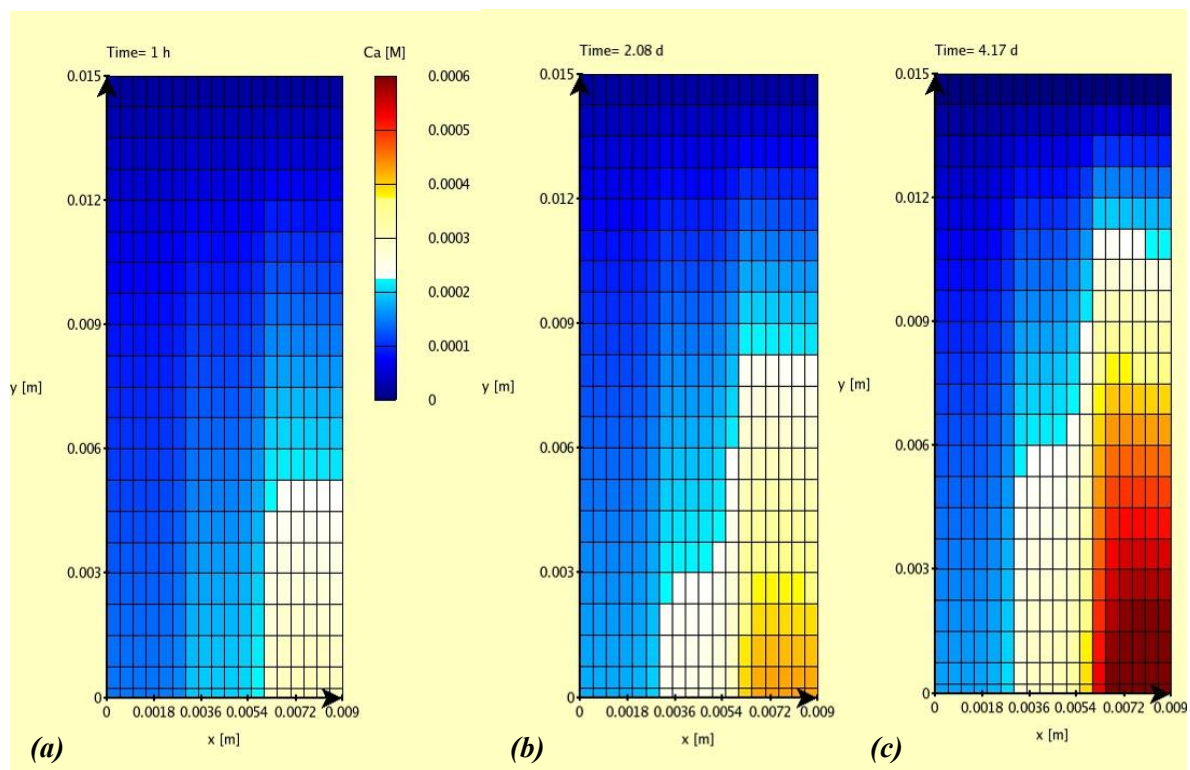


Figure VII.19. Évolution de la concentration en calcium dans la fracture, (a)  $t = 1$  h, (b)  $t = 50$  h, et (c)  $t = 100$  h.

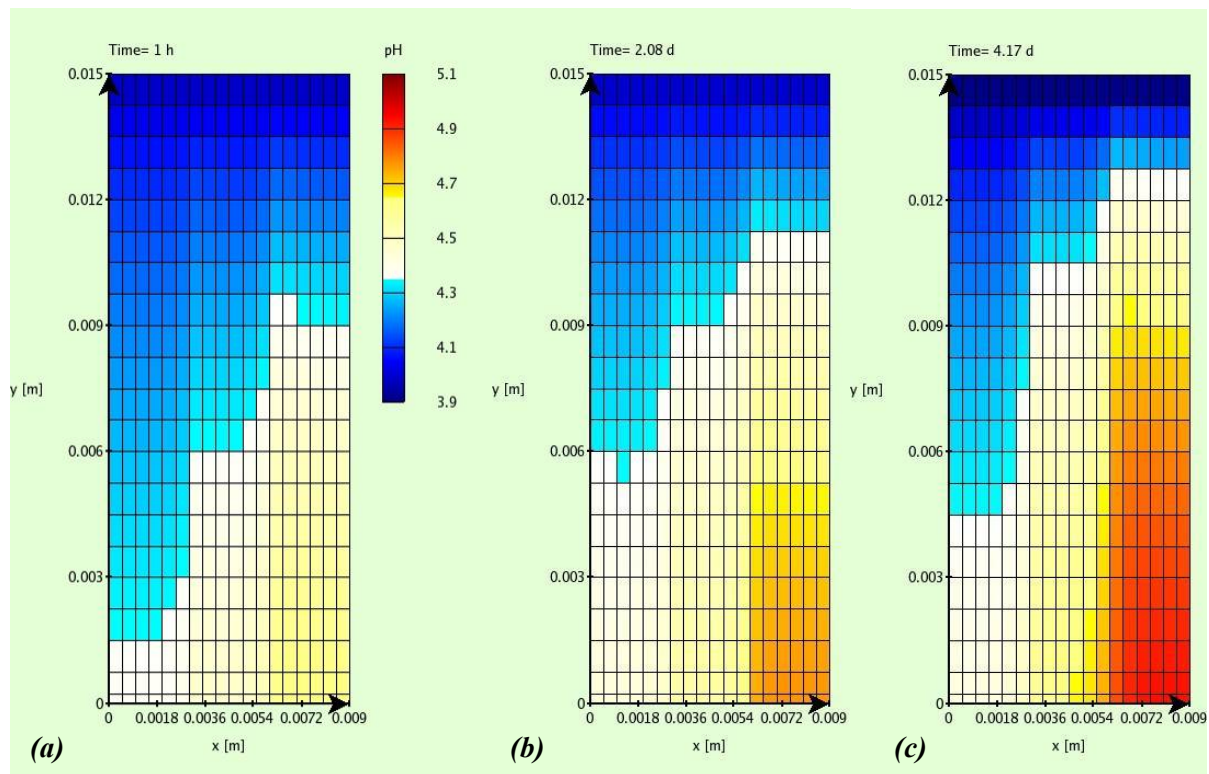


Figure VII.20. Évolution du pH dans la fracture, (a)  $t = 1$  h, (b)  $t = 50$  h, et (c)  $t = 100$  h.

### VII.2.8.2. Effet du nombre de Damköhler sur les profils de dissolution

Lorsqu'on compare les champs de concentration et de perméabilité à la fin de l'expérience, on constate que pour la simulation U1 au fort  $Da$  (faible  $Pe$ ), ces champs sont nettement plus hétérogènes que pour les deux autres simulations à plus faible  $Da$  (et plus fort  $Pe$ ) (Figure VII.22). Même si la valeur maximale de perméabilité est relevée à l'entrée de l'échantillon 1, on voit que la perméabilité à la sortie de cet échantillon est plus faible que dans les autres simulations. Dans la présente configuration, la perméabilité est restreinte par la zone de plus faible perméabilité qui est située à proximité de la sortie de l'échantillon, où l'échantillon s'est dissous moins vite (analogie à un système en série, voir section V.1.5). Cependant, dans cette zone de sortie d'échantillon, c'est la zone 1 de meilleure perméabilité qui va contrôler la perméabilité globale (analogie à un système en parallèle, voir section V.1.5). Sans faire de calcul, on peut en déduire que la perméabilité globale de l'échantillon 1 est donc plus faible que celle des deux autres échantillons. La perméabilité peut être évaluée connaissant la valeur de perméabilité atteinte en zone 1 à proximité de la sortie, soit de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  pour l'échantillon 1, contre une perméabilité d'environ  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$  pour les échantillons 2 et 3, respectivement.

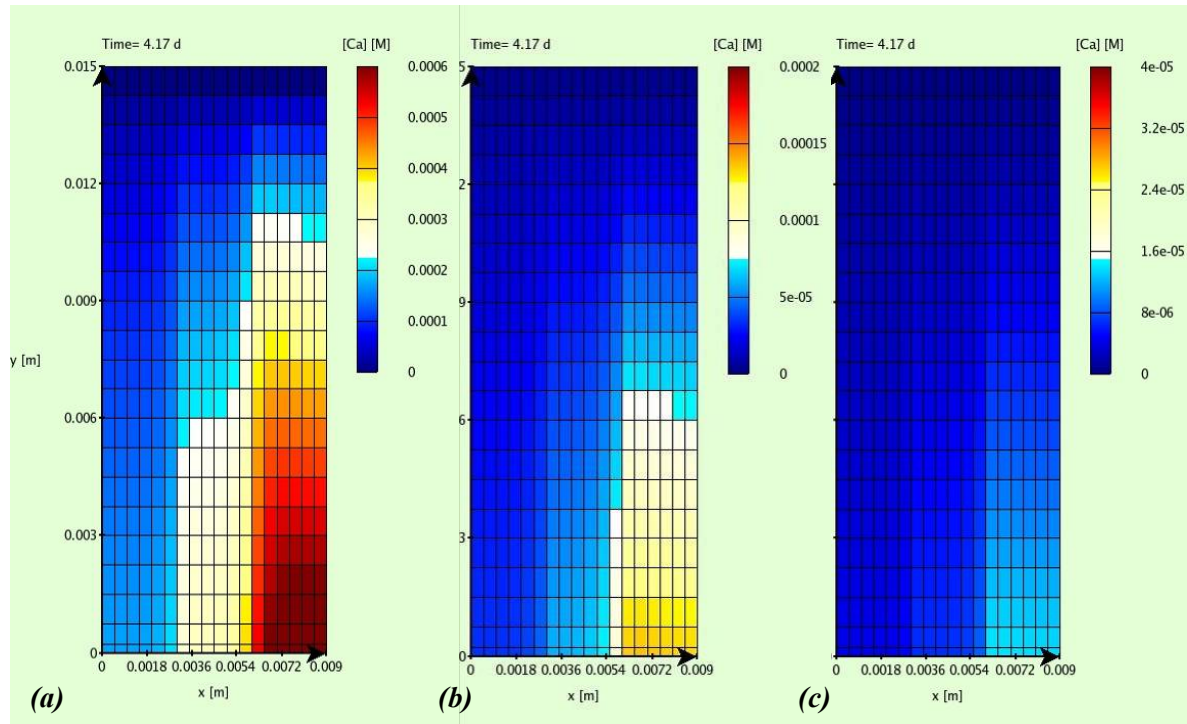


Figure VII.21. Cartographie de la concentration en calcium dans la fracture à la fin de la simulation, (a) simulation U1, (b) simulation U2 et (c) simulation U3.

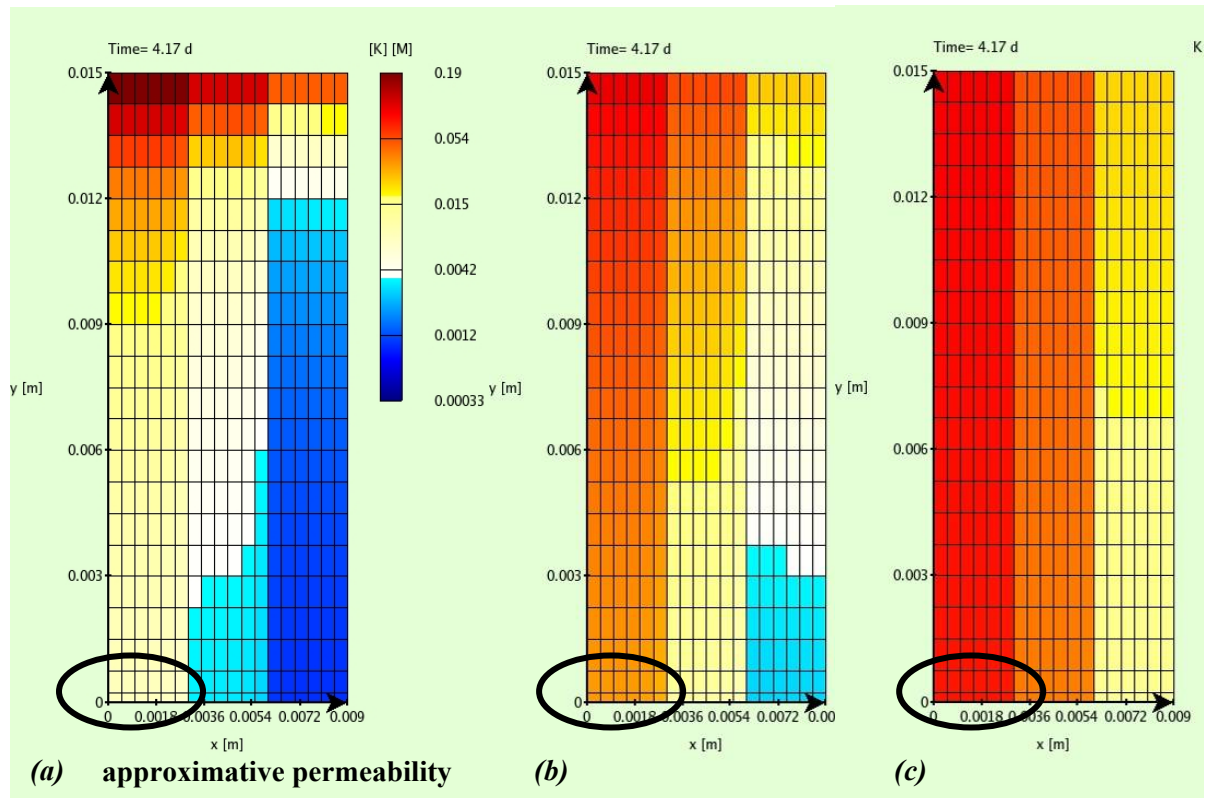


Figure VII.22. Cartographie de perméabilité (échelle logarithmique) dans la fracture à la fin de la simulation, (a) échantillon 1, (b) échantillon 2 et (c) échantillon 3.

### VII.2.8.3. Étude des profils moyennés de [Calcite] parallèlement et perpendiculairement à l'écoulement

Comme pour l'expérience sur les échantillons PIM, le contenu en calcite dans la fracture est moyenné à la fin de la simulation, parallèlement à l'axe d'écoulement, soit :  $\langle [Calcite](z) \rangle_y$ , et perpendiculairement à l'axe d'écoulement, soit :  $\langle [Calcite](y) \rangle_z$ . Les Figure VII.23, Figure VII.24 et Figure VII.25 montrent les résultats pour les différentes simulations.

On voit que le profil de dissolution s'incurve parallèlement au sens de l'écoulement lorsque la valeur de  $Da$  augmente. Dans ce cas, la distribution de la calcite dans l'échantillon est beaucoup plus hétérogène, à la fois parallèlement et perpendiculairement à l'écoulement.

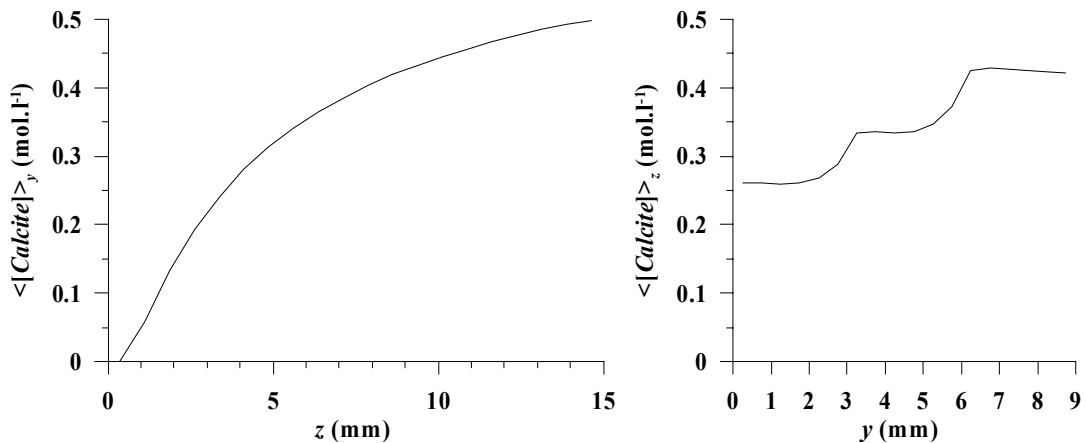


Figure VII.23. Représentation du contenu moyenné en calcite à  $t = 100$  h dans la fracture, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, pour la simulation U1 ( $U = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ ).

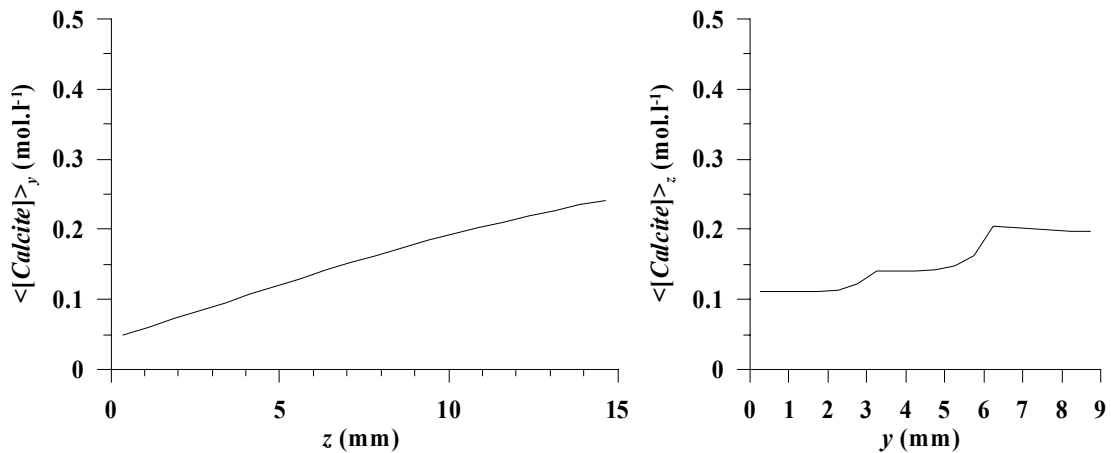


Figure VII.24. Représentation du contenu moyenné en calcite à  $t = 100$  h dans la fracture, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, pour la simulation U2 ( $U = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ).

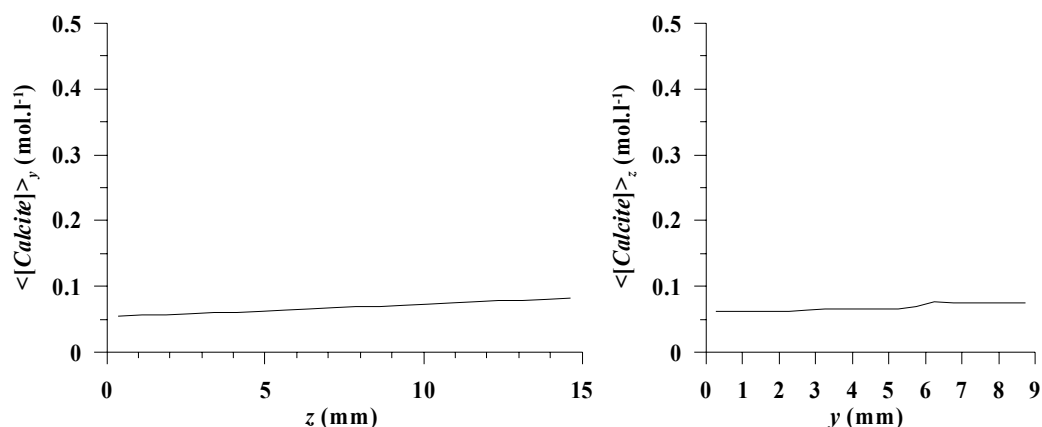


Figure VII.25. Représentation du contenu moyenné en calcite à  $t = 100$  h dans la fracture, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, pour la simulation U3 ( $U = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ).

#### VII.2.8.4. Localisation de l'écoulement

Afin de pouvoir comparer l'effet du nombre de Damköhler sur la localisation de l'écoulement, il faut pouvoir comparer les différentes simulations pour des quantités données de calcite dissoute et non à des temps donnés, car la vitesse globale d'ouverture de la fracture est dépendante de la vitesse d'écoulement.

La Figure VII.26 présente les profils en calcite dans la fracture pour les différentes simulations, au moment où la  $[Calcite]$  atteint environ 0,22 M dans la zone 1. Alors que cette concentration est atteinte au bout de 100 h pour l'échantillon 1, il ne faut que 86 et 82 h de simulation pour les deux autres cas. On voit nettement la dissymétrie des profils transversaux et l'effet de  $Da$  sur la localisation.

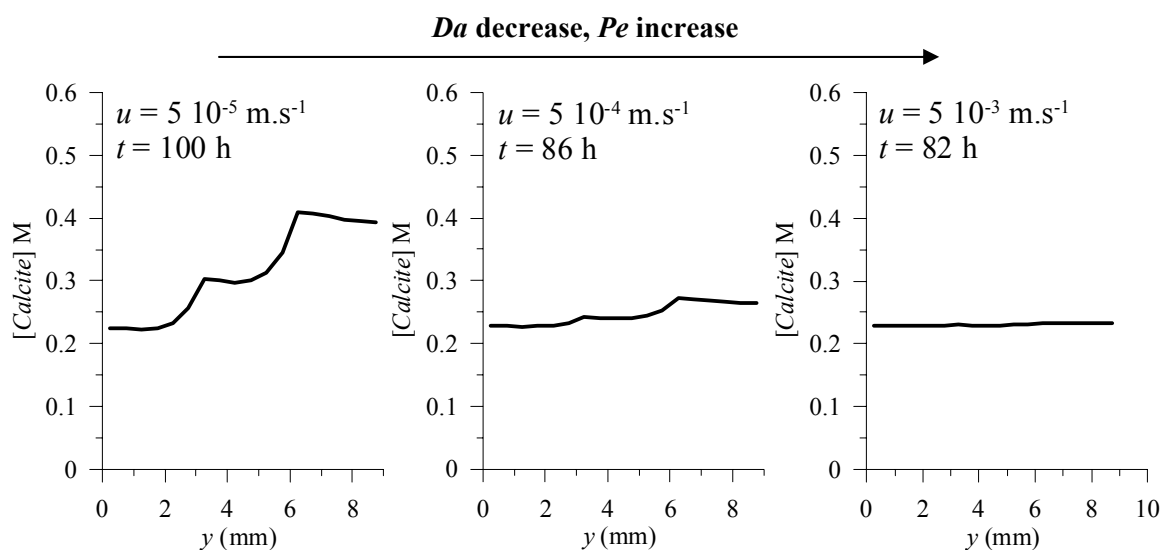


Figure VII.26. Profil transversal en calcite dans la fracture ( $z = 0,01$ ) pour les différentes vitesses, lorsque  $[Calcite] \sim 0,22 \text{ M}$  dans la zone 1, (a) simulation U1 ( $t = 100 \text{ h}$ ), simulation U2 ( $t = 86 \text{ h}$ ) et (c) simulation U3 ( $t = 82 \text{ h}$ ).

#### VII.2.8.5. Effet d'une cinétique constante

Une simulation supplémentaire a été réalisée en conservant les paramètres de la simulation U1, mais en remplaçant la cinétique de dissolution de la calcite dérivée de Plummer et *al.* [1978] par une cinétique constante :  $r = 5,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (valeur du premier terme de l'équation de Plummer à  $pH$  4), qui correspond à peu près à la cinétique de réaction à l'entrée de l'échantillon. Quand la cinétique de dissolution de la calcite est constante, alors l'ouverture de la fracture est homogène sur toute la surface l'épente. Il n'y a plus d'effet lié à l'augmentation du  $pH$  ou du temps de résidence du fluide

sur la vitesse locale de dissolution. De cette façon, la vitesse de Darcy reste constante au cours du temps et la vitesse de filtration décroît proportionnellement à la porosité de façon homogène en tout point de la fracture. Il n'y a de ce fait pas de localisation de l'écoulement. On voit donc au travers de cette simulation que c'est la variation spatio-temporelle de  $k_r$  (par là même la variation de  $Da$ ) qui permet la localisation.

#### VII.2.8.6. Effet d'une perméabilité homogène

Une autre simulation a également été réalisée en conservant les paramètres de la simulation U1, mais en remplaçant les trois zones de perméabilité hétérogène par une seule zone de perméabilité homogène :  $K = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ . Dans ce cas, il n'y a pas de localisation de l'écoulement. On voit seulement l'effet lié à la variation de la cinétique de réaction, la zone d'entrée de la fracture se dissolvant plus rapidement. Globalement la vitesse de fluide varie peu, car la perméabilité en sortie de l'échantillon augmente lentement, ce qui restreint la perméabilité globale à l'échelle de l'échantillon et donc la vitesse moyenne d'écoulement. Cette simulation permet d'appréhender le rôle de la géométrie (et de l'hétérogénéité de la distribution spatiale de  $Da$ ) sur la localisation des écoulements.

#### VII.2.9. Conclusions sur l'expérience et la modélisation

Trois expériences ont été conduites à des débits différents sur des fractures de géométrie similaire ayant des épontes planes mais pas tout à fait parallèles. La tendance globale est à la localisation de l'écoulement dans la zone de meilleure perméabilité initiale. Cette tendance est plus marquée lorsque le nombre de Damköhler est le plus élevé, avec la formation d'un chenal d'écoulement préférentiel dans l'échantillon PIM5FA.

A partir des cartographies d'ouverture de la fracture à différents temps, on a vu qu'il était possible de remonter aux vitesses de dissolution locales, aux constantes cinétiques apparentes locales et aux  $pH$  extrapolés locaux. La valeur et l'évolution de ces paramètres dans l'espace et dans le temps résultent directement des phénomènes couplés chimie-transport qui se déroulent au sein de la fracture. L'obtention de ces données spatialisées à l'échelle de la fracture pourrait être d'une aide précieuse si on devait caler ou valider des modèles prenant en compte les phénomènes couplés chimie-transport à l'échelle microscopique (voire mésoscopique).

Malgré l'absence d'un modèle adapté à la résolution d'expérience et à l'échelle des phénomènes, différentes simulations conceptuelles du transport réactif dans une fracture de géométrie bien contrôlée ont été réalisées à l'aide du code HYTEC. L'effet du nombre de Damköhler sur l'évolution des profils de dissolution a été testé en faisant varier la vitesse d'écoulement dans une fracture hétérogène. La modélisation conceptuelle confirme donc la tendance observée sur les échantillons PIM. Aux forts  $Da$ , l'écoulement a tendance à se localiser plus facilement dans les zones de meilleure perméabilité initiale et la rétroaction de l'écoulement sur la chimie et le transport favorise l'apparition de chenaux d'écoulement préférentiel.

L'hétérogénéité du champ de perméabilité est directement responsable de la localisation de l'écoulement, car l'hétérogénéité du champ de vitesse influence localement le transport et le degré d'avancement de la réaction de dissolution de la calcite.

La cinétique non-linéaire, dépendante du  $pH$  (et donc du degré d'avancement de la réaction chimique, qui plus est, du temps de résidence du fluide en chaque maille) et limitée par le transport en milieu acide joue également un rôle essentiel dans la possible formation des chenaux d'écoulement préférentiel. On peut penser que la localisation serait beaucoup plus difficile dans des roches formées de minéraux ayant des cinétiques de réaction limitées par les réactions de surface. Néanmoins, la présence de réseaux karstiques montre que cette localisation est possible. Dans ce cas, il faut plutôt prendre en compte la forte hétérogénéité des écoulements dans les fractures pour expliquer ces phénomènes.

### VII.3. Étude expérimentale de l'influence couplée de la chimie et de la vitesse de fluide dans la dissolution de fractures

#### VII.3.1. Introduction

La modification de la chimie de la solution percolante est susceptible d'intervenir, par le biais de variations de  $Da$ , dans le couplage entre la chimie et les équations de transport. En effet, si la vitesse de réaction chimique entre la solution et la roche change, cela peut conduire à l'obtention de motifs différents de dissolution au sein de la roche.

En parallèle des expériences réalisées avec une eau équilibrée à la  $P_{CO_2}$  de 1 bar, d'autres expériences ont été effectuées en utilisant comme fluide d'injection de l'acide chlorhydrique à la concentration de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M. Le but de ces expériences en comparaison de celles présentées au chapitre précédent est de mettre en évidence la possible influence de la chimie de fluide sur les motifs de dissolution et le couplage chimie-transport

#### VII.3.2. Protocole expérimental

L'étude a concerné la percolation d'une eau acide dans un calcaire composé de grains micrométriques de calcite séparés par un matériel argileux (calclutite). Des cristaux sparitiques de taille plus grande ( $20 \mu\text{m}$  de diamètre environ), qui semblent correspondre à des éléments recristallisés d'origine biogénique, sont également identifiés dans la roche. L'analyse DRX montre que la roche est essentiellement constituée de calcite, et contient des traces de quartz et d'argiles (de l'ordre de 1%). Trois échantillons contenant une fracture artificielle aux épontes planes et parallèles ont été préparés, suivant le protocole décrit au Chapitre II. Il s'agit des échantillons CALH1FA, CALH4FA et CALH2FA (Tableau II.1).

Les expériences ont eu lieu avec les mêmes conditions initiales sur la chimie du fluide percolant, mais en faisant varier les paramètres hydrodynamiques. Le fluide injecté est de l'eau distillée, plus 0,01 M de  $NaCl$ , plus de l'acide chlorhydrique 35% à la concentration de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M ; le  $pH$  théorique de la solution d'entrée, qui est de ce fait égal à 3,82, est vérifié ( $pH_E = 3,8 \pm 0,1$ ). Le débit, maintenu constant durant nos expériences, est fixé à  $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour l'échantillon CALH1FA, à  $102 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour l'échantillon CALH4FA et à  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour l'échantillon CALH2FA. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau VII.4.

échantillon	durée (h)	Q ( $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	chimie du fluide percolant
CALH1FA	164 h 30 mn	1,2	$1,5 \cdot 10^{-4}$ M $HCl$ + 0,01 M $NaCl$
CALH4FA	55 h	102	$1,5 \cdot 10^{-4}$ M $HCl$ + 0,01 M $NaCl$
CALH2FA	26 h 30 mn	300	$1,5 \cdot 10^{-4}$ M $HCl$ + 0,01 M $NaCl$

Tableau VII.4. Résumé des conditions d'expérience.

La géométrie des échantillons a été déterminée à la fin de l'expérience sur plusieurs zones de chaque fracture ; le faisceau utilisé dans ce cas n'ayant une hauteur que d'environ 3,5 mm, cinq scans auraient été nécessaires pour couvrir toute la fracture, mais seulement trois ou quatre ont été réalisés par échantillon : deux ou trois scans consécutifs sur la partie supérieure de l'échantillon (proche de la zone d'injection) et un scan en sortie de l'échantillon. La mesure de l'ouverture de fracture effectuée sur les bords de l'échantillon, là où sont collées les feuilles d'aluminium, permet de déterminer l'ouverture initiale (à  $t_0$ ), en faisant l'hypothèse que les épontes sont planes. Cette mesure d'ouverture sur chacune des bordures de la fracture permet aussi de vérifier le parallélisme des épontes.

Les résultats présentés ci-dessous montrent deux tendances opposées du comportement des échantillons, qui sont fonction du débit d'expérience, ou plus précisément du nombre de Damköhler. Pour l'expérience à faible débit (échantillon CALH1FA), la perméabilité n'augmente pas et on assiste même à une baisse progressive qui est liée au colmatage de la roche par une phase argileuse oxydée. Pour les expériences aux débits les plus élevés (échantillons CALH2FA et CALH4FA), on observe une augmentation rapide de la perméabilité liée à la formation de chenaux d'écoulement préférentiel (*wormholes*). La rétroaction de la réaction chimique sur l'écoulement est ensuite discutée, montrant notamment que les outils de modélisation à l'échelle de Darcy ne sont pas adaptés pour reproduire la formation de ces chenaux à la morphologie particulière.

### VII.3.3. Résultats expérimentaux et discussion

#### VII.3.3.1. Observation des motifs de dissolution : formation de chenaux d'écoulement préférentiel

La Figure VII.27 présente la cartographie d'ouverture pour les différents échantillons. Ces images montrent la présence de chenaux d'écoulement préférentiel. D'un point de vue qualitatif, les figures de dissolution sont morphologiquement similaires à celles observées dans des échantillons de milieu poreux calcaire (Hoefner et Fogler [1998]), ou avec des grains de sel placés dans une cellule de Hell-Shaw (Golfier [2001]).

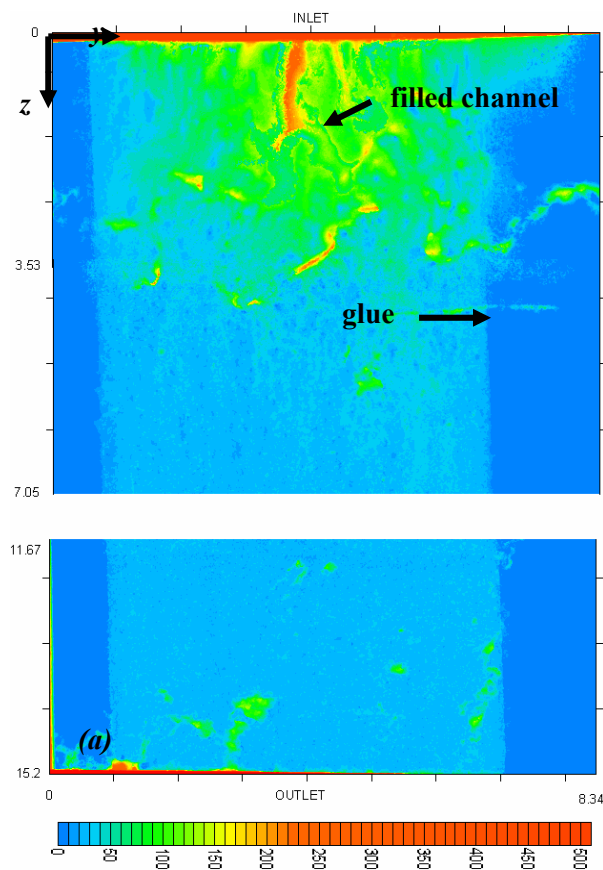
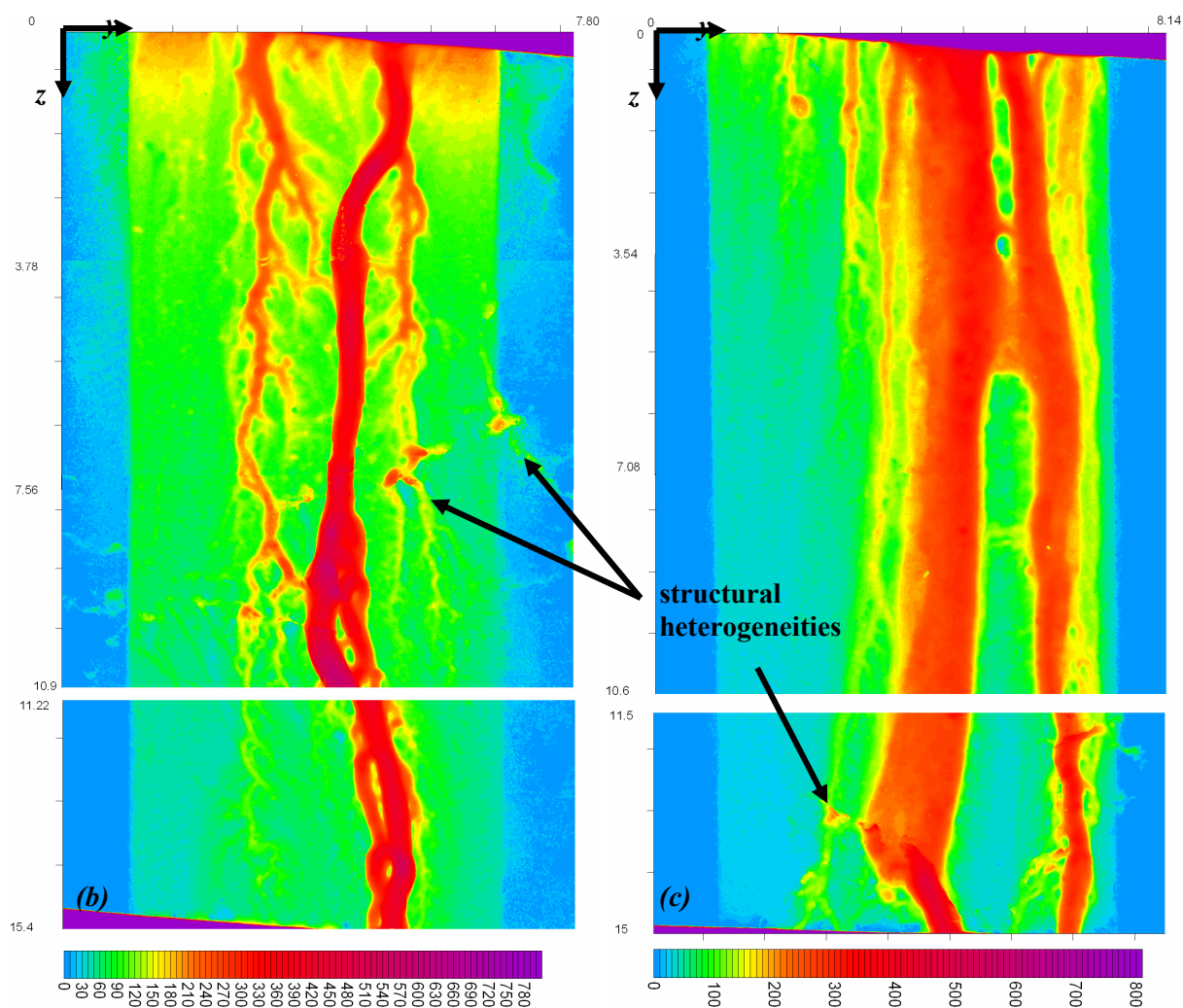


Figure VII.27. Cartographie d'ouverture ( $\mu\text{m}$ ) pour l'échantillon (a) CALH1FA (3 scans), (b) CALH4FA (4 scans) et (c) CALH2FA (4 scans). Les bordures en bleu représentent la zone non affectée par la dissolution (colle) ; on notera que les échantillons ne sont pas des cylindres parfaits, les faces supérieure et inférieure des échantillons ayant été sciées légèrement de biais, à cause d'un défaut d'axe de la scie. Les coordonnées en mm sont indiquées sur la figure.





### - Échantillon CALH1FA (faible débit)

La dissolution de l'échantillon CALH1FA est relativement compacte. Le développement des chenaux est très limité dans l'espace. On ne les rencontre qu'à proximité de l'entrée, alors que le reste de l'échantillon semble peu affecté par la dissolution. Dans sa partie supérieure, le chenal central principal apparaît en contre-relief sur la Figure VII.27a. Ce phénomène résulte de la présence, dans la fracture, d'une couche recristallisée et partiellement décollée (sans doute lors de la désaturation de l'échantillon), ce qui fait que l'ouverture réelle de la fracture est plus petite que si cette couche était absente (Figure VII.28). L'observation au MEB des surfaces de la fracture après expérience montre que cette phase microporeuse (Figure VII.29a) a une signature d'argile et contient peut être également des oxydes ou hydroxydes (présence des éléments *Si*, *Al*, *Fe*, *Ca*, *K*, *Ni*, *Zn*, *Cr*). La présence de cette phase argileuse semble être résiduelle de la dissolution de la micrite carbonatée. Seulement il n'est pas possible d'évaluer le rôle des éléments *Cr*, *Fe* et *Ni* (dont la présence laisse penser qu'ils ont été relargués par le circuit inox de la cellule de percolation) sur la morphologie « en peau de mouton » de cette phase. Cette phase argileuse particulière ne s'observe pas dans la partie inférieure de l'échantillon (Figure VII.29b). Dans cette partie, on remarque néanmoins sur la surface de l'échantillon des indices d'une dissolution modérée de la roche, conduisant à la mise en relief d'agrégats d'argile (contenant les mêmes éléments que précédemment décrits) par rapport au reste de la matrice micritique.

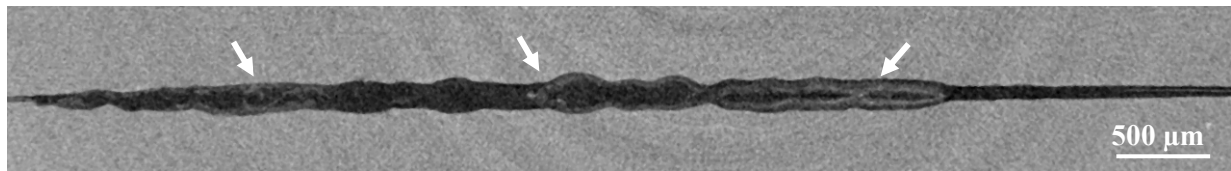


Figure VII.28. Coupe transversale (z1-s686) dans l'échantillon CALH1FA montrant la présence d'une phase argileuse résiduelle dans la zone de fracture.

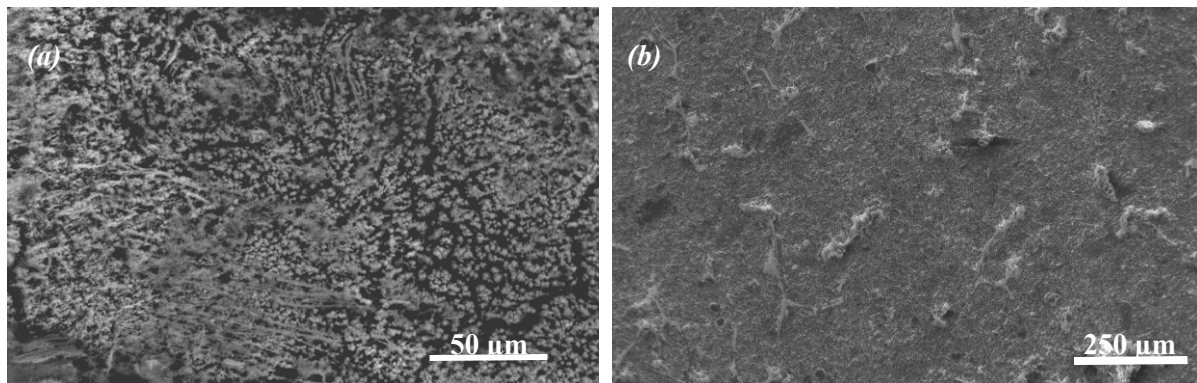


Figure VII.29. Observation au microscope à balayage électronique d'une éponte de l'échantillon CALH1FA après expérience ; (a) partie supérieure de la fracture (en mode BSE) ; (b) partie inférieure de la fracture (en mode SE).

#### - Échantillon CALH4FA (débit intermédiaire)

Pour l'échantillon CALH4FA, on observe la présence de deux chenaux, assez sinueux, qui s'initient à l'entrée de l'échantillon, et qui présentent de nombreuses petites ramifications. Les angles formés au niveau des embranchements sont assez ouverts, entre 30 et 60°. Alors que le chenal de droite a totalement traversé l'échantillon, celui de gauche est plus atrophié. On se trouve dans le régime de *wormhole* dominant décrit par Golfier *et al.* [2002].

#### - Échantillon CALH2FA (débit élevé)

L'échantillon CALH2FA présente également deux chenaux principaux, qui ont tout deux percé et qui ont tendance à s'anastomoser. D'autres chenaux atrophiés sont également présents. Tous ces chenaux ont une morphologie très rectiligne. Le front de dissolution est plus étalé. Il s'assimile au régime de *wormhole* ramifié (Golfier *et al.* [2002]).

La morphologie des chenaux est donc dépendante des valeurs de couple  $Pe-Da$  choisi dans les différentes expériences. Néanmoins, on remarque aussi que l'initiation et la croissance des chenaux sont influencées par la présence d'hétérogénéités structurales initialement présentes dans la roche, comme montrées sur la Figure VII.27 et la Figure VII.28. Particulièrement, pour l'échantillon CALH2FA, on voit que la morphologie du chenal le plus large change brutalement de direction et de taille vers la sortie de l'échantillon, après que celui-ci a été au contact d'hétérogénéités. Ces hétérogénéités, qui sont caractérisées par une plus faible absorption des rayons X, correspondent à la présence de passées argileuses, et sont certainement microporeuses.

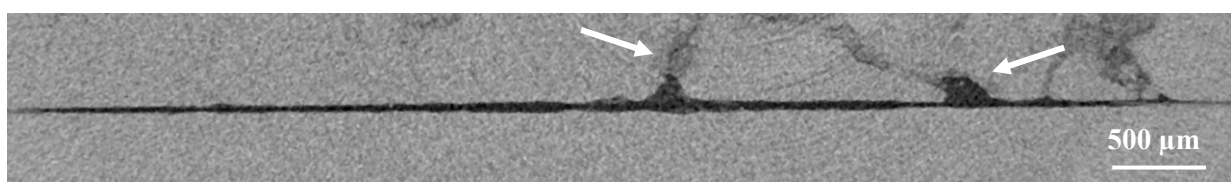


Figure VII.30. Coupe transversale (z1-s196) dans l'échantillon CALH1FA en microtomographie à rayons X, montrant le développement de chemins d'écoulement préférentiel lié à la présence d'argiles dans la fracture.

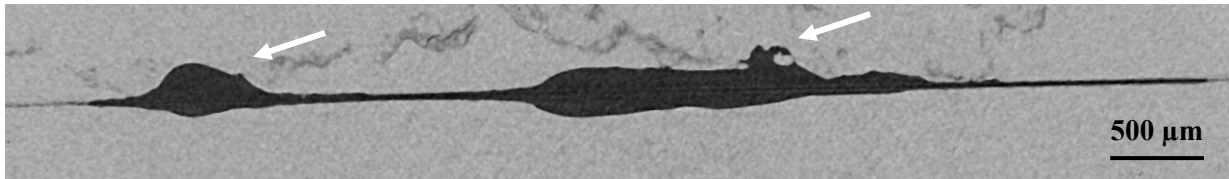


Figure VII.31. Coupe transversale (z4-s345) dans l'échantillon CALH2FA en microtomographie à rayons X, montrant l'influence des passées argileuses sur la croissance de chenaux d'écoulement préférentiel.

### VII.3.3.2. Évolution de l'ouverture hydraulique et de la perméabilité

La variation au cours du temps de la perméabilité intrinsèque, déduite des valeurs de  $\Delta P$ , est présentée pour les différents échantillons sur la Figure VII.32 ; l'ouverture hydraulique résultante est également présentée. Le Tableau VII.5 compare les différentes mesures d'ouverture pour les échantillons, avant et après expérience.

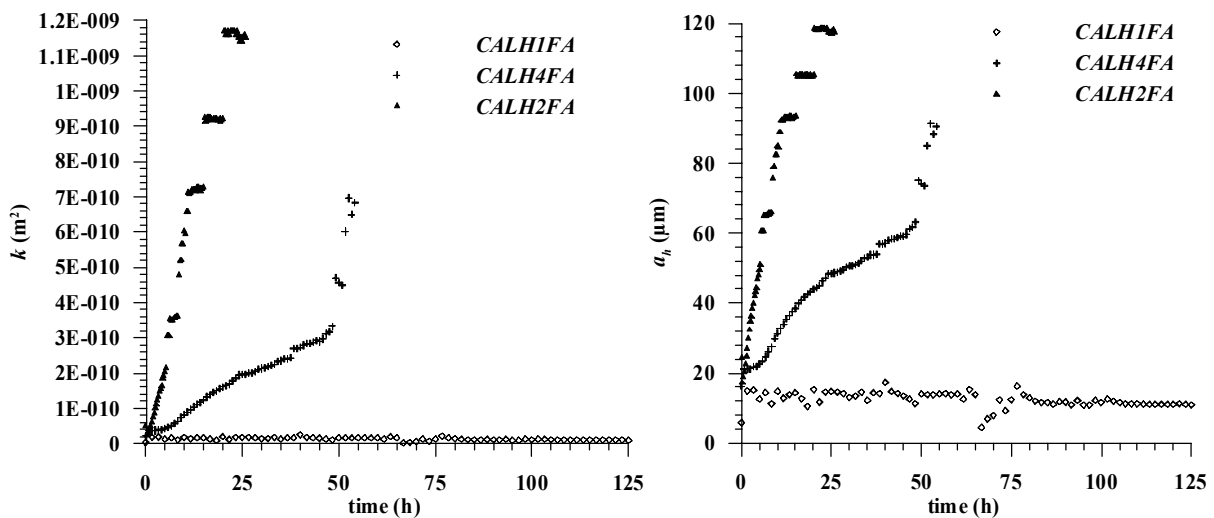


Figure VII.32. Variation (a) de la perméabilité et (b) de l'ouverture hydraulique  $a_h$  en fonction du temps pour les échantillons CALH1FA, CALH4FA et CALH2FA.

time	aperture (μm)	CALH1FA	CALH4FA	CALH2FA
$t_0$	$a_m$	20,0	20,0	20,0
	$a_h$	14,0	21,0	15,0
$t_1$	$a_m$	43,8	132,7	133,5
	$a_h$	11,0	90,0	120,0
	$a_c$	40,7	133,3	131,7

Tableau VII.5. Différents types d'ouverture calculés au début ( $t_0$ ) et à la fin des expériences ( $t_1$ ) pour les différents échantillons (N.B : la valeur de référence pour  $a_c$  à  $t_0$  est prise égale à  $a_m$  à  $t_0$ ).

- Faible débit : pas d'augmentation de la perméabilité (échantillon CALH1FA)

Pour l'échantillon CALH1FA, la perméabilité ne varie quasiment pas durant les soixante dix premières heures d'expérience (les oscillations proviennent de la régulation du débit de la pompe) ; l'ouverture hydraulique reste constante ( $a_h = 14 \mu\text{m}$ ). Durant la seconde partie de l'expérience,  $k$  diminue très légèrement et  $a_h$  décroît jusqu'à  $11 \mu\text{m}$ .

Le développement très limité des chenaux (Figure VII.27) n'engendre une augmentation de l'ouverture que très localement à l'entrée de l'échantillon. Le profil de distribution, moyenné sur la largeur de l'échantillon, des ouvertures suivant l'axe d'écoulement  $z$   $\langle a(z) \rangle_y$  montre que la dissolution n'affecte que le premier tiers de l'échantillon, avec une ouverture maximale moyenne de  $100 \mu\text{m}$  à l'entrée de l'échantillon. Cette ouverture décroît progressivement jusqu'à la valeur de  $28 \mu\text{m}$ , et reste ensuite à peu près constante dans les deux tiers restants de la fracture (Figure VII.33). Cette valeur d'ouverture constante est assez proche de la valeur d'ouverture initiale de l'échantillon (en théorie  $a_m = 20 \mu\text{m}$ , valeur qui de plus est appuyée par les indices d'une faible dissolution des surfaces (Figure VII.29)). L'ouverture mécanique est estimée à  $43,8 \mu\text{m}$ , le calcul étant réalisé à partir des mesures d'ouverture sur les trois images (soit près de 2,6 millions de points) et de l'interpolation linéaire des mesures sur la zone où l'on ne dispose pas d'information.

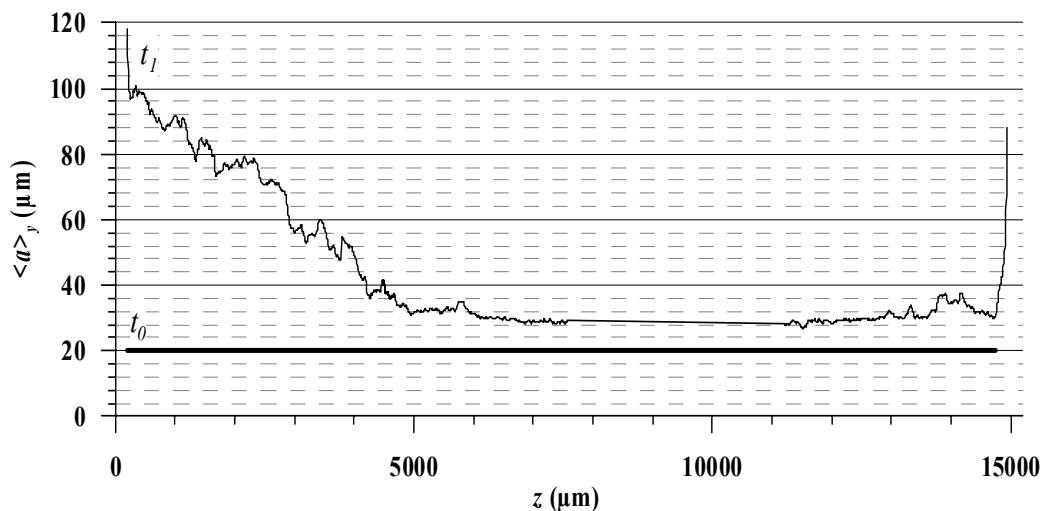


Figure VII.33. Ouverture moyenne suivant l'axe d'écoulement pour l'échantillon CALH1FA ; à noter que les valeurs sont interpolées pour les valeurs de  $z$  comprises entre 7 et 12 mm environ, car il n'existe pas de mesure à cet endroit de l'échantillon.

#### - Débits élevés : augmentation rapide de la perméabilité liée à la formation des chenaux d'écoulement préférentiel (échantillons CALH2FA et CALH4FA)

Pour l'échantillon CALH4FA, la perméabilité augmente peu durant les cinq premières heures d'expérience, l'ouverture hydraulique passant de  $21$  à  $23 \mu\text{m}$ . Puis à partir de 5 h,  $a_h$  augmente assez régulièrement dans un premier temps puis plus vite, jusqu'à atteindre environ  $90 \mu\text{m}$  au bout des 55 heures d'expérience.

La dissolution est plus marquée dans la moitié supérieure de l'échantillon, mais on voit que tout l'échantillon s'est bien dissous puisque l'ouverture moyenne minimale à la fin de l'expérience est égale à  $100 \mu\text{m}$  environ (Figure VII.34), alors que l'ouverture initiale est estimée à  $20 \mu\text{m}$ . La valeur de  $a_m$  pour la fracture est estimée à  $132,7 \mu\text{m}$ . L'ouverture moyenne du chenal principal mesurée sur les 4 images est de  $370,9 \mu\text{m}$ , et varie assez peu suivant l'axe d'écoulement. A l'inverse, l'ouverture moyenne du chenal secondaire décroît suivant l'axe d'écoulement ( $247 \mu\text{m}$  dans le premier tiers de l'échantillon et moins de  $100 \mu\text{m}$  vers la sortie).

Pour l'échantillon CALH2FA, la perméabilité augmente rapidement dès le début de l'expérience. L'ouverture hydraulique passe de  $15 \mu\text{m}$  à  $120 \mu\text{m}$  en 26 h 30. Cette dernière valeur est approximative puisque la faible valeur de  $\Delta P$  nous place en limite de résolution des capteurs de pression. La valeur

calculée de  $a_m$  à la fin de l'expérience est de  $133,5 \mu\text{m}$ . Le profil de dissolution (Figure VII.35) est quasiment linéaire, variant de  $200 \mu\text{m}$  à l'entrée de l'échantillon à environ  $100 \mu\text{m}$  en sortie.

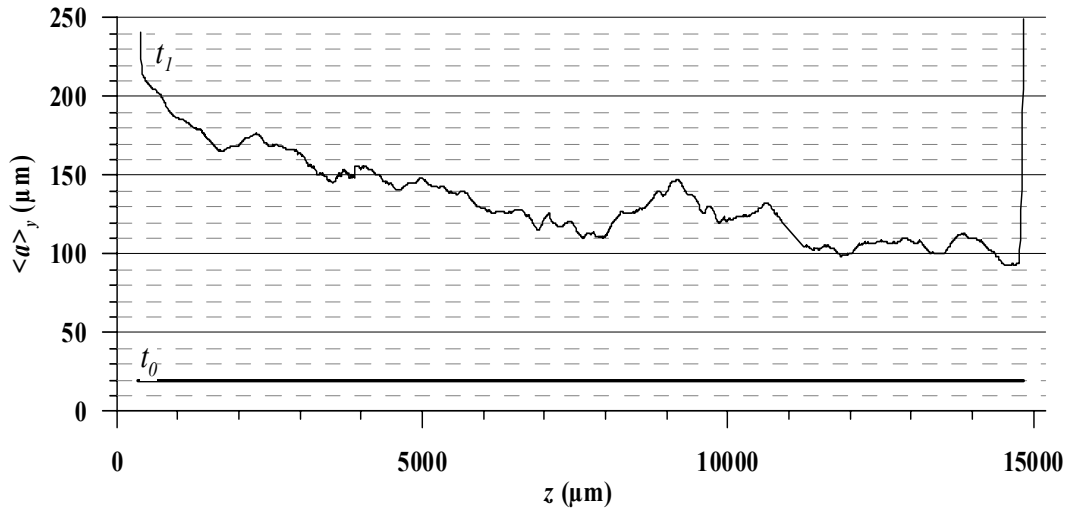


Figure VII.34. Ouverture moyenne reportée suivant l'axe d'écoulement pour l'échantillon CALH4FA.

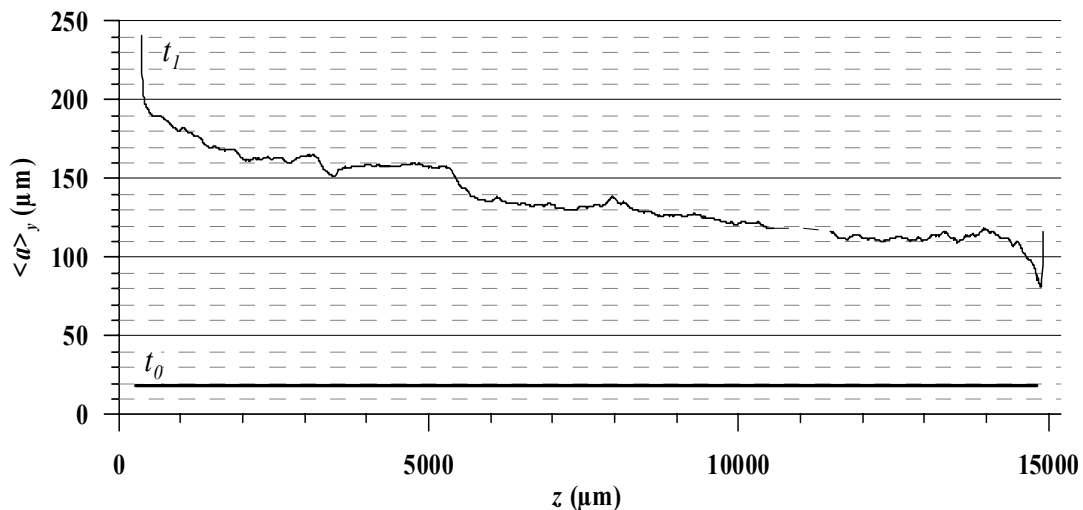


Figure VII.35. Ouverture moyenne reportée suivant l'axe d'écoulement pour l'échantillon CALH2FA.

### VII.3.3.3. Relations géométrie - perméabilité

Dans ces expériences, on voit que les valeurs de  $a_c$  et  $a_m$  sont très bien corrélées, alors que les valeurs de  $a_h$  diffèrent énormément. Il est difficile de comparer directement les résultats de mesure d'ouverture hydraulique et mécanique, à cause des hétérogénéités créées par la formation des chenaux au sein des échantillons.

Pour l'échantillon CALH1FA, l'ouverture mécanique augmente en conséquence de la dissolution, mais le fait que l'échantillon se dissolve seulement à proximité de l'entrée explique que la perméabilité, et donc l'ouverture hydraulique, ne varie pas durant la majeure partie de l'expérience. Dans ce cas, l'ouverture mécanique n'apparaît pas comme un paramètre pertinent pour décrire la fracture, car l'ouverture décroît progressivement dans le sens perpendiculaire à l'écoulement. Mieux vaut-il alors prendre en considération l'ouverture locale moyennée sur  $y$ , soit  $\langle a \rangle_y$ . On peut assimiler dans ce cas la fracture à une succession 1D d'ouvertures variables disposées en série le long le l'axe

d'écoulement (cf. Figure V.3a). A ce moment, la perméabilité s'exprime en fonction de moyenne harmonique de la perméabilité pour chaque bloc, soit par analogie pour l'ouverture hydraulique :

$$a_{h-=}^3 = \left\langle \langle a \rangle_y^{-3} \right\rangle_z^{-1} \quad (\text{Éq. VII.14})$$

Pour les échantillons CALH4FA et CALH2FA, c'est l'inverse qui se produit. Les chenaux formés peuvent être assimilés à des conduites d'ouverture préférentielle parallèles au sens de l'écoulement. A ce moment il vaut mieux prendre en compte l'ouverture locale moyennée suivant la direction d'écoulement plutôt que l'ouverture mécanique, soit  $\langle a \rangle_z$ . Dans ce cas il est possible d'assimiler la fracture à une succession 1D d'ouvertures variables disposées en parallèle le long de l'axe  $y$  (cf. Figure V.3b). La perméabilité s'exprime alors en fonction de la moyenne arithmétique des perméabilités locales pour chaque bloc, soit par analogie pour l'ouverture hydraulique :

$$a_{h-//}^3 = \left\langle \langle a \rangle_z^3 \right\rangle_y \quad (\text{Éq. VII.15})$$

La valeur de  $a_{h-}$  calculée pour l'échantillon CALH1FA en fin d'expérience est de 33,1  $\mu\text{m}$ . Cette valeur se rapproche plus de  $a_h$  (11  $\mu\text{m}$ ) que la valeur de  $a_m$  précédemment calculée (43,8  $\mu\text{m}$ ), mais la différence entre les deux valeurs reste quand même élevée. Le colmatage de la fracture par les argiles, auquel est imputée la baisse de  $a_h$ , peut expliquer partiellement cette différence. Car la présence des argiles et leur gonflement éventuel durant l'expérience n'est pas bien pris en compte dans le calcul de l'ouverture mécanique, l'imagerie ayant été réalisée sur un échantillon désaturé, et la faible absorption aux RX des argiles étant mal prise en compte lors de la segmentation des images.

Pour l'échantillon CALH4FA, la valeur calculée de  $a_{h-//}$  est de 159,2  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est plus élevée que  $a_m$  (134  $\mu\text{m}$ ), et s'écarte de la valeur de  $a_h$  (~100  $\mu\text{m}$ ).

Pour l'échantillon CALH2FA, la valeur calculée de  $a_{h-//}$  est de 162,9  $\mu\text{m}$ , qui est également plus élevé que  $a_m$  et s'écarte aussi de  $a_h$ . Ceci dit, dans ce cas ce sont les valeurs de  $a_h$  qui sont peu précises compte-tenu du fait que les pertes de charge sont faibles ( $\Delta P = 9$  mbar pour  $a_h = 100\mu\text{m}$ ), et l'erreur sur la mesure de  $\Delta P$  entraîne une erreur de plusieurs microns, voire dizaines de microns sur la valeur de  $a_h$  (car  $a_h^3 \propto 1/\Delta P$ ). Il faudrait pouvoir disposer de l'image de la fracture entière et afin de résoudre numériquement l'écoulement pour déterminer la valeur d'ouverture hydraulique simulée,  $a_{h-NS}$  et la comparer à  $a_h$  et  $a_{h-//}$ .

#### VII.3.4. Influence de la chimie de fluide sur la dissolution : comparaison des réactions avec le $\text{CO}_2$ et avec l'acide $\text{HCl}$

Alors que les expériences réalisées avec de l'eau chargée en  $\text{CO}_2$  comme fluide d'injection n'ont jamais montré la formation de *wormholes*, on est en droit de se demander quelle est l'implication du fluide injecté dans la formation de ces motifs de dissolution particuliers.

Bien que le  $pH$  initial du fluide injecté soit à peu près équivalent dans les diverses expériences réalisées, deux différences majeures existent au niveau de la réaction chimique de dissolution de la calcite, entre une attaque par l'acide  $\text{HCl}$  et par l'acide  $\text{CO}_2$ .

D'un point de vue de l'équilibre thermodynamique et du chemin réactionnel, le mécanisme de dissolution est différent entre les deux acides. D'une part, l'équilibre n'est pas atteint pour les mêmes valeurs de  $pH$  et quantité de calcite dissoute (équivalente à la concentration en calcium dissous  $[Ca]$ ). D'autre part, en fonction du  $pH$ , le chemin réactionnel de dissolution de la calcite par le  $\text{CO}_2$  a une allure exponentielle (Figure VII.36a), alors que celui par l'acide présente un point d'inflexion aux  $pH$  intermédiaires (Figure VII.36b). Le pouvoir dissolvant est plus important (environ quinze fois supérieur) pour la réaction avec le  $\text{CO}_2$ , l'équilibre étant atteint lorsque 9,7  $10^{-3}$  M de calcite sont dissoutes, contre 6,2  $10^{-4}$  M pour la réaction avec l'acide ; cette capacité tient du fait qu'à  $pH$

équivalent, la quantité de  $CO_2$  en solution ( $3,3 \cdot 10^{-2}$  M à  $pH$  3,9) est beaucoup plus importante que celle d'acide.

De plus, le chemin réactionnel est très différent entre la réaction entre la calcite et l'acide en système fermé par rapport au système ouvert, alors qu'il l'est peu pour le  $CO_2$  (Figure VII.36), la grande quantité de  $CO_{2(aq)}$  non consommée par la réaction permettant de contrôler le  $pH$  ( $CO_2$  en excès). Considérant que la cellule de percolation peut être considérée comme un système semi-fermé, car le temps de rééquilibre du  $CO_2$  avec le fluide qui a réagi est lent devant sa vitesse de circulation, la capacité à dissoudre la calcite dans l'expérience avec l'acide est nettement plus faible :  $2,2 \cdot 10^{-4}$  M de calcite dissoute en système fermé contre  $6,2 \cdot 10^{-4}$  M en système ouvert.

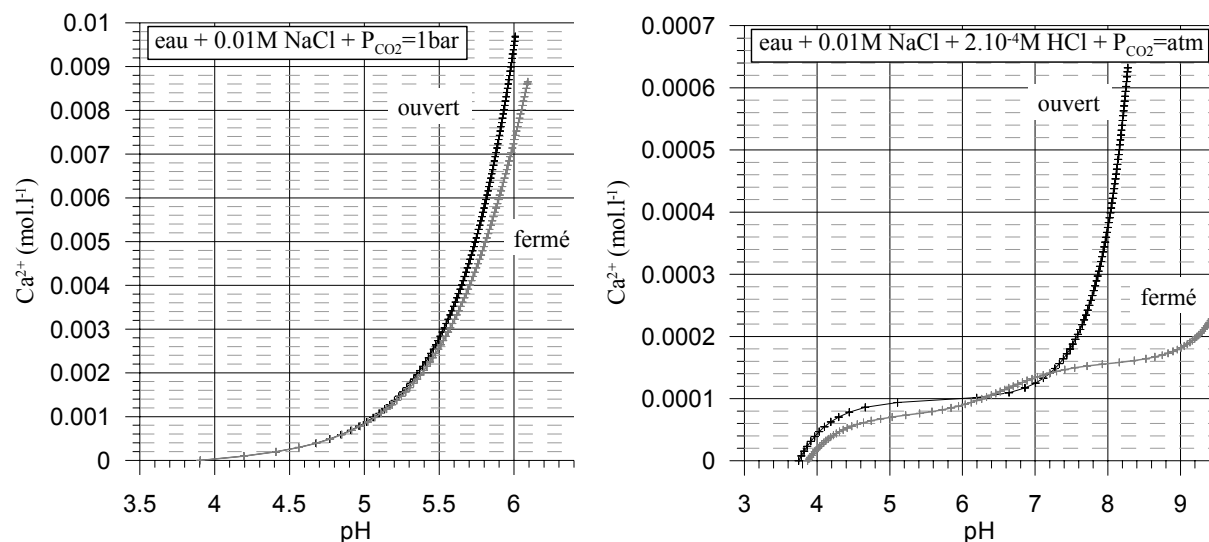


Figure VII.36. (a) Concentration en calcium dissous en fonction du  $pH$  pour la réaction de dissolution de la calcite par une eau contenant 0,01M NaCl équilibrée à la  $P_{CO_2}=1$  bar, en système ouvert ou fermé avec le  $CO_2$  gaz (d'après CHESS). (b) Concentration en calcium dissous en fonction du  $pH$  pour la réaction de dissolution de la calcite par HCl, pour une eau contenant 0,01M NaCl équilibrée initialement avec le  $CO_2$  atmosphérique, en système ouvert ou fermé avec l'atmosphère (d'après CHESS).

D'un point de vue cinétique, la valeur de la constante cinétique est quasi identique au début des différentes expériences,  $k_r$  ne dépendant en effet que de l'activité du proton  $H^+$  aux faibles  $pH$  ( $k_r = k_1 a_{H^+}$ ). Pour l'expérience avec HCl, la décroissance de la cinétique est très rapide (décroissance suivant une loi puissance en fonction du  $pH$  ( $\log k_r = \log k_1 - pH$ )). Au contraire, pour l'expérience avec le  $CO_2$ , la cinétique diminue moins rapidement grâce à cause de la dépendance de  $k_r$  vis-à-vis du  $CO_2$  aux  $pH$  intermédiaires ( $k_r = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{CO_2} + k_3$ ) (Figure VII.37).

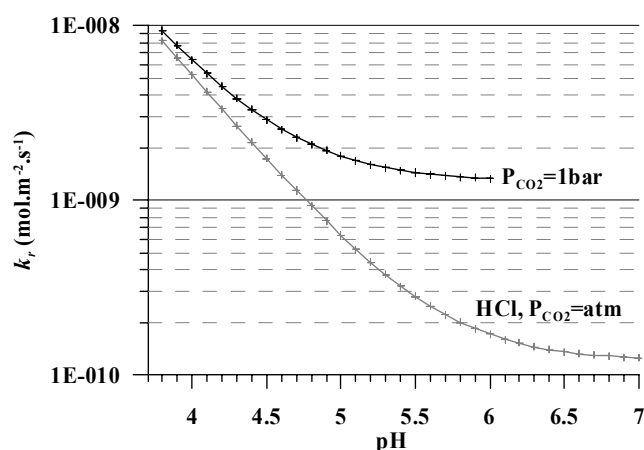


Figure VII.37. Cinétique de dissolution de la calcite en fonction du  $pH$ , loin de l'équilibre, pour une eau avec acide seul (équilibrée à la  $P_{CO_2}$  atmosphérique) ou équilibrée avec du  $CO_2$  à la pression partielle de 1 bar.

La présence du point d'inflexion dans la courbe de dissolution de la calcite par l'acide (Figure VII.36) se traduit par une variation brutale du  $pH$  entre 4,5 et 7,0 (pour une petite variation du calcium dissous, de  $9,0 \cdot 10^{-5}$  à  $1,1 \cdot 10^{-4}$  M). Cette chute de  $pH$  s'accompagne d'une chute extrêmement rapide de la cinétique de réaction de plus d'un ordre de grandeur dans cette zone de transition (puisque  $k_r$  est proportionnel à  $10^{-pH}$ ). Cette chute est visible sur la Figure VII.38, en comparaison de la baisse de la cinétique de dissolution de la calcite par le  $CO_2$ , qui est beaucoup moins brutale.

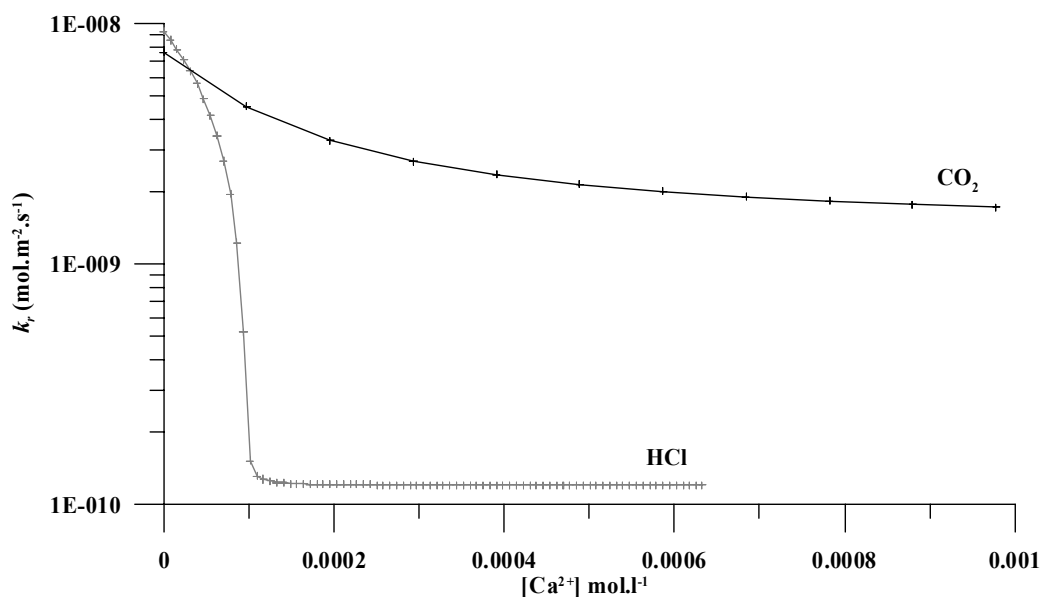


Figure VII.38. Relation entre quantité de calcium dissous et valeur de la constante cinétique de dissolution pour la calcite (calculée à partir des constantes de Plummer et al, [1978]).

Alors que pour le système avec  $CO_2$  la cinétique baisse progressivement au cours de la réaction, la chute brutale de presque deux ordres de grandeur de la cinétique de réaction observée pour le système avec acide (alors que l'indice de saturation est seulement  $\Omega \sim 0,15$ ) peut avoir des conséquences importantes sur le couplage et les rétroactions de la chimie sur l'écoulement. On peut considérer dans ce cas que l'acide n'a un pouvoir de réelle dissolution agressive (cinétiquement parlant) que lorsque la solution est fortement sous-saturée.



### VII.3.5. Implication de la formation des *wormholes* sur la réaction chimique et les phénomènes couplés chimie-transport

#### VII.3.5.1. Chimie du fluide percolant

Comme pour l'expérience sur les échantillons PIM, on voit que la vitesse globale de dissolution dépend du débit de l'expérience et diminue au cours du temps (Figure VII.39a), sauf pour l'échantillon CALH1FA pour lequel la dissolution progresse à vitesse constante. Les valeurs de  $pH$  et  $[Ca^{2+}]$  sont assez bien corrélées par rapport à la courbe théorique  $Ca-pH$  de dissolution de la calcite en système ouvert par rapport à un système fermé (Figure VII.39b).

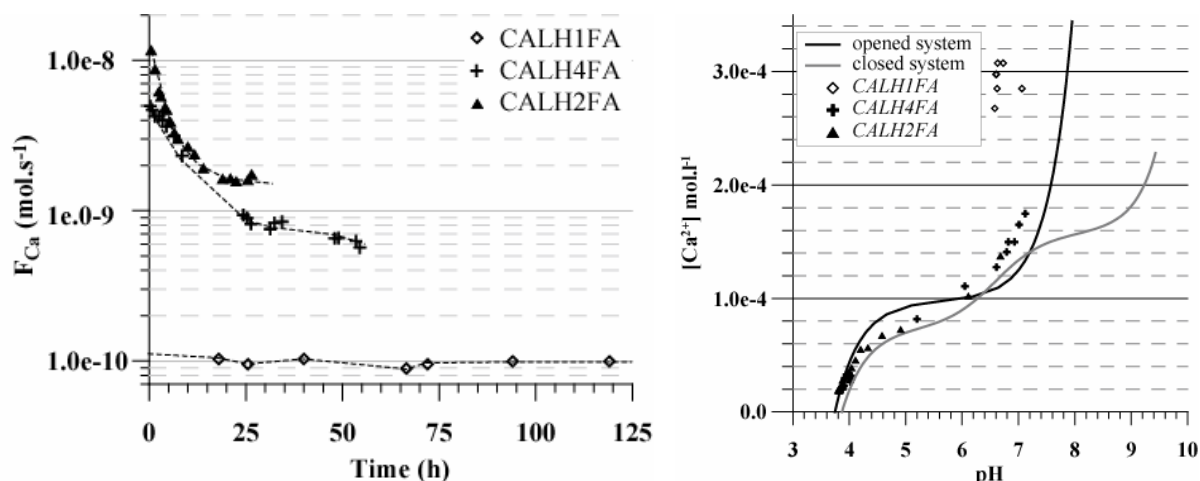


Figure VII.39. (a) Mesure du flux de calcium au cours du temps pour chacun des échantillons. (b) Comparaison des valeurs  $[Ca]$ - $pH$  avec les courbes théoriques pour un système ouvert et fermé avec l'atmosphère.

#### VII.3.5.2. Implication des chenaux d'écoulement préférentiel sur la réaction chimique et le transport dans l'échantillon

##### VII.3.5.2.1. Dissertation théorique

La baisse rapide du flux de calcium dissous dans les échantillons CALH4FA et CALH2FA peut être mise directement en relation avec la percée des chenaux, dont la formation résulte d'une **rétroaction** de la chimie sur le transport, et qui localisent l'écoulement sur une partie restreinte de la fracture. En conséquence, on assiste à une baisse de  $F_{Ca}$ . Néanmoins, malgré l'apparente tendance que présentent ces échantillons à se dissoudre moins vite au niveau global, il se pourrait qu'au niveau des chenaux, la vitesse de dissolution soit plus élevée localement et qu'une **rétroaction positive** entre la chimie et l'écoulement se soit formée, entraînant une vitesse de croissance des chenaux plus rapide que si l'écoulement ne s'était pas localisé. On entend par **rétroaction positive** une rétroaction qui entraîne localement une accélération des processus de dissolution.

Les observations réalisées sur les échantillons montrent que le  $pH$  du fluide au sein de l'échantillon a diminué. Ceci s'explique par la réorganisation des écoulements : la vitesse de fluide devient très faible en dehors du chenal, en conséquence les phénomènes de transport advectif sont atténués et l'on peut considérer que la surface des épontes de la fracture en dehors du chenal est une surface effectivement non réactive (c'est-à-dire que la dissolution est très faible comparée celle dans le chenal). Comme le  $pH$  est plus faible dans le chenal, la vitesse de dissolution est normalement plus élevée (*cf.* section VI.2). Seulement, l'inconnue que nous avons est de savoir si la vitesse de fluide dans le chenal a augmenté du fait de la localisation ou pas. Si cette dernière a augmenté, alors les effets du transport advectif vont aussi augmenter, le chenal s'ouvrira encore plus vite et la rétroaction sera positive.

Seulement si la vitesse a diminué dans le wormhole, alors les effets liés au transport réactif vont aussi diminuer. A ce moment il y aura compétition entre les effets liés à la baisse du  $pH$  (qui favorisent l'augmentation la vitesse de dissolution dans le chenal) et les effets liés à la diminution du transport (qui défavorisent la vitesse de dissolution). Il n'est donc pas certain que la rétroaction soit positive *sensu stricto*. La Figure VII.40 résume les différentes interactions chimiques dans la fracture suite à l'initiation du phénomène de chenalisation.

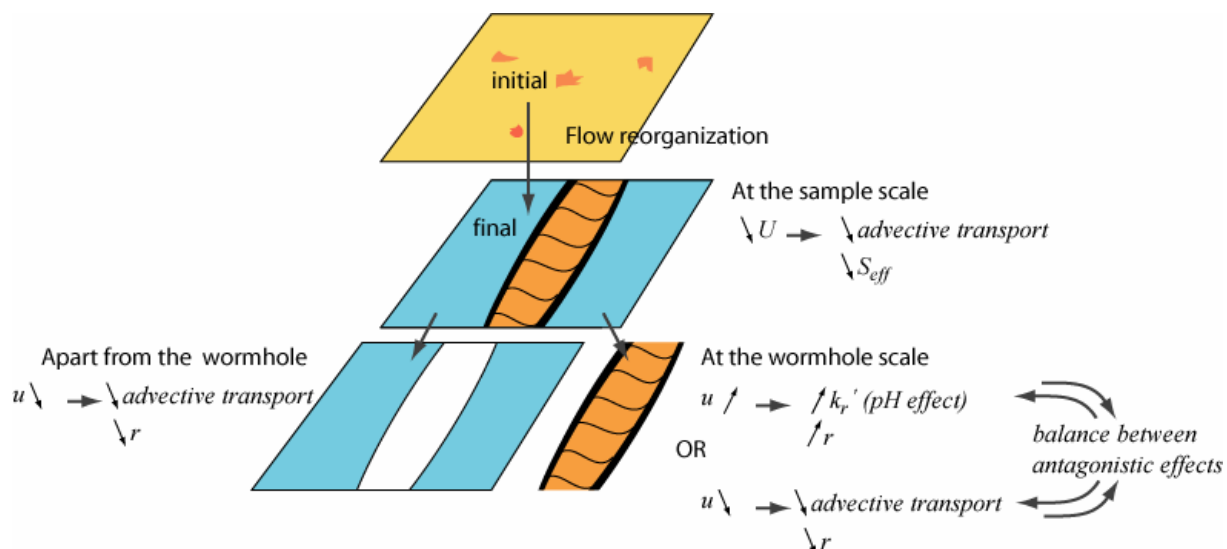


Figure VII.40. Résumé des couplages chimiques suite à la localisation de l'écoulement dans une fracture.

### VII.3.5.2.2. Réorganisation potentielle des écoulements

Pour illustrer cette possible réorganisation de l'écoulement, une simulation de la formation d'un chenal d'écoulement préférentiel a été réalisée avec HYTEC. Le but de cette simulation est uniquement de montrer la réorganisation du champ de vitesse en réponse à l'ouverture du chenal.

Le système, composé de  $16 \times 32$  mailles, est assimilé à une éponte de fracture qui est percolée par une eau acide ( $pH$  d'entrée = 3,82). La porosité initiale est de 0,5 et la conductivité hydraulique de  $10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ . Les conditions aux limites d'écoulement sont vitesse imposée en entrée ( $U = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ) et charge nulle en sortie. La loi de Kozeny-Carman (éq. VI.28) est utilisée pour lier la porosité à la perméabilité. La loi pour la dissolution de la calcite est dérivée de celle de Plummer et *al.* [1978] aux  $pH$  acides (éq. VI.13).

Afin de permettre la localisation de l'écoulement en cours de dissolution, une zone contenant une concentration en calcite plus faible est introduite ( $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  contre  $2,0 \text{ mol.l}^{-1}$  dans le reste du système). De ce fait, la dissolution de la calcite va entraîner une augmentation de porosité (et donc de perméabilité) plus rapide dans la zone qui contient le moins de calcite que dans le reste de la fracture.

La Figure VII.40 présente la concentration initiale de calcite dans le système. On observe la modification du champ de vitesse dès la première heure de simulation. Après 40 h, la calcite est presque entièrement dissoute dans le chenal néoformé. A ce moment, on remarque bien les modifications du champ de vitesse (ici on parle de la vitesse de pore, qui est la vitesse de Darcy corrigée de la variation de porosité) : augmentation de la vitesse dans le chenal et baisse dans le reste de la fracture (Figure VII.41).

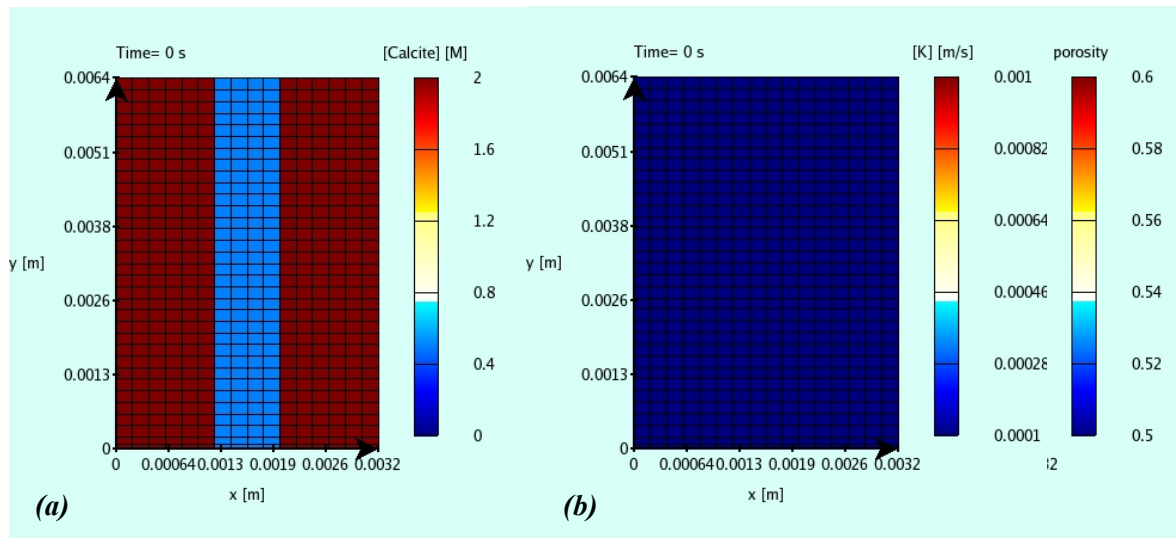


Figure VII.41. (a) Répartition initiale de la concentration en calcite et (b) du champ de porosité et de perméabilité.

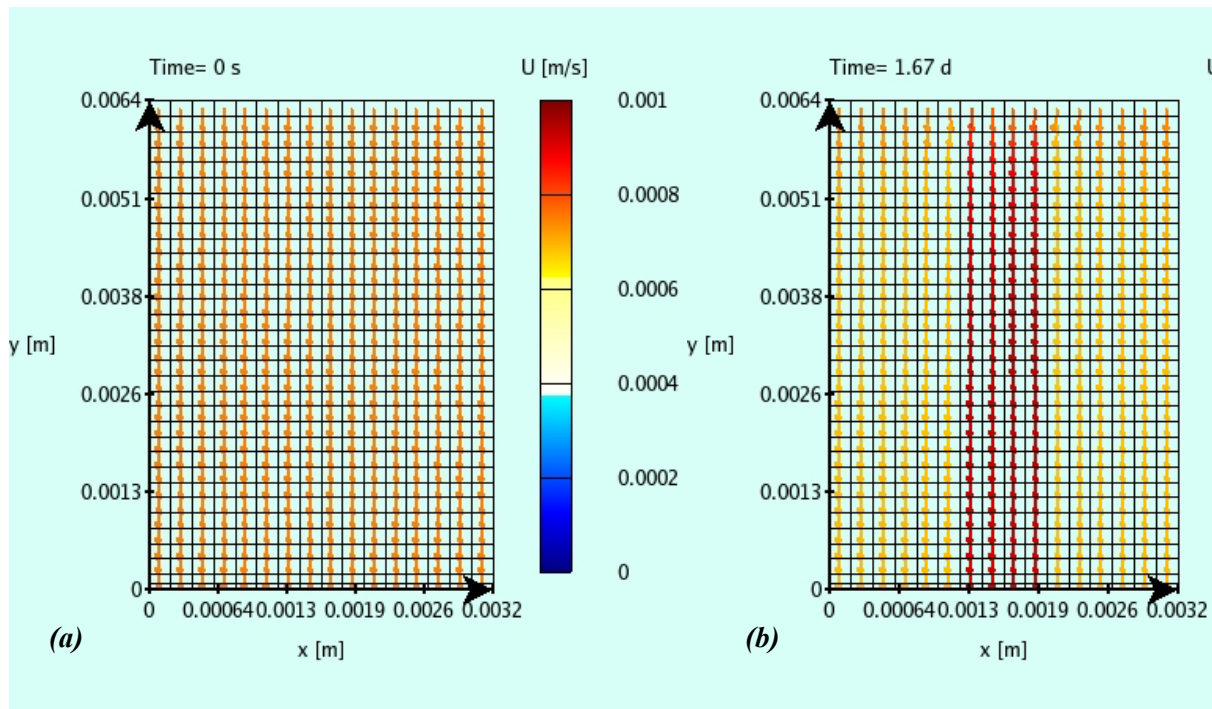


Figure VII.42. Champ de vitesse dans la fracture, (a) initialement et (b) après 40 h de simulation.

On voit donc que la vitesse d'écoulement est susceptible d'augmenter dans le chenal principal néoformé, même s'il est fortement probable qu'une fois l'écoulement bien localisé, cette vitesse va chuter à son tour en réponse à l'ouverture de ce chenal.

Pour bien faire, il aurait fallu déterminer précisément le champ de vitesse dans le chenal à différents stades d'ouverture, afin de voir si la vitesse diminue dans cette zone en conséquence de l'ouverture de la fracture, ou bien si elle augmente à cause de la localisation de l'écoulement. Afin d'évaluer la part que représentent la baisse du  $pH$  et l'évolution des phénomènes de transport dans le chenal sur sa vitesse de croissance, l'idéal aurait été de disposer d'un outil de modélisation des phénomènes à l'échelle microscopique. Bien que nous ne disposions pas de cet outil, des tests vont cependant être

réalisés avec HYTEC, afin d'évaluer l'aptitude des modèles à l'échelle de Darcy à modéliser le développement de ce système de chenaux ramifiés.

### VII.3.5.3. Capacité de modélisation des phénomènes de wormholing au travers d'une approche de milieu continu équivalent

Le développement du système de chenaux résulte d'hétérogénéités structurales et du couplage chimie-transport à l'échelle microscopique. Cependant les perturbations microscopiques sont lissées par la description macroscopique dans le modèle à l'échelle de Darcy. Si l'on doit conserver le champ de perméabilité initial de nos fractures, alors il n'est pas possible de simuler la propagation des chenaux avec HYTEC. Afin d'obtenir le développement d'instabilités, il est nécessaire d'introduire des perturbations dans le système. Celles-ci peuvent être de plusieurs ordres : transport perturbé (dispersion) et/ou caractéristiques physiques du milieu perturbées (perméabilité et porosité).

La dispersion cinématique comme la diffusion sont introduites dans HYTEC sous la forme d'un scalaire ( $D$ ) et non d'un tenseur de dispersion hydrodynamique ( $\mathbf{D}$ ), ce qui fait que leur valeur est isotrope dans chacune des directions de l'espace. Il n'est donc pas possible de discriminer la dispersion cinématique longitudinale ( $\alpha_L \|\bar{U}\|$ ) par rapport à la dispersion transversale ( $\alpha_T \|\bar{U}\|$ ). Le fait d'introduire une dispersion élevée dans le modèle a donc tendance à homogénéiser le champ des concentrations dans l'espace, au lieu de le rendre hétérogène. Cependant, il est possible d'autoriser la dispersion numérique dans le modèle, qui est due au schéma de résolution de l'écoulement, et est liée à la vitesse du fluide. Dans ce cas, la dispersion résultante est un tenseur :

$$\mathbf{D}_{\text{num}} = \begin{pmatrix} D_e + \alpha \|\bar{U}\| & 0 \\ 0 & D_e + \alpha \|\bar{U}\| + \eta \|\bar{U}\| \end{pmatrix} \text{ dans un repère local } (\bar{u}_\perp, \bar{u}_\parallel) \quad (\text{Éq. VII.16})$$

où  $\eta$  est un facteur lié à la taille des mailles. Si on choisit  $D_e$  et  $D'$  égaux à zéro, alors on conserve de la dispersion uniquement dans le sens de l'écoulement. Néanmoins, l'utilisation de la dispersion numérique ne permet pas d'accéder à des valeurs très élevées de dispersion, car pour augmenter  $\eta$ , il faudrait accroître la longueur  $\Delta z$  des mailles. Si l'on veut conserver une taille du domaine identique, alors cela implique de diminuer le nombre de mailles dans le sens de l'écoulement (Figure VII.43), ce qui ne permettrait plus d'observer les gradients chimiques ou hydrodynamiques suivant  $\bar{z}$ . Une autre solution pour augmenter la dispersion numérique serait d'augmenter considérablement la vitesse d'écoulement, ce qui impliquerait de réduire le pas de temps et aurait pour effet d'allonger la durée des simulations.

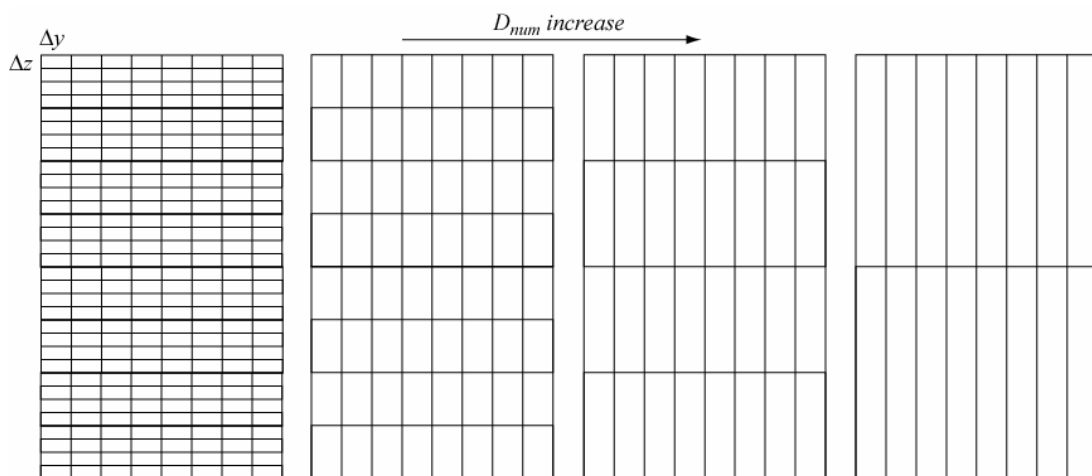


Figure VII.43. Implication de l'augmentation de la dispersion numérique sur le maillage du système (si l'on veut conserver une taille identique du domaine).

Afin d'évaluer l'intensité des perturbations qu'il faut générer pour conduire à une localisation franche de l'écoulement, un système de  $32 \times 16$  mailles a été créé. Les mailles sont plus longues que larges afin de favoriser la dispersion numérique. Un champ de porosité et de perméabilité hétérogène a été généré. La vitesse d'écoulement est choisie égale à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ . Les conditions sur la chimie du fluide et de la roche sont les mêmes que celles décrites dans le système précédent ( $[\text{Calcite}]_0 = 2 \text{ M}$ ). Afin que la perméabilité augmente rapidement, une relation du type :  $K = K_0 \times (\phi / \phi_0)^{10}$  a été retenue. Trois systèmes différents ont été testés, en faisant varier l'hétérogénéité des champs de perméabilité et de porosité initiaux (Figure VII.44). Un champ de perméabilité aléatoire a été créé pour la première simulation (appelée simulation K1). Pour la simulation K2, le champ a à peu près la même distribution statistique que le précédent, mais une anisotropie dans le sens de l'écoulement a été introduite. Le champ pour la simulation K3 a été créé à partir du champ de la simulation K2 en augmentant le contraste entre les valeurs de perméabilité (Figure VII.44).

Pour des perturbations du champ de perméabilité de faible amplitude, on n'observe aucune localisation de l'écoulement (simulation K1). Pour des perturbations de moyenne amplitude (simulation K2), on n'arrive pas à introduire de localisation de l'écoulement bien marquée dans un temps de simulation restreint (quelques dizaines d'heures, ce qui correspond à la durée des expériences) malgré l'anisotropie introduite. Il faut choisir un champ très hétérogène et anisotrope, dans lequel l'écoulement est déjà bien localisé pour arriver à une dissolution préférentielle (simulation K3). Dans ce cas, le contraste de perméabilité entre les valeurs les plus faibles et les plus élevées est d'environ huit ordres de grandeur. Les Figure VII.45 et Figure VII.46 illustrent ces propos au travers de la répartition de calcite et du champ de vitesse dans le système au bout de 20 h de simulation. Le modèle macroscopique n'est donc pas favorable à la création d'hétérogénéités structurales.

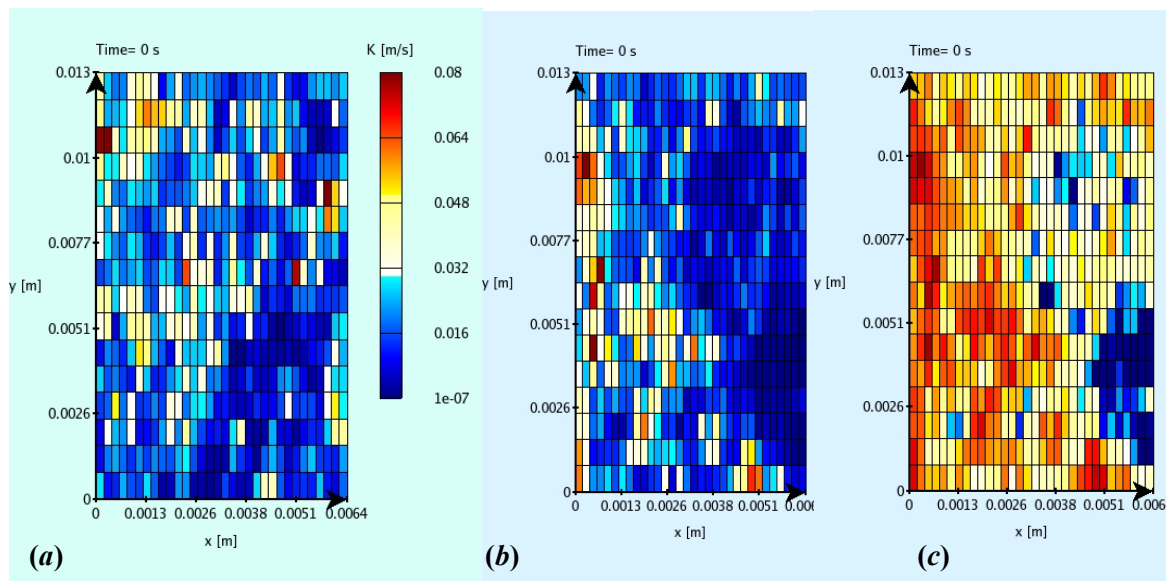


Figure VII.44. Champ de perméabilité initial pour (a) la simulation K1 ( $\bar{K} = 2,27 \cdot 10^{-2}$  ;  $\sigma_K = 1,34 \cdot 10^{-2}$ ), (b) simulation K2 ( $\bar{K} = 1,96 \cdot 10^{-2}$  ;  $\sigma_K = 1,50 \cdot 10^{-2}$ ) et (c) simulation K3 ( $\bar{K} = 2,48 \cdot 10^{-3}$  ;  $\sigma_K = 6,03 \cdot 10^{-3}$ ).

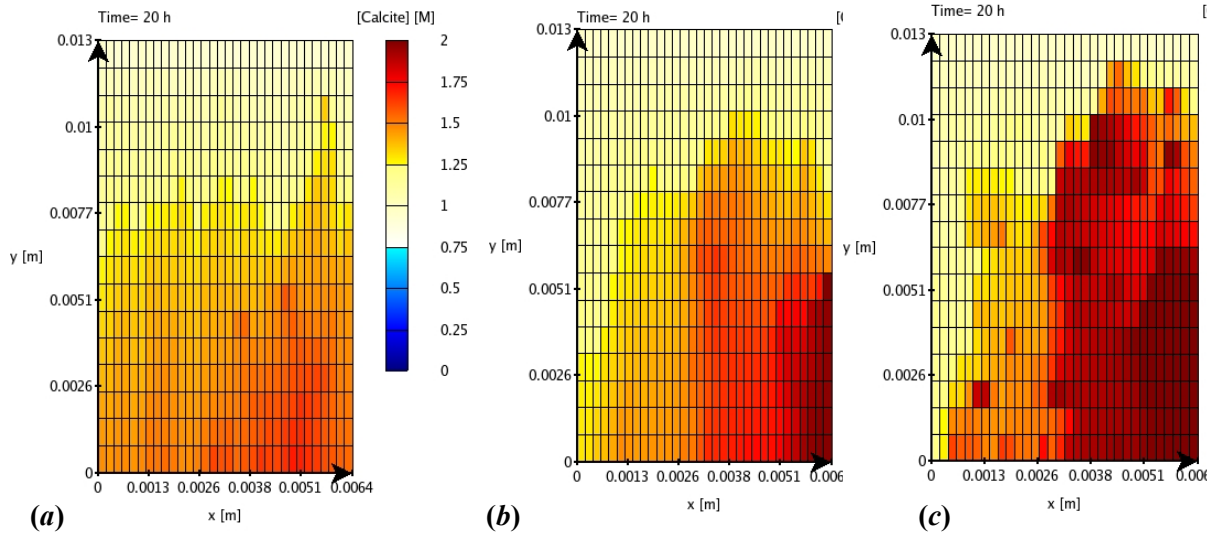


Figure VII.45. Répartition de la calcite dans le système après 20 h de simulation : (a) simulation K1, (b) simulation K2 e, (c) simulation K3.

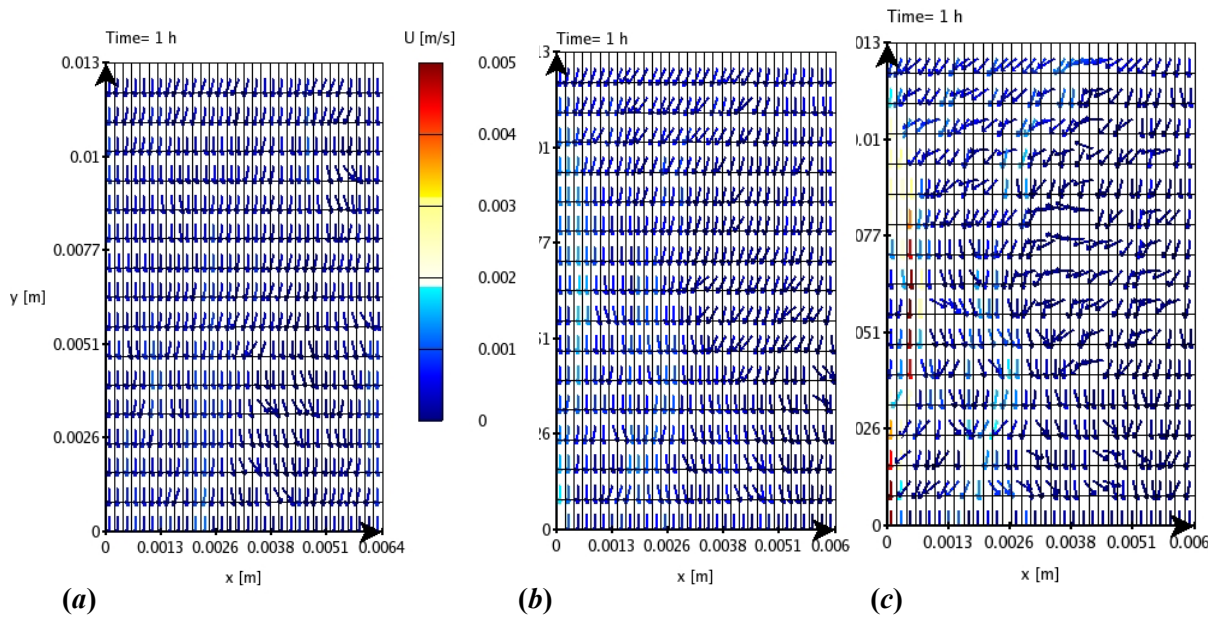
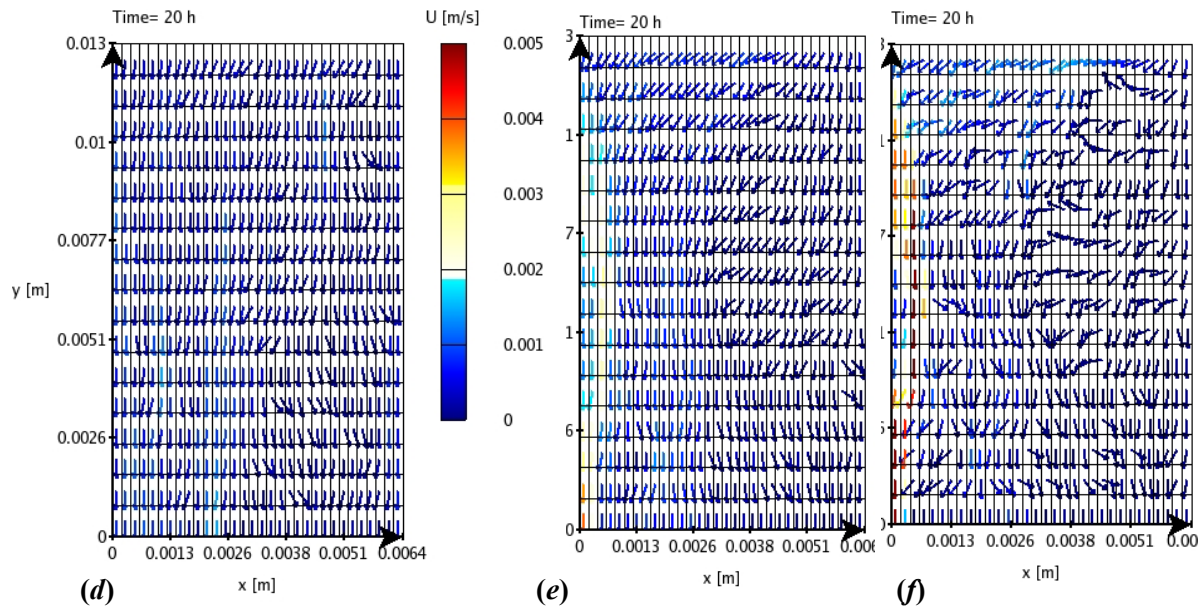


Figure VII.46. Évolution de la vitesse de Darcy dans le système, initialement : (a) simulation K1, (b) simulation K2,(page suivante) (c) simulation K3, et après 20 h de simulation : (d) simulation K1, (e) simulation K2 et (f) simulation K3.



### VII.3.6. Conclusion sur l'expérience et la modélisation

Cette étude montre les effets de l'acide chlorhydrique sur la dissolution de fractures de géométrie contrôlée aux épontes planes et parallèles. Trois expériences ont été conduites à des débits différents. La tendance globale est à la localisation de l'écoulement et à la formation de chemins préférentiels d'écoulement malgré l'apparente homogénéité de la perméabilité initiale à l'échelle de l'échantillon. La morphologie du système de chenaux dépend du débit d'écoulement et son degré de ramification augmente avec la diminution du nombre de Damköhler.

L'acide a un fort pouvoir dissolvant seulement aux faibles indices de saturation ( $\Omega < 0,15$ ), car la présence d'un point d'inflexion dans le chemin réactionnel de dissolution de la calcite entraîne un saut de  $pH$ , qui est à l'origine baisse brutale de la cinétique de dissolution. Ce comportement cinétique particulier de l'acide par rapport au  $CO_2$  est susceptible de favoriser le développement d'instabilités du front de réaction dans les zones où le fluide est le plus agressif. Il peut donc permettre d'expliquer la formation de chenaux à la morphologie très particulière dans ces expériences, alors que ceux-ci n'ont pas été observés dans les expériences avec le  $CO_2$ . Néanmoins, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée au travers d'une modélisation, l'approche à l'échelle de Darcy n'étant pas adaptée pour traiter des hétérogénéités à l'échelle microscopique.

Pour les fortes valeurs de  $Da$ , la dissolution est localisée uniquement à l'entrée de l'échantillon, en conséquence de quoi la perméabilité ne varie pas. Un chenal de petite taille est observé, même s'il n'est pas très bien individualisé. La présence d'argiles dans la roche est à l'origine d'une baisse légère de la perméabilité au cours du temps.

Pour les valeurs plus faibles de  $Da$ , la formation de chenaux d'écoulement préférentiel déstabilise l'interaction eau-roche au niveau du plan de fracture. La localisation de l'écoulement conduit à une augmentation rapide de la perméabilité dans l'échantillon. L'instabilité du front de réaction naît d'hétérogénéités présentes initialement dans la roche, comme les passées argileuses. L'écoulement a tendance à se localiser dans ces zones de meilleure perméabilité, et le fluide devient plus sous-saturé que s'il ne circulait à la même vitesse sur toute la surface de la fracture. Comme le  $pH$  du fluide qui circule dans le chenal principal devient plus faible, la cinétique de dissolution de la calcite est plus élevée, et il en résulte une rétroaction chimique à la limite fluide-roche du front de dissolution (Steeffel et Lasaga [1990], Ortoleva [1994], Renard *et al.* [1998]), qui peut accélérer localement la formation du chenal principal. Cette accélération est cependant susceptible de s'atténuer si la vitesse de fluide diminue au fur et à mesure que ce chenal croît, car le terme advectif de l'équation de transport en serait affecté. En conséquence, même s'il existe une rétroaction de l'écoulement sur la chimie, la

rétroaction positive conduisant à une augmentation de la vitesse de croissance du chenal est sans doute transitoire.

Néanmoins il est difficile de quantifier tous ces paramètres sans passer par un outil de modélisation adapté, étant donné la variabilité de différents paramètres physico-chimiques dans l'espace et le caractère non stationnaire de l'écoulement réactif dans le temps. Le nombre de Damköhler qui est couramment utilisé pour décrire les effets du transport réactif sur les motifs de dissolution varie lui aussi dans l'espace et dans le temps :  $Da = Da(y,z,t)$ , ce qui complique encore plus la prédiction du transport réactif aux différentes échelles d'espace et de temps (par exemple, pour l'échantillon CALHIFA il arrivera sûrement un moment où le chenal conique percera, et à ce moment l'augmentation de perméabilité sera énorme ; ou bien si l'échantillon avait été moins long, on aurait déjà observé cette augmentation avant la fin de l'expérience).

## VII.4. Conclusion

Les résultats de ces deux études montrent les effets de la géométrie, de l'écoulement et de la vitesse de réaction chimique dans l'évolution des motifs de dissolution au sein d'une fracture. Dans des conditions d'hydrodynamisme élevé et de déséquilibre chimique important, le couplage entre les hétérogénéités de la géométrie et des écoulements, les phénomènes de transport et la cinétique de dissolution non linéaire des roches carbonatées peut conduire à l'obtention d'une localisation rapide de l'écoulement, pouvant avoir des conséquences fortes sur les variations de perméabilité au sein d'un système. Le transport est également affecté. Malgré l'absence d'un modèle adapté à l'échelle des phénomènes, nous avons essayé d'évaluer l'effet des hétérogénéités chimiques, hydrodynamiques et structurales sur l'évolution de la géométrie et du transport au sein d'une fracture. Dans cette optique, différentes simulations conceptuelles du transport réactif dans des fractures de géométrie bien contrôlée ont été réalisées à l'aide du code HYTEC. L'effet du nombre de Damköhler sur l'évolution des profils de dissolution a été testé. La variation de  $Da$  intervient dans les différentes simulations par le biais de la variation de la vitesse d'écoulement (alors que le nombre de Péclet variait dans le même temps en sens inverse). La modélisation conceptuelle confirme donc la tendance observée sur les échantillons PIM. Aux forts  $Da$ , l'écoulement a tendance à se localiser plus facilement dans les zones de meilleure perméabilité et la rétroaction de l'écoulement sur la chimie et le transport favorise l'apparition de chenaux d'écoulement préférentiel.





## **Chapitre VIII. Variabilité des systèmes naturels. Étude expérimentale et modélisation des phénomènes couplés chimie-transport dans des roches carbonatées de compositions différentes, rôle des minéraux secondaires**

---

### **RÉSUMÉ**

Ce chapitre présente l'influence sur la dissolution des minéraux accessoires qui composent les roches carbonatées. Suivant leur organisation et la quantité présente dans la roche, ces minéraux ont une influence différente sur les motifs et la vitesse d'ouverture d'une fracture. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats d'une étude expérimentale réalisée sur un calcaire argileux. Malgré l'apparente dissolution de l'échantillon, la perméabilité n'augmente pas et l'échantillon se colmate. Puis la modélisation des phénomènes couplés chimie-transport dans cette fracture sera réalisée et comparée à celle dans un calcaire pur en utilisant l'approche par milieux continu équivalent du code HYTEC. Enfin, nous ferons une synthèse des différents travaux expérimentaux concernant ces roches carbonatées.

---



## VIII.1. Rôle lithologique dans la dissolution des carbonates

Alors que la majorité des études expérimentales sur la dissolution des carbonates a été réalisée sur des monocristaux dépourvus d'impuretés, il s'avère que les roches naturelles présentent des compositions chimiques et texturales beaucoup plus complexes. L'extrême diversité présentée par les systèmes naturels rend difficile d'une part l'extrapolation des paramètres cinétiques déterminés en laboratoire, d'autre part la généralisation des lois qui couplent chimie et transport.

Seuls quelques travaux expérimentaux, visant à améliorer la compréhension de la formation des karsts, ont été dédiés à l'étude des relations entre lithologie et dissolution pour les roches carbonatées (Roques et Ek [1973], Rauch et White [1977], Horoi [2001]). Dans ces études, les relations pétrographie - dissolution sont fournies par des analyses de surfaces exposées au passage d'un fluide acide. Bien que les observations soient parfois contradictoires, il ressort de ces études que plusieurs facteurs lithologiques sont susceptibles de favoriser ou de défavoriser la dissolution. L'observation la plus couramment faite est que les calcaires micritiques (formés de grains de taille micrométrique) se dissolvent plus vite que les calcaires sparitiques (formés de gros cristaux, qui résultent en général de phénomènes de recristallisation secondaire). Ainsi, les veines de calcite ou les débris de coquilles apparaissent en relief des surfaces attaquées. Dans ce cas, la cristallinité de la roche et la valeur de la surface accessible au fluide (qui est proportionnelle à la surface réactive) sont donc deux facteurs importants qui contrôlent la réactivité de la roche. Il est à noter que la désagrégation mécanique qui accompagne la dissolution est un processus qui peut contribuer majoritairement au bilan global de perte de matière de la roche. La présence de lits argileux ou de grains insolubles (comme par exemple du quartz) peut donc être un facteur d'accélération du processus. Une fois la roche attaquée, Roques et Ek [1973] ont également observé que les insolubles, qui surplombent les régions les plus solubles de la roche, ralentissent le processus de dissolution en jouant un rôle protecteur.

## VIII.2. Étude expérimentale des phénomènes couplés chimie-transport lors de la dissolution d'un calcaire marneux fracturé

Les résultats de cette étude font l'objet d'un article en préparation, qui figure en ANNEXE 7. Nous allons résumer ici son contenu.

L'étude a consisté à caractériser l'évolution de la géométrie de l'ouverture d'un calcaire marneux qui contenait déjà une fracture fraîche (échantillon MAR1FF). L'évolution morphologique de l'échantillon au cours de la dissolution a été mise en relation avec les modifications de perméabilité et de chimie du fluide percolant. La roche est composée à 65 % de calcite, 26 % de silicates (essentiellement des argiles, mais également un peu de quartz), 9 % de dolomite et 1 % de pyrite. La fraction argileuse est formée principalement par de la kaolinite ( $3,5/10^{\text{ème}}$ ), de l'illite ( $2,5/10^{\text{ème}}$ ) et des interstratifiés illite-smectite ( $3/10^{\text{ème}}$ ). Le protocole expérimental utilisé est celui détaillé au Chapitre II, avec un débit d'injection de  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour la première étape de percolation (d'une durée de 4h30), puis  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour les quatre étapes suivantes (d'une durée de 10 h, 15 h, 25 h et 45 h, respectivement). Au total, cinq étapes de percolation ont été réalisées sur une durée totale de 99 h 30. Le fluide d'injection est de l'eau distillée + 0,01M NaCl équilibrée avec du  $\text{CO}_2$  à la pression partielle de 1 bar.

Au premier stade d'expérience, on voit le développement d'une microrugosité à la surface des épontes (le coefficient  $\mathfrak{R}_s$  augmente), liée à la dissolution différentielle entre les grains de calcite et les silicates qui restent en place à la surface. Puis, lorsque la dissolution se poursuit, on assiste au développement progressif d'une couche microporeuse à la surface des deux épontes. Cette couche, formée par des argiles, du quartz et des cristaux de dolomite, agit comme une barrière protectrice pour la diffusion des ions  $\text{H}^+$  vers la surface des grains de calcite et pour la diffusion du Ca vers la fracture. En conséquence, le flux de calcium  $F_{Ca}$  baisse progressivement au cours du temps. Dans ce cas la

baisse de la vitesse globale de dissolution à l'échelle de l'échantillon n'est pas due à une baisse de surface réactive (sauf peut être au cours de la première étape de dissolution), mais à un déplacement spatial de la condition limite de flux à la surface de la fracture :  $D \partial C / \partial x$  (l'interface eau/calcite se déplaçant au cours du temps), et à l'ajout d'un terme de diffusion transversale dans la couche microporeuse néoformée :  $D_{e(\phi)} \partial^2 C / \partial x^2$ . Ces expressions sont valables si l'on considère le problème en 1D dans cette zone de la fracture.

Bien que l'on constate la dissolution des grains de calcite, l'ouverture mécanique n'est pas modifiée à cause de la persistance de la trame silicatée à la surface de la fracture. La perméabilité décroît progressivement en cours d'expérience. On peut expliquer ce phénomène dans les premiers temps par une augmentation de la micro-rugosité à la surface, mais aussi par l'éventuel léger gonflement des argiles par hydratation, ou encore le déplacement-dépôt de particules. Durant la dernière étape expérimentale, un affaissement de la structure silicatée se produit dans la zone d'entrée de l'échantillon, conduisant au colmatage de celui-ci. L'écoulement se localise alors dans deux chenaux situés sur les bords de l'échantillon, là où l'ouverture était initialement plus grande.

Dans ce cas d'étude, on voit que malgré l'apparente dissolution de l'échantillon, la perméabilité n'augmente pas, alors qu'un modèle de transport réactif ne prenant pas en compte la phase argileuse l'aurait prédit. La perméabilité se trouve même largement réduite à cause de l'apparition de phénomènes mécaniques, lorsque l'épaisseur de la couche microporeuse devient assez grande pour que sa structure soit mécaniquement instable devant les forces exercées par l'écoulement du fluide. Comme l'ont observé Roques et Ek [1973], on voit ici le rôle protecteur joué par les argiles restées à la surface des épontes dans le ralentissement du processus de dissolution de la calcite. Ces observations sont assez similaires à celle faites durant l'altération de verres silicatés (Techer *et al.* [2001], Crovisier *et al.* [2003]), où la vitesse de dissolution décroît rapidement après qu'une couche d'altération s'est formée à la surface du verre. Cette étude permet aussi de montrer pourquoi les milieux marneux ne sont pas favorables au développement des karsts.

### VIII.3. Publication n°3 (insérée en ANNEXE 7)

#### Experimental observation of fracture clogging in an argillaceous limestone despite net dissolution

Catherine NOIRIEL, Benoît MADÉ et Philippe GOUZE

Article en préparation

-----

#### Résumé

Les résultats d'une expérience de percolation acide dans un échantillon fracturé marneux (73 % de minéraux carbonatés) sont reportés. Les changements de géométrie de la fracture sont étudiés par microtomographie à rayons X. Les images 3D de l'échantillon ont permis de quantifier les changements de morphologie de la fracture avec une résolution spatiale de 6  $\mu\text{m}$ . En même temps, les changements de perméabilité et les variations de concentration en éléments dissous sont enregistrés.

Les mesures indépendantes de trois types d'ouverture : ouverture hydraulique, mécanique et chimique sont ensuite discutées. Plusieurs phénomènes ont été identifiés au cours de l'expérience. Les surfaces initiales de la fracture évoluent rapidement vers des surfaces présentant des recouvrements, en raison de la dissolution préférentielle des carbonates, dont les cinétiques de dissolution sont à peu près  $10^6$  fois plus élevées que celles des silicates. Une trame argileuse micro-poreuse se développe progressivement à l'interface fluide-roche. La rugosité de surface augmente et le gonflement potentiel des argiles engendre une baisse progressive de la perméabilité. Pendant la dernière étape de percolation, la chute importante de la perméabilité est attribuée au détachement de particules argileuses. Ce phénomène est responsable du colmatage de l'entrée de la fracture et conduit à la formation de chemins d'écoulement préférentiel. La capacité de la couche microporeuse à former une barrière à l'écoulement et au transfert de masse entre les grains de calcite et la solution aqueuse est examinée à partir des observations disponibles.

## VIII.4. Modélisation des phénomènes couplés chimie-transport dans un calcaire marneux fracturé

### VIII.4.1. L'approche du chimiste versus l'approche de l'hydrodynamicien

L'observation majeure réalisée durant l'expérience menée sur l'échantillon MARIFF concerne la baisse de la concentration et du flux de calcium en sortie de l'échantillon au cours du temps, alors que la couche microporeuse croît (Noiriel *et al.* [en préparation]). D'un point de vue physique, on a montré (section précédente) que le phénomène incriminé était le transport des réactifs et des produits de réaction de la fracture jusqu'aux grains de calcite, à travers la couche microporeuse néoformée. Le transport majoritairement diffusif dans cette couche prend le pas sur le transport advectif dans la fracture.

Comme nous l'avons expliqué à la section VI.2, l'approche des chimistes dans les expériences de détermination des cinétiques de réaction ne tient pas souvent compte des phénomènes liés au transport, bien que ces expériences soient parfois réalisées dans des réacteurs ou des cellules de type plug-flow, dans des conditions où la cinétique de réaction chimique peut être assez élevée pour qu'il y ait compétition entre la réaction chimique de surface et le transport des réactifs et produits en solution.

Si l'on s'attache aux études d'altération chimique réalisées sur des roches ou des verres silicatés, on voit que plupart de ces expériences montrent également une baisse significative du flux de silice au cours du temps (White et Brantley [2003], Techer *et al.* [2001]). Une baisse de la surface réactive est souvent évoquée pour expliquer cette baisse de flux. Bien que White et Brantley [1995] évoquent les effets du lessivage des surfaces, de la précipitation de minéraux secondaires et de l'adsorption de composés organiques sur la baisse de la surface réactive, ils ne parlent pas de l'impact que peuvent avoir ces phénomènes sur le transport des éléments en solution. Malgré l'augmentation de  $S_{BET}$ , ces auteurs observent la baisse de la vitesse de dissolution des plagioclases dans un granite, ce qui de surcroît tend à faire penser que la surface qui augmente n'est pas liée à l'augmentation de la surface réactive, mais plutôt à l'augmentation de la surface de résidus insolubles. Gautier *et al.* [2001] évoquent le fait que l'augmentation de surface qui s'observe lors de l'altération est liée à une augmentation de surface des puits de dissolution qui est peu ou non réactive. Cependant Ledieu [2004], qui observe la formation d'un gel d'altération composé de résidus insolubles et de produits de la réaction chimique à la surface du verre nucléaire R7T7 (Valle [2000]), suspecte ce gel de ralentir le transport des ions dissous en solution.

Au cours de la modélisation, la baisse de flux de calcium peut être approchée conceptuellement de deux façons, soit en considérant une diminution de la surface réactive en réponse à une augmentation de porosité, soit en décrivant précisément l'évolution des phénomènes de transport au sein du système. Ces approches sont toutes deux réalisables grâce à HYTEC, néanmoins nous ne conserverons que la seconde par la suite.

### VIII.4.2. Abandon de l'approche du chimiste

Il est possible dans HYTEC de faire varier la valeur de la surface réactive en la reliant à la quantité de minéral présente dans le système. Si la surface est exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{roche}}^{-1}$ , alors sa valeur ( $\text{m}^2$ ) diminue au fur et à mesure que la masse de minéral baisse en réponse à la dissolution (pour que la valeur de la surface réactive reste fixe, elle doit être exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{H2O}}^{-1}$ ). La décroissance de la concentration du minéral ou de calcium dans le système s'exprime alors par une équation différentielle du type :  $\partial C / \partial t = -nC$  qui, intégrée, donne :

$$C = C_0 e^{-nt} \quad (\text{Éq. VIII.1})$$

Dans le modèle, il résulte de cette approche une possibilité que le flux et la concentration en calcium en sortie de l'échantillon décroissent au cours du temps. Cette décroissance exponentielle serait d'ailleurs assez à même de décrire la courbe de décroissance du flux observée dans notre expérience (Figure VIII.1). Cependant, si on utilisait cette approche, il ne serait pas possible de caler le modèle sur les données expérimentales, car l'équation (VIII.1) implique que les concentrations en éléments dissous et le flux de calcium tendent vers zéro quand la valeur de la surface réactive tend vers zéro :

$$\lim_{Sr \rightarrow 0} F_{Ca} = 0 \quad \text{puisque} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} e^{-nt} = 0.$$

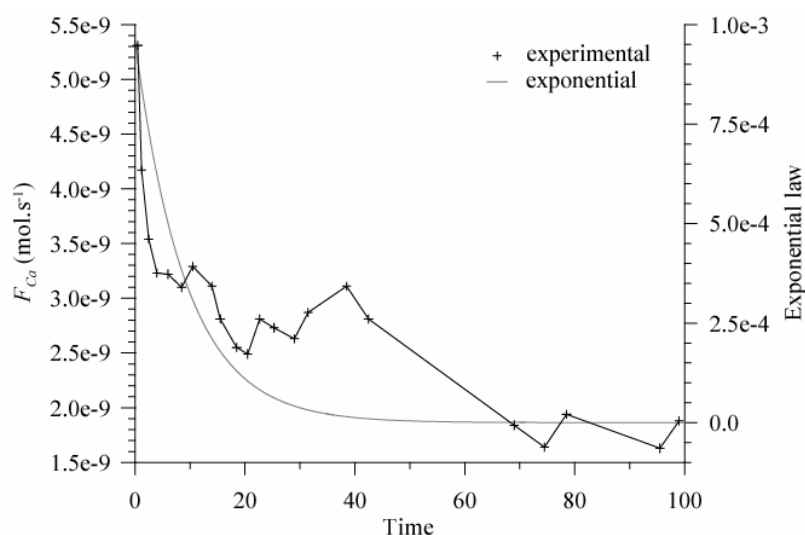


Figure VIII.1. Allure de la courbe de décroissance du flux de calcium comparée à l'allure de décroissance d'une fonction exponentielle.

Cette approche est donc difficilement transposable à un système où la dissolution d'un minéral est totale dans une fraction donnée (maille) du système, même si elle permettrait de retranscrire une baisse très rapide du flux de calcium en début d'expérience. C'est pourquoi nous ne développerons que l'approche basée sur la description des phénomènes de transport par la suite, car elle nous apparaît d'une part plus adaptée pour décrire l'évolution de la fracture, d'autre part moins abstraite.

### VIII.4.3. Application de l'approche de l'hydrodynamicien

#### VIII.4.3.1. Conceptualisation du modèle

HYTEC est un code optimisé pour le transport réactif en milieu poreux, qui utilise une approche de milieu continu équivalent (van der Lee [2005]). Les propriétés physiques caractéristiques d'un milieu poreux sont de ce fait définies par la notion de volume élémentaire représentatif (VER). Dans cette approche, un système physique discret est remplacé par un système continu dans lequel les propriétés

physiques le décrivant varient de façon continue dans l'espace. Les variables décrivant le milieu (comme la porosité ou la perméabilité), qui sont discontinues à l'échelle microscopique, sont représentées par des variables continues à l'échelle macroscopique. La valeur de la variable physique affectée à un point mathématique de l'espace continu est obtenue en moyennant la propriété physique sur le VER.

Le principal reproche que l'on puisse faire à cette conception de VER est qu'elle est mal adaptée pour traiter les discontinuités du milieu, car dans cette approche, par définition, les propriétés subissent des variations continues au passage de discontinuités, ce qui peut poser des problèmes de représentation aux limites ou entre deux milieux (de Marsily [1981]).

Son application pour simuler le transport en milieu fracturé en utilisant un maillage discret de la fracture nécessite quelques adaptations, car certains paramètres ne sont pas représentatifs d'un milieu fracturé et ne peuvent pas être considérés comme tels. Dans le système que nous avons défini, la fracture (vides) est maillée séparément de la matrice rocheuse. Comme la répartition des espèces dans le milieu est une fonction du volume d'eau et des minéraux présents, la porosité affectée à chaque maille de vides ou de matrice a donc un rôle très important dans la caractérisation du degré d'avancement de la réaction chimique. Si l'on conserve les valeurs vraies de la porosité de ces milieux (c'est-à-dire  $\phi = 1$  pour les mailles de vide et  $\phi \sim 0$  pour les mailles de matrice), alors il n'y aura pas de réaction chimique dans le système. En effet, comme les calculs de spéciation chimique sont résolus au sein de chaque maille, le volume d'eau contenu dans les mailles de vide ne peut être utilisé pour le calcul de spéciation avec la roche, puisque ces mailles ne contiennent pas de minéraux ; inversement, les mailles de matrice ne contiennent pas assez d'eau pour réagir significativement avec les minéraux (Figure VIII.2). De ce fait, la porosité ne peut être considérée comme une variable physique représentative du milieu. De plus, c'est la variation de la porosité, associée à une variation de la perméabilité et/ou du coefficient de diffusion effectif qui nous intéresse, plutôt que la valeur absolue de cette variable dans le milieu. Dans le modèle, la porosité initiale de la matrice est fixée à 0,5 (celle des vides est laissée proche de 1,0). Cette porosité est choisie volontairement non représentative du milieu matriciel et élevée pour qu'il y ait assez d'eau pour la réaction chimique, tout en limitant une variation trop importante du volume d'eau dans les mailles au cours de la dissolution de la calcite. La porosité maximale est fixée à 0,75, ce qui correspond à la porosité de la trame microporeuse après la dissolution de la calcite.

De plus, si on affectait la valeur réelle de porosité à la matrice, la concentration molaire d'un minéral dans une maille deviendrait démesurée. Par exemple, dans une maille de volume  $V_{\epsilon} = L \times l \times 1 \text{ m}^3$  qui est entièrement remplie par de la calcite de densité 2,7 et de masse molaire  $100 \text{ g.mol}^{-1}$ , la concentration minérale est de  $27 \text{ mol.l}_{\text{roche}}^{-1}$ . Si la maille contenait seulement 1% de porosité, alors la concentration molaire du minéral serait de  $2700 \text{ mol.l}_{H2O}^{-1}$ . Dans ce cas, vu que le volume d'eau dans la maille est très faible, la quantité de minéral qui peut être dissoute sera également très faible, le temps pour dissoudre la totalité de la calcite dans la maille serait extrêmement long, et la porosité ne varierait quasiment pas, ce qui ne permettrait pas d'introduire la rétroaction de la chimie sur le coefficient de diffusion effectif de la couche microporeuse néoformée. Pour pallier ce problème, une calcite de densité très faible ( $\rho = 13,0 \text{ kg.m}^{-3}$ ) a été introduite dans le modèle, ce qui n'a pas d'influence sur la quantité de calcite présente dans chaque maille, mais permet d'avoir des variations de porosité non négligeables, et donc une variation de  $D_e$  dans la matrice au cours du temps.

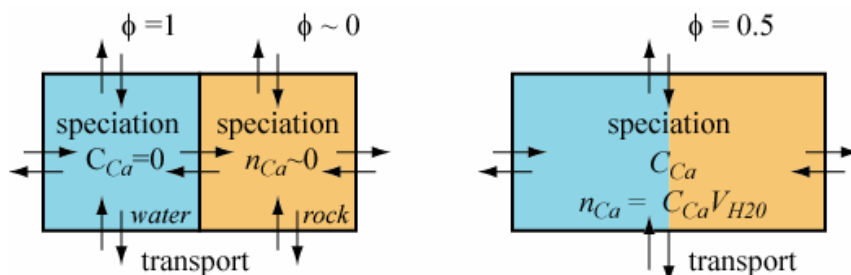




Figure VIII.2. Problématique liée au maillage d'une fracture. (a) La fracture (vides) et la matrice sont maillées séparément : à ce moment, la réaction chimique de dissolution est quasi nulle car il n'y a pas de minéral dans la maille vide et presque pas d'eau dans la maille matrice (donc très peu d'éléments mis en solution). (b) La matrice et la fracture sont regroupées dans une même maille : dans ce cas, il y a assez d'eau et de roche pour que la réaction chimique se déroule.

Le transport des solutés au sein de l'échantillon combine un processus de transport advectif-dispersif dominant dans la fracture et de transport diffusif dominant dans la matrice. On considère que le moteur principal de la dissolution dans le temps est la diffusion dans la couche microporeuse néoformée.

Les phénomènes de dissolution dans la fracture argileuse peuvent être assimilés à deux problèmes 1D couplés :

- dans la fracture, un flux advectif dominant parallèle à l'écoulement et,
- dans la matrice microporeuse, un flux diffusif dominant perpendiculaire à l'écoulement (Figure VIII.3)

La condition limite à l'interface matrice non altérée-couche microporeuse n'est pas une condition limite à concentration constante (telle que décrite par Murphy *et al.* [1989] dans leur modèle de surface de fissure altérée). En effet, comme l'interface se déplace, la concentration en réactifs (et donc des produits de réaction) à cette interface est susceptible de varier dans le temps.

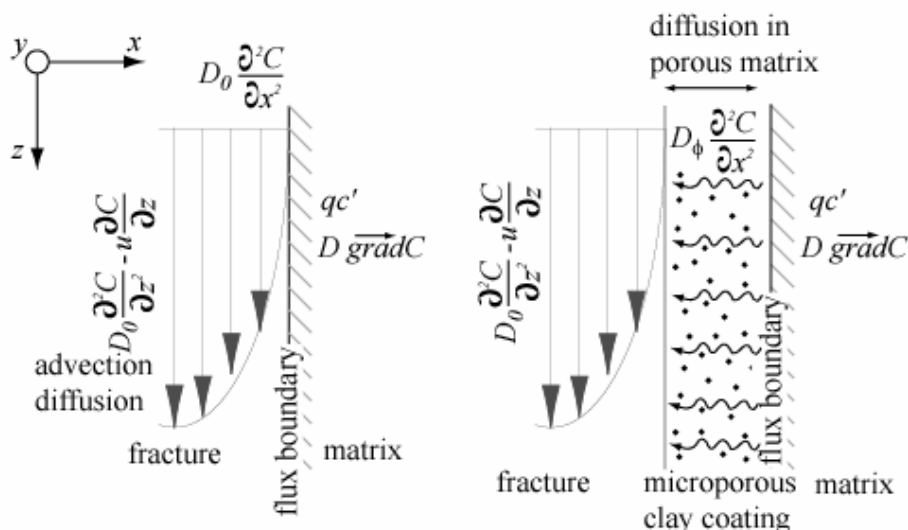


Figure VIII.3. Schéma conceptuel des principaux phénomènes régissant le transport des éléments dans la fracture, (a) initialement et (b) à partir du moment où la couche microporeuse se développe.

#### VIII.4.3.2. Contraintes pour la modélisation

Les paramètres physico-chimiques issus de l'expérimentation sont les valeurs de  $pH$  à l'entrée (eau distillée + 0,01M  $NaCl$  en équilibre avec une  $P_{CO_2}$  de 1 bar, soit  $pH = 3,9$ ) et à la sortie de l'échantillon ( $pH \sim 4,4$ ), le débit du fluide traversant l'échantillon, la concentration en éléments à la sortie de l'échantillon ( $[Ca^{2+}]$ ,  $[Na^+]$ ) et le flux de calcium ( $F_{Ca}$ ). La XCMT quant à elle renseigne sur l'ouverture initiale de la fracture ainsi que sur la variation de l'épaisseur de la couche microporeuse au cours du temps.

Une frange de couleur plus sombre que la matrice, située à la fin de l'expérience à environ 50  $\mu m$  par rapport à l'interface calcite/fluide, est également observée en microscopie optique sur les abords de la fracture (Figure VIII.4). Bien que cette frange n'ait pas de signature géochimique particulière (elle n'a pas été observée au MEB), elle semble correspondre à une distance limite de déplacement des microparticules par le fluide percolant dans la matrice. Néanmoins, on ne sait pas vraiment à quoi correspond cette limite : limite au-delà de laquelle il n'y a plus aucune diffusion des éléments (c'est à

dire que la concentration d'un traceur inerte injecté dans la fracture serait nulle au delà de cette limite, soit  $[T] = 0$  ? Limite au-delà de laquelle l'énergie qui résulte de la force hydrodynamique du fluide, électrostatique, de Van der Waals... est suffisante pour déplacer les particules au travers des pores ? Dans ce dernier cas, une certaine quantité de traceur a pu diffuser au delà de la limite, et la concentration à la limite ne serait pas nulle, soit  $[T_{lim}] > 0$ . La Figure VIII.5 illustre ces hypothèses quant à la constitution de cette frange de diffusion.

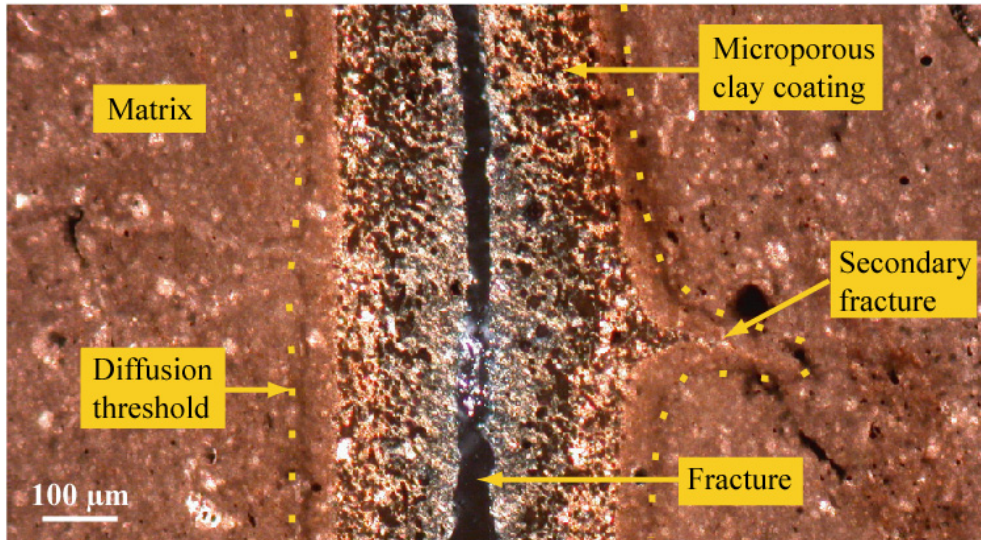


Figure VIII.4. Coupe transversale dans l'échantillon MARIFF en microscopie optique (lumière polarisée), mettant en évidence la matrice argilo-carbonatée, la fracture, la couche microporeuse et la frange de diffusion de part et d'autre de la fracture.

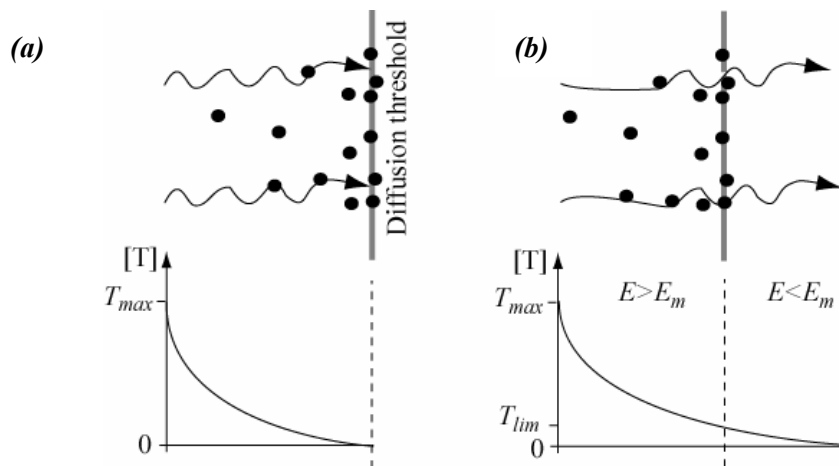


Figure VIII.5. Hypothèses sur la constitution de la frange de diffusion observée en microscopie optique, imagée par le déplacement d'un traceur inerte. (a) La limite correspond au maximum de diffusion du traceur ; (b) la limite correspond à une énergie mécanique limite en deçà de laquelle il n'y a plus de déplacement des particules. Dans ce cas la concentration de traceur à la limite n'est pas nulle ( $T_{lim} \neq 0$ ).

### VIII.4.3.3. Définition du système et choix des paramètres d'entrée

Le système, assimilé à une demi-fracture plane bordée par une matrice rocheuse, est représenté par une colonne 2D de 15 mm de longueur et 250  $\mu\text{m}$  de largeur. Le domaine est subdivisé en  $50 \times 5$  mailles. Chaque maille a une taille de 5  $\mu\text{m} \times 3 \text{ mm}$  ( $\times 1 \text{ m}$  dans la troisième dimension de l'espace). La demi-

fracture initiale occupe 30  $\mu\text{m}$  de largeur, soit 6 mailles et la matrice occupe 220  $\mu\text{m}$  de largeur, soit 44 mailles. Le maillage est représenté sur la Figure VIII.6.

La matrice rocheuse contient 75% de calcite et 25 % de minéraux silicatés qui sont considérés comme inertes chimiquement à l'échelle de temps de nos expériences, car leur cinétique de réaction chimique est très faible comparée à celle des minéraux carbonatés (d'au moins 6 ordres de grandeur (par exemple Köhler *et al.* [2003])). Les 10 % de dolomite ne sont pas représentés explicitement dans ce modèle, mais sont intégrés par le truchement de 5 % de calcite (les différences de cinétique de dissolution entre les deux minéraux sont ici négligées).

Si on considère que l'échantillon fait 8 mm de largeur, alors une maille d'échantillon contient un volume de roche de 0,12  $\text{mm}^3$ , soit  $2,43 \cdot 10^{-6}$  mol de calcite, la calcite représentant 75% du volume. Dans HYTEC, la maille a une profondeur de 1 m, ce qui correspond à un volume de  $1,5 \cdot 10^{-5}$   $\text{dm}^3$ . Si l'on considère que l'eau occupe la moitié du volume ( $\phi = 0,5$ ), alors la concentration en calcite introduite dans le modèle est de 0,324 M.

Comme le système est assimilé à une demi-fracture, il faut garder à l'esprit que les différents résultats (concentrations,  $pH$ , flux, ...) doivent être corrigés pour être comparés aux résultats expérimentaux. Par la suite, on corrigera plutôt les résultats expérimentaux pour les assimiler à une demi-fracture.

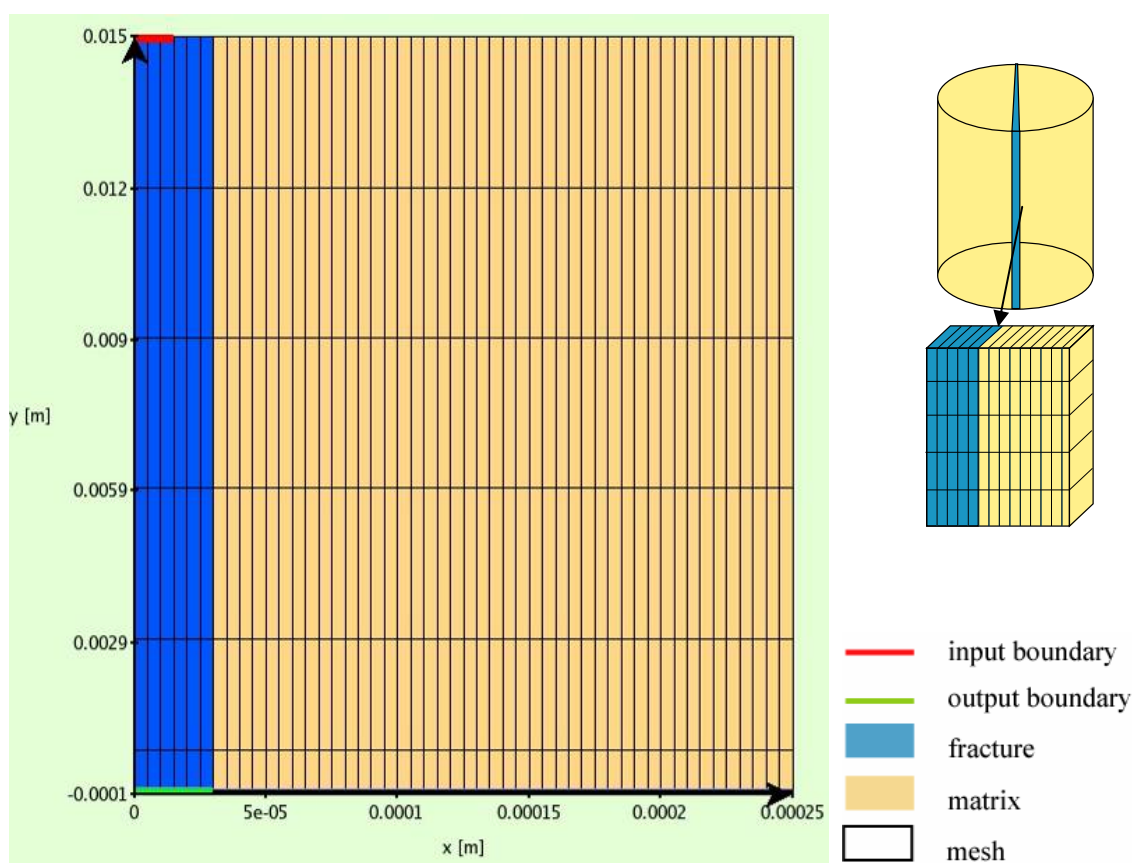


Figure VIII.6. Maillage du système demi-fracture et matrice marneuse.

#### VIII.4.3.4. Choix d'une cinétique de réaction

En ce qui concerne la résolution de notre problème de dissolution de la calcite, l'équation décrivant la cinétique de réaction dans HYTEC (éq. VI.16) peut se réduire, en regard des différentes formulations issues de la littérature, à :

$$\frac{dC}{dt} = S_r \times \sum_i k_i \prod_j a_{i,j}^{n_{ij}} (1 - \Omega)^{n_i} \quad (\text{Éq. VIII.2})$$

Dans cette étude, la formulation adoptée pour la vitesse de dissolution de la calcite est voisine de celle établie par Plummer et al. [1978] (éq. VI.15), soit :

$$\frac{dS}{dt} = Sr \times (k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O}) \times (1 - \Omega) \quad (\text{Éq. VIII.3})$$

La surface réactive est choisie égale à  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur n'a pas trop de réalité physique, car il est difficile d'exprimer une surface de fracture par rapport à une quantité de roche ou d'eau, mais elle est choisie assez élevée pour que l'équilibre soit atteint assez rapidement (on s'approche de l'hypothèse de l'équilibre local (Knapp [1989])). Le terme  $(1-\Omega)$  de l'équation permet d'annuler la cinétique lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, sinon la réaction de dissolution se poursuivrait (car les espèces  $H^+$  et  $CO_{2(aq)}$  restent présentes en solution, en conséquence de quoi les termes  $k_i \times a_{ij}$  de l'équation VI.15 sont non nuls), conduisant à une précipitation de minéraux ou à une sursaturation du milieu.

#### VIII.4.3.5. Paramètres pour l'écoulement. Coefficients de dispersion et de diffusion

Dans la fracture, le coefficient de diffusion  $D_0$  est choisi égal à  $7,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (coefficient de diffusion de l'ion calcium dans l'eau, d'après Li et Gregory [1974]). Bien que le coefficient de diffusion du proton ( $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ou de l'ion hydronium soit plus élevé ( $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), celui-ci n'est pas introduit dans le modèle. En effet, un seul coefficient de diffusion pour les espèces aqueuses peut être renseigné dans le modèle, car l'écriture des équations de conservation de la matière en termes de concentrations totales (éq. VI.6) implique que tous les constituants diffusent à la même vitesse ; cela simplifie de plus le module de transport, car cela évite de devoir transporter chaque espèce individuellement (voir Lasaga [1979] ou Lichtner [1985] pour des cas où les espèces diffusent à des vitesses différents). Ce coefficient a été retenu car c'est la diffusion de l'ion calcium, plus lente, qui serait susceptible de limiter la réaction globale si les  $H^+$  étaient en excès à la surface (étape 5 de la réaction, voir section VI.2). En l'absence de mesure spécifique des coefficients de dispersion longitudinale et transversale dans la fracture, leurs valeurs ne sont pas renseignées ( $\alpha_L$  et  $\alpha_T = 0$ ). La diffusion numérique est néanmoins autorisée, même si c'est l'advection qui est considérée comme le moteur principal du transport dans la fracture. La conductivité hydraulique  $K$  de la fracture est fixée à  $10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et sa porosité à 99%. Celle de la matrice est fixée initialement à  $10^{-15} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . La relation porosité - perméabilité utilisée par défaut dans HYTEC n'a été pas été modifiée dans un premier temps (éq. VI.28), puis une loi de type :  $K = K_0 \times (\phi / \phi_0)^{47,18}$  a été introduite (Figure VIII.7a). Cette loi n'est pas une interprétation expérimentale mais elle permettrait de faire correspondre la perméabilité dans la matrice à la perméabilité dans la fracture si la porosité atteignait 99 % dans la matrice (Figure VIII.7b). Lorsque la porosité atteint 75%, alors la perméabilité est égale à environ  $2 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le fait que l'exposant  $n = 47,18$  soit très élevé n'est pas inquiétant dans la mesure où il a déjà été observé en milieu poreux (Mc Cune *et al.* [1979] ; Noiriél *et al.* [2005]).

Le coefficient de diffusion de pore de la matrice  $D_p$  est initialement choisi égal à  $3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le coefficient de diffusion effective dans la couche microporeuse est donné par :  $D_e(\phi) = \phi \times D_p$ . La valeur de ce coefficient augmente progressivement dans la couche microporeuse au fur et à mesure que la porosité augmente. La loi utilisée est dérivée de la loi d'Archie (éq. VI.29). Si on utilise cette formulation, en choisissant  $\phi_c$  égal à 0 et en introduisant un exposant  $n=16$ , le coefficient de diffusion effectif varie ainsi de  $1,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\phi = 0,5$  à environ  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  quand  $\phi$  atteint 0,75 (Figure VIII.7). En conservant la même loi, le coefficient de diffusion tendrait vers la valeur de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  si la porosité atteignait 100 %. Pour pallier les effets liés à une augmentation très rapide de  $D_p$  dans chaque maille, la loi d'Archie a été un peu modifiée, afin que le coefficient de diffusion se stabilise avant que la porosité maximale ne soit atteinte. Pour notre échantillon, la valeur de  $D_{p(\phi=0,75)}$  est atteinte à partir d'une porosité de 0,60. Si l'échantillon était constitué uniquement par de la calcite,  $D_p$  max serait atteint pour une valeur  $\phi$  de aux alentours de 0,70. Cette condition implique également que la perméabilité varie un peu plus vite que prévu dans les lois d'évolution de la perméabilité. La Figure VIII.7 illustre la variation de  $D_p$  et  $K$  en fonction de  $\phi$ .

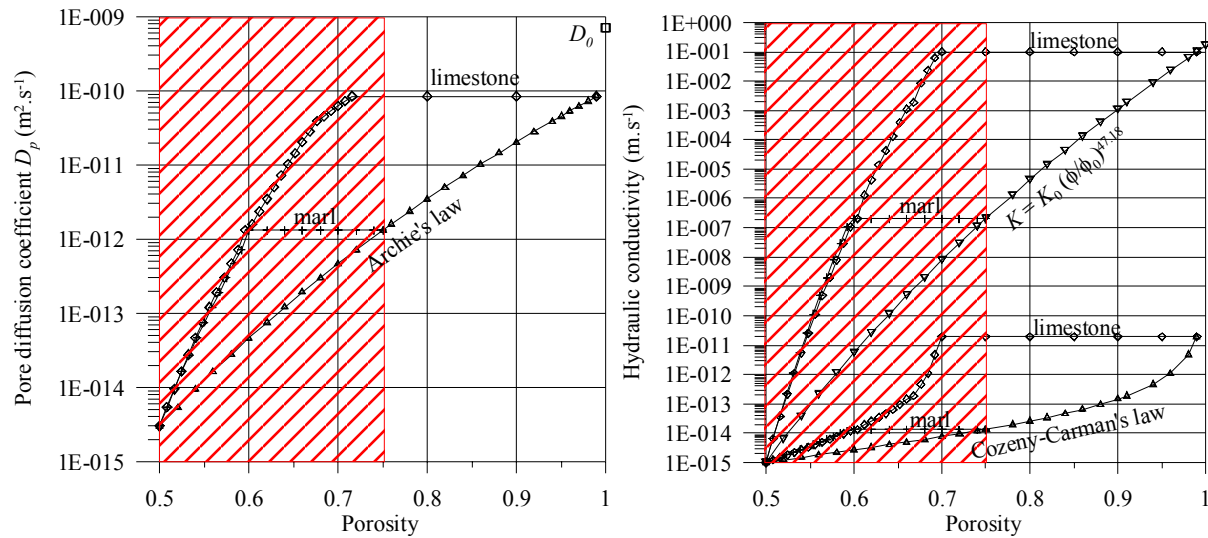


Figure VIII.7. (a) Variation du coefficient de diffusion de pore en fonction de la porosité de la matrice, en fonction de la loi d'Archie s.s. et de la loi adaptée pour notre échantillon marneux ( $\phi_{max} = 0,75$ ) ou bien un pour échantillon calcaire ( $\phi_{max} = 0,99$ ). (b) Variation de perméabilité en fonction de la porosité, suivant la relation liant ces deux paramètres : lois de perméabilité théoriques  $K = K_0 \times (\phi^3 / (1 - \phi)^2) / (\phi_0^3 / (1 - \phi_0)^2)$  et  $K = K_0 \times (\phi / \phi_0)^{47.18}$ , et lois adaptées à l'étude de l'échantillon marneux ou d'un échantillon calcaire.

#### VIII.4.3.6. Conditions aux limites

L'injection d'eau salée équilibrée avec le  $CO_2$  à la pression partielle de 0,1 MPa se fait à l'entrée de la fracture. Un traceur inerte, appelé T, est également injecté ( $[T] = 10^{-2}$  M). Si l'on considère un débit de 100 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> traversant la section de la fracture de 4,8 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>, alors la vitesse moyenne du fluide est théoriquement de 5,78 10<sup>-2</sup> m.s<sup>-1</sup>. Néanmoins la vitesse de circulation du fluide est imposée à 2 10<sup>-3</sup> m.s<sup>-1</sup> à l'entrée de l'échantillon, parallèlement à la fracture, tandis que la charge hydraulique est nulle en sortie de l'échantillon. Cette vitesse un peu moins élevée permet de mieux caler la concentration en calcium de sortie.

Le script d'entrée d'HYTEC est présenté en ANNEXE 6.

#### VIII.4.3.7. Calage du modèle

Les paramètres qui sont calés sont le flux  $F_{Ca}$ , la concentration de calcium  $[Ca]$  à la sortie de l'échantillon, et la distance entre la frange de diffusion des espèces dans la matrice et l'interface eau/matrice non altérée. La vitesse d'ouverture de la fracture ( $da/dt$ ) est également vérifiée. Pour cela, les principaux paramètres de calage sont :

- la valeur du coefficient de diffusion dans la matrice et dans la couche microporeuse, et la relation qui les lie
- la vitesse d'écoulement dans la fracture.

La vitesse d'ouverture de la fracture dépend du coefficient de diffusion effectif, mais aussi de la cinétique de réaction. La décroissance du flux de calcium en sortie est liée à la relation entre le coefficient de diffusion dans la matrice et celui dans la couche microporeuse. La vitesse d'écoulement joue également un rôle dans la concentration des éléments en sortie.

#### VIII.4.3.8. Résultats

Les profils de  $F_{Ca}$  et  $[Ca]$  calés sur les valeurs expérimentales sont obtenus pour la vitesse d'écoulement et la relation porosité-coefficient de diffusion effective décrites précédemment. La loi de perméabilité utilisée dans la relation porosité - perméabilité n'a pas d'effet dans ce cas sur les résultats,

car la conductivité hydraulique de la matrice microporeuse reste très faible (au maximum  $10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ ) par rapport à celle de la fracture ( $K = 10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$ ), et n'influence pas le transport advectif.

Comme la matrice rocheuse est supposée relativement imperméable, les ions diffusent peu dans la matrice et le front de dissolution de la calcite est faiblement étalé. La réaction chimique est de ce fait très localisée aux épontes de la fracture. A la fin de la simulation, la concentration du traceur atteint  $10^{-3} \text{ M}$  à  $50 \mu\text{m}$  de l'interface eau/matrice non altérée, ce qui est cohérent avec l'observation de la frange de diffusion en microscopie optique. Le front d'avancée du traceur inerte dans la fracture est dissymétrique, à cause de l'augmentation de  $D_e$  dans la matrice microporeuse. Il en est de même pour le front de  $[Ca]$ , qui diffuse plus rapidement vers la fracture que dans la matrice (Figure VIII.8 et Figure VIII.9).

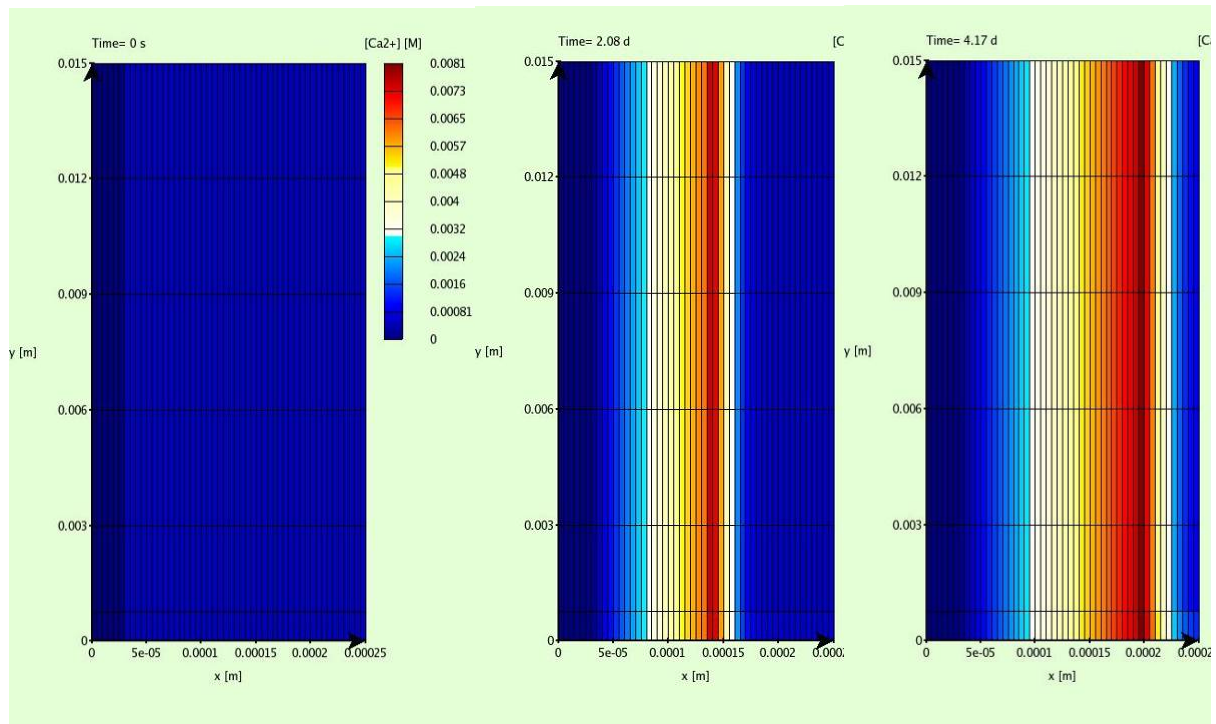


Figure VIII.8. Évolution de la concentration en calcium dans le système, avant l'expérience et après 50 et 100 h.

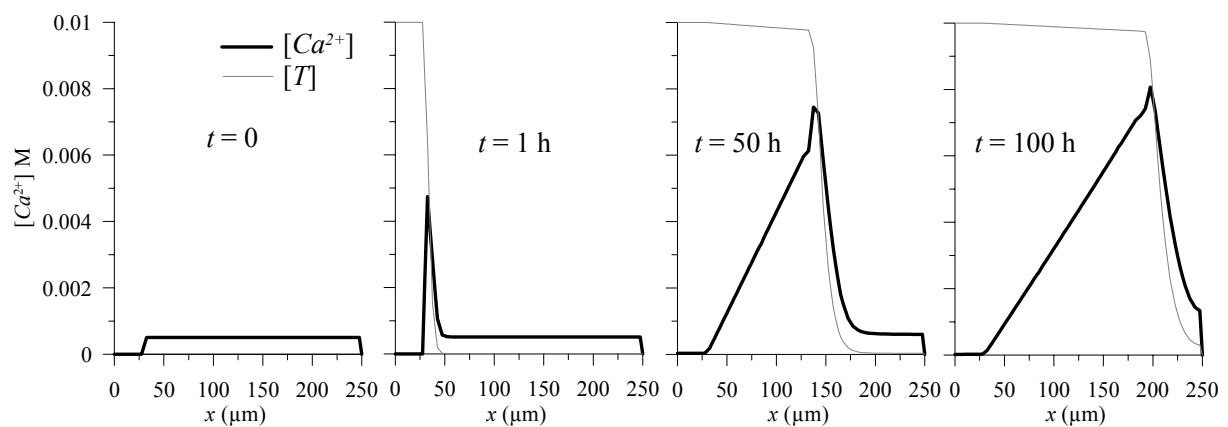


Figure VIII.9. Évolution des profils de concentration en calcium et en traceur dans le système au cours du temps (perpendiculairement à la fracture).

En l'absence de données sur les coefficients de diffusion dans la matrice et dans la couche microporeuse, il est difficile de caler le modèle sur les résultats expérimentaux, car ces coefficients et la loi qui les relie sont très déterminants pour le calcul de l'évolution du flux et de la concentration en calcium à la sortie de l'échantillon. Ceci dit, plus le coefficient de diffusion est élevé dans la couche microporeuse, moins la baisse de  $F_{Ca}$  s'observe au cours du temps, mais plus  $[Ca]$  est élevé. Plusieurs couples de paramètres peuvent ainsi donner des résultats quasi similaires.

Néanmoins, grâce à l'introduction du terme de diffusion variable, on observe bien la tendance à la décroissance de  $F_{Ca}$  et  $[Ca]$  dans le temps (Figure VIII.10), ce qui n'aurait pu être possible si  $D_e$  avait été choisi constant (sauf si l'on avait pris  $D_e = D_{e(\phi=0,75)}$ , mais dans ce cas le traceur et les ions auraient diffusé beaucoup plus vite dans la matrice). On notera également que le coefficient de diffusion effectif choisi initialement peut paraître faible au vu des mesures expérimentales réalisées sur des argilites ou des marnes ( $D_e \sim 10^{-12} - 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (cf. Patriarche *et al.* [2004a], Patriarche *et al.* [2004b]), mais le choix d'un coefficient de diffusion plus élevé accentuerait le flux en sortie ou bien ne permettrait pas de rendre compte de la décroissance rapide de celui-ci.

Le flux à l'origine n'est pas très bien représenté, ce pour plusieurs raisons. D'une part, le modèle n'est pas, comme nous l'avons expliqué dans la section VIII.4.3.1, adapté pour traiter des discontinuités apparentes entre la fracture et la matrice, parce qu'il n'est pas possible de prendre en compte l'eau contenue dans la fracture pour le calcul de spéciation chimique, ni la valeur de  $D_0$  à l'interface eau-matrice (voir section VIII.4.3.1). Il en résulte un certain temps au début de la simulation avant que  $F_{Ca}$  n'atteigne sa valeur de maximale, qui se produit quand la valeur du coefficient de diffusion dans la première maille est maximale, c'est-à-dire une fois que celle-ci est complètement dissoute. D'autre part, les oscillations de  $F_{Ca}$  proviennent de la discrétisation spatiale, le coefficient de diffusion augmentant très rapidement dans chaque maille avec la variation de porosité, il en résulte une augmentation locale du flux, qui chute une fois que la maille est dissoute, alors que la maille suivante commence seulement à se dissoudre. Ceci résulte du très grand écart entre la valeur de  $D_e$  dans la matrice et celle dans la couche microporeuse. Il est néanmoins possible de s'affranchir de ces oscillations du flux en affinant le maillage, afin de permettre aux espèces de diffuser conjointement dans un nombre de mailles plus important. Mais ceci a pour inconvénient d'augmenter considérablement la durée du calcul. La Figure VIII.11 présente l'allure du flux pour un maillage de  $250 \times 5$  mailles, où chaque maille a une largeur de  $1 \mu\text{m}$ .

Après 100 h d'expérience, l'épaisseur de la couche microporeuse atteint une valeur proche de celle observée en XCMT (Figure VIII.12).

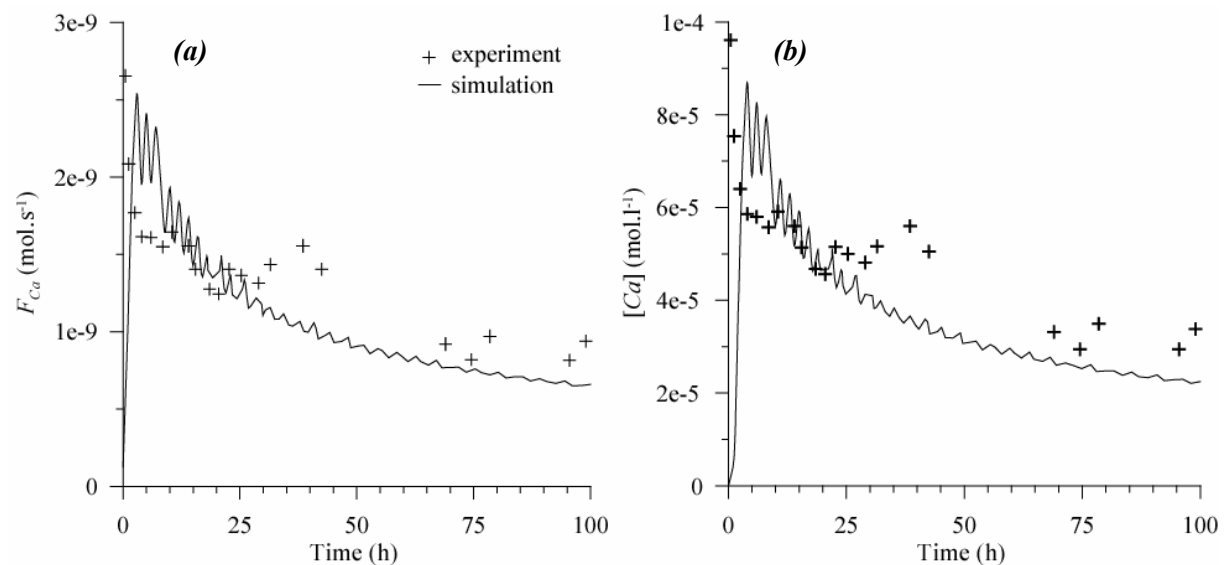


Figure VIII.10. Évolution expérimentale et simulée (a) du flux et (b) de la concentration en calcium, en sortie de l'échantillon (demi-fracture). A noter que les valeurs expérimentales ont été corrigées du débit, qui est assimilé à  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  dans toute l'expérience.

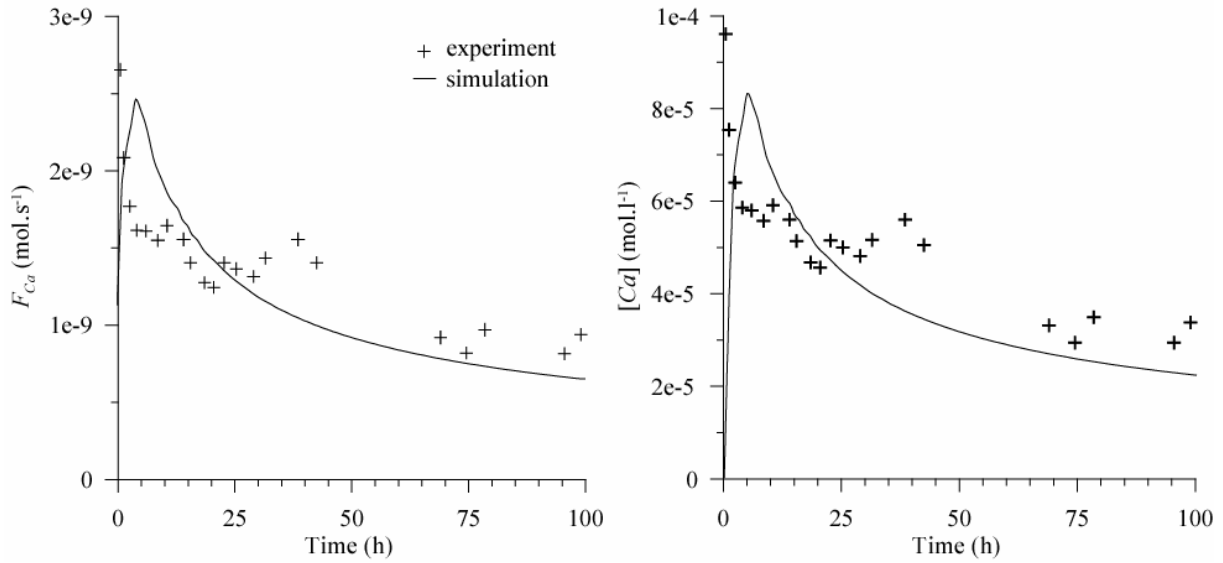


Figure VIII.11. Évolution (a) du flux et (b) de la concentration de calcium expérimental et simulé en sortie de l'échantillon pour un maillage affiné ( $\Delta x = 1 \mu\text{m}$ ).

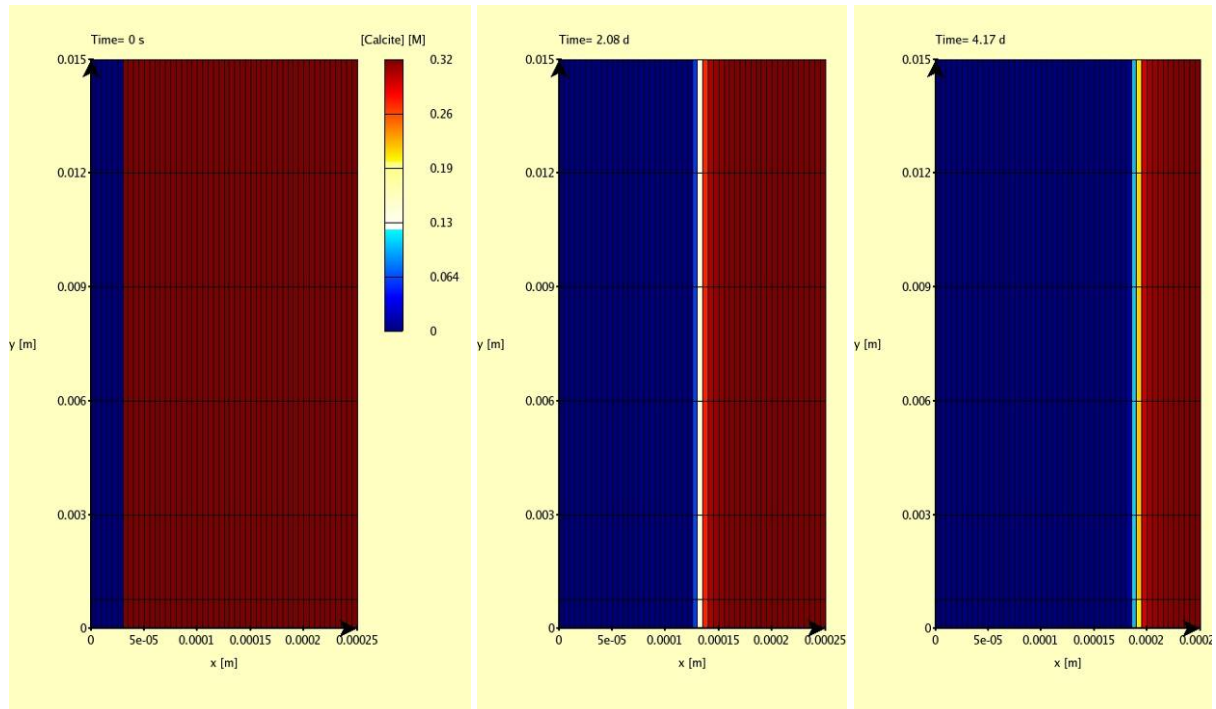


Figure VIII.12. Concentration en calcite, en relation avec l'ouverture de la fracture, avant et après 50 et 100 h d'expérience.

#### VIII.4.3.8.1. Influence de la vitesse d'écoulement dans la fracture

Plusieurs systèmes quasi-identiques ont été testés en faisant varier uniquement la vitesse d'écoulement dans la fracture  $\vec{U}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le flux de calcium n'est pas influencé pour les vitesses les plus élevées. En revanche, quand  $\vec{U}$  diminue ( $< 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), le flux est plus faible au début



de l'expérience (Figure VIII.13a). Puis, après quelques heures de simulation, le flux en sortie de l'échantillon n'est plus modifié malgré les différences de vitesse, ce qui montre que c'est le seul flux diffusif dans la couche microporeuse qui contrôle le transport. Comme le temps de résidence du fluide dans la fracture dépend de ce paramètre, il joue un rôle certain sur la concentration de calcium en sortie (Figure VIII.13b).

Au niveau de l'expérience, cette observation permet d'expliquer pourquoi  $[Ca]$  est plus faible dans la première étape de percolation, dans laquelle le débit est trois fois plus élevé. Elle montre également que, malgré la fermeture progressive de la fracture au cours du temps, l'augmentation de vitesse qui en résulte ne semble pas avoir de conséquences sur le flux de calcite dissoute en sortie, puisqu'une fois que la couche microporeuse est développée, c'est la diffusion dans la couche microporeuse qui limite le transport à l'échelle de l'échantillon.

Aux très faibles vitesses ( $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ ), on remarque également que le front de dissolution n'est plus perpendiculaire à la fracture, mais oblique (Figure VIII.14). Comme le temps de résidence du fluide est plus élevé, la réaction chimique est plus complète, ce qui fait que la différence de  $[Ca]$  et de  $pH$  entre l'entrée et la sortie de l'échantillon est plus élevée. Comme la vitesse de dissolution de la calcite dépend du  $pH$ , il en résulte une dissolution préférentielle à l'entrée de l'échantillon. Ce phénomène a été observé dans des expériences sur d'autres échantillons (par exemple OCA1FB, PIM5FA...). Cependant dans ces cas, le flux en sortie est plus faible, car le terme advectif, qui est plus faible dans la fracture, contrôle à son tour (partiellement) le transport.

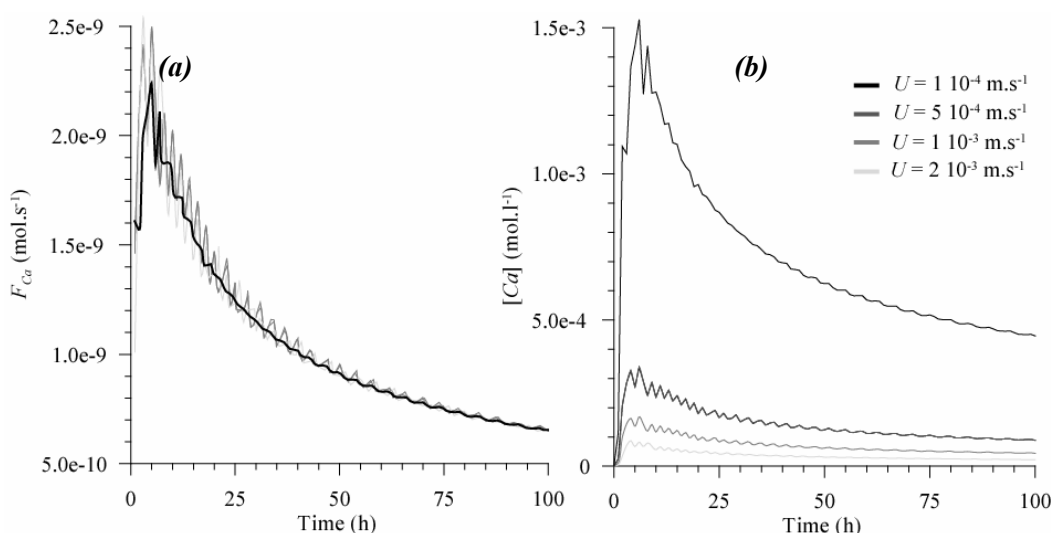


Figure VIII.13. Évolution en fonction de la vitesse d'écoulement dans la fracture (a) du flux et (b) de la concentration en calcium au cours du temps.

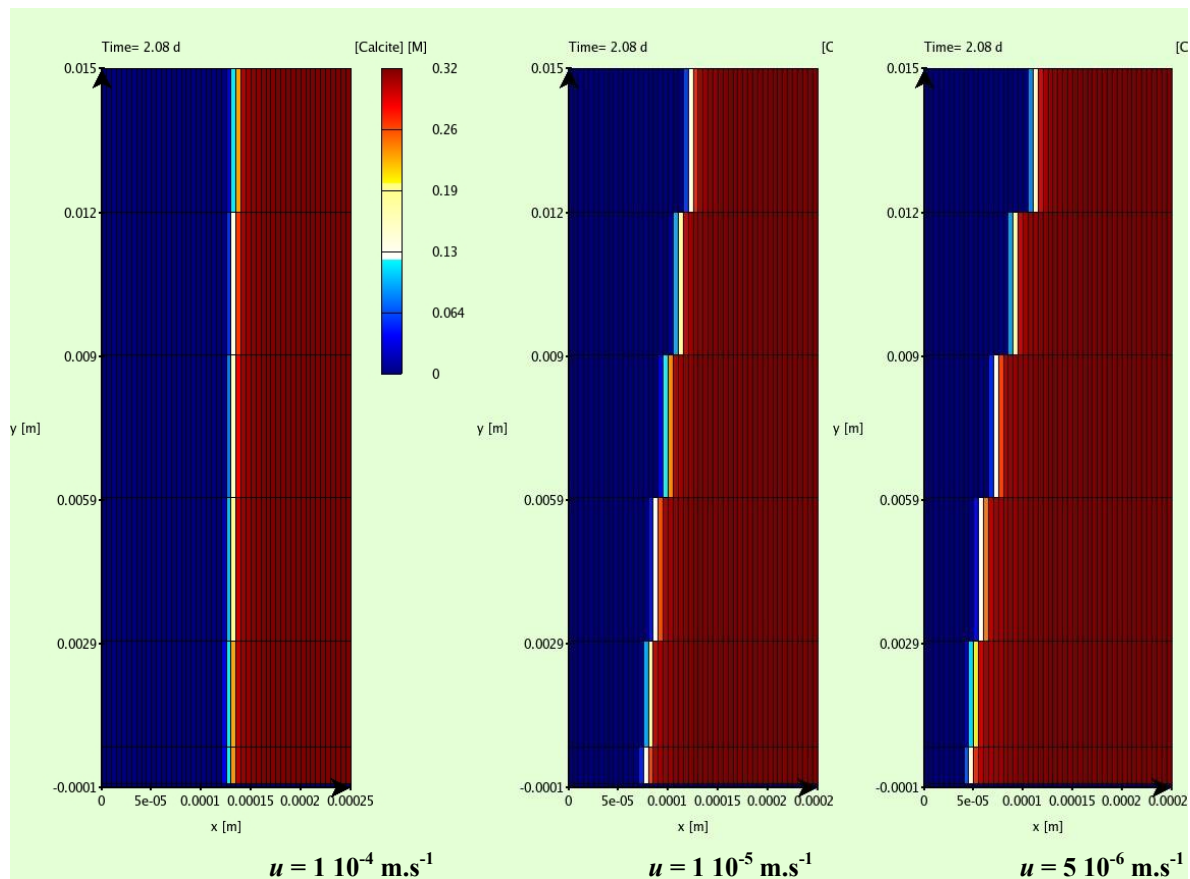


Figure VIII.14. Comparaison du profil de calcite dans le système à  $t = 50$  h, suivant la vitesse d'écoulement dans la fracture.

#### VIII.4.3.8.2. Influence de la couche microporeuse argileuse sur la dissolution (cas d'un calcaire pur)

Le système étudié précédemment a été comparé à un système composé entièrement par de la calcite. Dans ce cas, la porosité maximale peut atteindre 0,99 dans la matrice dissoute, la valeur de 1,00 étant prohibée pour les calculs de perméabilité (pour éviter la valeur zéro au dénominateur  $(1-\phi)$  de l'équation VI.28). Dans un premier temps, seule la porosité maximale a été modifiée. On voit alors qu'à l'inverse de la simulation sur l'échantillon marneux, le flux de calcium reste quasi constant au cours du temps (Figure VIII.15a), une très légère diminution étant observée car le coefficient de diffusion dans la matrice dissoute ( $D_{e(\phi=0,99)} = 4,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) reste inférieur à celui de la fracture ( $D_0 = 7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Il aurait été possible de faire coïncider ces valeurs, mais dans le cas présent nous n'avons pas souhaité changer la loi pour le coefficient de diffusion afin de pouvoir comparer cette simulation à la précédente.

Dans un second temps, la loi pour la perméabilité a également été changée, soit :  $K = K_0 \times (\phi / \phi_0)^{47,18}$ , de façon à ce que la conductivité hydraulique atteigne une valeur quasi identique à celle de la fracture lorsqu'il n'y a plus de calcite dans la matrice ( $K_{(\phi=0,99)} \sim 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cette augmentation de perméabilité permet d'éviter la baisse du flux liée au problème de diffusion (Figure VIII.15b), montrant qu'en comparaison de la simulation précédente le terme advectif de l'équation de transport devient à nouveau le moteur principal du transport. Bien que la vitesse décroisse dans la fracture suite à son ouverture (de  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), cela ne semble pas affecter le transport puisque le flux de calcium calculé augmente même légèrement.

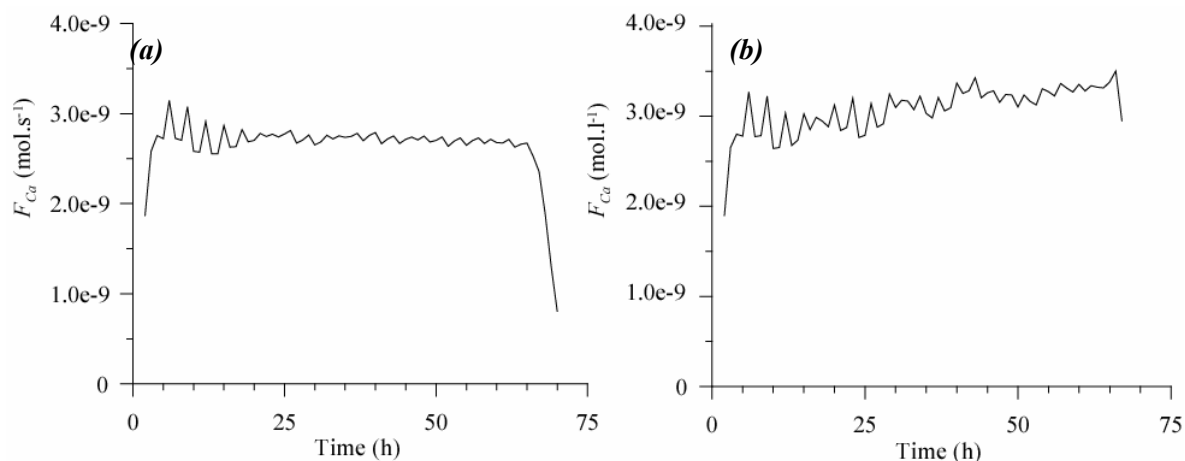


Figure VIII.15. Évolution du flux de calcium en sortie dans un échantillon composé à 100 % par de la calcite, en fonction de la loi liant la porosité à la perméabilité (N.B. les valeurs ont été moyennées pour lisser les oscillations du flux).

Dans ces simulations, on remarque que la concentration en calcium est plus élevée en sortie de l'échantillon, d'une part car le milieu contient plus de calcite (donc la surface réactive totale est plus grande), d'autre part le flux diffusif est plus important et il n'y a plus l'effet de la couche microporeuse pour limiter le transport diffusif. Le système est donc plus réactif, et la fracture s'ouvre plus rapidement, ce qui explique pourquoi le flux chute brutalement aux alentours de 72 h (Figure VIII.15a) et 69 h (Figure VIII.15b) quand il n'y a plus de calcite dans le système.

#### VIII.4.3.9. Conclusion de la modélisation

Même si l'approche par milieu continu équivalent du transport réactif ne semble pas parfaitement adaptée aux études dans des milieux fracturés, les phénomènes physico-chimiques qui se sont déroulés dans cette expérience ont pu être reproduits au travers de la modélisation. La possibilité d'introduire dans HYTEC une dépendance entre le coefficient de diffusion effectif et la porosité du milieu a permis de simuler la décroissance du flux et de la concentration en calcium observée dans l'échantillon MARIFF. Comparée à une fracture contenant uniquement de la calcite, la dissolution est moins rapide et le flux d'éléments dissous décroît dans le temps. En conséquence, la fracture s'ouvre moins vite. La diffusion dans la couche microporeuse limite le transport des éléments en solution, ce qui fait que l'advection dans la fracture n'a pas d'influence sur le flux des éléments, sauf si le terme advectif devenait très faible pour être aussi également limitant du transport. L'introduction d'une rétroaction de la porosité sur la perméabilité permet également de reproduire la hausse rapide de perméabilité liée à l'ouverture d'une fracture dans un échantillon de calcaire pur, et de faire varier la vitesse d'écoulement dans la fracture, en modifiant ainsi la part de la diffusion et de l'advection dans l'équation de transport.

Le modèle pourrait être mieux contraint si des mesures du coefficient de diffusion avaient été réalisées dans la roche et dans la matrice microporeuse néoformée. La solution pour caler mieux les résultats expérimentaux tiendrait peut être à introduire deux étapes dans la modélisation :

1. Dans les premières heures d'expérience, introduction d'une surface réactive variable, la fracturation ayant sûrement engendré une augmentation des dislocations à la surface de la fracture. Une variation rapide de la surface réactive permettrait d'expliquer la décroissance rapide de  $F_{Ca}$  et  $[Ca]$ .
2. En parallèle, introduction du coefficient de diffusion variable en prenant un  $D_{e(\phi=0,5)}$  plus faible (certainement plus représentatif des marnes) et un rapport  $D_{e(\phi=0,5)} / D_{e(\phi=0,99)}$  également moins élevé. Le choix de ces paramètres permettrait de mieux caler la décroissance plus lente de  $F_{Ca}$  et  $[Ca]$  à partir de l'étape 2 de percolation.

## VIII.5. Synthèse des résultats expérimentaux concernant la relation pétrologie-dissolution

Le Tableau VIII.1 rassemble les principales observations réalisées sur les échantillons ayant une composition minéralogique et texturale variée, en partant d'un pôle calcaire pur à un pôle calcaire argilo-marneux.

Échantillon	Composition	Principales observations concernant la minéralogie	Renvoi
S2 (8aFB)	~100 % calcite traces argiles	- dissolution homogène de la fracture	Section IV.2
S1 (7aFB)	85 % calcite 10 % dolomite 5 % argiles	- dissolution hétérogène des différents minéraux - augmentation de la rugosité de surface	
OCA1FB (débit 10 cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	85-90% calcite (micrite et sparite) 10-15% éléments silicatés (argiles et quartz)	- dissolution hétérogène à petite et grande échelle - persistance partielle d'une trame argileuse	Section V.2
OCA2FB (débit 100 cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )		- faible persistance des minéraux argileux (seulement dans les zones où la vitesse de fluide est la plus faible) - augmentation de perméabilité par à coups uniquement entre deux stades expérimentaux - dissolution moins marquée des cristaux de sparite par rapport à la micrite	Annexe 2
ARG1FB (débit 2 cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	~ 90 % calcite ~ 10 % argiles traces quartz	- dissolution hétérogène des différents minéraux - développement d'une couche argileuse microporeuse de type fantôme de roche - baisse légère de la perméabilité	Annexe 2
MAR1FF (débit 300- 100 cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	65% calcite 26% silicatés (argiles et un peu de quartz) 8 % dolomite 1% pyrite	- dissolution hétérogène des différents minéraux de la roche (calcite, dolomite, argiles et silice) - développement d'une couche argileuse microporeuse type fantôme de roche à l'interface eau-roche - baisse de la vitesse de dissolution résultant de la protection par la couche d'argiles - baisse progressive de la perméabilité, puis colmatage	Section VIII.2

Tableau VIII.1. Synthèse des observations expérimentales sur des roches de composition minéralogique différente.

### VIII.5.1. Rôle de la cristallinité

La cristallinité définit le degré de pureté et d'organisation cristalline d'un minéral. Comme nous l'avons vu dans la section VI.2, les défauts, la taille des grains et autres discontinuités peuvent avoir un impact sur la vitesse de dissolution des minéraux. Dans les échantillons OCA1FB et OCA2FB, la présence dans la roche de grains de calcite de taille différente accentue l'augmentation de la rugosité de surface aux grandes échelles (macro-rugosité). En effet, les plages sparitiques restent en surplomb des plages micritiques de la roche, ces dernières se dissolvant plus rapidement (Figure VIII.16). Ceci dit, il est possible que ces différences ne s'amplifient pas au cours du temps, car les plages sparitiques étant réparties plus ou moins aléatoirement dans l'espace, la dissolution rapide des plages micritiques s'amortit à la rencontre d'une plage sparitique (Figure VIII.17).

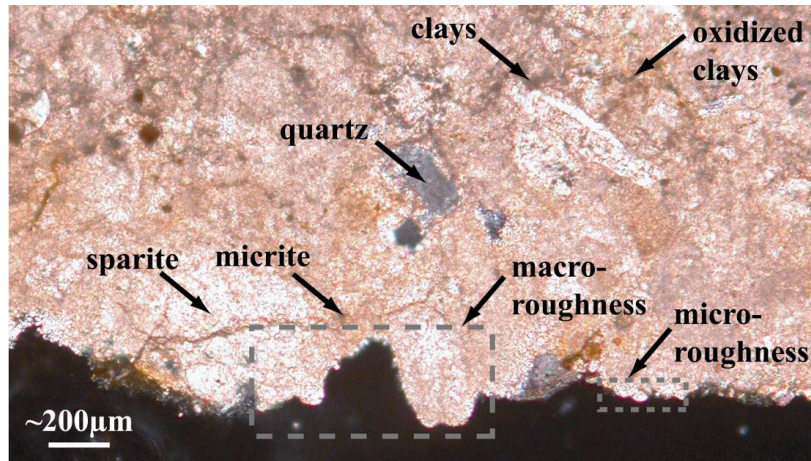


Figure VIII.16. Photo en lame mince d'une section transversale de l'échantillon OCA2FB aux abords de la fracture à la fin de l'expérience. On remarque les grains sparitiques qui apparaissent en relief de la surface de fracture.

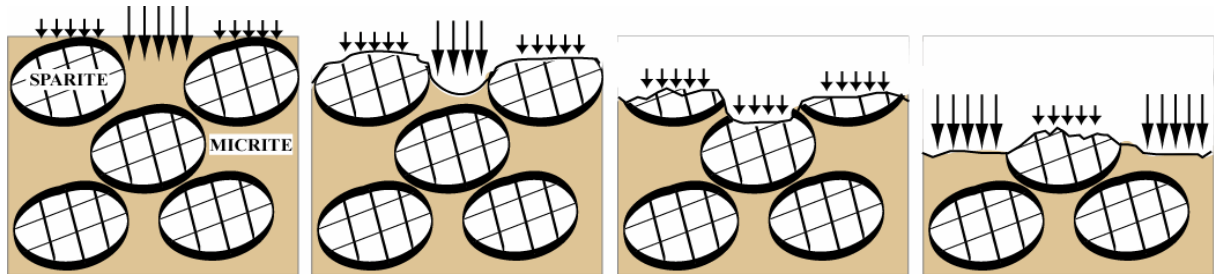


Figure VIII.17. Schéma montrant l'évolution de la surface dans une roche composée de deux phases cristallines ayant des cinétiques de dissolution différentes. Ici, les hétérogénéités de dissolution à la surface de la roche se compensent au cours du temps parce que les cristaux de sparite sont répartis de façon homogène dans l'espace.

### VIII.5.2. Rôle des argiles et autres minéraux accessoires

Si l'on étudie le rôle des argiles vis-à-vis de la dissolution dans nos différentes fractures, on s'aperçoit que la quantité d'argiles présente dans la roche, leur nature et leur répartition spatiale jouent un rôle prépondérant dans l'érosion à la fois chimique et mécanique de la roche.

Quand la teneur en argiles est très faible dans la roche (cas des séries d'échantillons PIM et CAL, où les argiles représentent moins de 5% de la roche), le rôle de ces dernières est mineur si l'écoulement est relativement important. Les argiles contenues dans ces échantillons micritiques sont localisées aux joints de grain et sont mécaniquement entraînées par l'écoulement au fur et à mesure que la calcite se dissout. Bien que ces minéraux ne se dissolvent pas à l'échelle de temps de nos expériences, ils contribuent par désagrégation mécanique au bilan de perte de matière de l'échantillon.

Au fur et à mesure que la proportion d'argiles augmente dans la roche, leur impact sur l'écoulement et la vitesse de dissolution s'accroît.

Concernant les échantillons OCA1FB et OCA2FB, pour lesquels les expériences ont été réalisées sur la même roche avec des conditions de débit différentes (respectivement 10 et 100  $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), on voit clairement l'impact de la vitesse de fluide sur le détachement des particules argileuses de cette roche qui contient environ 10 % d'alumino-silicates : les particules sont plus présentes dans l'échantillon OCA1FB, pour lequel le débit d'écoulement est le plus faible. Également au sein d'un même échantillon, la présence de particules est plus prononcée dans les zones où la vitesse de fluide est la plus faible, soit sur les bordures de la fracture, à proximité de la colle. Ces particules ont un impact sur l'écoulement, puisqu'elles freinent la vitesse d'ouverture de la fracture et augmentent la rugosité au

voisinage de la surface. Elles paraissent également impliquées sur la stagnation de perméabilité observée au cours d'une étape de percolation, alors qu'un saut de perméabilité est observé entre deux étapes. Les différences de mesure sont expliquées par un départ assez conséquent de particules lors de la remise en saturation des échantillons : à ce moment un relargage de particules de couleur ocre est observé en sortie de la cellule. Néanmoins pour l'échantillon OCA2FB, les particules argileuses sont tout de même progressivement emportées par l'écoulement, puisqu'aucune trame silicatée microporeuse n'est observée, contrairement à l'échantillon OCA1FB. La présence d'impuretés dans la roche fait soupçonner que la forme et la localisation des motifs de dissolution au sein de la fracture sont très imprévisibles, ce qui rend la prédiction de l'évolution d'une fracture beaucoup plus difficile que si le milieu était parfaitement homogène.

On remarque également que la vitesse globale de réaction (normalisée à la surface des épontes de la fracture) décroît quand la quantité de minéraux accessoires augmente. En effet, l'aire de la surface des grains de calcite en contact avec le fluide décroît quand la proportion de calcite diminue dans la roche.

Quand la teneur en argiles de la roche est importante, comme pour l'échantillon ARG1FB (calcaire argileux contenant environ 10 % d'éléments silicatés) ou MAR1FF (calcaire marneux contenant environ 25 % d'éléments silicatés), et que ces argiles présentent une bonne cohésion (on remarque au travers de l'observation de fantômes de dolomite que la structure spatiale des argiles est préservée durant l'expérience sur l'échantillon MAR1FF), alors elles agissent comme une couche protectrice à la surface de la fracture, limitant le transfert diffusif entre la fracture et la surface des minéraux réactifs, et provoquant une baisse de la vitesse de dissolution de la fracture. Le rôle potentiel des argiles dans le colmatage est également à prendre en compte ; il dépend étroitement des conditions hydrodynamiques du milieu, qui favorise leur transport et/ou leur dépôt. Malgré la dissolution de la fraction carbonatée, la perméabilité n'augmente pas. Elle a même tendance à décroître au cours du temps à cause de la réorganisation des particules argileuses et/ou de leur gonflement (hydratation de l'interfoliaire des smectites, par exemple). Cependant, la présence des argiles n'a pas empêché la localisation de la dissolution dans la zone de plus grande ouverture initiale de l'échantillon ARG1FB. Le colmatage de l'échantillon MAR1FF a aussi généré le développement de chenaux préférentiels d'écoulement dans les zones de meilleure perméabilité initiale.

Les argiles et autres éléments silicatés apparaissent donc comme un facteur défavorisant de l'élargissement de fractures, ou à plus grande échelle, le développement des conduites karstiques. Néanmoins la présence de ces éléments insolubles (à l'échelle de la dissolution de la calcite) en grande quantité, en particulier le quartz, ne peut faire exclure la localisation des écoulements et donc le développement de cavités. L'exemple en est donné dans les calcaires du Tournaisis, (région du Hainaut, en Belgique), même si dans ce cas la fraction insoluble est représentée par du quartz et non des argiles (Vergari [1998], Vergari et Quinif [1997]). L'altération partielle de la roche (altération totale de la fraction carbonatée, mais altération limitée de la fraction silicatée) au niveau des hétérogénéités structurales a conduit au développement de véritables conduites poreuses pseudo-karstiques de type fantôme de roche, où le matériel non altéré est resté en place. Dans ce cas, on ne peut pas parler véritablement de cavités karstiques, puisque le matériel n'a pas été évacué, mais on peut penser que des modifications des conditions aux limites d'écoulement (par exemple augmentation du gradient hydraulique ou recouplement de ces conduites) peuvent entraîner la vidange de ces réservoirs au cours des temps géologiques.

## VIII.6. Conclusion

La différence de vitesse de dissolution qui s'exerce entre grains de calcite micritique et sparitique, mais aussi entre les grains de nature minéralogique différente conduit au développement d'aspérités à la surface d'une fracture. L'augmentation de rugosité liée à la dissolution différentielle contribue à l'augmentation des pertes de charges lors de l'écoulement. Si la proportion d'argiles devient importante et que ces dernières sont bien structurées, alors la trame silicatée formée par dissolution différentielle peut rester en place. La surface totale d'exposition fluide-roche augmente considérablement, mais elle n'est pas corrélée à la surface réactive des minéraux carbonatés, car la

plupart des aspérités apparues sont constituées par des minéraux peu solubles ou insolubles. En revanche, même si la surface de réaction de la calcite n'apparaît pas varier (si sa répartition dans la roche est statistiquement homogène), il est noté que la vitesse globale de dissolution de la fracture peut diminuer au cours du temps lorsqu'une couche d'altération formée par les minéraux peu solubles se forme à la surface de la fracture et agit comme une barrière protectrice. Cette couche limite à la fois les phénomènes d'advection à proximité de la surface des minéraux réactifs et la diffusion des éléments entre la solution et les grains de calcite.

Les études expérimentales ont montré la complexité des interactions entre le transport et les différents éléments composant la roche, et la difficulté de prédictibilité concernant l'évolution de ces systèmes à long terme. Il est certain que la modélisation couplée chimie-transport de ces systèmes hétérogènes nécessite de pouvoir prendre en compte la possible évolution au cours du temps des différents paramètres physico-chimiques qui caractérisent la réaction chimique, l'écoulement et le transport, comme la porosité, la perméabilité, la charge hydraulique ou encore la diffusion variable. Car l'écoulement et le transport sont souvent dans des états pseudo-transitoires. On notera également que les effets mécaniques jouent un rôle parfois important mais difficilement appréciable au cours de l'évolution géochimique de ces roches pluri-minérales, ce qui constitue un challenge supplémentaire pour les modèles futurs.







## Chapitre IX. Couplage chimie–transport en milieu poreux

---

### RÉSUMÉ

Ce chapitre présente, au travers de deux articles, les effets du couplage chimie-transport dans un calcaire poreux. Le couplage de mesures chimiques et hydrodynamiques à l'observation par XCMT a permis de relier les variations de perméabilité et de porosité aux observations microstructurales.

---



## IX.1. Expérience de percolation réactive dans un calcaire poreux

Dans les milieux poreux, c'est l'agencement spatial des grains qui va déterminer l'écoulement et le champ de vitesse dans les pores. La valeur de la perméabilité est limitée globalement par la connectivité du réseau et localement par la présence de goulets d'étranglement entre les différents pores, où les vitesses de circulation sont en général plus élevées. Concernant la réaction chimique, la différence majeure par rapport au milieu fracturé est que la surface disponible pour les interactions fluide/roche est beaucoup plus grande. En conséquence, la vitesse globale de réaction est plus élevée et l'équilibre chimique d'un fluide s'écoulant dans une roche poreuse est atteint plus rapidement.

Nous résumons ici les résultats d'une étude de dissolution menée en milieu poreux, sur un calcaire biogénique à entroques relativement dépourvu d'impuretés ; une description pétrographique de la roche est présentée Figure IX.1. Les résultats ont été publiés sous la forme courte d'une communication dans la revue *Geophysical Research Letters* et sous une forme plus détaillée dans la revue *Oil and Gas Science and Technology*. Ces articles figurent sous leur forme définitive en ANNEXE 8 et ANNEXE 9.

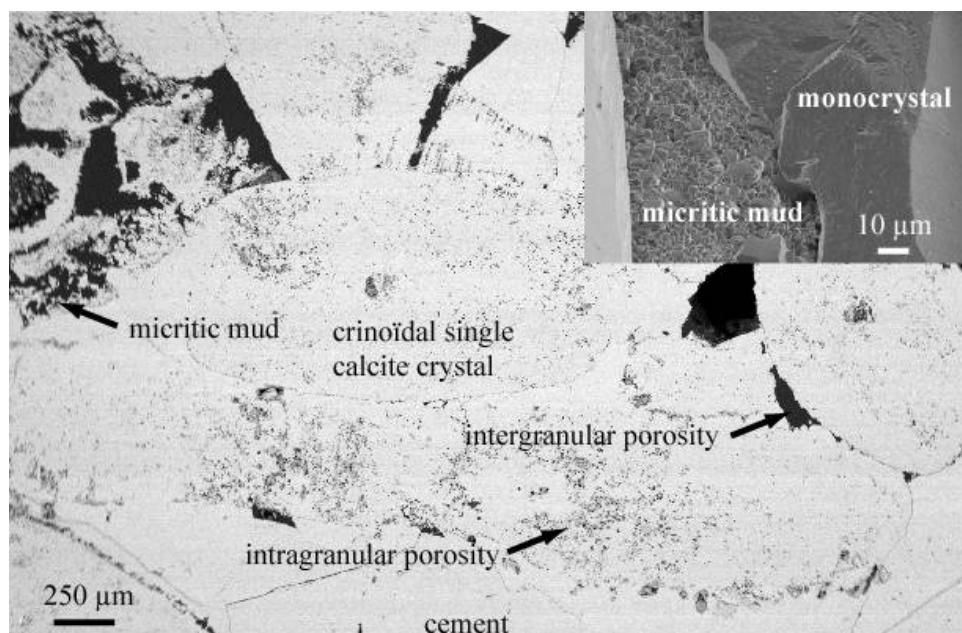


Figure IX.1. Observation MEB sur lame mince (mode BSE) et sur cassure (mode SE) des différents constituants de la roche (clichés B. Vincent, IFP).

L'étude a été menée en utilisant le protocole décrit dans la section « *Experimental procedure* » de Noiriél *et al.* [2005] avec un débit d'injection de  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour la première étape de percolation, puis  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour les deux suivantes. La composition chimique de la solution d'injection a également varié au cours des différentes étapes de percolation : d'abord une eau équilibrée avec la calcite à  $P_{\text{CO}_2}$  atmosphérique a été utilisée, puis une eau distillée, et enfin une eau distillée plus 0,01M de  $\text{NaCl}$ . Chacune de ces solutions a été équilibrée avec du  $\text{CO}_2$  à la pression partielle de 1 bar avant l'injection dans l'échantillon. L'avantage d'une approche couplant des mesures physico-chimiques à des observations structurales en cours d'expérience est de pouvoir relier les modifications des propriétés de transport aux transformations microstructurales qui ont lieu au sein de la roche. Cela permet d'appréhender les mécanismes géochimiques et physiques à l'origine de ces modifications.

Dans les premiers temps de l'expérience, l'augmentation extrêmement rapide de la perméabilité ( $k \propto \phi^{75}$ ) a été reliée à une dissolution sélective des grains de micrite et à un décolmatage de la roche,

comme le montre en imagerie le déplacement observable et quantifiable de particules de boue micritique (Figure IX.2). Ensuite l'augmentation plus modérée (néanmoins très élevée en comparaison des valeurs issues de la littérature) de perméabilité ( $k \propto \phi^{13}$ ) a été reliée à une baisse de la rugosité de surface des pores (Figure IX.3) et à augmentation de la connectivité du réseau poreux (Figure IX.4).

Ces articles discutent ensuite de l'influence du nombre de Damköhler et d'une cinétique de réaction chimique limitée par le transfert de masse sur l'évolution de perméabilité de la roche, en fonction du temps et en fonction de la porosité. Le cas d'une cinétique de dissolution limitée par le transfert de masse peut permettre d'expliquer pourquoi la perméabilité augmente plus rapidement dans le temps lorsque le débit est plus élevé, et aussi pourquoi l'exposant  $n$ , qui relie la porosité à la perméabilité ( $k \propto \phi^n$ ), est si élevé dans notre expérience. En effet, dans ce cas la dissolution est plus prononcée dans les zones où le fluide circule le plus rapidement, qui sont en général les pores les plus étroits qui restreignent la valeur de perméabilité. L'ouverture rapide de ces goulets d'étranglement induit alors une augmentation rapide de la cinétique de dissolution apparente  $k_r'$ . De plus, comme la dissolution est localisée, l'augmentation de  $k_r'$  se fait sans que la porosité ne varie beaucoup.

Enfin, l'utilisation de l'imagerie permet également, après recalage sur un petit volume de l'échantillon des différentes images en 3D, de localiser dans l'espace et de mesurer au cours du temps (à l'échelle de la résolution de la XCMT) la part de l'interface fluide-roche qui n'est pas modifiée (surface qui n'est pas significativement réactive) et la part qui se déplace (surface qui est significativement réactive). L'accès à ces mesures sur une plus large portion d'échantillon doit permettre de mieux relier, au cours du temps, les conditions locales de l'écoulement aux variations de surface participant à la réaction chimique. Ce calcul, rendu possible grâce à la XCMT, doit permettre de mieux contraindre les modèles couplés chimie-transport, où la surface réactive est souvent considérée soit constante dans le temps, soit variable. Dans le dernier cas, sa variabilité est souvent basée sur des modèles conceptuels d'évolution de surfaces de sphères (ou d'autres formes géométriques représentant les minéraux) qui croissent ou décroissent au cours de la réaction chimique (Le Gallo *et al.* [1998], Michau [1997], Park et Ortoleva [2003]).

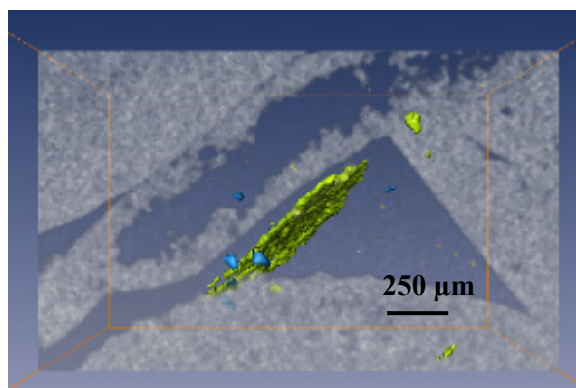


Figure IX.2. Observation XCMT du déplacement de particules (en vert : disparition, en bleu : apparition) dans un pore pendant le premier stade de percolation réactive (image D. Bernard, ICMCB).

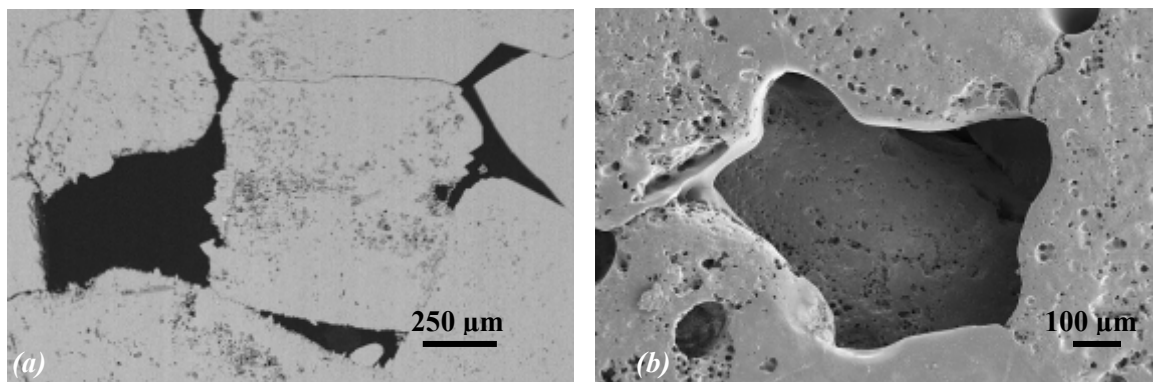


Figure IX.3. (a) Cliché MEB sur une coupe avant expérience et, (b) cliché au sein de la roche après expérience montrant le lissage exercé par la dissolution de la surface des pores qui étaient initialement rugueux et anguleux (dus à la croissance de monocristaux de calcite) (clichés B. Vincent, IFP).

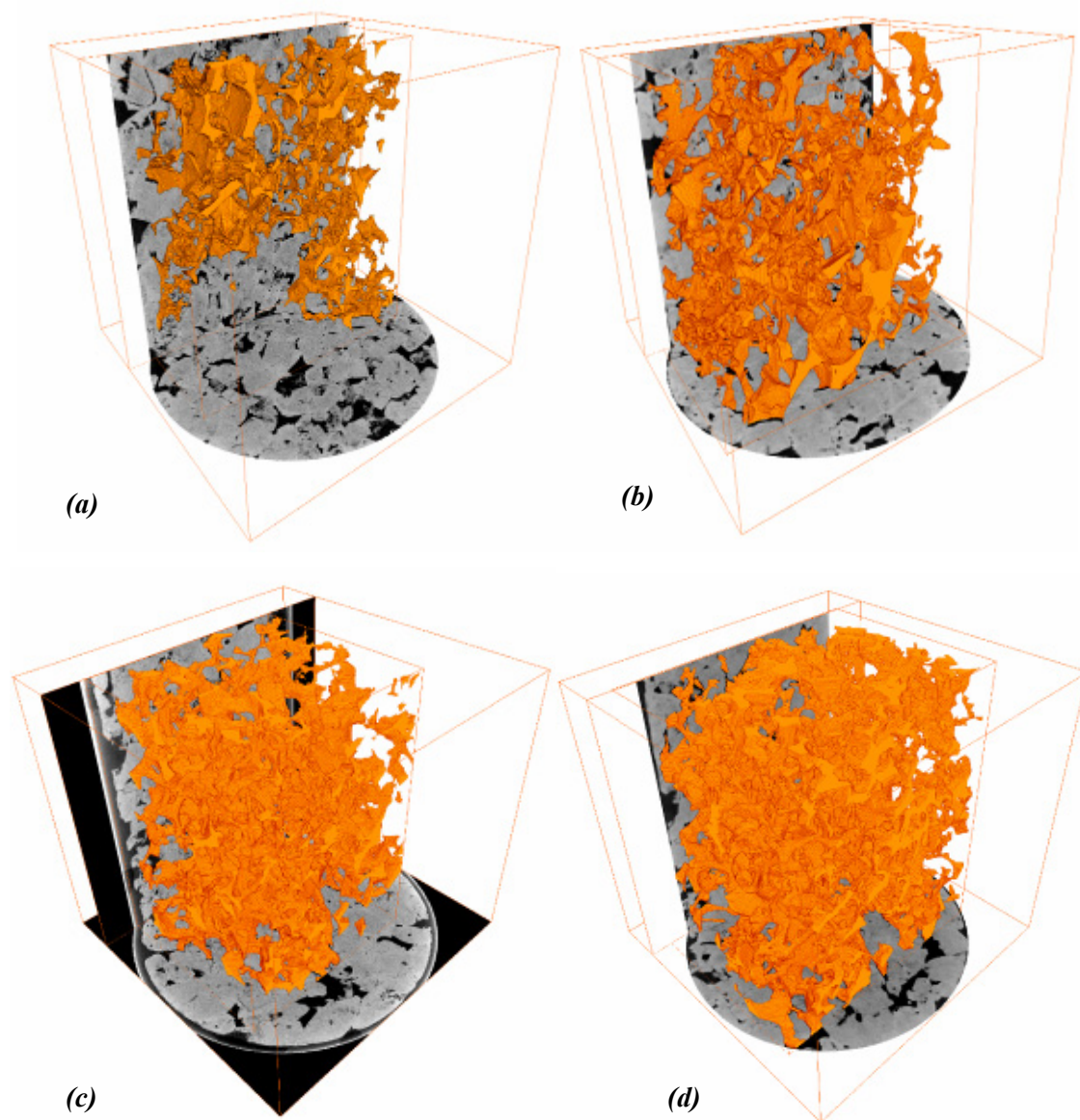


Figure IX.4. Observation XCMCT de l'augmentation de la connectivité du réseau poreux en cours d'expérience ; (a) état initial, (b) après 1h30, (c) après 14h, (d) après 22h30 d'expérience (images D. Bernard, ICMCB). Les différents volumes ont une taille approximative de  $10 \times 10 \times 6,9$  mm.

## IX.2. Publication n°4 (insérée en ANNEXE 8)

### **Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution**

Catherine NOIRIEL, Philippe GOUZE et Dominique BERNARD

Article publié dans *Geophysical Research Letters* vol. 31, n°24, L24603, doi:10.1029/2004GL021572

-----

#### **Résumé**

La dissolution d'un échantillon calcaire poreux par la percolation d'eau enrichie en  $CO_2$  a été étudiée expérimentalement. L'évolution de la porosité et de la perméabilité résultant des modifications de la géométrie du réseau poreux et de l'interface fluide-roche a été mesurée. Une méthodologie, basée sur l'acquisition périodique d'images en microtomographie à rayons X, a été développée pour suivre l'évolution spatiale et temporelle des microstructures avec une résolution de 4,91  $\mu m$ . Deux processus ont été successivement impliqués dans l'augmentation rapide de perméabilité de l'échantillon, comme documentés par les mesures réalisées de l'échelle microscopique à celle de l'échantillon. Dans un premier temps est observée une dissolution partielle de la phase microcristalline, accompagnée par le déplacement des particules minérales. Pendant ce processus, l'exposant  $n$  de la loi puissance  $k \sim \phi^n$  a diminué de façon continue. Dans un second temps est observée la dissolution de la phase sparitique, accompagnée d'une diminution de la rugosité des pores et d'une augmentation de la connectivité. Cette deuxième période a été caractérisée par une valeur constante de  $n$ . La surface réactive a diminué sensiblement entre la phase de dissolution de la micrite et celle de la sparite, tandis que la porosité efficace a augmenté fortement.

## IX.3. Publication n°5 (insérée en ANNEXE 9)

### **Hydraulic properties and micro-geometry evolution accompanying limestone dissolution by acidic water.**

Catherine NOIRIEL, Dominique BERNARD, Philippe GOUZE et Xavier THIBAUT

Article publié dans *Oil and Gas Science and Technology* (2005), vol. 60, n°1, 177-192

-----

#### **Résumé**

Nous reportons ici les résultats d'une expérience de percolation réactive par une eau saturée en  $CO_2$  à 0,1MPa, dans calcaire poreux, afin d'évaluer les relations entre la chimie de l'eau et les modifications

hydrodynamiques et structurales de l'échantillon. Une méthode d'analyse, basée sur l'utilisation de l'imagerie microtomographique RX, est développée pour suivre l'évolution structurale de l'échantillon tandis que sa porosité et sa perméabilité augmentent au cours de sa dissolution. Deux mécanismes à l'origine de l'augmentation rapide de la perméabilité ont été identifiés. Le premier, au début de l'expérience, est relié à la dissolution et à la migration concomitantes de particules carbonatées. Ensuite, la perméabilité continue d'augmenter en conséquence de la dissolution des aspérités à l'interface fluide-solide, et de l'augmentation de la connectivité du réseau poral.

#### **IX.4. Perspectives**

Étant donné les hétérogénéités structurales de l'échantillon (microporosité des cristaux d'entrouques, zones micritiques d'altération ...), l'extraction de paramètres statistiques qui servent à caractériser les milieux poreux (par exemple Torquato [2001]) à partir des images brutes semble difficile sur cet échantillon.

Des développements restent à faire en imagerie, afin de pouvoir examiner les volumes  $V_1$  à  $V_4$  dans leur totalité. Une fois cette étape réalisée, la comparaison des modifications structurales avec le champ d'écoulement calculé à l'échelle microscopique permettra de mieux mettre en relation le champ de vitesse du fluide (et notamment les vitesses locales) avec les vitesses de dissolution observées à la surface.

Dans cette étude, on voit le rôle joué par la présence des particules micritiques et par la cinétique particulière de dissolution de la calcite sur l'évolution de la perméabilité et la porosité dans la roche. D'autres études réalisées à différents débits sur des milieux poreux plus homogènes doivent permettre d'évaluer le degré de similitudes entre les observations réalisées sur les milieux fracturés et les milieux poreux.





# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

*L'imagination est plus importante que le savoir.*  
Albert Einstein



## Chapitre X. Conclusions générales et perspectives

---

Depuis longtemps, les travaux cherchant à caractériser la géométrie et les écoulements dans les fractures ont montré que le comportement hydraulique était étroitement lié à la morphologie des épontes et de l'espace des vides. Cependant, peu d'études ont été consacrées à un suivi de la géométrie et des écoulements dans des fractures au cours d'interactions eau-roche, qui plus est dans des roches naturelles. La compréhension de la formation des karsts ou l'évaluation de la sûreté d'un stockage passe par une meilleure compréhension des phénomènes couplés chimie-transport dans les milieux hétérogènes. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'étude du problème de la dissolution dans des milieux carbonatés fracturés, et de son implication dans l'évolution de la géométrie, des écoulements et du transport.

En effet, les forçages anthropiques, en introduisant des déséquilibres chimiques ou hydrodynamiques importants, peuvent induire le développement rapide d'hétérogénéités structurales conduisant à des réorganisations majeures de l'écoulement et du transport. Dans les milieux naturellement hétérogènes, les forçages chimiques n'ont pas besoin d'être très violents pour aboutir aux mêmes observations, à une échelle de temps plus grande. Il suffit par exemple de comparer la forme d'un hydrogramme de crue d'un aquifère poreux par rapport à celui d'un aquifère karstique pour se rendre compte que la réponse en termes d'écoulement et de temps de transit peut être radicalement différente.

La nécessité de pouvoir observer des phénomènes à une échelle temporelle et spatiale raisonnable<sup>1</sup> implique d'accélérer le déséquilibre chimique et hydrodynamique (vitesses de réaction chimique et vitesse d'écoulement élevées). Cependant, comme l'évolution d'un système dépend étroitement de la valeur des nombres de Péclet et de Damköhler, il est difficile d'extrapoler des mesures réalisées en laboratoire à l'échelle spatiale de la carotte et à l'échelle temporelle du thésard (pas plus de quelques jours lorsqu'il faut réaliser un échantillonnage manuel au pas de temps horaire, un peu plus dans les autres cas...) à la prédiction de l'évolution d'un réservoir à moyen et long terme.

Le passage par l'utilisation de modèles mathématiques s'avère donc indispensable si l'on veut pouvoir évaluer le comportement d'un stockage géologique à partir d'expériences en laboratoire. L'essentiel est alors de bien pouvoir contraindre ces outils de modélisation pour qu'ils puissent rendre compte des phénomènes observés. Alors que la modélisation dans les milieux homogènes et dans des conditions de forçage chimique peu important s'avère aujourd'hui faisable, la prise en compte des hétérogénéités structurales et des déséquilibres chimiques importants apparaît beaucoup plus complexe et donc imprévisible. Le couplage étroit entre les réactions chimiques et des phénomènes de transport en est pour l'essentiel responsable.

Il est alors nécessaire de pouvoir accéder à une description fine des différents phénomènes physico-chimiques. En général, la description des phénomènes est précise aux échelles microscopiques et macroscopiques, par contre les connaissances à l'échelle mésoscopique, qui assure la transition micro-

---

<sup>1</sup> Une thèse dure 3-4 ans, la possibilité de tomographier un réservoir avec une résolution de 5  $\mu\text{m}$  paraît encore peu réaliste et les supercalculateurs géant du pétaflop ne sont pas encore sur le marché (un pétaflop correspond à un million de milliards d'opérations en virgule flottante par seconde).

macro, sont souvent plus floues. C'est pourquoi la description précise et la compréhension des phénomènes physico-chimiques à cette échelle peut constituer des briques de base pour le développement d'outils de prédiction à plus grande échelle et à plus long terme.

A partir de la mise en place d'une méthodologie couplant expériences en cellule de percolation et imagerie 3D des échantillons, ce travail a permis de caractériser la géométrie et les écoulements dans une fracture unique, puis de discuter des couplages entre la réaction chimique à l'interface eau-roche et le transport des éléments en solution. Nous résumons ci-après les points clés qui ressortent de ce travail.

### VALIDATION D'UN PROTOCOLE DE CARACTÉRISATION DE LA GÉOMÉTRIE DE ROCHES FRACTURÉES ET POREUSES.

Une partie importante de notre travail a été consacrée à la mise en place d'une méthodologie adaptée à l'observation et à la caractérisation de l'évolution de structures à l'échelle mésoscopique. Le couplage entre des expériences en cellule de percolation et la caractérisation de la géométrie de l'objet par microtomographie à rayons X permet d'accéder, au cours du temps, à des mesures chimiques, hydrauliques et structurales. Une chaîne de traitement a été mise au point afin de permettre une exploitation qualitative et quantitative des images 3D obtenues. L'extraction des épontes et de l'ouverture de fracture a permis leur caractérisation à l'aide d'outils statistiques, géostatistiques et fractals.

L'impact de la dissolution sur la morphologie d'une fracture est variable, et peut être quantifié au travers de l'évolution de la distribution des ouvertures, de la rugosité de surface, de la corrélation des surfaces et de l'ouverture, de la corrélation entre les surfaces, de la tortuosité, du variogramme ou encore de la dimension fractale.

### CARACTÉRISATION DES ÉCOULEMENTS DANS UNE FRACTURE

A partir du maillage des épontes, des simulations de l'écoulement ont pu être réalisées avec le logiciel Fluent<sup>®</sup>, afin d'évaluer les relations entre la géométrie des fractures et le champ de vitesse du fluide. L'ouverture hydraulique simulée ( $a_{h-NS}$ ) a ensuite été comparée à l'ouverture hydraulique mesurée expérimentalement ( $a_h$ ), à l'ouverture hydraulique déduite d'une loi empirique dérivée de la résolution des équations de Reynolds ( $a_{h-REY}$ ), à l'ouverture mécanique ( $a_m$ ) calculée à partir des images XCMT, et à l'ouverture chimique ( $a_c$ ) déduite des concentrations en éléments dissous à la sortie de l'échantillon.

Au début des expériences, l'ouverture hydraulique mesurée expérimentalement est en général en bon accord avec l'ouverture hydraulique simulée par la résolution des équations de Navier-Stokes. Cependant, elle diffère de l'ouverture mécanique, car la rugosité entraîne une déviation à la loi cubique. Cette déviation à la loi cubique n'est pas observée pour les échantillons PIM qui ont une rugosité de surface initialement nulle et une géométrie qui se rapproche de la configuration dite de Poiseuille ; dans ce cas, le rapport  $a_m / a_{h-NS}$  est voisin de un.

Ensuite au cours des expériences de percolation, il y a rarement une bonne corrélation entre  $a_h$  et  $a_m$  ou entre  $a_h$  et  $a_{h-NS}$ . Soit la localisation des écoulements conduit à se rapprocher d'une configuration de type « ouvertures en série » ou « ouvertures en parallèle », qui peut expliquer la différence entre  $a_m$  et  $a_h$ , alors que la rugosité de surface est très faible (comme pour les échantillons CALH) ; soit l'ouverture hydraulique expérimentale stagne, augmente par à coups ou diminue, à cause de la présence de particules argileuses dans la fracture. L'augmentation de rugosité dans une fracture perturbe l'allure du profil de vitesse entre les deux épontes, en comparaison du profil de vitesse parabolique et centré observé dans une fracture plane aux épontes parallèles.

## SYNTHÈSE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET VARIABILITÉ DES SYSTÈMES NATURELS

Les études expérimentales réalisées sur les différents échantillons ont montré des résultats très contrastés. Différents facteurs, liés aux hétérogénéités minéralogiques, texturales et structurales des roches, peuvent influencer considérablement la dissolution des échantillons. Parmi ces facteurs, on note ceux qui influencent la vitesse initiale de réaction chimique, l'évolution du transport réactif au cours du temps, l'évolution temporelle de la perméabilité ou la morphologie des chenaux d'écoulement préférentiels.

- Trois facteurs influençant la **vitesse initiale de réaction chimique** ont été identifiés.

En premier lieu, il s'agit de la **surface réactive totale** de l'échantillon. Celle-ci dépend de la **rugosité** initiale des épontes, la surface étant plus élevée pour des fractures rugueuses que pour des fractures planes. Elle dépend également de la **composition minéralogique** de la roche, la surface étant plus faible dans les roches qui contiennent des minéraux accessoires, car le pourcentage de grains de calcite est moindre. On notera également que la **surface réactive minérale** est différente suivant les grains de **calcite micritique** et ceux de **calcite sparitique** (cf. échantillon OCA2FB). Enfin le comportement chimique du fluide percolant influence également la vitesse de réaction, l'acide *HCl* ayant un fort pouvoir dissolvant uniquement loin de l'équilibre ( $\Omega < 0.15$ ), alors que la présence de  $CO_2$  dans l'eau permet de tamponner cette chute rapide de la cinétique de dissolution.

- La majorité des expériences a montré une baisse de la vitesse globale de dissolution à l'échelle de l'échantillon au cours du temps. Même s'ils conduisent tous à une baisse du flux de calcium dissous, les phénomènes impliqués dans cette **évolution temporelle du transport réactif** sont très variés.

On distingue tout d'abord la **localisation de l'écoulement** dans la fracture, qui peut être conceptualisée par une baisse de la **surface effective**, plus faible que la surface réactive initiale. Cette réorganisation est liée aux rétroactions entre la réaction chimique et l'écoulement (échantillons PIM4FA, PIM5FA, PIM6FA, CALH2FA, CALH4FA). Ensuite, la **baisse de la vitesse moyenne de fluide** en réponse à l'augmentation de l'**ouverture de la fracture** dans l'échantillon OCA2FB est suspectée d'influer sur le terme advectif de l'équation de transport. La présence de **micro-fractures** secondaires, de **particules** et **d'esquilles** de roche influence localement le taux d'ouverture de la fracture quand elles se **déplacent** (échantillons OCA1FB, CAL2FB). Enfin, on note la **baisse de la vitesse de fluide à l'interface eau-roche** et l'introduction de **termes diffusifs** dans l'équation du transport, liées à la formation d'une **couche microporeuse** (échantillon MAR1FF). Le développement d'une **rugosité de surface** dans les premières heures d'expérience, liée à la dissolution préférentielle des grains de calcite par rapport aux minéraux silicatés, entraîne certainement une baisse du terme advectif de l'équation de transport à proximité de l'interface fluide-calcite. Ensuite la présence et le développement d'une **couche altérée microporeuse** introduit un terme diffusif supplémentaire dans l'équation du transport. Comme le coefficient de diffusion effective  $D_e$  dans cette couche d'altération est plus faible que le coefficient de diffusion en milieu aqueux  $D_0$ , le flux de calcium baisse progressivement, au fur et à mesure que cette couche se développe. Alors que Thompson et Brown [1991] ont montré que le transport non réactif de solutés était plus affecté par l'anisotropie des ouvertures (c'est-à-dire de la chenalisation des écoulements) que par l'augmentation de la rugosité de surface, il est plus difficile de prévoir les effets de ces deux phénomènes sur le transport réactif dans la fracture. L'augmentation de rugosité liée à la dissolution hétérogène des différents minéraux de la roche induit localement des perturbations du champ d'écoulement, alors que les perturbations liées à la chenalisation s'observent plutôt à l'échelle globale de l'échantillon. Cependant dans les différents cas, on observe une baisse du flux de calcium en sortie, ce qui montre que ces deux phénomènes ont un effet négatif sur le transport réactif.

- Les facteurs qui influencent l'**évolution temporelle de la perméabilité** sont au nombre de trois.

On distingue tout d'abord la **présence de minéraux accessoires**. Lorsque ces minéraux persistent dans la fracture, la perméabilité stagne ou augmente par à coups (échantillons OCA1FB, OCA2FB, MAR1FN, ARG1FB). Le **décolmatage** de la roche peut conduire à une augmentation brutale de la perméabilité (échantillon ENT1P), alors que le **colmatage** par des argiles provoque l'effet inverse (échantillon MAR1FN). Enfin, la **localisation des écoulements** et notamment le développement de chenaux peut conduire à l'augmentation rapide de la perméabilité en comparaison de l'ouverture mécanique (échantillons PIM, CALH2FA et CALH4FA). La configuration de la fracture s'approche d'un système en parallèle, où la transmissivité tend alors vers la moyenne arithmétique des transmissivités locales. A l'inverse, lorsque la dissolution se fait de façon préférentielle uniquement à l'entrée de l'échantillon, il n'y a pas d'augmentation de perméabilité. La configuration de la fracture s'approche d'un système en série, où la transmissivité tend alors vers la moyenne harmonique des transmissivités.

- La **chenalisation de l'écoulement** dépend enfin de cinq facteurs.

Ce sont principalement la géométrie initiale de la fracture et la présence d'**hétérogénéités structurales** qui vont favoriser ou non la localisation de l'écoulement au cours du temps. La valeur des **nombre de Damköhler et de Péclet** influence également le développement de chemins préférentiels d'écoulement. Alors qu'aux plus fortes valeurs de  $Da$  la localisation est bien marquée (échantillon PIM5FA), aux plus faibles valeurs de  $Da$  la dissolution apparaît plus homogène même si la localisation commence à s'observer. Dans les échantillons CALH, la forme des motifs de dissolution dépend également de la valeur du couple  $Pe-Da$ , et on a observé le passage d'une dissolution de type « *wormhole* conique », à « *wormhole* dominant » et « *wormhole* ramifié » pour des valeurs de  $Pe$  croissantes et de  $Da$  décroissantes, comme l'a observé Golfier [2001] en milieu poreux. Ensuite, la **nature chimique du fluide** percolant semble aussi jouer un rôle, puisque les *wormholes* n'ont été observés que dans les expériences avec l'acide chlorhydrique. Une possible **rétroaction positive** de la chimie sur le transport, liée à la réorganisation des écoulements, peut conduire à l'augmentation de la vitesse de croissance du chenal principal grâce à la localisation d'un fluide plus acide et sous saturé (qui a donc une cinétique de réaction plus élevée) dans une partie restreinte de l'échantillon. Enfin, l'échelle (taille de l'échantillon) à laquelle se déroule l'expérience est aussi un facteur important.

## MODÉLISATION DU TRANSPORT RÉACTIF DANS LES FRACTURES

Malgré l'absence d'un outil de modélisation des phénomènes couplés chimie-transport à l'échelle microscopique, le code HYTEC (École des Mines), qui utilise une approche par milieu continu équivalent a été utilisé afin d'évaluer les rétroactions possible entre la chimie et l'écoulement. Bien que l'approche à l'échelle de Darcy ne soit pas adaptée pour décrire la formation rapide des systèmes chenalisés dans nos échantillons, elle a néanmoins permis de mettre en évidence le rôle de la valeur des nombres de Damköhler et de Péclet sur l'évolution des motifs de dissolution, ainsi qu'une possible rétroaction positive (transitoire) liée au développement des *wormholes*.

Par ailleurs, la possibilité d'introduire dans cet outil des dépendances entre la variation de porosité d'une part, et les variations de perméabilité et du coefficient de diffusion effectif d'autre part, a permis de reproduire l'impact de la formation d'une couche microporeuse sur le transport lors des les interactions eau-roche dans une fracture argilo-marneuse.

## PERSPECTIVES

Les perspectives à ce travail sont de trouver ou de développer des modèles afin de compléter l'étude du transport réactif à l'échelle microscopique, en incluant le déplacement des interfaces eau-roche. Cette étape permettrait de mieux comprendre le couplage précis, à l'interface eau-roche, entre les réactions chimiques et le transport des éléments en solution. Par ailleurs, l'application de cette étude au stockage géologique du  $CO_2$  nécessite d'acquérir des données physico-chimiques aux températures et pressions de réservoirs, et ce en présence des différentes phases aqueuses, gazeuses et minérales.





## LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Organigramme présentant les différents paramètres influençant les écoulements au sein d'une fracture unique, modifié d'après Hakami et Larson [1996].	4
Figure I.2. Démarche générale de l'étude	6
Figure II.1. Résumé du contenu du Chapitre II.	12
Figure II.2. Schéma conceptuel permettant de coupler des mesures hydrauliques et chimiques (globales) à des mesures de la géométrie (locales et globales).	13
Figure II.3. Vue en coupe d'une fracture artificielle plane.	15
Figure II.4. Schéma du dispositif expérimental de type « plug-flow ».	16
Figure II.5. Exemple de diffractogramme des rayons X d'une dolomie montrant des différents pics caractéristiques de la dolomite (triangles). Des traces de quartz sont également décelées. A noter que les pics théoriques de la dolomite sont légèrement décalés par rapport aux pics expérimentaux, indiquant ici un excès de calcium dans sa structure (Reeder et Sheppard [1984]).	16
Figure II.6. Exemple d'observation MEB en mode BSE, permettant d'identifier la nature et la morphologie de différentes phases minérales (échantillon OCA2FB).	17
Figure II.7. Exemple d'observation d'une topographie de surface au MEB en mode SE, montrant des puits de corrosion formés au niveau des épontes d'une fracture (échantillon ARG1FB).	18
Figure III.1. Résumé du contenu du Chapitre III.	24
Figure III.2. Vue des installations du synchrotron et schéma d'implantation des différentes lignes, disposées tangentiellement à l'anneau ; d'après le site internet <a href="http://www.esrf.fr">www.esrf.fr</a> et brochure ESRF.	29
Figure III.3. Représentation schématique du fonctionnement des appareils magnétiques wiggler et onduleur, et spectres d'énergie résultants. D'après brochure de l'ESRF, in Thibaut [2001].	30
Figure III.4. Atténuations partielles et atténuation totale du rayonnement X pour la calcite, en fonction de l'énergie du photon incident. Dans la gamme d'énergies utilisée en XCMT, l'effet photoélectrique est dominant. Les résultats sont obtenus avec le logiciel XCOM (Berger et al. [1998]).	31
Figure III.5. Principe d'acquisition d'une image (ici l'objet est représenté en coupe) et définition d'une projection.	32
Figure III.6. Schéma du dispositif expérimental et photographie de l'appareillage.	33
Figure III.7. Exemple (a) de projection radiographique d'un échantillon poreux et (b) du faisceau incident sans l'échantillon (blanc).	34
Figure III.8. Exemple de sinogramme correspondant à la coupe $z_i$ dans un échantillon fracturé (N.B. les niveaux de gris sont inversés afin d'accroître la lisibilité de l'image).	34
Figure III.9. Théorème de la tranche de Fourier : relation entre l'objet, la transformée de Radon et l'espace de Fourier.	35
Figure III.10. Exemple d'objets poreux reconstruits en 3D (l'arête du cube mesure 2 mm). Les voxels rouge orange représentent la porosité alors que plus jaunes représentent la matrice rocheuse.	35
Figure III.11. (a) Exemple de deux histogrammes bruts, après reconstruction, d'un même objet à deux stades expérimentaux $t_i$ et $t_{i+1}$ (N.B. : les deux histogrammes ont la même aire) ; (b) histogrammes normalisés correspondants (l'histogramme 1 (courbe noire) est normalisé par rapport à l'histogramme 2 (courbe grise)) ; (c) histogramme après conversion de l'image en 256 niveaux de gris. La différence entre les deux histogrammes est alors le reflet des modifications structurales intervenues sur l'échantillon au cours de l'expérience.	36

- Figure III.12. Exemple d'artefact en étoile résultant de la présence de pyrite dans un grès de Fontainebleau (image D. Bernard, ICMCB). \_\_\_\_\_ 37
- Figure III.13. Schéma d'application d'un filtre médian 2D conditionnel sur les radiographies. \_\_\_\_ 38
- Figure III.14. (a) Mise en évidence des points chauds sur une radiographie. (b) Mise en évidence du déplacement des défauts de la multicouche (soustraction de deux images de référence prises à 100 radiographies d'intervalle). \_\_\_\_\_ 39
- Figure III.15. Correction des ring artefacts par application d'une moyenne glissante verticale sur le sinogramme ; (a) moyenne verticale des pixels d'un sinogramme (en noir) et moyenne verticale glissante (en rouge) ; (b) différence entre les deux courbes montrant la localisation du ring artefact. Dans le cas présent, une valeur seuil de  $\pm 0,02$  permet de corriger l'artefact sans affecter le reste du signal. \_\_\_\_\_ 39
- Figure III.16. (a) Comparaison entre une image reconstruite non corrigée, et (b) la même image corrigée des ring artefacts et des points chauds (échantillon de calcaire fritté poreux). (c) Différence des deux images (a) et (b), montrant le filtrage des rayures et des artefacts concentriques. \_\_\_\_\_ 40
- Figure III.17. Exemples de procédure de segmentation. (a) Histogramme après application d'un filtre médian, montrant la présence d'une phase de recouvrement entre la matrice et les vides (les deux phases sont mal séparées). (b) Segmentation de type seuillage simple. (c) Segmentation de type croissance de zone. \_\_\_\_\_ 41
- Figure III.18. Procédure de segmentation d'une image. (a) Image de départ en 256 niveaux de gris, (b) image après application d'un filtre médian et (c) image binaire après segmentation ;(d) histogramme de l'image de départ, (e) histogramme de l'image après application d'un filtre médian et (f) histogramme de l'image après segmentation. On voit l'effet du filtre médian sur la séparation des deux phases de l'histogramme (vides et matrice). \_\_\_\_\_ 42
- Figure III.19. Principe de la méthode d'interpolation linéaire (ici présentée en 2D, soit bilinéaire), valable quand la composante en rotation de la transformation géométrique est faible. \_\_\_\_\_ 43
- Figure III.20. Effets de l'interpolation tri-linéaire sur la qualité des images interpolées (échantillon de fritté de billes de verre de l'ICMCB). (a) Image de départ. (b) Image ayant subi deux transformations dans l'espace : une transformation quelconque (3 rotations plus 3 translations) et la transformation inverse (pour revenir dans son repère d'origine). (c) Différence entre les deux images (à noter que les différences sur les bords sont dues au fait qu'il n'existe pas d'information en ces points lors de la transformation). \_\_\_\_\_ 43
- Figure III.21. Soustraction d'image montrant la quantité de matière dissoute au cours d'une étape de percolation. (a) Image initiale avant expérience (échantillon OCA2FB). (b) Image après percolation remise dans le même référentiel. (c) Différence entre les deux images montrant que la dissolution est plus prononcée au niveau de la zone initialement micro-fracturée. \_\_\_\_\_ 44
- Figure III.22. Représentation schématique de la procédure de percolation (noir : réseau connecté ; gris : réseau non connecté). (a) et (b) Identification du réseau percolant, (c) et (d) croissance du réseau percolant et labellisation des pixels non connectés. \_\_\_\_\_ 45
- Figure III.23. (a) Section transversale d'un échantillon fracturé d'ouverture variable ; (b) représentation du coefficient d'atténuation suivant un profil perpendiculaire à la fracture ; (c) extraction de l'ouverture moyenne à partir de différentes méthodes : largeur de pic, intégrale du pic (missing attenuation method) et largeur de pic à mi-hauteur. \_\_\_\_\_ 45
- Figure III.24. Présence de recouvrements de surface au sein d'un échantillon dissous de façon hétérogène (échantillon OCA2FB) et schématisation des différents espaces fluides. \_\_\_\_\_ 46
- Figure III.25. Schéma synthétisant le principe d'extraction des surfaces présentant des recouvrements. A noter sur le schéma, en ① : cas où l'espace fluide conservé est le plus long des espaces ; en ② cas où tous les espaces fluides ont la même longueur, à ce moment seul le dernier est conservé ; en ③ cas d'ouverture nulle, la surface est alors placée à mi-hauteur des surfaces au point précédent (y-1). Les

flèches en gris clair représentent l'espace fluide ; les pointillés marquent la position de la surface $S^+$ , les tirets celle de la surface $S^-$ .	47
Figure III.26. Exemple d'un extrait ( $\sim 150 \times 150$ pixels) de la topographie d'une éponte à partir d'une image en microtomographie à rayons X.	47
Figure IV.1. Résumé des approches et des paramètres décrits dans ce chapitre.	54
Figure IV.2. Définition de l'ouverture (ici, pour un profil 1D perpendiculaire à l'écoulement). Les paramètres descriptifs de la fracture sont l'ouverture locale $a$ et l'altitude des surfaces $h^+$ et $h^-$ .	56
Figure IV.3. Exemple de distribution présentant (a) une asymétrie positive ou négative, et (b) un aplatissement positif ou négatif en comparaison d'une distribution normale.	57
Figure IV.4. (a) Cartographie d'ouverture d'une fracture (échantillon ARG1FB, état initial), (b) identification des zones de contact entre les deux épontes. Dans cet exemple les points de contact représentent 0,99% de la surface équivalente de la fracture.	58
Figure IV.5. Exemple de fractures ayant la même distribution des ouvertures mais une corrélation spatiale des ouvertures différente : (a) corrélation élevée ; (b) corrélation faible.	59
Figure IV.6. (a) Variogramme non borné et (b) variogramme borné ; ce dernier est caractérisé par un palier (sill) et une portée (range).	60
Figure IV.7. Formes typiques du comportement des variogrammes au voisinage de l'origine : (a) parabolique, (b) linéaire, (c) discontinu et (d) bruit blanc.	60
Figure IV.8. Allure de la fonction d'autocorrélation pour différents processus : bruit blanc, surface ondulée (forte anisotropie) et surface fractale.	61
Figure IV.9. Exemple (a) de surfaces parfaitement corrélées (l'ouverture est constante en tout point), et (b) de surfaces décorréliées.	62
Figure IV.10. Exemple d'objet fractal auto-similaire ; le coefficient multiplicatif ( $\alpha$ ) est identique dans le sens horizontal et vertical.	63
Figure IV.11. Exemple d'un profil de surface ayant des propriétés d'objet fractal auto-affine ; le coefficient multiplicatif horizontal ( $\alpha$ ) est différent de celui vertical ( $\alpha^H$ ).	64
Figure IV.12. (a) Allure de profils topographiques ayant différentes valeurs de l'exposant de Hurst ( $H = 0,1, 0,5$ et $0,9$ ) et (b) allure de profils générés avec la même valeur de l'exposant de Hurst ( $H=0,5$ ), mais avec des valeurs d'écart-type de hauteurs différentes ( $\sigma_s = 1, 5$ et $10$ ). Les profils ont été générés à l'aide du logiciel Synfrac <sup>®</sup> (Glover et al. [1998b]).	65
Figure IV.13. Spectre puissance moyenné pour différents profils d'une surface de fracture ayant des propriétés auto-affines.	67
Figure IV.14. Modèles de corrélation des surfaces auto-affines d'une fracture. (a) Modèle de Brown [1995], (b) et (c) Modèles de Glover et AUPG, d'après notice Synfrac [2001].	69
Figure IV.15. Histogrammes de l'ouverture de la fracture aux différentes étapes de percolation. (a) Échantillon S1 et (b) échantillon S2.	71
Figure IV.16. Variogrammes de l'ouverture aux différentes étapes de percolation. (a) Échantillon S1 et (b) échantillon S2.	71
Figure IV.17. Histogramme de distribution (haut) et distribution suivant l'axe d'écoulement (bas) de la valeur de l'exposant de Hurst pour chaque profil de surface de l'échantillon S2, (a) initialement et (b) après expérience. Une des deux surfaces considérée ( $512 \times 512$ pixels) est présentée en niveaux de gris.	72
Figure IV.18. Observation MEB en mode BSE d'une coupe de la fracture réalisée à la fin de l'expérience sur (a) l'échantillon S1, et (b) l'échantillon S2. On remarque pour S2 la présence de dolomite et d'argiles résiduelles dans la fracture, à l'origine de l'hétérogénéité de la topographie de surface.	72

Figure IV.19. (a) Observation MEB en mode SE de la topologie de surface de l'échantillon S2 à la fin de l'expérience, et (b) détail. On remarque à la surface la présence de puits de corrosion, liés à la dissolution des grains de calcite alors que les éléments les moins solubles restent en relief.	73
Figure V.1. Résumé du contenu du Chapitre V.	78
Figure V.2. Fracture lisse et parallèle d'ouverture a sur laquelle est appliqué un gradient de pression uniforme suivant la direction z. Il en résulte un profil parabolique de vitesse donné par l'équation (V.5).	80
Figure V.3. Représentation schématique d'une fracture de type (a) ouvertures en série et (b) ouvertures en parallèle.	82
Figure V.4. Résultats d'ouverture hydraulique normalisée, obtenus par Patir et Cheng [1978] et Brown [1987] en fonction de la rugosité relative, d'après Zimmerman et Bodvarsson [1996]. Il est à noter que les définitions de $a_m$ et $\sigma_a$ utilisées par Brown [1987] ne sont pas tout à fait les mêmes que celles adoptées dans notre travail.	83
Figure V.5. Mesures expérimentales de la perméabilité de fractures en fonction de l'ouverture, d'après Durham et Bonner [1994].	85
Figure V.6. Organigramme de résolution séquentielle utilisée par le solveur de Fluent® (d'après documentation).	85
Figure V.7. Procédure de maillage d'une fracture pour le solveur Fluent® à partir de surfaces obtenues en XCMT. (a) Exemple de topographie de surface initiale obtenue en XCMT ( $\Delta y = \Delta z = 4,91 \mu\text{m}$ ) ; (b) topographie de surface échantillonnée par un facteur 12 ( $\Delta y = \Delta z = 58,9 \mu\text{m}$ ) ; (c) fracture maillée.	86
Figure VI.1. Résumé du contenu du Chapitre VI.	94
Figure VI.2. Schéma des étapes élémentaires observées à interface solide-solution aqueuse lors de la dissolution d'un solide.	99
Figure VI.3. Évolution des concentrations en fonction de la distance à l'interface lors du contrôle de la dissolution d'un solide (a) par le transport diffusif, (b) contrôle mixte, ou (c) contrôle par la réaction de surface, modifié d'après Madé [1991]. N.B. : dans le cas (a), la concentration à la surface $C_{(i)_{surf}}$ peut être, mais n'est pas forcément égale à la concentration dans le minéral $C_{(i)_m}$ (c'est-à-dire la concentration à l'équilibre).	100
Figure VI.4. Effet de l'agitation sur l'épaisseur de la couche diffuse et la concentration de l'espèce i en solution. (a) solution stagnante (diffusion pure) ; (b) agitation modérée ; (c) agitation élevée de telle manière que $k_r = k_c$ .	100
Figure VI.5. Vitesse de dissolution de la calcite en fonction du pH et de la $P_{CO_2}$ , pour des solutions agitées (1800-2300 tr.mn <sup>-1</sup> ), à 25°C, d'après Plummer et al. [1978].	102
Figure VI.6. Résumé des différents régimes cinétiques pour le contrôle de la dissolution de la calcite en fonction de la température et du pH, d'après Sjöberg et Rickard [1984].	103
Figure VI.7. Observations MEB de la surface d'un monocristal de calcite (sparite) en comparaison d'une calcite finement cristallisée (microsparite) et d'une calcite microcristalline (micrite) ; calcaire oobiosparitique, cliché B. Vincent (IFP).	105
Figure VI.8. Image en AFM de la formation d'un puits de dissolution sur la surface $[10\bar{1}4]$ de la calcite (d'après Shiraki et al. [2000]) et schématisation de sa croissance suivant la direction (tiré de Morse et Arvidson [2002]).	105
Figure VI.9. Présentation des différents sites activés à la surface de la calcite où s'effectue une dissolution préférentielle, tiré de Morse et Arvidson [2002].	106

- Figure VI.10. Contribution au taux de dissolution des différents sites à la surface des minéraux. Horizontalement est présentée l'importance relative du phénomène et verticalement la contribution du phénomène à la dissolution globale, d'après Schott et al. [1989]. \_\_\_\_\_ 106
- Figure VI.11. Influence de l'indice de saturation d'un minéral sur la loi de vitesse de dissolution :  $r \propto (1 - \Omega)^n$ . \_\_\_\_\_ 107
- Figure VI.12. (a) Comparaison des cinétiques de dissolution pour la calcite, entre expériences sur poudres et microscopie AFM sur des surfaces, synthèse de Morse et Arvidson [2002]. Carrés noirs : vitesse obtenue à partir de mesures en AFM (Shiraki et al. [2000]), triangles noirs : résultats en réacteur (Shiraki et al. [2000]) ; carré blanc : résultat d'expérience de disque tournant (MacInnis et Brantley [1992]) ; cercles blancs et ligne pleine : expérience de Sjöberg [1976] ; pointillés : modèle de Chou et al. [1989] ; tirets : modèle de Plummer et al. [1978]. (b) Comparaison des cinétiques de dissolution pour la dolomite d'après Morse et Arvidson [2002]. Cercles blancs : expérience de mesure par perte de masse de Busenberg et Plummer [1982] ; carrés blancs : expérience de disque tournant (Gautelier et al, [1999]) ; courbe noire : modèle expérimental de Chou et al. [1989] ; cercle noir : interférométrie (Lüttge et al. [2003]). \_\_\_\_\_ 109
- Figure VI.13. Organigramme des actions implémentées dans HYTEC à chaque pas de temps, d'après van der Lee et al. [2003]. \_\_\_\_\_ 113
- Figure VII.1. Conduite karstique pseudo-cylindrique résultant de la localisation de l'écoulement dans une fracture. \_\_\_\_\_ 118
- Figure VII.2. (a) Évolution de la structure porale d'une carotte calcaire (moulage) en fonction du nombre de Damköhler. (b) Évolution de l'arborescence au sein d'une carotte calcaire avec la baisse du nombre de Damköhler, d'après Hoefner et Fogler [1988]. \_\_\_\_\_ 119
- Figure VII.3. Champs simulés de porosité, représentatifs des différents motifs de dissolution en fonction des valeurs de  $Da$  décroissantes et de  $Pe$  croissantes (de gauche à droite) ; (a) dissolution faciale, (b) wormhole conique, (c) wormhole dominant, (d) wormhole ramifié, (e) dissolution uniforme (d'après Golfier et al. [2002]). \_\_\_\_\_ 119
- Figure VII.4. Diagramme regroupant les différents motifs de dissolution, en fonction des valeurs de Péclet et de Damköhler (d'après Golfier et al. [2002]). \_\_\_\_\_ 120
- Figure VII.5. Représentation graphique 3D du champ d'ouverture dans les différentes fractures avant expérience. \_\_\_\_\_ 122
- Figure VII.6. Cartographie de l'ouverture à la fin de l'expérience. (a) Échantillon PIM5FA (A noter la présence d'un artefact d'imagerie créant une ligne verticale au centre de l'échantillon), (b) échantillon PIM4FA et (c) échantillon PIM6FA. \_\_\_\_\_ 123
- Figure VII.7. Représentation de l'ouverture moyennée, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, échantillon PIM5FA. \_\_\_\_\_ 124
- Figure VII.8. Représentation de l'ouverture moyennée, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, échantillon PIM6FA. \_\_\_\_\_ 124
- Figure VII.9. Représentation de l'ouverture moyennée (a) sur la largeur de la fracture et (b) sur la longueur de la fracture, échantillon PIM4FA. \_\_\_\_\_ 124
- Figure VII.10. Allure du champ de vitesse moyen dans les échantillons, respectivement avant et après expérience. (a) et (b) Échantillon PIM5FA, (c) et (d) échantillon PIM4FA, et (e) et (f) échantillon PIM6FA. \_\_\_\_\_ 126
- Figure VII.11. Allure de l'écoulement comparé à l'ouverture de la fracture, respectivement avant et après expérience. (a) et (b) Échantillon PIM5FA, (c) et (d) échantillon PIM4FA, et (e) et (f) échantillon PIM6FA. \_\_\_\_\_ 127
- Figure VII.12. Rapport des vitesses d'écoulement (norme) entre le début et la fin de l'expérience, (a) échantillon PIM5FA, (b) PIM6FA et (c) PIM4FA (N.B : les valeurs extrêmes sur les bords de l'échantillon sont dues à la colle, où en réalité il n'y a pas d'écoulement) \_\_\_\_\_ 128

Figure VII.13. (a) Flux de calcium en fonction du débit d'écoulement pour l'échantillon PIM6FA'. (b) Évolution du flux de calcium dissous en fonction du temps, pour les échantillons PIM4FA, PIM5FA, et PIM6FA. _____	129
Figure VII.14. Cartographie d'ouverture de l'échantillon PIM5FA (a) au temps $t_0 = 0$ et (b) au temps $t_1 = 95h$ . _____	131
Figure VII.15. Cartographie de la constante cinétique apparente de réaction chimique $k_r'$ et du pH extrapolé dans l'échantillon PIM5FA. _____	131
Figure VII.16. (a) Maillage de l'éponte plane de la fracture. (b) Distribution initiale des perméabilités. _____	133
Figure VII.17. Évolution de la concentration en calcite dans le système, (a) $t = 1$ h, (b) $t = 50$ h, et (c) $t = 100$ h. _____	135
Figure VII.18. Évolution de la vitesse d'écoulement (vitesse de pore) dans la fracture, (a) $t = 1$ h, (b) $t = 50$ h et (c) $t = 100$ h. _____	135
Figure VII.19. Évolution de la concentration en calcium dans la fracture, (a) $t = 1$ h, (b) $t = 50$ h, et (c) $t = 100$ h. _____	136
Figure VII.20. Évolution du pH dans la fracture, (a) $t = 1$ h, (b) $t = 50$ h, et (c) $t = 100$ h. _____	137
Figure VII.21. Cartographie de la concentration en calcium dans la fracture à la fin de la simulation, (a) simulation U1, (b) simulation U2 et (c) simulation U3. _____	138
Figure VII.22. Cartographie de perméabilité (échelle logarithmique) dans la fracture à la fin de la simulation, (a) échantillon 1, (b) échantillon 2 et (c) échantillon 3. _____	138
Figure VII.23. Représentation du contenu moyenné en calcite à $t = 100$ h dans la fracture, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, pour la simulation U1 ( $U = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ ). _____	139
Figure VII.24. Représentation du contenu moyenné en calcite à $t = 100$ h dans la fracture, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, pour la simulation U2 ( $U = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ). _____	139
Figure VII.25. Représentation du contenu moyenné en calcite à $t = 100$ h dans la fracture, (a) sur la largeur de la fracture, et (b) sur la longueur de la fracture, pour la simulation U3 ( $U = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ). _____	140
Figure VII.26. Profil transversal en calcite dans la fracture ( $z = 0,01$ ) pour les différentes vitesses, lorsque $[\text{Calcite}] \sim 0,22 \text{ M}$ dans la zone 1, (a) simulation U1 ( $t = 100$ h), simulation U2 ( $t = 86$ h) et (c) simulation U3 ( $t = 82$ h). _____	140
Figure VII.27. Cartographie d'ouverture ( $\mu\text{m}$ ) pour l'échantillon (a) CALH1FA (3 scans), (b) CALH4FA (4 scans) et (c) CALH2FA (4 scans). Les bordures en bleu représentent la zone non affectée par la dissolution (colle) ; on notera que les échantillons ne sont pas des cylindres parfaits, les faces supérieure et inférieure des échantillons ayant été sciées légèrement de biais, à cause d'un défaut d'axe de la scie. Les coordonnées en mm sont indiquées sur la figure. _____	143
Figure VII.28. Coupe transversale (z1-s686) dans l'échantillon CALH1FA montrant la présence d'une phase argileuse résiduelle dans la zone de fracture. _____	145
Figure VII.29. Observation au microscope à balayage électronique d'une éponte de l'échantillon CALH1FA après expérience ; (a) partie supérieure de la fracture (en mode BSE) ; (b) partie inférieure de la fracture (en mode SE). _____	145
Figure VII.30. Coupe transversale (z1-s196) dans l'échantillon CALH1FA en microtomographie à rayons X, montrant le développement de chemins d'écoulement préférentiel lié à la présence d'argiles dans la fracture. _____	146
Figure VII.31. Coupe transversale (z4-s345) dans l'échantillon CALH2FA en microtomographie à rayons X, montrant l'influence des passées argileuses sur la croissance de chenaux d'écoulement préférentiel. _____	146

Figure VII.32. Variation (a) de la perméabilité et (b) de l'ouverture hydraulique $a_h$ en fonction du temps pour les échantillons CALH1FA, CALH4FA et CALH2FA.	146
Figure VII.33. Ouverture moyenne suivant l'axe d'écoulement pour l'échantillon CALH1FA ; à noter que les valeurs sont interpolées pour les valeurs de $z$ comprises entre 7 et 12 mm environ, car il n'existe pas de mesure à cet endroit de l'échantillon.	147
Figure VII.34. Ouverture moyenne reportée suivant l'axe d'écoulement pour l'échantillon CALH4FA.	148
Figure VII.35. Ouverture moyenne reportée suivant l'axe d'écoulement pour l'échantillon CALH2FA.	148
Figure VII.36. (a) Concentration en calcium dissous en fonction du pH pour la réaction de dissolution de la calcite par une eau contenant 0,01M NaCl équilibrée à la $P_{CO_2}=1$ bar, en système ouvert ou fermé avec le $CO_2$ gaz (d'après CHESS). (b) Concentration en calcium dissous en fonction du pH pour la réaction de dissolution de la calcite par HCl, pour une eau contenant 0,01M NaCl équilibrée initialement avec le $CO_2$ atmosphérique, en système ouvert ou fermé avec l'atmosphère (d'après CHESS).	150
Figure VII.37. Cinétique de dissolution de la calcite en fonction du pH, loin de l'équilibre, pour une eau avec acide seul (équilibré à la $P_{CO_2}$ atmosphérique) ou équilibrée avec du $CO_2$ à la pression partielle de 1 bar.	151
Figure VII.38. Relation entre quantité de calcium dissous et valeur de la constante cinétique de dissolution pour la calcite (calculée à partir des constantes de Plummer et al, [1978]).	151
Figure VII.39. (a) Mesure du flux de calcium au cours du temps pour chacun des échantillons. (b) Comparaison des valeurs [Ca]-pH avec les courbes théoriques pour un système ouvert et fermé avec l'atmosphère	152
Figure VII.40. Résumé des couplages chimiques suite à la localisation de l'écoulement dans une fracture.	153
Figure VII.41. (a) Répartition initiale de la concentration en calcite et (b) du champ de porosité et de perméabilité.	154
Figure VII.42. Champ de vitesse dans la fracture, (a) initialement et (b) après 40 h de simulation.	154
Figure VII.43. Implication de l'augmentation de la dispersion numérique sur le maillage du système (si l'on veut conserver une taille identique du domaine).	155
Figure VII.44. Champ de perméabilité initial pour (a) la simulation K1 ( $\bar{K}=2,27 \cdot 10^{-2}$ ; $\sigma_K = 1,34 \cdot 10^{-2}$ ), (b) simulation K2 ( $\bar{K}=1,96 \cdot 10^{-2}$ ; $\sigma_K = 1,50 \cdot 10^{-2}$ ) et (c) simulation K3 ( $\bar{K}=2,48 \cdot 10^{-3}$ ; $\sigma_K = 6,03 \cdot 10^{-3}$ ).	156
Figure VII.45. Répartition de la calcite dans le système après 20 h de simulation : (a) simulation K1, (b) simulation K2 e, (c) simulation K3.	157
Figure VII.46. Évolution de la vitesse de Darcy dans le système, initialement : (a) simulation K1, (b) simulation K2, (c) simulation K3, et après 20 h de simulation : (d) simulation K1, (e) simulation K2 et (f) simulation K3.	157
Figure VIII.1. Allure de la courbe de décroissance du flux de calcium comparée à l'allure de décroissance d'une fonction exponentielle.	166
Figure VIII.2. Problématique liée au maillage d'une fracture. (a) La fracture (vides) et la matrice sont maillées séparément : à ce moment, la réaction chimique de dissolution est quasi nulle car il n'y a pas de minéral dans la maille vide et presque pas d'eau dans la maille matrice (donc très peu d'éléments mis en solution). (b) La matrice et la fracture sont regroupées dans une même maille : dans ce cas, il y a assez d'eau et de roche pour que la réaction chimique se déroule.	168
Figure VIII.3. Schéma conceptuel des principaux phénomènes régissant le transport des éléments dans la fracture, (a) initialement et (b) à partir du moment où la couche microporeuse se développe.	168



Figure VIII.4. Coupe transversale dans l'échantillon MARIFF en microscopie optique (lumière polarisée), mettant en évidence la matrice argilo-carbonatée, la fracture, la couche microporeuse et la frange de diffusion de part et d'autre de la fracture. _____	169
Figure VIII.5. Hypothèses sur la constitution de la frange de diffusion observée en microscopie optique, imagée par le déplacement d'un traceur inerte. (a) La limite correspond au maximum de diffusion du traceur ; (b) la limite correspond à une énergie mécanique limite en deçà de laquelle il n'y a plus de déplacement des particules. Dans ce cas la concentration de traceur à la limite n'est pas nulle ( $T_{lim} \neq 0$ ). _____	169
Figure VIII.6. Maillage du système demi-fracture et matrice marneuse. _____	170
Figure VIII.7. (a) Variation du coefficient de diffusion de pore en fonction de la porosité de la matrice, en fonction de la loi d'Archie s.s. et de la loi adaptée pour notre échantillon marneux ( $\phi_{max} = 0,75$ ) ou bien un pour échantillon calcaire ( $\phi_{max} = 0,99$ ). (b) Variation de perméabilité en fonction de la porosité, suivant la relation liant ces deux paramètres : lois de perméabilité théoriques $K = K_0 \times (\phi^3 / (1 - \phi)^2) / (\phi_0^3 / (1 - \phi_0)^2)$ et $K = K_0 \times (\phi / \phi_0)^{47.18}$ , et lois adaptées à l'étude de l'échantillon marneux ou d'un échantillon calcaire. _____	172
Figure VIII.8. Évolution de la concentration en calcium dans le système, avant l'expérience et après 50 et 100 h. _____	173
Figure VIII.9. Évolution des profils de concentration en calcium et en traceur dans le système au cours du temps (perpendiculairement à la fracture). _____	173
Figure VIII.10. Évolution expérimentale et simulée (a) du flux et (b) de la concentration en calcium, en sortie de l'échantillon (demi-fracture). A noter que les valeurs expérimentales ont été corrigées du débit, qui est assimilé à $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ dans toute l'expérience. _____	175
Figure VIII.11. Évolution (a) du flux et (b) de la concentration de calcium expérimental et simulé en sortie de l'échantillon pour un maillage affiné ( $\Delta x = 1 \mu\text{m}$ ). _____	175
Figure VIII.12. Concentration en calcite, en relation avec l'ouverture de la fracture, avant et après 50 et 100 h d'expérience. _____	175
Figure VIII.13. Évolution en fonction de la vitesse d'écoulement dans la fracture (a) du flux et (b) de la concentration en calcium au cours du temps. _____	176
Figure VIII.14. Comparaison du profil de calcite dans le système à $t = 50 \text{ h}$ , suivant la vitesse d'écoulement dans la fracture. _____	177
Figure VIII.15. Évolution du flux de calcium en sortie dans un échantillon composé à 100 % par de la calcite, en fonction de la loi liant la porosité à la perméabilité (N.B. les valeurs ont été moyennées pour lisser les oscillations du flux). _____	178
Figure VIII.16. Photo en lame mince d'une section transversale de l'échantillon OCA2FB aux abords de la fracture à la fin de l'expérience. On remarque les grains sparitiques qui apparaissent en relief de la surface de fracture. _____	180
Figure VIII.17. Schéma montrant l'évolution de la surface dans une roche composée de deux phases cristallines ayant des cinétiques de dissolution différentes. Ici, les hétérogénéités de dissolution à la surface de la roche se compensent au cours du temps parce que les cristaux de sparite sont répartis de façon homogène dans l'espace. _____	180
Figure IX.1. Observation MEB sur lame mince (mode BSE) et sur cassure (mode SE) des différents constituants de la roche (clichés B. Vincent, IFP). _____	187
Figure IX.2. Observation XCMT du déplacement de particules (en vert : disparition, en bleu : apparition) dans un pore pendant le premier stade de percolation réactive (image D. Bernard, ICMCB). _____	188

Figure IX.3. (a) Cliché MEB sur une coupe avant expérience et, (b) cliché au sein de la roche après expérience montrant le lissage exercé par la dissolution de la surface des pores qui étaient initialement rugueux et anguleux (dus à la croissance de monocristaux de calcite) (clichés B. Vincent, IFP). \_\_ 189

Figure IX.4. Observation XCMT de l'augmentation de la connectivité du réseau poreux en cours d'expérience ; (a) état initial, (b) après 1h30, (c) après 14h, (d) après 22h30 d'expérience (images D. Bernard, ICMCB). Les différents volumes ont une taille approximative de  $10 \times 10 \times 6,9$  mm. \_\_ 189

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. Description et provenance des différents échantillons ; le terme indexé à la fin du nom de l'échantillon caractérise sa géométrie initiale : FA : fracture artificielle formée de deux épontes planes ; FB : fracture obtenue par le test dérivé du Brésilien ; FF : fracture fraîche ; P : milieu poreux.	18
Tableau II.2. Résumé des conditions expérimentales sur les différents échantillons ; HCl : $1,5 \cdot 10^{-4}$ M ; CO <sub>2</sub> : eau équilibrée à la P <sub>CO2</sub> =1bar.	19
Tableau III.1. Classification générale de la tomographie à rayons X, d'après Carlson et al. [2003].	27
Tableau III.2. Synthèse des applications de l'imagerie tomographique aux milieux fracturés.	28
Tableau IV.1. Évaluation de l'exposant de Hurst à partir de différentes méthodes de calcul. Symboles : = valeur égale ; ~ valeur à peu près égale ; - sous estimation ; + surestimation ; ++ importante surestimation.	66
Tableau VII.1. Résumé des conditions d'expérience.	121
Tableau VII.2. Récapitulatif des paramètres calculés au début de l'expérience pour les différents échantillons.	125
Tableau VII.3. Récapitulatif des paramètres calculés à la fin de l'expérience pour les différents échantillons.	125
Tableau VII.4. Résumé des conditions d'expérience.	142
Tableau VII.5. Différents types d'ouverture calculés au début ( $t_0$ ) et à la fin des expériences ( $t_1$ ) pour les différents échantillons (N.B : la valeur de référence pour $a_c$ à $t_0$ est prise égale à $a_m$ à $t_0$ ).	146
Tableau VIII.1. Synthèse des observations expérimentales sur des roches de composition minéralogique différente.	179





## NOMENCLATURE

$\alpha_L$	coefficient de diffusion longitudinale (m)
$\alpha_T$	coefficient de diffusion transversale (m)
$a_i$	activité chimique d'une espèce $i$ en solution (-)
$a$	ouverture locale de fracture (m)
$a_c$	ouverture chimique de fracture (m)
$a_h$	ouverture hydraulique de fracture (m)
$a_{h-//}$	ouverture hydraulique d'un circuit en parallèle (m)
$a_{h-≡}$	ouverture hydraulique d'un circuit en série (m)
$a_m$	ouverture mécanique de fracture (m)
$a_{h-NS}$	ouverture hydraulique simulée par la résolution des équations de Navier-Stokes (m)
$a_{h-REY}$	ouverture hydraulique simulée par la résolution des équations de Reynolds (m)
$A$	section transversale d'un échantillon (m <sup>2</sup> )
$A_f$	facteur de fréquence
$c$	fraction surfacique occupée par des points de contact (-)
$\delta_{DBL}$	épaisseur de la couche limite (m)
$d$	distance entre un point et un plan de référence (m)
<b>D</b>	tenseur de dispersion hydrodynamique
$D$	coefficient de dispersion hydrodynamique (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$Da$	nombre adimensionnel de Damköhler (-)
$Da_L$	nombre de Damköhler local
$D_f$	dimension fractale (-)
<b>D<sub>num</sub></b>	tenseur de dispersion numérique
<b>D'</b>	tenseur de dispersion cinématique
$D'$	coefficient de dispersion cinématique (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_f$	dimension fractale
$D_L$	coefficient de dispersion cinématique longitudinale (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_{L,T}$	coefficient de dispersion de Taylor
$D_T$	coefficient de dispersion cinématique transversale (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_m$	coefficient de diffusion moléculaire (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_0$	coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_p$	coefficient de diffusion de pore (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_e$	coefficient de diffusion effectif (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\eta$	facteur intervenant dans la dispersion numérique, lié à la taille des mailles
$E_a$	énergie d'activation (kg.m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup> )
$E_c$	énergie cinétique (kg.m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup> )
$E_0$	énergie initiale (kg.m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup> )
$E_s$	énergie résiduelle (kg.m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup> )
$E_{shell}$	énergie de liaison (kg.m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup> )
$f_c$	facteur correctif
$F_i$	flux de l'espèce chimique $i$ à l'échelle globale intégrant les effets de la réaction chimique et ceux du transport de l'espèce (mol.s <sup>-1</sup> )
Flag	fenêtre glissante de largeur $\delta$
$\gamma(\delta)$	semi-variogramme
$g$	accélération de la pesanteur (m.s <sup>-2</sup> )
$H$	exposant de Hurst
$h(y,z)$	fonction décrivant l'élévation de la surface d'une éponte (m)
$h^+$	élévation de la surface supérieure de la fracture (m)
$h^-$	élévation de la surface supérieure de la fracture (m)
$h_{moy}$	élévation moyenne des deux surfaces de la fracture (m)

$h_h$	charge hydraulique (m)
$H_f$	transformé de Fourier de la fonction $h$
$I$	intensité (A)
$J$	flux ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$J_{conv}$	flux convectif ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$J_{diff}$	flux diffusif ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$J_{disp}$	flux dispersif ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$k$	perméabilité intrinsèque ( $\text{m}^2$ )
$k_m$	constante cinétique intrinsèque de dissolution d'un minéral ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$k_C$	constante cinétique de réaction chimique ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$k_T$	constante cinétique de transport ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$k_r$	constante cinétique globale de réaction chimique (indépendante des phénomènes liés au transport) ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$k_r'$	constante cinétique globale de réaction chimique apparente (dépendante des phénomènes liés au transport) ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$K$	conductivité hydraulique ou perméabilité de l'hydrogéologue ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$K_T$	transmissivité, égale au produit de la conductivité hydraulique par l'épaisseur de la couche traversée ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$K_{(P,T)}$	constante d'équilibre thermodynamique
$\lambda_C$	seuil de coupure
$\lambda_C$	longueur de corrélation (m)
$\lambda_{DC}$	longueur de décorrélation (m)
$l$	largeur (m)
$l^*$	longueur caractéristique de l'échelle considérée
$L$	longueur (m)
$\mu$	viscosité dynamique ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$\mu_T$	coefficient d'atténuation massique d'un corps aux rayons X ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )
$\mu\tau$	coefficient d'atténuation partiel de l'effet photoélectrique ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )
$\mu\sigma_{coh}$	coefficient d'atténuation partiel de la diffusion Rayleigh ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )
$\mu\sigma_{incoh}$	coefficient d'atténuation partiel de l'effet Compton ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )
$m_n$	moment statistique d'ordre $n$
$n$	coefficient, indice, exposant
$n_i$	nombre de moles d'une espèce $i$ (mol)
$\phi$	porosité
$\phi_c$	porosité connectée
$\phi_{nc}$	porosité non connectée
$\phi_c$	porosité critique
$\mathcal{P}$	plan
$\mathcal{P}_{moy}$	plan moyen ( $x = Ay + Bz + C$ )
$\mathcal{P}_{hor}$	plan horizontal ( $x = 0$ )
$p$	pression de fluide ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-2}$ )
$P$	pression effective ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-2}$ )
$pH$	potentiel hydrogène
$pH_E$	$pH$ à la sortie de l'échantillon
$pH_S$	$pH$ à la sortie de l'échantillon
$p_{rx}(r_i, z_i, \theta)$	projection en un point ( $r_i, z_i$ )
$P_{rx}(r, z, \theta)$	projection radiographique d'un objet sur une surface $0 \leq r_i \leq r$ et $0 \leq z_i \leq z$
$Pe$	nombre adimensionnel de Péclet (-)
$Pe_L$	nombre de Péclet local (-)
$q$	flux volumique local ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$Q$	flux volumique (débit) ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$Q_{(P,T)}$	produit d'activité ionique (-)
$\rho$	masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$r$	vitesse de dissolution locale à la surface d'un minéral ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$R$	vitesse de dissolution globale à l'échelle de l'échantillon ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$Re$	nombre adimensionnel de Reynolds (-)
$R_{gp}$	constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\sigma_s$	écart-type de la distribution de surface (m)
$\sigma_a$	écart-type de la distribution d'ouverture (m)
$S$	aire d'une surface ( $\text{m}^2$ )
$S^-$	éponge inférieure d'une fracture
$S^+$	éponge supérieure d'une fracture
$S_{BET}$	surface B.E.T. ( $\text{m}^2$ )
$S_{cont}$	surface de contact entre deux éponges ( $\text{m}^2$ )
$S_{eff}$	surface effectivement réactive (à l'échelle macroscopique) ( $\text{m}^2$ )
$S_{neff}$	surface effectivement non réactive (à l'échelle macroscopique) ( $\text{m}^2$ )
$S_{plan}$	surface plane équivalente (-)
$S_r$	surface réactive ( $\text{m}^2$ ), voire ( $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ ) ou ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
$S_s$	surface spécifique (-)
$S_T$	surface totale d'un minéral ou des éponges d'une fracture ( $\text{m}^2$ )
$\theta$	angle ( $^\circ$ )
$\tau$	indice de tortuosité (-)
$T$	température ( $^\circ\text{C}$ )
$\mathbf{T}_{(4,4)}$	matrice de transformation ( $4 \times 4$ )
$t$	temps (s)
$t_r$	temps de résidence (s)
$v$	volume molaire ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )
$\mathbf{u}$	vecteur champ de vitesse ( $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ )
$u$	vitesse moyenne de fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$U$	vitesse macroscopique à l'échelle de Darcy ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$U_p$	vitesse de pore, rapport de la vitesse de Darcy sur la porosité ( $U / \phi$ ) ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$u_{max}$	vitesse maximum de fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$V$	volume ( $\text{m}^3$ )
$v$	représentation 3D d'une image (volume) (-)
$Z$	numéro atomique
$\mathbb{N}$	Ensemble des entiers naturels
$\mathbb{R}$	Ensemble des nombres réels
$\mathbb{Z}$	Ensemble des entiers relatifs
$(x, y, z)$	coordonnées cartésiennes
$(r, \theta)$	coordonnées polaires
$\vec{x}$	direction perpendiculaire au plan de fracture
$\vec{y}$	direction suivant la largeur de l'échantillon
$\vec{z}$	direction principale de l'écoulement (suivant la longueur de l'échantillon)
$\langle f \rangle$	moyenne spatialisée
$\bar{f}$	moyenne

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \quad \text{divergence}$$

$$\text{grad} = \left| \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right| \quad \text{gradient}$$





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adler P. M. et Thovert J. F. [1999] Fracture and fracture networks. Springer, 489 pp.
- Ahmadi G., Karpyn Z., Nazridoust K., Grader A. S., Halleck P. M., Mazaheri A. R. et Smith D. H. [2004] Single-phase and multi-phase fluid flow through an artificial induced, CT-scanned fracture. Proceeding of the CMWR conference, 209-216.
- Al-Raoush R. I. et Willson C. S. [2004] Extraction of physically realistic pore network properties from three-dimensional synchrotron X-ray microtomography images of unconsolidated porous media systems. *Journal of Hydrology* **300** (1-4), 44-64.
- Alkattan M. [1996] Contribution à l'étude de la cinétique de dissolution des minéraux très solubles: halite, calcite en milieu acide. Thèse Université Toulouse III, 145 pp.
- Ammann J. J. et Bouchaud E. [1998] Characterization of self-affine surfaces from 3D digital reconstruction. *European Physical Journal and Applied Physics* **4**, 133-142.
- Anbeek C. [1992] Surface roughness of minerals and implications for dissolution studies. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **56** (4), 1461-1469.
- Arakaki T. et Mucci A. [1995] A continuous and mechanistic representation of calcite reaction-controlled kinetics in dilute solutions at 25°C and 1atm total pressure. *Aquatic Geochemistry* **1**, 105-130.
- Archie G. E. [1942] The electrical resistivity log as an aid to determining some reservoir characteristics. *Transaction of the American Institute of Mining Engineers* **146**, 54-61.
- Arvidson R. S., Evren Ertan I., Amonette J. E. et Luttge A. [2003] Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem? *Geochimica and Cosmochimica Acta* **67** (9), 1623-1634.
- Auzerais F. M., Dunsmuir J., Ferreol B. B., Marty N., Olson J., Ramakrishnan T. S., Rothman D. H. et Schwartz L. M. [1996] Transport in sandstone: a study based on the three dimensional microtomography. *Geophysical Research Letters* **23** (7), 705-708, doi:710.1029/1096GL00776.
- Barton N. [1973] Review of a new shear strength criterion for rock joints. *Engineering Geology* **7**, 287-332.
- Barwise A. J., Compton R. G. et Unwin P. R. [1990] The effect of carboxylic acids on the dissolution of calcite in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **86**, 137-144.
- Batchelor G. K. [1967] An introduction to fluid dynamics. Cambridge university press, 615 pp.
- Békri S., Thovert J. F. et Adler P. M. [1997] Dissolution and deposition in fractures. *Engineering Geology* **48** (283-308).
- Berger J. M., Hubbell J. H., Seltzer S. M., Chang J., Coursey J. S., Sukumar R. et Zucker D. S. [1998] XCOM: Photon cross section database. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>. Last update: August 2005.
- Berner R. A. [1967] Comparative dissolution characteristics of carbonate minerals in the presence and absence of aqueous magnesium ions. *American Journal of Science* **265**, 45-40.
- Berner R. A. et Morse J. W. [1974] Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. IV. Theory of calcite dissolution. *American Journal of Science* **274**, 108-134.
- Bertels S. P. et DiCarlo D. A. [2001] Measurement of aperture distribution, capillary pressure, relative permeability, and in situ saturation in a rock fracture using computed tomography scanning. *Water Resources Research* **37** (3), 649-662.

- Bethke C. [1996] *Geochemical reaction modeling: Concepts and applications*. Oxford University Press, 416 pp.
- Bodin J., Delay F. et de Marsily G. [2003a] Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 2. Mathematical formalism. *Hydrogeology journal* **11**, 434-454.
- Bodin J., Delay F. et de Marsily G. [2003b] Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 1. Fundamental mechanisms. *Hydrogeology journal* **11**, 418-433.
- Boffa J. M., Allain C., Chertcoff R., Hulin J. P., Plouraboué F. et Roux S. [1999] Roughness of sandstone fracture surfaces: Profilometry and shadow length investigations. *European Physical Journal B* **7**, 179-182.
- Bourbié T. et Zinszner B. [1985] Hydraulic and acoustic properties as function of porosity in Fontainebleau sandstones. *Journal of Geophysical Research* **90** (B13), 11524-11532.
- Brosse E. (Ed.) [2002] *Stockage de gaz acides dans les aquifères et les réservoirs pétroliers: les effets à long terme.*, Projet CEP&M G.7307/02 - Rapport Final IFP., 660 pp.
- Brown S. R. [1987] Fluid flow through rock joints: The effect of surface roughness. *Journal of Geophysical Research* **92** (B2), 1337-1347.
- Brown S. R. [1995] Simple mathematical model of a rough fracture. *Journal of Geophysical Research* **100** (B4), 5941-5952.
- Brown S. R., Caprihna A. et Hardy R. [1998] Experimental observation of fluid flow channels in a single fracture. *Journal of Geophysical Research* **103** (B3), 5125-5132.
- Brown S. R., Kranz R. L. et Bonner B. P. [1986] Correlation between the surfaces of natural rock joints. *Geophysical Research Letters* **13** (13), 1430-1433.
- Brown S. R. et Scholz C. H. [1985] Broad bandwidth study of the topography of natural rock surfaces. *Journal of Geophysical Research* **90**, 12575-12582.
- Brunauer S., Emmet P. H. et Teller E. A. [1938] Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319.
- Brush D. J. et Thomson N. R. [2003] Fluid flow in synthetic rough-walled fractures: Navier-Stokes, Stokes, and local cubic law simulations. *Water Resources Research* **39** (4), 5-1-5-15.
- Busenber E. et Plummer L. N. [1982] The kinetics of dissolution of dolomite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm PCO<sub>2</sub>. *American Journal of Science* **282**, 45-78.
- Busenber E. et Plummer L. N. [1986] A comparative study of the dissolution and precipitation kinetics of calcite and aragonite. In: *Studies in diagenesis*, U. S. Geological Survey Bulletin, edited by F. A. Mumton, pp. 139-168.
- Carlson W. D., Rowe T., Ketcham R. A. et Colbert M. W. [2003] Applications of high-resolution X-ray computed tomography in petrology, meteoritics and palaeontology. In: *Applications of X-ray Computed Tomography in the Geosciences*, edited by F. Mees, et al.
- Carman P. C. [1937] Fluid flow through granular beds. *Transaction for Institute of Chemical Engineer* **15**, 150-166.
- Casey W. H. [1987] Heterogeneous kinetics and diffusion boundary layers: the example of reaction in a fracture. *Journal of Geophysical Research* **92** (B8), 8007-8013.
- Cheung W. et Rajaram H. [2002] Dissolution finger growth in variable aperture fractures: role of the tip-region flow field. *Geophysical Research Letters* **29** (22), 2075, doi:2010.1029/2002GL015196.
- Chou L., Garrels R. M. et Wollast R. [1989] Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology* **78**, 269-282.

- Coker D. A., Tortaquo S. et Dunsmuir J. H. [1996] Morphology and physical properties of Fontainebleau sandstone via tomographic analysis. *Journal of Geophysical Research* **101** (B8), 17497-17506.
- Crovisier J. L., Advocat T. et Dussossoy J. L. [2003] Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials* **321**, 91-109.
- Cubillas P., Köhler S., Prieto M., Chaïrat C. et Oelkers E. H. [2004] Experimental determination of the dissolution rates of calcite, aragonite, and bivalves. *Chemical Geology*.
- Daccord G., Lietard O. et Lenormand R. [1993] Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid: 1. model for the wormholing phenomenon. *Chemical Engineering Science* **48** (1), 169-178.
- Darcy H. [1856] Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Dalmont, Paris, pp.
- de Marsily G. [1981] Hydrogéologie quantitative. Masson, Paris, 215 pp.
- Degueldre C., Pleneirt H., Maguire P., Lehman E., Missimer J., Hammer J., Leenders K., Böck H. et Townsend D. [1996] Porosity and pathway determination in crystalline rock by positron emission projection imaging and neutron radiography. *Earth Planetary Science Letters* **140**, 213-225.
- Delaplace A., Schmittbuhl J. et Maloy K. J. [1999] High resolution description of a crack front in heterogeneous plexiglas block. *Physical Review E* **60**, 1337-1343.
- Delerue J. F., Perrier E., Timmerman A. et Swennen R. [2003] 3D soil image characterization applied to hydraulic properties computation. In: Applications of X-ray Computed Tomography in the Geosciences, edited by F. Mees, et al., pp. 167-176.
- Delerue J. F., Perrier E., Yu Z. Y. et Velde B. [1999] New algorithm in 3D image analysis and their application tot the measurement of a spatial distribution in soil. *Physics and Chemistry of Earth* **24**, 639-644.
- Detwiler R. L., Glass R. J. et Bourcier W. L. [2003] Experimental observation of fracture dissolution: The role of Peclet number on evolving aperture variability. *Geophysical Research Letters* **30** (12), 1648, doi:1610.1029/2003GL017396.
- Detwiler R. L., Rajaram H. et Glass R. J. [2000] Solute transport in variable-aperture fractures: An investigation of the relative importance of Taylor dispersion and macrodispersion. *Water Resources Research* **36** (7), 1611-1625.
- Develi K. et Babadagli T. [1998] Quantification of natural fracture surfaces using fractal geometry. *Mathematical Geology* **30** (8), 971-998.
- Dijk P. et Berkowitz B. [1998] Precipitation and dissolution of reactive solutes in fractures. *Water Resources Research* **34** (3), 457-470.
- 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* **35** (2), 347-360.
- Dijk P., Berkowitz B. et Yechieli Y. [2002] Measurement and analysis of dissolution patterns in rock fractures. *Water Resources Research* **38** (2), 5-1-5-12.
- Dove P. M. et Hochella M. F. [1993] Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: in situ observations by scanning force microscopy. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **57**, 705-714.
- Dove P. M. et Platt F. M. [1996] Compatible real-time reaction rates for in situ imaging of mineral-waer interactions using scanning force microscopy. *Chemical Geology* **127**, 331-338.
- Dreybrodt W. et Buhmann D. [1991] A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chemical Geology* **90**, 107-122.

- Duliu O. G. [1999] Computer axial tomography in geosciences: An overview. *Earth-Science Reviews* **48**, 265-281.
- Dunsmuir J. H., Ferguson S. R., D'Amico K. L. et Stokes J. P. [1991] X-Ray Microtomography: A New Tool for the Characterization of Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, SPE 22860.
- Durham W. B. et Bonner B. P. [1994] Self-propping and fluid flow in slightly offset joints at high effective pressures. *Journal of Geophysical Research* **99** (B5), 9391-9400.
- Durham W. B., Bourcier W. L. et Burton E. A. [2001] Direct observation of reactive flow in a single fracture. *Water Resources Research* **37** (1), 1-12.
- Feder J. [1988] Fractals. Plenum Press, New York, 283 pp.
- Feng X., Chen S. et Zhou H. [2004] Real-time computerized tomography (CT) experiments on sandstone damage evolution during triaxial compression with chemical corrosion. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **41**, 181-192.
- Filipe F. et Sausse J. [2004] Caractérisation de surfaces de fractures naturelles par photogrammétrie numérique. *Bulletin de la Société Géologique de France* **175** (5), 481-490, doi:410.2113/2175.2115.2481.
- Fluent [2005] <http://www.fluent.com>. Last update: 2005.
- Fredrich J. T. [1999] 3D imaging of porous media using laser scanning confocal microscopy with application to microscale transport processes. *Physics and Chemistry of the Earth. Part A-Solid Earth and Geodesy* **24** (7), 551-561.
- Gabrovsek F. et Dreybrodt W. [2001] A model of the early evolution of karst aquifers in limestone in the dimensions of length and depth. *Journal of Hydrology* **240**, 206-224.
- Gale J., MacLeod R. et LeMessurier P. [1990] Site characterization and validation - Measurement of flowrate, solute velocities and aperture variation in natural fractures as a function of normal and shear stress, stage 3. Stripa project report 90-11. Stockholm Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- Gautelier M., Oelkers E. H. et Schott J. [1999] An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80°C. *Chemical Geology* **157**, 13-26.
- Gautier J. M., Oelkers E. H. et Schott J. [2001] Are quartz dissolution rates proportional to BET surface areas? *Geochimica and Cosmochimica Acta* **65** (7), 1059-1070.
- Gentier S. [1986] Morphologie et comportement hydromécanique d'une fracture naturelle dans un granite sous contrainte normale: étude expérimentale et théorique. Thèse Université Orléans, 597 pp.
- Glover P. W. J., Matsuki K., Hikima R. et Hayashi K. [1997] Fluid flow in fractally rough synthetic fractures. *Geophysical Research Letters* **24** (14), 1803-1806.
- Glover P. W. J., Matsuki K., Hikima R. et Hayashi K. [1998a] Fluid flow in rough fractures and application to the Hachimantai geothermal hot dry rock test site. *Journal of Geophysical Research* **103** (B5), 9621-9635.
- Glover P. W. J., Matsuki K., Hikima R. et Hayashi K. [1998b] Synthetic rough fractures in rocks. *Journal of Geophysical Research* **103** (B5), 9609-9620.
- Golfier F. [2001] Dissolution des roches carbonatées par l'injection d'acide. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 158 pp.
- Golfier F., Zarcone C., Bazin B., Lenormand R., Lasseux D. et Quintard M. [2002] On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. *Journal of Fluid Mechanics* **457**, 213-254.

- Gonzales R. C. et Woods R. E. [1992] Digital image processing. Addison-Wesley Publishing Compagny, 716 pp.
- Gouze P., Noiriél C., Bruderer C., Loggia D. et Leprovost R. [2003] X-Ray tomography characterisation of fracture surfaces during dissolution. *Geophysical Research Letters* **30** (5), 1267, doi:1210.1029/2002/GL016755.
- Groves C. G. et Howard A. D. [1994] Minimum hydrochemical conditions allowing limestone cave development. *Water Resources Research* **30** (3), 607-615.
- Guégen Y. et Dienes J. [1989] Transport properties of rocks from statistics and percolation. *Journal of Mathematical Geology* **29** (1), 1-13.
- Hakami E. et Barton N. [1990] Aperture measurements and flow experiments using transparent replica of rock joints. Rock joints: Proceedings of the International Symposium on rock joints, Rotterdam, 383-390.
- Hakami E. et Larsson E. [1996] Aperture measurements and flow experiments on a single natural fracture. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science and Geomechanics Abstracts* **33** (4), 395-404.
- Hammersley A. P. [2001] [http://www.esrf.fr/computing/scientific/HST/HST\\_REF/hst.html](http://www.esrf.fr/computing/scientific/HST/HST_REF/hst.html). Last update: june 2001.
- Hasegawa E. et Izuchi H. [1983] On the steady flow through a channel consisting of an uneven and a plate wall. *Bulletin of the Japanese Society of Mechanical Engineering* **26**, 514-520.
- Hellmann R., Gaviglio P., Renders P. J. N., Gratier J. P., Békri S. et Adler P. [2002a] Experimental pressure solution compaction of chalk in aqueous solution. Part 2. Deformation examined by SEM, porosimetry, synthetic permeability, and X-ray computerized tomography. In: Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A tribute to David A. Crear. The Geochemical Society, Special Publication n°7, edited by R. Hellmann and Wood S. A., pp. 153-178.
- Hellmann R., Renders P. J. N., Gratier J. P. et Guiguet R. [2002b] Experimental pressure solution compaction of chalk in aqueous solution. Part 1. Deformation behaviour and chemistry. In: Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A tribute to David A. Crear. The Geochemical Society, Special Publication n°7, edited by R. Hellmann and S. A. Wood, pp. 129-152.
- Herman G. T. [1980] Image reconstruction from projections: fundamentals of computerized tomography. Academic Press, New York, 316 pp.
- Hillner P. E., Gratz A. J., Manne S. et Hasma P. K. [1992] Atomic-scale imaging of calcite growth and dissolution in real time. *Geology* **20**, 359-362.
- Hoefner M. L. et Fogler H. S. [1998] Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. *AIChE Journal* **34** (1), 45-53.
- Horoi V. [2001] L'influence de la géologie sur la karstification. Etude comparative entre le massif d'Obarsia Closani - Piatra Mare (Roumanie) et le massif d'Arbas (France). Thèse Université Toulouse III, 165 pp.
- Johnson J. W., Knauss K. G., Glassley W. E., DeLoach L. D. et Tompson A. F. B. [1998] Reactive transport modeling of plug-flow reactor experiments: quartz and tuff dissolution at 204°C. *Journal of Hydrology* **209** (1), 81-111.
- Jonasson R. G., Rispler K., Wiwchar B. et Gunter W. D. [1996] Effect of phosphonate inhibitors on calcite nucleation kinetics as function of temperature using light scattering in an autoclave. *Chemical Geology* **132**, 215-225.
- Jones C. L., Lonergan G. T. et Mainwaring D. E. [1996] Wavelet packet computation of Hurst exponent. *Journal of Physics A: Mathematical and General* **29**, 2509-2527.

- Jones R. A., Steude J. S., Castanier L. M. et Roberts P. V. [1993] Nondestructive measurements of fracture aperture in crystalline rock cores using X-ray computed tomography. *Journal of Geophysical Research* **98**, 1889-1900.
- Kaufmann G. et Braun J. [1999] Karst aquifer evolution in fractured rocks. *Water Resources Research* **35** (11), 3223-3238.
- Kaufmann G. et Braun J. [2000] Karst aquifer evolution in fractured, porous rocks. *Water Resources Research* **36** (6), 1381-1391.
- Keller A. [1998] High resolution, non-destructive measurement and characterisation of fracture apertures. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **35** (8), 1037-1050.
- Ketcham R. A. et Carlson W. D. [2001] Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences. *Computer and Geosciences* **27**, 381-400.
- Ketcham R. A. et Iturrino G. J. [2005] Nondestructive high resolution visualization and measurement of anisotropic effective porosity in complex lithologies using high-resolution X-ray computed tomography. *Journal of Hydrology* **302**, 92-106.
- Kieffer B., Jové C. F., Oelkers E. H. et Schott J. [1999] An experimental study of reactive surface area of Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **63** (21), 3525-3534.
- Knapp R. B. [1989] Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **53**, 1955-1964.
- Köhler S., Dufaud F. et Oelkers E. H. [2003] An experimental study of illite dissolution rates as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **67**, 3583-3594.
- Kumar S. et Bodvarsson G. S. [1990] Fractal study and simulation of fracture roughness. *Geophysical Research Letters* **17** (6), 701-704.
- Lagneau V. [2003] R2D2 - Reactive transport and waterflow on an odd dimension 2 grid: Notice technique et vérification. Rapport technique LHM/RD/03/05. Ecole des Mines de Paris, 108 pp.
- Landis E. N., Nagy E. N. et Keane D. T. [2003] Microstructure and fracture in three dimensions. *Engineering Fracture Mechanics* **70**, 911-925.
- Lasaga A. C. [1979] The traitement of multicomponent diffusion and ion pairs in diagenetic fluxes. *American Journal of Science* **279**, 324-346.
- Lasaga A. C. [1998] Kinetic theory in the earth sciences. Princeton University Press, New Jersey, 811 pp.
- Lasaga A. C. et Kirkpatrick R. J. (Eds.) [1981] Kinetics of geochemical processes. Reviews in Mineralogy vol. 8, Mineralogical society of America, 398 pp.
- 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* **209**, 366-388.
- Ledieu A. [2004] Altération par l'eau des verres borosilicatés. Thèse de l'Ecole Polytechnique, 176 pp.
- Li Y. H. et Gregory S. [1974] Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **38**, 703-714.
- Liang Y., Baer D. R., McCoy J. M., Amonette J. M. et LaFemina J. P. [1996] Dissolution kinetics at the calcite-water interface. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **60** (23), 4883-4887.
- Lichtner P. C. [1985] Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **49**, 779-800.

- Lindquist W. B., Lee S., Coker D. A., Jones K. W. et Spanne P. [1996] Medial axis analysis of void structure in three-dimensional tomographic image of porous media. *Journal of Geophysical Research* **101** (B4), 8297-8310.
- Lindquist W. B., Venkatarangan A., Dunsmuir J. et Wong T. [2000] Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *Journal of Geophysical Research* **105** (B9), 21509-21527.
- Liu Z. et Dreybrodt W. [2001] Kinetics and rate-limiting mechanisms of dolomite dissolution at various CO<sub>2</sub> partial pressures. *Science in China (series B)* **44** (5), 500-509.
- Loggia D., Gouze P., Greswell R. et Parker D. J. [2004] Investigation of the geometrical dispersion regime in a single fracture using positron emission projection imaging. *Transport in Porous Media* **55** (1), 1-20.
- Lomize G. M. [1951] Filtratsia v treshehinovatykh porodakh (Seepage in jointed rock). *Gosudarstvennoe Energeticheskoe Izdatel'stvo, Moskva-Leningrad*.
- Lund K., Fogler H. S. et McCune C. C. [1973] Acidization. I. The dissolution of dolomite in hydrochloric acid. *Chemical Engineering Science* **28**, 691-700.
- MacInnis I. N. et Brantley S. L. [1992] The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **56**, 1113-1126.
- Madé B. [1991] Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. Thèse Université Strasbourg I, 323 pp.
- Malinverno A. [1991] Fractals and their use in the earth sciences. Unpublished, 105 pp.
- Matheron G. [1965] Les variables régionalisées et leur estimation: une application de la théorie des fonctions aléatoires aux sciences de la nature. Masson, Paris, 305 pp.
- McCune C. C., Fogler H. S. et Kline W. E. [1979] An experimental technique for obtaining permeability-porosity relationships in acidized porous media. *Industrial Engineering Chemicals Fundamentals* **18**, 188-191.
- Mees F., Swennen R., Van Geet M. et Jacobs P. (Eds.) [2003] Applications of X-ray Computed Tomography in the Geosciences. Geological Society of London, 243 pp.
- Méheust Y. [2002] Ecoulement dans les fractures ouvertes. Thèse Université Paris XI, 332 pages pp.
- Méheust Y. et Schmittbuhl J. [2000] Flow enhancement in a rough fracture. *Geophysical Research Letters* **27** (18), 2989-2992.
- Méheust Y. et Schmittbuhl J. [2003] Scale effects related to flow in rough fractures. *Pure and Applied Geophysics* **160** (5-6), 1023-1050.
- Michau N. [1997] Modélisation cinétique de la formation des argiles en fonction de leur composition et de leur morphologie. Application à la diagenèse des grès de Mer du Nord. Thèse de l'Université Strasbourg I, 176 pp.
- Mickler P. J., Ketcham R. A., Colbert M. W. et Banner J. L. [2004] Application of high-resolution X-ray computed tomography in determining the suitability of speleothem for use in paleoclimatic, paleohydrologic reconstructions. *Journal of Cave and Karst Studies* **66** (1), 4-8.
- Montemagno C. D. et Pyrak-Nolte L. J. [1999] Fracture network versus single fractures: Measurement of fracture geometry with X-ray tomography. *Physics and Chemistry of Earth A* **24** (7), 575-579.
- Montoto M. [2004] Petrophysics at the rock matrix scale: hydraulic properties and petrographic interpretation. ENRESA, Madrid, 297 pp.
- Morel F. [1983] Principles of aquatic geochemistry. John Wiley & Sons, New York, 301 pp.
- Morse J. W. et Arvidson R. S. [2002] The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews* **58**, 51-84.



- Morse J. W. et Mackenzie F. T. [1990] Geochemistry of sedimentary carbonates. Development in sedimentology 48, Elsevier, 707 pp.
- Mourzenko V. V., Békri S., Thovert J. F. et Adler P. M. [1996] Deposition in fractures. *Chemical Engineering Communications* **148-150**, 431-464.
- Mourzenko V. V., Thovert J. F. et Adler P. M. [1995] Permeability of a single fracture. Validity of the Reynolds equation. *Journal de Physique II* **5** (3), 465-482.
- Mucci A. [1986] Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **50**, 2255-2265.
- Mucci A. et Morse J. W. [1983] The incorporation of Mg<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **47**, 217-233.
- Mucci A. et Morse J. W. [1984] The solubility of calcite in seawater solutions at various magnesium concentration, I=0.697m at 25°C and one atmosphere total pressure. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **48**, 815-822.
- Mucci A. et Morse J. W. [1985] Auger spectroscopy determination of the surface-most adsorbed layer composition on aragonite, calcite, dolomite, and magnesite in synthetic seawater. *American Journal of Science* **285**, 306-317.
- Murphy W. 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* **78**, 357-380.
- Myers N. O. [1962] Characterization of surface roughness. *Wear* **5**, 182-189.
- Nakashima Y. [2003] Diffusivity measurement of heavy ions in Wyoming montmorillonite gels by X-ray computed tomography. *Contaminant Hydrology* **61**, 147-156.
- Neuzil C. E. et Tracy J. V. [1981] Flow through fractures. *Water Resources Research* **17**, 191-199.
- Nicholl M. J., Rajaram H., Glass R. J. et Detwiler R. L. [1999] Saturated flow in a single fracture: Evaluation of the Reynolds equation in measured aperture field. *Water Resources Research* **35** (11), 3361-3373.
- Nikolaidis N. et Pitas I. [2001] 3-D image processing algorithms. John Wiley & Sons Inc., New York, 176 pp.
- Noiriel C., Bernard D., Gouze P. et Thibaut X. [2005] Hydraulic properties and microgeometry evolution in the course of limestone dissolution by CO<sub>2</sub>-enriched water. *Oil and Gas Science and Technology* **60** (1), 177-192.
- Noiriel C., Gouze P. et Bernard D. [2004] Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution. *Geophysical Research Letters* **31** (24), L24603, doi:24610.21029/22004GL021572.
- Noiriel C., Gouze P. et Madé B. [soumis] Time-resolved 3D characterisation of flow and dissolution patterns in a single rough-walled fracture. In: SP on Groundwater in fractured rocks, edited by J. Krasny and J. Sharp.
- Noiriel C., Madé B. et Gouze P. [en préparation] Experimental observation of fracture clogging despite net dissolution.
- O'Brien G. S., Bean C. J. et McDermott F. [2003] Numerical investigations of passive and reactive flow through generic single fracture with heterogeneous permeability. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 271-284.
- Ogilvy J. A. et Foster J. R. [1989] Rough surfaces: gaussian or exponential statistics? *Journal of Physics D: Applied Physics* **22**, 1243-1251.

- Oh W. et Lindquist W. B. [1999] Image thresholding by indicator kriging. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* **21** (7), 590-602.
- Okabe H. et Blunt M. J. [2004] Prediction of permeability for porous media reconstructed using multiple-point statistics. *Physical Review E* **70** (6), 066135.
- Oren P. E. et Bakke S. [2002] Process based reconstruction of sandstones and prediction of transport properties. *Transport in Porous Media* **46** (2-3), 311-343.
- Oron A. P. et Berkowitz B. [1998] Flow in rock fractures: The local cubic law assumption reexamined. *Water Resources Research* **34** (11), 2811-2825.
- Ortoleva P. [1994] Geochemical self-organization. Oxford monographs on geology and geophysics n° 23, Oxford university press, 411 pp.
- Ortoleva P., Merino E., Moore C. et Chadam J. [1987a] Geochemical self-organization I. Reaction - transport feedbacks and modeling approach. *American Journal of Science* **287**, 979-1007.
- Ortoleva P. J., Chadam J., Merino E. et Sen A. [1987b] Geochemical self-organization II. The reactive infiltration instability. *American Journal of Science* **287**, 1008-1040.
- Oswald S., Kinzelbach W., Greiner A. et Brix G. [1997] Observation of flow and transport processes in artificial porous media via magnetic resonance imaging in three dimensions. *Geoderma* **80**, 417-429.
- Palmer A. N. [1991] Origin and morphology of limestone caves. *Geological Society of America Bulletin* **103**, 1-21.
- Park A. J. et Ortoleva P. J. [2003] WRIS.TEQ: multi-mineralic water-rock interaction, mass-transfer and textural dynamics simulator. *Computer & Geosciences* **29**, 277-290.
- Parks G. A. [1990] Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction. In: Mineral-water interface geochemistry. Reviews in Mineralogy. M. F. Hochella and A. F. White editors, edited, pp. 133-169.
- Patir N. et Cheng H. S. [1978] An average flow model for determining effects of the three-dimensional roughness on partial hydrodynamic lubrication. *Journal of Lubrication Technology* **100**, 12-17.
- Patriarche D., Ledoux E., Michelot J. L., Simon-Coinçon R. et Savoye S. [2004a] Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resources Research* **40** (1), doi:10.1029/2003WR002700.
- Patriarche D., Michelot J. L., Ledoux E. et Savoye S. [2004b] Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 1. Chloride as a natural tracer for mass transport-Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resources Research* **40** (1), doi:10.1029/2003WR002600.
- Peyton R. L., Haeffner B. A., Anderson S. H. et Gantzer C. J. [1992] Hydraulic and mechanical properties of natural fractures in low permeability rocks. Proceedings of the 6th International Congress of Rocks Mechanics, Balkema, Rotterdam.
- Pitas I. [2000] Digital image processing algorithms and applications. Wiley, 432 pp.
- Plummer L. N. et Busemberg E. [1982] The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **46**, 1011-1040.
- Plummer L. N., Parkhurst D. L. et Wigley T. M. L. [1979] Critical review on the kinetics of calcite dissolution and precipitation. *Chemical Modeling in Aqueous Systems. American Chemical Society Symp. Ser. 93. Ed E. A. Jenne*, 537-573.
- Plummer L. N., Wigley T. M. L. et Parkhurst D. L. [1978] The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *American Journal of Science* **278**, 179-216.

- Pokrovsky O. et Schott J. [2001] Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited. *American Journal of Science* **301**, 597-626.
- Pokrovsky O., Schott J. et Thomas F. [1999] Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **63** (19/20), 3133-3143.
- Polak A., Elsworth D., Liu J. et Grader A. S. [2004] Spontaneous switching of permeability changes in limestone fracture with net dissolution. *Water Resources Research* **40**, W03502-03501-03510.
- Polak A., Elsworth D., Yasuhara H., Grader A. S. et Halleck P. M. [2003] Permeability reduction of a natural fracture under net dissolution by hydrothermal fluids. *Geophysical Research Letters* **30** (20), 2020, doi:2010.1029/2003GL017575.
- Rauch H. W. et White W. B. [1977] Dissolution kinetics of carbonate rocks. 1. Effects of lithology on dissolution rate. *Water Resources Research* **13** (2), 381-394.
- Raven K. G. et Gale J. E. [1985] Water flow in natural rock fracture as a function of stress and sample size. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science and Geomechanics Abstracts* **22** (4), 251-161.
- Reeder R. J. [1983] Carbonates, mineralogy and chemistry. Review in *Mineralogy* **11**, 394 pp.
- Reeder R. J. et Sheppard C. E. [1984] Variation of lattice parameters in some sedimentary dolomites. *American Mineralogist* **69**, 520-527.
- Renard F., Bernard D., Boller E. et Thibaut X. [2004] Synchrotron 3D microtomography of halite aggregates during experimental pressure solution creep and evolution of the permeability. *Geophysical Research Letters* **31**, L07607, doi:07610.01029/02004GL019605.
- Renard F., Gratier J. P., Ortoleva P., Brosse E. et Bazin B. [1998] Self-organization during reactive fluid flow in a porous medium. *Geophysical Research Letters* **25** (3), 385-388.
- Rickard D. et Sjöberg E. L. [1983] Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. *American Journal of Science* **283**, 815-830.
- Roques H. et Ek C. [1973] Etude expérimentale de la dissolution de calcaires par une eau chargée en CO<sub>2</sub>. *Annales Spéléologie* **28** (4), 549-563.
- Ruiz de Argandona V. G., Rey A. R., Celorio C., Suarez del Rio L. M., Calleja L. et Llavona J. [1999] Characterization by computed X-ray tomography of the evolution of the pore structure of a dolomite rock during freeze-thaw cyclic tests. *Physics and Chemistry of Earth* **24** (7), 633-637.
- Salvo L., Cloetens P., Maire E., Zabler S., Blandin J. J., Buffière J. Y., Ludwig W., Boller E., Bellet D. et Josserond C. [2003] X-ray microtomography: an attractive characterisation technique in material science. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **200**, 273-286.
- Saupe D. [1988] Algorithms for random fractals. In: *The science of fractal images*, edited by H. O. Peitgen and D. Saupe, Springer Verlag, New York, pp. 71-136.
- Sausse J., Jacquot E., Fritz B., Leroy J. et Lespinasse M. [2001] Evolution of crack permeability during fluid-rock interaction. Example of the Brézouard granite (Vosges, France). *Tectonophysics* **336**, 199-214.
- Schmittbuhl J., Schmitt F. et Scholz C. [1995] Scaling invariance of crack surfaces. *Journal of Geophysical Research* **100** (B4), 5953-5973.
- Schott J., Brantley S. L., Drear D., Guy C., Borcsik M. et Willaime C. [1989] Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **53**, 373-382.
- Sheppard A. P., Sok R. M. et Averdunk H. [2004] Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials. *Physica A* **339**, 145-151.
- Shiraki R., Rock P. A. et Casey W. H. [2000] Dissolution kinetics of calcite in 0.1M NaCl solution at room temperature: an atomic force microscopic (AFM) study. *Aquatic Geochemistry* **6**, 87-108.

- Shirono T. et Kulatilake P. H. S. W. [1997] Accuracy of the spectral method in estimating fractal/spectral parameters for self-affine roughness profiles. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **34** (5), 789-804.
- Siemers J. et Dreybrodt W. [1998] Early development of karst aquifers on percolation networks of fractures in limestone. *Water Resources Research* **34** (3), 409-419.
- Simonsen I., Hansen A. et Nes O. M. [1998] Determination of Hurst exponent by use of wavelet transforms. *Physical Review E* **58** (3), 2779-2787.
- Sjöberg E. L. [1976] A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **40**, 441-447.
- Sjöberg E. L. et Rickard D. [1984] Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **48**, 485-493.
- Soille P. [2003] Morphological image analysis. Principles and applications, 2nd edition. Springer-Verlag, 391 pp.
- Sok R. M., Knackstedt M. A., Sheppard A. P., Pinczewski W. V., Lindquist W. B., Venkatarangan A. et Paterson L. [2002] Direct and stochastic generation of network models from tomographic images; Effect of topology on residual saturations. *Transport in Porous Media* **46** (2-3), 345-372.
- 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 transport. *Physical Review Letters* **73** (14), 2001-2004.
- Steeffel C. I. et Lasaga A. C. [1990] Evolution of dissolution patterns: Permeability change due to coupled flow and reaction. In: Chemical Modeling of Aqueous Systems II, edited by American Chemical Society, Washington DC, pp. 212-225.
- Stipp S. L. et Hochella M. F. [1991] Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica and Cosmochimica Acta* **55**, 1723-1736.
- Stipp S. L. S., Eggleston C. M. et Nielsen B. S. [1994] Calcite surface observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM). *Geochimica and Cosmochimica Acta* **58** (14), 3023-3033.
- Stumm W. [1992] Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. Wiley, New York, 428 pp.
- Synfrac [2001] Synfrac (v1.0). Generation of Synthetic Fracture Patterns. [http://www.abdn.ac.uk/geology/profiles/petrophysics/\\_private/fron](http://www.abdn.ac.uk/geology/profiles/petrophysics/_private/fron). Last update: page indisponible.
- Tafforeau P. [2004] Aspects phylogénétiques et fonctionnels de la microstructure de l'émail dentaire et de la structure tridimensionnelle des molaires chez les primates fossiles et actuels: apport de la microtomographie à rayonnement X synchrotron. Thèse Université Montpellier II, 284 pp.
- Tanner C. S., Baxtley P. T., Crump J. G. et Miller w. C. [1992] Production performance of the Wasson Denver Units CO2 flood. *Society of Petroleum Engineers Journal*, SPE 24156.
- Taylor G. [1953] Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceedings of the Royal Society* **219**, 186-203.
- Techer I., Advocat T., Lancelot J. et Liotard J. M. [2001] Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology* **176**, 235-263.
- Tenchine S. et Gouze P. [2005] Density contrast effects on tracer dispersion in variable aperture fractures. *Advances in Water Resources* **28**, 273-289.
- Teng H. H. [2004] Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **68** (2), 253-262.

- Thibaut X. [2001] Contribution à l'étude de structures tissées déformables: application à l'évaluation du tenseur de perméabilité des feutres de presse de papeterie. Thèse Institut National Polytechnique de Grenoble, 215 pp.
- Thompson M. E. et Brown S. R. [1991] The effect of anisotropic surface roughness on flow and transport in fractures. *Journal of Geophysical Research* **96** (B13), 21923-21932.
- Thovert J. F., Salles J. et Adler P. M. [1993] Computerized characterisation of the geometry of real porous media: their discretization, analysis and interpretation. *Journal of Microscopy* **170** (1), 65-79.
- Torquato S. [2001] Random heterogeneous materials. Microstructure and macroscopic properties. Springer, 701 pp.
- Tsang Y. W. [1984] The effect of tortuosity on fluid flow through a single fracture. *Water Resources Research* **20** (9), 1209-1215.
- Valle N. [2000] Traçage isotopique (29Si et 18O) des mécanismes de l'altération du verre de confinement des déchets nucléaires: SON 68. Thèse de l'Université Nancy I, 260 pp.
- Van Cappellen P., Charlet L., Stumm W. et Wersin P. [1993] A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **57**, 3505-3518.
- van der Lee J. [1998] Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Technical report LHM/RD/98/3. Ecole des Mines de Paris, 99 pp.
- van der Lee J. [2005] Reactive transport modelling with HYTEC. User guide and tutorial. LHM/RD/05/30. Ecole des Mines de Paris, 118 pp.
- van der Lee J., De Windt L., Lagneau V. et Goblet P. [2003] Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computer & Geosciences* **29**, 265-275.
- Vandersteen K., Busselen B., Van den Abeele K. et Carmeleir J. [2003] Quantitative characterization of fracture apertures using microfocus computed tomography. In: Applications of X-ray Computed Tomography in the Geosciences, edited by F. Mees, et al., pp. 61-69.
- Vergari A. [1998] Nouveau regard sur la spéléogénèse: le "pseudo-endokarst" du Tournaisien (Hainaut, Belgique). *Karstologia* **31**, 12-18.
- Vergari A. et Quinif Y. [1997] Les paléokarsts du Hainaut. *Geodynamica Acta* **10** (4), 175-187.
- Walsh J. B. [1981] The effect of pore pressure and confining pressure on the fracture permeability. *International Journal of Rock Mechanics* **18**, 429-435.
- Walter L. M. et Hanor J. S. [1979] Effect of orthophosphate on the dissolution kinetics of biogenic magnesian calcite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **43**, 1377-1385.
- Wang J. S. Y., Narasimhan T. N. et Scholz C. H. [1988] Aperture correlation of fractal fracture. *Journal of Geophysical Research* **93** (B3), 2216-2224.
- Westall J., Zachary J. et Morel F. [1986] MINEQL - A computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems. Department of chemistry Technical report 86-01, Oregon State University.
- Weyl P. K. [1958] The solution kinetics of calcite. *Journal of Geology* **66**, 163-176.
- White A. F. et Brantley S. L. [1995] Chemical weathering rates of silicate minerals: an overview. In: Chemical weathering rates of silicate minerals. Reviews in Mineralogy 31, edited by A. F. White and S. L. Brantley, Washington, pp. 1-22.
- White A. F. et Brantley S. L. [2003] The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology* **202**, 479-506.
- Witherspoon P. A., Wang J. S. Y., Iwai K. et Gale J. E. [1980] Validity of cubic law for fluid flow in a deformable rock fracture. *Water Resources Research* **16** (6), 1016-1024.

- Wollast R. [1990] Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>. In: Aquatic Chemical Kinetics, Reaction and Rates of Processes in Natural Waters, edited by W. Stumm, pp. 431-445.
- Wollast R. et Mackenzie F. T. [1983] The global cycle of silica. In: Silicon geochemistry and biochemistry, edited by S. E. Aston, Academic press, London, pp. 39-76.
- Yeo I. W., De Freitas M. H. et Zimmerman R. W. [1998] Effect of shear displacement on the aperture and permeability of a rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **35** (8), 1051-1070.
- Zimmerman R. W. et Bodvarsson G. S. [1996] Hydraulic conductivity of rock fractures. *Transport in porous media* **23**, 1-30.
- Zimmerman R. W., Chen D. et Cook G. W. [1992] The effect of contact area on the permeability of fractures. *Journal of Hydrology* **139**, 79-96.



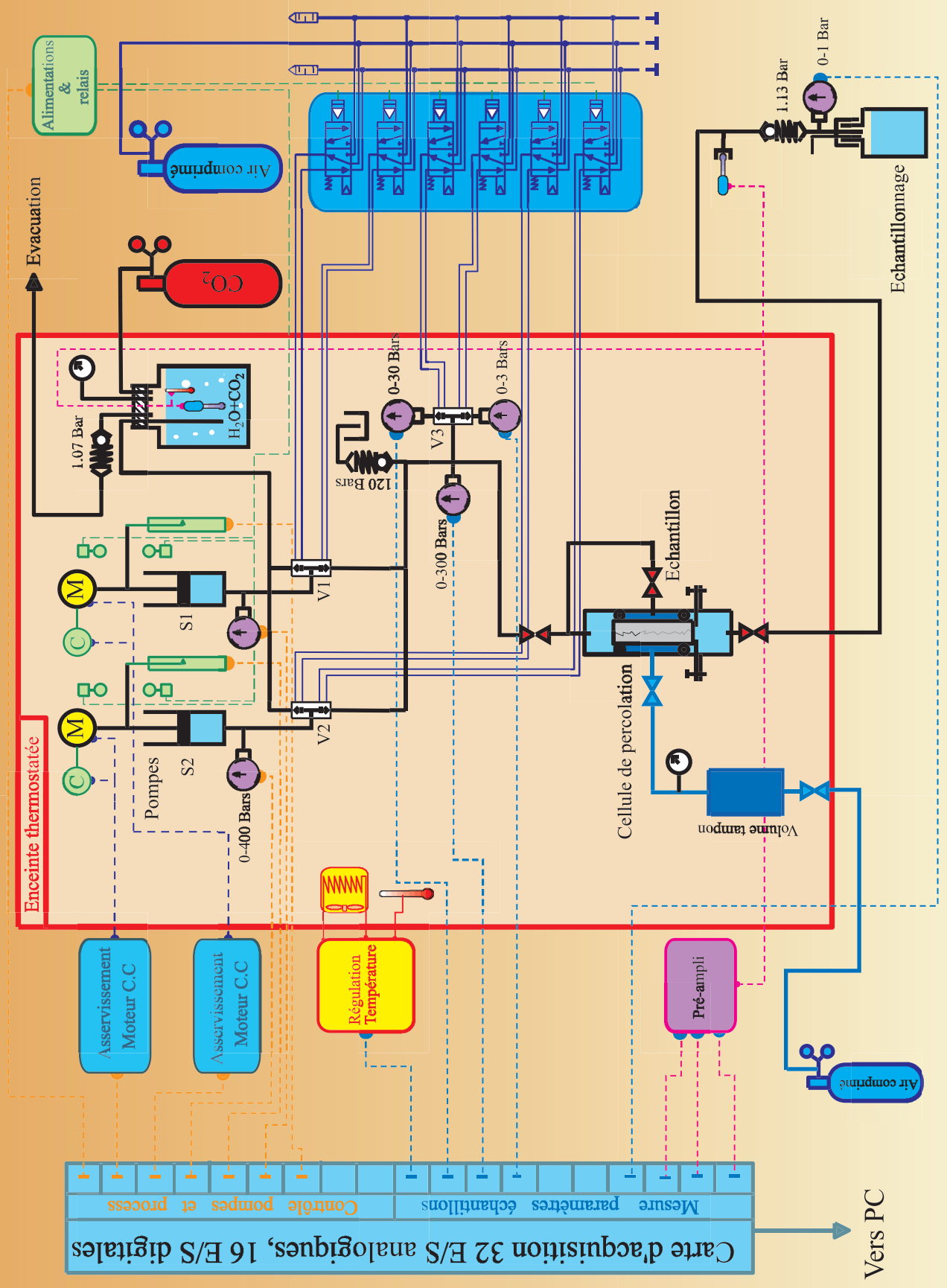
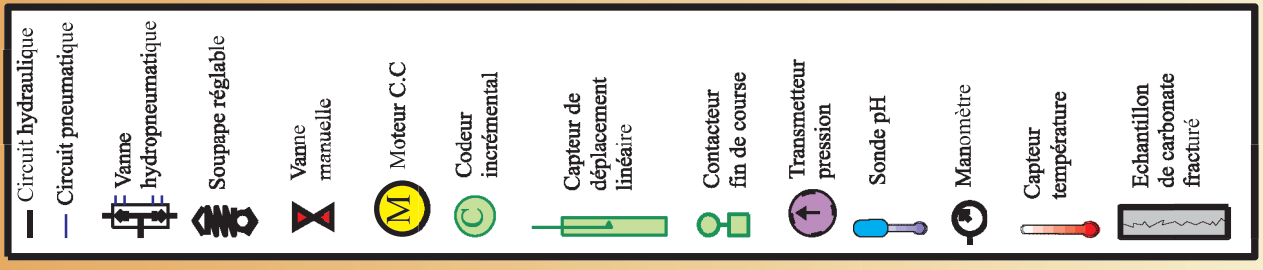
# **ANNEXE 1**

## **SCHÉMA DU BANC EXPÉRIMENTAL DE TYPE « PLUG-FLOW »**





# Schéma du banc expérimental



(modifié d'après R. Leprovost)



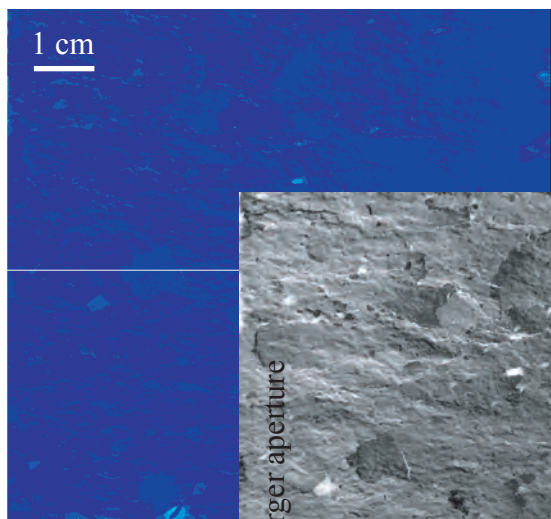
# **ANNEXE 2**

## **PLANCHES**

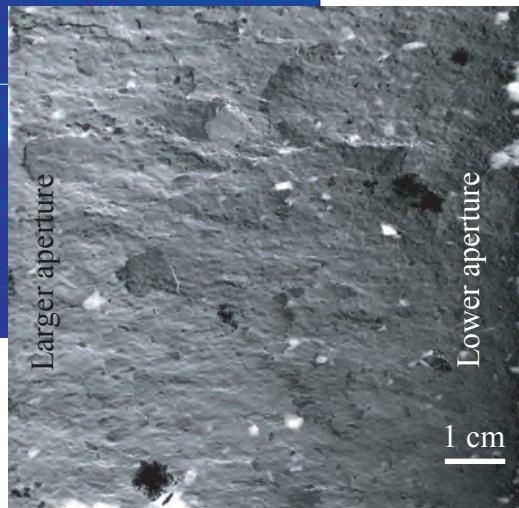


# Sample ARG1FB

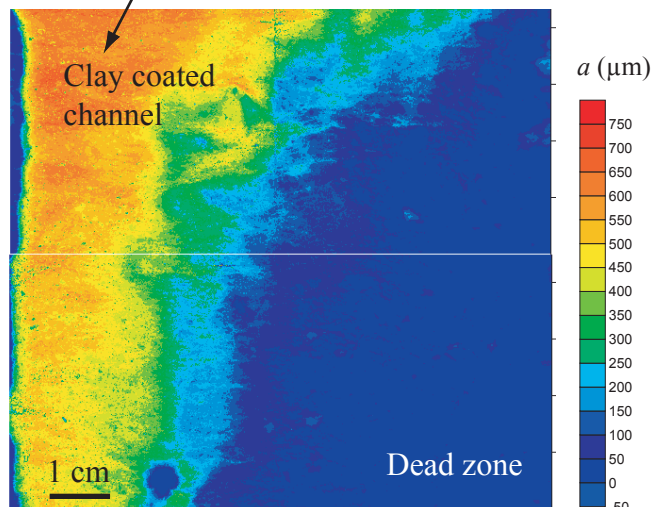
Cartography of aperture



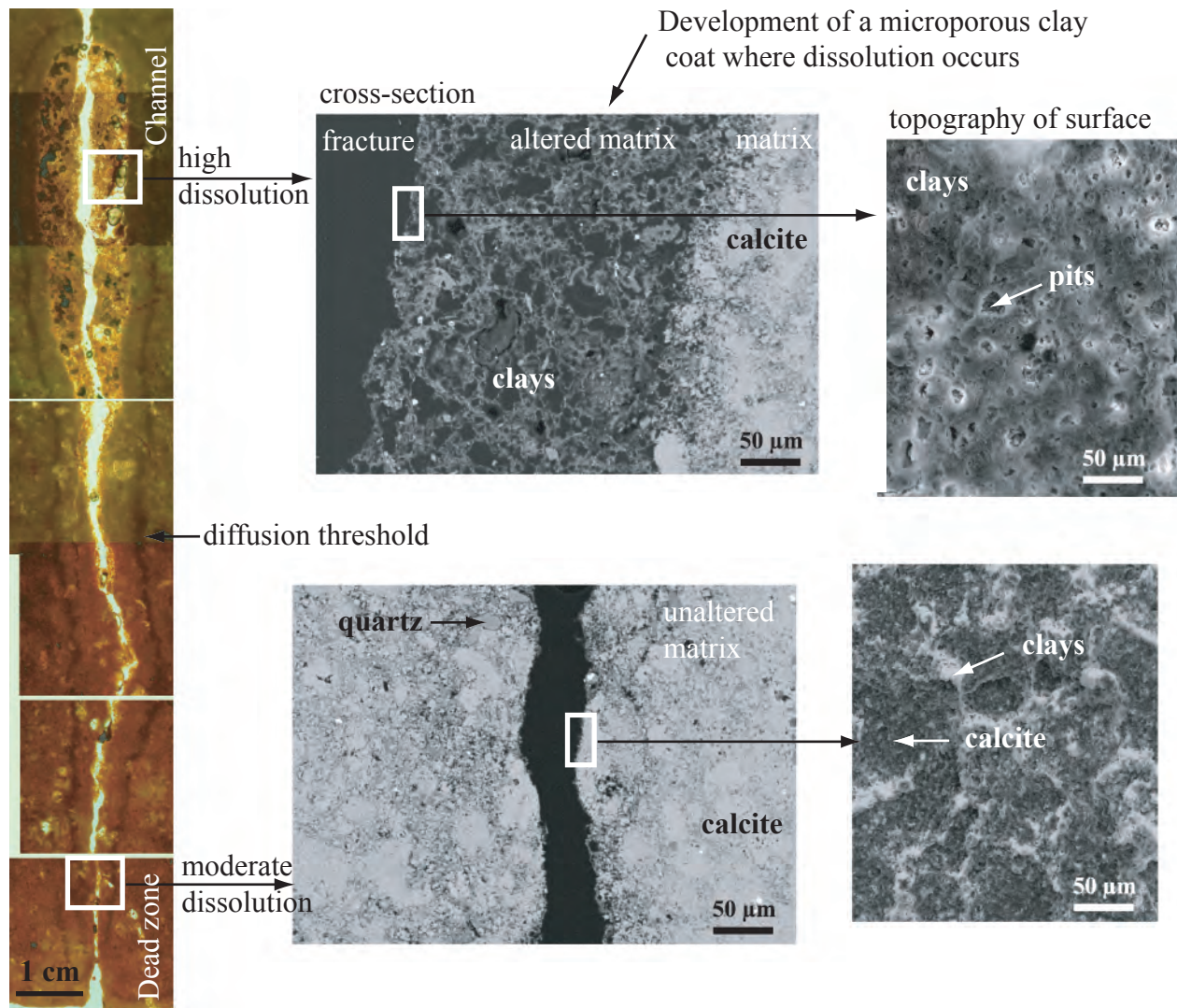
Dissolution



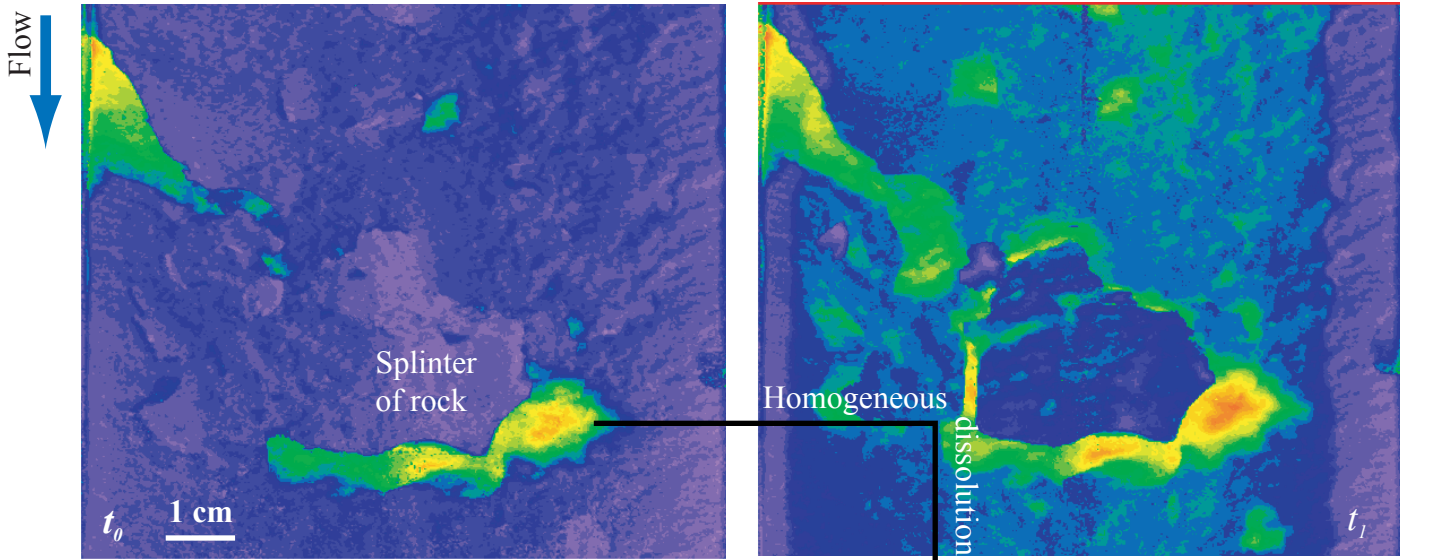
Localisation of flow and calcite dissolution in the area of larger initial aperture



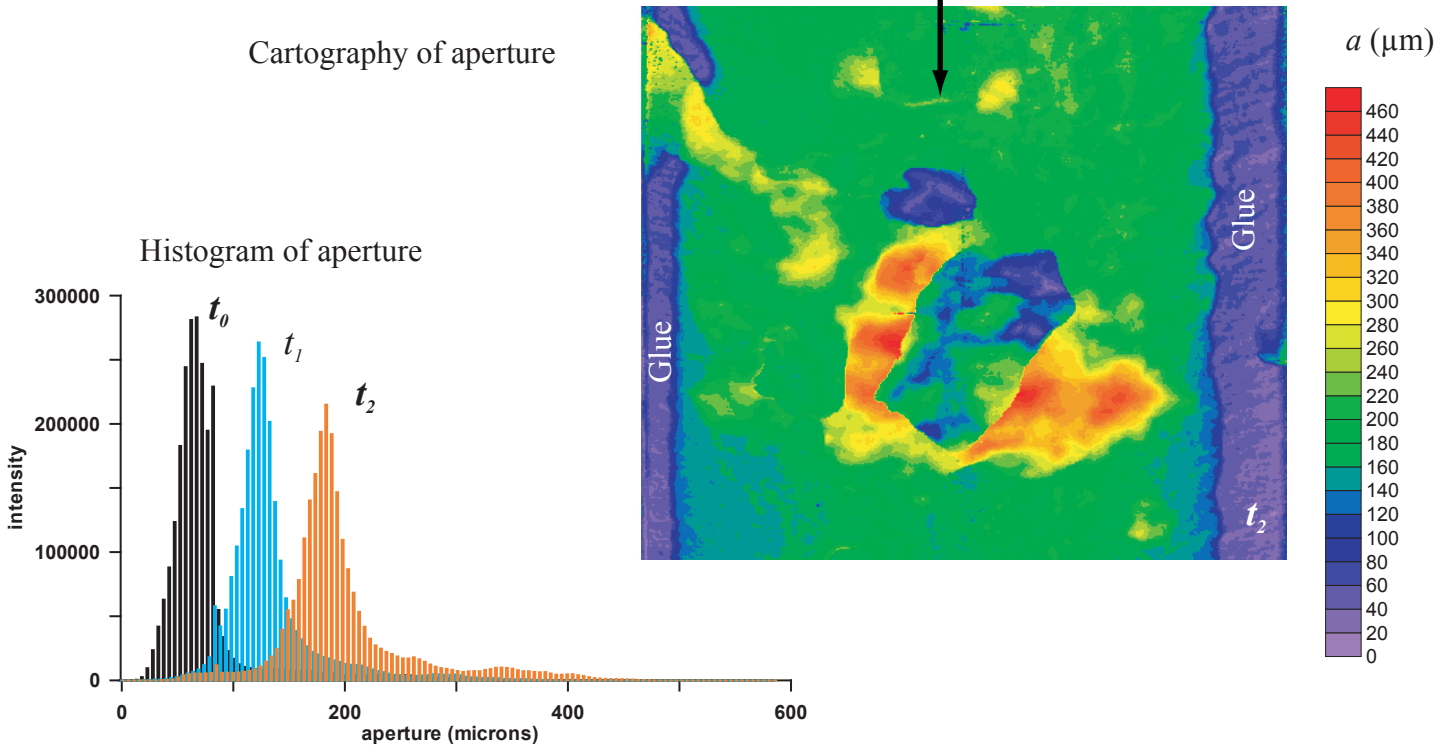
Cross-section after experiment



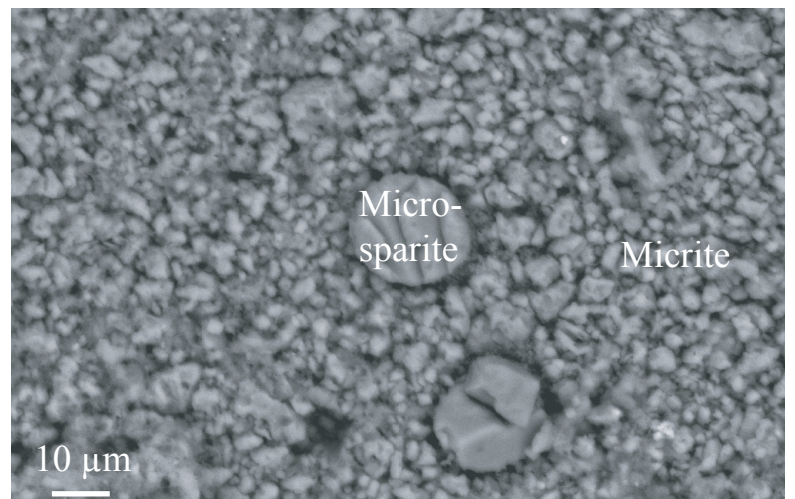
# Sample CAL2FB



Cartography of aperture

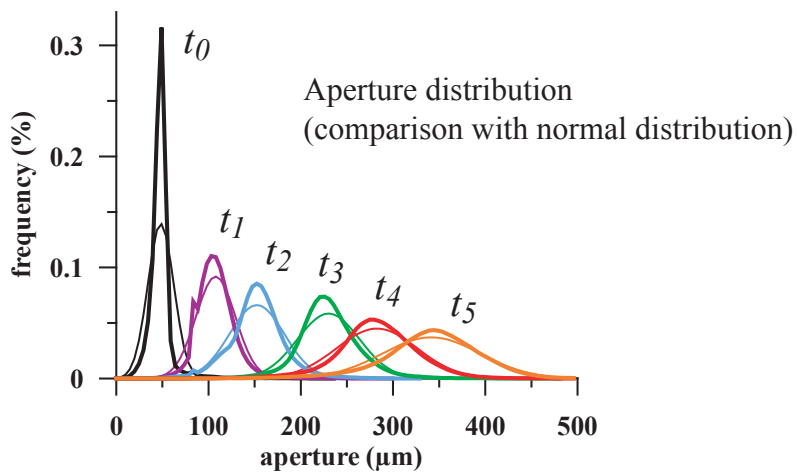
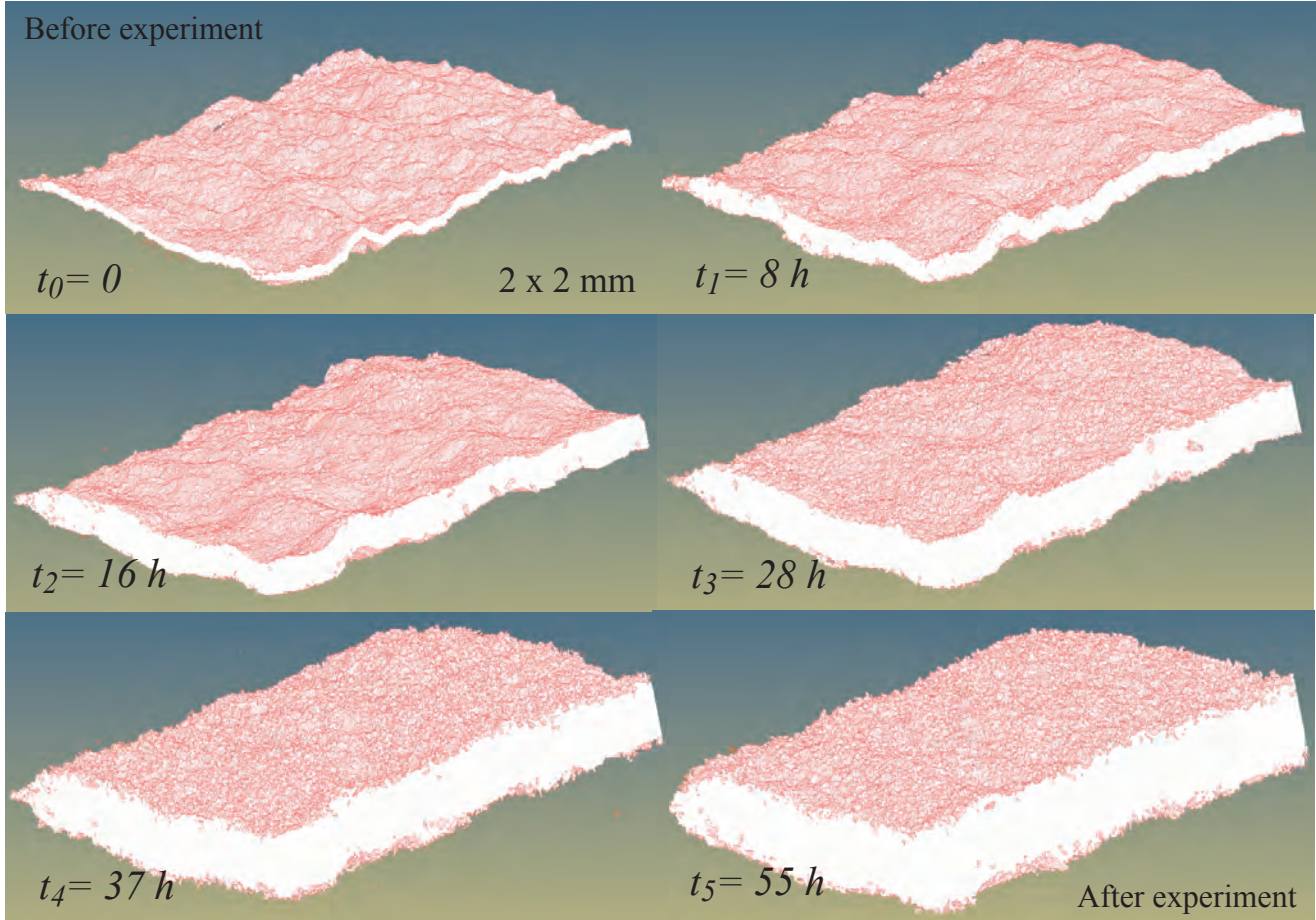


Topography of surface before experiment

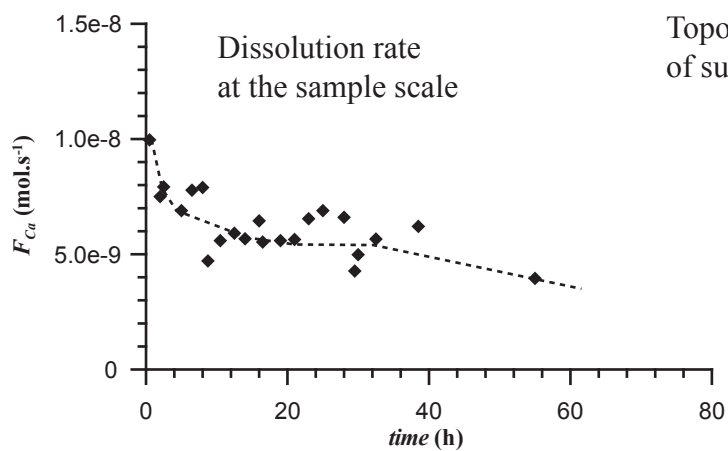
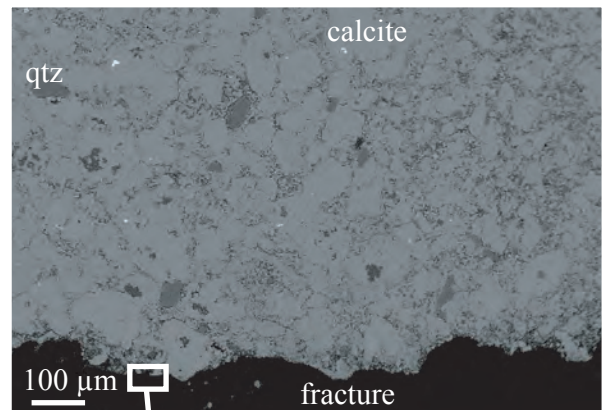


# Sample OCA2FB

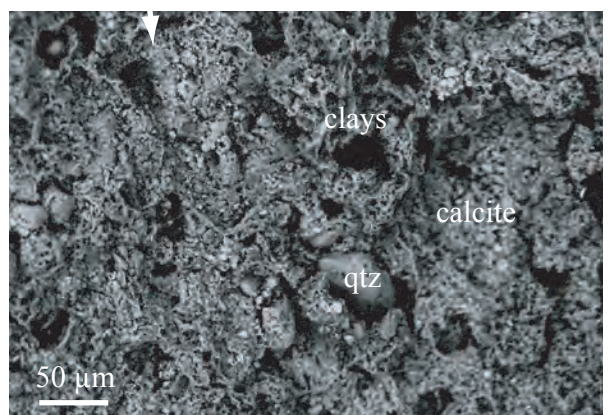
Evolution of fracture morphology with dissolution



Cross-section after experiment



Topography  
of surface







# **ANNEXE 3**

## **CODAGE DE VALEURS EN FORMAT BINAIRE**



## Codage de valeurs en format binaire

L'utilisation de la tomographie nécessite d'utiliser différents formats pour le codage des données, celui-ci étant différent pour les radiographies, les images reconstruites ou les images sur lesquelles on extrait des paramètres quantitatifs. Cette annexe présente succinctement les techniques de codage des nombres entiers et réels (CCM [2005], Willms [2001]).

La mémoire de l'ordinateur conserve toutes les données sous une forme numérique. Ainsi, chaque caractère ou chaque nombre est écrit sous une forme binaire, c'est dire qu'ils sont codés par un ensemble de 0 et de 1. La représentation des nombres sur un ordinateur est indispensable pour que celui-ci puisse stocker et manipuler des données.

L'**unité de base** est le **bit** (*binary digit*), qui peut prendre deux **états** : soit **0**, soit **1**. Il s'agit de la plus petite unité d'information manipulable par une machine numérique :

1      1 bit

Les bits sont regroupés par paquet de huit, pour former un **octet** de bits, encore appelé un **byte** :

1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0      1 octet

Ces octets peuvent à leur tour être groupés par deux, quatre, huit, dix... afin de disposer d'un nombre de bits assez grand pour coder chaque nombre. Par exemple, un paquet de deux octets :

1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0      2 octets

Toutefois, le problème est qu'un nombre mathématique peut être entier ou décimal, petit ou infini, et donc le nombre d'octets nécessaire pour le définir peut être variable. Il s'agit donc pour un type d'image de prédéfinir un nombre d'octets et la manière de les utiliser pour que ceux-ci servent à représenter l'entité le plus efficacement possible. Ainsi, il ne serait pas judicieux de coder un nombre sur 10 octets si un seul octet est suffisant, car l'espace mémoire nécessaire sur le disque dur sera 10 fois plus important.

Trois formats d'images sont nécessaires pour le traitement des images issues de la microtomographie. La valeur de chaque pixel (ou de chaque voxel) est représentée par un nombre, codé au cours de la chaîne de traitement successivement sous forme d'un entier court (format *short*), d'un réel (format *float*) et d'un entier caractère (format *char*). On distingue ici les nombres entiers des nombres décimaux.

## Représentation des nombres entiers en binaire

### Codage des données sur un octet (format *char*)

Avec un bit il est possible d'obtenir deux états différents : soit 1, soit 0. Grâce à 2 bits, il est possible d'obtenir quatre états différents : 00, 01, 10 ou 11. Pour un groupe de  $n$  bits, il est possible d'obtenir  $2^n$  états différents. Par exemple pour un octet, il est donc possible d'obtenir 256 (soit  $2^8$ ) états différents.

Dans un nombre binaire, la **valeur d'un bit**, aussi appelée **poids**, dépend de la **position du bit** ( $i$ ) dans l'octet en partant de la droite. A la manière des dizaines, des centaines et des milliers pour un nombre décimal, le poids d'un bit croît d'une puissance de deux en allant de la droite vers la gauche, comme le montre le tableau suivant :

État du bit ( $b$ )	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0	1 ou 0
Position du bit ( $i$ )	7	6	5	4	3	2	1	0
Poids	$2^7 = 128$	$2^6 = 64$	$2^5 = 32$	$2^4 = 16$	$2^3 = 8$	$2^2 = 4$	$2^1 = 2$	$2^0 = 1$

Pour convertir la valeur binaire en nombre entier, il suffit de multiplier l'état de chaque bit ( $b$ ) par sa position ( $i$ ) qu'on élève deux à la puissance, puis d'additionner chaque résultat :

$$\text{Value}_{char} = \sum b_i \times 2^i$$

Ainsi, la valeur binaire 1011 (équivalente à 00001011 en notation complète) vaut en format décimal :

$$1 \times 2^3 + 0 \times 2^2 + 1 \times 2^1 + 1 \times 2^0 = 8 + 0 + 2 + 1, \text{ soit } 11.$$

Pour un octet, le plus petit nombre est 0 (représenté par : 00000000, ou encore 0 en version abrégée, tous les bits prenant la valeur 0) et le plus grand est 255 (représenté par : 11111111, ou encore 1 en version abrégée, tous les bits prenant la valeur 1), ce qui représente 256 possibilités différentes.

Les nombres entiers codés sur un octet peuvent donc prendre une valeur comprise entre 0 et 255 (ou entre -128 et +128 si l'entier est signé, c'est-à-dire s'il peut être positif ou négatif). En code de couleur pour une image, par convention 0 représente le noir et 255 le blanc. Néanmoins, si l'on souhaite avoir une meilleure résolution sur l'intensité de l'image, 256 niveaux de gris peuvent paraître parfois insuffisants, il n'est plus possible d'utiliser un seul octet pour coder la valeur d'un pixel.

### Codage des données sur deux octets (format *short*)

Avec 2 octets (16-bits) la valeur représentée peut être comprise entre 0 et 65535 (soit  $2^{16}$  valeurs). Chaque octet, appelé  $o_1$  et  $o_2$  a une fonction particulière dans la représentation du nombre :

octet n°1 ( $o_1$ )	octet n°2 ( $o_2$ )

Pour coder un entier sur 2 octets, il faut multiplier la valeur d'un des deux octets par  $2^8$  (appelé octet de poids fort) et ajouter la valeur du second octet (appelé octet de poids faible). Cependant, suivant le processeur utilisé pour coder le nombre, l'ordre de placement de l'octet de poids fort par rapport à l'octet de poids faible peut changer. On parle de codage en **little endian** (ou **high byte first**) quand l'octet de poids fort est placé en première position ( $o_1$ ), et de codage en **big endian** (ou **low byte first**) quand l'octet de poids fort est placé en dernière position ( $o_2$ ) :

$$\text{Valeur}_{unsignedshort} = 256 \times \sum b(o_1)_i \times 2^i + \sum b(o_2)_i \times 2^i \quad (\text{high byte first})$$

$$\text{Valeur}_{unsignedshort} = \sum b(o_1)_i \times 2^i + 256 \times \sum b(o_2)_i \times 2^i \quad (\text{low byte first})$$

Ainsi, la valeur binaire 100001011 (équivalente à 00000000100001011 en notation complète) vaut en décimal :

$$256 \times (2^0) + (1 \times 2^3 + 0 \times 2^2 + 1 \times 2^1 + 1 \times 2^0) = 256 \times 1 + 11, \text{ soit } 267 \text{ en format little endian, ou bien :}$$

$$(2^0) + 256 \times (1 \times 2^3 + 0 \times 2^2 + 1 \times 2^1 + 1 \times 2^0) = 1 + 256 \times 11, \text{ soit } 2817 \text{ en format big endian.}$$

### Représentation des nombres réels en binaire

#### Codage des données sur quatre octets (format *float*)

Pour représenter les nombres réels, on emploie la norme IEEE 754. Un nombre décimal est représenté dans un premier temps sous sa **forme binaire à virgule**, puis ensuite est converti sous une forme du type :  $1,xxxx \times 2^n$ , où  $xxxx$  est appelé la **mantisse** et  $n$  est l'**exposant**. Ce nombre, du type *float*, est ensuite rangé sur 4 octets en mémoire sous la forme suivante :

bit de signe	exposant (sur 8 bits)	mantisse (sur 23 bits)
-----------------	-----------------------	------------------------

Les différents bits sont alloués de la façon suivante pour la représentation des nombres réels :

1 bit pour le signe (suivant que le nombre est positif ou négatif)

8 bits pour l'exposant  $n$ ,

et les 23 bits suivants pour la mantisse  $xxxxx$ .

Pour convertir le nombre décimal sous la forme binaire à virgule, on code sous format binaire les chiffres situés avant la virgule comme s'il s'agissait d'un nombre entier. Les chiffres après la virgule sont exprimés sous la forme d'une somme de puissances de 2 négatives.

Par exemple le nombre 151,25 se décompose en :  $(2^7 + 2^4 + 2^2 + 2^1 + 2^0) + (2^{-2})$ , ce qui rentré dans un tableau de bits donne en écriture binaire :

$2^8$	$2^7$	$2^6$	$2^5$	$2^4$	$2^3$	$2^2$	$2^1$	$2^0$	$2^{-1}$	$2^{-2}$	$2^{-3}$	$2^{-4}$	$2^{-5}$	$2^{-6}$	...
0	1	0	0	1	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0

Le nombre binaire à virgule obtenu est : 10010111.01.

Ensuite il faut coder ce nombre binaire à virgule sous la forme :  $1,xxxxx \times 2^n$ . Il s'écrit sous cette forme :  $1.001011101 \times 1000000$ , soit en base 2 :  $1.001011101 \times 2^7$

Pour récapituler, le signe est positif, donc le bit de signe est laissé à 0. L'exposant  $n$  est égal à : 7, qui s'écrit 111 en binaire. Et la mantisse, qui représente les bits situés après la virgule, est égale à : 001011101. Au final, la représentation binaire du nombre 151.25 est donc :

0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0	1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Il existe également d'autres formats que l'on peut utiliser pour représenter des nombres entiers et décimaux. Ils sont récapitulés dans le tableau suivant :

Type	Occupation en mémoire	Plage de valeurs disponible
Nombres entiers		
<i>signed char</i>	1 octet	-128 à +128
<i>unsigned char</i>	1 octet	0 à 255
<i>unsigned short</i>	2 octets	0 à 65535
<i>unsigned long</i>	4 octets	0 à 4294967295
Nombres à virgule flottante		
<i>float</i>	4 octets	$3.4 \cdot 10^{-38}$ à $3.4 \cdot 10^{38}$
<i>double</i>	8 octets	$1.7 \cdot 10^{-308}$ à $1.7 \cdot 10^{308}$
<i>long double</i>	10 octets	$3.4 \cdot 10^{-4932}$ à $3.4 \cdot 10^{4932}$



# **ANNEXE 4**

## **PUBLICATION N°1**





## X-Ray tomography characterization of fracture surfaces during dissolution

Philippe Gouze<sup>1</sup>, Catherine Noiriel<sup>1,2</sup>, Céline Bruderer<sup>1</sup>, Didier Loggia<sup>1</sup>, and Richard Leprovost<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences de la Terre, de L'Eau et de l'Espace, CNRS - Université de Montpellier 2, France

<sup>2</sup> Centre d'Informatique Géologique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France

**Abstract.** The changes of fracture surfaces geometry and extend are studied using X-ray micro-tomography during aperture increase due to CO<sub>2</sub>-rich fluid percolation. Dissolution experiments were conducted on two micritic rock samples; one pure calcite end-member and one typical of the average composition for marine carbonates (85 % calcite). High-resolution digital images of the fracture geometry allow quantifying the surface properties changes over four spatial scales with a resolution of 4.91 μm. Fracture surfaces are self-affine with an initial dimension of  $2.5 \pm 0.1$ . Dissolution of a pure-calcite sample is clearly a process of homogeneous chemical “erosion” of the surface elevation  $z$ : fractal dimension and specific surface remains constant (1.5 times the planar surface). Conversely, for the 85 % calcite sample, initial topographic surfaces of the fracture walls evolve rapidly toward “non-topographic” interfaces displaying overhangs due the preferential dissolution of the carbonate grains. In this case, the conventional definition of the effective aperture must be revisited. Such structures can only be assessed from 3D (tomographic) observations. As dissolution progresses, the specific surface increases strongly, more than 5 times the planar surface, and probably faster than the reactive surface.

### 1. Introduction

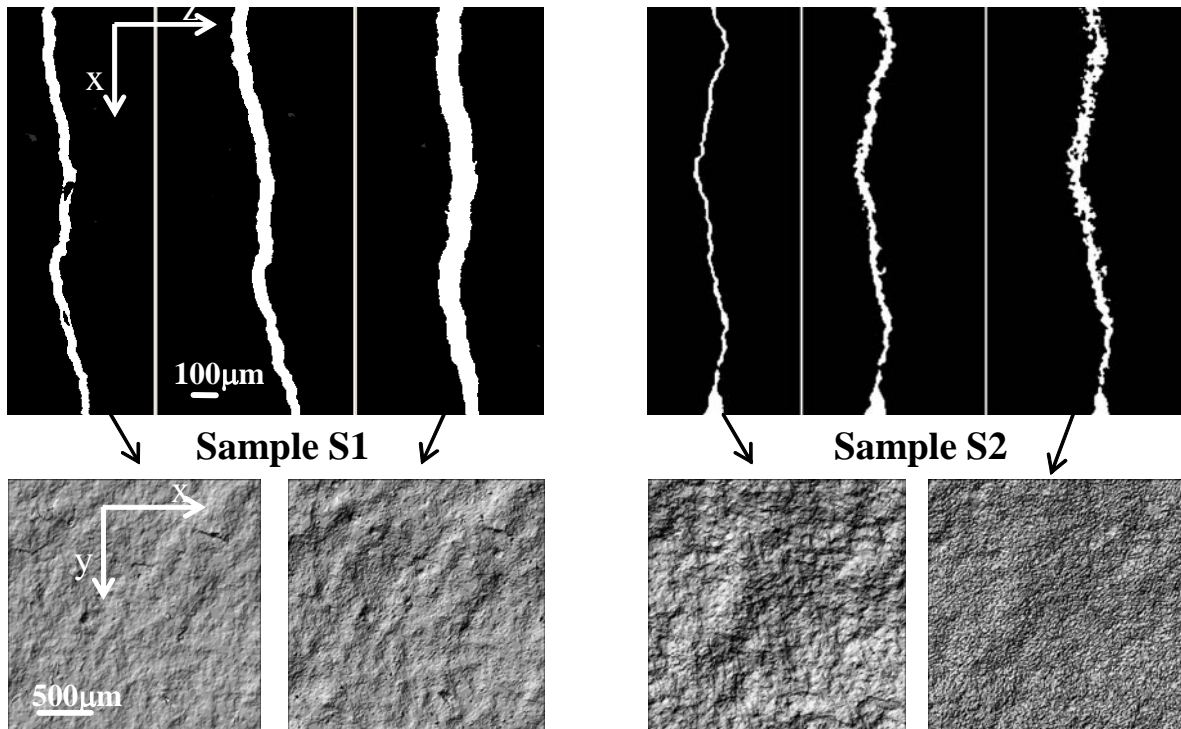
Limestone aquifers constitute a major reserve of fresh water throughout the world. Fractures, which develop in low permeability rocks (e.g.: micrites), are the principal path for water flow and potential contamination. Localised conduit growths, resulting from the aperture widening of connected fractures, have been explored at network scale, using numerical models for simple configurations [e.g., *Gabrovsek and Deybrodt*, 2001]. However in those models, the changes of the single fracture wall geometry are not taken into account. Independently of the carbonate dissolution problem, an increasing number of studies is devoted to understand the physics of flow and transport in fracture networks [e.g., *Adler and Thovert*, 1999]. For a connected fracture network, large-scale flow and hydrodispersive transport is first controlled by the geometrical properties of the individual fractures. In addition to fracture aperture, surface roughness and aperture tortuosity are usually put forward as the key parameters that control flow type and dispersion regime [*Brown et al.*, 1998; *Detwiler et al.*, 2000; *Glover et al.*, 1997]. Measurements of spatial distribution changes of the fracture aperture in the course of dissolution were achieved only recently [*Dijk and Berkowitz*, 2002; *Durham et al.*, 2001], producing important constraints for modelling flow and dissolution patterns. Large uncertainties still remain on the relation that links the macroscopic evolution of the aperture and the microscopic (grain scale) morphological evolution of the fracture walls that controls fluid-rock fluxes.

For smooth laminar flow, velocity distribution across the fracture section is parabolic,  $u(z) = u_0(1 - 4z^2/a^2)$ , where  $u_0$  is the maximum velocity and  $a$  is the aperture. The aperture-scale Péclet number,  $Pe$ , denotes the ratio of the characteristic time for transverse homogenization by diffusion  $a^2/4D_m$ , to the mean longitudinal residence time

$a/2\langle u \rangle_z$ , where  $\langle u \rangle_z$  is the fracture-section averaged velocity ( $\langle u \rangle_z = 2/3 u_0$ ). If  $Pe \gg 1$ , Taylor-Aris dispersion approximation holds with the longitudinal dispersion  $D_L$  proportional to  $Pe^2$  [*Detwiler et al.*, 2000]. It is then possible to analyse processes in term of resident concentration of a solute,  $\langle c_i \rangle_z = \int_a c_i dz$ . Far from equilibrium, the change in the concentration is controlled by the hydrodispersive transport (embodied in the differential operator  $\mathbf{J}(\langle c_i \rangle_z)$ ), by the adimensional saturation index  $I(\langle c_i \rangle_z) \sim 1 - \langle c_i \rangle_z / c_i^*$  (where  $c_i^*$  is the equilibrium concentration) by the kinetic mass transfer rate constant  $k_r$ , and by the extend of the contact area between the fluid and the rock (inhibiter-catalyser effects are not taken into account). With  $A_R$  the reactive area by unit fluid volume, macroscopic balance equation for small variation of species  $i$  concentration,  $\langle c_i \rangle_z$ , is [*Lasaga*, 1998] :

$$\partial \langle c_i \rangle_z / \partial t = \mathbf{J}(\langle c_i \rangle_z) + A_R k_r I(\langle c_i \rangle_z) \quad (1)$$

Recognizing that  $k_r$  is an intrinsic property of the considered reaction for a given  $pH$  profile, temporal change of the dissolution rate is controlled by both the change in  $A_R$  and  $a$ . The reciprocal effects of aperture variability changes on dissolution were investigated through different numerical approach by *Békri et al.* [1997], *Dijk and Berkowitz* [1998] and *Hanna and Rajaram* [1998]. In all these works, the evolution of  $A_r$  was not taken into account. Indeed, measuring  $A_r$  is challenging. Even the description of the effective reactive area for polycrystalline altered rocks in relation to the one of the pure phase used in experimental determination of  $k_r$  in batch reactor is debated [e.g., *Gautier et al.*, 2001] on the basis of geometrical models and BET measurements. Alternatively, assuming  $\mathbf{J}(c_i)$  known, the product  $A_R k_r$  can be evaluated from (1), measuring the difference in reactant concentration between the outlet and the inlet [*Kieffer et al.*, 1999]. However, providing that continuous measurement of such low



**Figure 1.** Schematic Top : binarised CMT cross-section ( $y = 6$  mm) of the fracture (right: before dissolution, middle: an intermediary stage and right: final stage. Bottom:  $512^2$  pixel projection of the upper fracture wall before dissolution (left) and at the final stage post-dissolution (right).

concentration is possible, results reflect only averaged values  $\langle A_R \rangle_y$ . To progress toward a full spatio-temporal quantification of the fracture properties, we present here a study based on X-ray tomography using the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). For this first attempt, we measure the changes of aperture and fracture walls geometry at different stages of kinetic-controlled dissolution due to flow of acidic water in Taylor-Aris dispersion regime.

## 2. Experimental method

Two samples S1 and S2 of cretaceous limestone cored from the same borehole at few meters depth difference are studied. S1 is composed of  $\sim 100$  % calcite (clay  $< 1$  w%) with 2.2 % porosity. S2, is composed of 85 w% calcite, 10 w% dolomite, 5 w% clay (silica  $< 1$  w%) with 5.6 % porosity. Mini-cores of 6 mm diameter and 12 mm long were prepared to suit the optimal size for the ESRF-ID19 X-ray beam for non-local computed micro-tomography (CMT). A tensile fracture, sub-collinear to the core axis, was made in each of the mini-core. Then, the mini-cores were coated with epoxy to avoid any mechanical deformation during the percolation experiment.

We use a  $2048^2$  pixels camera, equipped with an effective pixel size of  $4.91 \mu\text{m}$ . This setup allows a very intense monochromatic X-ray beam of  $10\text{mm}^2$ . Finally a 3D X-ray absorption image is computed from 900 radiographies acquired at every  $0.2$  degree of view angle. A bimodal

segmentation algorithms based on challenge region growing allows individualizing the fracture volume.

Dissolution is obtained by flowing, at a constant rate of  $2.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , pure water enriched with carbon dioxide at partial pressure of 0.1 MPa ( $pH = 4 \pm 0.1$ ). Output  $pH$  is  $5.1 \pm 0.15$ . As the mini-cores were rigidified with epoxy, the effect of confining pressure (equal to the max pressure at the inlet) variation was negligible. The pressure at the outlet was maintained above 0.1 MPa in order to avoid  $\text{CO}_2$  degassing in the mini-core. Because of the constant rate injection,  $Pe$  remains constant during the dissolution at value of  $\sim 440$  (with  $D_m = 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

## 3. Results and analyses

Let define the adimensional reaction surface coefficient as  $S_R = A_R \langle a \rangle / 2$ . At the initial stage,  $S_R$  is estimated as the product of the volume fraction of the mineral involved in the given reaction, by the specific surface coefficient  $S_S$  which denotes the tortuosity of the fracture walls ( $S_S = 1$  for a planar surface). It is assumed here that the fracture intersects the rock randomly. Usually, for numerical modeling,  $S_R$  is kept constant and  $S_S$  is initially evaluated and embedded in an ‘efficient’ kinetic reaction rate [Lasaga, 1998]. The validity of this relation in the course of dissolution is questionable: we will see later that (i)  $S_S$  may change strongly during dissolution and (ii) the ratio  $S_R/S_S$  is probably non-constant in the case of non-pure calcite, due to preferential dissolution.

### 3.1 Fracture walls and aperture changes

**The initial stage:** The initial mean aperture  $\langle a \rangle_y$  along the central flow axis is  $50 \mu\text{m}$  ( $\sigma_a = 8 \mu\text{m}$ ) for S1 and  $20 \mu\text{m}$  ( $\sigma_a = 7 \mu\text{m}$ ) for S2. For both samples, the initial fracture surfaces are topographic (hereafter reported as Topographic Surfaces; TS), that is, to any  $x$ - $y$  coordinate corresponds a single elevation  $z$ . Then, fracture walls are first analyzed by extracting the  $x$ - $y$  projection of the CMT images, producing profilometry-equivalent data set (Figure 1) to be characterized by classical statistical and spectral surface analysis. The area of a self-affine fractal surface increases with both its fractal dimension and  $\sigma_z^2$  the variance of the surface elevation. Results display ubiquitous self-affine behaviour all over the measured scale range from  $5 \mu\text{m}$  to  $1 \text{cm}$ . The fractal dimension  $D$ , computed coherently using 1D and 2D (Fourier Transform) power spectrum method [e.g., Schmittbuhl *et al.*, 1995] is  $2.5 \pm 0.1$  without noticeable anisotropy for both the samples.

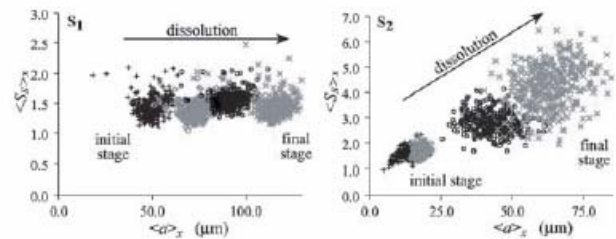
**Evolution of S1:** The experiment consists of three dissolution steps with a mean aperture increase of  $22 \pm 2 \mu\text{m}$  for each of them. Dissolution of S1 appears as a uniform translation (chemical “erosion”) of the  $x$ - $y$  surfaces along the  $z$  axis. As a consequence, both the fractal dimension  $D$ , and the variance of the surface elevation  $\sigma_z^2$  remain constant: fracture walls stay TS.

**Evolution of S2:** The dissolution of S2 sample consists of three steps. Time duration for each of them was not constant resulting in a mean aperture increase of  $4.5$ ,  $23$  and  $15 \mu\text{m}$  respectively. In contrast with S1, dissolution of S2 is noticeably heterogeneous. Cross sections of the final stage of the experiment (Figure 1 and 4c), show that fracture walls cannot be described anymore as TS (lets call it a Non-Topographic Surface or NTS). Note that the solid phase pixels (in black), are connected in 3D, so that the apparent isolated clusters on the cross sections reflect the 3D nature of the fracture walls. Indeed, where the surface is “folded”, some  $x$ - $y$  coordinate have several elevations  $z$  creating multiple overhangs and the analysis of 2D-projected digital images of the fracture walls is biased (Figure 4d). The surfaces were analysed using isomorphic 3D-box-counting method (BCM) and isomorphic/non-isomorphic 2D-BCM on the  $x$ - $z$  cross-sections. All those methods give similar results: a linear relation between the logarithm of the number of boxes of dimension  $l$  and the logarithm of  $l$ . This indicates that the self-affine fractal characteristic of the surface remains. A theoretical value of the fractal dimension of the surfaces can be calculated from the slope  $s$  of the former linear trend by the relation  $D_{BCM} = -s$  for 3D-BCM and  $D_{BCM} = -s+1$  for 2D-BCM. A value of  $D_{BCM} = 2.2 \pm 0.1$  was calculated for the fracture surfaces of S1 and S2 at the initial stage.  $D_{BCM}$  increases toward  $2.4 \pm 0.1$  for the final stage of the dissolution of S2 whereas it stays at the initial value for S1. Albeit the noticeable, but expected [e.g. Schmittbuhl *et al.*, 1995], difference between the dimension measured by spectral methods and the BCM, the results reveal a quantifiable increase of the fractal dimension that comes together with an increase, of the

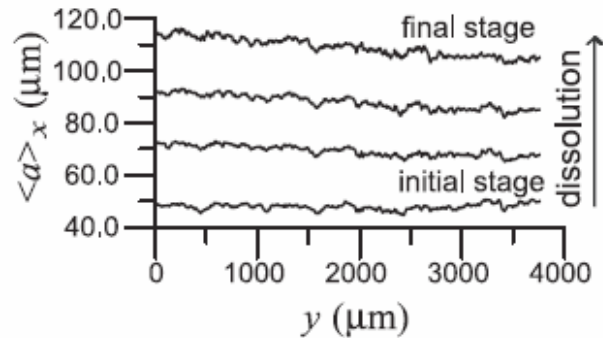
variance of the surface  $\sigma_z^2$  in the course of dissolution of S2.

### 3.2 Evolution of specific surface with dissolution

Specific surface coefficient  $S_S(x,y)$  and fracture aperture  $a(x,y)$  were measured from the 3D CMT images of S1 and S2. When fluid-rock interface is a NTS,  $a(x,y)$  represents the cumulative aperture  $a'(x,y)$  as explained on Figure 4b. Correlation between  $x$ -averaged  $\langle S_S \rangle_x$  and  $\langle a \rangle_x$  were measured on a  $250 \mu\text{m}$  width stripe ( $-125 < x < 125 \mu\text{m}$ ) in order to avoid boundary effects (Figure 3). Results show that the values of  $\langle S_S \rangle_x$  increase from  $1.5$  to  $5$  for S2, whereas they remain constant around  $1.5$  for S1. For S1, the spreading of  $\langle S_S \rangle_x$  data is unchanged from the beginning to the end of the experiment while the mean aperture increases of about  $70 \mu\text{m}$ . Conversely, S2 displays an increase of the  $\langle S_S \rangle_x$  data spreading with increasing dissolution (Figure 2). This scattering reflects the more and more localized dissolution, at micro-scale, observed on the cross sections (Figure 1).



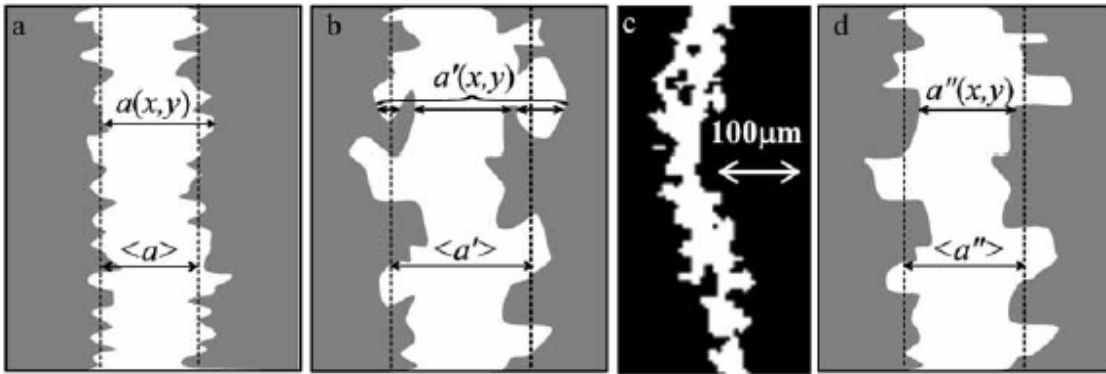
**Figure 2.** Specific surface coefficient  $\langle S_S \rangle_x$  versus fissure aperture  $\langle a \rangle_x$ .



**Figure 3.** Aperture averaged on  $-125 < x < 125 \mu\text{m}$  as a function of distance to the input.

## 4. Discussion and Conclusions

The characteristic time  $\tau_r$  for the dissolution reaction  $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^-$  is  $c_i^*/A_R k_r$ . Applying (1) to the calcium concentration,  $c^*$  is equal to  $8.5 \text{ mol.m}^{-3}$  and  $k_r$  ranges from  $6.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  at the input to  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  at the output (calculated from the  $k_r - \text{pH}$  relation given by Plummer [1978]). With  $A_R = 2F_{Ca}S_S/a$ , where  $F_{Ca}$  is the calcite fraction in the rock,  $\tau_r$  ranges from  $2.2$  to  $22 \text{ s}$  in the case of S1 and from  $1$  to  $6 \text{ s}$  in the case of S2. Those values are comparable to the characteristic time



**Figure 4.** Schematic representation of TS (a) and NTS (b) to be compared to a magnification of the S2 fracture walls (c). (d) Axial plan projection of the NTS fracture wall as it would be measured using profilometry techniques.

for convection throughout the sample ( $\langle\langle u \rangle\rangle_z/L$ ) which range from 0.8 to 2.5 s as aperture increases. Disequilibrium occurs along the entire fracture length, under control of both the reaction kinetic and the convective transport (Damköhler number ranging from 1 to 10). As a consequence, quasi-uniform dissolution is observed (Figure 3), which corresponds to the case “typical Damköhler and typical Péclet” explored numerically by *Dijk and Berkowitz* [1998]. Equivalent situations were studied by *Mourzenko et al.* [1996] in the case of the deposition in self-affine fractures. From this macroscopically uniform dissolution, the present work shows that diverse complex microscopic patterns may arise from dissolution as soon as polycrystalline solids are concerned. The initial TS fluid-rock interface evolves rapidly towards NTS, which cannot be characterized using classical profilometry methods (roughness exponent, specific and reactive surfaces would be significantly underestimated).

As a result of NTS development, the total specific surface increases strongly. However, the SEM observations reveal that the calcite specific surface or reactive surface may not increase in the same proportion: the increase of the total specific surface is mostly due to the increase of the exposed surface of the others mineral phases. Still, this increase cannot persist indefinitely and the exploration of longer dissolution time is necessary to study, especially, the role of the mechanical ablation of the non-dissolved fraction. Presently, it can be concluded from the apparently unconditional increase of  $S_S$  with  $a$ , that the relation between  $S_R$  and  $S_S$  is certainly non-linear because of the preferential dissolution of the carbonated phase. We demonstrated that the fracture surface were intrinsically self-affine fractal all over the large range accessible by this imaging method ( $\lambda_C = 4.91 \mu\text{m}$ ). It is probable that this behaviour persists until the average grain size;  $\lambda_{GS} = 2\mu\text{m}$  (evaluated from SEM observations). By definition the specific surface coefficient  $S_S$  is proportional to  $(\lambda_C)^{2-D}$ . From this relation, and assuming that  $\sigma_z^2$  is independent of

the observation scale, one can extrapolate the maximum values of  $S_S$  as well as  $S_R$  and  $A_R$  from the values of  $D$ . Replacing  $\lambda_C$  by  $\lambda_{GS}$  in the aforementioned relation, the maximum values of  $S_S$  for S1 and S2 are 2.4 and 9.5 respectively.

When fractures walls become NTS, the definition of the aperture  $a(x,y)$  becomes problematic (Figure 4) which may have strong implications on its use as a pertinent parameter for computing flow and transport processes. For example, the validity of the Hagen-Poiseuille cubic law, that link the permeability  $k$  to the square of the aperture of TS-type fracture has been discussed by many researchers, which broadly conclude that the principal factor causing deviation from ideal parallel plate theory is the non-smooth geometry of fracture: NTS complicates the discussion as a single definition the fracture aperture is no longer possible. It is generally admitted that the effective hydraulic aperture is the one that would give identical pressure drop in parallel plan geometry for a given flow rate. For low flow rate and assuming that the mean asperities height remains negligible compared to the mean aperture, the effective aperture is certainly closer to the axial plan ( $x, y, z = 0$ ) projection of the real aperture ( $a''(x, y)$  on Figure 4c) as it can be obtained using profilometry methods. The validity of this assertion for higher flow rate is questionable. More importantly, overhangs play probably an important role in the hydrodispersive transport processes. The storage of solute in the dead-end zones increases the retardation factor for tracers and pollutants transport. Taking into account such structures in the course of dispersion processes is tricky and requires further investigations: the effective aperture probably depends on the dominant dispersion regime and ranges from the cumulative aperture,  $a'(x, y)$ , to the projected aperture  $a''(x, y)$ .

To our knowledge, there is very little published work aiming to observe directly morphological changes in fracture. The most comparable one was proposed by *Durham et al.* [2001], although classical profilometry measurements were used requiring opening out the sample

at each dissolution stage to have access to the fracture surfaces. As demonstrated here, X-ray computed tomography is an efficient non-invasive measurement tool for investigating the variability of fracture geometrical properties and its changes due to chemically induced dissolution of the mineral phases. The remarkable performances (compared to diverging source X-ray methods and NMRI) of the parallel ESRF-ID19 X-ray beam allow us to observe the evolution of the geometrical characteristics of the sample with a resolution close to the grain size over a large field of view ( $2048^3$  voxels or four measurement scales). It is presently the leading method for monitoring dynamic processes at this scale.

**Acknowledgments.** We wish to thank the ID19 team of the ESRF and especially E. Boller and P. Cloetens, as well as D. Bernard (ICMCB) for their precious help in acquiring and processing data..

### References

- Adler, P.M. and J.F. Thovert, Fractures and fractures networks, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1999.
- Békri, S., J.F. Thovert and P.M. Adler, Dissolution and deposition in fractures, *Engineering Geology*, 48, 283-308, 1997.
- Brown, S., A. Caprihan and R. Hardy, Experimental observation of fluid flow channels in a single fracture, *J. of Geophys. Res.*; 103, (B3), 5125-5132, 1998.
- Detwiler, R. L., H. Rajaram and R.J. Glass, Solute transport in variable-aperture fractures: An investigation of the relative importance of Taylor dispersion and macrodispersion, *Water Resour. Res.*, 36(7), 1611-1625, 2000.
- Dijk, P.E. and B. Berkowitz, Precipitation and dissolution of reactive solutes in fractures, *Water Resour. Res.* 34(3), 457-470, 1998.
- Dijk, P.E., B. Berkowitz and Y. Yechieli, Measurement and analysis of dissolution patterns in rock fractures, *Water Resour. Res.*, 38(2), 5-11, 2002.
- Durham, W.B., W.L. Bourcier and E.A. Burton, Direct observation of reactive flow in a single fracture, *Water Resour Res.*, 37(1), 1-12, 2001.
- Gabrovsek, F. and W. Deybrodt, A model of the early evolution of karst aquifers in limestone in the dimensions of length and depth, *J. of Hydrology*, 240, 206-224, 2001.
- Gautier, J.-M., E.H. Oelkers and J. Schott, Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 65(7), 1059-1070, 2001.
- Glover, P.W.J., Matsuki K., Hikima R. and Hayaashi K., Fluid flow in fractally rough synthetic fractures, *Geophys. Res. Lett.*, 24(14), 1803-1806, 1997.
- Hanna, R.B. and H. Rajaram, Influence of aperture variability on dissolutional growth of fissures in karst formations, *Water Resour. Res.* 34(11), 2843-2853, 1998.
- Kieffer, B., C.F. Jové E.H. Oelkers and J. Schott, An experimental study of the reactive surface area of Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 63(21), 3525-3534, 1999.
- Lasaga, A.C., Kinetic theory in the earth sciences, Princeton University Press, New Jersey, 1998.
- Mourzenko, V.V., S. Békri, J.-F. Thovert and P.M. Adler, Deposition in Fractures, *Chem. Eng. Comm.*, 148-150, 431-464, 1996.
- Plummer, N., T.M.L. Wigley and D.L. Parkhurst, The kinetic of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0 to 1 atm CO<sub>2</sub>, *American J. of Sci.*, 278, 179-216, 1978.
- Schmittbuhl, J, J.P. Vilotte and S. Roux, Reliability of self-affine measurements, *Phys. Rev.*, E 51, 131-147, 1995.

MSE, Université Montpellier 2, 34095 cédex 5, France. (e-mail : philippe@msem.univ-montp2.fr).



# **ANNEXE 5**

## **PUBLICATION N°2**





# Time-resolved 3D characterisation of flow and dissolution patterns in a single rough-walled fracture

Catherine NOIRIEL<sup>(1,2)</sup>, Philippe GOUZE<sup>(1)</sup> and Benoît MADÉ<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratoire de Tectonophysique, Institut des Sciences de la Terre, de l'Environnement et de l'Espace, CNRS - Université de Montpellier II, 34095 Montpellier cedex 5, France

<sup>(2)</sup> Centre d'Informatique Géologique, Ecole des Mines de Paris, UMR 7619, 77305 Fontainebleau cedex, France (catherine.noiriel@ensmp.fr)

**Abstract.** Application of X-ray microtomography (XCMT) for 3D measurement of fracture geometry is presented. The study demonstrates the ability of XCMT to non-invasively measure periodically fracture walls and aperture in course of a reactive flow experiment. The method allows local and global scale estimation of the kinetic rate of dissolution in a fractured limestone sample percolated by acidic water. Then, the fracture walls are then used as input for flow modelling, in order to compare hydraulic aperture calculated by numerical simulation with different evaluations of the aperture: hydraulic aperture measured from pressure drop during the flow experiment, mechanical aperture measured with XCMT, and chemical aperture deduced from calcium removal in the sample. The effects of reactive transport on geometry and fluid flow are discussed. Dissolution appears heterogeneous both at small scale due to presence of insoluble clays in the rock, and at large scale with the formation of preferential flow pathways. These heterogeneous dissolution patterns are not simply predictable by the identification of the areas of higher fluid velocity, where transport of the chemical reaction products (i.e. rate of aperture increase) is presumed to be higher.

## INTRODUCTION

Fractures control strongly the flow and transport of fluids and pollutants in low-permeability rocks. Dissolution (or precipitation) process may strongly influence the fracture geometry and by consequence hydraulic properties such as permeability and dispersivity. The prediction of flow and transport evolution in fractures is challenging, but appears essential to evaluate long term behaviour of geothermal systems, nuclear waste storage or CO<sub>2</sub> injection in depleted reservoirs. Carbonated environments, which supply an important part of the accessible resources of the planet, are particularly sensitive to fluid-rock transfer processes over relatively short period of time. Karst formation is certainly the most remarkable example of limestone alteration.

A lot of experimental and numerical studies have been devoted to quantify the control of various physical parameters on fluid flow and solute dispersion into fractures. Fracture roughness, aperture and surface correlation, tortuosity and contact areas have been pointed out as the essential parameters controlling flow and transport in fractures (Witherspoon et al., 1980; Tsang, 1984; Adler and Thovert, 1999; Zimmerman and Yeo., 2000). Initially, the fracture characteristics are forced by the mechanical processes of rupture and displacement (Yeo et al., 1998; Unger and Mase, 1993). In parallel, the geometry may considerably be altered by dissolution and precipitation that can feedback into flow and transport properties. It is probable that in many applications, relevant either to geological time-scale modelling or predicting system feedback to anthropogenic forcing, fracture parameters must be considered as variables.

Transport of solutes in a fracture is described by the following macroscopic equation:  $\partial_t C = \mathbf{u} \nabla C - \mathbf{D} \nabla^2 C + R(C)$ , where  $C$  is the concentration of the species,  $\mathbf{u}$  is the velocity vector (whose components are  $u_x$ ,  $u_y$  and  $u_z$ ),  $\mathbf{D}$  is the local dispersion tensor and  $R(C)$  is the geochemical source term proportional to the dissolution rate. Local dispersion tensor involves Taylor dispersion along the flow direction and molecular diffusion transverse to the flow (Detwiler et al., 2000). In a fracture, transport is mainly controlled by the chemical reaction rate and the heterogeneity in the flow velocity. Positive feedback between flow regime and geochemical alteration can also occur, leading to instabilities and localization of the dissolution. The parameters that appear to control mainly these phenomena at macroscale are the Peclet number ( $Pe$ ), the Damköhler number ( $Da$ ) and the aperture variability ( $\sigma_a / a$ ) (Dijk and Berkowitz, 1998; Hanna and Rajaram, 1998; Cheung and Rajaram, 2002;

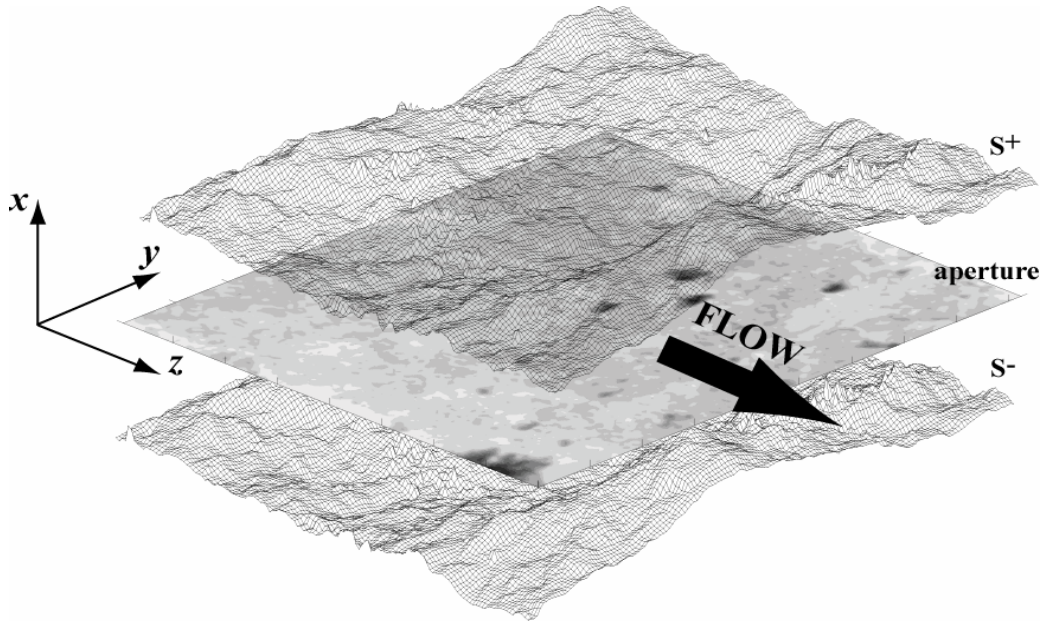
Verberg and Ladd, 2002; Szymczak and Ladd, 2004). O'Brien et al. (2003) assume that the initial fracture geometry plays an important role in determining the dissolution front and suggest that a better understanding of the heterogeneities in fractures is necessary to accurately model the reactive transport. Experimental effort is required to predict long-term evolution of such heterogeneous system. However, experimental studies of fracture behaviour and related parameters during dissolution are limited (Durham et al., 2001; Detwiler et al., 2003; Dijk et al., 2002; Polak et al., 2004) and do not always include direct permeability and geometry measurements.

The aim of this paper is to present a methodology to study dissolution effects in a fracture by coupling chemical and hydrodynamic measurements with observation and quantification of the structural changes using X-ray microtomography. After a description of the experimental procedure (section 1), the changes in the fracture morphology and dissolution rates are exposed (section 2). The fracture walls are then used as input for numerical flow simulation. Then the different types of aperture evaluated from with chemical and hydraulic measurements, imagery and flow simulation are compared. Finally, the implication of rock mineralogy on flow, transport and geometry changes is discussed in section 3.

## 1. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The experiment consists in the percolation of acidic fluid into a rough fracture. The rock is a slightly argillaceous micritic limestone that contains about 10% of silicate minerals (principally clays with a minor amount of quartz). A core of 15 mm long and 9 mm diameter was fractured using Brazilian-like test to produce a longitudinal fracture parallel to the core axis. Fracture edges were rigidified with epoxy resin in order to prevent any mechanical displacement of the fracture walls. Dissolution is obtained by flowing, at a constant rate of  $2.78 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) water equilibrated with carbon dioxide at the partial pressure of 0.1 MPa (controlling the pH value at 3.9). The pressure at the outlet was maintained at 0.13 MPa in order to avoid  $\text{CO}_2$  degassing in the circuit. The total duration of the experiment was 118h30, during which the fluid effluent was recurrently sampled to evaluate the mineral mass removal. Permeability is calculated from differential pressure between sample inlet and outlet ( $\Delta P$ ) using steady state flow method at the initial state ( $t_0$ ) and after the two stages of dissolution ( $t_1 = 70\text{h}30$  and  $t_2 = 118\text{h}30$  from the start of the experiment). At the same time, X-ray computed microtomography (XCMT) was used non-invasively to observe the tri-dimensional geometry of the sample with a spatial resolution (pixel size) of  $4.91 \mu\text{m}$ .

XCMT is based on the 3D reconstruction of one thousand X-ray radiographies of the sample taken at different view angles on 180 degrees. Here the ID19 beam line of the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) was used. An area of about  $10 \times 10 \text{ mm}$  ( $2048 \times 2048$  pixels) located near the sample inlet is covered. 3D grey-level images represent the X-ray attenuation by the material in each point (voxel) in the space. As the sample is composed by only two materials (air and matrix) with different X-ray attenuation properties, histograms of grey-level attenuation are bimodal. By convention dark voxels correspond to low density material (void) as white voxels correspond to high density material (matrix). Segmentation procedure based on region growing is then used to convert grey-scale image into binary image (Nikolaidis and Pitas, 2001). Once voids and matrix are labelled in the image, it is easy to calculate the volume occupied by the fracture voids, the elevation of the fracture walls and the area of the fluid-rock interface (Gouze et al., 2003). Figure 1 presents fracture aperture and surfaces obtained using XCMT after appropriate image processing.



**Figure 1.** Upper ( $S^+$ ) and lower ( $S^-$ ) surface and aperture representation of the fracture, measured at  $t_0$  over a  $9.25 \times 7.95$  mm region. Surfaces and aperture are obtained from processed XCMT data. Note that the grid lines are under-sampled by a factor 12 to allow visual representation.

## 2. RESULTS

### 2.1. GEOMETRIC FEATURE OF FRACTURE

The statistics and features of fracture morphology changes during dissolution are studied. Statistical results are listed as in Table 1, while aperture maps and histograms at the different stages of dissolution are displayed in Figure 2. Example of cross section is also given in Figure 3. Dissolution effects appear to be different at two different scales.

#### 2.1.1. MICROSCALE PATTERN

At microscale (grain-scale, i.e. a few tens of microns), the different kinetic rates of dissolution between the minerals forming the rock cause heterogeneous dissolution to occur. As kinetics of clay and quartz dissolution is several orders lower than for calcite, these minerals remain at the fracture surface until they are flushed by the flowing fluid. As dissolution progresses, the fluid-rock interface appears more rough (Figure 3). In consequence, both the standard deviation for surfaces ( $\sigma_s$ ) and micro-roughness factor of the fracture surface ( $z_2$ ) increase ( $z_2$  is the root mean square of the first derivative of the surface asperity height (Myers, 1962)). The presence of secondary fracture branches initially present in the sample promotes rock fragment to be unhooked and displaced as soon as their size reduced enough by dissolution. As a result, the aperture is locally reduced as observed in Figure 2, b.

#### 2.1.2. MACROSCALE PATTERN

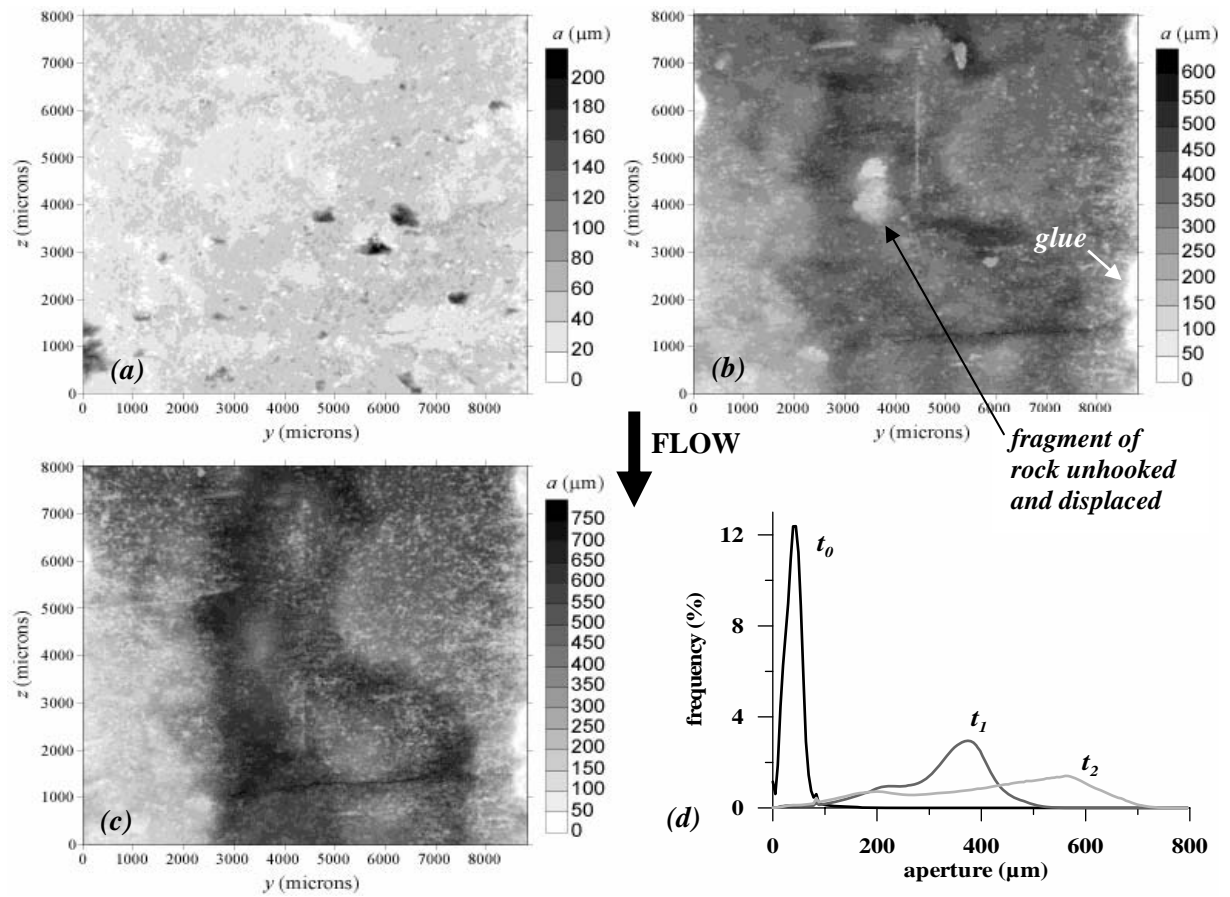
At macroscale (sample-scale), dissolution affects substantially the shape of the aperture distribution. Before dissolution, the topography of the fracture aperture can be represented as a Gaussian distribution with positive kurtosis (2.43) and skewness (1.94). Results are similar to those usually observed experimentally or assumed in model of fracture generation. But as a consequence of dissolution, the histogram evolves toward a bimodal distribution due to the formation of preferential flow pathways in the fracture (figure 2, d). Heterogeneous dissolution at the two different scales is accompanied by a large increase of the standard deviation of aperture ( $\sigma_a$ ). As a consequence, despite the increase of  $a_m$ , the ratio  $a_m / \sigma_a$  is stable during the experiment and the correlation length of the aperture increases, from about 400  $\mu\text{m}$  to 2 mm. The cross-correlation value between the two fracture walls is defined by:

$$\rho_{S^+ - S^-} = E [(h^+_{(y,z)} - \bar{h}^+)(h^-_{(y,z)} - \bar{h}^-)] / E [(h^+_{(y,z)} - \bar{h}^+)^2] E [(h^-_{(y,z)} - \bar{h}^-)^2] \quad (1)$$

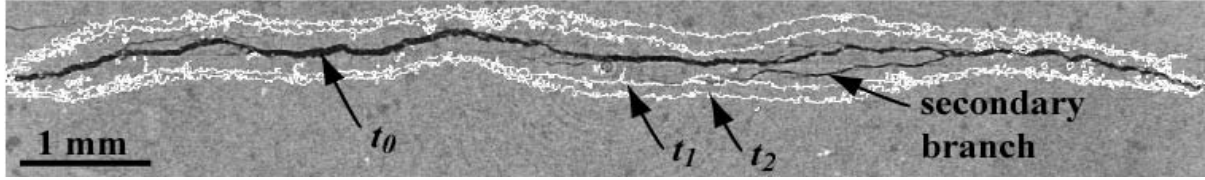
where  $h^+$  and  $h^-$  is the elevation at the  $(y,z)$  location of the upper and lower fracture wall, respectively;  $\bar{h}$  denotes the spatial average and  $E[ ]$  is the ensemble mean. Before experiment, the two fracture walls are perfectly correlated, but dissolution induced a progressive decorrelation of the fracture walls (Table 1).

**Table 1.** Statistics of the fracture geometry.

time (h)	$t_0 = 0$	$t_1 = 70\text{h}30$	$t_2 = 118\text{h}30$
$a_m = \langle a \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )	40.5	328.0	418.5
$\sigma_a$ ( $\mu\text{m}$ )	18.8	92.2	163.9
$a_m / \sigma_a$	2.17	3.57	2.56
$\sigma_s$ ( $\mu\text{m}$ )	233.0	235.1	244.3
$z_2$	3.70	4.02	7.98
$\rho_{S^+ - S^-}$	1.00	0.92	0.77



**Figure 2.** Aperture distribution ( $\mu\text{m}$ ) within the fracture: (a) map at  $t_0$ , (b) at  $t_1$  and (c) at the end of the experiment ( $t_2$ ). The maps are voluntarily under-sampled by a factor 12 to allow better visualisation; note that the zero aperture areas on the edges of the maps correspond to epoxy resin spacer used to avoid closure of the fracture during the experiment. (d) Histograms of aperture distribution at the different time of experiment.



**Figure 3.** Visualisation of morphology changes in course of the experiment (2D cross-section). The grey level background displays the initial fracture geometry ( $t_0$ ). The white lines correspond to the fracture wall position at  $t_1$  and  $t_2$ . Initially the fracture contains secondary branches which result from the fracturing process.

## 2.2. DISSOLUTION RATE CALCULATION

The calcium flux at the sample outlet can be related to global (sample-scale) dissolution rate. It is variable but on the whole slightly decreases. Assuming that sample is 90% calcite, that the molar volume of clays and silica can be comparable to that of calcite, and that dissolution of the fracture walls is homogeneous, the aperture increase can be deduced from the following equation:

$$\partial_t a_c = -(Q \times v_{calcite} \times \Delta Ca) / (0.9 \times A_s) \quad (2)$$

where  $a_c$  denotes the “chemical” aperture,  $Q$  is the flow rate,  $v_{calcite}$  is the molar volume of calcite,  $\Delta Ca$  is the calcium concentration removed by the acidic fluid between sample inlet and outlet, and  $A_s$  is the surface area of equivalent planar fracture walls. Assuming that the kinetics of dissolution is stationary between two stages of experiment ( $t_0-t_1$  and  $t_1-t_2$ , respectively), the spatial distribution of the dissolution rate is obtained by subtracting aperture distribution after registration of the images in the same spatial referential. The local aperture change with time is given by:

$$\partial_t a = (a_{i+1} - a_i) / (t_{i+1} - t_i) \quad (3)$$

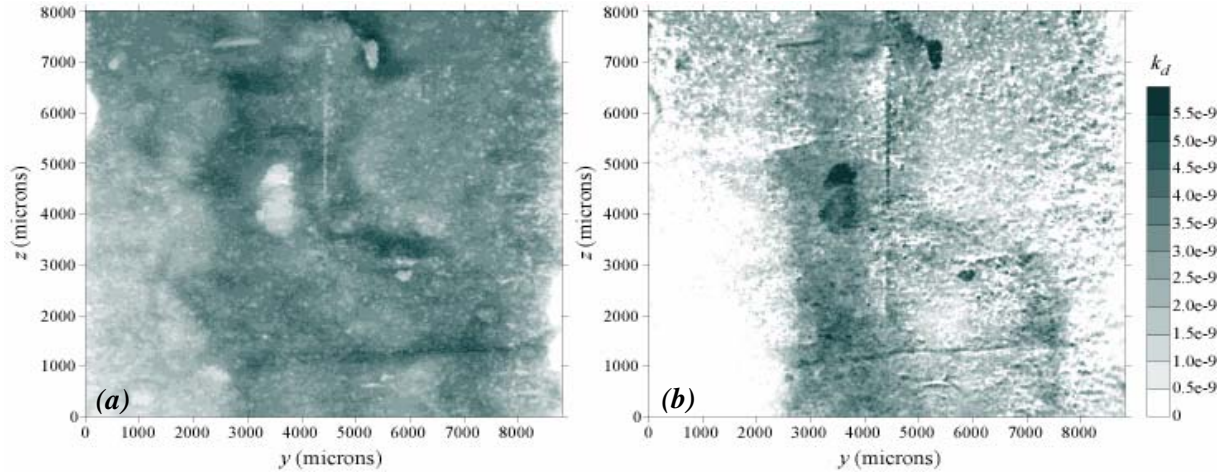
Then, the local rate of dissolution  $k_d$  is given by:

$$k_d = (\partial_t a \times S_{pix}) / (v_{calcite} \times S_r) \quad (4)$$

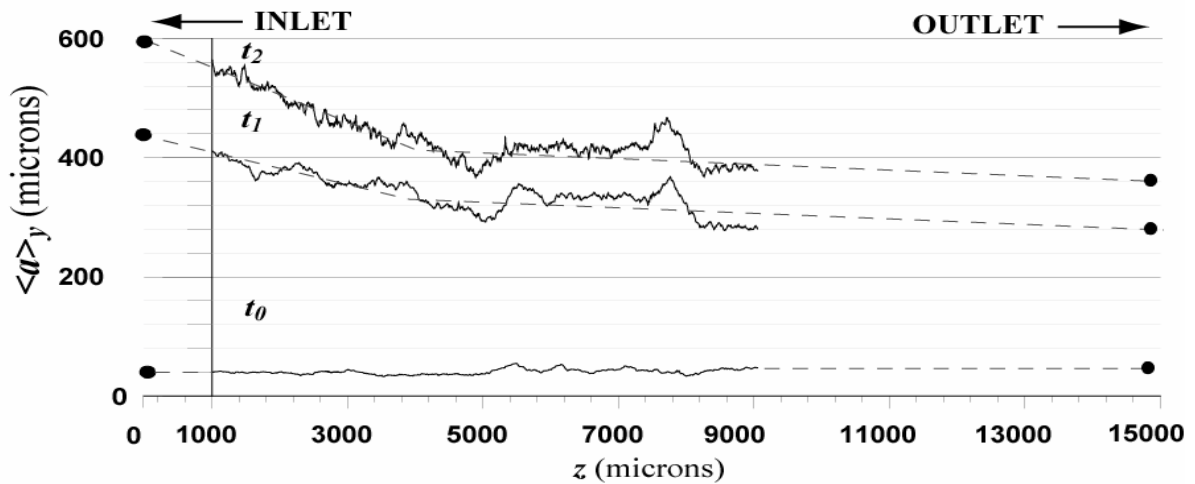
where  $S_{pix}$  is the pixel area ( $4.91 \times 4.91 \mu\text{m}^2$ ) and  $S_r$  is the reactive surface area of the mineral. As  $S_r$  is an unknown parameter, it is chosen to be equal to the geometric surface area, i.e.  $S_{pix}$ . The results for the dissolution stage  $t_1-t_0$ , and  $t_2-t_1$  are reported in Figure 4. Maps show that the dissolution rate is heterogeneous both in the flow direction and perpendicularly to it,  $k_d$  ranging from 0 to  $6.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Three major phenomena potentially control the rate of calcite dissolution,  $k_d$ . The first phenomenon concerns the level of disequilibrium of the solution in regards with the calcite mineral. It is commonly assumed that the rate of dissolution is proportional to the saturation index  $\Omega$ :  $k_d \propto (1-\Omega)^n$ , with  $n \in \mathbb{R}$  (Lasaga, 1998). The saturation index increases as far as the reaction progress towards equilibrium ( $\Omega \rightarrow 1$ ), so  $k_d$  decreases accordingly. In the experiment, the solution remains undersaturated with respect to calcite ( $\Omega \sim 0.15$  at the outlet), so that the influence of  $\Omega$  is relatively weak. The second phenomenon concerns the kinetics of calcite at low pH values. Far from equilibrium and at relatively low pH (e.g.  $\text{pH} < 5.5$ ), the kinetic rate of calcite dissolution ( $k$ ) is pH dependent (Plummer et al., 1978). Because protons  $H^+$  are consumed during the chemical reaction of calcite dissolution, pH increases progressively during the chemical reaction, so the kinetic rate of dissolution decreases. In the experiment pH increases progressively from  $3.9 \pm 0.1$  (corresponding to pH of the inlet fluid equilibrated with  $\text{CO}_2$  at the partial pressure of 0.1MPa) to  $5.3 \pm 0.2$ , as the fluid goes along the fracture and reactions between  $\text{CO}_2$  (aq),  $H^+$  and calcite occur. According to the equation given by Plummer et al. (1978) to describe the kinetic rate of calcite dissolution as a function of pH and  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $k$  decreases theoretically from  $7.7 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  at pH 3.9 to  $1.54 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  at pH 5.3. In others words,  $k$  is reduced by a factor 5. This phenomena cause the dissolution to be more accurate at the sample inlet (Figure 5). But the ratio between averaged aperture estimated at the inlet and outlet is about 1.8 both after  $t_1$  and  $t_2$ , which is lower than the value of 5 expected by the model of Plummer et al. (1978). The third phenomenon concerns the control of the reaction. For calcite at low pH, the kinetic rate of the chemical reaction at the solid surface  $k_s$  is substantially faster than the kinetics of diffusion of reactants and products close to the surface  $k_T$  (Rickard and Sjöberg, 1983). So the global kinetic of reaction is limited by the mass transfer of reactants and products at the fluid-rock interface.

In moving solution, the advective transport is substantially faster than molecular diffusion; therefore the fluid velocity near the fluid-rock interface can control the rate of reaction. As the flow is localized in channels, fluid velocity in the fracture edges becomes slow compared to velocity in the channels (see next section). The dissolution is then localized where transport is higher, i.e. in the preferential flow pathways (Figure 4, *a* and *b*).



**Figure 4.** Distribution of the computed rate of dissolution  $k_d$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) corresponding to the dissolution stage (*a*)  $t_0-t_1$  and (*b*)  $t_1-t_2$ .



**Figure 5.** Aperture average along the flow axis showing that dissolution is more accurate near the sample inlet. Black lines represent aperture calculated from experimental data; black dots represent estimation of the aperture at the sample inlet and outlet.

### 2.3. FLOW SIMULATION

The finite volume code Fluent<sup>®</sup> is used here to solve the flow equations in a  $9.25 \times 7.95$  mm region of the fracture at  $t_0$ ,  $t_1$  and  $t_2$ . A computational grid of 423,900 elements is generated from two fracture walls extracted from the XCMT images. Pixel size renormalisation (initially  $4.91 \mu\text{m}$  in all direction) is applied to allow tractable computation of the 3D flow field. Finally, the fracture is squared meshed by  $157 \times 135$  elements of size  $58.92 \mu\text{m}$  in  $y$ - $z$  plane. Fracture aperture ( $x$ -direction) is meshed by 20 elements of variable size; cell height grows (parabolic function) from the fracture wall to middle to refine the grid in the area of higher flow gradient and tackle correctly the quasi-Poiseuille flow distribution across the fracture. The boundary conditions are taken to be constant flow rate ( $10 \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$ ) at the sample inlet, uniform pressure (0.1 MPa) at the outlet, and no flux at the fracture walls. Here the

velocity vector  $\mathbf{u}$  obtained by solving the Navier-Stokes (NS) equation system (mass and momentum conservation equations):

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

where  $P$  is the effective pressure,  $\rho$  is the fluid density and  $\mu$  is the dynamic viscosity.

The fluid velocity averaged in the  $x$ -direction is displayed for  $t_0$ ,  $t_1$  and  $t_2$  in Figure 6. Initially, the velocity field appears heterogeneous at small scale and the flow is not particularly localized. At  $t_1$ , the flow localized in preferential pathways, and at  $t_2$  only one principal channel remains visible. Due to the fracture opening, the mean velocity in the fracture ( $\bar{u}$ ) decreases during dissolution, from  $7.7 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  at  $t_0$  to  $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  at  $t_2$ . Despite the changes in the flow patterns, the ratio of the standard deviation on the mean fluid velocity almost doesn't change during experiment ( $\bar{u}/\sigma_u$  varies from 2.2 to 1.4). However, the spatial correlation of the flow velocity increases largely in the  $z$ -direction due to the formation of channels in the flow direction.

The shape of the velocity profiles across the fracture aperture can be classified in three types (Tenchine and Gouze, 2005): (1) profiles that are parabolic and centred in conformity with the Poiseuille equation of fluid velocity between two parallel plates:  $u_z(x) = u_0 \left[1 - (2x/a)^2\right]$ , (2) profiles that are parabolic but asymmetric and (3) profiles that are not parabolic; here  $u_0$  is the maximum velocity in the parabolic profile. At  $t_0$ , 40% of the profiles are centred-parabolic. Development of preferential flow paths, decorrelation of the surfaces and roughness increase involve the percentage of centred-parabolic profiles to dramatically decrease (only 4% remain at  $t_2$ ). The percentage of non-parabolic profiles increases accordingly, whereas the percentage of asymmetric profiles stays almost stable during the dissolution process (between 60-75%). Asymmetric profiles were also observed in fracture by Dijk et al. (1999) when studying fluid flow using nuclear magnetic resonance imaging (NMRI).

### 3. DISCUSSION

#### 3.1. APERTURE

Navier-Stokes equations for flow into two parallel plates of separation  $a$  (width aperture) can be reduced to the well-known cubic law, which stipulates that the flow rate is proportional to the cube of aperture:

$$Q = -a^3 l \Delta P / 12 \mu L \quad (6)$$

where  $l$  and  $L$  are the fracture width and length, respectively. The parallel plate assumption implies that both the fracture roughness and the tortuosity play no role in affecting the fluid flow. But geometry of a natural fracture wanders more or less from the parallel plate model, and deviations to the cubic law are observed when replacing  $a$  by the average mechanical aperture  $a_m$  in equation (6). Nevertheless, the validity of the cubic law can be expressed by replacing in equation 6 the local aperture  $a$  by an equivalent hydraulic aperture  $a_h$ , which indirectly integrate the geometry of the fracture:

$$Q = -a_h^3 l \Delta P / 12 \mu L \quad (7)$$

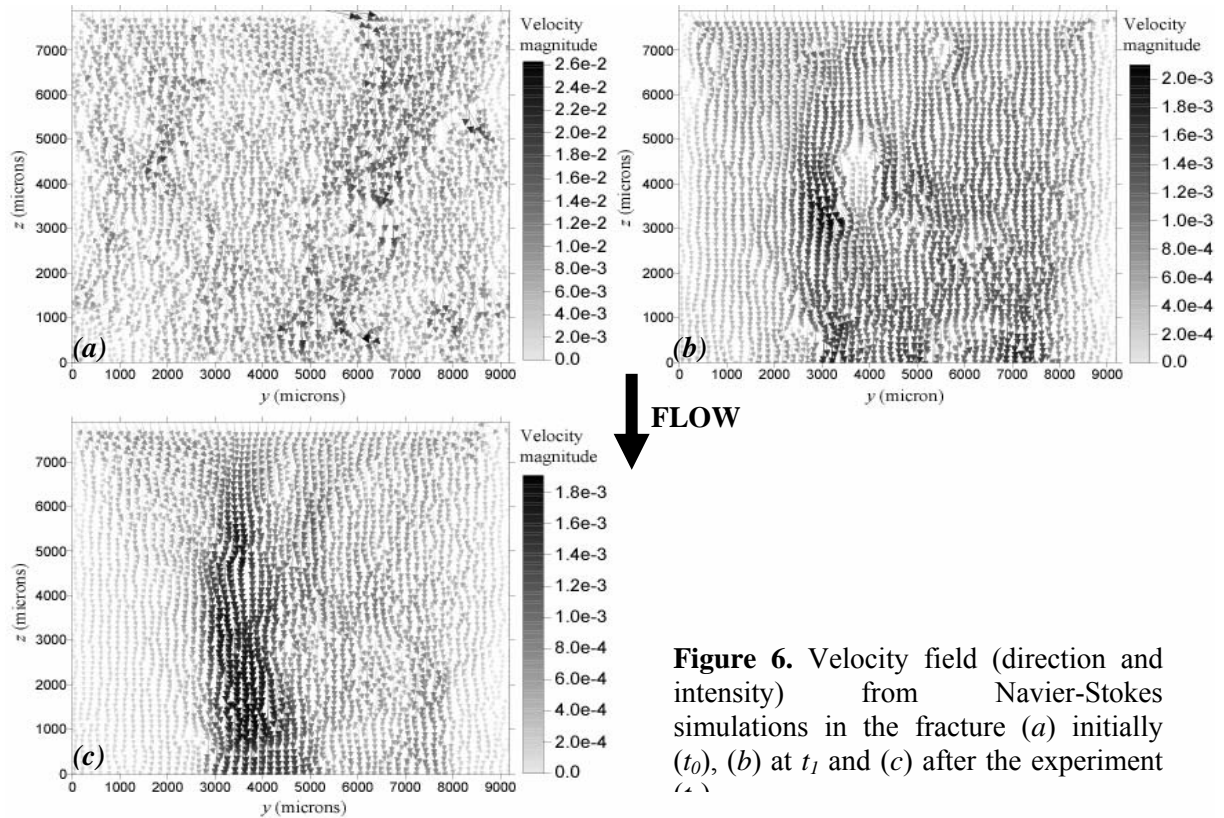
So the hydraulic aperture, which is measured experimentally or calculated by numerical simulation, can be compared with  $a_m$  in order to evaluate the deviation from the cubic law. Using finite differences to resolve the local cubic law equation, Patir and Cheng (1978) performed flow between surfaces whose profiles obeyed a Gaussian distribution with linearly-decreasing autocorrelation function. The authors found that the hydraulic aperture could be fit by an exponential relation:

$$a_{h-REY}^3 = a_m^3 (1 - 0.9 \exp(-0.56 a_m / \sigma_a)) \quad (8)$$

In their model deviation to the cubic law is expected when  $a_m/\sigma_a$  is below a value of 10. Results obtained by Brown (1987) using similar calculation on several generated fractal fractures with different fractal dimensions (from 2.0 to 2.5), and Zimmerman and Bodvarsson (1996) using high-order approximation for lognormal distribution of permeability fall close to equation 8. Their results suggest that the formula is applicable to fractures with different geometrical characteristics.



In the experiment, the change in fracture aperture is evaluated from five different methods: (1) XCMT measurement ( $a_m$ ), (2) differential pressure recorded during experiment using equation 7 ( $a_{h-EXP}$ ), (3) differential pressure deduced from the flow simulation using equation 7 ( $a_{h-NS}$ ), (4) Reynolds approximation using equation 8 ( $a_{h-REY}$ ), and (5) chemical aperture ( $a_c$ ) evaluated from equation 2. As it is typically found, the hydraulic aperture calculated by Navier-Stokes simulation differs from the mechanical aperture. Initially, the difference is 24% and  $a_{h-NS}$  is close to  $a_{h-EXP}$  measured experimentally ( $a_{h-EXP} = 30\mu\text{m}$ ). The effective aperture  $a_{h-REY}$  calculated empirically from Reynolds calculation differs from  $a_{h-NS}$  but is logically intermediate between  $a_{h-NS}$  and  $a_m$  (Table 2). Large discrepancy in aperture between Reynolds numerical estimates and experiment was also report by Nicholl et al. (1999), indicating that 2D description of the flow field is inappropriate for fully describing fluid flow. According to equation 4, the deviation to the cubic law is proportional to the roughness factor  $a_m/\sigma_a$ . The ratio  $a_m/\sigma_a$  stays stable, although  $a_m$  increases in the experiment due to the effect of the heterogeneous dissolution. This explains why the ratio  $a_m/a_{h-NS}$  or  $a_m/a_{h-REY}$  almost does not change with time. Finally, note that  $a_c$  and  $a_m$  are coherent. Difference is certainly due the fact that  $a_m$  is calculated on a limited part of the fracture whereas the calculation of  $a_c$  integrates the entire fracture.



**Figure 6.** Velocity field (direction and intensity) from Navier-Stokes simulations in the fracture (a) initially ( $t_0$ ), (b) at  $t_1$  and (c) after the experiment ( $t_2$ ).

**Table 2.** Comparison of the different types of aperture: mechanical aperture ( $a_m$ ), hydraulic aperture measured in the experiment ( $a_{h-EXP}$ ), hydraulic aperture calculated by Navier-Stokes simulation ( $a_{h-NS}$ ), hydraulic aperture calculated by Patir and Cheng (1978) formula ( $a_{h-REY}$ ), and chemical aperture ( $a_c$ ).

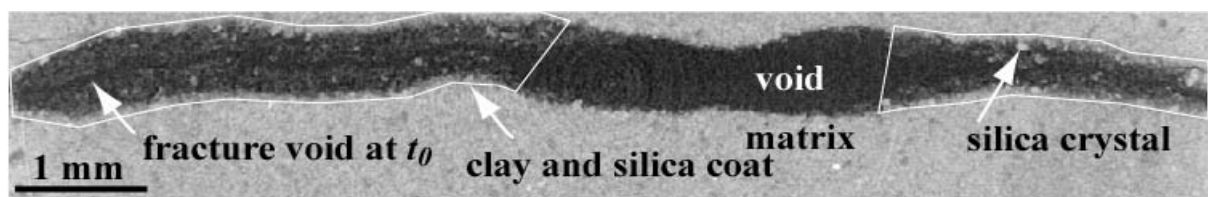
	$a_m$	$a_{h-EXP}$	$a_{h-NS}$ ( $\mu\text{m}$ )	$a_{h-REY}$	$a_c$
initial ( $t_0$ )	40.5	30	32.3	35.8	40.5
$t_1$	328.0	110	268.	297	357.5
final ( $t_2$ )	418.5	-	298	362	-

### 3.2. IMPLICATION OF MINERALOGY ON FLOW, TRANSPORT AND DISSOLUTION PATTERNS

In their experiment, Gouze et al. (2003) studied dissolution effects on two limestone rocks with different mineralogical composition. The first one was composed almost completely by calcite and the second contained some dolomite, quartz and clay fraction (~15%). In the first case, they observed that dissolution was relatively homogeneous and can be reduced to a translation of the fracture walls. Consequently,  $\sigma_a$  remained quasi constant and  $a_m/\sigma_a$  increased from 6.2 to 12.2. So, it is expected (eq. 8) that the flow can be progressively idealized with the parallel plate model. In the second case, they show that dissolution appeared very heterogeneous due to the differential kinetics between minerals. The value of  $\sigma_a$  increased largely and  $a_m/\sigma_a$  globally decreased from 3.0 to 2.0 during the experiment. In this case, important deviations from the cubic law are expected. The same behavior is expected when the rock displays similar mineralogical heterogeneities.

Transport of solutes in a fracture is largely dependent of the chemical reaction rate and of the heterogeneity in the flow field. The two parameters that can describe the influence of the different parameters are Damköhler number ( $Da = k_d L / \bar{u}$ ) and Peclet number ( $Pe = \bar{u} L / D$ ). When  $Da$  is large, the chemical reaction is transport-controlled and dissolution patterns depend largely of the Peclet number, as observed by Detwiler et al. (2003). At high  $Pe$ , the dissolution appears relatively homogeneous whereas at low  $Pe$  flow localizes in preferential channels. The process that leads to accelerate the channel growth is the reactive infiltration instability described by Ortoleva et al. (1987). Since the permeability is larger within preferential paths, flow and transport are focused in the paths, leading to a rapid enlargement in the channels and slower outside the channels. So it is expected that presence of channels are related to initial heterogeneities of the fracture aperture. During their dissolution experiment of halite using nuclear magnetic resonance imaging, Dijk et al. (2002) also noticed that mineralogy heterogeneities can have an impact on dissolution patterns particularly at low Damköhler number.

In the experiment, the flow patterns at  $t_1$  and  $t_2$  are correlated to the fracture morphology, but there is no evident relation between the initial flow field and the one after dissolution. Particularly, areas of higher flow velocity, where transport is presumed to be more important, are not correlated with the areas where channels formed. Moreover,  $a_{h-EXP}$  measured experimentally at  $t_1$  differs largely from that calculated by the others methods (Table 2). When looking more precisely at the fracture void, it can be observed that a micro-porous phase composed by clays and quartz remains in the fracture edges (Figure 7); the presence of these phases is underestimated in the segmentation procedure (Figure 3). So the fracture aperture and flow velocity are overestimated when clays and quartz remain in the fracture void. In consequence, head losses are probably higher than those calculated by the flow simulation, explaining that  $a_{h-EXP}$  at  $t_1$  highly differs from  $a_m$  or  $a_{h-NS}$ . It is also probable than the mineral heterogeneities of the rock matrix are responsible of the unpredictable evolution of the fracture geometry with dissolution.



**Figure 7.** 2D cross-section of the fracture at the end of the experiment ( $x$ - $y$  plane). The white layouts represent areas where clays and quartz remain in the fracture void (note that quartz crystals of 50-100 $\mu$ m size appear in high grey level).

## CONCLUDING REMARKS

The aim of this work was to provide a well-constrained experiment to study effects of dissolution on fracture geometry and flow evolution. The remarkable performance of X-ray computed microtomography has proved to be an efficient tool to study structures changes from the scale close to the grain-size to the scale relevant to macroscopic characterization of the processes.

Heterogeneous dissolution of the sample was observed both at micro- and macroscale ( $\mu$ m-scale and cm-scale). The fracture opening was subjected to perturbation due to the presence of low-soluble

minerals in the rock. Numerical simulation has permitted to relate the development of preferential flow paths to the decorrelation of the surfaces and the increase of the surface roughness.

The rock mineralogy appears to be a very important parameter that controls the changes in the fracture morphology, flow and transport in response to the chemical alteration. By introducing heterogeneities at the fracture walls, the roughness factor that controls deviation to the cubic law remains unchanged despite aperture increase. Formation of a micro-porous phase in the fracture void slows down flow and transport (and by consequence the rate of aperture opening), whereas broad channel develops when particles are removed by the fluid. In consequence, the evolution of fracture morphology in natural rocks whose mineralogical composition is variable appears more unpredictable than experimentally observed or predicted in mono-mineral rocks. The results indicate that further research is necessary to understand the complex coupling between chemical reactions, petrophysical properties, fracture walls morphology and flow.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank the ESRF-ID19 team for support during the data acquisition. This work was supported by the European Commission-RDG-(EVK1-CT-2001-00091 "ALIANCE"), the CNRS and the French Ministry of Industry through the project PICOR for studying CO<sub>2</sub> sequestration in reservoirs (RTPG-CEP&M-G.7306).

## REFERENCES

- Adler, P.M. and Thovert, J.F. (1999) Fracture and fracture networks. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 429 p.
- Brown, S.R. (1987) Fluid flow through rock joints: The effect of surface roughness. *Journal of Geophysical Research*, 92(B2): 1337-1347
- Cheung, W. and Rajaram, H. (2002) Dissolution finger growth in variable aperture fractures: role of the tip-region flow field. *Geophysical Research Letters*, 29(22), 2075, doi:10.1029/2002GL015196
- Detwiler, R.L., Glass, R.J. and Bourcier, W.L. (2003) Experimental observation of fracture dissolution: The role of Peclet number on evolving aperture variability. *Geophysical Research Letters*, 30(12): 1648, doi:10.1029/2003GL017396
- Detwiler, R.L., Rajaram, H. and Glass, R.J. (2000) Solute transport in variable-aperture fractures: An investigation of the relative importance of Taylor dispersion and macrodispersion. *Water Resources Research*, 36(7): 1611-1625
- Dijk, P. and Berkowitz, B. (1998) Precipitation and dissolution of reactive solutes in fractures. *Water Resources Research*, 34(3): 457-470
- Dijk, P., Berkowitz, B. and Bendel, P. (1999) Investigation of flow in water-saturated rock fractures using nuclear magnetic resonance imaging (NMRI). *Water Resources Research*, 35(2): 347-360
- Dijk, P., Berkowitz, B. and Yechieli, Y. (2002) Measurement and analysis of dissolution patterns in rock fractures. *Water Resources Research*, 38(2): 5-1-5-12
- Durham, W.B., Bourcier, W.L. and Burton, E.A. (2001) Direct observation of reactive flow in a single fracture. *Water Resources Research*, 37(1): 1-12
- Gouze, P., Noiriél, C., Bruderer, C., Loggia, D. and Leprovost, R. (2003) X-Ray tomography characterisation of fracture surfaces during dissolution. *Geophysical Research Letters*, 30(5): 1267, doi:10.1029/2002GL16755
- Hanna, R.B. and Rajaram, H. (1998) Influence of aperture variability on dissolutional growth of fissures in karst formation. *Water Resources Research*, 11: 2843-2853
- Lasaga, A.C. (1998) Kinetic theory in the earth sciences. Princeton Univ. Press, New Jersey, 728 p.
- Myers, N.O. (1962) Characterization of surface roughness. *Wear*, 5: 182-189
- Nicholl, M.J., Rajaram, H., Glass, R.J. and Detwiler, R.L. (1999) Saturated flow in a single fracture: Evaluation of the Reynolds equation in measured aperture field. *Water Resources Research*, 35(11): 3361-3373
- Nikolaidis, N. and Pitas, I. (2001) 3-D image processing algorithms. John Wiley & Sons Inc., New York, 176 p.

- O'Brien, G.S., Bean, C.J. and McDermott, F. (2003) Numerical investigations of passive and reactive flow through generic single fracture with heterogeneous permeability. *Earth and Planetary Science Letters*, 213: 271-284
- Ortoleva P. J., Chadam J., Merino E., and Sen A. (1987) Geochemical self-organization, II. The reactive infiltration instability. *American Journal of Science* 287: 1008-1040
- Patir, N. and Cheng, H.S. (1978) An average flow model for determining effects of three-dimensional roughness on partial hydrodynamic lubrication. *Journal of Lubrication Technology*, 100: 12-17
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L. and Parkhurst, D.L. (1978) The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *American Journal of Science*, 278: 179-216.
- Polak, A., Elsworth, D., Bernard, Liu, J. and Grader, A.S. (2004) Spontaneous switching of permeability changes in limestone fracture with net dissolution. *Water Resources Research*, 40: W03502-1-10
- Rickard, D. and Sjöberg, E.L. (1983) Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. *American Journal of Science*, 283: 815-830.
- Szymczak, P. and Ladd, A.C.J. (2004) Microscopic simulations of fracture dissolution. *Geophysical Research Letters*, 31: L23606, doi:10.1029/2004GL021297
- Tenchine, S. and Gouze, P. (2005) Density contrast effects on tracer dispersion in variable aperture fractures. *Advances in Water Resources*, 28: 273-289
- Tsang Y. W. (1984) The effect of tortuosity on fluid flow through a single fracture. *Water Resources Research* 20(9): 1209-1215
- Unger, A.J.A. and Mase, C.W. (1993) Numerical study of the hydromechanical behaviour of two rough fracture surfaces in contact. *Water Resources Research*, 29(7): 2101-2114
- Verberg, R. and Ladd, A.C.J. (2002) Simulation of chemical erosion in rough fracture. *Physical Review E*, 65:056311, doi:10.1103/PhysRevE.65.056311
- Witherspoon, P.A., Wang, J.S.Y., Iwai, K. and Gale, J.E. (1980) Validity of cubic law for fluid flow in a deformable rock fracture. *Water Resources Research*, 16(6): 1016-1024
- Yeo, I.W., De Freitas, M.H. and Zimmerman, R.W. (1998) Effect of shear displacement on the aperture and permeability of a rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 35(8): 1051-1070
- Zimmerman, R.W. and Bodvarsson, G.S. (1996) Hydraulic conductivity of rock fractures. *Transport in porous media*, 23: 1-30
- Zimmerman, R.W. and Yeo, I. (2000) Fluid flow in rock fractures: From the Navier-Stokes equations to the cubic law. In: B. Faybishenko, P.A. Witherspoon and S.M. Benson (eds), *Dynamics of fluids in fractured rocks*, Geophysical Monograph 122, pp. 213-224



# **ANNEXE 6**

## **SCRIPTS HYTEC**



```

#=====
#Cas d'application - echts PIM
#fracture plane + calcite, maillage de l'interface eau-roche, 3 zones
#de permeabilite differente
#by C.N.Noiriel

#Hytec-v3.5, r2d2-v2.5 chez /noiriel
#loi de transport modifiee afin que De = cst
#=====

#-----
# Launcher & database specification
-----
output = /home/noiriel/eponte_u5e-5
database = /usr/local/share/chess/ctdp.tdb
launcher {
  transport = /home/noiriel/R2D2/r2d2-2.5_cn_law_310805/r2d2-2.5 on node0
  hytec = /usr/local/bin/hytec-3.5 on node0
}

#-----
# Model specification
# -----

flow-regime = stationary

porosity = variable

temperature = 25 C
storage = 1e-2
dispersivity = 0 mm
alpha = 0 # dispersion numerique autorisee
diff.coeff = 3.5e-10 m2/s # coeff diffusion de pore

# Geometry definition
# -----

zone fracture1 {
  geometry = rectangle 1.5,7.5 3.0,15 mm nodes = 6,20
  geochem = Matrice
  permeability = 1.3e-3 m/s
  diff.coeff = 7.0e-10 m2/s
  porosity = variable {
    start = 0.5
    maximum-value = 0.91
  }
}
zone fracture2 {
  geometry = rectangle 4.5,7.5 3.0,15 mm nodes = 6,20
  geochem = Matrice
  permeability = 7.5e-4 m/s
  diff.coeff = 7.0e-10 m2/s
  porosity = variable {
    start = 0.5
    maximum-value = 0.91
  }
}
zone fracture3 {
  geometry = rectangle 7.5,7.5 3.0,15 mm nodes = 6,20
  geochem = Matrice

```



```

permeability = 3.3e-4 m/s
diff.coeff = 7.0e-10 m2/s
porosity = variable {
  start = 0.5
  maximum-value = 0.91
}
}

#-----
# Chemistry definition
# -----

#-----
## Define new species & minerals

define basis T

unit Vide {
}

#creation d'une calcite de densite faible
define mineral Calcite-cnn {
  composition = -1 H[+], 1 Ca[2+], 1 HCO3[-]
  logK = -2.2257(0), -1.8487(25), -1.333(60), -0.7743(100)\
-0.0999(150), 0.5838(200), 1.3262(250), 2.2154(300)
  vol.weight = 125 kg/m3
}

#-----
## Geochemical unit definitions:

unit injection {
  tot T = 0.01 molal
  fugacity CO2(g) = 1
}
unit Matrice {
  mineral Calcite-cnn = 1 mol/l
# equilibre initial avec une fugacity CO2(g) = 3.2e-4
tot HCO3[-] = 9.7652e-4 mol/l
tot Ca[2+] = 4.959e-4 mol/l
}

# Loi de dissolution de la calcite Sr(k1aH++k2aCO2+k3) (1-omega)
kinetics of Calcite-cnn {
  rate = -5.11e-1 mol/m2/s
  surface = 0.35 cm2/g
  y-term, species = Calcite-cnn
  w-term {
  species = H[+]
  power = 1
  }
}
kinetics of Calcite-cnn {
  rate = -3.42e-4 mol/m2/s
  surface = 0.35 cm2/g
  y-term, species = Calcite-cnn
  w-term {
  species = CO2(aq)
  power = 1
  }
}
kinetics of Calcite-cnn {
  rate = -1.11e-6 mol/m2/s
  surface = 0.35 cm2/g
}

```

```

    y-term, species = Calcite-cnn
}

exclude minerals, colloids

# Boundary definition
# -----
domain = 0,-0.1 9,-0.1 9,15 0,15 mm

#simulation 1: u=5e-5 m/s; simulation 2: u=5e-4 m/s; simulation 3: u=5e-3 m/s
boundary input {
  coordinates = 0.0,15 9,15 mm
  flow-condition = constant-flow at 0.0,-5e-5 m/s
  transport-condition = flux using injection
}
boundary output {
  coordinates = 0,-0.1 9,-0.1 mm
  flow-condition = constant-head at 0 mm
}

# Time specification
# -----
duration = 100 hr
timestep = variable {
  iteration = 20
  courant = 20
}

# Output specification
# -----
verbose = enabled
sample = 100

select T in molal
select pH
select aqueous{HCO3[-]}, CO2(aq), aqueous{Ca[2+]}
select Calcite-cnn in mol/l
select SI{Calcite-cnn}
select porosity
select diffusion
select permeability in m/s
select head in m
select x-flow, y-flow in m/s
flux-select aqueous{Ca[2+]} in mol/s

```

```
#=====
#Cas d'application - echt MAR1FN
#calcite+ argiles, developpement d'une couche microporeuse
#by C.N.Noiriel
#
#Hytec v3.5, r2d2 v2.5 chez /noiriel
# loi phi-K modifiee
#=====
```

```
#-----
# Launcher & database specification
# -----
output = /home/noiriel/nomdufichier
database = /usr/local/share/chess/ctdp.tdb
launcher {
  transport = /home/noiriel/R2D2/r2d2-2.5_cn_110805/r2d2-2.5 on node4
  hytec = /usr/local/bin/hytec-3.5 on node4
}
```

```
#-----
# Model specification
# -----
```

```
flow-regime = stationary

porosity = variable

temperature = 25 C
storage = 1e-2
dispersivity = 0 mm
alpha = 0 # dispersion numerique autorisee
diff.coeff = 7e-10 m2/s # = coeff diffusion de pore
```

```
#-----
# Geometry definition
# -----
```

```
zone fracture {
  geometry = rectangle 0.015,7.5 0.030,15 mm nodes = 6,5
  geochem = Vide
  permeability = 1e-1 m/s
  diff.coeff = 7.0e-10 m2/s
  porosity = 0.99
}
```

```
zone matrice {
  geometry = rectangle 0.140,7.5 0.220,15 mm nodes = 44,5
  geochem = Matrice
  permeability = 1e-15 m/s
  diff.coeff = 3e-15 m2/s

  porosity = variable {
    start = 0.5
    archie-power = 16
    maximum-value = 0.75
  }
}
```

```
#-----
```

```

# Chemistry definition
# -----

#-----
#Define new species & minerals

# creation d'une mousse de calcite de faible densite
define mineral Calcite-cnn {
  composition = -1 H[+], 1 Ca[2+], 1 HCO3[-]
  logK = -2.2257(0), -1.8487(25), -1.333(60), -0.7743(100)\
  -0.0999(150), 0.5838(200), 1.3262(250), 2.2154(300)
  vol.weight = 13 kg/m3
}

# creation d'un traceur inerte
define basis T

#-----
## Geochemical unit definitions:

unit Vide {
}

unit injection {
  tot T[+] = 0.01 molal
  fugacity CO2(g) = 1
  tot Na[+] = 0.01 mol/l
  tot Cl[-] = 0.01 mol/l
}

unit Matrice {
  mineral Calcite-cnn = 0.32 mol/l
  tot HCO3[-] = 9.7652e-4 mol/l      #equilibrium with fugacity CO2(g) = 3.2e-4
  tot Ca[2+] = 4.959e-4 mol/l
}

exclude minerals, colloids

#-----
## Define kinetics of calcite dissolution
#k = (k1aH++k2aCO2+k3)*(1-omega)

kinetics of Calcite-cnn {
  rate = -5.11e-1 mol/m2/s
  surface = 10 cm2/g
  y-term, species = Calcite-cnn

  w-term {
    species = H[+]
    power = 1
  }
}

kinetics of Calcite-cnn {
  rate = -3.42e-4 mol/m2/s
  surface = 10 cm2/g
  y-term, species = Calcite-cnn
  w-term {
    species = CO2(aq)
    power = 1
  }
}

kinetics of Calcite-cnn {
  rate = -1.11e-6 mol/m2/s
  surface = 10 cm2/g
}

```

```

y-term, species = Calcite-cnn
}

#-----
# Boundary definition
# -----
domain = 0,-0.1 0.25,-0.1 0.25,15 0,15 mm

boundary input {
  coordinates = 0.0,15 0.015,15 mm
  flow-condition = constant-flow at 0.0,-2e-3 m/s
  transport-condition = flux using injection
}

boundary output {
  coordinates = 0,-0.1 0.03,-0.1 mm
  flow-condition = constant-head at 0 mm
}

#-----
# Time specification and output parameters
# -----
duration = 100 hr
timestep = variable {
  iteration = 20
  courant = 1000
}

verbose = enabled
sample = 100

select T in molal
select pH
select aqueous{HCO3[-]}, CO2(aq), aqueous{Ca[2+]}
select Calcite-cnn in mol/l
select SI{Calcite-cnn}
select porosity
select diffusion
select permeability in m/s
select head in m
select x-flow, y-flow in m/s
flux-select aqueous{Ca[2+]} in mol/s

```

# **ANNEXE 7**

## **PUBLICATION N°3**



## **Experimental observation of fracture clogging in an argillaceous limestone despite net dissolution.**

Catherine Noiriel <sup>1,2</sup>, Benoît Madé <sup>1</sup> and Philippe Gouze <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, UMR Sisyphe 7619, 77305 Fontainebleau cedex 5, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Tectonophysique, Institut des Sciences de la Terre, de l'Environnement et de l'Espace, CNRS - Université de Montpellier 2, MSE, 34095 Montpellier cedex 5, France

### **Abstract**

Results are reported for acidic water flow-through experiments conducted in a fractured argillaceous limestone sample (73% carbonates). The change of fracture geometry and related parameters was studied using X-ray microtomography. High-resolution 3D images of the sample allowed quantification of the fracture morphology changes with a spatial resolution of 6  $\mu\text{m}$ . At the same time, tests were monitoring for mineral mass removal and permeability changes of the sample. Independent measurements of three different types of aperture: i.e. hydraulic, mechanical and chemical are discussed. Several phenomena were identified during the flow-through experiment. Initial smooth fracture surfaces evolved rapidly toward rough surfaces displaying overhangs due to the preferential dissolution of the carbonate minerals compared with clay minerals whose kinetic rate is about  $10^6$  lower. A micro-porous clay coating developed progressively at the fluid rock interface during heterogeneous dissolution of the rock. The surface roughness increased and the potential swelling effect of clays caused the progressive reduction in hydraulic conductivity. During the last flow-through stage, large increase in differential pressure gauge measurements were attributed to the removal of clay particles; this phenomenon was responsible of a dramatic collapse near the fracture inlet and lead to the development of preferential flow pathways. The ability of clay coating formed to act as barrier to flow and to mass transfer between calcite and bulk solution is examined using the available observations on such properties.

### **1. Introduction**

Understanding fluid-rock interactions in carbonated fractured rocks and their impact on hydraulic and transport properties is important in earth sciences to explain the natural development of karst, or to predict anthropogenic consequences of acidization or carbon dioxide sequestration in carbonate reservoirs.

Fracture constitute preferential path for flow in low permeable media. Understanding flow in fracture implies a description of the 3D geometry. But rocks situated near the earth surface are subject to alteration by the circulating fluids and geometry can be considered as an evolving parameter with time. Moreover, high chemical disequilibrium induced by anthropogenic activities, such as repositories of nuclear wastes, injection of water in geothermic field or sequestration of CO<sub>2</sub> in aquifers can accelerate the water-rock interaction processes. Dissolution or precipitation can considerably alter the flow and transport properties in fractured media. The evolution of porosity in fractured rocks is highly controlled by initial distribution of the fracture aperture. It is expected that the permeability increases when the porosity increases, and so models have been proposed to relate these parameters, mainly for porous media Carman [1937]. In fractured media, aperture growth by dissolution can increase the local transmissivity, typically resulting in larger local flux and mineral



dissolution rate (Ortoleva [1994], Steefel et Lasaga [1990]). A positive feedback can occur, leading to instability and dissolution fingering, as observed in experimental (Durham *et al.* [2001], Detwiler *et al.* [2003], Polak *et al.* [2004]) and numerical studies (Békri *et al.* [1997], Hanna et Rajaram [1998], Cheung et Rajaram [2002]).

However predictive models are often idealized due to the complexity of interactions in natural environment, and rarely take into account of all the phenomena that can take place within a fracture. Consequently, predictions done by these models may be failed in particular cases and fractures may dissolve or collapse far more rapidly, and even contrary than predicted in the model. For example, experimental observations in fracture indicated that permeability can decrease despite net dissolution (Durham *et al.* [2001], Detwiler *et al.* [2003]), principally due to mechanical effects involving the closure of the fracture.

Moreover most of the experimental works concerned relatively simple rock mineral assemblage (e.g. pure limestone) even though natural rocks present a large spectrum of mineralogical assemblage. So that influence of associated mineral is often underestimated. The mineralogy of the rock matrix may have a significant influence on the dissolution rates (Dijk *et al.* [2002], Noiriél *et al.* [soumis]) and may suggest that coupled flow and dissolution processes are much more complex and unpredictable than commonly assumed. In carbonated environment, calcite is often associated to other primary or secondary minerals, such as clays, dolomite or silica. The proportion of the different minerals in original rock depends on the geological origin of the different elements, and on the energy of the sedimentation environment. After deposit of the sediment, transformations and spatial reorganisation of the different minerals result of diagenetic events that lead to numerous textural arrangements in the nature. The argillaceous limestone represents xx% of the carbonated rock.

This study examines the dissolution effects caused by acidic water within a natural fracture in an argillaceous limestone sample, specifically examining the evolution in the geometry and hydraulic properties in relation with the fluid chemistry. Our experimental methodology combines chemical analysis of the fluid, continuous measurement of hydraulic properties and periodic characterisation of the fracture geometry using non-invasive X-ray microtomography imaging. The measurements of permeability, porosity, mechanical aperture and the observation of structural changes provide constraints for the understanding of processes controlling dissolution in the rock.

## **2. Materiel and methods**

### **2.1 Experimental procedure**

#### **2.1.1 Sample preparation**

The flow-through experiment was conducted on a cylindrical core of argillaceous limestone. The rock, a micritic carbonate of Valanginian age (lower Cretaceous), was sampled in a borehole drilled in the Montpellier area (south-east of France). Fresh fractures were present in the cutting, as the result of damaging during the drilling procedure. A core of 9 mm diameter and 15 mm long was prepared to suit the optimal size for the X-ray microtomography procedure. The sample was cored to produce a longitudinal fracture sub-parallel to its rotation axis. Note that the fracture plane was located at about 75 degree from the bedding plane. The two faces of the core were assembled using epoxy resin to prevent any mechanical displacement of the fracture walls during experiment. The core was silicon coated and jacked with a Teflon<sup>®</sup> membrane to seal its periphery. Then the core is placed into the flow-through cell.

#### **2.1.2. Flow-through experiment**

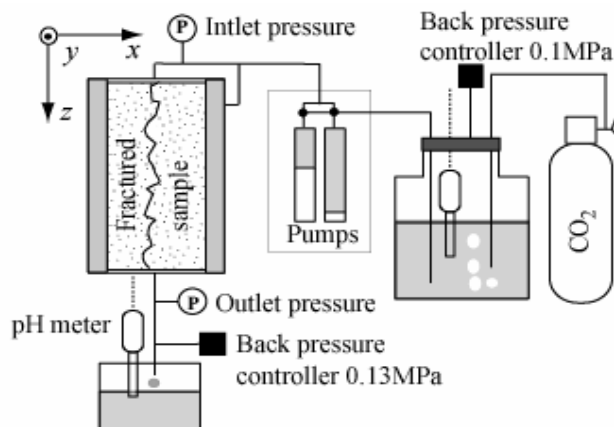
The experiment has been conducted at room temperature. The core sample was initially saturated in the cell under vacuum with water. The confining pressure was maintained equal to the fluid pressure.

The sample was installed in the percolation cell, and submitted to an acidic fluid flow. The inlet fluid used in the experiment was  $0.010 \pm 0.001 \text{ mol.l}^{-1}$  NaCl solution prepared from reagent-grade NaCl diluted in deionised water; the fluid, initially degassed, is maintained equilibrated during the experiment with carbon dioxide at the partial pressure of  $0.10 \pm 0.01 \text{ MPa}$  using a calibrated back-pressure controller. The inlet pH was recorded continuously in the fluid to detect potential  $\text{CO}_2$  saturation changes.

The fluid was injected in the sample at constant flow rate. Controlled flow rate was prescribed by a dual-piston pump. The applied flow rate was  $300 \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$  ( $8.33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ ) during the first stage of experiment and  $100 \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$  ( $2.78 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ ) during the following stages. Pressure is measured at the inlet in the range  $0 \pm 0.00015 - 3 \pm 0.0015 \text{ MPa}$  using a computer-controlled two-stage pressure sensor system in order to increase the accuracy in the ranges 0-0.3 MPa and 0-3 MPa according to the value of the inlet pressure. The pressure at the outlet is maintained constant at about 0.13 MPa using a calibrated back-pressure controller to avoid  $\text{CO}_2$  degassing in the circuit. The pH and pressure at the inlet and outlet are record continuously using a 32 I/O Keithley acquisition card monitored with a Labview program. A schematic representation of the percolation apparatus is described in **Figure 1**.

Inlet fluid is analysed prior to  $\text{CO}_2$  saturation and effluents are sampled recurrently. Samples were collected for chemical analysis of the major cation concentrations using inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer (ICP-AES).

Five flow-through stages of duration  $\Delta t = t_{i+1} - t_i$  were conducted. A total of six scans were taken for the sample: at the initial state ( $t = t_0$ ) and after each stage of dissolution ( $t = t_1$  to  $t_5$ ), *i.e.* after 4 h 30 min, 14 h 30 min and 29 h 30 min, 54 h 30 min and 99 h 30 min from the start of the experiment, respectively.



**Figure 1.** Schematic description of the experimental setup

### 2.1.3 Microstructure study with X-ray microtomography

The structural morphology of the core is characterized throughout experiment using X-ray computed microtomography (XCMT). XCMT is a non-invasive and non-destructive 3D radiographic imaging technique, based on the X-rays attenuation by materials. Because the linear attenuation coefficient is function of the elemental composition of the object (attenuation increases as the atomic mass increases), the absorption maps can be related directly to the rock assemblage density in the sample, and so to the chemical composition. The facility used in this research resided on beamline ID19 at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France). Synchrotron radiation has several advantages over traditional X-ray sources including homogeneous, parallel, monochromatic, and highly coherent photon flux.

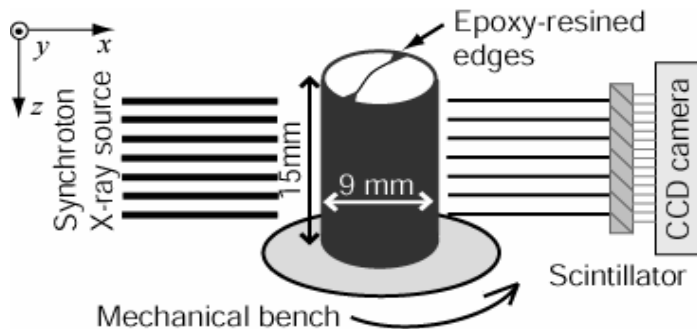
The sample is scanned with an X-ray energy for the beam of 40 keV. Thousand radiographs of the sample are taken every 0.18 degree for an angle  $\theta$  comprised between 0 and  $\pi$ , as the specimen sit on a

rotation stage; so that the radiographies are taken parallel to the core axis. The monochromatic incident beam passes through the sample and the transmitted beam strikes a scintillator that converts the X-rays attenuation map to visible image. The image on the scintillator is transferred to a 12-bits Coupled Charge Device (CCD) FReloN (Fast Readout Noise) camera that converts images to digital data. The radiographic image for each projection of 2048 x 2048 pixels is stored in 16-bits raw file. The pixel resolution of the system is dictated by the combination of an adapted optics with the CCD camera. The selected optics provides a pixel size of 4.91  $\mu\text{m}$  for a spatial resolution of 6  $\mu\text{m}$ . As the sample is longer than the height of the beam, only the upper part of the sample close to the inlet is scanned. A schematic representation of the apparatus is presented in **Figure 2**.

Before reconstruction, radiographies are corrected for the variation of the X-ray beam intensity and of the background noise by subtracting white field (radiographs without the sample) and dark field (radiography without the beam) for each data frame. Radiographies are also filtered with a conditional median filter in order to eliminate random noise due to high energy scattered photons that may go through the lead shield of the camera. An efficient back-projection algorithm is used to reconstruct the 3D volume structure from the 2D radiographies (Herman [1980]). Here, HST software (for High Speed Tomography) based on Fourier inversion is used (Hammersley [2001]). The reconstruction provides a 32-bits data set which represents 3D map of the X-ray absorption for the different materials in the sample.

Results presented in this paper correspond to six volumes,  $V_{t_0}$ , to  $V_{t_5}$  of about 350x1750x1600 voxels corresponding to the same part of the fractured area imaged at time  $t_0$  to  $t_5$ , respectively.

For data manipulation, the 32-bits data sets were converted into 8-bits grey-scale images (each voxel takes a value between 0 and 255) to reduce by a factor four the size of the files. Brightness is proportional to X-ray absorption. Hence, dark voxels correspond to low density phase, whereas white voxels correspond to high density phase. Assuming that the composition and the density of the matrix and the porous phase are unchanged, differences in the image brightness and contrast are attributed to variation in the X-ray beam properties or to uncontrolled alteration in the conditions of acquisition. The histograms of grey level distribution were then renormalized to adjust minimum and maximum values at fixed values determined for the first volume  $V_{t_0}$ , using a linear interpolation procedure.



**Figure 2.** Schematic representation of the X-ray microtomography apparatus

#### 2.1.4 Microscopic observations.

In addition, observations of the fracture surface morphology and surroundings were done using scanning electron microscopy (SEM), which provides high-resolution observations. After the experiment, the sample was cut in two parts, perpendicularly to the core axis. One part was epoxy-impregnated; from the second part the two fracture walls were separated from each other. Because SEM observation require a fine carbon coat to be lie down on the surface to examine, observation of the initial surface morphology was done on the fracture surface of a similar sample fractured in the same conditions. Observation of the final surface morphology was done on the sample after experiment. Secondary electron mode (SE) was used to directly study the surface topography of the fracture walls. Scanning electron microscopy by detection of backscattering secondary electron (BSE)

was done from the thin epoxy-impregnated polished section. Observation with BSE mode permitted textural description of the sample. The intensity of the BSE signal is mainly a function of the average atomic number of the rock-forming minerals. Moreover X-rays generated throughout the interaction between incident electron and the section were analysed by energy dispersive (or wavelength dispersive) detectors to give the chemical composition of the local area. The mineral nature is deduced from the different elements forming the crystal, in comparison with XRD results. So that it is possible to identify fracture cross-section as well as individual minerals on the basis of grey-level in the images.

## 2.2. Experimental analysis

Concomitant analysis of the different aperture evolution was performed using imagery of the mechanical aperture, monitoring of the equivalent hydraulic aperture, and deduction of the chemical aperture using mass-balance.

### 2.2.1 Mineralogical, textural and chemical analysis of the sample

The mineralogical composition of the sample was determined using X-ray diffraction (XRD) on powder and completed by X-ray fluorescence spectrometry on rock powder. Textural description by image analysis of argillaceous limestone is difficult to do with optical microscopy on a thin section because of the fine grains matrix size, the high birefringence of the calcite and dolomite, and the presence of the clayey phase. For these reasons, observations were done using SEM in back-scattering electron mode on a polished section.

The rock, a slightly-dolomitic argillaceous limestone, consists of sub-micrometric calcite and dolomite crystals rimmed with clays. Dolomite crystals often present a particular morphology. Despite their euhedral morphology, the intensity of backscattering become more pronounced toward the crystal periphery, indicating a change in the chemical composition of the crystal. Thus, analysis of the different elements using detectors indicates that the crystal periphery contains more calcium and less magnesium than the crystal core, suggesting dedolomitization process during the diagenesis reaction. Some micrometric quartz crystals and framboid pyrite are also noticed. The results of X-ray diffraction on the full solid phase show a strong calcite pick, with much smaller picks of dolomite, clays and quartz. No magnesian calcite has been detected in the sample. The results of X-ray diffraction on the separated clay fraction show that it is composed, by decreasing significance order, of kaolinite, illite, interstratified illite-smectite (~5%), probable chlorite-illite and chlorite.

In order to determine the origin of calcium and magnesium among the different minerals, two powder-crushed samples were prepared and weighted. The first is immersed into mixed HCl-30% HF-30% solution at 60°C during 24h, to allow full dissolution of the solid phase. The second is immersed into HCl-30% at 60°C during the same time, to allow only dissolution of the carbonated phases. The total aqueous concentrations are measured using ICP-AES. The results are very similar, indicating that these ions are only present in the carbonated phases and are not incorporated in the clay structure (or only in very small amount).

In order to check more precisely the ratio between the different mineral in the rock sample, major elements of the rock were analysed on a fused glass bead using X-ray fluorescence spectrometry (XRF). Assuming that only five major minerals are present in the carbonated rock (calcite, dolomite, clays, quartz and pyrite), it is possible to deduce the proportion of each mineral in the rock. *Si* content was assigned both to clays and quartz; it is not possible to discriminate these two minerals, but quartz appears on XRD diagram to be in very minor amount compared to the clay phases. *Mg* and *Fe* content were entirely assigned to dolomite and pyrite, respectively. *Ca* content was distributed as dolomite and calcite. The results from this test show that in quantity 65% of the sample is calcite, 26% are silicate minerals (essentially clays), 8% is dolomite and 1% is pyrite. Calcite represents 89% of the carbonated phase, and dolomite represents 11%.

### 2.2.2. Fracture volume and aperture changes from chemical measurement

Water samples were collected throughout the experiment for chemical analysis of *Ca*, *Mg*, *Na*, *Si*, and *K* using an inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer (ICP-AES). Thirty-five samples were collected from the outlet side along time of the experiment.

The sample volume changes are evaluated from the *Ca* and *Mg* amount removed by the acidic fluid percolating throughout the sample. Considering that all the moles of *Mg*,  $n_{Mg}$  (mol) can be attributed to the structural arrangement of the dolomite mineral  $CaMg(CO_3)_2$ , the number of *Ca* moles minus the number of *Mg* moles,  $n_{Ca} - n_{Mg}$ , was distributed to the calcite mineral  $CaCO_3$ . Dissolved calcium and magnesium carbonate were calculated, based on the molar volume of these minerals, and assuming that the clays doesn't dissolve during experiment (see section xxx), the change in fracture volume is then evaluated and compared to the 3D imaging of the sample. The volume of dissolved dolomite and calcite was calculated according to:

$$\frac{\delta V}{\delta t} = \frac{\delta V_{cal}}{\delta t} + \frac{\delta V_{dol}}{\delta t} = -Q \times (v_{cal}(\Delta C_{Ca} - \Delta C_{Mg}) + v_{dol}\Delta C_{Mg}) \quad (xxx)$$

where  $V$ ,  $V_{cal}$  and  $V_{dol}$  are, the volume of rock dissolved, the volume of dissolved calcite and dolomite, respectively [ $L^3$ ],  $v_{dol}$  and  $v_{cal}$  are the molar volume of the dolomite and calcite minerals, respectively [ $L^3 \cdot mol^{-1}$ ],  $\Delta C_{Mg}$  and  $\Delta C_{Ca}$  are the molar concentration difference of the Mg and Ca species, respectively, between outlet and inlet of the sample, [ $mol \cdot L^{-3}$ ] and  $Q$  the volumetric flow rate [ $L^3 \cdot T^{-1}$ ].

Rate of aperture increase,  $da_c/dt$ , can be theoretically determined from measured effluent concentration removed by the sample during the dissolution experiment. That calculation enables theoretically the change in aperture to be determined from effluent concentrations and measured flow rates. The rate of aperture change [ $m \cdot s^{-1}$ ] is defined by:

$$\frac{\delta a_c}{\delta t} = -\frac{1}{A_s} \times \frac{\delta V}{\delta t} = -\frac{Q}{A_s} \times (v_{dol}\Delta C_{Mg} + v_{cal}(\Delta C_{Ca} - \Delta C_{Mg})) \quad (xx)$$

where  $A_s$  is the equivalent surface area of the fracture wall:  $A_s = L \times l$  [ $L^2$ ], where  $L$  [ $L$ ] and  $l$  [ $L$ ] are the length and the width of the fracture, respectively. The chemical aperture at time  $t_i$  is obtained by integration of equation xxx.

$$a_c = a_0 + \frac{Q}{A_s} \times \left( v_{dol} \int_{t_0}^{t_i} \Delta C_{Mg} dt + v_{cal} \int_{t_0}^{t_i} (\Delta C_{Ca} - \Delta C_{Mg}) dt \right) \quad (xx)$$

where  $a_0$  is the initial sample aperture.

### 2.2.3 Determination of the hydraulic aperture

Change in hydraulic aperture of the fracture was measured throughout the flow-through experiment by recording the differential pressure  $\Delta P$  [ $M L^{-1} T^{-2}$ ] between the sample inlet and outlet. The very low hydraulic conductivity of the rock matrix enables  $\Delta P$  to be converted directly to the equivalent hydraulic aperture  $a_h$ , using the cubic law for the parallel plate approximation (e.g. Zimmerman et Bodvarsson [1996]):

$$a_h = \sqrt[3]{\frac{12 \mu L Q}{\Delta P l}} \quad (xx)$$

where  $Q$  is the volumetric flow rate [ $L^3 T^{-1}$ ],  $\mu$  the dynamic viscosity of the fluid [ $M L^{-1} T^{-1}$ ],  $L$  the length of the sample in the flow direction [ $L$ ],  $\Delta P$  the differential pressure [ $M L^{-1} T^{-2}$ ], and  $l$  the width of the fracture [ $L$ ]. Combining the cubic law with Darcy's law, permeability  $k$  [ $L^2$ ] and hydraulic aperture are related through the expression:  $k = a_h^2 / 12$ .

### 2.2.4 Analysis of fracture morphology and mechanical aperture changes from imagery

To quantify parameters characterizing the fracture morphology changes from XCMT (e.g. porosity, fluid-rock specific surface area, fracture wall morphology...), images must be segmented; that is, pixels belonging to the pore space must be distinguished from that belonging to the solid matrix. For that, it is necessary to identify the different phases (i.e. solid and fluid phases) in the images based on their intensity values. Thus, the different phases are identified in the images due to their different X-ray absorption properties and hence different intensity values on the grey-scale histograms. As the data are noisy, a simplified threshold method should lead to significant errors. A segmentation technique based on region growing is preferred (Gonzales et Woods [1992]). This local thresholding method takes advantage to localise the edges separating the two phases, where the gradients are the stronger. It is an important aspect of segmentation, particularly for images such as ones produced by XCMT.

The obtained segmented volumes,  $B_{ii}$ , are stored in a matrix of bytes, corresponding to binary values, either 0 (matrix phase) or 1 (void phase). Then the volumes are percolated with a burning algorithm (ref xxx) in order to identify the connected porosity from the total porosity. The fracture walls topography and aperture is then deduced from the segmented volumes  $B_{ii}$ .

### 3. Results and discussion

Coupling the flow-through experiment with the XCMT observations provide from micro-scale (local scale) to core-scale (global scale) three independent evaluations of the parameters characterizing the dissolution process within the fracture. Because of the non destructive nature of the microtomography imaging, we can observe progression of the chemical reaction over the fracture geometry and the related morphological changes. The two walls of the fracture do not dissolve uniformly. Due to the kinetics rates heterogeneities of the rock-forming minerals, the calcite dissolves more rapidly than the dolomite and clays. Despite the removal of calcite, the fracture did not open and the development of a clay coating led the fracture to clog. Results of aperture measurement are then discussed and a model of chemical diffusion in the micro-porous clay fraction is proposed.

#### 3.1 Porosity changes from mineral mass balance

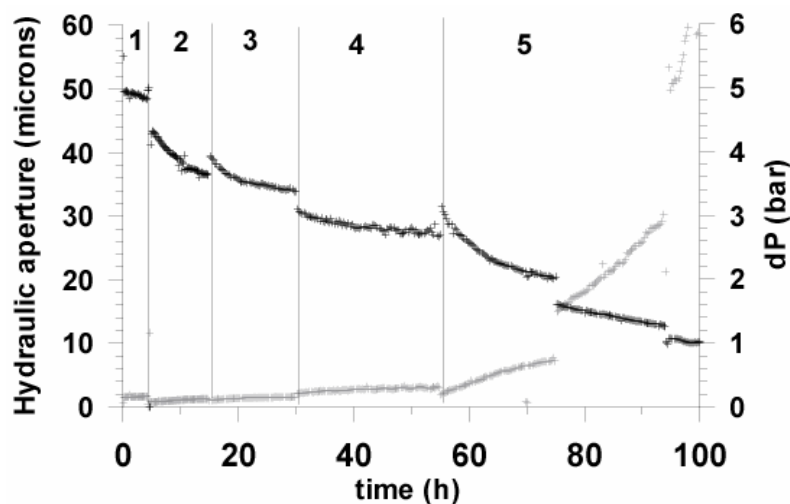
In order to calculate the volume of minerals removed during each-flow through stage, the mass of each carbonated mineral was deduced from the cation concentration in the effluent solution. The resultant mineral volume removed was deduced using the density of calcite and dolomite, as  $\rho_{cal} = 2.710$  and  $\rho_{dol} = 2.865$ , respectively. The results are presented in **Table 1**. The calcite and dolomite are progressively dissolved, and porosity increased. At the end of the experiment,  $31.8 \text{ mm}^3$  of calcite and  $2.0 \text{ mm}^3$  of dolomite were dissolved, bringing the total mass removed to  $33.8 \text{ mm}^3$ . The increase of the equivalent chemical aperture  $a_c$  was  $281.9 \text{ }\mu\text{m}$ .

**Table 1.** Summary of the experimental results

	Initial $t = t_0$	stage 1 $t_0 < t \leq t_1$	stage 2 $t_1 < t \leq t_2$	stage 3 $t_2 < t \leq t_3$	stage 4 $t_3 < t \leq t_4$	stage 5 $t_4 < t \leq t_5$
Flow rate ( $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )		300	100	100	100	100
Duration $\Delta t$ (h)		4.5	10	15	25	45
Dissolved volume ( $\text{mm}^3$ )		3.4	7.9	13.3	18.5	33.8
Permeability ( $\times 10^{-12} \text{ m}^2$ )	209	209-195-	155-110	130-95	80-60	90-8.5
Theoretical chemical aperture $a_c$	58.8	86.7	124.5	169.2	213.0	340.7
variation		+27.9	+37.8	+44.7	+43.8	+127.7
Hydraulic aperture $a_h$	50	50 - 48.5	43.5 - 36.5	39.5 - 34.0	31.0 - 27.0	32.0 - 10.0
variation		-1.5	-7.0	-4.5	-4.0	-22.0
Mechanical aperture $a_m$	58.8	86.4	51.9	60.8	67.3	29.9
variation		+27.6	-34.5	+8.9	+6.5	-37.4

### 3.2. Equivalent hydraulic aperture

The initial equivalent hydraulic aperture of the fracture,  $a_h$ , is about 50  $\mu\text{m}$ . In the first stage of experiment, the permeability,  $k$ , slightly decreased, from  $2.05 \cdot 10^{-10}$  to  $1.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ , representing  $a_h$  reduction from 50 to 48  $\mu\text{m}$ . During the others stages of experiment, the permeability and therefore  $a_h$  reduced also progressively, as presented in **Figure 3**. As shown in the figure, slight discontinuities can be observed in the permeability and the hydraulic aperture determination between the different stages of experiment. That can be explained by minor modifications of the fracture wall geometry between two stages of experiment. As the tomography acquisition has been spread over several months, the sample has been partially desaturated during two percolation stages and a removal of particles has been observed during the resaturation. Results for equivalent hydraulic aperture from the different stages of experiment are reported in **Table 1**. Between  $t_4$  and  $t_5$ , two sudden large pressure drops (from 0.075 to 0.15 MPa after 75 h and from 0.285 to 0.5 MPa after 94 h of experiment) involved instantaneous reduction in aperture (from 20.5 to 16  $\mu\text{m}$  after 75 h and from 13 to 11  $\mu\text{m}$  after 94 h). Globally,  $a_h$  value is reduced from 50  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$  during the experiment.



**Figure 3.** Change in equivalent hydraulic aperture over the duration of the experiment (grey crosses) and related changes in differential pressure between sample inlet and outlet (black crosses). The vertical lines signify the different stages of experiment.

### 3.3. Structural results

#### 3.3.1. Mineralogy driven dissolution from microtomography imaging

The **Figure 4** presents an XCMT cross-section of the fracture at the initial state and after the different stages of the flow-through experiment. Note that the different images are not exactly superimposable, explaining slightly difference in the spatial representation of the fracture morphology. It is possible to discriminate on the figure the pyrite minerals (in white) from the other minerals forming the matrix. At  $t_1$ , the fracture appeared to widen; but at small scale, the boundary between fracture and matrix is not distinct. Due to differential kinetics rates between the minerals, some irregularities developed at the fluid-rock interface. The fracture did not dissolve uniformly, and clays remained at the fluid-rock interface. After  $t_1$ , the carbonated phase around the fracture continued to dissolve and a clay coating progressively developed, displaying overhangs and forming an alteration film that covers entirely the two fracture walls. At  $t_5$ , a large part of the fracture void is clogged by the clay coat. Two channels for fluid flow appeared clearly on the two width extremities of the fracture (in contact with the glue), where the aperture was initially the largest. We can also observe from  $t_4$  the opening of secondary fractures perpendicularly to the main fracture, which may result from the increase of confined pressure.

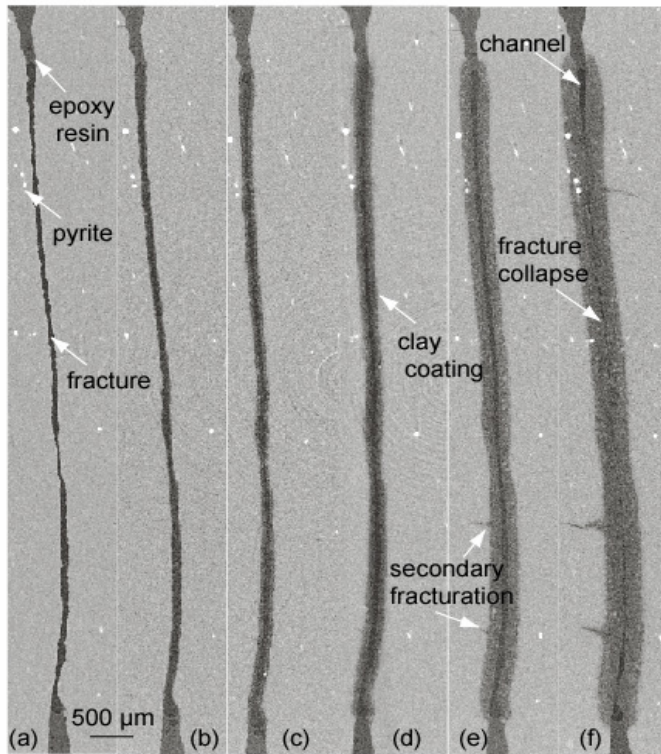
The development of the clay coating is also observable on the renormalized histograms of the XCMT volumes  $V_{t_0}$  to  $V_{t_5}$ , presented in **Figure 5**. At  $t_0$ , the distribution of values corresponding to the fracture void and the rock matrix is badly separated on the histogram. In theory, only one precise value of attenuation coefficient  $\mu_{att}$  should correspond for a defined material. But the repartition of grey values of the void and the matrix phase is not sharp on the histogram, due to inherent noise of the imagery technique, to finite contrast resolution and to partial volume effects. More precisely, two objects are not separable in the image if the spatial resolution is larger than the distance between them; so that at the boundary between two different materials, the grey value of the resulting voxel will be composed by the attenuation coefficients of the different materials. Moreover the ability to distinguish between objects is limited by the contrast difference of the objects which have small attenuation coefficient differences. As the matrix is composed by several minerals with distinct but nearby attenuation coefficients (calcite, dolomite and clays), that explains the modal repartition of the matrix phase. Nevertheless it is possible to observe in the histogram that the intensity of the matrix phase peak decreased in course of the experiment (**Figure 5**). Moreover a third phase appeared during the experiment at half-way between the linear attenuation of the matrix and this one of the air, corresponding to the development of the micro-porous clay coating.

It is possible to quantify the morphology of the fracture walls and aperture by segmenting the data sets in order to separate matrix from voids. In this case, the choice of the parameters for the segmentation is a very difficult task because the two phases (void and matrix phases) are not well separated on the histogram (**Figure 5**). Moreover a third mixed phase exists, essentially composed of clays and dissolved carbonate ghosts. As this phase contains at once voids and matrix, it cannot be clearly separated from the matrix or the void phase. Nevertheless, it is possible to join this phase either to the void phase or to the matrix phase using appropriate parameters for the segmentation. The choice of the two parameters  $L_{MAX(VOID)}$  and  $L_{MIN(MATRIX)}$  was done according to a visual inspection of the segmented volumes  $B_{ii}$  by comparison with the greyscale volumes  $V_{ii}$  (**Figure 4**). For the volumes  $V_{t_0}$  to  $V_{t_5}$  the segmentation was done in order to separate the mineral-containing phase (i.e. matrix and micro-porous clay coating) from the void geometry. The clayey micro-porous phase is not considered belonging to the fracture hydraulic aperture even if it is in contact with the flowing water. Another segmentation procedure was also done for  $V_{t_5}$  to separate the porous-containing phase (i.e. voids and clayey micro-porous phase) from non porous matrix; the obtained volume is named  $B_{t_5'}$ . The redistribution of the clayey micro-porous phase within the fracture for  $V_{t_5}$  was examined by subtracting the two segmented volumes  $B_{t_5} - B_{t_5'}$ .

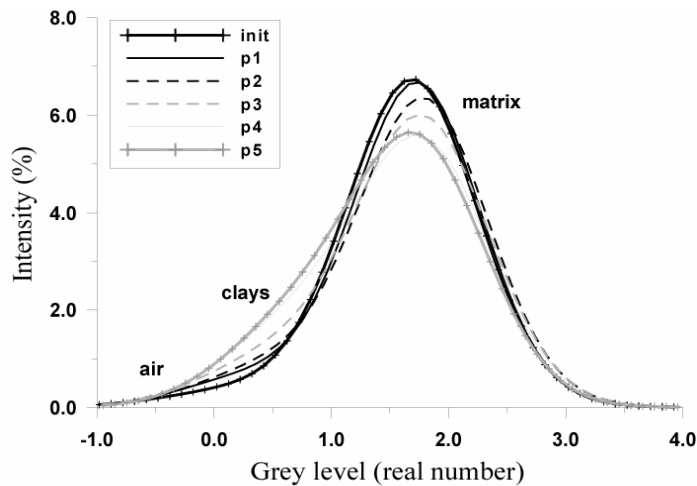
The values of  $a_m$  are presented **Table 1**. The mechanical aperture increased during stage 1, but is probably overestimated because the difficulties to visually differentiate the clays from the void. After that,  $a_m$  decreased during stage 2, slightly increased during stages 3 and 4 and largely decreased during the last flow-through experiment. Conversely, standard deviation for aperture remained quasi constant during the experiment, the values of  $\sigma_a$  being comprised between 20.3 (at  $t_0$ ) and 24.4  $\mu\text{m}$  (at  $t_4$ ).

Image difference between the volumes  $B_{t_5}$  and  $B_{t_5'}$  allows the calculation of the clay coating thickness and the volume variation between the start and the end of the experiment. Results give an average increase of 284  $\mu\text{m}$  of the micro-porous clay coating. Considering that clays cover 25% of the micro-porous phase, the coating represents a volume of clays close to 8.75  $\text{mm}^3$ .





**Figure 4.** Cross-sectional images of the fractured argillaceous limestone obtained by X-ray microtomography following its dissolution in the plug-flow apparatus, (a) at  $t_0$ , (b)  $t_1$ , (c)  $t_2$ , (d)  $t_3$ , (e)  $t_4$  and (f)  $t_5$ .



**Figure 5.** Grey tone renormalized histograms of the sample at the different stages of the experiment. Differences in histogram shape during experiment show the apparition of the clayey phase on behalf the matrix phase.

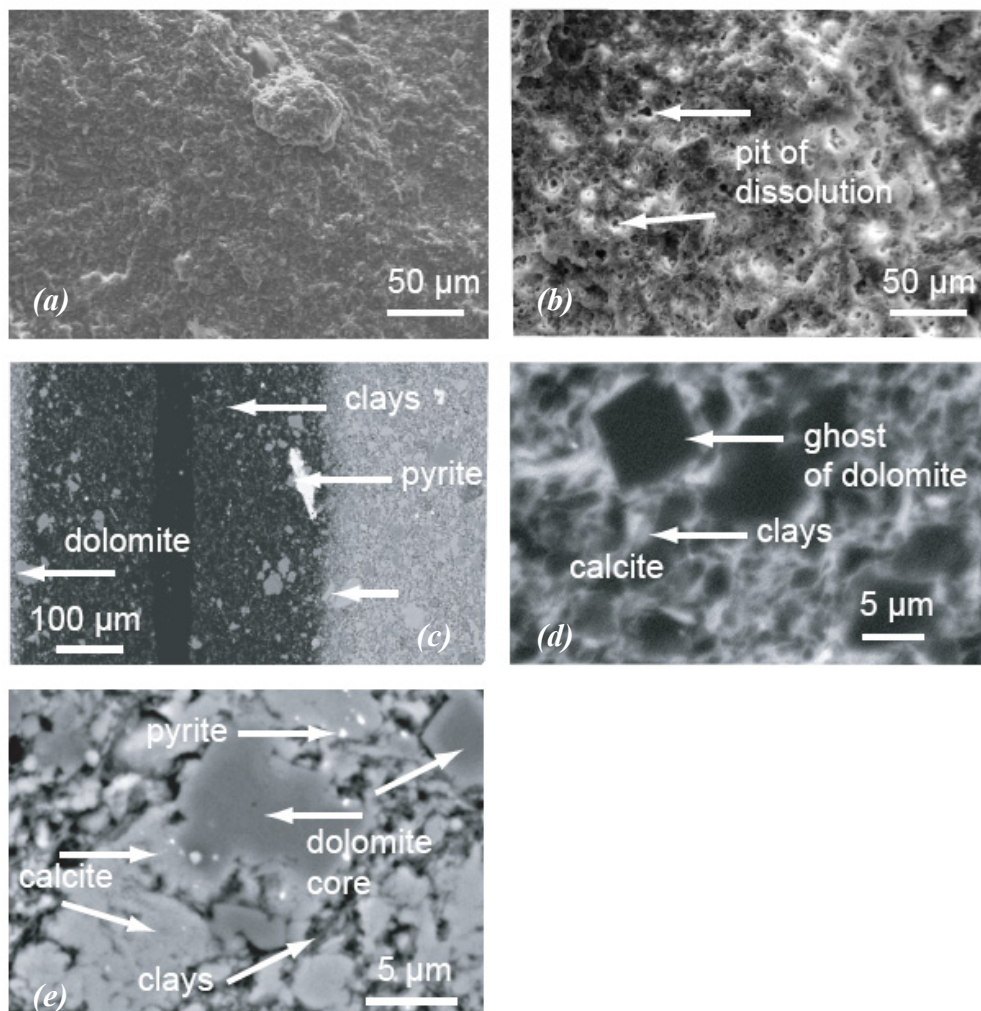
### 3.3.2. Microscopy imaging

Examination of the fracture morphology after experiment confirms observations done with X-ray microtomography. SEM photomicrographs from an fractured reference sample, as well as from post-dissolution sample, were used to investigate the dissolution effects on the fracture surfaces. Examination on the fracture wall morphology in secondary electron mode compared to the initial morphology (**Figure 6, a and b**) shows the formation of many pits at the fracture wall surface. From

the polish thin section observed in BSE mode we can observe an alteration film developed on both side of the fracture voids (**Figure 6, c**). It is also possible to notice the presence of pyrite and dolomite crystals in the clay coating. The calcite completely disappeared of the clay coating. As the pyrite does not appear to be affected by the dissolution process, it is not the case for dolomite. The quantity of dolomite appeared to decrease as far as the distance from the clay coating-matrix interface increases.

Details on the clay coating shows clearly that ghost of dissolved euhedral dolomite crystals remained (**Figure 6, d**), indicating that the clay structure is relatively preserved during the experiment.

The secondary micro-cracks developed perpendicularly to the main fracture can also be observed. The micro-cracks developed at the carbonated grain extremity, where the strain is probably lower. Note that there is not any relationship between the orientation of this micro-cracks and the bedding plane of the rock (not visible under MEB observation, but with optical microscopy). The micro-crack on the right in the **Figure 6, c** has begun to dissolve, indicating that it is older than the one on the left of the same figure. Any shearing displacement of the micro-cracks was noticed, indicating that the secondary fracturation was not involved in the fracture clogging.



**Figure 6.** Example of MEB pictures of the carbonated sample. Upper images are secondary electron (SE) images of the fracture wall surface (a) before and (b) after experiment. Images below are backscatter electron (BSE) images of polished thin section of the sample after experiment; (c) cross section in the sample showing the micro-porous clay coat and the decrease of dolomite in the micro-porous phase from the fracture void toward the matrix; (d) enlargement of the microporous phase; (d) enlargement of the matrix phase. Light intensity in BSE image is proportional to the density, which allows distinction of porosity as well as between different minerals (clays, dolomite, calcite or pyrite).

## 4. Process-based for fracture geometry changes

### 4.1. Comparison for the different methods for aperture measurement

**Figure 7** presents the different values of the three distinct apertures calculated with independent methods: equivalent hydraulic aperture  $a_h$ , theoretical chemical aperture  $a_c$  and mechanical aperture  $a_m$ .

The agreement is good between  $a_h$  and  $a_m$  before the start of experiment, at  $t_0$ . The  $a_c$  value was deduced from  $a_m$  at  $t_0$ . After the first stage of experiment, agreement remains good between  $a_m$  and  $a_c$ , but values of  $a_h$  differs. As the clay coat is not still developed, and do not form a non-topographic surface, the segmentation of the volume  $V_{tl}$  was relatively precise. The surface roughness coefficient,  $\mathfrak{R}$ , is calculated from the two surface elevation maps at  $t_0$  and  $t_1$ , from the variation of the surface elevation,  $\Delta h$ , with the formula:

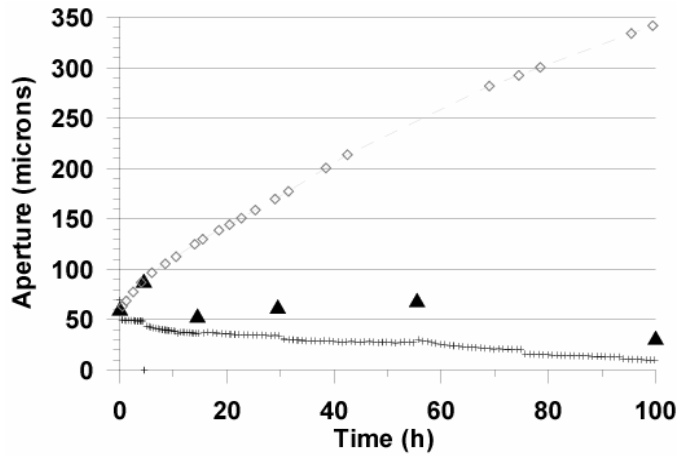
$$\mathfrak{R} = \sqrt{\frac{1}{Ll} \sum_{y=1}^{y=l} \sum_{z=1}^{z=L} (h_{y,z+1} - h_{y,z})^2} \quad (\text{xx})$$

As demonstrates by Myers [1962], the variation of  $\mathfrak{R}$  can be a good indicator to detect roughness changes at micro-scale. The value of  $\mathfrak{R}$  increased from 0.84 to 1.61 during the first flow-through stage. The value of  $a_h$  can be lower than  $a_m$  at  $t_1$  considering that pits of calcite dissolution are forming at the surface of the walls and that clays remains at the surface. Consequence of this process is an increase of  $a_m$  but fluid is not flowing in such pits or dead ends, so that there is not reason for  $a_h$  to increase. Moreover the increase in surface roughness may cause additional head losses, that probably explain the slight decrease in  $a_h$ . According to xxx (xxx), the roughness can influence the permeability values by a factor xxx. Note that it would be insignificant to calculate the roughness exponent after the other stages of experiment since the fluid rock-interface is entirely covered by the clay coating.

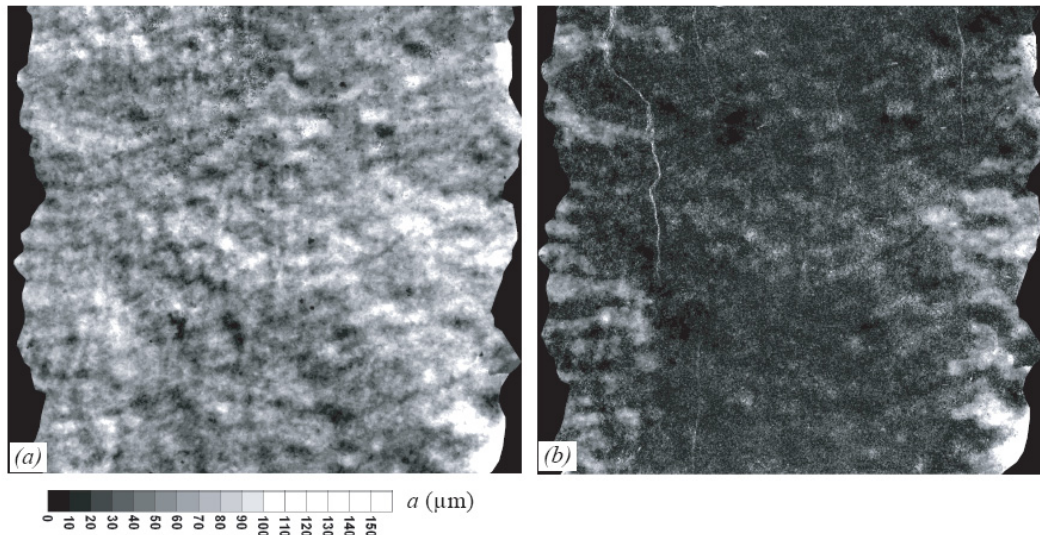
From  $t_1$ , one can see that definition of aperture measured from mineral mass balance,  $a_c$ , is inappropriate since the clay coating is developing. Despite the dissolution of the carbonated minerals,  $a_h$  decreased and  $a_m$  is variable. Because the development of clay coating, it is difficult to evaluate precisely the value of  $a_m$ , due to the difficulties to distinguish the micro-porous clay coating from the void or matrix phases. The discontinuities of  $a_h$  measurement between two stages of experiment can be attributed to particle removing which has been visually observed during the resaturation of the sample in the percolation cell.

The low reduction in  $a_h$  during each stage of the experiment can be explained by clays reorganization and possible swelling effects. But as the global rule the clays coating structure is relatively stable; as shown in **Figure 6, d**, the presence of euhedral dolomite ghosts indicates that the structural arrangement of clay minerals was preserved. As the rock contains some smectite minerals in the clay fraction, possible smectite swelling as far as the clays coating is growing should affect the values of  $a_h$ , by reducing the fracture aperture at the boundary between water and clay coating. The clays become in contact with the fluid as far as the carbonated grains dissolved.

During stage 5, large drops in  $\Delta P$  measurement are attributed to massive clay displacement in the fracture. It is possible to localize the collapsed area of the clay coating by subtracting the maps of aperture at the end of the experiment (at  $t_5$ ) with the one before the experiment (at  $t_0$ ) (**Figure 8**). The aperture reduction is globally larger near the inlet of the sample than for the outlet, where an accumulation of clays has probably occurred.



**Figure 7.** Comparison between changes in equivalent hydraulic aperture (black crosses), mechanical aperture (black triangles) and theoretical chemical aperture (grey open diamonds) over the duration of the experiment.



**Figure 8.** Cartography of aperture distribution (a) before ( $t_0$ ) and (b) after the experiment ( $t_5$ ). Black edges represent the epoxy glue.

#### 4.1. Chemical rates of dissolution

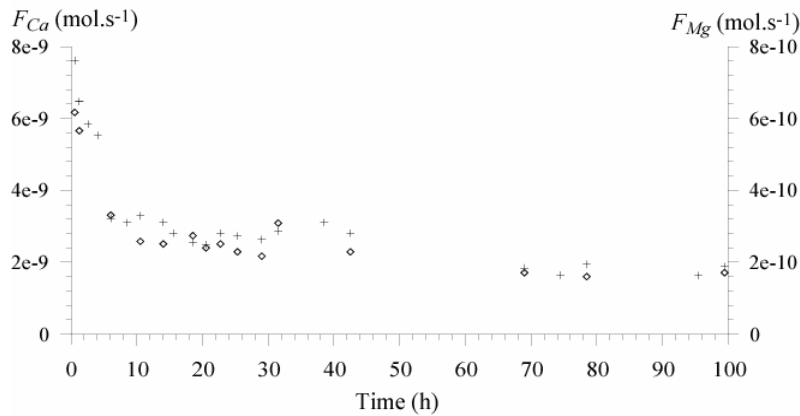
The  $Ca$  and  $Mg$  concentrations can be related to the progress of the chemical reaction of calcite and dolomite dissolution, respectively. The dissolution rate of clay (*e.g.* Köhler *et al.* [2003]) is very low compared to the kinetics of carbonates dissolution. Thus, the clay dissolution is considered as negligible in the experiment. Only cation exchange should have been considered, but were not taken into account in this study. At pH underneath 5.5, the dissolution of calcite is pH dependent and mass-transfer controlled (*e.g.* Plummer *et al.* [1978], Rickard et Sjöberg [1983]). Therefore the rate of dissolution is expected to be more important when the flow rate (fluid velocity) is higher in the fracture, because mass-transfer of the reactants and products is enhanced by the local fluid velocity near mineral surface.

The resident time of fluid in the sample is :  $t_R = L / u$ , where  $L$  is the core length and  $u$  the mean flow rate. The value of  $t_R$  is short compared to the kinetics of the calcite, dolomite and clays dissolution process, so that the fluid remains very undersaturated with respect to the different minerals. The  $Ca$  and  $Mg$  concentrations were variable during the experiment. Because the fluid resident time is about

three time higher for stages 2 to 5 at  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  than for stage 1 at  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , the progress of the chemical reaction is more important, explaining that Ca concentration is lower at the end of stage 1 than at the beginning stage 2. That explains the rupture of the Ca and Mg concentration between stage 1 and stage 2 ( $6.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  at the end of stage 1 versus  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  at the beginning of stage 2). But examination of the **Figure 9** presenting the flux ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) of Ca and Mg,  $F_{Ca} = Q \Delta C_{Ca}$  and  $F_{Mg} = Q \Delta C_{Mg}$  shows that dissolution of calcite and dolomite is enhanced by transport processes when the flow velocity increases.  $F_{Ca}$  is  $5.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  at the end of the flow-through stage 1 at  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  and only  $3.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  at the beginning of the stage 2 at  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Moreover  $F_{Ca}$  progressively decreased during experiment, from  $7.6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  to  $5.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  during stage 1 (corresponding to a decrease of 28% after 4 h 30 min) and from  $3.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  to  $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  during stages 2 to 5 (corresponding to a decrease of 50% after 95 h).

The different factors that act on the variation of the kinetics rate of calcite dissolution under acidic condition are reactive surface of the mineral and mass-transfer effects (*e.g.* Lasaga [1998]). As the fracture plane is about  $80^\circ$  oriented compared to the rock bedding plane, and considering that the repartition of the primary minerals is statistically homogeneous perpendicularly to the bedding plane, we can estimate that the calcite specific surface  $S_{S-Ca}$  exposed to the fluid doesn't vary (it is not the case for specific surface of clays  $S_{S-Cl}$  and dolomite  $S_{S-Mg}$  that increase because the disappearance of calcite, more rapid compared to other minerals, leads these minerals to be more accessible to the fluid).

So the decrease of  $F_{Ca}$  can be explained by modification of mass-transfer processes into the fracture. The fluid access toward the calcite grain surface is more difficult due to the development of the clay coating. The clay coating acts as a barrier to mass transfer of the reactant and product at the fluid-calcite interface.



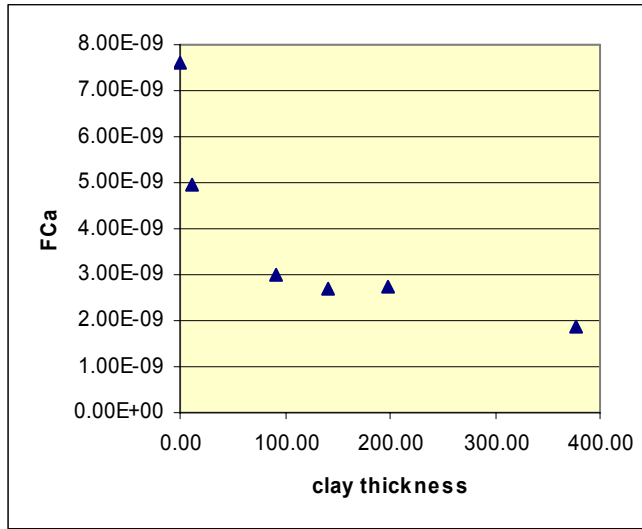
**Figure 9.** Chemical flux of Ca ( $F_{Ca}$ ) (crosses) and Mg ( $F_{Mg}$ ) (open diamond) at the outlet of the sample.

#### 4.2. Impact of the alteration film on the transport processes.

The protective role of the clay coating is investigated by examining the variation of the rate of calcite dissolution versus the micro-porous clay coating thickness. The coating thickness ( $e_{film}$ ) is deduced from calcite variation assuming that the rock contains about 65% calcite in volume:

$$e_{film} = \frac{100}{65} \times a_c - a_m = \frac{100}{65} \times \frac{Q}{A_s} \int_{t=0}^{t=ti} V_{cal} dt - a_m \quad (xx)$$

The decrease of  $F_{Ca}$  as a function of the film thickness is presented **Figure 10**. The role of an alteration film to reduce the dissolution rate still has been observed by authors who has experimented the chemical alteration of limestone (Roques et Ek [1973]) or volcanic glass (Crovisier *et al.* [2003]), but any quantification of the relationship between the thickness of the alteration film and the kinetics of reaction have been done.



**Figure 10.** Measured chemical flux of Ca as a function of the clay coating thickness, for the different flow through-stages

The alteration film so formed acts as a diffusion barrier of the chemical reaction of reactant and products that contribute to the control of the global reaction kinetics. At the beginning of the experiment, the advective and dispersive terms of the solute transport equation are dominant in the flow direction. If we approximate the fracture morphology by a parallel plate model, the equation for transport can be reduced to 2D diffusion-advection equation in the  $z$  direction [Berkowitz and Zhou, 1996]:

$$\frac{\partial C^f}{\partial t} = D_0 \left( \frac{\partial^2 C^f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C^f}{\partial z^2} \right) - u_0 \left[ 1 - \left( \frac{2x}{a} \right)^2 \right] \frac{\partial C^f}{\partial z},$$

where  $C^f$  is the concentration of the different species in the fracture,  $D_0$  is the molecular diffusion of the different species in water [ $L^2.T^{-1}$ ], and  $u_0$  is the maximum velocity in the flow direction [ $L.T^{-1}$ ].

Porosity increase in the rock matrix affects the coupled reaction and transport properties by

- adding a new term in the transport equation.
- decreasing the effective diffusion coefficient transversally of the fracture due to the appearance of a micro-porous phase.
- moving the boundary condition initially at the surface of the fracture towards the boundary between the alteration film and the unaltered impermeable matrix.

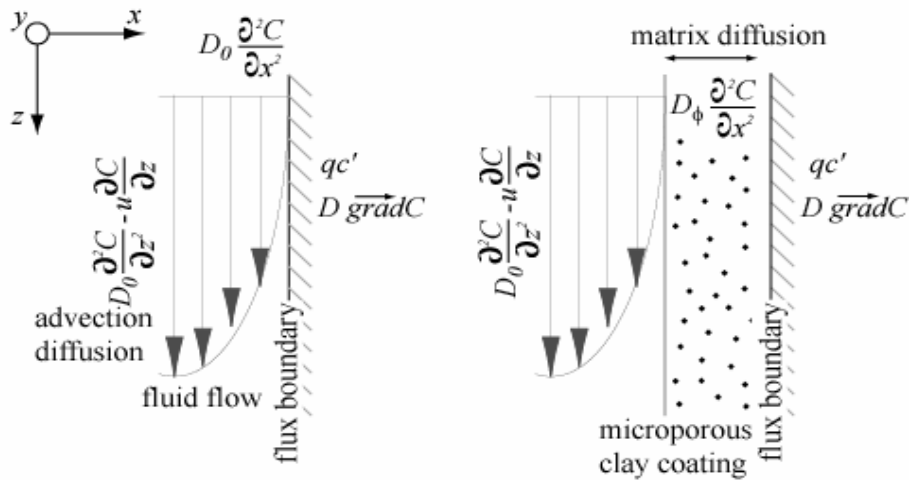
As far as the alteration film developed, the access of reactants and reaction products at the calcite surface become difficult. The fluid velocity in the micro-porous clay coat is certainly very low compared to fluid velocity in the fracture void, so solute transport within the alteration film can be reduced to transverse molecular diffusion:

$$\frac{\partial \phi C^m}{\partial t} = D_\phi \frac{\partial^2 \phi C^m}{\partial x^2},$$

where  $D_\phi$  is the effective diffusion coefficient of the different species in the micro-porous film ( $D_\phi = \tau D_0$ ), where  $\tau$  is the tortuosity.

**Figure 11** resumes the transport phenomena in the fracture at the beginning and along the experiment. Moreover it can be noticed that the development of the micro-porous phase essentially composed of

clays increase the amount of reactive surface for sorption, which can have an impact for retardation of potential contaminants.



**Figure 11.** Schematic representation of the transport phenomena in the fracture (a) at the beginning of the experiment, (b) since the clay coat is formed.

#### 4.2. Impact of the clay coating on the fracture clogging.

### Conclusion

### References

- Békri S., Thovert J. F. et Adler P. M. [1997] Dissolution and deposition in fractures. *Engineering Geology* **48** (283-308).
- Carman P. C. [1937] Fluid flow through granular beds. *Transaction for Institute of Chemical Engineer* **15**, 150-166.
- Cheung W. et Rajaram H. [2002] Dissolution finger growth in variable aperture fractures: role of the tip-region flow field. *Geophysical Research Letters* **29** (22), 2075, doi:2010.1029/2002GL015196.
- Crovisier J. L., Advocat T. et Dussossoy J. L. [2003] Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials* **321**, 91-109.
- Detwiler R. L., Glass R. J. et Bourcier W. L. [2003] Experimental observation of fracture dissolution: The role of Peclet number on evolving aperture variability. *Geophysical Research Letters* **30** (12), 1648, doi:1610.1029/2003GL017396.
- Dijk P., Berkowitz B. et Yechieli Y. [2002] Measurement and analysis of dissolution patterns in rock fractures. *Water Resources Research* **38** (2), 5-1-5-12.
- Durham W. B., Bourcier W. L. et Burton E. A. [2001] Direct observation of reactive flow in a single fracture. *Water Resources Research* **37** (1), 1-12.
- Gonzales R. C. et Woods R. E. [1992] Digital image processing. Addison-Wesley Publishing Compagny, 716 pp.
- Hammersley A. P. [2001] [http://www.esrf.fr/computing/scientific/HST/HST\\_REF/hst.html](http://www.esrf.fr/computing/scientific/HST/HST_REF/hst.html). Last update: june 2001.
- Hanna R. B. et Rajaram H. [1998] Influence of aperture variability on dissolutional growth of fissures in karst formation. *Water Resources Research* **11** (2843-2853).

- Herman G. T. [1980] Image reconstruction from projections: fundamentals of computerized tomography. Academic Press, New York, 316 pp.
- Köhler S., Dufaud F. et Oelkers E. H. [2003] An experimental study of illite dissolution rates as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **67**, 3583-3594.
- Lasaga A. C. [1998] Kinetic theory in the earth sciences. Princeton University Press, New Jersey, 811 pp.
- Noiriel C., Gouze P. et Madé B. [soumis] Time-resolved 3D characterisation of flow and dissolution patterns in a single rough-walled fracture. In: SP on Groundwater in fractured rocks, edited by J. Krasny and J. Sharp.
- Ortoleva P. [1994] Geochemical self-organization. Oxford monographs on geology and geophysics n° 23, Oxford university press, 411 pp.
- Plummer L. N., Wigley T. M. L. et Parkhurst D. L. [1978] The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *American Journal of Science* **278**, 179-216.
- Polak A., Elsworth D., Bernard, Liu J. et Grader A. S. [2004] Spontaneous switching of permeability changes in limestone fracture with net dissolution. *Water Resources Research* **40**, W03502-03501-03510.
- Rickard D. et Sjöberg E. L. [1983] Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. *American Journal of Science* **283**, 815-830.
- Roques H. et Ek C. [1973] Etude expérimentale de la dissolution de calcaires par une eau chargée en CO<sub>2</sub>. *Annales Spéléologie* **28** (4), 549-563.
- Steeffel C. I. et Lasaga A. C. [1990] Evolution of dissolution patterns: Permeability change due to coupled flow and reaction. In: Chemical Modeling of Aqueous Systems II, edited by American Chemical Society, Washington DC, pp. 212-225.
- Xu T. et Pruess K. [2004] Numerical simulation of injectivity effects of mineral scaling and clay swelling in a fractured geothermal reservoir. Proceedings of geothermal Resource Council 2004 Annual Meeting. Vol 28 of the GRC Transactions, Palm Springs, California.
- Xu T., Zhang G. et Pruess K. [2005] Use of THOUGHREACT to simulate effects of fluid geochemistry on injectivity in fractured geothermal reservoirs with high ionic strength fluids. Proceeding of the 30th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, California.
- Zimmerman R. W. et Bodvarsson G. S. [1996] Hydraulic conductivity of rock fractures. *Transport in porous media* **23**, 1-30.





# **ANNEXE 8**

## **PUBLICATION N°4**



# Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution

Catherine Noiriel<sup>1,2</sup>, Philippe Gouze<sup>1</sup> and Dominique Bernard<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Tectonophysique, ISTEEM, CNRS-Université Montpellier 2, France

<sup>2</sup> Ecole des Mines de Paris, CIG, Fontainebleau, France

<sup>3</sup> Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS, Pessac, France

**Abstract.** We studied experimentally the dissolution of a porous limestone core during CO<sub>2</sub>-enriched water injection. We measured the changes in porosity and permeability arising from modifications of the pore network geometry and the fluid-rock interface. A methodology based on periodic X-ray microtomography imaging was implemented to record the evolution of the time- and scale-dependent microstructures with a spatial resolution of 4.91 μm. Two processes were successively involved in the rapid permeability increase of the sample, as documented from microscale to core-scale measurements. First, the microcrystalline phase was partially dissolved, associated with displacement of mineral particles. During this process, the exponent  $n$  of the power law  $k \sim \phi^n$  decreased continuously. Secondly the sparitic phase dissolved, accompanied by a decrease of the pore wall roughness and an increase of the pore connectivity. This second period was characterized by a constant value of  $n$ . The reactive surface decreased noticeably during the transition from the microcrystalline to the sparitic dissolution periods, whereas the effective porosity increased strongly.

## 1. Introduction

CO<sub>2</sub> injection is used routinely in the petroleum industry to enhance oil recovery. It has been proposed to apply this method to underground carbon sequestration for mitigating CO<sub>2</sub> concentration increase in the atmosphere. Depleted oil reservoirs and large confined aquifers are potential geologic host formations. In those environments, carbonates are often present either as the main minerals or as the cement fraction in sandstones. Carbonate mass transfers are rapid processes when compared to silicate alteration. It is therefore the major chemical process affecting the properties of a reservoir in the course of an injection of CO<sub>2</sub>. In the vicinity of the injection well, permeability changes will control the injection capacity. Conversely, modifications of the porosity and of the surface area of the fluid-rock interface will severely constrain the capacity of the reservoir to buffer the fluid acidity and to store carbon in mineral fines. The heterogeneity of the pore structure, in relation with the fluid velocity fluctuations, will determine the configuration of the interface between the CO<sub>2</sub> gas phase and the resident fluid, and therefore, will control the rate of dissolution of the CO<sub>2</sub> in the fluid. Reliable prediction of those property changes as a function of time and space is the key for setting up effective CO<sub>2</sub> injection procedures.

The relationship between connected porosity and permeability is complex and highly variable according to the rock structure, mineralogy, and geological process involved. The most commonly used models relating permeability to porosity in porous media are based on the original work of *Carman* [1937]. Permeability  $k$  and effective porosity  $\phi_e$  (i.e. pore space that effectively contributes to fluid flow) are linked through a power-law relationship,  $k \propto \phi_e^n$  or, alternatively, a linear combination of power-laws  $k \propto \sum_i a_i \phi_e^{n_i}$  [*Pape et al.*, 1999].

Asymptotically, it can be considered that the exponent  $n$

varies continuously with the evolution of the porosity versus permeability, so that  $n$  is the slope of the tangent at any point of the  $\log(k)$  versus  $\log(\phi_e)$  curve. Yet, experimental evidence indicates that a given value of  $n$  is generally valid over a finite  $\phi_e$  range [*Bourbié and Zinzsner* 1985]. Conversely, variable values of the  $n$  exponent indicate spatial heterogeneity in the evolution of the pore structure or the sequential activation of distinctly different processes. However, the predictive power of a model is poor if  $n$  is not a function of  $\phi_e$  alone or rather of a restricted number of independent measurable parameters.

The aim of this letter is to document the parameters controlling the dynamics of the permeability versus porosity relationship based on the characterisation of the microstructural changes during dissolution of a natural porous limestone by CO<sub>2</sub>-enriched water. Our experimental methodology combines periodic X-ray microtomography imaging and fluid chemical analysis, and continuous measurement of the sample-scale permeability. We propose a quantification with time of the modifications of the principal parameters characterizing the hydrodynamic properties, the fluid-rock interface structure and the kinetics of the chemical reactions.

## 2. Experimental Method and Results

### 2.1 Experiment

A sample of middle Oxfordian crinoidal limestone was extracted from a quarry in the Lérrouville formation (Paris Basin). The rock is essentially composed of millimeter-size sparitic re-crystallised echinoderm fragments of calcite. Pores are partially filled with poorly cohesive secondary microcrystals of calcite and altered material (~5% of the solid phase).

**Table 1.** Characteristics of the 3 stages of dissolution.

	$t_0 \leq t \leq t_1$	$t_1 < t \leq t_2$	$t_2 < t \leq t_3$
Flow rate $Q$ (cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	300	300	100
Duration $t$ (h)	1.4	12.5	8.5
pH inlet	4.7 ± 0.1	3.9 ± 0.1	3.8 ± 0.1
pH outlet	5.6 ± 0.2	5.6 ± 0.2	5.2 ± 0.1
Average $\Delta Ca$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$0.32 \cdot 10^{-3} \pm 0.10 \cdot 10^{-3}$	$0.49 \cdot 10^{-3} \pm 0.05 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-3} \pm 0.07 \cdot 10^{-3}$

The experiment consisted in injecting CO<sub>2</sub>-enriched water through a cylindrical epoxy-resin-coated core of 9 mm diameter ( $D$ ) and 21 mm length ( $L$ ). The experiment was conducted at room temperature using three types of fluids successively:  $F^{(t_0-t_1)}$  was water equilibrated with limestone at atmospheric partial pressure of CO<sub>2</sub>,  $F^{(t_1-t_2)}$  deionized water, and  $F^{(t_2-t_3)}$  a 10<sup>-2</sup> molar solution of NaCl prepared from reagent-grade salt dissolved in deionized water. Each of these fluids was used during a given flow-through stage after being equilibrated with CO<sub>2</sub> at the partial pressure of 0.10±0.01 MPa. The flow-through stage  $i$  had a duration  $\Delta t = t_{i+1} - t_i$  with constant flow rate  $Q_i$  and the inlet fluid composition given in Table 1. The sample was imaged using computed microtomography (CMT) before the experiment ( $t=t_0$ ) and at the end of each flow-through stage ( $t=t_1, t_2$  and  $t_3$ ). A review of CMT can be found in *Mees et al.*, [2003]. Here, the ID19 X-ray beam of the European Synchrotron Radiation Facility was used. This apparatus allows imaging the rock structure over four spatial scales with a pixel size of 4.91 μm using a 2048<sup>2</sup> pixels camera. Inlet/outlet differential pressure and pH are monitored. The solution was sampled for calcium content and analyzed by ICP-AES. Macroscale changes in permeability  $k(t)$  were calculated from the pressure drop  $\Delta P(t)$  according to Darcy's law. As the core is composed almost completely of calcite, the macroscopic (sample-scale) porosity  $\phi^*(t)$  accessible to the dissolution reaction can be calculated from the measured calcium balance:

$$\phi^*(t) = \phi_0^* + \frac{4\nu}{\pi D^2 L} \int_{\tau=0}^{\tau=t} r(\tau) d\tau \quad (1)$$

where  $\phi_0^*$  denotes the accessible porosity at  $t_0$ ,  $\nu$  is the calcite molar volume and  $r$  is the macroscopic rate of dissolution (mol.s<sup>-1</sup>);  $r \approx Q \Delta Ca$ , with  $\Delta Ca$  the difference in calcium concentration in the fluid between the output and the input of the core. Alternatively, another estimate of the total porosity,  $\phi_T(t)$ , can be calculated from the CMT data by discriminating the voids from the solid phase. The measured core permeability and the two porosity estimations are reported in Figure 1. Porosity increased linearly with time whereas permeability increased as a power law of time.

## 2.2 Rate of dissolution and reactive surface

Differences in Ca concentration and pH between core outlet and inlet can be directly related to the progress of calcite dissolution reaction and to the fluid replacement in the core. The macroscopic dissolution rate of the rock

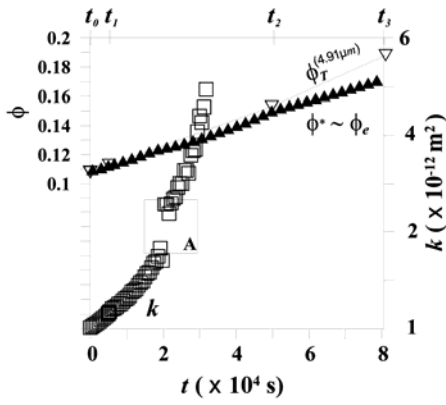
sample is  $r = \int_{A_s} \kappa(1-\Omega)^n dA$ , where,  $\kappa$  is the kinetic rate

constant,  $\Omega$  is the calcite saturation index and  $A_s$  is the area of the fluid-calcite interface [Lasaga, 1981]. In our experiment, the value of  $(1-\Omega)^n \approx 1$  because of the high level of disequilibrium imposed by the constant injection of CO<sub>2</sub>-rich fluid ( $\Omega \approx 10^{-3}$ ). Far from equilibrium,  $\kappa = \kappa_1 a_H + \kappa_2 a_{H_2CO_3} + \kappa_3 a_{H_2O}$ , where  $a_i$  denotes the activity of species  $i$ , and  $\kappa_1, \kappa_2$  and  $\kappa_3$  are the kinetic rate constants at 25°C (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) [Plummer et al. 1978]. For acidic fluids (i.e. pH<4.5), the rate of dissolution is principally pH dependent and therefore  $r$  decreases progressively from the inlet to the outlet side as H<sup>+</sup> ions are consumed during the calcite dissolution reaction. We indeed observed a slight localization of the dissolution at the sample inlet. The macroscopic dissolution rate is then:

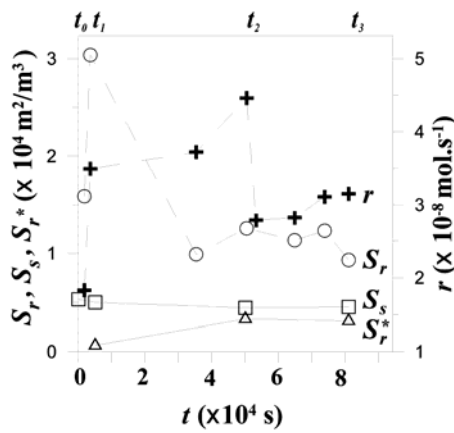
$$r \approx \kappa_1 \int_{A_s} a_{H^+} dA = \kappa_1 A_s \langle a_{H^+} \rangle_{A_s} \quad (2)$$

where  $\langle a_{H^+} \rangle_{A_s}$  denotes the activity of H<sup>+</sup> averaged over the fluid-rock surface.

A basic concept in chemical kinetics is that the overall mass transfer of a given species results from a set of serial chemical and physical processes, including (1) the transport of the reactants towards the surface, (2) the adsorption of the reactants at the reaction site, (3) the heterogeneous reactions, (4) the desorption of the products away from the reaction site, and (5) the transport of the products away from the reactive surface to the solution. The overall rate of dissolution is controlled by the slowest process. All those processes will affect the local values of the H<sup>+</sup> activity and the value of its surface average. Because the only available data related to H<sup>+</sup> activity are the pH measured at the inlet and at the outlet of the core, we have to assume that the sample-scale averaged value of the dissolution rate is  $r \approx \kappa_1 A_s \langle a_{H^+} \rangle_{A_s} = \kappa_1 A_r \langle a_{H^+} \rangle$ , where  $\langle a_{H^+} \rangle$  is the mean H<sup>+</sup> activity in the core fluid and  $A_r$  denotes the area of effective reactive surface. This effective surface of reaction can be calculated from the sample-scale data by the relation  $Q \Delta Ca \approx A_r \kappa_1 \langle a_{H^+} \rangle$ . The effective reactive surface decreased from 7.3 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup> during the flow-through stage 1 to 4.5 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup> and 1.8 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup> during stages 2 and 3, respectively. During stage 1, the large values of  $A_r$  can be related to the presence of the microcrystalline calcite which present higher reactive surface than sparitic calcite. As microcrystalline calcite was rapidly dissolved,  $A_r$  decreased to lower values. The evolutions of  $r$  and of  $S_r = 4A_r/\pi D^2 L$  are given in Figure 2.



**Figure 1.** Total porosity  $\phi_r$ , accessible porosity  $\phi^*$  and permeability  $k$  versus time. Zone denoted A indicates a discontinuity in the pressure measurement.



**Figure 2.** Specific surface  $S_s$ , surface of dissolution  $S_r^*$ , reactive surface  $S_r$  and dissolution rate  $r$  versus time. The connecting lines are only used to guide the eyes.

### 2.3 Microstructure analysis

Determining space and time modifications of the microstructure requires locating the fluid rock interface of  $V^{(t_0)}$  to  $V^{(t_3)}$  in a common coordinate system. The transformation parameters permitting this change of reference frame were determined for a sub-domain of about  $400^3$  voxels (or  $\sim 8 \text{ mm}^3$ ). We obtained four images of the sub-volume, noted  $v^{(t_0)}$  to  $v^{(t_3)}$ . After binarization of the images into solid and void, the changes with time of each voxel could be measured. The history of  $v^{(t_0)}$  to  $v^{(t_3)}$  is stored in a four-bits encoded matrix  $\mathbf{M}_v[b(x, y, z)]$  using the following algorithm: at time  $t=i$  and for each voxel, the bit number  $j$  ( $j=1..4$ ) of the matrix element  $b$  is set to 1 if the voxel belongs to the solid phase and 0 otherwise. The final value assigned to a voxel  $b(x, y, z)$  summarizes its evolution. The histogram of the obtained values shows that 6 separate scenarios represent 99.4% of the occurrences (Table 2). Then,  $\mathbf{M}_v$  can be partitioned in six regions and it becomes easy to quantify and localize the volume of rock dissolved or displaced in the course of experiment (Figure 3). The specific surface  $S_s$  and the effective surface of reaction  $S_r^*$  are obtained by dividing the area

of the total fluid-rock interface ( $A_s^{(t_0)} \dots A_s^{(t_3)}$ ) and of the fluid-rock interface modified during the experiment ( $A_r^*{}^{(t_0-t_1)} \dots A_r^*{}^{(t_2-t_3)}$ ), respectively, by the volume of the sub-domain (Figure 3). At the end of the first flow-through stage ( $t_1$ ), the changes in the area of fluid-rock interface were small ( $\sim 13\%$  of the total interface area), but important displacements of particles were observed (Figure 3) and interpreted as the result of progressive crumbling of the microcrystalline phase during its dissolution. During the stage 2 and 3, sparitic-calcite recrystallized crinoids were dissolved; dissolution occurred on 76 % and 69 %, respectively, of the total fluid-rock interface.

**Table 2.** The 6 principal scenarios identified from the CMT registration procedure and their %-occurrence during the experiment.

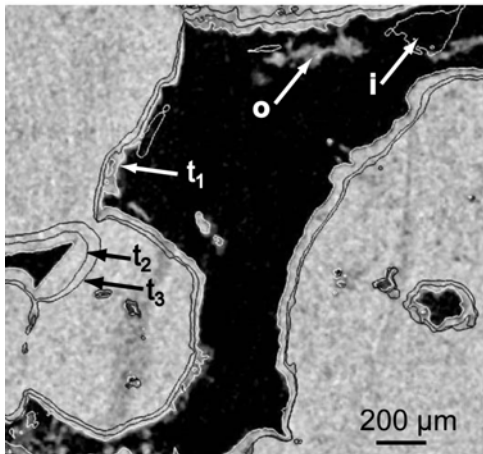
%	Scenario
58.3	“Solid phase” voxels from $t_0$ to $t_3$
26.5	“Pore volume” voxels from $t_0$ to $t_3$
1.7	“Solid phase” voxels dissolved or displaced for $t \leq t_1$
1.1	“Pore volume” voxels replaced by a moving particle for $t \leq t_1$ and then dissolved for $t > t_1$
7.2	“Solid phase” voxels dissolved for $t_1 < t \leq t_2$
4.6	“Solid phase” voxels dissolved for $t_2 < t \leq t_3$

## 3. Discussion

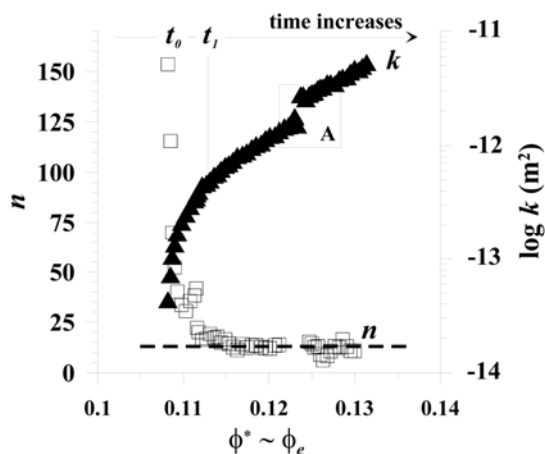
### 3.1 Porosity and fluid-rock interface changes

The value of the macroscopic accessible porosity at  $t=0$  is unknown, therefore equation (1) is initialized from the CMT measurement of the total porosity:  $\phi_0^* = \phi_r(t=0)$ . Consequently, comparing the rate of increase of the accessible porosity to that of the total porosity is meaningful whereas value-to-value comparison is meaningless. Figure 1 shows that the evolutions of  $\phi^*$  and  $\phi_r$  were similar between  $t_0$  and  $t_2$ , but diverged during the last flow-through stage for which the flow rate was reduced from 300 to  $100 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ . The similarity between  $\phi^*$  and  $\phi_r$  evolution up to  $t_2$  indicates that the fluid composition was homogeneous along the core length. At high flow rate, the dissolution gradient across the core length was small and the averaged composition of the fluid was representative of the average dissolution process. Conversely, for  $t > t_2$ , one can attribute the dissimilarity between  $\phi^*$  and  $\phi_r$  evolution to the increasing localization of the dissolution at the inlet side of the core. As a result, the gradient of composition along the core length axis must have been significant and the core averaged value of the reaction rate cannot characterize precisely the dissolution process. In their review paper, Bernabé *et al.* [2003] propose to define the effective porosity  $\phi_e$  as the total porosity minus the fraction of the porosity where the fluid velocity is very low or zero, such as dead ends, unconnected pores and microporosity forming the pore roughness.

According to this definition, effective porosity is not calculable unless the complete transient 3D flow field is known. Nevertheless, as the dissolution rate is controlled by local velocity in the vicinity of the fluid-rock interface,  $\phi^*$  (Eq. 1) theoretically represents a useful evaluation of the effective porosity  $\phi_e$ . However, because of the indetermination of the initial ( $t=t_0$ ) value of  $\phi^*$ , only the proportionality  $\phi_e \sim \phi^*$  and the equality  $\partial\phi^*/\partial t = \partial\phi_e/\partial t$  are usable.



**Figure 3.** CMT cross section of the core. At  $t_0$ , black and grey colors denote the pore void and solid, respectively. The position of the fluid-rock interface is indicated by the white line for  $t_1$ , and by the concentric black lines for  $t_2$  and  $t_3$ . The displacement of suspended particles at  $t_1$  is exemplified here by the disappearance of the particle (denoted o) and the arrival of the particle denoted i. The changes with time in the fluid-rock interface roughness can be easily observed.



**Figure 4.** Permeability (log axis) and power law exponent  $n$  versus porosity.

The evolution of the fluid-rock interface is also a valuable indicator of the active processes. The specific surface of a digitalized image of a smooth-surfaced porous media, such as sphere assemblage, is larger than the actual surface. Conversely, for natural porous medium the digitalized specific surface is generally smaller than the

actual because of the roughness of the fluid-rock interface at length scale smaller than the imaging pixel size. Subsequently, the ratio of  $S_r$  (measured from the fluid chemistry) on  $S_r^*$  (obtained from digitalized images) can be used to evaluate the change in the roughness of the fluid-rock interface at length scale smaller than the imaging resolution. Examination of Figures 2 and 3 shows that fluid-rock interface roughness decreased strongly during the dissolution of the microcrystalline phase. Then, for  $t \geq 3 \cdot 10^4$ , the rate of decrease of roughness slowed down as all the microcrystalline phase had been dissolved. It is interesting to note that this behaviour is correlated with the evolution of the exponent  $n$  characterizing the relation between  $k$  and  $\phi$  (see section 3.2).

### 3.2 Porosity versus permeability relationship

Figure 4 displays the evolution of permeability versus porosity during the experiment. Permeability increased rapidly by one order of magnitude in the early minutes of the experiment whereas porosity remained almost unchanged over the same interval of time. At this stage, the microcrystalline phase dissolved rapidly because of the large value of the reactive surface (see section 2.2); this induced a rapid increase of the pore structure connectivity. The power law exponent  $n$  decreased rapidly (one order of magnitude). Then, as the microcrystalline phase was completely dissolved, the value of  $n$  stabilized at about 13, characterizing the dissolution of the sparite-recrystallized crinoids. Similarly high values of the power law exponent were previously reported by other authors studying precipitation processes (e.g. Xu *et al.* [2004]). Mc Cune *et al.* [1979] described similar results during the percolation of acidic fluids in limestone and sandstone. The authors attributed the high values of  $n$  to the displacement of fine mobile rock particles in the pore network, similarly to what is observed in the first stage of our experiment. When all the accessible fraction of the microcrystalline phase was dissolved (including remobilized particles),  $n=13$  corresponds to a decrease of the pore roughness as observed on the CMT images difference  $t^2-t^1$  (Figure 3). Finally, for  $t > t_2$ , the chemical erosion of the sparitic grains became nearly homogeneous, i.e., pore roughness changes were small. The increase of pore connectivity is also observed in the images and one may expect that the  $n$  exponent should then reach another value. However, this hypothesis cannot be proved by quantitative results because permeability recording stopped at  $t=9$  hours as  $k$  reached  $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ , the maximum value being measurable by the differential pressure gauge. Incidentally, note that the influence of the initial fluid composition on the  $k-\phi$  relationship is not detectable, indicating that this parameter is probably minor for high  $\text{CO}_2$  partial pressure environments.

### 3.3 Concluding remarks

Combining imaging method and chemical analysis allowed us to assess simultaneously the changes in effective porosity, total porosity, reactive and specific surfaces while measuring permeability during the flow-

through experiment. Using these parameters it is now possible to document the  $k$ - $\phi_e$  evolution and to relate it to the structural modifications of the pore space. This information is essential to constrain reservoir modeling for large-scale injection of CO<sub>2</sub>. Indeed, significant and rapid modifications of the hydrodynamic properties are expected, which will impact the injection procedure and the trapping efficiency of CO<sub>2</sub>.

### References

- Bernabé Y., Mok U. and Evans B. (2003) Permeability-porosity relationships in rocks subjected to various evolution processes. *Pure Appl. Geophys.*, 160, 937-960
- Bourbié T. and Zinszner B. (1985) Hydraulic and acoustic properties as function of porosity in Fontainebleau sandstone. *J. Geophys. Res.*, 90, 11524-11532
- Carman P.C. (1937) Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15, 150-166
- Lasaga A.C. (1981) Transition state theory. In: *Kinetics of geochemical processes*, A.C. Lasaga and R.J. Kirkpatrick, Eds., *Reviews in mineralogy*, 8, 135-169
- Mc Cune C.C., Fogler H.S. and Kline W.E. (1979) An experimental technique for obtaining permeability-porosity relationships in acidized porous media. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 18, 188-191
- Mees, F., Swennen R., Van Geet M. and Jacobs P. (2003), *Applications of X-ray computed tomography in geosciences*, *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 215
- Pape H., Clauser C. and Iffland J. (1999) Permeability prediction based on fractal pore-space geometry. *Geophysics*, 64(5), 1447-1460
- Plummer L.N., Wigley T.M.L. and Parkhurst D.L. (1978) The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *Am. J. Sci.*, 278, 179-216
- Xu T., Ontoy Y., Molling P., Spycher N., Parini M., and Pruess K. (2004) Reactive transport modeling of injection well scaling and acidizing at Tiwi Field, Philippines. *Geothermics*, 33 (4), 477-491
- MSE, Université Montpellier 2, 34095 CDX 5, France (noiriel@msem.univ-montp2.fr)





# **ANNEXE 9**

## **PUBLICATION N°5**



# Hydraulic properties and micro-geometry evolution accompanying limestone dissolution by acidic water.

C. Noiriél<sup>1,2</sup>, D. Bernard<sup>3</sup>, P. Gouze<sup>1</sup> and X. Thibault<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Tectonophysique, Institut des Sciences de la Terre, de l'Environnement et de l'Espace, CNRS - Université de Montpellier II, cc MSE, 34095 Montpellier cedex 5, France*

<sup>2</sup> *Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, UMR Sisyphe 7619, 77305 Fontainebleau cedex 5, France*

<sup>3</sup> *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS, 33608 Pessac cedex, France*

<sup>4</sup> *European Synchrotron Radiation Facilities, ID19, BP 220, 38043 Grenoble cedex 9, France*

*catherine.noiriel@enscm.fr-philippe.gouze@msem.univ-montp2.fr-bernard@icmcb.u-bordeaux1.fr-thibault@esrf.fr*

**Abstract** - A reactive flow-through experiment by carbon dioxide-saturated water at the partial pressure of 0.1 MPa and room temperature was conducted on a porous limestone in order to identify the relationships between fluid chemistry, hydrodynamics and structural properties. Periodic imaging by non destructive X-ray microtomography allowed following the evolution of the core micro-geometry and fluid-rock interface in detail while its porosity and permeability increased due to dissolution. Several mechanisms were successively involved in the rapid permeability increase. Early in the experiment, the permeability increase was related to concomitant particle dissolution and displacement. Later on, permeability continued to rise due to solid-fluid interface smoothing and to pore connectivity increase.

**Résumé** - Nous reportons ici les résultats d'une expérience de percolation réactive, menée, à température ambiante, dans un calcaire poreux par une eau saturée en CO<sub>2</sub> à la pression partielle de 0,1 MPa, afin d'évaluer les relations entre la chimie de l'eau et les modifications hydrodynamiques et structurales de l'échantillon. Une méthode d'analyse, basée sur l'utilisation répétée de l'imagerie microtomographique à rayons X, a été développée pour suivre en détail l'évolution de la structure et de l'interface fluide-solide de l'échantillon, tandis que sa porosité et sa perméabilité augmentaient au cours de sa dissolution. Plusieurs mécanismes à l'origine de l'augmentation rapide de la perméabilité ont été identifiés. Au début de l'expérience, cette augmentation a été reliée à la dissolution et à la migration concomitantes de particules carbonatées. Ensuite, la perméabilité continua d'augmenter par suite de la dissolution des aspérités à l'interface fluide-solide, et de l'augmentation de la connectivité du réseau poral.

## INTRODUCTION

Pore network structure, porosity and permeability of reservoir rocks can be strongly altered when they are subject to natural or anthropogenic hydro-geochemical forcing. In natural environment, reactive fluids induce pore micro-geometry and flow properties complex alteration patterns due to the high level of mineralogical and structural heterogeneity. Experimental constraints are necessary to identify the controlling processes and to work out predictive models.

Recent advances in X-ray computed microtomography (C $\mu$ T) have considerably improved the direct measurement of multi-granular porous media structure (Coker *et al.*, 1996; Lindquist *et al.*, 1996; Delerue *et al.*, 1999; Lindquist and Venkatarangen, 2000; Proussevitch and Sahagian, 2001). C $\mu$ T is a 3D non destructive radiographic imaging technique with a spatial resolution limited by the width of the beam, the scintillator efficiency, the number of pixels on the camera and the X-ray absorption coefficient of the rock-forming minerals. Currently, the technique allows the acquisition of 2048<sup>2</sup> pixels radiographies of rock with a pixel size up to 0.3  $\mu$ m using a synchrotron as X-ray source. In earth science, C $\mu$ T is often used to determine three-dimensional pore structure in order to constrain flow models for example (e.g. Spanne *et al.*, 1994; Cole *et al.*, 1996; Auzeais *et al.*, 1996; Nakashima and Watanabe, 2002). Moreover, C $\mu$ T is a perfect tool to perform dynamic experiments because the acquisition time is sufficiently short (about two hours). Accordingly, structural changes due to thermal, mechanical or hydrochemical processes can be investigated by alternating experimental episodes and imaging stages. A few experiments using C $\mu$ T have recently been published, for example, in relation with the sintering or compaction of glass beads (Bernard *et al.*, 2002; Bernard *et al.*, 2004; Richard *et al.*, 2003), the crack growth in mortar under compressive loading (Landis *et al.*, 2003), or the dissolution of fractures in carbonated rocks (Gouze *et al.*, 2003). Presently, most of the technological and data processing problems have been resolved and complex media can be investigated.

The aim of this work is to document the relationships between the alteration of a natural biogenic porous limestone and the permeability changes due the reactive percolation of CO<sub>2</sub>-enriched water. In the petroleum industry, massive CO<sub>2</sub> injection is routinely used to enhance oil recovery. It has been proposed to apply this method to underground carbon sequestration for mitigating its level increase in the atmosphere (Lackner, 2003). Rationally, depleted oil reservoirs are potential geologic host formations. In these environments, carbonates are present either as the main minerals or as the cement fraction in sandstones. Their thermodynamic equilibrium depends strongly on the CO<sub>2</sub> activity in the fluid. Furthermore, the dissolution and precipitation kinetics of those species are fast compared to that of silicate and alumino-silicate species, so that they are the first minerals that are altered by acidic fluids. In the course of supercritical CO<sub>2</sub> injection in depleted reservoirs, the interactions of carbon dioxide with formation water and minerals involve high temperature (e.g. 50°C to 150°C), high pressure (e.g. 5 MPa to 60 MPa) and frequently high salinity (up to several molar). Theoretically, these reservoir conditions can be reproduced in the laboratory. Nevertheless, some physico-chemical parameters are still unknown, such as kinetic laws for mineral reactions. Reliable comparisons between experiment and model could not be made as long as these parameters will be unspecified. Moreover, some unknowns still exist at low temperature and pressure. Specifically, carbonate mass transfers and their feedback on hydrodynamic property (i.e. porosity, permeability, dispersivity) changes are difficult to model in polycrystalline heterogeneous rocks. In particular, experimental data are insufficient to tackle the phenomenological relationships between hydrodynamic properties, pore network and reactive surfaces. The understanding of these relationships requires,

in a first approach, to do experiment on materials with well-defined geometry and simple mineralogy, for which solubility, kinetics and mechanisms of reaction are well-known. The ideal system with which to start is certainly calcite dissolution at low temperature and  $P_{CO_2}$  less than 0.11 MPa, (e.g. Plummer *et al.*, 1978; Plummer and Busemberg, 1982; Chou *et al.*, 1989).

At field scale, direct measurements of the permeability in the course of injection are challenging and difficult to extrapolate for predictive purposes. Alternatively, permeability, porosity and pore geometry can be measured on cores like their changes in response to mechanical, hydrothermal and geochemical constraints. However, albeit those parameters are highly correlated, relationships between the connected porosity and the permeability are complex and highly variable depending on the rock structure and mineralogy, and on the geological process involved (e.g. plastic or elastic compaction, chemical alteration, diagenesis, or microcracking; see Bernabé *et al.*, 2003 for a recent review on the subject). This issue has been intensively studied for more than eighty years mainly in relation to oil exploitation. Several empirical or phenomenological formulas have been proposed to link permeability to the relevant pore geometry parameters, e.g. total porosity, Euclidean and fractal porosity, tortuosity, hydraulic radius and surface-to-volume ratio (e.g. Walsh and Brace, 1984; Bernabé and Revil, 1995; Revil and Cathles, 1999; Aharonov *et al.*, 1997; Pape *et al.*, 1999). The most usual models based on the original work of Carman (1937) establish that permeability  $k$  and effective porosity  $\phi$  (i.e. pore space that effectively conduces to fluid flow) are linked through a power-law relationship,  $k \propto \phi^n$ , where  $n$  may be a non integer exponent (David *et al.*, 1994) or alternatively by a linear combination of porosity power-laws:  $k \propto \sum_i a_i \phi^{n_i}$  (Pape *et al.*, 1999). Asymptotically, it can be considered that the exponent  $n$  varies continuously with the evolution of the porosity/permeability, so that  $n$  is the slope of the tangent at any point of the  $\log(k)$  versus  $\log(\phi)$  curve. Experimental evidence indicates that a given value of  $n$  is generally valid over a finite range of evolution (Bourbié and Zinzsner, 1985; Mok *et al.*, 2002). In most cases, and especially when chemical processes are involved, it is still not clear if the variation of the exponent  $n$  is linked to the pore structure or to sequential activation of distinctly different alteration regimes. In this last case, the predictability of the model is poor if  $n$  is not a function of  $\phi$  alone or rather of a restricted number of independent measurable parameters. To overcome this problem, Aharonov *et al.* (1997) and Bernabé *et al.* (2003) proposed to relate  $k$  to distinctly different porosity types. Assuming that only a fraction of the total porosity  $\phi_T$  contributes to transport, these authors defined an effective and a non-effective porosity. Non-effective porosity, associated to areas where the fluid velocity is very low or null, such as pits and protrusions on a rough interface, or non-connected or transverse pore paths, is not taken into account for permeability calculations. Those structural parameters can theoretically be extracted from CμT imaging albeit some computational steps are still challenging.

In this paper, we present the first quantitative results from a percolation experiment of a structurally heterogeneous limestone rock. The objective is to perfect an experimental and analytical method, in order to improve the understanding of the relationships between chemical reactions, microgeometry, fluid-rock interface, porosity and permeability. In the next two sections, we detail the experimental procedure consisting in three successive flow-through and CμT imaging stages. The image processing used to quantify the geometrical changes of the core is also described. Then, results are analysed in terms of chemical reaction and structural control on the  $k$ - $\phi$  relationship evolution. Finally, some conclusions and perspectives are proposed.

## 1 EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 1.1 Description of Rock Sample

The rock sample was extracted from a quarry in the Léroville formation, a middle Oxfordian age crinoidal limestone that crops out in the Léroville region in the Paris Basin (Meuse). The rock, a biogenic quasi-pure limestone, consists of millimetre size echinoderma fragments cemented during secondary crystallization process. The rocks is essentially composed of single crystals of calcite, but minor fraction of carbonated micritic mould is present (maximum 5%). The micritic mould is composed of microcrystalline calcite and rare altered minerals containing Fe, Al and Si (less than 1%) that probably correspond to clays and iron hydroxide (for more details and petrographic illustrations, see Brosse *et al.*, 2004, this issue). The occurrence of the microcrystalline calcite (low magnesian calcite), occupying some preferential flow paths, can be related to early diagenesis. Part of the microcrystalline calcite presents dissolution patterns that are attributed to the flow of meteoric water in the limestone, certainly during telogenesis (Tertiary stripping of the series). During its geological evolution the burial depth of the sediment did not reach more than few hundred metres, and the natural  $P_{CO_2}$  probably did not experience values higher than 0.04 MPa (Coudrain-Ribstein *et al.*, 1998).

### 1.2 Flow-Through Experiment

A limestone cylindrical core of 9 mm diameter and 21 mm length is prepared to suit the experimental procedure. The core is coated with epoxy resin and fixed with silicon glue in a Teflon<sup>®</sup> sleeve to seal the core periphery. Then, the core is placed into the percolation cell. To initialize the experiment, the core is saturated under vacuum with calcite-equilibrated water. CO<sub>2</sub>-enriched water is injected at constant flow rate in the sample installed in the percolation cell with a confining pressure equal to the pressure at the sample inlet. At different stages of the reactive percolation process, the sample is removed from the cell and imaged with X-Ray CμT. The experiment is conducted at room temperature. Initially, three fluid bottles of distinct composition are prepared:

- 1. Deionized water then equilibrated with limestone at atmospheric partial pressure of CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2} \approx 10^{-4.5}$  MPa),
- 2. Deionized water, and
- 3. 0.010 ± 0.001M NaCl solution prepared from reagent-grade NaCl diluted in deionized water.

Each of those fluids is used during a given percolation stage. A “percolation stage” of duration  $\Delta t = t_{i+1} - t_i$  denotes a flow-through experiment with constant flow rate and constant properties of the inlet fluid. X-ray CμT imaging of the core is performed before the experiment ( $t = t_0$ ) and at the end of each percolation stage ( $t = t_1, t_2$  and  $t_3$ ). The times at the end of the first (leading to  $t_1$ ), the second ( $t_2$ ) and the third ( $t_3$ ) reactive percolation stage are, respectively, 1 h 24 min, 13 h 54 min and 22 h 24 min from the initial state. Inlet fluids, initially degassed, are maintained equilibrated with carbon dioxide at the partial pressure of 0.10 ± 0.01 MPa during the experiment. The inlet pH is recorded continuously in the bottle to detect potential CO<sub>2</sub> saturation changes.

The fluid is injected into the sample at constant flow rate using a dual piston pump. The flow rate  $Q$  is fixed at 100 or 300 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> (2.78 10<sup>-8</sup> or 8.33 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>), depending on the stage of the experiment. The hydrodynamic and compositional conditions are summarized in Table 1. Pressure is measured at the inlet in the range 0 ± 0.00015 - 3 ± 0.0015 MPa using a computer-controlled two-stage pressure sensor system in order to increase the

accuracy in the ranges 0-0.3 MPa and 0-3 MPa according to the value of the inlet pressure. The pressure at the outlet is set to about 0.13 MPa using a calibrated back-pressure controller to avoid degassing during the experiment. The outlet pH and pressure are monitored. Inlet fluid is analysed prior to CO<sub>2</sub> saturation and effluents are sampled. Samples were collected for chemical analysis of the cation concentrations, using electrophoresis and inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer (ICP-AES). A schematic representation of the percolation apparatus is presented in Figure 1a.

Changes in permeability are measured throughout the percolation experiment by measuring the pressure drop  $\Delta P$  between the inlet and the outlet of the sample. According to Darcy's law, the ratio of the volumetric flow rate  $Q$  (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) over the pressure difference  $\Delta P$  is directly related to the permeability of the sample  $k$  (m<sup>2</sup>), by:

$$k = -\frac{\mu L Q}{S \Delta P} \quad (1)$$

where  $L$  is the length of the sample in the flow direction (m),  $S$  is the section of the sample (m<sup>2</sup>) and  $\mu$  is the dynamic viscosity of the fluid (Pa.s). Permeability values are reported in mD, (1mD  $\approx$  0.987 10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>).

**Table 1.** Summary of fixed physical parameters for plug-flow experiment stages

	<b>Initial</b> ( $t=t_0$ )	<b>Percolation 1</b> ( $t_0 < t \leq t_1$ )	<b>Percolation 2</b> ( $t_1 < t \leq t_2$ )	<b>Percolation 3</b> ( $t_2 < t \leq t_3$ )
Flow rate $Q$ (cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )		300	300	100
Duration $t$ (h)		1 h 24 min	12 h 31 min	8 h 30 min
Inlet fluid composition		Deionised water equilibrated with carbonated rock at atmospheric $P_{CO_2}$	Deionised water	Deionised water +0.01M NaCl
$P_{CO_2}$		0.10 $\pm$ 0.01 MPa	0.10 $\pm$ 0.01 MPa	0.10 $\pm$ 0.01 MPa
pH inlet		4.7 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.1	3.8 $\pm$ 0.1
pH outlet		5.6 $\pm$ 0.2	5.6 $\pm$ 0.2	5.2 $\pm$ 0.1
Average $\Delta Ca$ (mol.l <sup>-1</sup> )		0.32 10 <sup>-3</sup> $\pm$ 0.10 10 <sup>-3</sup>	0.49 10 <sup>-3</sup> $\pm$ 0.05 10 <sup>-3</sup>	1.07 10 <sup>-3</sup> $\pm$ 0.07 10 <sup>-3</sup>
3D Imaging	x	x	x	x

### 1.3 X-Ray Micro Tomography

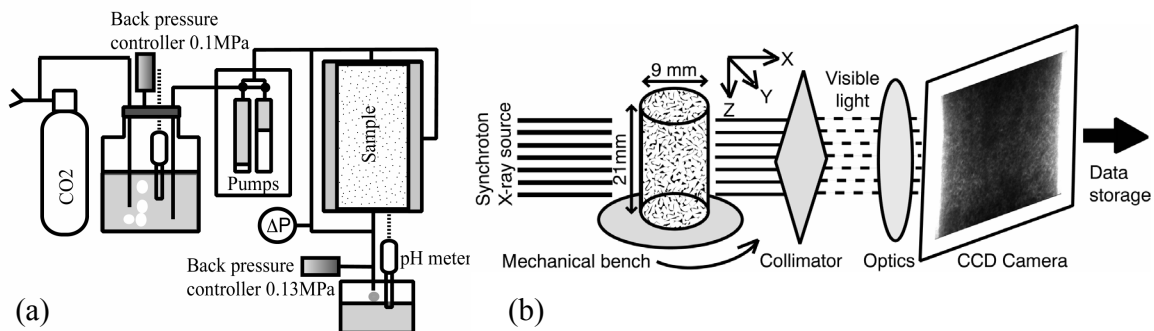
The microgeometry of the core is characterised throughout the experiment using X-ray microtomography. The X-ray linear attenuation coefficient of a sample depends on its chemical composition and on the energy of the X-ray beam, and is proportional to the rock assemblage density. The tomography apparatus installed at the ID19 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) takes advantage of the homogeneous, parallel, monochromatic, and highly coherent very high photon flux produced by the synchrotron. So, the scanning of one centimetre thick cylindrical core of carbonate is tractable. The detection device is composed of a shutter controlling the exposure time, an X-ray/visible light converter, an optical system and an adapted detector (14-bit dynamic CCD (for Charged Coupled Device) camera with a 2048 x 2048 pixel chip (FReLoN camera). With the selected optics, the pixel size is 4.91  $\mu$ m. The core is fixed on a mechanical bench; all scans are perpendicular to the cylinder axis. The incident beam illuminates the entire diameter of the core in order to decrease as much as possible the diffusion effect and the resulting reconstruction artefacts. As the entire



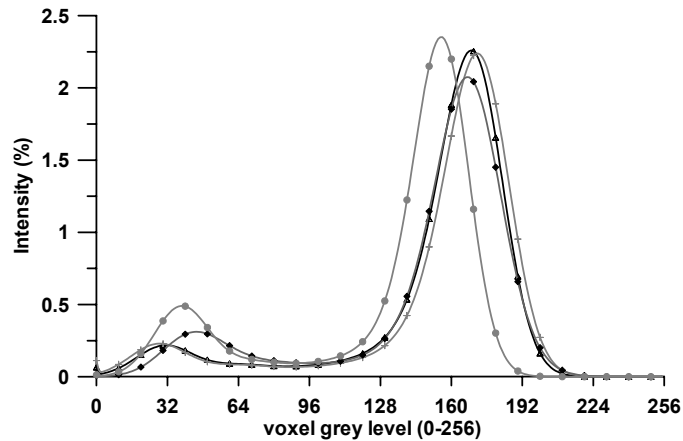
core cannot be imaged in one run, the beam is adjusted to image the part close to the fluid injection side of the core (at about 1 mm from the inlet surface). A total of 1200 radiographies, taken from 0 to 180 degrees with a 0.15 angular degrees increment, are required to obtain high quality images (Figure 1b). An efficient back projection algorithm is used to reconstruct the 3D volume structure from the 2D radiographies. Here, HST (for High Speed Tomography) software based on Fourier inversion is used (Hammersley, 2001). Radiographies are filtered before the reconstruction in order to eliminate the random noise due to high energy diffracted photons that may go through the lead shield of the camera.

Four scans are taken: at the initial state ( $t_0$ ), and after the three stages of the reactive percolation ( $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$ ). Results presented here correspond to four volumes  $V_{t_0}$ ,  $V_{t_1}$ ,  $V_{t_2}$  and  $V_{t_3}$  of 2048 x 2048 x 1405 voxels corresponding to the common field of view of the sample imaged at  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$ , respectively. Because the linear X-ray attenuation coefficient is a function of elemental composition of the object, the absorption maps can be directly related to the chemical distribution in the sample. For data manipulation, the data sets (coded in real number, i.e. 32 bits) produced by the reconstruction process are converted into greyscale 3D images (0 to 255) coded in one byte (8 bits). By convention, dark voxels correspond to low density phases (voids), whereas light voxels denote high density phases (matrix).

As we deal with several data sets of the same core being imaged at increasing times, it is important to make sure that the different volumes are comparable between them even if X-ray beam intensity fluctuation exists. Assuming that the composition and the density of the porous phase and the massive crystals are unchanged, difference in the X-ray attenuation is attributed to variation in the X-ray beam properties or to uncontrolled alteration in the conditions of acquisition. The histograms of grey level distribution are then renormalized to adjust the minimum and maximum values at the fixed values determined for the first 3D image, using a linear interpolation procedure (Figure 2). All the voxels having a real value smaller than the minimum are set to 0 and all the voxels having a real value larger than the maximum are set to 255.



**Figure 1.** (a) A schematic description of the experimental setup; and (b) of the X-ray micro-tomography setup.



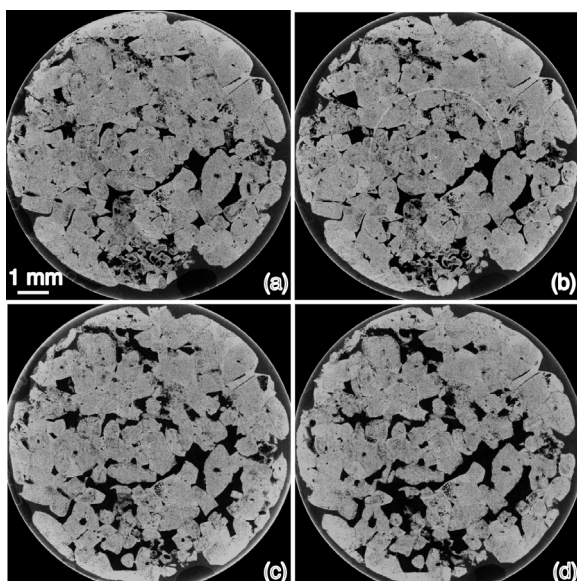
**Figure 2.** Intensity values of renormalized histograms of the core showing air and matrix peaks, before injection ( $t_0$ ) (joined open black triangles), after 1 h 24 min ( $t_1$ ) (joined grey crosses), after 13 h 54 min ( $t_2$ ) (joined black diamonds), after 22 h 24 min ( $t_3$ ) (joined grey circles).

## 2 RESULTS AND DISCUSSION

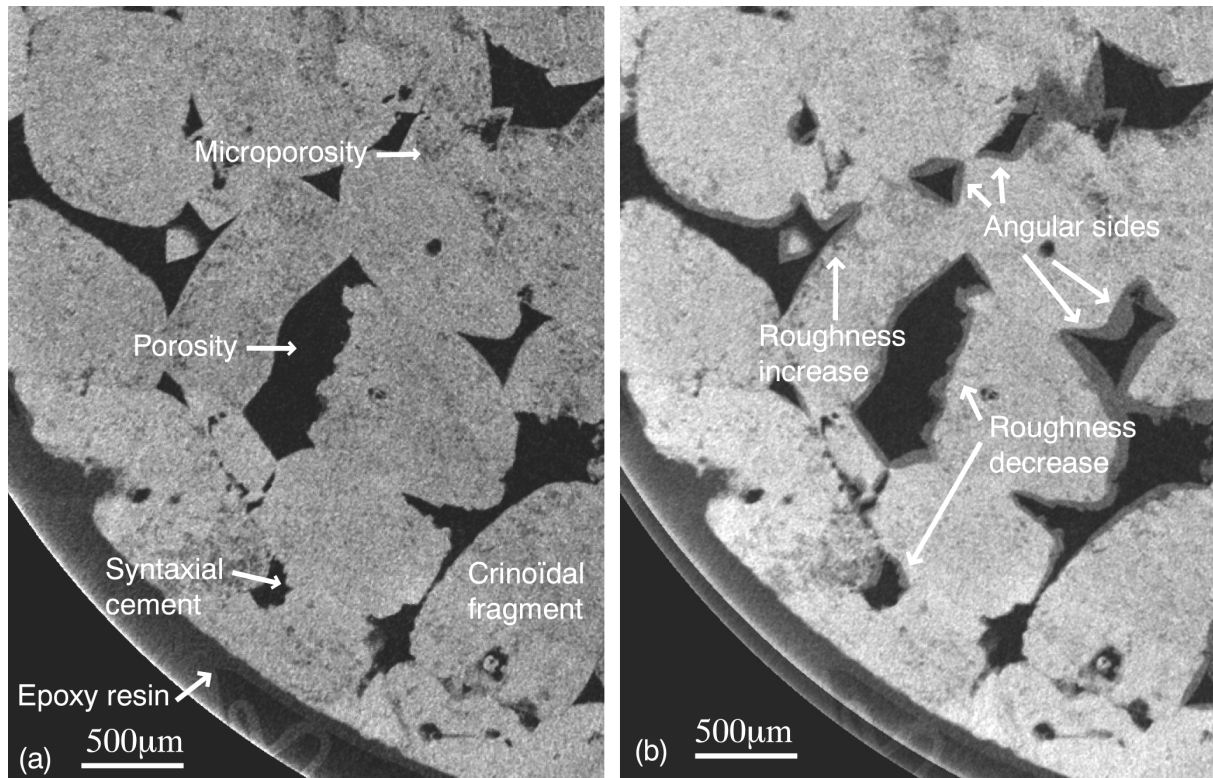
### 2.1 Dissolution Patterns

Figure 3 displays cross-sections of the sample observed in microtomography at the initial state, and shows the pore structure evolution after each stage of the percolation experiment. Note that the different cross-sections are not exactly superimposable because of uncertainties on the core position relating to the camera between the different imaging steps (see Section 2.2). Nevertheless, we can observe clearly that both the porosity and the connectivity globally increase from stage 2.

Figure 4 presents the differences between initial and final morphology. In the experiment, the initial rough contours of the grains are progressively smoothed. At the grain scale, the roughness of initial serrated grains decreases; syntaxial rough cement also disappears. The porous channel contours tend to be rounded. We also presume that the echinoderma monocrystals dissolution may occur preferentially along some crystallographic axis, as shown in Figure 4: some initially round echinoderma fragments tend to dissolve along some angular and planar faces. Nevertheless, the roughness of some micro porous grains initially smoothly coated with recrystallized cement may increase locally as cement dissolves; then, the intragranular porosity of echinoderma is exposed to the moving fluid (Figure 4).



**Figure 3.** Cross-sectional images of the limestone microgeometry obtained by X-ray microtomography following its dissolution in the plug-flow apparatus, at (a)  $t_0$  (initial), (b)  $t_1$  (after 1 h 24 min), (c)  $t_2$  (after 13 h 54min), (d)  $t_3$  (after 22 h 24 min).

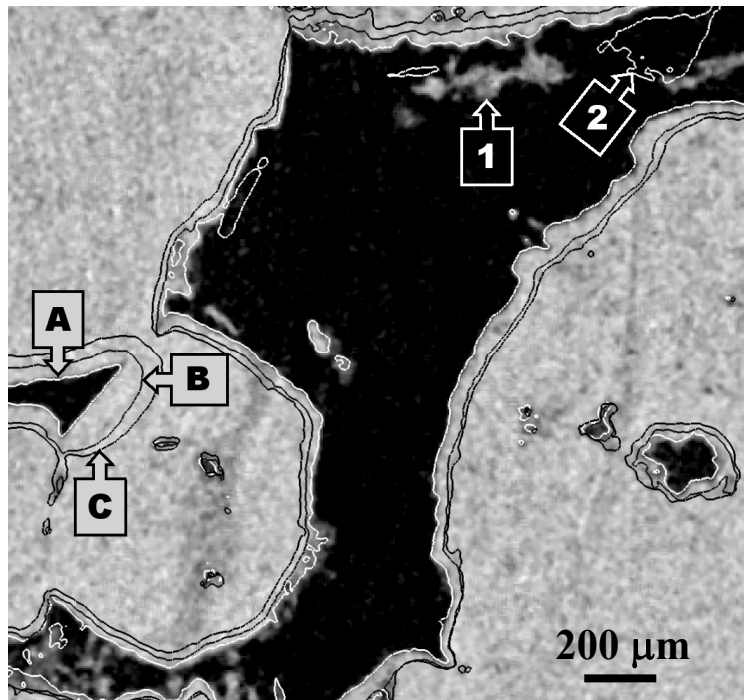


**Figure 4.** (a) Cross-sectional image obtained by X-ray micro-tomography at initial state of experiment; (dark) porosity, (low grey level) matrix. (b) Difference in cross-sectional images between final and initial state of experiment; (dark) initial porosity, (high grey level) matrix at final state, (low grey level) dissolved matrix (i.e. porosity increase).

## 2.2 Quantification of Pore Structure and Surface Evolution

The next step of image processing is to replace the different volumes in the reference frame. Indeed, as the core is removed from its support between two image acquisitions, it never falls exactly in the same position, and some translation and rotation exist between the different images. Rigid transformation has to be applied to the different images. Theoretically, control voxels corresponding to recognizable unaltered grains can be used to determine this rigid transformation. Practically, it is very difficult to localize those control voxels with enough precision. Using a large number of points in association with a least square fitting procedure permits the first two volumes  $V_{t_0}$  and  $V_{t_1}$  to be handled, but the two other volumes are noisy because of difficulties during acquisition, and the results obtained using this approach are not considered satisfactory. Alternatively, an improved registration method is under to treat the complete series of 3D volumes. In this paper, we only consider four small sub volumes  $SV_{t_i}$  of  $(2 \text{ mm})^3$  in order to test a new approach to quantify the volume and surface evolutions.

The four sub-volumes,  $SV_{t_0}$  to  $SV_{t_3}$ , corresponding to sub-volumes at times  $t_0$  to  $t_3$ , are registered in 3D and then it is possible to visualise the evolution of the fluid-solid interface ( $I_{fs}$ ) on cross-sections (Figure 5). This figure clearly demonstrates that it is possible to follow accurately the evolution of the fluid-solid interface  $I_{fs}$  during the percolation experiment.



**Figure 5.** Visualisation of the fluid-solid interface  $I_{fs}$  in the course of the experiment. The grey level of the  $(2 \text{ mm})^2$  background image corresponds to the initial state ( $t_0$ ). The lines marked “1” (white), “2” (dark) and “3” (dark) correspond respectively to the fluid-solid interface position at  $t_1$ ,  $t_2$ , and  $t_3$ . It appears clearly that during the first stage of the percolation experiment, the modifications mainly concern the “micritic phase” with dissolution and particle mobilization: a particle that went out the pore is marked “O” and a particle that came into the pore is marked “I”.

To facilitate the quantification of this evolution, the information contained in the four sub-volumes (a value between 0 and 255 for each voxel of  $SV_{t_0}$  to  $SV_{t_3}$ ) is compacted in a single one noted  $SV_E$ . The value affected to a voxel of  $SV_E$  is calculated by the following procedure:

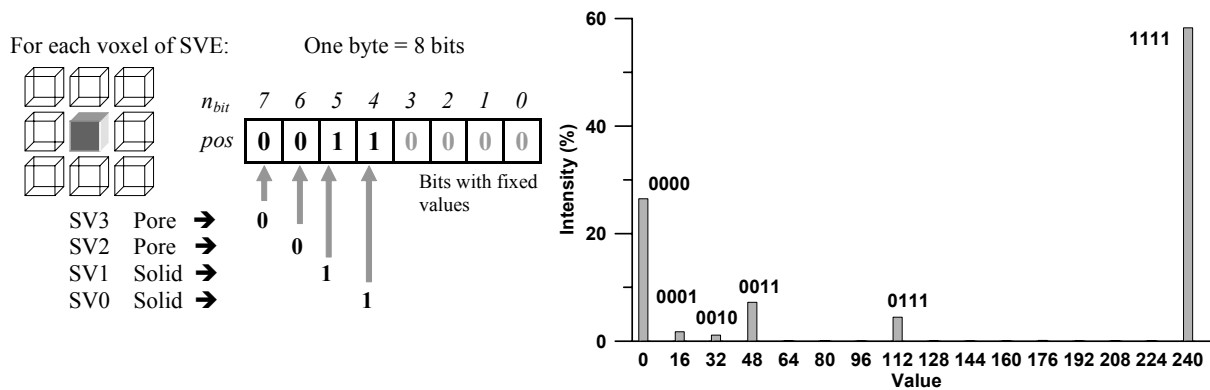
- 1. For each 3D sub-volume, a threshold value is selected (see Section 2.3 for more details). A voxel with a value above this threshold is considered as a matrix volume voxel; otherwise it is a pore volume voxel.
- 2. For each voxel of  $SV_E$  we consider the value of the corresponding voxel of  $SV_{t_3}$ . If the voxel value corresponds to the matrix, the highest bit (bit number ( $n_{bit}$ ) 7) of the byte associated to the voxel is set to one; if not, it is set to zero.
- 3. The process is repeated for  $SV_{t_2}$  to  $SV_{t_0}$  to define the value of the bit numbers 6 to 4 for the byte associated to each voxel of  $SV_E$ .
- 4. The four last bits ( $n_{bit}$  3 to 0) of each byte in the volume  $SV_E$  are set to zero.

At the end of the procedure (Figure 6a), each voxel of  $SV_E$  has one of the 16 possible values. Each of those values corresponds to a unique scenario where the voxel is successively in the solid or the pore volume at the four different stages. The histogram of the values at the  $SV_E$  voxels is given in Figure 6b. It reveals that 6 separate values of the 16 possible correspond to 99.4% of the voxels. Those values are indicated in Figure 6b by their code on the four highest bit numbers. The corresponding scenarios are described in Table 2.

To continue towards quantification, the sub-volume  $SV_E$  is divided in 6 regions (R1 to R6) corresponding to the six classes of voxels described in Table 2. The residuals voxels (0.6% corresponding to the 10 other values) are distributed between R4 (48), R5 (112) and R6 (240) depending of their values. Each voxel being labelled, it is easy to visualise (Figure 7) and to quantify the volume differences between the different stages. From the labelled data set, the surface separating each region can be evaluated (Table 3). From Table 3, an estimation of  $I_{fs}$  can be calculated for each stage of the evolution (Table 4).

The shifting of fluid-rock interface in the course of the experiment is not uniform as illustrated in Figure 5. During the first short percolation experiment, we did not observe any noticeable change at the fluid-rock

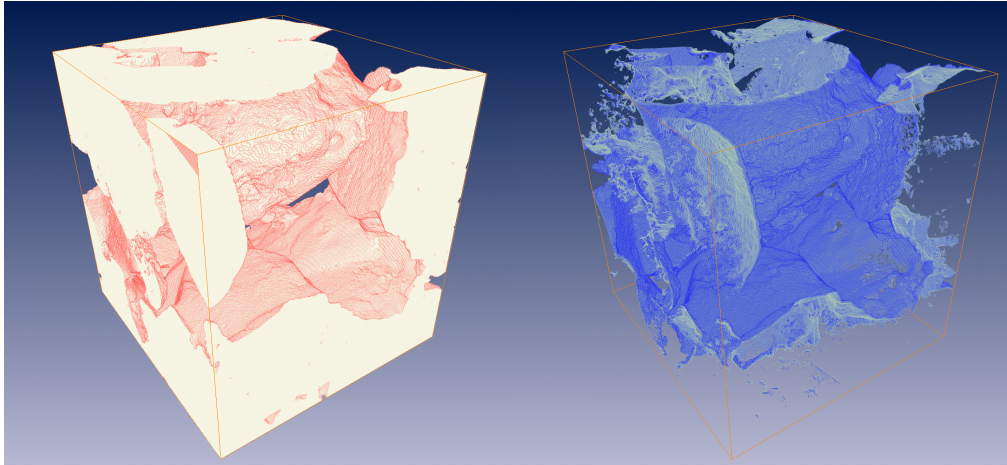
interface, excepted particle displacement in the porous network. The shifting of  $I_{fs}$  is more important in the narrow pore (Figure 5, on the left). Table 4 displays a small decrease of the fluid-solid interface during the first stage of experiment, followed by a substantial decrease during the second stage and finally by another small decrease during the last stage. Examining carefully the expression of  $I_{fs}$  given on Table 4 (column 3) it can be seen that some surface elements are in common between two stages (for instance  $S_{1-5}$ ,  $S_{1-6}$ ,  $S_{2-5}$  and  $S_{2-6}$  between stage 2 and 3). Those unchanged areas (Table 4, column 4) correspond to surface elements belonging to  $I_{fs}$  where no noticeable modification has been detected. It may correspond to pores where the fluid is stagnant (no significant dissolution). Obviously, this part of  $I_{fs}$  will not contribute to the effective reactive surface  $S_r$  at the macroscopic scale.



**Figure 6.** (a) Procedure used to condense in one byte the information on the evolution of each voxel of the considered sub volume. The voxel (or byte) has a value equal to:  $\sum_{byte} pos \times 2^{n_{bit}}$ , where  $pos$  indicates the bit position (0 or 1) and  $n_{bit}$  the bit number. In the presented example, the voxel has a value of  $2^5+2^4=48$ . This voxel was solid in the two first stages, dissolved during the second stage of experiment and consequently, in the pore volume in the last two stages. (b) Histogram of the values of each voxel of sub volume  $S_{VE}$ .

**Table 2.** Classification procedure of the sub-volume evolution,  $S_{VE}$

Value	Code	Label	Scenario
0	0000	R1	Voxel that belongs to pore volume from the beginning to the end
16	0001	R2	Voxel that was solid at $t_0$ and has been dissolved or displaced during the 1 <sup>st</sup> stage of the reactive percolation
32	0010	R3	Voxel that was in the pore volume at $t_0$ , has been occupied by a moving particle at $t_1$ and dissolved or displaced during the 2 <sup>nd</sup> reactive percolation stage
48	0011	R4	Solid voxel dissolved during the 2 <sup>nd</sup> reactive percolation stage
112	0111	R5	Solid voxel dissolved during the 3 <sup>rd</sup> reactive percolation stage
240	1111	R6	Voxel that belongs to the solid from the beginning to the end



**Figure 7.** From the sub volume  $SV_E$ , visualisation of the region R6 (left), corresponding to the voxels that belong to the solid from the beginning to the end, and of the region R5 (right), corresponding to the solid voxels dissolved during the last reactive percolation experiment (stage 3). The sides of the cube are 2 mm.

**Table 3.** Calculated area of the fluid-rock surfaces between the different regions

Surface	Between regions	Area ( $10^{-6} \text{ m}^2$ )
$S_{1-2}$	R1-R2	4.05
$S_{1-3}$	R1-R3	1.84
$S_{1-4}$	R1-R4	17.49
$S_{1-5}$	R1-R5	2.04
$S_{1-6}$	R1-R6	2.17
$S_{2-3}$	R2-R3	0.18
$S_{2-4}$	R2-R4	2.68
$S_{2-5}$	R2-R5	0.72
$S_{2-6}$	R2-R6	0.10
$S_{3-4}$	R3-R4	0.90
$S_{3-5}$	R3-R5	0.10
$S_{3-6}$	R3-R6	0.12
$S_{4-5}$	R4-R5	12.00
$S_{4-6}$	R4-R6	3.93
$S_{5-6}$	R5-R6	13.90

**Table 4.** Calculated reactive and non-reactive areas of the fluid-rock surfaces at initial state ( $t_0$ ) and at the end of each stage of the percolation experiment ( $t_1$  to  $t_3$ )

Time	Fluid-solid interface	Area ( $10^{-6} \text{ m}^2$ )	Unchanged area ( $10^{-6} \text{ m}^2$ )
$t_0$	$S_{1-2} + S_{1-3} + S_{1-4} + S_{1-5} + S_{1-6} + S_{2-3} + S_{3-4} + S_{3-5} + S_{3-6}$	28.87	
$t_1$	$S_{1-3} + S_{1-4} + S_{1-5} + S_{1-6} + S_{2-3} + S_{2-4} + S_{2-5} + S_{2-6}$	27.21	23.71
$t_2$	$S_{1-5} + S_{1-6} + S_{2-5} + S_{2-6} + S_{3-5} + S_{3-6} + S_{4-5} + S_{4-6}$	21.18	5.02
$t_3$	$S_{1-6} + S_{2-6} + S_{3-6} + S_{4-6} + S_{5-6}$	20.22	6.32

### 2.3 Porosity Changes

As the core is almost completely composed of calcite, the overall rate of dissolution  $r$  ( $\text{mol.s}^{-1}$ ) is accurately evaluated by the calcium amount removed by the percolating fluid throughout the sample:

$$r = \frac{\delta n_{\text{calcite}}}{\delta t} = \Delta Ca \times Q \quad (2)$$

where  $n_{\text{calcite}}$  is the number of mole of dissolved calcite,  $t$  the time (s),  $\Delta Ca$  is the variation in calcium concentration between the inlet and the outlet of the sample ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) and  $Q$  is the volumetric flow rate ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ).

The sample-averaged total porosity ( $\phi_T$ ) change is given by:

$$\frac{\delta \phi_T}{\delta t} = -\frac{1}{V_T} \times \frac{\delta V_{\text{calcite}}}{\delta t} = -\frac{Q \times v_{\text{calcite}}}{V_T} \times \frac{\delta(\Delta Ca)}{\delta t} \quad (3)$$

with  $dV_{\text{calcite}}$  the variation in volume of calcite ( $\text{m}^3$ ),  $V_T$  the volume of the sample ( $\text{m}^3$ ) and  $v_{\text{calcite}}$  the molar volume of calcite ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

The total porosity  $\phi_T$  at time  $t$  is obtained by integration of Equation (3):

$$\phi_t = \phi_0 + \frac{Q \times v_{\text{calcite}}}{V_T} \int_{t_0}^{t_i} \Delta Ca \, dt \quad (4)$$

where  $\phi_0$  denotes the initial sample porosity.

Conversely, total porosity can be determined from the  $\text{Cu}\mu\text{T}$  data by discriminating the voids from the solid phase. Different methods can be used to identify each voxel as belonging to a pore or a grain. Here, a simple thresholding is applicable because distributions of the values corresponding to the pores and the rock matrix are well separated on the histograms (Figure 2). The determination of the appropriate threshold is essential in this approach. However, the pore and the rock matrix phases are not defined by a single value in the grey scale; for a given material, the distribution of the attenuation coefficient is spread out in the histogram, resulting of inherent noise of the imaging technique and of finite resolution effects. For the different peaks in the histogram, it is nevertheless possible to consider that the true linear X-ray attenuation coefficients of the different materials are located at the maximum peak values. For a rock made of only two materials (bimodal histogram), a good estimate of the threshold can be the arithmetic mean of the two values for which intensity is maximum in the histogram. The presence of the micritic mould slightly alters the shape of the histograms and better estimates of the threshold values have been obtained by visual inspection of several sections on which isolines have been drawn (like in Figure 5). The threshold value is chosen equal to 95, 95, 99 and 92 for  $V_{t0}$  to  $V_{t3}$ , respectively. The porosity is equal to the sum of the voxels of count lower than the threshold value divided by the total number of voxels considered. Because the external part of the sample is irregularly coated with epoxy resin and or silicone sealing paste, it is not exposed to the dissolution process; and so the porosity calculation is performed on a cylinder of 8.84 mm (1800 voxels) diameter and 6.9 mm height (1405 voxels) that corresponds to the fluid saturated part of the sample. Porosity values for initial state and after the different experimental stages are reported in Table 5. We also computed the porosity change along the flow direction ( $z$  axis), by calculating porosity for each cross section (Figure 8).

The porosity of the rock was first measured by Hg injection on a sample volume of about  $1 \text{ cm}^3$  adjacent to the core. This yielded a value of 14.1% which is close to the average value of 15%, measured by the triple-weighting technique on several cores sampled in the same formation. However, the porosity value may be less, depending

on the intensity of the secondary crystallisation process. Conversely, porosity evaluated before the percolation experiment from the  $C_{\mu T}$  (volume  $V_{t0}$ ) is 10.8 % with a precision of  $\pm 0.5\%$ . The porosity distribution along the core axis is homogeneous with a weak spatial variation (see Figure 8). This value is used as reference for the core porosity  $\phi_0$  before the experiment. The different values of porosity changes are calculated by three different methods:

- 1. core-scale porosity estimated from  $Ca$  concentration removed (Equation (4)),
- 2. core-scale porosity measured on the  $C_{\mu T}$  volumes ( $V_{ti}$ ) and
- 3. micro-scale porosity calculated on sub-volume extracts ( $SV_{ti}$ ).

The evolution of porosity during the percolation experiment is reported Table 5.

Estimations from chemical measurement give an overall increase of core-scale porosity of 0.3%, 4.3% and 2.2% during stage 1, stage 2 and stage 3, respectively. The initial porosity of the 8 mm<sup>3</sup> sub volume  $SV_{t0}$  is 27.3 %, but misrepresentative of the porosity of the rock, in view of the size of echinoderma fragments. During the first percolation experiment, 1.7% of the volume is removed, but 1.1% of solid particles appeared in  $SV_{t1}$ . The global porosity change in this region is thus only 0.6%. Porosity increases by 8.4% and 4.6% during stage 2 and stage 3, respectively, without any noticeable contribution of particles.

We observe in Figure 8 that the distribution of porosity at  $t_0$  is variable along the flow axis. The initial average porosity  $\phi_0$  of the 3D volume  $V_{t0}$  is equal to 10.8%, with a standard deviation  $\sigma_{\phi_0}$  of 1.8. During the dissolution, the porosity does not increase uniformly according to the initial porosity value and to the distance to the inlet of the sample. The porosity increases more in the area where initial porosity is higher. The standard deviation of porosity distribution increases,  $\sigma_{\phi_{V_{t2}}} = 2.7$  and  $\sigma_{\phi_{V_{t3}}} = 2.8$  after stages 2 and 3, respectively ( $\phi_{V_{t2}} = 15.3\%$ ;  $\phi_{V_{t3}} = 18.8\%$ ). The higher the initial porosity the more it increases in the course of dissolution (whereas the dissolution is more important in narrow pore paths, see Figure 5). That can be easily related to the pore size: the wider a pore, the larger the surface exposed to the acidic fluid and the more the porosity will increase during rock/fluid interface displacement. Results show that the porosity increase is not uniform along the flow axis; moreover, the dissolution is more marked near the inlet of the core (Figure 8). The porosity difference between final and initial state near the inlet of the sample is 9.30%, whereas it is only 6.73% near the outlet.

**Table 5.** Summary of chemical and physical results for initial state and at the end of each plug-flow experiment stage

	<b>Initial (<math>t = t_0</math>)</b>	<b>Percolation 1 (<math>t = t_1</math>)</b>	<b>Percolation 2 (<math>t = t_2</math>)</b>	<b>Percolation 3 (<math>t = t_3</math>)</b>
Total porosity $\phi$ % (chemistry)	10.8	11.1	15.0	17.1
Porosity difference		+0.3	+3.9	+2.1
Volume $V_{ti}$ (tomography)	<b><math>V_{t0}</math></b>	<b><math>V_{t1}</math></b>	<b><math>V_{t2}</math></b>	<b><math>V_{t3}</math></b>
Porosity $\phi$ %	10.8	11.3	15.3	18.8
Porosity difference		+0.5	+4.0	+3.5
Sub-volume $SV_{ti}$ (tomography)	<b><math>SV_{t0}</math></b>	<b><math>SV_{t1}</math></b>	<b><math>SV_{t2}</math></b>	<b><math>SV_{t3}</math></b>
Porosity $\phi$ %	27.7	28.3	36.7	41.3
Porosity difference		+0.6 (+1.7 -1.1)	+8.4	+4.6
Permeability $k$ (m <sup>2</sup> )	40	300	> 5000	-



## 2.4 Rate of Dissolution

Differences in  $Ca$  concentration and pH between core outlet and inlet can be directly related to the progress of the chemical reaction of calcite dissolution. The differences in pH values (Table 1) between the three stages are linked to the composition of the inlet solution. Values of pH are almost invariant (Table 1), but a weak decrease, attributed to an uncontrolled slow increase of the  $P_{CO_2}$  in the input solution, is recorded. The calcium concentration values measured at the output are variable during the experiment (Table 1). Assessing the influence of the input fluid composition (i.e. ionic strength,  $Ca$  initial concentration, etc.) on the dissolution rate is tricky because flow velocity (i.e. the resident time of the fluid in the core) was variable during the experiment ( $100$  or  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), and because the sampling frequency was relatively low.

The resident time of fluid in the core is:  $t_R = L/u$ , where  $L$  is the core length (m),  $u$  the mean flow rate ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $t_R$  is short compared to the kinetics of the calcite dissolution process, and the solution remains very undersaturated (the saturation index  $\Omega$  of calcite is about  $10^{-3}$ ). Because the resident time is higher for stage 3 at  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  than for the others stages at  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , the progress of the chemical reaction is more important, explaining that  $Ca$  concentration is about 3 times higher for stage 3 than for stage 1 and stage 2 (Table 1).

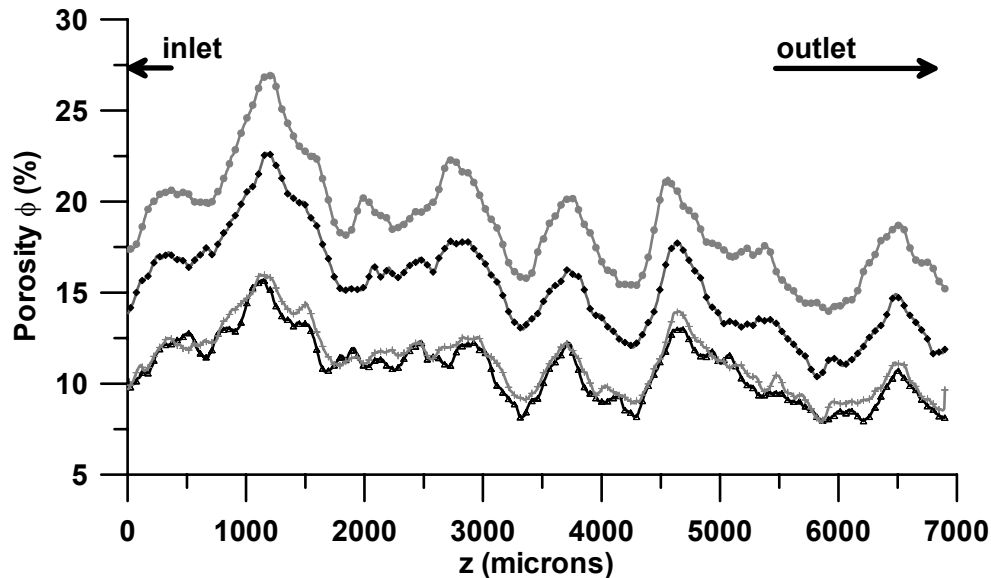
It is generally admitted that the equation describing the rate ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) of calcite dissolution is (Lasaga, 1981):  $r = Sr \cdot k \cdot (1 - \Omega)^\alpha$ , where  $Sr$  is the reactive surface of the mineral ( $\text{m}^2$ ),  $k$  is global kinetic rate constant of dissolution ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\Omega$  denotes the calcite saturation index, and  $\alpha$  is an exponent. Far from equilibrium,  $k$  can be described (Plummer *et al.*, 1978) by:  $k = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O}$ , where  $a_i$  denotes the activity of the specie  $i$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$  are kinetic rate constants equal to  $5.12 \cdot 10^{-1}$ ,  $3.45 \cdot 10^{-4}$  and  $1.19 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  respectively at  $25^\circ\text{C}$ . Far from equilibrium and at relatively low pH (e.g.  $\text{pH} < 4.5$ ), the rate of dissolution is pH dependent. Because  $H^+$  are consumed as the fluid is flowing along the core, the term  $k_1 a_{H^+}$  and therefore  $r$  decreases progressively and dissolution occurs preferentially near the inlet of the sample, as observed in Figure 8. Indeed, porosity measurements using  $C\mu T$  are performed on the part of the core close to the inlet; so that they do not represent the core scale porosity average and values are expected to be higher than the porosity measured from the chemical analysis.

A basic concept in chemical kinetics is that chemical reactions result from a set of serial chemical and physical processes, including (1) diffusion of the reactants through solution to the solid surface, (2) adsorption of the reactants at the reaction site, (3) chemical reaction that may involve several stages, including the hydration of species (4) desorption of the products away from the reaction site, and (5) diffusion of the products away from the surface to the solution. In most natural systems, the surface reactions at the mineral-fluid interface (steps (2) (3) (4)) are assumed to control the kinetics of the reaction. But for calcite at low pH, the chemical reaction is so fast that competition exists between the surface reactions (steps (2), (3) and (4)) and the diffusive transport of the reacting species (steps (1) and (5)) at the solid-liquid interface (e.g. Rickard and Sjöberg, 1983). Moreover in moving solutions, advective transport is substantially faster than molecular diffusion, so the renewal of fluid is enhanced near the interface, and the dissolution rate increases with the fluid velocity.

According to Darcy's law the average flow rate is:  $u = U/\phi$ , where  $U$  is the filtration flow rate ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). The average flow rate is  $1.39 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  for stages 1 and 2 at  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , and  $3.24 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  for stage 3 at  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . The effect of the flow rate on dissolution rate is noticeable in our experiment. The calcite dissolution rate is

about 1.38 time faster for stage 2 in comparison to stage 3 ( $4.09 \cdot 10^{-8}$  versus  $2.97 \cdot 10^{-8}$  mol.s<sup>-1</sup>). The dependence of the dissolution rate to the flow rate confirms that the transport processes influence the dissolution rate. In more detail, whereas  $u$  varies continuously in the course of the experiment due to porosity increase:

- For stage 1 and stage 2 at  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , from  $1.21 \cdot 10^{-2}$  to  $8.73 \cdot 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup> (for a porosity variation from 10.8% to 15.0%);
- For stage 3 at  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , from  $2.91 \cdot 10^{-3}$  to  $2.55 \cdot 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup> (for a porosity variation from 15.0% to 17.1%), the impact of those weak changes of the fluid velocity is not measurable in the experiment.



**Figure 8.** Plot of average porosity along the flow direction axis  $z$ , at times  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$ : before injection (joined open black triangles), after 1 h 24 min (joined grey crosses), after 13 h 54 min (joined black diamonds), after 22 h 24 min (joined grey circles).

## 2.5 Permeability-Porosity Relationship

Figure 9 shows the evolution of permeability and porosity as function of time. Permeability increases rapidly by one order of magnitude in the early minutes of the experiment. In contrast, porosity remains almost unchanged over the same interval of time. In more detail, permeability increases from 40 mD to 300 mD within stage 1 while porosity variation is estimated at 0.3%. We also observe a permeability jump after 6 h 30 min of experiment due to a problem in the continuity of pressure measurement. After 9 h of experiment (during stage 2), the permeability reaches 5000 mD (for a porosity change of about 2.3%) and the lack of resolution of the pressure sensors does not enable us to measure the permeability precisely.

To compare the possible effect of the flow rate and therefore the effect of transport-reaction on permeability evolution, another experiment was done on a similar core sampled close to that one described in this paper; the results show that the increase in the permeability with time was multiplied by 2 when the flow rate increases from  $100$  to  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (Figure 10). At the same time the change in porosity was multiplied by 1.8.

The increase of the permeability as function of porosity resulting from the calcite dissolution is plotted in a  $\log k$  versus  $\log \phi$  diagram (Figure 11). One can clearly distinguish two distributions with different  $\phi$ - $k$  laws. For the early stage of the dissolution,  $k$  is proportional to  $\phi^{7.5}$ . This extremely high permeability increase is attributed to

the concomitant dissolution and release of the micritic mould lodged at pore openings, as observed previously on the tomographic cross sections (see section 2.2). Micritic elements dissolve more rapidly than sparitic crystals because they present a higher reactive surface (Roques and Ek, 1973). Moreover, the mechanical displacement of the micritic mould at the beginning of the experiment is certainly enhanced by the high hydrodynamic conditions of the experiment; as mentioned by Donaldson *et al.* (1977), the release of fine particles increases with fluid velocity.

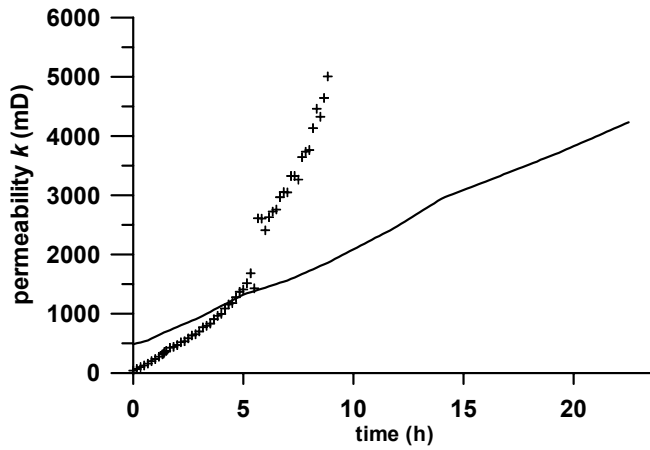
For the second part of the curve presented in Figure 11,  $k$  is proportional to  $\phi^{13}$ . This high value of  $n$  is attributed to the enlargement of connected pores with grain-scale roughness decrease and to connectivity increase. High values of the power law exponent were also reported by other authors when studying chemical alteration or dissolution/precipitation events (e.g. Mc Cune *et al.*, 1979), compared to others processes, for example compaction or sintering.

Hypothesis formulated by Mc Cune *et al.* (1979) to explain the much larger magnitude of the permeability increase observed in their experiments is that particles may be present in the rock and lodged at the pore openings. In the case where mould is present in these pores, and fills up the path for flow, the permeability can increase dramatically due to pore opening during the removal (both mechanically and chemically) of the mould. In addition, these authors supposed that dissolution takes place within only a small fraction of the total pore space. The process described is very similar to the one observed in the early stage of our experiment: during the removal of the micritic mould, the dissolution globally occurs in only a small fraction of the total pore space (only 27.87 % of the  $SV_{10}$  surface participates to a significant dissolution).

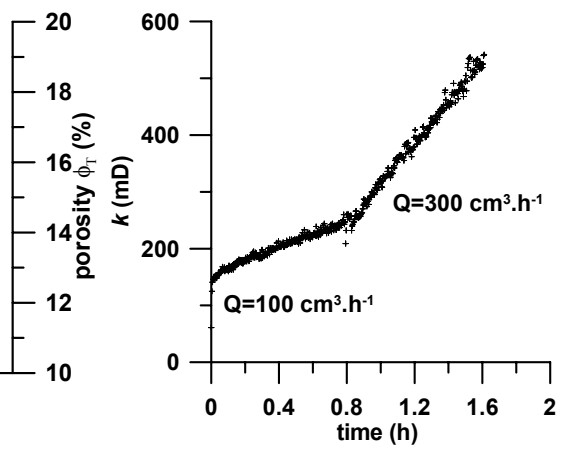
The permeability value in porous rock being limited by the size of the narrower pore paths, the reaction regime is however also a major controlling factor of the  $k$ - $\phi$  relationship. In the case of transport-limited reaction, as the local dissolution rates are proportional to local fluid velocities, the dissolution is greater in narrow channels than in large pore spaces; consequently to the channel widening, the permeability increases more rapidly with time compared to a surface-limited reaction, in which pores grow equally. As the porosity variation is also localized in narrow channels, the permeability increases also more rapidly with porosity compared to a surface-limited reaction, in which the porosity variation is distribute all around the pores. Figure 12 resumes schematically these two kinds of limited processes; prediction for permeability evolution with time and porosity is also represented.

It is clear that  $k$ - $\phi$  relationship during coupled chemical-flow processes will also depend on the chemical kinetic rate  $r$  in regard to the fluid velocity, for a given core length. The evolution of the permeability front is a function of the ratio of the rate at which the chemical reaction occurs to the rate at which the fluid is transported by advection, i.e. the Damköhler number:  $Da \propto kL/u$ .

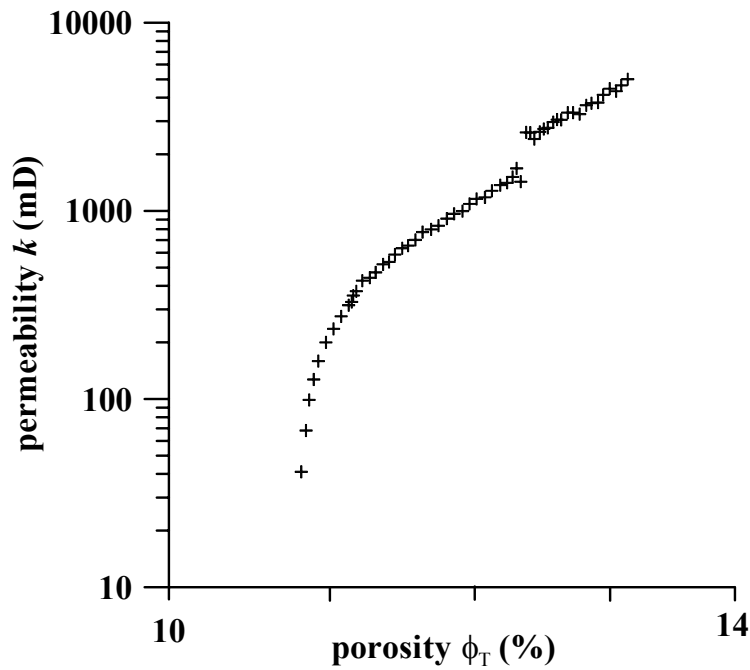
Figure 13 summarizes schematically, for an assemblage of grains containing micritic mould, the possible geometry and permeability evolution according to the value of  $Da$ . For relatively high  $Da$ , chemical process is important compared to advective flow. The dissolution occurs mainly at the inlet of the sample and chemical equilibrium can be reached rapidly. Micritic mould at the inlet is removed;  $k$  may decrease due to pore clogging near the outlet. Permeability increases dramatically when dissolution front reaches the outlet of the sample. For relative low  $Da$  (this experiment), the chemical reaction occurs everywhere along the flow axis. Micritic mould is dissolved and rapidly removed;  $k$  increases rapidly with time and continues to increase by increasing pore connectivity.



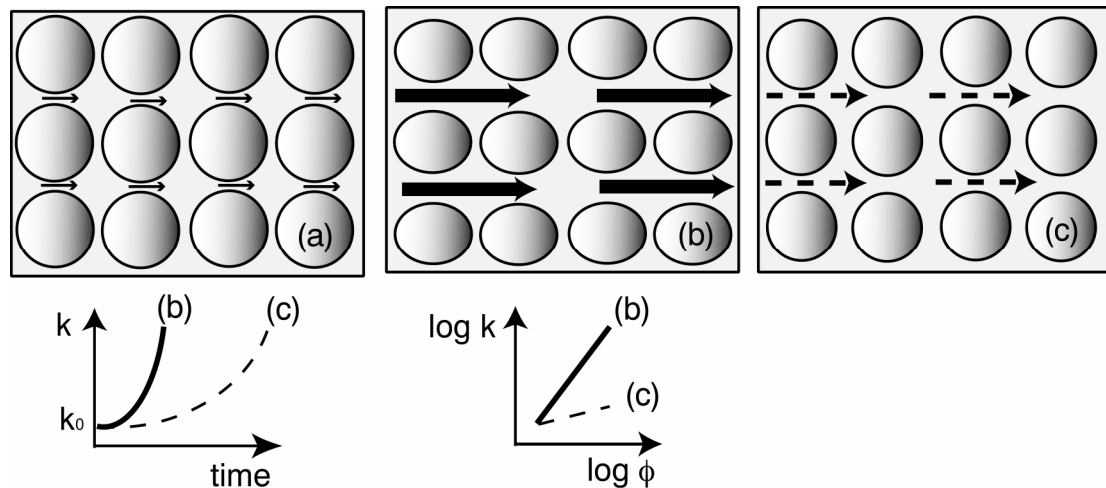
**Figure 9.** Temporal permeability (cross) and estimated porosity (black line) changes during the reactive percolation experiment. Note that the permeability measurement was stopped after 8 h 50 min of experiment, the corresponding porosity being 13.1 %.



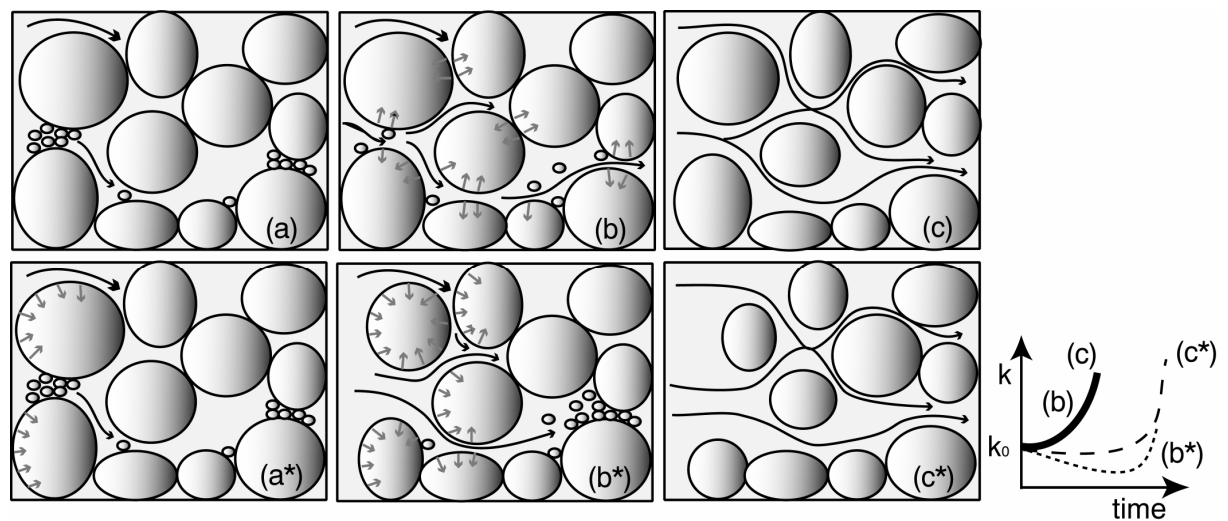
**Figure 10.** Influence of the flow rate on temporal permeability changes (crosses). Note that the measurements were obtained on a second Lérerville core sample, taken close to the main Lérerville core sample discussed in the preceding figures.



**Figure 11.** Permeability (crosses) as a function of porosity in a log-log scale.



**Figure 12.** Schematic representation of spherical grain dissolution. The rate of porosity increase is constant with time; the initial and final sphere volumes are respectively  $V$  and  $V'$ . Above: (a) initial; (b) in the case of reaction limited by mass transport: dissolution occurs preferentially in the area of higher flow velocity, i.e. in the sphere sides situated along the narrower pore paths (bold line); (c) in the case of surface-limited reaction: dissolution occurs equally on the sphere perimeter (dashed line). Below: permeability prediction for cases (b) and (c) as function of time and porosity. Note that the value of  $n$  exponent will theoretically be higher for case (b).



**Figure 13.** Schematic representation of double grain size assemblage evolution in course of dissolution, as a function of Damköhler number. Above: relative low  $Da$ , (a)  $t_i$ : preferential dissolution and departure of micritic mould (high reactive surface), (b)  $t_j$ : formation of preferential flow way: permeability increase rapidly, (c)  $t_k$ : increase of pore connectivity. Below: relative high  $Da$ , (d)  $t_i$ : preferential dissolution of grains and micritic mould at the input of the sample; (e)  $t'_j$  ( $t'_j > t_j$ ): displacement of mould, and possible pore clogging at the outlet of the sample; results in terms of permeability decrease (dotted line with close spaces) (if not, permeability remains quasi constant (dotted line with large spaces)); (f)  $t'_k$  ( $t'_k > t_k$ ): pore declogging and rapidly increase of permeability.

## CONCLUSION

The results from this experimental study throw light on the control by dissolution of microgeometry and flow inside a porous limestone. Processes accompanying flow of CO<sub>2</sub>-enriched water in a limestone core during 22 h 24 min have been constrained by chemical measurements (pH,  $P_{CO_2}$ , Ca concentration) at the inlet and outlet of the core and permeability measurement throughout the experiment, together with imaging steps using X-ray microtomography. A new methodology, based on 3D image processing, has been proposed to follow in detail the evolution of the core microstructure and fluid-rock surface during the experiment.

Particle removal observed on 3D imaging of the core geometry involves a large increase in permeability in the early stage of experiment, whereas porosity remains quasi constant over the same time; only a low fraction of the pore space (and so, of the fluid-rock interface) was involved in this process. This phenomenon, assumed during experimental work by Mc Cune *et al.* (1979), is measured here using a non destructive imagery technique. The ability to quantify this kind of phenomenon is a main point in reservoir engineering because the particle displacement is commonly expected close to an injection well.

In the following episodes of dissolution, permeability increases by reducing the pore wall roughness and increasing the pore path connectivity, as also observed on the 3D images. Increasing volumetric flow rate also increases the rate of limestone dissolution at low pH, as the calcite rate of dissolution is enhanced by the transport-processes; dissolution rate increases with flow velocity. The permeability increase appears also more marked when the process is transport-limited because the narrow pore paths, where flow velocity is higher, are more rapidly opened. As a general rule, the permeability increase for transport-limited reaction is more rapid compared to surface-limited reaction.

Presently, X-ray computed microtomography appears to be a useful tool to follow the micro-geometry and fluid-rock interface evolution with space and time during dynamic experiments. It allows a better understanding of the coupled reaction-transport process in relation with porosity and hydrodynamic changes. This experimental procedure must now be implemented to investigate reservoir rock samples for conditions more representative of those encountered during CO<sub>2</sub> injection (i.e. pressure,  $P_{CO_2}$ , temperature, hydrodynamic and composition of the different phases). Reliable prediction of permeability changes as a function of time and space is actually a key for setting up effective CO<sub>2</sub> injection procedures.

**ACKNOWLEDGMENTS** We are very thankful to the ESRF-ID19 Team and especially Elodie Boller, Peter Cloetens and José Baruchel for their helpful assistance and for having shared this expertise in microtomography. We also thank at the Institut Français du Pétrole (IFP) Etienne Brosse for discussions and suggestions for improvement, Bernard Zinszner for providing the rock sample used in this study and Benoît Vincent for helpful comments about the diagenetic history of the rock.

## REFERENCES

- Aharonov, E., Rothman, D.H. and Thompson, A.H. (1997) Transport properties and diagenesis in sedimentary rocks: the role of micro-scale geometry. *Geology*, 25, (6), 547-550.
- Auzerais, F.M., Dunsmuir, J., Ferréol, B.B., Martys, N., Olson, J., Ramakrishnan, S., Rothman, D.H. and Schwartz, L.M. (1996) Transport in sandstone: A study based in three-dimensional microtomography. *Geophysical Research Letters*, 23, (7), 705-708.
- Bernard, D., Gendron, D., Bordere, S. and Heintz, J.M. (2002) First direct 3D visualisation of microstructural changes during sintering. *ESRF Highlights 2001*, 102-103.
- Bernard, D., Gendron, D., Heintz, J.M., Bordere, S. and Etourneau, J. (2004) First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography, submitted to *Acta Materialia*.
- Bernabé, Y. and Revil, A. (1995) Pore-scale heterogeneity, energy dissipation and the transport properties of rocks. *Geophysical Research Letters*, 22, (12), 1529-1532.
- Bernabé, Y., Mok, U. and Evans, B. (2003) Permeability-porosity relationships in rocks subjected to various evolution processes. *Pure and Applied Geophysics*, 160, 937-960.
- Bourbié, T. and Zinszner, B. (1985) Hydraulic and acoustic properties as function of porosity in Fontainebleau sandstone. *Journal of Geophysical Research*, 90, 11524-11532.
- Brosse, E., Magnier, C. and Vincent, B. (2004) Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO<sub>2</sub>-enriched solutions in core samples: 1. the role of reactive surface area. *Oil & Gas Science and Technology*, this issue.
- Carman, P.C. (1937) Fluid flow through granular beds. *Transactions for Institute of Chemical Engineer*, 15, 150-166.
- Chou, L., Garrels, R. M. and Wollast, R. (1989) Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78, 269-282.
- Coker, D.A., Tortaquo, S. and Dunsmuir, J. H. (1996) Morphology and physical properties of Fontainebleau sandstone via a tomographic analysis. *Journal of Geophysical Research*, 101, (B8), 17497-17506.
- Cole, M.E., Hazlett, R.D., Muegge, E.L., Jones, K.W., Andrews, B., Dowd, B., Siddons, P., Peskin, A., Spanne, P. and Soll, W.E. (1996) Developments in synchrotron X-Ray microtomography with applications to flow in porous media. SPE-36531. In: Annual technical conference and exhibition proceedings, v. omega, Formation evaluation and reservoir geology, *Society of Petroleum Engineers*, 413-424.
- Coudrain-Ribstein, A., Gouze, P. and de Marsily, G. (1998) Temperature – carbon dioxide partial pressure trends in confined aquifers. *Chemical. Geology*, 145, 73-89.
- David, C., Wong, T.F., Zhu, W. and Zhang, J. (1994) Laboratory measurement of compaction-induced permeability change in porous rock: implications for the generation and maintenance of pore pressure excess in the crust. *Pure and Applied Geophysics*, 143, 425-456.
- Delerue, J.F., Perrier, E., Yu, Z.Y. and Velde, B. (1999) New algorithms in 3D image analysis and their application to the measurement of a spatialized pore size distribution in soils. *Physics and Chemistry of the Earth (A)*, 24, (7), 639-644.

Donaldson, E.R., Baker, B.A. and Carroll, H.B. (1977) Particle transport in sandstones. SPE-6905. In: 52<sup>nd</sup> Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the SPE of AIME, Denver CO, USA, Oct. 9-12. *Society of Petroleum Engineers*.

Gouze, P., Noiriél, C., Bruderer, C., Loggia, D. and Leprovost, R. (2003) X-ray tomography characterization of fracture surface during dissolution. *Geophysical Research Letters*, 30, (5), 71-1-71-4.

Hammersley, A.P. (2001) [http://www.esrf.fr/computing/scientific/HST/HST\\_REF/hst.html](http://www.esrf.fr/computing/scientific/HST/HST_REF/hst.html).

Lackner, K.S. (2003) A guide to CO<sub>2</sub> sequestration. *Sciences*, 300, 1677-1678.

Landis, E.N., Nagy, E.N and Keane, D.T. (2003) Microstructure and fracture in three-dimensions. *Engineering Fracture Mechanics*, 70, 911-925.

Lasaga, A.C. (1981) Transition state theory. In: Kinetics of geochemical processes, A.C. Lasaga and R.J. Kirkpatrick, Eds., *Reviews in mineralogy*, 8, 135-169.

Lindquist, W.B., Lee, S.M., Coker, D.A., Jones, K.W. and Spanne, P. (1996) Medial axis analysis of void structure in three-dimensional tomographic images of porous media. *Journal of Geophysical Research*, 101, 8297-8310.

Lindquist, W.B. and Venkatarangen, A. (2000) Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *Journal of Geophysical Research*, 105, (B9), 21509-21527.

Mc Cune, C.C., Fogler, H.S. and Kline, W.E. (1979) An experimental technique for obtaining permeability-porosity relationships in acidized porous media. *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*, 18, 188-191.

Mok, U., Bernabé, Y. and Evans, B. (2002) Permeability, porosity and pore geometry of chemically altered porous silica glass. *Journal of Geophysical Research*, 107, (B1), 4-1-4-10.

Nakashima, Y. and Watanabe, Y. (2002) Estimate of transport properties of porous media by microfocus X-ray computed tomography and random walk simulation. *Water Resources Research*, 38, (12), X1-X12.

Pape, H., Clauser, C. and Iffland, J. (1999) Permeability prediction based on fractal pore-space geometry. *Geophysics*, 64, (5), 1447-1460.

Plummer, L.N. and Busemberg, E. (1982) The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and a evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochemica and Cosmochemica Acta*, 46, 1011-1040.

Plummer, L.N., Wigley, T.M.L. and Parkhurst, D.L. (1978) The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *American Journal of Science*, 278, 179-216.

Proussevitch, A.A. and Sahagian, D.L. (2001) Recognition and separation of discrete objects within complex 3D voxelized structures. *Computers and Geosciences*, 27, (4), 441-454.

Revil, A. and Cathles, L.M. (1999) Permeability of shaly sands. *Water Resources Research*, 35, (3), 651-662.

Richard, P., Philippe, P., Barbe, F., Bourles, S., Thibault, X. and Bideau, D. (2003) Analysis by x-ray microtomography of a granular packing undergoing compaction. *Physical Review E*, 68, 020301 (R).



Article publié dans : *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol 60, n°1, pp 177-192 (2005)*

Rickard, D. and Sjöberg, E.L. (1983) Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. *American Journal of Science*, 283, 815-830.

Roques, H. and Ek, C. (1973) Etude expérimentale de la dissolution des calcaires par une eau chargée de CO<sub>2</sub>. *Annales Spéléologie*, 28, (4), 549-563.

Spanne, P., Thovert, J.F., Jacquin, C.J., Lindquist, W.B., Jones, K.W. and Adler, P.M. (1994) Synchrotron computed microtomography of porous media: topology and transports. *Physical Review Letters*, 73, (14), 2001-2004.

Walsh, J.B. and Brace, W.F. (1984) The effect of pressure on porosity and the transport properties of rock. *Journal of Geophysical Research*, 89, (11), 9425-9431.

