



HAL
open science

**Implémentation des phénomènes de
germination/mûrissement/croissance des phases solides
secondaires dans un modèle de transport-réactif en
milieu poreux géologique. Développement du code de
calcul ARCHIMEDE**

Jérôme Corvisier

► **To cite this version:**

Jérôme Corvisier. Implémentation des phénomènes de germination/mûrissement/croissance des phases solides secondaires dans un modèle de transport-réactif en milieu poreux géologique. Développement du code de calcul ARCHIMEDE. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. NNT: . tel-00102898

HAL Id: tel-00102898

<https://theses.hal.science/tel-00102898>

Submitted on 2 Oct 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.



N° d'ordre : 408 ST

THESE

présentée par

Jérôme CORVISIER

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences de la Terre

*Implémentation des phénomènes de
germination/mûrissement/croissance des phases
solides secondaires dans un modèle de
transport-réactif en milieu poreux géologique*

—
*Développement du code de calcul **ARCHIMEDE***

Soutenue à Saint-Etienne, le 3 juillet 2006.

Membres du jury

Président :	Frédéric GRUY	Maître de Recherche/ENSM Saint-Etienne
Rapporteurs :	Jean-Marc CHAIX	Directeur de Recherche CNRS/ENSEEG Grenoble
	Laurent TROTIGNON	Ingénieur de Recherche/CEA Cadarache
Examineur(s) :	Mohamed AZAROUAL	Ingénieur de Recherche/BRGM Orléans
Directeur(s) de thèse :	Bernard GUY	Maître de Recherche/ENSM Saint-Etienne
	Daniel GARCIA	Chargé de Recherche/ENSM Saint-Etienne
Invité(s) éventuel(s) :	Etienne BROSSE	Ingénieur de Recherche/IFP Reuil-Malmaison
	Jacques MOUTTE	Chargé de Recherche/ENSM Saint-Etienne



Avant-propos

Le travail présenté dans ce mémoire de doctorat est le fruit d'une collaboration entre l'Institut Français du Pétrole (Rueil-Malmaison) et L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sur les thèmes de la modélisation de la diagenèse minérale et du développement de logiciels de transport réactif.

Je souhaiterais tout d'abord remercier Bernard Guy de l'E.N.S.M-S.E, pour m'avoir proposé ce sujet, porteur de disciplines nouvelles pour moi comme la géochimie et la géologie, pour avoir su encadré cette thèse en me laissant libre dans mes initiatives, et pour tous ses conseils.

Je remercie tout particulièrement Daniel Garcia et Jacques Moutte de l'E.N.S.M-S.E, qui ont co-encadré cette thèse, pour leur disponibilité, leurs remarques et les longues discussions sur la physique, la géochimie, voire même l'informatique qui ont grandement contribué au progrès de ce travail.

Je tiens également à remercier Etienne Brosse de l'I.F.P, pour l'attention portée à mon travail, et pour la précision et la pertinence de ses relectures.

Un grand merci à Alix Prudhomme, Anthony Michel et Teddy Parra ainsi qu'aux différentes personnes avec qui j'ai pu travailler à l'I.F.P et qui ont aussi permis l'avancement de mes recherches.

Je remercie Frédéric Gruy, de l'E.N.S.M-S.E, à la fois de me faire l'honneur de présider le jury et de son aide sur quelques points délicats.

Mes remerciements vont également vers Jean-Marc Chaix, Laurent Trotignon, Mohamed Azaroual qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury.

Je salue tous les « géologues » et toutes les personnes croisés à l'E.N.S.M-S.E, et qui ont directement ou indirectement participé à la réalisation de cette thèse.

Une pensée va, bien sûr, à tous les membres de ma famille.

Table des matières

Introduction	15
I Présentation et reformulation du modèle géochimique ARCHIMEDE	19
1 Calcul de spéciation initiale	22
1.1 Spéciation en solution aqueuse (cas non rédox)	22
1.2 Equilibre chimique des espèces aqueuses	25
1.2.1 Modèle d'activité de l'eau	25
1.2.2 Modèle d'activité des espèces aqueuses chargées	26
1.2.3 Modèle d'activité des espèces aqueuses neutres	26
1.3 Equation fixant le nombre de moles d'H ₂ O	27
1.4 Equation de définition du pH	27
1.5 Equations de conservation des éléments	27
1.6 Equation d'électroneutralité	28
1.7 Système de spéciation initiale	29
1.8 Prise en compte des réactions d'oxydo-réduction	29
1.8.1 Stœchiométrie des réactions d'oxydo-réduction	30
1.8.2 Equilibre thermodynamique pour les réactions rédox	30
2 Calcul dynamique	34
2.1 Recalibrage du système	34
2.2 Cinétique des réactions et transport des solutés	36
2.2.1 Cinétique de transformation des minéraux	36
2.2.2 Conservation des quantités d'éléments en présence de minéraux	44
2.2.3 Cinétique de transformation des solutions solides	47
2.2.4 Conservation des quantités d'éléments en présence de minéraux et de solutions solides	52
2.3 Système dynamique	52
2.4 Exemple : fonte de glace	53
2.5 Correction du flux due aux variations de volume aqueux	54
2.6 Prise en compte des réactions d'oxydo-réduction	56
2.6.1 Détermination de la valence opérationnelle	56
2.6.2 Conservation de l'état-rédox du système	59

3	Résolution numérique des systèmes	61
3.1	Discrétisation du système dynamique	61
3.1.1	Conditions initiales et conditions aux limites	61
3.1.2	Discrétisation	62
3.2	Méthode de résolution numérique	65
3.2.1	Méthode de Newton	65
3.2.2	Méthode de Newton-Raphson	66
3.2.3	Convergence	67
II Apparition des phases secondaires, prise en compte des précurseurs et limites du modèle de croissance		69
4	Formation naturelle des phases secondaires	71
4.1	Importance de la composition chimique des fluides de bassin - Méthode de reconstruction	71
4.2	Aspects naturalistes de la formation des phases secondaires	75
4.2.1	Précurseurs (exemples de séquences) et Ostwald Step Rule	76
4.2.2	Rôle de la germination	81
5	Représentation de l'apparition d'une phase secondaire	82
5.1	Cadre conceptuel des modèles de transport réactif	82
5.2	Dynamique de la germination : comportement du modèle de croissance	84
5.2.1	Comportement du modèle « ensemencé »	85
5.2.2	Comportement du modèle de croissance hétérogène	93
5.2.3	Rôle régulateur des précurseurs	93
5.2.4	Objectifs pour un nouveau modèle de précipitation	95
5.3	Vers un modèle pour le processus de germination	99
III Modèle de germination pour le code géochimique ARCHIMEDE		103
6	Prise en compte de la germination	105
6.1	La théorie classique de la germination	105
6.1.1	Définition	105
6.1.2	Considérations énergétiques	106
6.1.3	Cinétique de germination	116
6.2	Modélisation du phénomène de germination	121
6.2.1	Modèle cinétique	122
6.2.2	Bilans élémentaires modifiés pour ARCHIMEDE	125
6.2.3	Influence sur la texture	127
7	Simulations de germination de dolomite pour l'exemple simplifié de Sleipner	130
7.1	Simulation de référence	132
7.2	Variations de la tension de surface	132
7.3	Variations du facteur de forme	136
7.4	Variations du terme pré-exponentiel	141
7.5	Variations de la teneur initiale du fluide en magnésium	141
7.6	Conclusions sur les tests du modèle de germination seule	144

TABLE DES MATIÈRES

IV Nouveau modèle complet de germination/mûrissement/croissance pour le code géochimique ARCHIMEDE	149
8 Prise en compte du mûrissement d'Ostwald	152
8.1 Compétition nucléation/croissance	152
8.1.1 Influence de la surface	153
8.1.2 Influence de la taille des cristaux	154
8.1.3 Comparaison des phénomènes de nucléation et de croissance	155
8.1.4 Recours au mûrissement	159
8.2 Mûrissement d'Ostwald	160
8.2.1 Définition	160
8.2.2 Modèle de mûrissement	163
9 Transition entre nucléation et croissance	171
9.1 Nucléation et mûrissement simultanés et homogénéisés	171
9.2 Croissance « virtuelle »	173
10 De nouveaux paramètres « justifiés »	175
11 Simulations de germination/mûrissement/croissance de dolomite pour l'exemple simplifié de Sleipner	178
11.1 Simulation de référence	178
11.2 Variations de la tension de surface	180
11.3 Variations du facteur de forme	185
11.4 Variations du terme pré-exponentiel	189
11.5 Variations de la teneur initiale du fluide en magnésium	192
11.6 Evolution de la texture de la dolomite	195
11.7 Conclusions sur les tests du modèle complet	205
Conclusion	207
Annexes	212
A Les fichiers de données d'ARCHIMEDE	213
A.1 La base de données d'ARCHIMEDE	213
A.1.1 Le fichier base.dat	213
A.1.2 Le fichier aqu.dat	213
A.1.3 Le fichier aquspl.dat	214
A.1.4 Le fichier min.dat	214
A.1.5 Le fichier minspl.dat	214
A.1.6 Le fichier thdspl.dat	214
A.2 Les fichiers d'entrée-sortie	215
A.2.1 Le fichier d'entrée gcimp.par	215
A.2.2 Les fichiers de sortie .res	217

B	Calcul de la jacobienne du système de spéciation initiale	219
B.1	Dérivation de l'équation fixant le nombre de moles d'eau	220
B.2	Dérivation de l'équation de définition du pH	220
B.3	Dérivation des équations de conservations des éléments	220
B.4	Dérivation de l'équation d'électroneutralité	220
B.5	Dérivation des lois d'action de masse des réactions de spéciation	220
B.6	Dérivation de l'équation de définition du p_e	221
B.7	Calculs supplémentaires	221
B.7.1	Dérivation des activités	221
B.7.2	Dérivation de la force ionique	222
C	Calcul de la jacobienne du système dynamique	223
C.1	Dérivation des équations de conservation des éléments	223
C.2	Dérivation des lois d'action de masse des réactions de spéciation	224
C.3	Dérivation de la loi de conservation de l'état rédox	224
C.4	Dérivation des lois cinétiques de précipitation/dissolution des minéraux	224
C.5	Dérivation des lois cinétiques de précipitation/dissolution des solutions solides	225
C.6	Calculs supplémentaires	225
C.6.1	Dérivation des activités	225
C.6.2	Dérivation de la force ionique	226
C.6.3	Dérivation des vitesses de précipitation/dissolution des minéraux	226
C.6.4	Dérivation des vitesses de précipitation/dissolution des solutions solides	229
C.6.5	Dérivation des volumes molaires des solutions solides par rapport aux logarithmes décimaux des nombres de moles des espèces aqueuses	231
C.7	Modifications de la jacobienne pour la germination	231
C.7.1	Dérivation des équations de conservation des éléments	231
C.7.2	Dérivation des lois cinétiques de germination des minéraux	232
C.7.3	Dérivation des vitesses de germination des minéraux	232
C.7.4	Dérivation des tailles des germes	232
C.7.5	Dérivation de la barrière énergétique de germination	233
D	Calcul du terme pré-exponentiel pour la loi cinétique de nucléation hétérogène	234
D.1	Concentration en germes critiques	234
D.2	Fréquence d'attachement des monomères	235
D.3	Cinétique de nucléation	236
E	Résultats des simulations de germination de dolomite	237
F	Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite	276
	Glossaire	297
	Bibliographie	302

Liste des figures

1	Historique du logiciel de transport réactif ARCHIMEDE	16
2	Principe général du modèle ARCHIMEDE	20
3	Organisation du modèle ARCHIMEDE	21
1.1	Exemple de spéciation en solution aqueuse pour 4 éléments et 9 espèces aqueuses — L'électron n'apparaît pas, car nous supposons plus loin qu'il n'existe pas en solution.	24
1.2	Exemple de spéciation en solution aqueuse avec rédox pour 4 éléments et 12 espèces aqueuses	31
2.1	Influence du seuil de sursaturation critique (Bildstein & Brosse [1996]).	39
2.2	Représentation du coefficient cinétique de dissolution en fonction du pH (Madé [1991], Nourtier [2003])	40
2.3	Le modèle des sphères flottantes.	42
2.4	Exemple de système avec 4 éléments, 9 espèces aqueuses et 1 minéral	46
2.5	Evolutions temporelles des fractions volumiques (glace, quartz) et des molalités élé- mentaires pour un exemple simple de fonte de glace à 25°C pour l'ancienne et la nouvelle version d'ARCHIMEDE.	53
2.6	Exemple de correction de volume.	55
2.7	Exemple de système avec 4 éléments, 12 espèces aqueuses et 1 minéral	57
3.1	Représentation du V.E.R.	62
3.2	La méthode de Newton	65
3.3	Cas particuliers de divergence de la méthode de Newton	68
4.1	Observation MEB de surcroissances de quartz (faces planes et nettes) dans les grès du Ravenscar Group (Maréchal [2000]).	72
4.2	Observation MEB de kaolinite secondaire dans les mêmes grès (Maréchal [2000]). . .	73
4.3	Séquence diagénétique des différentes formes solides de la silice (Morse & Casey [1988]).	78
4.4	Séquence diagénétique des phosphates (Manheim & Gulbrandsen [1979]).	78
4.5	Représentation de deux chemins réactionnels séquentiels (Morse & Casey [1988]). . .	79
4.6	Représentation des concentrations de tous les réactifs en fonction du temps pour les deux exemples de chemins réactionnels choisis (Morse & Casey [1988]).	80
5.1	Résultats de la simulation de croissance de dolomite dolom01	87
5.2	Résultats de la simulation de croissance de dolomite dolom01b	88
5.3	Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite dolom01 et dolom00 .	89
5.4	Représentation schématique des deux modes d'évolution dans le temps de la crois- sance d'une population de cristaux dans une maille de volume constant.	90
5.5	Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite dolom01 et dolom02 .	91

5.6	Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite dolom03 et dolom04 .	92
5.7	Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite dolom05 et dolom06 .	94
5.8	Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite dolom07 et dolom08 .	96
5.9	Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite dolom09 et dolom09b .	97
5.10	Comportements dynamiques vis-à-vis de la formation d'une phase secondaire (en système ouvert 0D) pour les modèles géochimiques sans germination.	99
5.11	Différents profils de vitesses de croissance et de nucléation en fonction de la sursaturation relative du fluide pour de la calcite à 60°C.	101
5.12	Modifications engendrées par la prise en compte de l'étape de germination des minéraux secondaires dans le fonctionnement du modèle ARCHIMEDE (<i>Cf.</i> fig.(3)). — Les changements sont notés en rouge sur le schéma.	104
6.1	Schématisation du processus de germination.	105
6.2	Aspects énergétiques des 2 modes de nucléation (Jacquot [2000]).	108
6.3	Aspects géométriques des 2 modes de nucléation.	109
6.4	Profils du facteur correctif ψ et de la valeur utilisée dans les calculs $\psi^{1/3}$ en fonction de l'angle de contact germe/substrat θ	111
6.5	L'excédent d'énergie de surface est relié à l'angle de contact θ germe/substrat et à la tension de surface σ entre germe et fluide.	111
6.6	Cas limite $\theta = \pi$	112
6.7	Variation d'énergie libre en fonction du nombre de molécules dans le germe pour un taux de saturation donné de la solution.	113
6.8	Profils de solubilité en fonction du rayon de grain suivant différentes valeurs de la tension de surface σ (mJ.m^{-2}), pour de la calcite à 60°C.	114
6.9	Représentation schématique de l'évolution dans le temps de la nucléation d'une population de germes dans une maille de volume constant ainsi que le profil de sursaturation de la solution vis-à-vis du nouveau solide.	117
6.10	Evolution de la vitesse de nucléation homogène de la calcite en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes températures.	120
6.11	Evolution de la vitesse de nucléation hétérogène de la calcite et du quartz en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes températures.	120
6.12	Gestion de la compétition germination/croissance pour ARCHIMEDE.	122
6.13	Représentation schématique homogénéisée de l'évolution sur un pas de temps de la nucléation d'une population de germes dans une maille de volume constant.	128
7.1	Simulation de référence pour la germination de dolomite dolom01-g05	133
7.2	Résultats des simulations de germination de dolomite pour différentes tensions de surface.	135
7.3	Résultats des simulations de germination de dolomite pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 60 mJ.m^{-2}	138
7.4	Résultats des simulations de germination de dolomite pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 80 mJ.m^{-2}	139
7.5	Résultats des simulations de germination de dolomite pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 100 mJ.m^{-2}	140
7.6	Résultats des simulations de germination de dolomite pour différentes valeurs du terme pré-exponentiel.	143
7.7	Résultats des simulations de germination de dolomite pour différentes valeurs de la teneur initiale du fluide en magnésium.	146

LISTE DES FIGURES

7.8	Modifications engendrées par la prise en compte des étapes de germination/mûrissement/croissance des minéraux secondaires dans le fonctionnement du modèle ARCHIMEDE (Cf. figs.(3) et (5.12)). — Les changements sont notés en rouge sur le schéma.	150
8.1	Evolution de la vitesse de croissance (5.2) de la calcite macroscopique en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes valeurs de surface réactive, à 60°C.	153
8.2	Evolution de la vitesse de croissance (5.2) de la calcite en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes valeurs du rayon de cristaux, à 60°C.	154
8.3	Evolution de la vitesse de croissance (5.2) de la calcite en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes valeurs de surface réactive et de taille de grains, à 60°C.	155
8.4	Représentation de la compétition nucléation-croissance pour de la calcite ($\sigma = 97 \text{ mJ.m}^{-2}$) dans le cas de la nucléation hétérogène de demi-sphères, à 60°C.	157
8.5	Gestion de la compétition germination/croissance pour ARCHIMEDE arbitrée par le mûrissement.	160
8.6	Représentation du phénomène de mûrissement d'Ostwald pour deux cristaux.	161
8.7	Représentation schématique de l'évolution dans le temps du mûrissement d'une population de germes dans une maille de volume constant, sans formation de nouveaux grains.	162
8.8	Illustration des effets du mûrissement d'Ostwald sur le nombre, le rayon et la surface des sphères pour un même volume V de minéral.	162
8.9	Représentation schématique homogénéisée de l'évolution sur un pas de temps du mûrissement d'une population de germes dans une maille de volume constant	164
8.10	Détermination de la sursaturation initiale du fluide pour le mûrissement d'Ostwald (8.8) en système fermé pour différentes sursaturation initiales.	168
8.11	Evolution du nombre de germes soumis au mûrissement d'Ostwald (8.8) en système fermé pour différentes sursaturation initiales.	169
9.1	Représentation schématique de l'évolution dans le temps d'une population de germes soumise simultanément à la nucléation et au mûrissement dans une maille de volume constant.	171
9.2	Représentation schématique homogénéisée de l'évolution sur un pas de temps d'une population de germes soumise simultanément à la nucléation et au mûrissement dans une maille de volume constant.	172
9.3	Enchaînement des tâches pour la compétition nucléation/croissance dans le code ARCHIMEDE.	174
10.1	Vitesses de production de masse par nucléation (mol.an^{-1}) pour de la calcite à 25°C pour différentes valeurs de la tension de surface.	177
11.1	Simulation de référence pour la germination/croissance de dolomite dolom01-gm05	181
11.2	Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite pour différentes tensions de surface.	183
11.3	Evolution temporelle de l'efficacité du mûrissement pour les simulations dolom01-gm01 et dolom01-gm05	184
11.4	Résultats des simulations de germination de dolomite pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 60 mJ.m^{-2}	187
11.5	Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 100 mJ.m^{-2}	188

11.6 Evolution temporelle de l'efficacité du mûrissement pour les simulations dolom01-gm06 et dolom02-gm04	189
11.7 Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite pour différentes valeurs du terme pré-exponentiel.	191
11.8 Evolution temporelle de l'efficacité du mûrissement pour les simulations dolom03-gm03 et dolom03-gm06	192
11.9 Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite pour différentes valeurs de la teneur initiale du fluide en magnésium.	194
11.10 Evolution temporelle de l'efficacité du mûrissement pour les simulations dolom01-gm05 et dolom04-gm04	195
11.11 Evolution de la texture de dolomite pour les simulations avec différentes tensions de surface.	198
11.12 Evolution de la texture de dolomite pour les simulations avec différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 60 mJ.m^{-2}	199
11.13 Evolution de la texture de dolomite pour les simulations avec différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 100 mJ.m^{-2}	200
11.14 Evolution de la texture de dolomite pour les simulations avec différentes valeurs du terme pré-exponentiel.	201
11.15 Evolution de la texture de dolomite pour les simulations avec différentes valeurs du taux initial de magnésium dans le fluide.	202
11.16 Evolution du produit d'activité ionique et de la solubilité effective de la dolomite pour la plupart des simulations.	203
11.17 Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite pour différents facteurs de forme avec une nouvelle option d'homogénéisation.	204
E.1 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g01	238
E.2 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g02	239
E.3 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g03	240
E.4 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g04	241
E.5 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g06	242
E.6 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g07	243
E.7 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g08	244
E.8 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g09	245
E.9 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom01-g10	246
E.10 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g01	247
E.11 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g02	248
E.12 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g03	249
E.13 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g04	250
E.14 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g05	251
E.15 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g06	252
E.16 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g07	253
E.17 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g08	254
E.18 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g09	255
E.19 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g10	256
E.20 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g11	257
E.21 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g12	258
E.22 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g13	259
E.23 Résultats de la simulation de germination de dolomite dolom02-g14	260

LISTE DES FIGURES

E.24	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom03-g01.	261
E.25	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom03-g02.	262
E.26	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom03-g03.	263
E.27	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom03-g04.	264
E.28	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom03-g05.	265
E.29	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom03-g06.	266
E.30	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom03-g07.	267
E.31	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom03-g08.	268
E.32	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom04-g01.	269
E.33	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom04-g02.	270
E.34	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom04-g03.	271
E.35	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom04-g04.	272
E.36	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom04-g05.	273
E.37	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom04-g06.	274
E.38	Résultats de la simulation de germination de dolomite	dolom04-g07.	275
F.1	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom01-gm01.	277
F.2	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom01-gm02.	278
F.3	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom01-gm03.	279
F.4	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom01-gm04.	280
F.5	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom01-gm06.	281
F.6	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom02-gm01.	282
F.7	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom02-gm02.	283
F.8	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom02-gm03.	284
F.9	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom02-gm04.	285
F.10	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom02-gm05.	286
F.11	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom02-gm06.	287
F.12	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom02-gm07.	288
F.13	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom03-gm01.	289
F.14	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom03-gm02.	290
F.15	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom03-gm03.	291
F.16	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom03-gm04.	292
F.17	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom04-gm01.	293
F.18	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom04-gm02.	294
F.19	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom04-gm03.	295
F.20	Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite	dolom04-gm04.	296

Liste des tableaux

1.1	Décomposition en éléments et en espèces de base, de l'ensemble des espèces aqueuses de l'exemple.	24
2.1	Situations possibles de l'état de saturation d'une solution aqueuse vis-à-vis d'une solution solide en fonction du degré de saturation totale et du degré de saturation stoechiométrique.	51
2.2	Valences opérationnelles pour plusieurs espèces aqueuses, ainsi que pour un minéral.	58
5.1	Composition minéralogique pour l'exemple inspiré du sable d'Utsira, stockage de CO ₂ à Sleipner (Mer du Nord).	85
5.2	Composition élémentaire de l'eau pour l'exemple inspiré du sable d'Utsira, stockage de CO ₂ à Sleipner (Mer du Nord).	85
5.3	Paramètres pour la série de simulations concernant le modèle de croissance : dolom	98
7.1	Rappel de la composition minéralogique pour notre exemple proche du cas de Sleipner.	130
7.2	Rappel de la composition élémentaire de l'eau pour notre exemple proche du cas de Sleipner.	131
7.3	Paramètres pour la première série de simulations concernant la germination uniquement : dolom01-g	134
7.4	Paramètres pour la deuxième série de simulations concernant la germination uniquement : dolom02-g	137
7.5	Paramètres pour la troisième série de simulations concernant la germination uniquement : dolom03-g	142
7.6	Paramètres pour la quatrième série de simulations concernant la germination uniquement : dolom04-g	145
11.1	Paramètres pour la première série de simulations concernant le modèle de germination/croissance : dolom01-gm	182
11.2	Paramètres pour la deuxième série de simulations concernant le modèle de germination/croissance : dolom02-gm	186
11.3	Paramètres pour la troisième série de simulations concernant le modèle de germination/croissance : dolom03-gm	190
11.4	Paramètres pour la quatrième série de simulations concernant le modèle de germination/croissance : dolom04-gm	193
A.1	Éléments et espèces aqueuses de base associées dans la base de données d'ARCHI-MEDE.	214

Introduction

La connaissance des réservoirs géologiques et de l'évolution de leurs propriétés pétrophysiques est cruciale pour toutes les applications qui les mettent en jeu (prospection/extraction de pétrole ou de gaz, stockage de gaz ou de déchets, réhabilitation de sites industriels, dépollution des sols et des nappes phréatiques). Pour rendre compte des phénomènes qui ont lieu dans ces milieux poreux naturels, il convient de s'intéresser aux différents domaines concernés : géochimie, mécanique des fluides et des solides, biologie... La complexité des problèmes couplés, la non-linéarité des équations qui les expriment, la diversité des échelles d'observation (en espace et en temps)... imposent le recours à la modélisation.

En effet, la simple circulation de fluide dans les milieux poreux peut occasionner, par le biais de réactions de précipitation/dissolution des minéraux en place, d'importants changements de texture. Cette rétroaction des réactions hétérogènes sur l'écoulement est une des raisons qui nécessitent d'appréhender simultanément les phénomènes de réaction et de transport.

Par exemple, lors de la séquestration de gaz acides comme le CO_2 dans des roches perméables (aquifères salés ou réservoirs d'hydrocarbures en fin d'exploitation), l'injection du gaz, qui se dissout dans l'eau en place, rend cette dernière acide et donc agressive par rapport aux minéraux présents dans l'assemblage géologique considéré. Il en résulte une séquence de neutralisation de l'eau qui peut s'étaler sur des années, voire des milliers d'années, et affecter des volumes de réservoir plus ou moins importants. Les modèles de transport-réactif sont primordiaux pour prédire le comportement de tels systèmes et, dans ce cas précis, pour s'assurer de la pérennité du stockage et se prémunir contre les risques mécaniques éventuels (fractures, tassements...).

Les pores d'une roche composée de plusieurs minéraux peuvent contenir différents liquides ou gaz et être le lieu d'un ensemble complexe de réactions chimiques reliées les unes aux autres. La résolution de problèmes géochimiques ne peut généralement pas se faire analytiquement. Dès la fin des années 60, des codes informatiques sont apparus pour les résoudre, notamment le programme PATHI (Helgeson [1968], Helgeson et al. [1969, 1970]). Les progrès de l'informatique ont ensuite permis à ce logiciel de s'améliorer pour donner PATH (Perkins & Brown [1982]), tandis que d'autres ont vu le jour : SOLMNEQ (Kharaka & Barnes [1973]), WATEQ(WATEQF, WATEQ2) (Truesdell & Jones [1974], Plummer et al. [1976], Ball et al. [1979]), DISSOL (Fritz [1975]), MINEQL (Westall et al. [1976]), WATSPEC (Wigley [1977]), EQ3/6 (Wolery [1979a,b]), PHREEQE/C (Parkhurst et al. [1980], Parkhurst [1995]), THERMAL (Fritz [1981]), SOLVEQ (Reed [1982]), CHESS (Van der Lee [1993]), The Geochimist's Workbench (Bethke [1994]), KINDIS(P) (Madé et al. [1994]). Il existe également des logiciels industriels à diffusion limitée comme NEWKIN (Bildstein [1998]) ou ARCHIMEDE (ARCHIMEDE-SOLSOL) (Cassou [2000], Nourtier [2003]).

La diversité des modèles géochimiques s'explique à la fois par la variété des problèmes abordés mais aussi par la multitude des méthodes choisies pour les traiter (hypothèse d'équilibre local (Westall et al. [1976], Wolery [1979b], Bethke [1994], Van der Lee [1998]) ou approche cinétique (Soetaert et al. [1996], Lasaga [1984], Morel & Hering [1993], Bethke [1996], Van der Lee [1998])).

En ce qui concerne les codes que nous contribuons à développer à l'E.N.S.M-S.E (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne), ces phénomènes complexes de réaction et de transport ont, dans un premier temps, été traités séparément. KINDIS (Madé [1991]) est un code de calcul géochimique développé au C.G.S (Centre de Géochimie de la Surface) de Strasbourg et SARIP (Le Thiez [1992]) est un code de réservoir développé à l'I.F.P (Institut Français du Pétrole) de Rueil-Malmaison. L'assemblage de ces deux programmes a ensuite été envisagé pour aboutir à un véritable code de transport réactif, DIAPHORE (Le Gallo [1995]) mis au point à l'I.F.P.

La partie géochimie, qui va plus particulièrement nous intéresser, a fait l'objet de remaniements successifs, ainsi NEWKIN (Bildstein [1998]) puis ARCHIMEDE (Cassou [2000]) ont vu le jour ; ce sont des améliorations majoritairement numériques (implication, optimisation...) destinées à apporter des solutions aux divers problèmes d'instabilité. DIAPHORE(2) (Le Gallo et al. [1998]) et DIAPHORE(3) (Cassou [2000]) constituent en quelque sorte les mises à jour de ces évolutions géochimiques dans DIAPHORE (fig.(1)).

Un modèle thermodynamique et cinétique des interactions entre la solution aqueuse et des solutions solides idéales a également été implémenté dans ARCHIMEDE-SOLSOL (Nourtier [2003]).

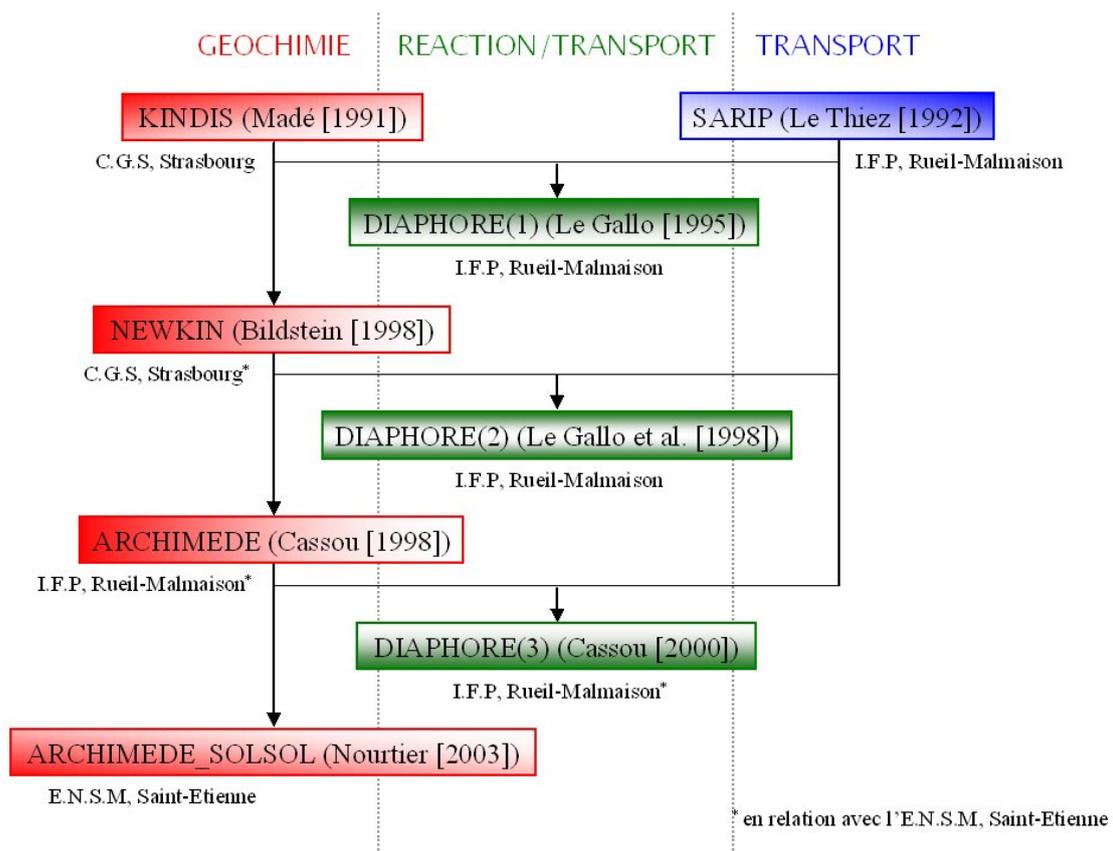


FIG. 1: Historique du logiciel de transport réactif ARCHIMEDE

Dans le code qui est l'objet des développements que nous allons exposer dans ce mémoire, ARCHIMEDE, même si l'on ne considère que les aspects géochimiques, les réactions eau-roche peuvent

Introduction

induire des variations à la fois du volume poreux disponible, et du volume aqueux effectivement occupé par le fluide. Si la pression totale est supposée constante, cela engendre une modification des flux traversant le milieu étudié. Les hypothèses choisies jusqu'alors dans ARCHIMEDE nous empêchaient, en toute rigueur, de traiter des réactions d'hydratation/déshydratation des solides ou même des réactions au cours desquelles le volume solide global est amené à changer.

De plus, dans le cas particulier des injections de gaz acides dans des structures géologiques potentiellement capables de les stocker, nous pouvons imaginer les dissolutions des minéraux présents (*primaires*) les plus réactifs, occasionnées par l'acidification de l'eau en place. En conséquence, l'eau se charge en éléments issus de ces réactions jusqu'à atteindre un état de sursaturation vis-à-vis d'autres minéraux primaires ou alors vis-à-vis de minéraux (*secondaires*) jusque-là absents de l'assemblage qui peuvent les amener à précipiter. Les solides les plus solubles apparaissent souvent en premier. Dans ces configurations, la justesse de la prédiction du comportement du système envisagé va dépendre de l'aptitude du programme à bien représenter les mécanismes de précipitation des minéraux susceptibles d'apparaître.

Les deux objectifs de cette thèse découlent de cette nécessité :

- la réécriture des équations du code pour pouvoir gérer les réactions impliquant des variations des volumes solide ou aqueux,
- la conception et l'implémentation d'un modèle adapté de germination/mûrissement/croissance pour les minéraux secondaires.

Dans un premier temps, nous passerons en revue et nous irons jusqu'à reformuler les équations qui composent le modèle. Nous en profiterons pour exposer sa construction sur la base d'un calcul préalable de spéciation qui permet de *traduire* les informations issues des analyses chimiques de composition des eaux naturelles et de données thermodynamiques. Nous en profiterons pour revisiter les réactions d'oxydo-réduction, envisagées dans le passé (Bildstein [1998]) mais abandonnées par la suite. Nous détaillerons également le calcul dynamique, qui a pour but de déterminer les perturbations de l'état d'équilibre initial, suite au passage du flux aqueux réactif. Les minéraux à composition fixe ou les solutions solides sont renseignés par des observations et des mesures minéralogiques ou cinétiques. Nous verrons quelles hypothèses sont associées au modèle mises dans ces deux modèles, notamment le fait de considérer un volume fixé et de tenir compte de tous les éléments présents ; les différentes équations qui les constituent ; ainsi que leur méthode commune de résolution.

En second lieu, nous nous intéresserons à l'apparition de nouveaux minéraux dans des systèmes d'où ils sont absents initialement. A cet effet, nous essaierons d'identifier ce phénomène dans des conditions naturelles et de caractériser son comportement global, ses aspects thermodynamique et cinétique ainsi que ses influences sur la formation des nouvelles phases minérales. Dans le modèle que nous cherchons à améliorer, la stratégie choisie pour représenter l'apparition des minéraux est l'ensemencement : comme les autres solides, ils sont présents initialement, sous forme de semences (ou germes), dont la petite taille est renseignée assez arbitrairement, et à partir desquelles la croissance peut démarrer. Quelques simulations numériques, réalisées à l'aide de l'ancienne version de notre code, pour lesquelles un nouveau solide apparaît dans un assemblage minéral défini, dévoileront les limites inhérentes au modèle de précipitation. La mise en avant de ces faiblesses permettra alors de bien définir le cadre pour un nouveau modèle de précipitation propre à ces minéraux secondaires.

Consécutivement à cette approche, nous étudierons dans le détail l'étape de germination, à savoir l'apparition des premiers cristaux d'un minéral. Bon nombre de points théoriques seront abordés,

dans le but de construire un modèle cinétique de la germination. Nous procéderons alors à plusieurs simulations de germination de dolomite en essayant d'analyser le comportement du modèle, ainsi que le poids des divers paramètres mis en jeu. A cet effet, nous aurons recours à l'exemple utilisé auparavant pour montrer les défauts du modèle de croissance.

Enfin, pour pouvoir mettre en compétition les mécanismes de germination et de croissance sans toutefois qu'ils soient effectifs simultanément, nous devons faire appel à un calcul parallèle de mûrissement, qui permet aux germes très petits de grossir. Nous élaborerons donc un algorithme capable de gérer pour chaque minéral secondaire : l'étape initiale de germination/mûrissement, puis le passage à une étape de croissance. Une fois ce modèle, complet, de germination/mûrissement/croissance explicité, nous reprendrons nos tests numériques pour appréhender son comportement et discuter l'influence des différents paramètres. Nous chercherons également à dégager les apports, en terme d'acuité des prédictions, de ce nouveau modèle.

Première partie

Présentation et reformulation du modèle géochimique ARCHIMEDE

ARCHIMEDE (Algorithme de Résolution de la Chimie Hétérogène IMplicite en 1D) est un code de réaction-transport où le transport est appréhendé de façon très simple (Cassou [2000]). ARCHIMEDE SOLSOL (Nourtier [2003], Nourtier-Mazauric et al. [2003]) ajoute à ce modèle des solutions solides idéales (*minéraux* à composition variable).

ARCHIMEDE (figs.(2) et (3)) modélise les transformations d'un système composé d'une seule maille, de capacité un litre de solution aqueuse, observée selon une seule dimension et contenant un assemblage de minéraux « purs ». La température de l'ensemble est fixée. Le volume poreux contient initialement une eau informée par son pH et les molalités des éléments chimiques présents en solution. L'eau peut être renouvelée à un débit fixé (une vitesse de Darcy, éventuellement nulle si l'on souhaite que le système soit fermé). Cette solution aqueuse est en général hors d'équilibre vis-à-vis des minéraux et ces derniers réagissent selon des lois cinétiques paramétrées. Le code calcule alors les variations des fractions volumiques des minéraux ainsi que les changements de composition de la solution aqueuse au cours du temps.

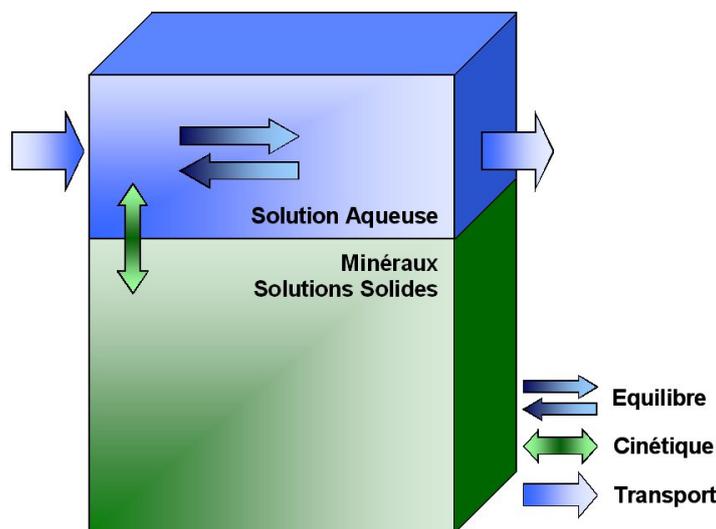


FIG. 2: Principe général du modèle ARCHIMEDE

ARCHIMEDE, comme d'autres modèles géochimiques, utilise bien évidemment les données à sa disposition pour déterminer à la fois :

- les réactions chimiques susceptibles d'intervenir¹,
- l'avancement de ces réactions,
- les conditions dans lesquelles elles se produisent,
- les perturbations occasionnées sur les compositions aqueuse et minérale du système.

Les informations pour modéliser le comportement d'un système naturel proviennent des analyses chimiques de la phase aqueuse, des données thermodynamiques, hydrologiques, minéralogiques...

¹Les phases minérales et les espèces aqueuses choisies par l'utilisateur imposent les réactions à considérer dans le système.

La répartition des différentes espèces aqueuses en solution permet ensuite de déterminer l'état de saturation de l'eau vis-à-vis des minéraux présents et donc de déduire si un minéral particulier tend à se dissoudre ou à précipiter, selon son environnement.

La méthode numérique de résolution utilisée, Newton-Raphson (*Cf.* chap.(3)) nécessite de bien définir le système de départ. Dans un souci d'augmenter les chances de convergence du système dynamique, un calcul initial ne prenant en compte que les espèces à l'équilibre dans le système est réalisé.

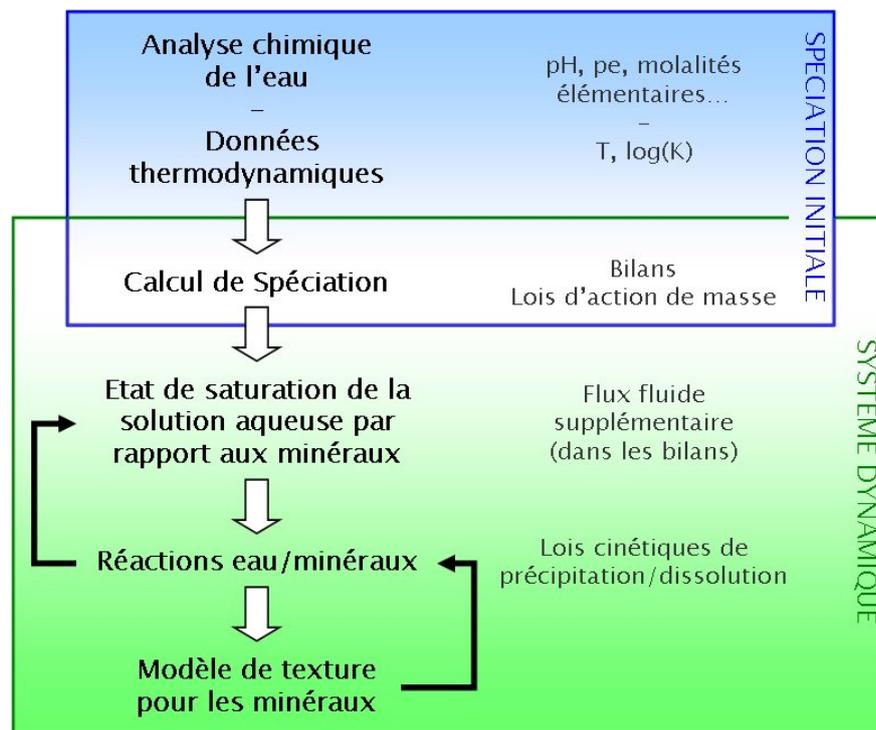


FIG. 3: Organisation du modèle ARCHIMEDE

Cependant, les réactions eau-roche peuvent, puisqu'elles modifient à la fois les volumes poreux et aqueux du système, induire une variation des flux traversant le système (si l'on considère la pression totale constante). Ces limites nous empêchent le traitement des réactions d'hydratation ou de déshydratation des solides ou des réactions où le volume des solides peut changer, elles nous ont donc amené à **considérer une maille de volume fixé**, à **tenir compte de tous les éléments présents** et à choisir d'exprimer **toutes les équations en nombres de moles présents dans la maille**, au lieu des habituelles concentrations.

A l'avenir, ARCHIMEDE SOLSOL dans sa version modifiée est aussi destiné à être couplé à un code de transport multiphasique développé à l'I.F.P (SIMUSCOPP) pour donner un nouveau code de réaction transport plus complet, COORES.

Chapitre 1

Calcul de spéciation initiale

Dans un premier temps, nous n'allons nous intéresser qu'aux espèces aqueuses. Les réactions au sein de la solution sont très rapides, à l'exception notable des réactions d'oxydo-réduction, et celle-ci peut donc être considérée à l'équilibre thermodynamique à tout instant. Nous allons chercher à **déterminer l'équilibre initial à partir des données sur la solution aqueuse fournies par l'utilisateur** du modèle. Ce calcul préalable de spéciation initiale sert :

- à construire le système géochimique (la base vectorielle) dans lequel nous allons travailler,
- à initialiser les variables associées à l'eau de l'exemple considéré.

Il constitue le point de départ du calcul dynamique où le système est balayé par un flux de solution aqueuse et est le lieu de réactions avec des minéraux régies par des lois cinétiques.

1.1 Spéciation en solution aqueuse (cas non rédox)

En premier lieu, il convient de savoir qu'un élément chimique se comporte différemment suivant la forme chimique sous laquelle il se trouve.

La spéciation d'un élément chimique en solution aqueuse est la répartition de cet élément dissous dans l'eau entre différentes espèces (ions simples ou complexes, molécules neutres) le contenant. Elle dépend de l'environnement physico-chimique : des conditions thermodynamiques (température...), du pH, éventuellement du potentiel d'oxydo-réduction (pe) et de l'ensemble des espèces aqueuses sous lesquelles l'élément peut se présenter.

Considérons un système de référence, de volume fixé, fermé. Soient N_e le nombre d'éléments chimiques présents dans le système et N_f le nombre d'espèces aqueuses. Les éléments sont indépendants. Nous pouvons leur associer des vecteurs unitaires qui vont servir à décrire le système :

$$e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad e_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \dots, \quad e_{N_e} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.1)$$

Chaque espèce aqueuse E_i ($\forall i \in [1, N_f]$)¹ va alors se décomposer en éléments (e_l , pour $l \in [1, N_e]$) de la manière suivante :

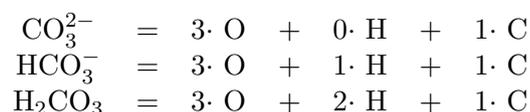
$$E_i = \sum_{l=1}^{N_e} \alpha_{l,i} e_l. \quad (1.2)$$

¹Dans ARCHIMEDE, les indices 1 et 2 correspondent toujours respectivement à H_2O et H^+ .

1.1. SPÉCIATION EN SOLUTION AQUEUSE (CAS NON RÉDOX)

Si l'on connaît les N_e coefficients $\alpha_{l,i}$, alors l'espèce aqueuse E_i est totalement déterminée (Saaf [1996]).

Exemple :



A chaque élément e_l , on associe une espèce aqueuse particulière E_k le contenant :

$$E_k = \sum_{l'=1}^{N_e} \alpha_{l',k} e_{l'} \quad \text{avec } \alpha_{l,k} \neq 0.$$

Exemple : Pour le carbone C , nous allons prendre l'ion² CO_3^{2-} .

Si ces N_e espèces particulières sont convenablement choisies, l'ensemble \mathcal{B} constitué des vecteurs :

$$\mathcal{B} = ((\alpha_{1,1}, \dots, \alpha_{N_e,1}), (\alpha_{1,2}, \dots, \alpha_{N_e,2}), \dots, (\alpha_{1,N_e}, \dots, \alpha_{N_e,N_e})) \quad \text{forme une base de } \mathbb{R}^{N_e}.$$

Remarque : Si N_b représente le nombre d'espèces aqueuses dans la base, alors forcément $N_b = N_e$.

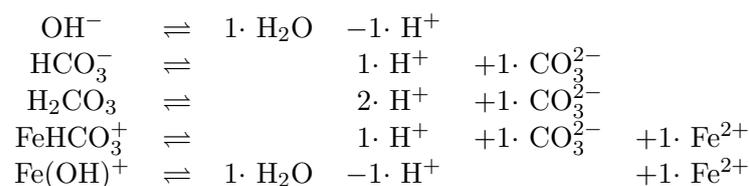
Les N_d autres espèces aqueuses, n'appartenant pas à \mathcal{B} , peuvent donc se former à partir des N_e espèces de base associées à chaque élément. Elles sont appelées espèces aqueuses *secondaires* ou *subordonnées*.

On parle de *réaction de spéciation* associée à l'espèce aqueuse *secondaire* E_j (pour $j \in [N_e+1, N_f]$) :

$$E_j \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} E_k, \quad (1.3)$$

$\nu_{j,k}$ étant le coefficient stoechiométrique de l'espèce de base E_k dans la dissociation de l'espèce aqueuse E_j .

Exemple : Considérons un système (fig.(1.1)) comportant 4 éléments O , H , C et Fe . Si nous associons H_2O à l'oxygène, H^+ à l'hydrogène, CO_3^{2-} au carbone et Fe^{2+} au fer, les espèces secondaires vont s'écrire en fonction de ce choix de base :



²On prend aussi en compte le nombre d'électrons (ou la charge) pour la *neutralité électrique* (1.15).

CHAPITRE 1. CALCUL DE SPÉCIATION INITIALE

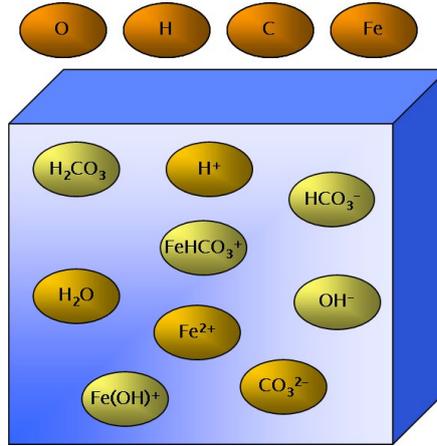


FIG. 1.1: Exemple de spéciation en solution aqueuse pour 4 éléments et 9 espèces aqueuses — L'électron n'apparaît pas, car nous supposons plus loin qu'il n'existe pas en solution.

Nous pouvons donc détailler (tab.(1.1)) les espèces aqueuses en fonction des éléments contenus dans le système ainsi que dans la base choisie pour le représenter.

	Eléments chimiques					Espèces aqueuses de base			
	e ⁻	O	H	C	Fe	H ₂ O	H ⁺	CO ₃ ²⁻	Fe ²⁺
H ₂ O	0	1	2	0	0	1	0	0	0
H ⁺	-1	0	1	0	0	0	1	0	0
CO ₃ ²⁻	2	3	0	1	0	0	0	1	0
Fe ²⁺	-2	0	0	0	1	0	0	0	1
OH ⁻	1	1	1	0	0	1	-1	0	0
HCO ₃ ⁻	1	3	1	1	0	0	1	1	0
H ₂ CO ₃	0	3	2	1	0	0	2	1	0
FeHCO ₃ ⁺	-1	3	1	1	1	0	1	1	1
Fe(OH) ⁺	-1	1	1	0	1	1	-1	0	1

TAB. 1.1: Décomposition en éléments et en espèces de base, de l'ensemble des espèces aqueuses de l'exemple.

Le calcul de spéciation consiste à déterminer les quantités de chaque espèce aqueuse, qu'elle soit de base ou subordonnée. Il se résume à la résolution d'un système comprenant N_f inconnues et donc N_f équations.

1.2. EQUILIBRE CHIMIQUE DES ESPÈCES AQUEUSES

1.2 Equilibre chimique des espèces aqueuses

Le calcul de spéciation se base principalement sur l'hypothèse d'équilibre entre les espèces aqueuses dans la solution et donc sur les **lois d'action de masse des différentes réactions de spéciation** (1.3) permettant de relier les activités des espèces en solution (de base ou secondaire) et la constante d'équilibre de la réaction :

$$\frac{\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\nu_{j,k}}}{a_j} = K_j, \quad \forall j \in [N_e + 1, N_f] \quad (1.4)$$

a_k activité de l'espèce de base E_k ,

a_j activité de l'espèce secondaire E_j ,

K_j constante d'équilibre de la réaction de spéciation (1.3) de l'espèce E_j .

1.2.1 Modèle d'activité de l'eau

L'activité de l'eau est très voisine de 1 pour les solutions diluées, elle n'intervient alors pas dans les lois d'action de masse. Cependant, sa valeur diminue à mesure que la concentration de la solution augmente. Pour des solutions moyennement concentrées et pour lesquelles la force ionique est inférieure à 1, elle peut être déterminée à l'aide du modèle de Helgeson (Helgeson [1969]), considérant que l'activité de l'eau dans une solution complexe est la même que dans une solution de sel binaire NaCl de même force ionique. L'activité de l'eau s'exprime alors en fonction de la force ionique et du coefficient osmotique d'une solution de chlorure de sodium « équivalente ».

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -0,03603I\phi(I) \quad (1.5)$$

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ activité de l'espèce de base H_2O ,

I force ionique de la solution,

$\phi(I)$ coefficient osmotique.

Le coefficient osmotique s'écrit en fonction de la force ionique :

$$\phi(I) = 1 - \frac{2,303A}{b_1^3 I} \left[1 + b_1 \sqrt{I} - 2 \ln(1 + b_1 \sqrt{I}) - \frac{1}{1 + b_1 \sqrt{I}} \right] + \frac{b_2 I}{2} + \frac{2b_3 I^2}{3} + \frac{3b_4 I^3}{4} \quad (1.6)$$

A est la constante de Debye-Hückel fonction du solvant et de la température (1.10),

b_1 , b_2 , b_3 et b_4 sont les coefficients de Fritz (Fritz [1975]), dépendant uniquement de la température.

La force ionique (Lewis & Randall [1961]) d'une solution, quant à elle, est définie en fonction des nombres de moles et des charges des espèces aqueuses présentes dans cette solution aqueuse :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_f} z_i^2 \frac{a_{55} n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{ou}^3 \quad \frac{1}{2} \sum_{i=2}^{N_f} z_i^2 \frac{a_{55} n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.7)$$

³Car $z_1 = z_{\text{H}_2\text{O}} = 0$.

z_i est la charge de l'espèce aqueuse E_i ,
 n_i le nombre de moles de l'espèce aqueuse E_i ,
 a_{55} la molalité de l'eau (constante = 55,508) en mol/kg(H₂O),
 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ le nombre de moles d'eau.

Dans l'ancienne version d'ARCHIMEDE, toutes les équations étaient exprimées en fonction des molalités (mol/kg(H₂O)). Rappelons la relation qui les relie aux nombres de moles :

$$m_i = \frac{a_{55}n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \forall i \in [1, N_f]. \quad (1.8)$$

1.2.2 Modèle d'activité des espèces aqueuses chargées

Pour une espèce aqueuse E_i autre que H₂O ($\forall i \in [2, N_f]$) chargée ($z_i \neq 0$), son activité est déterminée à partir de son coefficient d'activité, qui dépend de la force ionique, du nombre de moles de l'espèce concernée et du nombre de moles d'eau dans la solution.

$$a_i = \gamma_i \frac{a_{55}n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.9)$$

a_i activité de l'espèce E_i en solution (sans dimension),
 γ_i coefficient d'activité de l'espèce E_i .

Le coefficient d'activité est calculé grâce à la loi de Debye-Hückel étendue (Lietzke & Stoughton [1961]), valable uniquement pour des solutions aqueuses peu concentrées dont la force ionique reste inférieure à 1 mol/kg(H₂O) :

$$\log \gamma_i = CI - \frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} \quad (1.10)$$

A^4 et B sont les constantes de Debye-Hückel fonctions du solvant et de la température,
 C une constante qui représente l'écart par rapport à la loi de Debye-Hückel classique,
 a_i^0 un paramètre de taille pour l'ion E_i .

1.2.3 Modèle d'activité des espèces aqueuses neutres

Pour les espèces neutres ($z_i = 0$), le coefficient d'activité est directement interpolé en fonction de la température et de la force ionique.

$$\log \gamma_i = \begin{cases} c_1 + ((c_2 - c_1)I) & \text{si } I \leq 1 \\ c_2 + ((c_3 - c_2)(I - 1)) & \text{si } 1 < I \leq 2 \\ c_3 + ((c_4 - c_3)(I - 2)) & \text{si } I > 2 \end{cases} \quad (1.11)$$

c_1, c_2, c_3 et c_4 sont des coefficients d'interpolation, fonctions de la température.

⁴ A est déjà présente dans le calcul de l'activité de l'eau (1.6)

1.3. EQUATION FIXANT LE NOMBRE DE MOLES D'H₂O

1.3 Equation fixant le nombre de moles d'H₂O

Habituellement dans les autres modèles et dans l'ancienne version d'ARCHIMEDE, la valeur de la masse de H₂O, espèce associée à l'élément oxygène, est fixée à 1 kg (soit 55,508 moles) de manière à ajuster les concentrations aux molalités (mol.kg(H₂O)⁻¹) et à supprimer une équation du système. En ce qui nous concerne, pour l'élément oxygène, nous allons garder une quantité de matière constante pour ce calcul préalable. Dans le cadre de la **spéciation initiale**, nous choisissons de **fixer le nombre de moles de H₂O à 1**. Le volume du système se trouve alors imposé. Par la suite, le volume aqueux sera contraint par la place laissée disponible par les minéraux dans le volume total de milieu poreux considéré. Avant de passer à la partie dynamique du calcul, il suffira de recalibrer le système : ce qui reviendra à recalculer le nombre de moles d'H₂O à partir du volume aqueux et, *via* les molalités issues du calcul de spéciation initiale, à redéterminer les quantités de matière de toutes les autres espèces aqueuses dans le volume donné (*Cf.* chap.(2.1)).

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1. \quad (1.12)$$

Remarque : Pour faciliter la résolution des systèmes d'équations et toujours dans un souci d'homogénéité avec le système dynamique, la quantité de H₂O est tout de même considérée comme une inconnue au même titre que les autres espèces aqueuses.

1.4 Equation de définition du pH

Pour l'élément hydrogène, nous pouvons choisir l'**équation de définition du pH de la solution** car sa valeur, fixée, permet de déterminer l'activité de l'espèce de base H⁺, donc son coefficient d'activité et sa quantité de matière :

$$pH = -\log a_{\text{H}^+} = -\log \left(\gamma_{\text{H}^+} \frac{a_{55} n_{\text{H}^+}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right). \quad (1.13)$$

a_{H^+} activité de l'espèce H⁺ en solution (sans dimension),

γ_{H^+} coefficient d'activité de l'espèce H⁺

n_{H^+} quantité de matière en nombre de moles de l'espèce H⁺.

1.5 Equations de conservation des éléments

Les conditions requises pour que toutes les réactions soient équilibrées sont la conservation de la charge et de tous les éléments. Ce nombre de contraintes est suffisant pour complètement déterminer la composition d'une solution aqueuse, il nous faut donc fixer la masse totale de chaque élément et la charge globale de la solution (usuellement fixée à 0) (Plummer et al. [1983]), soit pour un système à N_e éléments, $N_e + 1$ contraintes et par la suite $N_e + 1$ équations.

Nous pouvons écrire les **bilans de matière en nombres de moles des N_e éléments présents dans le système** :

$$\sum_{i=1}^{N_e} \alpha_{l,i} n_i = n_l, \quad \forall l \in [1, N_e]. \quad (1.14)$$

$\alpha_{l,i}$ représente le nombre de moles de l'élément e_l contenues dans une mole de l'espèce aqueuse E_i (1.2),

n_l la quantité totale en nombres de moles de l'élément e_l présent en solution.

Remarque : Dans l'immédiat, pour ne pas modifier l'algorithme de résolution (*Cf.* chap.(3)) des systèmes de spéciation initiale et dynamique, nous avons fait le choix de garder les lois de conservation exprimées en éléments, car une réécriture en espèces aurait conduit à des valeurs négatives (*Cf.* tab.(1.1)) et induit de fait des incompatibilités numériques avec le passage en logarithme décimal, explicité plus loin et destiné à améliorer le calcul (Morel & Hering [1993], Cassou [2000]).

Cependant, si l'on souhaite déterminer simultanément les quantités de toutes les espèces aqueuses, le système possède plus d'inconnues (N_f) que le seul nombre d'éléments et sa charge totale ($N_e + 1$). Concrètement, nous associons donc les équations de conservation des éléments (1.14) aux espèces de base associées aux éléments respectifs et les lois d'action de masse (1.4) aux espèces secondaires respectives. Notre système, implicite, comprend alors bien N_f inconnues pour autant d'équations, renseignées par seulement $N_e + 1$ contraintes. Les espèces secondaires sont informées à partir des espèces de base.

Dans la plupart des modèles, chaque élément est conservé, sauf l'oxygène et l'hydrogène (Morel & Hering [1993]) dont il est difficile de mesurer la quantité totale en solution aqueuse.

1.6 Equation d'électroneutralité

Malheureusement, nous ne pouvons pas renseigner les quantités de matière initiales tout en garantissant la contrainte essentielle de *neutralité électrique*, si nous supposons que l'électron n'existe pas dans la solution aqueuse. Nous pouvons donc choisir d'équilibrer la charge globale de la solution à l'aide d'une *espèce inactive* du système dont l'indice sera noté i_{anion} . Une équation du système (conservations des éléments + lois d'action de masse) est alors redondante et va être remplacée par l'**équation d'électroneutralité de la solution** :

$$\sum_{i=1}^{N_f} z_i n_i = 0. \quad (1.15)$$

Remarque : L'espèce inactive $E_{i_{anion}}$ sera souvent l'anion Cl^- , espèce de base pour l'élément Cl. En effet, si le système ne contient pas de halite en phase solide, le chlore n'intervient pas dans les réactions hétérogènes (avec les minéraux).

1.7. SYSTÈME DE SPÉCIATION INITIALE

1.7 Système de spéciation initiale

Les $N_e + 1$ informations employées pour le calcul de la spéciation initiale sont, mis à part la température ainsi que les données thermodynamiques en découlant, le pH, les $N_e - 2$ molalités des éléments (autres que O et H), la charge totale de la solution aqueuse (généralement 0) et le nombre de moles de H_2O fixé à 1.

Notre modèle consiste alors à résoudre un système composé des équations suivantes :

- l'équation (1.12) associée à l'élément oxygène,
- l'équation (1.13) associée à l'élément hydrogène,
- les équations (1.14) associées aux éléments e_l pour $3 \leq l \leq N_e$ avec $l \neq i_{anion}$,
- l'équation (1.15) associée à l'élément $e_{i_{anion}}$,
- les équations (1.4) associées aux espèces secondaires E_j pour $N_e + 1 \leq j \leq N_f$.

Le **nouveau système de spéciation initiale** comporte donc N_f équations pour autant d'inconnues, il peut donc être bien déterminé et admettre une unique solution⁵.

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{H_2O} - 1 = 0 \\ \log \gamma_{H^+} + \log \left(\frac{a_{55} n_{H^+}}{n_{H_2O}} \right) + \text{pH} = 0 \\ \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{l,i} n_i - n_l^0 = 0, \forall l \in [3, N_e] \setminus \{i_{anion}\} \\ \sum_{i=1}^{N_f} z_i n_i = 0 \\ \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k \right) - \log a_j - \log K_j = 0, \forall j \in [N_e + 1, N_f] \end{array} \right. \quad (1.16)$$

Les inconnues de ce système (1.16) sont en fait les logarithmes décimaux des nombres de moles des espèces aqueuses qui sont définis sur \mathbb{R} tout entier, contre \mathbb{R}^+ pour les simples nombres de moles. Ce changement de variables permet de faciliter la résolution par l'algorithme de Newton-Raphson (Cf. chap.(3)), en simplifiant le calcul de la matrice jacobienne et en éliminant les problèmes liés aux valeurs proches de 0.

1.8 Prise en compte des réactions d'oxydo-réduction

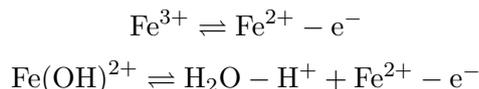
Lorsque l'on décide de prendre en compte les réactions d'oxydo-réduction, cela veut dire que l'on doit également considérer l'activité de l'électron comme inconnue, en plus de celles des espèces aqueuses. Il faut alors maintenant $N_e + 1$ espèces aqueuses pour former une base pour notre système, et non plus N_e .

⁵Cette condition est nécessaire mais pas suffisante pour que le système admette une et une seule solution.

1.8.1 Stœchiométrie des réactions d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction implique un transfert d'électrons entre plusieurs espèces chimiques et s'écrit généralement sous la forme d'une demi-pile.

Exemple : Les demi-piles associées aux couples (Fe^{2+}, Fe^{3+}) et $(Fe(OH)^{2+}, Fe^{3+})$ s'écrivent simplement :



Par conséquent, le réducteur de ces deux couples est l'espèce Fe^{2+} et les oxydants respectifs sont Fe^{3+} et $Fe(OH)^{2+}$.

Pour ce genre de couples rédox, il est facile de déterminer l'oxydant et le réducteur car leur réaction ne fait intervenir que des électrons.

Cependant, les couples rédox sont souvent constitués d'ions complexes ou d'espèces contenant de l'hydrogène et de l'oxygène pour lesquels déterminer leurs rôles respectifs dans l'oxydo-réduction n'est plus simple.

Souvent, un couple rédox ne contient qu'un seul élément chimique autre que l'hydrogène et l'oxygène. Le calcul du nombre d'oxydation NO associé à cet élément dans chacune des espèces rédox, à partir des nombres d'oxydation totaux associés aux espèces, permet alors d'identifier oxydant et réducteur du couple. *L'oxydant est celui dont le NO est le plus élevé.*

Le NO total d'une espèce rédox⁶ est, dans la plupart des cas, calculé à partir de 5 règles simples (Michard [1989]) :

- le NO global d'une espèce quelconque est égal à la somme des NO des éléments qui le constituent,
- le NO global d'une espèce non chargée est nul,
- le NO global d'une espèce chargée est égal à sa charge,
- le NO de l'hydrogène vaut +1, sauf dans H₂ où il est nul,
- le NO de l'oxygène vaut -2, sauf dans O₂ où il est nul.

Exemple : Le NO du fer dans l'espèce Fe^{2+} est égal à +2, alors que dans les espèces Fe^{3+} et $Fe(OH)^{2+}$ il vaut +3. Le réducteur du couple rédox $(Fe^{2+}, Fe(OH)^{2+})$ est donc Fe^{2+} .

$$\begin{aligned} NO_{\text{tot}}(Fe(OH)^{2+}) &= NO_{\text{Fe}}(Fe(OH)^{2+}) + NO_{\text{O}}(Fe(OH)^{2+}) + NO_{\text{H}}(Fe(OH)^{2+}) \\ +2 &= NO_{\text{Fe}}(Fe(OH)^{2+}) - 2 + 1 \end{aligned}$$

1.8.2 Equilibre thermodynamique pour les réactions rédox

Si l'on conserve l'hypothèse que l'électron n'existe pas en solution, il convient de réécrire toutes les réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir l'électron. Pour cela, il faut sélectionner une espèce rédox $E_{j_{redox}}$ ⁷ (pour $j_{redox} \in [N_e + 1, N_f]$), qui devient alors espèce de base. Ensuite, toutes

⁶Le NO total de l'espèce donne ensuite accès au NO pour l'élément voulu.

⁷Une espèce aqueuse secondaire faisant intervenir l'électron dans sa réaction de spéciation.

1.8. PRISE EN COMPTE DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

les réactions de spéciation des espèces aqueuses secondaires et les réactions de dissociation des minéraux et des solutions solides sont reformulées en fonction de cette nouvelle espèce de base. Concrètement, on procède à un changement de base visant à remplacer l'électron par une espèce de base supplémentaire à vocation rédox.

Exemple : Pour poursuivre dans notre exemple (fig.(1.2)), nous choisissons O_2 comme nouvelle espèce de base associée aux réactions d'oxydo-réduction. La réaction de spéciation :



va donc être conservée⁸, tandis que les autres réactions de spéciation sont réécrites.

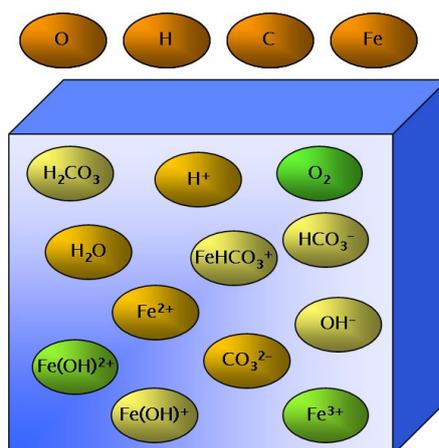
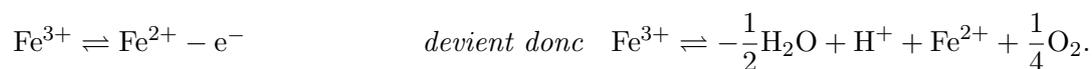


FIG. 1.2: Exemple de spéciation en solution aqueuse avec rédox pour 4 éléments et 12 espèces aqueuses

Remarque : En réalité, dans le code de calcul, une routine dédiée au choix adéquat d'une espèce secondaire rédox pour représenter les réactions d'oxydo-réduction selon le cas traité a été implémentée (l'espèce de base rédox n'est pas nécessairement O_2 comme dans CHESS (Van der Lee [1993]) ou une espèce contenant du fer Fe^{2+}/Fe^{3+} (Grenthe et al. [1992])).

De manière générale, les espèces secondaires intervenant dans les réactions d'oxydo-réduction vont donc voir leurs réactions de spéciation réécrites en fonction de l'espèce de base $E_{j_{redox}}$. La relation (1.3) devient alors dans le cas des réactions rédox :

$$E_j \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} E_k + \nu_{j,j_{redox}} E_{j_{redox}}. \quad (1.17)$$

⁸L'électron intervient seulement dans la loi d'action de masse associée à cette réaction.

Comme toute réaction chimique en phase aqueuse, lorsqu'une réaction d'oxydo-réduction a atteint l'équilibre thermodynamique, elle vérifie une loi d'action de masse du type (1.4) :

$$\frac{\left(\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\nu_{j,k}}\right) a_{j_{redox}}^{\nu_{j,j_{redox}}}}{a_j} = K_j, \quad \forall j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{redox}\}. \quad (1.18)$$

Remarque : En fait, toutes les lois d'action peuvent se présenter sous cette forme, car si la réaction considérée n'est pas une réaction d'oxydo-réduction $\nu_{j,j_{redox}} = 0$ et on retrouve alors une loi d'action de masse classique (1.4).

L'activité électronique est un paramètre important puisqu'elle contrôle les quantités relatives d'oxydant et de réducteur d'un couple rédox. Par analogie avec les réactions acido-basiques, on définit alors le *potentiel électronique*⁹ par la relation :

$$pe = -\log a_{e^-} \quad (1.19)$$

En fait, la réaction de spéciation de l'espèce de base rédox, qui sert à réécrire les autres réactions rédox, est la seule à demeurer exprimée en fonction de l'électron :

$$E_{j_{redox}} \rightleftharpoons \nu_{j_{redox},e^-} e^- + \sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j_{redox},k} E_k. \quad (1.20)$$

De cette manière, sa loi d'action de masse va servir d'**équation de définition du pe** (de la même manière que le pH) :

$$\nu_{j_{redox},e^-} pe + \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j_{redox},k} \log a_k\right) - \log a_{j_{redox}} - \log K_{j_{redox}} = 0. \quad (1.21)$$

Exemple : Dans notre exemple, c'est la loi d'action de masse de O_2 qui permet de fixer le pe :

$$4pe + 2 \log a_{H_2O} - 4 \log a_{H^+} - \log a_{O_2} - \log K_{O_2} = 0$$

⁹La valeur du potentiel électronique d'une solution aqueuse à l'équilibre peut être connue en mesurant son potentiel rédox Eh en volt :

$$pe = \left(\frac{F}{RT \ln 10}\right) Eh$$

avec

- F la constante de Faraday (96493 J.mol⁻¹.V⁻¹),
- R la constante des gaz parfaits (8,3143 J.mol⁻¹.K⁻¹),
- T la température du système (K).

1.8. PRISE EN COMPTE DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

Maintenant, les autres espèces secondaires rédox vont voir leurs lois d'actions de masses également réécrites en fonction de l'espèce O_2 .

Les équation associées aux espèces secondaires Fe^{3+} et $Fe(OH)^{2+}$ vont donc devenir :

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \log a_{O_2} - \frac{1}{2} \log a_{H_2O} + \log a_{H^+} + \log a_{Fe^{2+}} - \log a_{Fe^{3+}} - \log K_{Fe^{3+}} &= 0 \\ \frac{1}{4} \log a_{O_2} + \frac{1}{2} \log a_{H_2O} + \log a_{Fe^{2+}} - \log a_{Fe(OH)^{2+}} - \log K_{Fe(OH)^{2+}} &= 0 \end{aligned}$$

Le **spéciation initiale comprenant les réactions d'oxydo-réduction**, comporte donc toujours N_f équations pour autant d'inconnues et il est résolu de la même manière que le système sans rédox (1.16).

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{H_2O} - 1 = 0 \\ \log \gamma_{H^+} + \log \left(\frac{a_{55} n_{H^+}}{n_{H_2O}} \right) + \text{pH} = 0 \\ \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{l,i} n_i - n_l^0 = 0, \forall l \in [3, N_e] \setminus \{i_{anion}\} \\ \sum_{i=1}^{N_f} z_i n_i = 0 \\ \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k \right) + \nu_{j,j_{redox}} \log a_{j_{redox}} - \log a_j - \log K_j = 0, \forall j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{redox}\} \\ \nu_{j_{redox},e} \text{pe} + \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j_{redox},k} \log a_k \right) - \log a_{j_{redox}} - \log K_{j_{redox}} = 0 \end{array} \right. \quad (1.22)$$

Chapitre 2

Calcul dynamique

L'état initial, calculé grâce à la résolution du système (1.16 ou 1.22) décrit au chapitre précédent, va évoluer dans le temps en présence de minéraux et lorsque l'eau est en mouvement. En effet, la spéciation de la solution aqueuse est perturbée par les réactions chimiques eau-roche, que le système soit fermé, ou qu'il soit ouvert avec un flux aqueux. Il s'agit de l'étape dynamique de la simulation qui permet de **calculer les variations temporelles des compositions aqueuse et minérale**.

2.1 Recalibrage du système

Le calcul de spéciation initiale est effectué en fixant $n_{\text{H}_2\text{O}}$ à 1. Il fournit les nombres de moles pour toutes les espèces aqueuses, *grandeurs extensives*, associés à un volume de référence imposé par cette contrainte.

Cependant, pour notre calcul dynamique, il nous faut changer de volume de référence, et tenir compte de l'ensemble du volume poreux laissé disponible par les minéraux pour la solution aqueuse. Il s'agit donc de recalibrer notre système en conservant les molalités de chacune des espèces aqueuses, *grandeurs intensives*¹. Notons provisoirement :

- n_i , les nombres de moles des espèces aqueuses contenues dans le volume de référence correspondant à 1 mole de H_2O , qui sont directement issus du calcul initial.
- n'_i , les nombres de moles des espèces aqueuses contenues dans le volume poreux total disponible pour le calcul dynamique, qui doivent être déterminées en fonction de ce volume.

Les molalités des espèces aqueuses peuvent alors être déterminées de la façon suivante :

$$m_i = \frac{a_{55}n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{55}n'_i}{n'_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \forall i \in [1, N_f] \quad (2.1)$$

m_i molalité de l'espèce de aqueuse E_i ($\text{mol.kg}(\text{H}_2\text{O})^{-1}$).

ARCHIMEDE utilise un modèle de densité trop approximatif qui *néglige la variation de la masse volumique du fluide en fonction de la pression et de la température* et prend celle-ci égale à

¹Elles sont les quotients de grandeurs extensives.

2.1. RECALIBRAGE DU SYSTÈME

1, la masse volumique de l'eau dans des conditions normales² :

$$\rho^{\text{aq}} = \frac{M^{\text{aq}}}{V^{\text{aq}}} = 1 \text{kg.l}^{-1} = 10^3 \text{kg.m}^{-3} \quad (2.2)$$

ρ^{aq} masse volumique de la phase aqueuse (kg.m^{-3}),

M^{aq} masse de la phase aqueuse (kg),

V^{aq} volume de la phase aqueuse (m^3).

Cette approximation est justifiée du fait que, en 0D ou 1D et en milieu saturé d'eau, la densité du fluide n'influe ni sur les réactions, ni sur l'écoulement. Il en va différemment en 2D/3D et en présence de gaz, la version couplée à un simulateur de réservoir est alors assortie d'un modèle de densité plus réaliste.

Pour le passage au calcul dynamique, le volume alors disponible pour la phase aqueuse peut être évalué connaissant le volume total considéré et la porosité initiale du milieu poreux :

$$V^{\text{aq}} = V_{\text{tot}} \Phi \quad (2.3)$$

Φ porosité du milieu considéré.

D'ailleurs, la porosité d'une roche composée de N_{min} minéraux s'exprime en fonction de leurs fractions volumiques :

$$\Phi = 1 - \sum_1^{N_{\text{min}}} \phi_m \quad (2.4)$$

ϕ_m est la fraction volumique du minéral M_m .

La masse de la phase aqueuse s'écrit de manière détaillée :

$$M^{\text{aq}} = \sum_{i=1}^{N_f} n'_i M_i \quad (2.5)$$

M_i masse molaire de l'espèce aqueuse E_i (kg.mol^{-1}).

Expression que l'on peut manipuler :

$$\begin{aligned} M^{\text{aq}} &= \frac{n'_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{55}} \left(\sum_{i=1}^{N_f} \frac{a_{55} n'_i M_i}{n'_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = \frac{n'_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{55}} \left(\sum_{i=1}^{N_f} m_i M_i \right) \\ \Rightarrow n'_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{M^{\text{aq}} a_{55}}{N_f \sum_{i=1} m_i M_i} = \frac{\rho^{\text{aq}} V^{\text{aq}} a_{55}}{N_f \sum_{i=1} m_i M_i}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

²C'est le cas pour les solutions très diluées, on considère que le volume de la solution aqueuse est égal à celui du solvant, cela revient à supposer que la fraction massique d'eau dans le fluide est égale à 1.

Nous connaissons alors le « nouveau » (véritable) nombre de moles d'eau dans le système et il permet, moyennant une réécriture de (2.1), d'accéder aux « nouveaux » nombres de moles pour toutes les espèces aqueuses :

$$n'_i = \frac{n'_{\text{H}_2\text{O}} m_i}{a_{55}}, \quad \forall i \in [2, N_f]. \quad (2.7)$$

2.2 Cinétique des réactions et transport des solutés

2.2.1 Cinétique de transformation des minéraux

L'approche cinétique, contrairement à l'approche purement thermodynamique, permet de connaître le chemin entre l'état initial et l'état final, et la durée des réactions.

Tant que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, la composition de la roche évolue sous l'action de l'écart à l'équilibre avec la solution aqueuse. Deux types de réaction entrent en compétition :

- les réactions réversibles et rapides entre espèces aqueuses,
- les réactions eau-roche de précipitation/dissolution des minéraux.

Les réactions homogènes entre espèces aqueuses sont jugées rapides face aux réactions hétérogènes entre la solution aqueuse et la roche. ARCHIMEDE suppose, par conséquent, que *la cinétique du système est gouvernée par les réactions entre espèces aqueuses et minéraux* et que *les réactions en phase aqueuse sont considérées comme instantanées*.

Remarque : Cela n'est pas toujours vrai, notamment pour certaines réactions d'oxydo-réduction.

Les lois cinétiques des réactions de dissolution et de précipitation des minéraux prises en compte dans ARCHIMEDE trouvent leur justification physique dans la « théorie de l'état transitoire » (*transition state theory*, T.S.T.) (Lasaga [1981], Aagaard & Helgeson [1982]) dont les hypothèses ne sont toutefois pas toujours valides. Aussi, les lois cinétiques introduites dans le modèle conservent un caractère empirique afin de mieux rendre compte de certaines données expérimentales (Lasaga [1984], Madé [1991]).

La validité de cette formulation est conditionnée principalement par l'hypothèse que *les réactions de surface* qui se produisent à l'interface solide-liquide *sont assez lentes et constituent l'étape limitante pour les cinétiques de dissolution/précipitation*.

a) Evolution de la composition rocheuse

Remarquons tout d'abord que la formule de chaque minéral M_m ($\forall m \in [1, N_{min}]$) se décompose en éléments (e_l , pour $l \in [1, N_e]$) :

$$M_m = \sum_{l=1}^{N_e} \beta_{l,m} e_l. \quad (2.8)$$

$\beta_{l,m}$ nombre de moles de l'élément e_l contenues dans une mole de minéral M_m .

2.2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ET TRANSPORT DES SOLUTÉS

Ensuite, de la même manière que pour les espèces secondaires, les minéraux M_m ($m \in [1, N_{min}]$) présents dans le système se dissocient en espèces aqueuses de base :



$v_{m,k}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce de base E_k .

Si nous considérons l'évolution du minéral M_m (pour m quelconque dans $[1, N_{min}]$) au cours du temps, nous pouvons écrire la *définition de sa vitesse de réaction* :

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = \vartheta_m \quad (2.10)$$

n_m est le nombre de moles du minéral M_m ,

ϑ_m correspond à la vitesse de réaction du minéral (mol/an).

Dans les systèmes qui nous intéressent, les minéraux sont très majoritaires. Leurs nombres de moles sont donc beaucoup plus importants que ceux associés aux espèces aqueuses. Pour éviter d'éventuels problèmes numériques liés aux différents ordres de grandeur, nous avons choisi de continuer de travailler en fractions volumiques pour les minéraux. Il faut alors écrire la relation liant la fraction volumique du minéral M_m à son nombre de moles :

$$n_m = \frac{\phi_m V_{tot}}{V_m} \quad (2.11)$$

ϕ_m est la fraction volumique du minéral M_m ,

V_{tot} représente le volume total du système (m^3),

V_m est le volume molaire du minéral M_m (m^3/mol).

La *porosité* du réservoir Φ est déterminée grâce aux fractions volumiques des minéraux :

$$\Phi = 1 - \sum_{m=1}^{N_m} \phi_m. \quad (2.12)$$

La **vitesse de réaction du minéral M_m** (2.10) peut alors s'exprimer en fonction de sa fraction volumique sous la forme suivante³ :

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \frac{V_m}{V_{tot}} \vartheta_m. \quad (2.13)$$

b) Degré de saturation

Si le minéral est pur, son activité est égale à l'unité. L'équilibre thermodynamique de la réaction hétérogène (2.9) se traduit, de fait, par la *loi d'action de masse* suivante :

$$\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{v_{m,k}} = K_m \quad (2.14)$$

³Les volumes molaires des minéraux à composition fixe V_m et le volume total V_{tot} sont constants.

K_m est la constante d'équilibre thermodynamique du minéral dans la réaction (2.9).

Le *produit d'activité ionique* Q_m de la réaction (2.9) est défini par :

$$Q_m = \prod_{k=1}^{N_e} a_k^{v_{m,k}}. \quad (2.15)$$

La loi d'action de masse (2.14) est alors équivalente à :

$$\frac{Q_m}{K_m} = 1.$$

La notion de *degré de saturation* Ω_m (Michard [1989]) est introduite afin de connaître l'état de saturation de la solution aqueuse vis-à-vis du minéral M_m (saturée, sous-saturée ou sursaturée). Il est défini par la relation :

$$\Omega_m = \frac{Q_m}{K_m}. \quad (2.16)$$

L'équilibre entre le minéral M_m et la solution se traduit par $\log \Omega_m = 0^4$.

c) Précipitation

Dans un premier temps, pour qu'un minéral M_m soit amené à précipiter, il faut que son degré de saturation Q_m/K_m soit supérieur à 1.

En introduisant un *seuil de sursaturation critique* Γ_m (supérieur à 1) en deçà duquel le minéral ne va pas précipiter, le « retard » occasionné dans la croissance cristalline modélise de manière très sommaire la phase de germination et de mûrissement des germes qui précède (figure (2.1)). Nous verrons dans les parties suivantes de ce mémoire les limites de cette approche et nous proposerons alors un modèle de nucléation à proprement parler.

Remarques : La condition pour qu'un minéral précipite, lorsqu'il n'est pas encore présent dans le système ou qu'il n'a pas précipité au pas de temps précédent, est que son degré de saturation soit supérieur au seuil de sursaturation critique. S'il précipitait au pas de temps précédent, il suffit alors que son degré de saturation soit supérieur à 1.

Lorsque le minéral a précipité, puis a cessé de se former pendant un certain temps (qu'il soit resté à l'équilibre avec la solution aqueuse ou que celle-ci se soit trouvée sous-saturée par rapport à ce minéral), il ne peut recommencer à précipiter que si son degré de saturation redevient supérieur au seuil de sursaturation critique.

Lorsque le degré de saturation Ω_m devient supérieur (ou égal) au seuil de sursaturation critique Γ_m , le minéral M_m précipite et sa vitesse de réaction (exprimée en mol/an) est donnée par *loi cinétique de précipitation* suivante :

$$v_{pm} = k_{pm} s_m^r \left[\left(\frac{Q_m}{K_m} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m} \quad (2.17)$$

k_{pm} est la *constante cinétique de précipitation* du minéral ($\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$),

s_m^r la surface réactive (m^2) (définie par les équations (2.29), (2.31) et (2.32)),

⁴On parle également d'indice de saturation pour la quantité $\log(Q_m/K_m)$.

2.2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ET TRANSPORT DES SOLUTÉS

α_m et β_m deux coefficients empiriques propres au minéral (Steeffel & Van Cappellen [1990], Madé et al. [1994]).

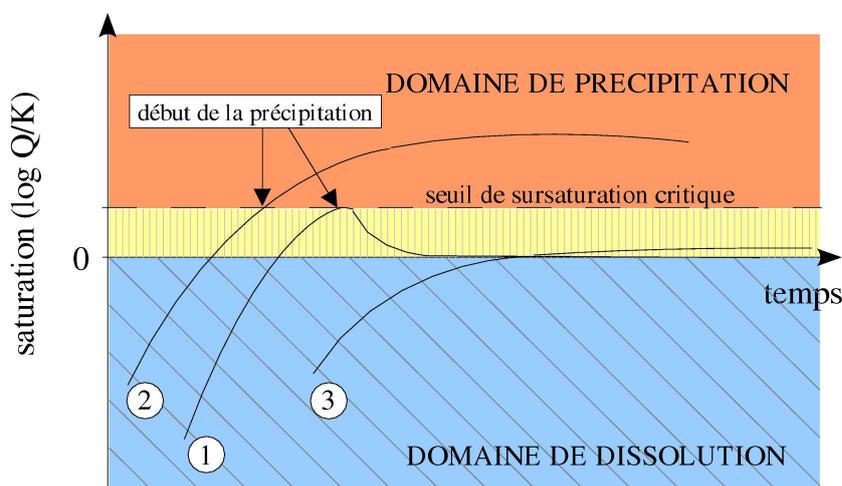


FIG. 2.1: Influence du seuil de sursaturation critique (Bildstein & Brosse [1996]). — Cas 1 : Le minéral se dissout progressivement pour atteindre l'état d'équilibre avec la solution aqueuse ($\log Q/K = 0$). Il devient ensuite « inactif » : son degré de saturation est compris entre 0 et le seuil de sursaturation critique. L'apport d'éléments dissous par d'autres minéraux l'amène dans le domaine de précipitation. Il précipite donc pour rejoindre l'équilibre. — Cas 2 : Comme dans le premier cas, le minéral précipite mais ne parvient pas à rejoindre l'état d'équilibre avec le fluide, car sa consommation d'éléments dissous est compensée, voire surpassée, par les apports des autres minéraux. — Cas 3 : Le minéral atteint le domaine « inactif » mais les apports des autres minéraux en éléments dissous sont insuffisants pour lui permettre de précipiter. Il reste inactif.

d) Dissolution

A l'inverse, lorsque le degré de saturation Ω_m est inférieur à 1, le minéral se dissout et sa vitesse de réaction (exprimée en mol/an) est donnée par la *loi cinétique de dissolution* suivante (Madé et al. [1994]) :

$$v_{dm} = -k_{dm} s_m^r \left(1 - \frac{Q_m}{K_m} \right) \quad (2.18)$$

k_{dm} est un coefficient cinétique de dissolution (mol/m²/an) qui vérifie la relation (2.20), s_m^r la surface réactive (m²) (Cf. équations (2.29), (2.31) et (2.32)).

Le coefficient cinétique de dissolution k_{dm} dépend notamment de l'activité des ions H⁺ en solution aqueuse, donc du pH (Madé et al. [1994]).

L'utilisateur d'ARCHIMEDE définit trois domaines distincts selon le pH de la solution, un domaine acide, un domaine neutre et un domaine basique. pH_m^A et pH_m^B sont les valeurs de pH fixant

respectivement la limite du milieu acide et celle du milieu basique.

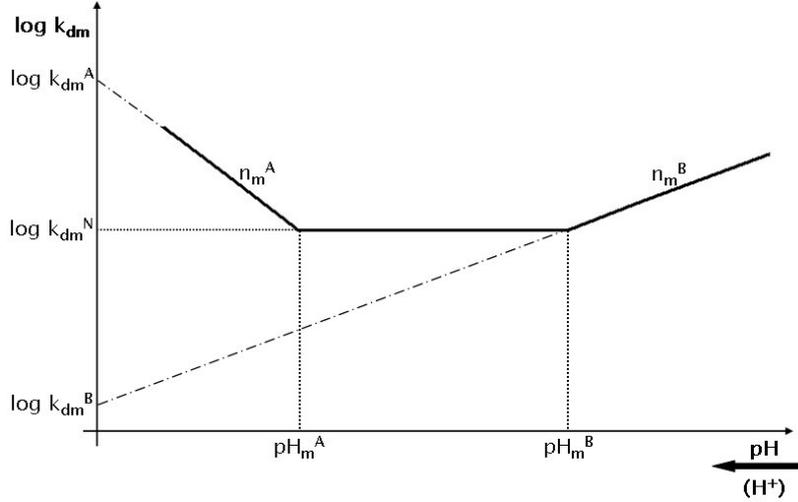


FIG. 2.2: Représentation du coefficient cinétique de dissolution en fonction du pH (Madé [1991], Nourtier [2003])

Dans un diagramme $(\text{pH}, \log k_{dm})$ (figure (2.2)), la fonction du logarithme décimal du coefficient cinétique est linéaire par morceaux, dans les trois domaines $[\text{pH} < \text{pH}_m^A]$, $[\text{pH}_m^A < \text{pH} < \text{pH}_m^B]$ et $[\text{pH} > \text{pH}_m^B]$, où la pente est n_m^A , n_m^N et n_m^B respectivement :

$$\log k_{dm} = n_m^I \text{pH} + \log k_{dm}^I, \quad \forall I \in \{A, N, B\}. \quad (2.19)$$

k_{dm}^I ($I = A$ en milieu acide, N en milieu neutre et B en milieu basique) correspond à la valeur de k_{dm} , constante de vitesse spécifique au minéral M_m à un pH et une température fixés (exprimée en $\text{mol}/\text{m}^2/\text{an}$), extrapolée en $\text{pH} = 0$.

La pente n_m^I correspond au coefficient d'ordre de la réaction, elle est négative en milieu acide, positive en milieu basique et est nulle en milieu neutre⁵.

La formule (2.19) permet de déduire l'expression du coefficient cinétique de dissolution, qui s'exprime en fonction de la constante k_{dm}^I propre au milieu considéré et du pH de la solution aqueuse :

$$k_{dm} = k_{dm}^I 10^{n_m^I \text{pH}} \quad (2.20)$$

⁵Sachant que la pente n_m^N est nulle dans le domaine neutre, il suffit de connaître les points $(\text{pH}_m^A, \log k_{dm}^N)$ et $(\text{pH}_m^B, \log k_{dm}^N)$, ainsi que les pentes n_m^A et n_m^B dans le domaine acide et le domaine basique, pour décrire le coefficient cinétique k_{dm} pour n'importe quel pH :

$$\log k_{dm} = n_m^I (\text{pH} - \text{pH}_I) + \log k_{dm}^N, \quad \forall I \in \{A, N, B\}.$$

On a donc besoin de fixer seulement cinq paramètres $(\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B, n_m^A, n_m^B \text{ et } \log k_{dm}^N)$ pour déterminer le coefficient cinétique.

Le coefficient k_{dm} étant nécessairement continu, les sept constantes $(\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B, n_m^A, n_m^B, \log k_{dm}^A, \log k_{dm}^N \text{ et } \log k_{dm}^B)$ de l'équation (2.19) ne sont pas indépendantes. Il est alors indispensable de calculer deux de ces sept paramètres en fonction des cinq autres, de sorte que la continuité de k_{dm} soit vérifiée lorsque $\text{pH} = \text{pH}_m^A$ et $\text{pH} = \text{pH}_m^B$.

2.2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ET TRANSPORT DES SOLUTÉS

Le pH dépend de l'activité des ions H^+ en solution :

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} \quad (2.21)$$

De plus, nous sommes à l'équilibre homogène dans la solution aqueuse, toutes les lois d'action de masse (1.4) des réactions de spéciation (1.3) sont vérifiées, notamment celle associée à l'espèce secondaire OH^- :

$$\frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-} \cdot a_{H^+}} = K_{OH^-} \quad (2.22)$$

avec K_{OH^-} la constante d'équilibre⁶ de la réaction de spéciation de l'ion OH^- :



Par conséquent, en milieu basique, le pH va pouvoir s'écrire en fonction de l'activité de l'espèce OH^- :

$$\text{pH} = \log a_{OH^-} - \log a_{H_2O} + \log K_{OH^-} \quad (2.24)$$

L'expression (2.20) est alors équivalente à :

$$k_{dm} = \begin{cases} k_{dm}^A a_{H^+}^{n_m^{H^+}} & \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_m^A & (\text{milieu acide}) \\ k_{dm}^N & \text{pour } \text{pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[& (\text{milieu neutre}) \\ k_{dm}^B \left(\frac{K_{OH^-} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \right)^{n_m^{OH^-}} & \text{pour } \text{pH} \geq \text{pH}_m^B & (\text{milieu basique}) \end{cases} \quad (2.25)$$

($n_m^A = -n_m^{H^+}$) et ($n_m^B = n_m^{OH^-}$) sont les coefficients stoechiométriques respectifs des espèces H^+ et OH^- requis pour former une mole de complexe activé.

k_{dm} (2.25) peut être divisée en $f_m(\text{pH})$, le terme fonction du pH

$$f_m(\text{pH}) = \begin{cases} a_{H^+}^{n_m^{H^+}} & \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_m^A \\ 1 & \text{pour } \text{pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[\\ a_{OH^-}^{n_m^{OH^-}} & \text{pour } \text{pH} \geq \text{pH}_m^B \end{cases} \quad (2.26)$$

et κ_{dm}^I la constante cinétique de dissolution intrinsèque au minéral M_m , propre au milieu considéré

$$\kappa_{dm}^I = \begin{cases} \kappa_{dm}^A = k_{dm}^A & \text{pour } \text{pH} < \text{pH}_m^A \\ \kappa_{dm}^N = k_{dm}^N & \text{pour } \text{pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[\\ \kappa_{dm}^B = k_{dm}^B \left(\frac{K_{OH^-}}{a_{H_2O}} \right)^{n_m^{OH^-}} & \text{pour } \text{pH} \geq \text{pH}_m^B \end{cases} \quad (2.27)$$

La formule (2.20) du coefficient cinétique de dissolution se réécrit alors :

$$k_{dm} = \kappa_{dm}^I f_m(\text{pH}), \quad \forall I \in \{A, N, B\}. \quad (2.28)$$

⁶ $K_{OH^-} = \frac{1}{K_{H_2O}}$, avec K_{H_2O} la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de l'eau : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

e) Texture : le modèle des « sphères flottantes »

Le « *modèle des sphères flottantes* » (Bildstein [1998]) considère, de manière extrêmement simplifiée, qu'une phase minérale est un ensemble de grains de forme sphérique « flottant » les uns à côté des autres (sans se toucher). La croissance du minéral est alors simulée, au gré de l'utilisateur, en augmentant soit le nombre des grains, soit leur taille (i.e. leur rayon) (figure (2.3)).

La *surface réactive*, notée s_m^r , correspond à la surface qui participe effectivement aux réactions et dépend du nombre de sites actifs à la surface des minéraux.

Elle est d'ailleurs improprement calculée à partir de grains sphériques parfaits alors que la *surface géométrique dans son ensemble ne représente pas toujours de manière satisfaisante la surface réactive*. La surface réactive peut donc se formuler en fonction de la surface géométrique s_m pondérée d'un coefficient de réactivité :

$$s_m^r = c_m^r s_m \quad (2.29)$$

c_m^r est le plus souvent un coefficient modérateur ($c_m^r < 1$), et quelquefois un coefficient amplificateur ($c_m^r > 1$).

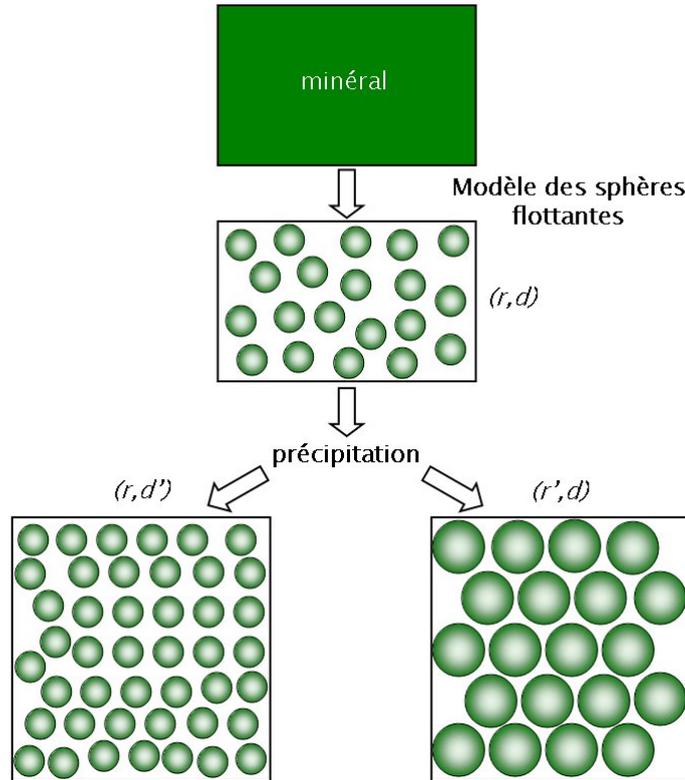


FIG. 2.3: Le modèle des sphères flottantes — Un minéral est représenté comme un ensemble de d sphères de rayon r « flottant » les uns à côté des autres. Lorsque ce minéral précipite ou se dissout, son volume varie ; l'utilisateur choisit donc, au début de la simulation, soit de fixer le rayon des sphères en faisant varier leur nombre ($d \rightarrow d'$), soit de contraindre leur nombre en faisant varier leur rayon ($r \rightarrow r'$).

La surface du minéral, exprimée en m^2 dans le volume total du système, dépend du nombre de

2.2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ET TRANSPORT DES SOLUTÉS

grains considérés d_m et de la surface de ces grains S_{grain} (en m^2) :

$$s_m = d_m S_{\text{grain}}.$$

Le volume du minéral, en m^3 dans le volume total du système, dépend lui du nombre de grains considérés et du volume de ces grains V_{grain} (en m^3) :

$$V_m = d_m V_{\text{grain}}.$$

Soit r_m le rayon du grain de forme sphérique (en m), la surface et le volume du grain sont connus :

$$\begin{aligned} S_{\text{grain}} &= 4\pi r_m^2 \\ V_{\text{grain}} &= \frac{4}{3}\pi r_m^3. \end{aligned}$$

Remarque : Nous pouvons déterminer le rayon des grains à partir du volume et de la surface du minéral⁷ $r_m = \frac{3V_m}{s_m}$.

La surface réactive s'exprime alors en fonction du rayon et de la densité des sphères dans le volume considéré :

$$s_m^r = c_m^r 4\pi r_m^2 d_m. \quad (2.30)$$

La valeur de la surface réactive dans le volume total est alors déduite du rayon r_m ou du nombre de sphères d_m .

Dans le cas où le rayon des sphères reste constant, ARCHIMEDE calcule la surface réactive, exprimée en m^2 , et le nombre de grains, grâce aux relations :

$$\begin{cases} s_m^r = \frac{c_m^r 3\phi_m V_{\text{tot}}}{r_m} \\ d_m = \frac{3\phi_m V_{\text{tot}}}{4\pi r_m^3} \end{cases}. \quad (2.31)$$

Dans le cas où le nombre de grains est fixé, ARCHIMEDE détermine la surface réactive et le rayon des sphères grâce aux formules :

$$\begin{cases} s_m^r = c_m^r 4\pi \left(\frac{3\phi_m V_{\text{tot}}}{4\pi d_m} \right)^{2/3} d_m \\ r_m = \left(\frac{3\phi_m V_{\text{tot}}}{4\pi d_m} \right)^{1/3} \end{cases}. \quad (2.32)$$

⁷ $\frac{V_m}{s_m} = \frac{d_m V_{\text{grain}}}{d_m S_{\text{grain}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_m^3}{4\pi r_m^2}$.

2.2.2 Conservation des quantités d'éléments en présence de minéraux

L'évolution d'un élément e_l transporté dans une solution aqueuse au contact de minéraux peut être décrite par une *loi de conservation de la masse* M_l de l'élément :

$$M_l = \text{cste} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dM_l}{dt} = 0. \quad (2.33)$$

La quantité de l'élément e_l dans le volume défini de milieu poreux que nous considérons peut se décomposer en une participation des espèces aqueuses et une participation des minéraux. Cela se traduit alors par l'équation suivante sur les nombres de moles :

$$n_l = n_l^{\text{aq}} + n_l^{\text{min}}. \quad (2.34)$$

L'équation de conservation de la masse *totale* (Lichtner [1996]) pour l'élément e_l (2.33) peut donc se réécrire en fonction des quantités de matière :

$$\frac{d(M_l n_l)}{dt} = M_l \left(\frac{dn_l^{\text{aq}}}{dt} + \frac{dn_l^{\text{min}}}{dt} \right) = 0 \quad (2.35)$$

M_l la masse molaire de l'élément e_l (kg/mol).

Soit, puisque les masses molaires des éléments sont constantes :

$$\frac{dn_l^{\text{aq}}}{dt} + \frac{dn_l^{\text{min}}}{dt} = 0. \quad (2.36)$$

La quantité d'élément e_l contenue dans les différentes espèces aqueuses s'écrit comme pour le système de spéciation initiale (1.14) :

$$n_l^{\text{aq}} = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{l,i} n_i^{\text{aq}}. \quad (2.37)$$

La quantité d'élément e_l contenue dans les différents minéraux cette fois se présente comme suit :

$$n_l^{\text{min}} = \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} n_m^{\text{min}}. \quad (2.38)$$

Si nous *interdisons aux minéraux de se déplacer* dans le volume du système, lorsque nous passons de la conception *lagrangienne* (référentiel mobile) à la conception *eulérienne* (référentiel fixe) du mouvement, l'équation (2.36) devient :

$$\frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_l^{\text{aq}} \vec{v}) + \frac{\partial n_l^{\text{min}}}{\partial t} = 0 \quad (2.39)$$

\vec{v} la vitesse globale de déplacement de la phase aqueuse dans le milieu poreux (m.an-1).

Remarque : Nous supposons également que les molécules en solution sont transportées par *advection* (le mouvement moyen de l'eau). Les effets de *diffusion-dispersion* (Stumm [1990], Le Thiez [1989], Oelkers [1996]) sont négligés car inadaptés à notre problème. En effet, la dispersion hydrodynamique (diffusion-dispersion) fait intervenir une dérivée seconde des quantités élémentaires et nécessite trois points de discrétisation pour son approximation par différences finies, alors que notre schéma présente une maille 0D discrétisée à l'aide de deux points seulement.

2.2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ET TRANSPORT DES SOLUTÉS

Cependant, la version couplée au simulateur de réservoir bénéficie d'un calcul de diffusion-dispersion.

La vitesse « globale » peut être exprimée à partir de la vitesse de Darcy \vec{u} , caractéristique du milieu poreux :

$$\vec{v} = \frac{\vec{u}}{\Phi}. \quad (2.40)$$

Rappelons que la porosité est déterminée à l'aide des fractions volumiques des minéraux :

$$\Phi = \frac{V_{aq}}{V_{tot}} = 1 - \sum_1^{N_{min}} \phi_m. \quad (2.41)$$

La partie concernant les minéraux peut être explicitée⁸ :

$$\frac{\partial n_l^{min}}{\partial t} = \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \frac{\partial n_m}{\partial t} = \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \vartheta_m. \quad (2.42)$$

Dans ARCHIMEDE, le schéma de discrétisation choisi pour la méthode des différences finies est à deux points de discrétisation (l'entrée et la sortie) (chap. 3). Par conséquent, *les effets de la diffusion ne sont pas pris en compte et le terme de transport se limite au flux advectif.*

Si nous ajoutons une hypothèse d'*incompressibilité, la vitesse de Darcy est uniforme* ($\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$). **Les lois de conservation des éléments** (2.39) qui permettent de prendre en compte les variations des quantités de matière dues au flux de solution aqueuse balayant le volume, se simplifient alors :

$$\frac{\partial n_l^{aq}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{n_l^{aq}}{\Phi} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \vartheta_m = 0 \quad (2.43)$$

Dans la suite de ce mémoire, on note R_l le *taux de production de l'élément* par les réactions hétérogènes :

$$R_l = - \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \vartheta_m. \quad (2.44)$$

⁸ n_m correspond en toute rigueur à n_m^{min} , mais nous oublions volontairement l'indice de phase pour alléger les notations.

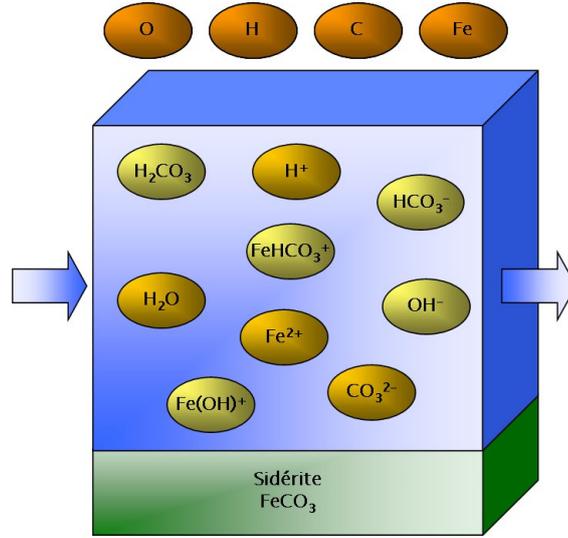


FIG. 2.4: Exemple de système avec 4 éléments, 9 espèces aqueuses et 1 minéral

Comme les réactions dans la solution sont rapides et considérées (*par comparaison*) comme instantanées, le fluide est à l'équilibre homogène. Les variations des quantités d'espèces aqueuses secondaires sont de ce fait déterminées par les lois d'action de masse (1.4) des réactions de spéciation.

Remarque : La neutralité électrique de la solution aqueuse est toujours vérifiée, étant donné qu'aucune des réactions mises en jeu (spéciation ou dissolution/précipitation) ne produit d'électron.

ARCHIMEDE effectue un changement de variables (*Cf.* page 29) afin d'étendre le domaine de définition des variables et de faciliter la résolution du système par l'algorithme de Newton-Raphson :

$$\begin{aligned} n_i \in \mathbb{R}^+ &\longrightarrow \log n_i \in \mathbb{R} \\ \phi_m \in [0, 1] &\longrightarrow \log \phi_m \in \mathbb{R}^- \end{aligned}$$

Après introduction des logarithmes décimaux, le **système dynamique en présence de minéraux** se compose des $(N_f + N_{min})$ relations suivantes :

- les (N_e) équations de conservation de la masse des éléments (2.43),
- les N_d lois d'action de masse des réactions de spéciation (1.4), sous forme logarithmique,
- les N_{min} lois cinétiques des minéraux (2.13).

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{n_l^{\text{aq}}}{\Phi} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \vartheta_m &= 0, \quad \forall l \in [1, N_e] \\ \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k \right) - \log a_j - \log K_j &= 0, \quad \forall j \in [N_e + 1, N_f] \\ \frac{\partial \phi_m}{\partial t} &= \frac{V_m}{V_{\text{tot}}} \vartheta_m, \quad \forall m \in [1, N_{min}] \end{aligned} \right. \quad (2.45)$$

2.2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ET TRANSPORT DES SOLUTÉS

Les inconnues du système sont les nombres de moles des espèces aqueuses n_i et les logarithmes décimaux des fractions volumiques des minéraux ϕ_m . Le nombre de variables est donc égal à $(N_f + N_{min})$.

2.2.3 Cinétique de transformation des solutions solides

Les résultats sur les solutions solides exposés dans cette partie sont issus des derniers développements du code ARCHIMEDE (Nourtier [2003], Nourtier-Mazauric et al. [2003]). Les équations ont juste été reformulées en nombres de moles pour une maille de volume fixé.

a) Evolution de la composition rocheuse

Chaque solution solide M_s ($\forall s \in [1, N_{sso}]$) se décompose en éléments (e_l , pour $l \in [1, N_e]$) :

$$M_s = \sum_{l=1}^{N_e} \eta_{l,s} e_l. \quad (2.46)$$

$\eta_{l,s}$ nombre de moles de l'élément e_l contenues dans une mole de solution solide M_s .

Comme pour les minéraux et les espèces aqueuses secondaires, intéressons-nous à la dissociation, en espèces de base, des solutions solides M_s ($s \in [1, N_{sso}]$) présentes dans le système :

$$M_s \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{N_e} \mu_{s,k} E_k \quad (2.47)$$

$\mu_{s,k}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce de base E_k .

De plus, chaque solution solide M_s peut se décomposer en N_{p_s} pôles P_{ι_s} de la manière suivante :

$$M_s \rightleftharpoons \sum_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} X_{\iota_s} P_{\iota_s} \quad (2.48)$$

X_{ι_s} , fraction molaire du pôle P_{ι_s} dans la solution solide M_s .

L'équilibre de chaque pôle P_{ι_s} avec la solution s'exprime en fonction des espèces aqueuses de base présentes :

$$P_{\iota_s} \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{N_e} \omega_{\iota_s,k} E_k \quad (2.49)$$

$\omega_{\iota_s,k}$ coefficient stœchiométrique de décomposition du pôle P_{ι_s} de la solution solide M_s sur l'espèce de base E_k .

Les équations (2.47), (2.48) et (2.49) nous amènent à déduire la relation suivante :

$$\sum_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} X_{\iota_s} P_{\iota_s} = \sum_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} \sum_{k=1}^{N_e} X_{\iota_s} \omega_{\iota_s,k} E_k = \sum_{k=1}^{N_e} \mu_{s,k} E_k.$$

Soit,

$$\mu_{s,k} = \sum_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} X_{\iota_s} \omega_{\iota_s,k}. \quad (2.50)$$

Considérons l'évolution de la solution solide M_s (pour s quelconque dans $[1, N_{sso}]$) au cours du temps, nous pouvons encore écrire la *définition de sa vitesse de réaction* :

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = \vartheta_s \quad (2.51)$$

n_s est le nombre de moles de la solution solide M_s ,

ϑ_s correspond à la vitesse de réaction de la solution solide (mol/an).

Là encore, nous allons travailler en fractions volumiques et utiliser la relation liant la fraction volumique de la solution solide M_s à son nombre de moles :

$$n_s = \frac{\phi_s V_{tot}}{V_s} \quad (2.52)$$

ϕ_s est la fraction volumique de la solution solide M_s ,

V_{tot} représente le volume total du système (m^3),

V_s est le volume molaire de la solution solide M_s (m^3/mol).

Dans une roche constituée de N_{min} minéraux à composition fixe et de N_{sso} solutions solides, la porosité s'exprime en fonction des fractions volumiques des solides sous la forme :

$$\Phi = \frac{V_{aq}}{V_{tot}} = 1 - \sum_{m=1}^{N_{min}} \phi_m - \sum_{s=1}^{N_{sso}} \phi_s. \quad (2.53)$$

L'évolution de la solution solide M_s (2.51) peut alors s'exprimer en fonction de sa fraction volumique sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi_s}{V_s} \right) = \frac{1}{V_{tot}} \vartheta_s. \quad (2.54)$$

Comme le terme volumique de mélange d'une solution solide idéale est nul (Chatterjee [1991]), son volume molaire se présente sous la forme :

$$V_s = \sum_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} X_{\iota_s} V_{\iota_s} \quad (2.55)$$

X_{ι_s} est la fraction molaire du pôle P_{ι_s} de la solution solide M_s ,

V_{ι_s} est le volume molaire (m^3/mol) du pôle P_{ι} de la solution solide M_s .

Remarque : Les volumes molaires des solutions solides V_s ne sont pas forcément constants. Afin de simplifier le problème, *les variations du volume molaire de la solution solide sont, dans un premier temps, négligées*. Les conséquences de cette hypothèse restent toutefois limitées du fait de la

2.2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ET TRANSPORT DES SOLUTÉS

discrétisation temporelle : le volume molaire n'est supposé constant que sur un pas de temps, il est recalculé ensuite en fonction des fractions molaires des pôles grâce à la relation (2.55) à la fin de chaque pas de temps.

La cinétique d'évolution de la solution solide M_s (2.54) s'écrit alors de la même manière que pour les minéraux à composition fixe :

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \frac{V_s}{V_{\text{tot}}} \vartheta_s. \quad (2.56)$$

b) Degré de saturation totale et degré de saturation stœchiométrique d'une solution solide idéale

Commençons par définir le produit d'activité ionique de la solution solide M_s qui se dissocie selon (2.47) :

$$Q_s = \prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\mu_{s,k}} \quad (2.57)$$

et les produits d'activité ionique de chacun des N_{p_s} pôles P_{ι_s} (2.48) :

$$Q_{\iota_s} = \prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\omega_{\iota_s,k}}. \quad (2.58)$$

Une solution solide peut être amenée à précipiter avec une certaine composition en même temps qu'elle se dissout de manière stœchiométrique.

La vitesse de réaction de la solution solide dépend à la fois de *son degré de saturation totale* (Michard [1986]) pour la précipitation et de *son degré de saturation stœchiométrique* (Denis & Michard [1983], Thorstenson & Plummer [1977]) pour la dissolution.

Le degré de saturation totale d'une solution solide idéale, indépendant de sa composition, est défini en fonction des degrés de saturation de ses différents pôles :

$$\Omega_{T_s} = \sum_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} \Omega_{\iota_s} = \sum_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} \frac{Q_{\iota_s}}{K_{\iota_s}}. \quad (2.59)$$

Le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide de composition (X_{ι_s}) , quant à lui, dépend des fractions molaires de ses pôles :

$$\Omega_{S_s(X_{\iota_s})} = \prod_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} \left(\frac{\Omega_{\iota_s}}{X_{\iota_s}} \right)^{X_{\iota_s}} = \prod_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} \left(\frac{Q_{\iota_s}}{K_{\iota_s} X_{\iota_s}} \right)^{X_{\iota_s}}. \quad (2.60)$$

c) Précipitation, dissolution, homogénéisation

Comme dans le cas de minéraux à composition fixe, nous pouvons renseigner un seuil de sur-saturation critique Γ_s pour la solution solide M_s pour simuler l'étape de germination précédant la croissance cristalline. Nous dotons également chaque pôle P_{ι_s} de cette solution solide de seuils de sursaturation critique Γ_{ι_s} (pour $\iota_s \in [1, N_{p_s}]$) propres.

Ensuite, un *seuil de sursaturation totale* Γ_{T_s} et un *seuil de sursaturation stœchiométrique* Γ_{S_s} sont respectivement définis :

$$\Gamma_{T_s(\widetilde{X}_{\ell_s})} = \sum_{\ell_s=1}^{N_{ps}} \widetilde{X}_{\ell_s} \Gamma_{\ell_s}, \quad (2.61)$$

$$\Gamma_{S_s(\widetilde{X}_{\ell_s})} = \prod_{\ell_s=1}^{N_{ps}} \widetilde{X}_{\ell_s}^{\Gamma_{\ell_s}}. \quad (2.62)$$

Lorsque des « germes » de solution solide sont déjà présents dans le système et que le degré de saturation totale de la solution solide est supérieur à 1, ou lorsque celle-ci n'existe pas encore dans le système et que le degré de saturation totale est supérieur à son seuil de sursaturation totale⁹ (Michau [1997]) *la phase solide la moins soluble de composition* $\widetilde{X}_{\ell_s} = \frac{\Omega_{\ell_s}}{\Omega_{T_s}}$ *précipite avec une vitesse*¹⁰ :

$$\vartheta_{ps} = k_{ps} s_s^r \left(\Omega_{S_s(\widetilde{X}_{\ell_s})}^{\alpha_s} - 1 \right)^{\beta_s} \quad (2.63)$$

où la constante cinétique de précipitation¹¹ de la solution solide idéale dépend de sa composition :

$$k_{ps} = \prod_{\ell_s=1}^{N_{ps}} \left(\widetilde{X}_{\ell_s} k_{p\ell_s} \right)^{\widetilde{X}_{\ell_s}}. \quad (2.64)$$

De plus, lorsque le degré de saturation stœchiométrique est inférieur à 1, cette fois, *la solution solide existante, de composition* (\overline{X}_{ℓ_s}) *fixée se dissout* à la vitesse définie par :

$$\vartheta_{ds} = -\kappa_{ds}^I f_s(\text{pH}) s_s^r \left(1 - \Omega_{S_s(\overline{X}_{\ell_s})} \right). \quad (2.65)$$

La vitesse de réaction globale de la solution solide est alors la somme de la vitesse de dissolution du solide de composition (\overline{X}_{ℓ_s}) fixée et de la vitesse de précipitation du solide de composition (\widetilde{X}_{ℓ_s}) :

$$\vartheta_s = \vartheta_{ds} + \vartheta_{ps}. \quad (2.66)$$

Lorsqu'une solution solide M_s , de composition (X_{ℓ_s}) , est présente dans le système et que la solution aqueuse est totalement sursaturée vis-à-vis de cette solution solide ($\Omega_{T_s} > 1$), la phase solide la moins soluble, de composition (\widetilde{X}_{ℓ_s}) , précipite¹², quel que soit l'état de saturation stœchiométrique de la solution solide existante.

Notons par ailleurs que, simultanément, si la solution aqueuse est sous-saturée stœchiométriquement par rapport à la solution solide existante, celle-ci se dissout avec une composition $(\overline{X}_{\ell_s}) = (X_{\ell_s})$ fixée (Cf. Tableau (2.1)).

⁹La condition la plus restrictive a été choisie, car le seuil de sursaturation totale est toujours supérieur au seuil de sursaturation stœchiométrique.

¹⁰Dans le cas des solutions solides idéales, le degré de saturation stœchiométrique de la solution solide la moins soluble (Bourcier [1985]) est égal au degré de saturation totale.

¹¹ARCHIMEDE-SOLSOL laisse la possibilité à l'utilisateur de déterminer le seuil de sursaturation Γ_s et la constante cinétique de précipitation k_{ps} de la solution solide idéale autrement que sous les formes (2.61) et (2.64) respectivement. (Ils peuvent être constants, calculés comme des moyennes arithmétiques des paramètres spécifiques aux pôles, déterminés comme le seuil de saturation totale (2.61) en fonction des fractions molaires des pôles, exprimés comme le seuil de saturation stœchiométrique (2.62) en fonction de la composition de la solution solide, écrits comme la constante cinétique de précipitation (2.64)).

¹²A condition que le degré de saturation totale Ω_{T_s} soit supérieur au seuil de sursaturation critique Γ_s .

2.2. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ET TRANSPORT DES SOLUTÉS

		État de saturation stœchiométrique		
		$\Omega_{S_s(X_{l_s})} < 1$	$\Omega_{S_s(X_{l_s})} = 1$	$\Omega_{S_s(X_{l_s})} > 1$
$\Omega_{T_s} < 1$	sous-saturation totale (et stœchiométrique)		impossible	impossible
$\Omega_{T_s} = 1$	saturation totale et sous-saturation stœchiométrique		équilibre véritable (saturation totale et saturation stœchiométrique)	impossible
$\Omega_{T_s} > 1$	sursaturation totale et sous-saturation stœchiométrique		sursaturation totale et saturation stœchiométrique	sursaturations totale et stœchiométrique

TAB. 2.1: Situations possibles de l'état de saturation d'une solution aqueuse vis-à-vis d'une solution solide M_s en fonction du degré de saturation totale Ω_{T_s} et du degré de saturation stœchiométrique $\Omega_{S_s(X_{l_s})}$.

La composition (\widehat{X}_{l_s}) de la solution solide homogénéisée dépend des compositions du solide qui précipite et de celui qui se dissout :

$$\widehat{X}_{l_s} = \frac{X_{l_s}^0 n_s^0 + \widetilde{X}_{l_s} \Delta \widetilde{n}_s - X_{l_s}^0 \Delta \overline{n}_s}{n_s^0 + \Delta \widetilde{n}_s - \Delta \overline{n}_s}. \quad (2.67)$$

En remarquant que $\vartheta_s = \frac{\Delta n_s}{\Delta t}$, $\Delta \widetilde{n}_s = \Delta t \vartheta_{ps}$ et $\Delta \overline{n}_s = -\Delta t \vartheta_{ds}$ cela nous amène à :

$$\widehat{X}_{l_s} = \frac{X_{l_s}^0 n_s^0 + \Delta t \widetilde{X}_{l_s} \vartheta_{ps} + \Delta t X_{l_s}^0 \vartheta_{ds}}{n_s^0 + \Delta t \vartheta_s}. \quad (2.68)$$

d) Texture

L'homogénéisation des deux minéraux qui correspondent chacun à une formule différente de la solution solide implique que la diffusion des ions de la phase solide qui précipite est instantanée au sein du solide, qui est considéré de manière globale. La solution solide homogène est alors représentée globalement de la même manière qu'un minéral à composition fixe.

Le modèle de texture des sphères flottantes (*Cf.* pages 42–43) est donc aussi appliqué aux solutions solides.

Dans le cas où le rayon des sphères r_s est supposé constant, la surface réactive de la solution solide, exprimée en m^2 , est :

$$s_s^r = \frac{c_s^r 3\phi_s V_{\text{tot}}}{r_s}. \quad (2.69)$$

Dans le cas où la densité de sphères d_s est fixée, la surface réactive s'écrit alors :

$$s_s^r = c_s^r 4\pi \left(\frac{3\phi_s V_{\text{tot}}}{4\pi d_s} \right)^{2/3} d_s. \quad (2.70)$$

2.2.4 Conservation des quantités d'éléments en présence de minéraux et de solutions solides

Le quantité de l'élément e_l (2.34) dans le volume défini de milieu poreux que nous considérons peut maintenant se décomposer en une participation supplémentaire pour les solutions solides :

$$n_l = n_l^{\text{aq}} + n_l^{\text{min}} + n_l^{\text{SSO}}. \quad (2.71)$$

La quantité d'élément e_l contenue dans les différentes solutions solides se présente comme suit :

$$n_l^{\text{SSO}} = \sum_{m=1}^{N_{\text{SSO}}} \eta_{l,s} n_s \quad (2.72)$$

Toujours sous les mêmes hypothèses, **les lois de conservation des éléments** (2.43) pour un système comportant des solutions solides s'écrivent alors :

$$\frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{n_l^{\text{aq}}}{\Phi} \right) + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \vartheta_m + \sum_{s=1}^{N_{\text{SSO}}} \eta_{l,s} \vartheta_s = 0 \quad (2.73)$$

Nous pouvons alors remarquer que R_l le *taux de production de l'élément* par les réactions hétérogènes (2.44) devient :

$$R_l = - \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \vartheta_m - \sum_{s=1}^{N_{\text{SSO}}} \eta_{l,s} \vartheta_s \quad (2.74)$$

2.3 Système dynamique

Le système dynamique qui décrit l'évolution de la solution aqueuse au contact de minéraux à composition fixe et de solutions solides est constitué par :

- les N_e équations de conservation de la masse des éléments (2.73),
- les N_d lois d'action de masse des réactions de spéciation (1.4), sous forme logarithmique,
- les N_{min} lois cinétiques des minéraux (2.13),
- les N_{SSO} lois cinétiques des solutions solides (2.56).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{n_l^{\text{aq}}}{\Phi} \right) + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \vartheta_m + \sum_{s=1}^{N_{\text{SSO}}} \eta_{l,s} \vartheta_s = 0, \quad \forall l \in [1, N_e] \\ \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k \right) - \log a_j - \log K_j = 0, \quad \forall j \in [N_e + 1, N_f] \\ \frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \frac{V_m}{V_{\text{tot}}} \vartheta_m, \quad \forall m \in [1, N_{\text{min}}] \\ \frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \frac{1}{V_{\text{tot}}} \vartheta_s, \quad \forall s \in [1, N_{\text{SSO}}] \end{array} \right. \quad (2.75)$$

2.4. EXEMPLE : FONTE DE GLACE

Les inconnues du système sont les logarithmes décimaux des nombres de moles des espèces aqueuses, les logarithmes décimaux des fractions volumiques des minéraux et des solutions solides.

Comme le nombre d'équations est égal au nombre de variables ($N_f + N_{min} + N_{sso}$), il est possible que le système admette une unique solution.

2.4 Exemple : fonte de glace

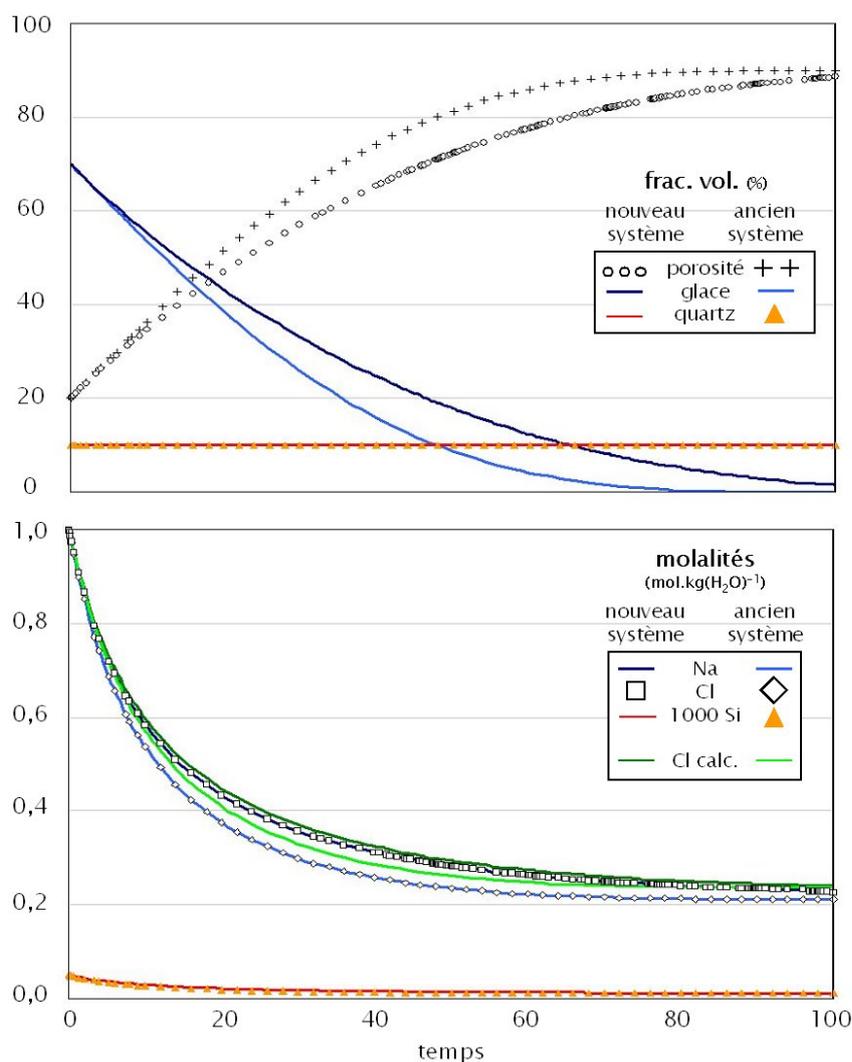


FIG. 2.5: Evolutions temporelles des fractions volumiques (glace, quartz) et des molalités élémentaires pour un exemple simple de fonte de glace à 25°C pour l'ancienne et la nouvelle version d'ARCHIMEDE. — Le temps n'a pas d'unité car la constante de dissolution de la glace est donnée assez arbitrairement, sans unité concrète pour le temps, $0,2 \text{ mol.m}^{-2}.\text{temps}^{-1}$.

Pour tester les effets de la réécriture en nombre de moles qui vient d'être détaillée, nous présentons une simulation simple. Nous considérons une maille fermée d'un volume d'un litre à 25°C,

contenant :

- un assemblage solide : 70 % de glace et 10 % de quartz,
- une solution aqueuse : à $pH = 7$ et dont les molalités élémentaires ($\text{mol.l}(\text{H}_2\text{O})^{-1}$) données sont $m_{\text{Na}} = 1$, $m_{\text{Cl}} = 1$, $m_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{-5}$.

Nous fixons une constante de dissolution pour la glace et pour cette température qui reste constante. Durant la simulation, la glace se dissout. Cela engendre des modifications du volume solide et du volume poreux, et la solution aqueuse s'enrichit en eau.

Les résultats de ce même exemple, traité à l'aide de l'ancienne version d'ARCHIMEDE et de la nouvelle, sont exposés ici (fig.(2.5)). Les résultats sont assez différents, selon que l'on conserve ou non le solvant du système. A partir des fractions volumiques calculées, nous pouvons déterminer l'évolution de la masse d'eau du système et suivre, de cette manière, la quantité de chlore dissous (Cl calc., les courbes vertes sur la figure). Les évolutions ainsi estimées du chlore sont relativement proches des évolutions issues des simulations. Elles sont presque confondues pour la nouvelle version.

Cette simulation illustre les apports de notre réécriture. De plus, les écarts entre les valeurs estimées (Cl calc.) et calculées (Cl) par l'ancienne version d'ARCHIMEDE peuvent être plus importants dans certains cas plus complexes. En revanche, *la nouvelle version se montre toujours satisfaisante concernant ces difficultés de modélisation des évolutions volumiques.*

2.5 Correction du flux due aux variations de volume aqueux

L'évolution des proportions des divers minéraux et les réactions d'hydratation/déshydratation entraînent des variations du volume minéral et du volume de la solution. Le volume total de matière contenue initialement dans la maille n'est pas nécessairement conservé.

Comme les solides ne se déplacent pas, il faut alors prendre en compte des termes supplémentaires de flux calibrés sur ces changements de volume.

En pratique, à chaque pas de temps, nous contrôlons le volume de la solution aqueuse :

- S'il n'y a pas, dans la maille, suffisamment de place disponible pour la solution aqueuse (figure (2.6)), nous devons augmenter le flux en sortie et faire sortir plus d'éléments, sous forme d'espèces aqueuses, du système.

$$V^{\text{aq}} > V_{\text{tot}} \Phi$$

- Si, à l'inverse, la solution aqueuse ne peut occuper toute la place disponible, nous pouvons éventuellement augmenter le flux en entrée et faire ainsi entrer plus d'éléments.

$$V^{\text{aq}} < V_{\text{tot}} \Phi$$

2.5. CORRECTION DU FLUX DUE AUX VARIATIONS DE VOLUME AQUEUX

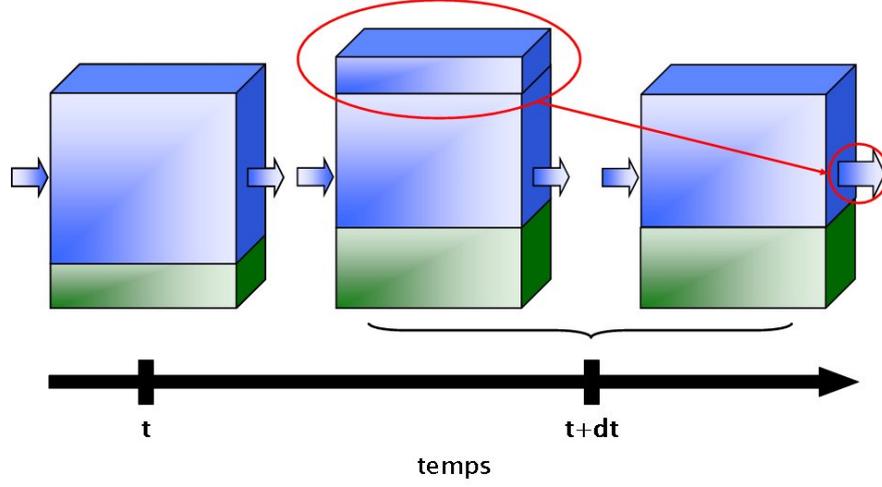


FIG. 2.6: Exemple de correction de volume — Nous sommes dans le cas où, par exemple, un minéral M_1 se transforme en un minéral M_2 de volume molaire différent. A stœchiométries équivalentes et constantes d'équilibre semblables, la phase minérale va au final prendre plus de place dans la maille, sans pour autant que cela change la composition donc le volume de la solution aqueuse. Le flux doit alors obligatoirement être corrigé de façon à ce que l'excédent en volume de solution aqueuse évacue la maille et que le volume total demeure constant.

Notons également que, comme pour le flux classique, la solution injectée dans la maille a la composition de la solution aqueuse initiale, issue du calcul de spéciation initiale $((n_i^{\text{aq}})^{\text{inj}} = (n_i^{\text{aq}})^0, \forall i \in [1, N_f])$, alors que la solution en sortie a, logiquement, la composition courante de la solution aqueuse présente à l'instant considéré $(n_i^{\text{aq}}, \forall i \in [1, N_f])$.

Les équations de conservation des éléments (2.73) présentent alors deux termes supplémentaires d'entrée/sortie d'espèces aqueuses :

$$\frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{n_l^{\text{aq}}}{\Phi} \right) + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \vartheta_m + \sum_{s=1}^{N_{\text{ss0}}} \eta_{l,s} \vartheta_s + n_l^{\text{out}} - n_l^{\text{in}} = 0 \quad (2.76)$$

Ces deux termes se détaillent comme suit :

$$\begin{cases} n_l^{\text{out}} = \left(\frac{V_{\text{tot}} \Phi - V^{\text{aq}}}{V^{\text{aq}}} \right) n_l^{\text{aq}} \\ n_l^{\text{in}} = \left(\frac{V^{\text{aq}} - V_{\text{tot}} \Phi}{(V^{\text{aq}})^{\text{inj}}} \right) (n_l^{\text{aq}})^{\text{inj}} \end{cases} \quad (2.77)$$

avec

$$\begin{cases} V^{\text{aq}} = \frac{M^{\text{aq}}}{\rho^{\text{aq}}} = \sum_{i=1}^{N_f} n_i^{\text{aq}} M_i \\ (V^{\text{aq}})^{\text{inj}} = \frac{(M^{\text{aq}})^{\text{inj}}}{\rho^{\text{aq}}} = \sum_{i=1}^{N_f} (n_i^{\text{aq}})^{\text{inj}} M_i \end{cases} \quad (2.78)$$

et

$$\begin{cases} n_l^{\text{aq}} = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{l,i} n_i^{\text{aq}} \\ (n_l^{\text{aq}})^{\text{inj}} = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{l,i} (n_i^{\text{aq}})^{\text{inj}} \end{cases} \quad (2.79)$$

Remarques : Le volume aqueux disponible est différent du volume aqueux occupé, contrairement au moment où après la spéciation, nous recalibrons le système ($V^{\text{aq}} = V_{\text{tot}} \Phi$, Cf. chap.(2.1)). En cas de corrections, il est également possible de n'autoriser qu'un débit supplémentaire sortant et donc de ne pas faire entrer plus de fluide. La maille accepte alors la présence de « vide ». Nous pouvons enfin choisir simplement de laisser libre le volume total et de le recalculer à chaque instant. Il faut alors déterminer l'influence que cela a sur les fractions volumiques des minéraux et des solutions solides et donc sur la porosité.

2.6 Prise en compte des réactions d'oxydo-réduction

2.6.1 Détermination de la valence opérationnelle

La notion de *valence opérationnelle* d'une espèce chimique, déjà utilisée par Cassou [2000] est en fait la généralisation de la notion de *nombre d'oxydation* (Cf. chap.(1.8.1)) appliquée aux éléments.

Aussi, de manière analogue au nombre d'oxydation d'un élément, la valence opérationnelle (VO) d'une espèce aqueuse se calcule à partir de certaines règles (Plummer et al. [1983]) :

- la VO d'une espèce qui intervient dans une réaction rédox est égale au NO de l'élément la constituant,
- la VO d'une espèce qui n'intervient dans aucune réaction rédox est nulle,
- les VO des espèces H^+ et OH^- sont nulles,
- la VO de l'espèce H_2 vaut -2 , celle de l'espèce O_2 vaut $+4$,
- la VO d'un complexe rédox est égale à la somme des VO des espèces rédox qui s'associent pour le former.

Remarque : La valence opérationnelle associée à l'électron est égale à -1 , soit $vo(e^-) = -1$.

En pratique, ces règles nous servent à déterminer les valences opérationnelles des espèces de base qui interviennent dans les réactions d'oxydo-réduction¹³.

Remarque : Si une espèce de base est un complexe rédox, alors on utilise le procédé suivant, dérivé des règles précédentes. Admettons que l'on considère l'espèce $\text{AO}_\alpha \text{H}_\beta^{\delta+}$ représentant l'élément

¹³Les valence opérationnelles des autres espèces de base sont nulles.

2.6. PRISE EN COMPTE DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

A , la valence opérationnelle de A dans $AO_\alpha H_\beta^{\delta+}$, $vo_{AO_\alpha H_\beta^{\delta+}}(A)$ (qu'on notera par la suite $vo_{AO_\alpha H_\beta^{\delta+}}$), se calcule de la manière suivante :

$$vo_{AO_\alpha H_\beta^{\delta+}}(A) = \delta + 2\alpha - \beta$$

Exemple : Reprenons l'exemple dynamique auquel on ajoute les espèces rédox (Cf. chap.(1.8.2) et chap.(2.2.2)). Nous pouvons donner les valences opérationnelles des espèces de base pour cet exemple (fig.(2.7)) déterminées à l'aide des règles explicitées ci-dessus :

$$\begin{aligned} vo(\text{H}_2\text{O}) &= 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 - 1 \cdot 2 = 0 \\ vo(\text{H}^+) &= 1 \cdot 1 + 2 \cdot 0 - 1 \cdot 1 = 0 \\ vo(\text{CO}_3^{2-}) &= 1 \cdot (-2) + 2 \cdot 3 - 1 \cdot 0 = 4 \\ vo(\text{Fe}^{2+}) &= 1 \cdot 2 + 2 \cdot 0 - 1 \cdot 0 = 2 \\ vo(\text{O}_2) &= 2 \cdot 2 + 2 \cdot 0 - 1 \cdot 0 = 4 \end{aligned}$$

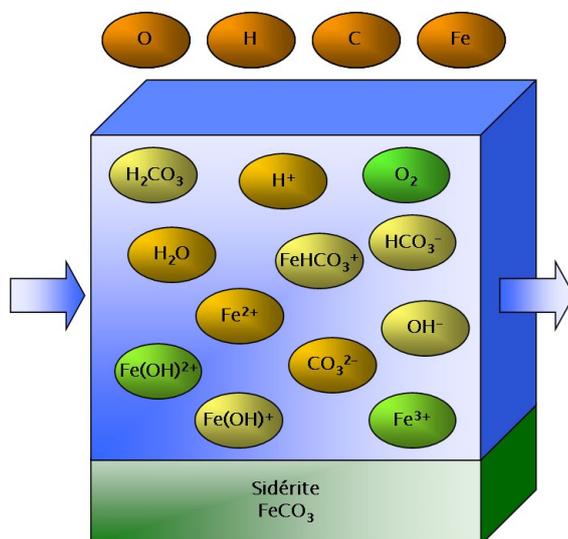


FIG. 2.7: Exemple de système avec 4 éléments, 12 espèces aqueuses et 1 minéral

Pour les autres espèces (espèces aqueuses secondaires, minéraux ou solutions solides), on utilise les décompositions en espèces de base ((1.3), (2.9) et (2.47)) en sommant les valences opérationnelles

munies des

$$\begin{aligned}
 vo(E_j) &= \sum_{i=1}^{N_e} vo_i \nu_{j,i} \\
 up(M_m) &= \sum_{i=1}^{N_e} up_m \nu_{m,i} \\
 up(M_s) &= \sum_{i=1}^{N_e} up_s \mu_{s,i}
 \end{aligned} \tag{2.80}$$

vo_i valence opérationnelle de l'espèce aqueuse E_i ,

up_m ou up_s valence opérationnelle du minéral M_m ou de la solution solide M_s .

Exemple : Nous pouvons maintenant calculer les valences opérationnelles pour les espèces aqueuses secondaires et pour le minéral concernés dans notre exemple.

$$\begin{aligned}
 vo(\text{FeHCO}_3^+) &= vo(\text{H}^+) + vo(\text{Fe}^{2+}) + vo(\text{CO}_3^{2-}) \\
 vo(\text{Fe}(\text{OH})^{2+}) &= \frac{1}{2} \cdot vo(\text{H}_2\text{O}) + vo(\text{Fe}^{2+}) + \frac{1}{4} \cdot vo(\text{O}_2) \\
 up(\text{FeCO}_3) &= vo(\text{Fe}^{2+}) + vo(\text{CO}_3^{2-}) \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

Espèces aqueuses	VO
H ₂ O	0
H ⁺	0
CO ₃ ²⁻	+4
Fe ²⁺	+2
O ₂	+4
OH ⁻	0
HCO ₃ ⁻	+4
H ₂ CO ₃	+4
FeHCO ₃ ⁺	+6
Fe(OH) ⁺	+2
Fe ³⁺	+3
Fe(OH) ²⁺	+3
Minéral	UP
FeCO ₃	+6

TAB. 2.2: Valences opérationnelles pour plusieurs espèces aqueuses, ainsi que pour un minéral.

2.6. PRISE EN COMPTE DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

2.6.2 Conservation de l'état-rédox du système

Pour tenir compte des réactions d'oxydo-réduction dans le système, il est nécessaire, sous l'hypothèse que *l'électron n'existe pas en solution*, de contrôler les quantités d'électrons consommées et produites par chaque réaction demi-pile. Comme les réactions rédox sont écrites en fonction d'une espèce de base rédox, il s'agit donc de *contrôler les variations de la valence opérationnelle*. Pour cela, on introduit une grandeur RS^{aq} appelée l'état rédox de la solution aqueuse (Plummer et al. [1983]).

$$RS^{aq} = \sum_{i=1}^{N_f} v o_i n_i. \quad (2.81)$$

Un état rédox global du système incluant les minéraux et les solutions solides pouvant intervenir dans des échanges d'oxydo-réduction peut également être défini :

$$\begin{aligned} RS &= RS^{aq} + RS^{min} + RS^{sso} \\ &= \sum_{i=1}^{N_f} v o_i n_i + \sum_{m=1}^{N_{min}} u p_m n_m + \sum_{s=1}^{N_{sso}} u p_s n_s. \end{aligned} \quad (2.82)$$

Nous considérons *les réactions entre espèces aqueuses rédox instantanées*, comme les autres réactions homogènes. D'autres ont choisi de conserver l'idée de l'équilibre pour les espèces aqueuses non rédox et de proposer une hypothèse de déséquilibre rédox partiel (McNab & Narasimhan [1994], Bethke [1996], Keating & Bahr [1998]).

Nous allons donc écrire une **loi de conservation de l'état rédox** (Engesgaard & Kipp [1992], Liu & Narasimhan [1989a,b], Cassou [2000]) sous la même forme que les lois de conservation des éléments (2.73) :

$$\frac{\partial RS^{aq}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{RS^{aq}}{\Phi} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} u p_m \vartheta_m + \sum_{s=1}^{N_{sso}} u p_s \vartheta_s = 0 \quad (2.83)$$

Remarques : Comme pour le système de spéciation initiale (1.22), la considération de réactions rédox n'ajoute pas d'équation au système. La loi d'action de masse de l'espèce secondaire choisie pour représenter le rédox (1.18) est ôtée du système et elle est remplacée par l'équation de conservation de l'état rédox (2.73).

De plus, les lois d'action de masse (1.4) des réactions de spéciation des espèces aqueuses secondaires présentent un terme supplémentaire dû à l'espèce de base rédox, comme dans le système de spéciation initiale (1.18). Il en est de même pour la décomposition des minéraux, des solutions solides et de leurs différents pôles donc pour leurs différents produits d'activité ionique qui interviennent dans les lois cinétiques ((2.15), (2.57) et (2.58)).

$$\begin{cases} M_m = \sum_{k=1}^{N_e} v_{m,k} E_k + v_{m,j_{redox}} E_{j_{redox}}, \\ Q_m = \left(\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{v_{m,k}} \right) a_{j_{redox}}^{v_{m,j_{redox}}} \end{cases}, \quad \forall m \in [1, N_{min}]. \quad (2.84)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M_s \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{N_e} \mu_{s,k} E_k + \mu_{s,j_{redox}} E_{j_{redox}}, \\ Q_s = \left(\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\mu_{s,k}} \right) a_{j_{redox}}^{\mu_{s,j_{redox}}} \end{array} \right. , \quad \forall s \in [1, N_{sso}]. \quad (2.85)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{\iota_s} \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{N_e} \omega_{\iota_s,k} E_k + \omega_{\iota_s,j_{redox}} E_{j_{redox}}, \\ Q_{\iota_s} = \left(\prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\omega_{\iota_s,k}} \right) a_{j_{redox}}^{\omega_{\iota_s,j_{redox}}} \end{array} \right. , \quad \forall \iota_s \in [1, N_{p_s}]. \quad (2.86)$$

Le système dynamique prenant en compte les réactions d'oxydo-réduction, comporte donc toujours $N_f + N_{min} + N_{sso}$ équations pour autant d'inconnues et il est résolu de la même manière que le système sans rédox (2.75) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_l^{aq}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{n_l^{aq}}{\Phi} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \vartheta_m + \sum_{s=1}^{N_{sso}} \eta_{l,s} \vartheta_s = 0 \\ \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k \right) + \nu_{j,j_{redox}} \log a_{j_{redox}} - \log a_j - \log K_j = 0, \quad \forall j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{redox}\} \\ \frac{\partial RS^{aq}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{RS^{aq}}{\Phi} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} up_m \vartheta_m + \sum_{s=1}^{N_{sso}} up_s \vartheta_s = 0 \\ \frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \frac{V_m}{V_{tot}} \vartheta_m, \quad \forall m \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \frac{1}{V_{tot}} \vartheta_s, \quad \forall s \in [1, N_{sso}] \end{array} \right. \quad (2.87)$$

Chapitre 3

Résolution numérique des systèmes de spéciation initiale et dynamique

3.1 Discrétisation du système dynamique

Comme le système de spéciation initiale (1.16 ou 1.22), le système dynamique (2.75 ou 2.87) est non-linéaire et la méthode utilisée pour le résoudre sera la même (Newton-Raphson). La différence est le facteur temps, qui conduit à discrétiser le système.

Remarque : Le même changement de variables est effectué afin d'étendre le domaine de définition des variables et de faciliter la résolution du système par l'algorithme de Newton-Raphson :

$$\begin{aligned} n_i \in \mathbb{R}^+ &\longrightarrow \log n_i \in \mathbb{R} \\ \phi_m \in [0, 1] &\longrightarrow \log \phi_m \in \mathbb{R}^- \\ \phi_s \in [0, 1] &\longrightarrow \log \phi_s \in \mathbb{R}^- \end{aligned} .$$

3.1.1 Conditions initiales et conditions aux limites

Le système modélisé par ARCHIMEDE est unidimensionnel (on ne considère qu'une seule dimension dans l'espace). Le *volume élémentaire de référence* (V.E.R.) qui le représente a pour longueur Δx (figure 3.1). Les variables \mathbf{v} du système, qui dépendent du temps et de l'espace, peuvent être notées $\mathbf{v}(x, t)$, avec $x \in [0, \Delta x]$ et $t \in [t^0, t^{fin}]$. Le volume total du V.E.R. (en m^3) est noté V_{tot} .

La spéciation de la solution aqueuse initialement présente dans le V.E.R., calculée lors de la résolution du système de spéciation, est connue. La composition initiale des minéraux et des solutions solides est donnée par l'utilisateur. Les *conditions initiales* du système dynamique sont donc les suivantes :

$$\begin{cases} n_i(\Delta x, t^0) = n_i^{(0)}, & 1 \leq i \leq N_f \\ \phi_m(\Delta x, t^0) = \phi_m^{(0)}, & 1 \leq m \leq N_m \\ \phi_s(\Delta x, t^0) = \phi_s^{(0)}, & 1 \leq s \leq N_s \end{cases} . \quad (3.1)$$

Remarque : En pratique, les paramètres initiaux (textures, cinétiques...) des minéraux et des solutions solides sont renseignés par l'utilisateur pour certains d'entre eux, les autres sont calculés préalablement au calcul dynamique.

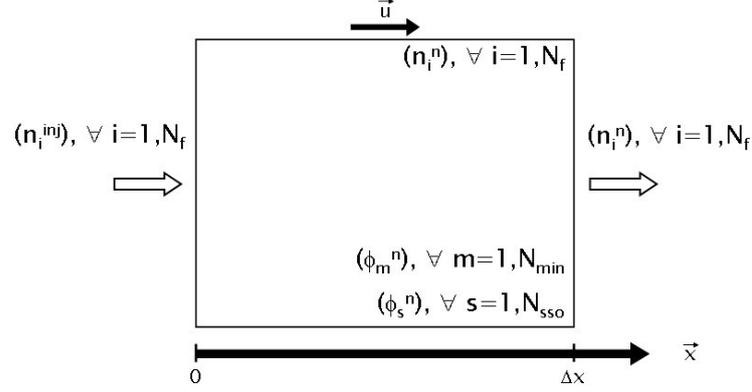


FIG. 3.1: Représentation du V.E.R.

La composition de la solution aqueuse à l'entrée du V.E.R. (en $x = 0$) est déterminée après la résolution du système de spéciation initiale et reste constante :

$$n_i(0, t) = n_i^{\text{inj}}, \quad 1 \leq i \leq N_f.$$

En appliquant les relations (2.37), les *conditions aux limites* s'écrivent alors :

$$n_l^{\text{aq}}(0, t) = n_l^{\text{inj}}, \quad 1 \leq l \leq N_e. \quad (3.2)$$

La vitesse globale de la phase aqueuse dans le milieu poreux (m/an) v est une constante fixée par l'utilisateur.

3.1.2 Discrétisation

Le système dynamique (2.87) est continu, possède une solution analytique en tout point de l'espace $x \in [0, \Delta x]$ et à chaque instant $t \geq 0$. Dans la plupart des cas, cette solution est cependant impossible à déterminer analytiquement à cause de la complexité des équations de ce système.

Le problème continu est alors rendu *discret*, la solution du système est alors cherchée en un nombre fini de points de l'espace et à des temps donnés. Les dérivées partielles, qui interviennent dans les lois de conservation de la masse des minéraux et des éléments, sont des opérateurs continus pour lesquels il faut trouver des expressions approchées, calculées à partir des valeurs discrètes des inconnues.

a) Discrétisation spatiale

Le V.E.R. est unidimensionnel et l'utilisateur connaît les quantités de matière pour la solution aqueuse injectée à l'entrée du V.E.R. (en $x = 0$) et cherche celles à la sortie du V.E.R. (en $x = \Delta x$). ARCHIMEDE utilise en conséquence un schéma de discrétisation décentré amont à 2 points, l'entrée et la sortie du V.E.R.

Les dérivées en espace sont approchées par *différences finies*¹ avec les deux points de discrétisation.

¹La *méthode des différences finies* (Forsythe & Wasow [1960], Cassou [2000]) repose sur une approximation de la formule de Taylor, dans laquelle les termes du second ordre sont négligés.

3.1. DISCRÉTISATION DU SYSTÈME DYNAMIQUE

sation² ($x_0 = 0$) et ($x_1 = \Delta x$) :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x}(\Delta x, t) \simeq \frac{\mathbf{v}(\Delta x, t) - \mathbf{v}(0, t)}{\Delta x},$$

c'est-à-dire, d'après les conditions aux limites (3.2),

$$\nabla \mathbf{v}(t) \simeq \frac{\mathbf{v}(t) - \mathbf{v}^{\text{inj}}}{\Delta x}. \quad (3.3)$$

b) Discrétisation temporelle : schéma implicite

Pour discrétiser dans le temps une équation du type

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = f(\mathbf{v}), \quad \forall t \in [t^0, t^{\text{fin}}], \quad (3.4)$$

où \mathbf{v} est une fonction continue du temps, l'intervalle $[t^0, t^{\text{fin}}]$ est partagé en N_n pas de temps Δt^n , et une valeur approchée de la solution du problème est calculée aux N_n temps t^n définis par :

$$t^n = t^0 + \sum_{i=1}^n \Delta t^i.$$

En notant \mathbf{v}^n la valeur approchée de la variable \mathbf{v} au temps t^n , la *méthode des différences finies* permet d'approcher la dérivée en temps de cette variable et donc de l'équation (3.4) :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}(t^n) \simeq \frac{\mathbf{v}^{n+1} - \mathbf{v}^n}{\Delta t^n} = f(\mathbf{v}^n), \quad 0 \leq n \leq N_n - 1 \quad (3.5)$$

ou

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}(t^n) \simeq \frac{\mathbf{v}^n - \mathbf{v}^{n-1}}{\Delta t^n} = f(\mathbf{v}^n), \quad 1 \leq n \leq N_n. \quad (3.6)$$

Dans le premier cas, il s'agit d'un *schéma explicite* et la variable \mathbf{v}^{n+1} peut être calculée explicitement à partir du vecteur \mathbf{v}^n ($\mathbf{v}^{n+1} = \mathbf{v}^n + \Delta t^n f(\mathbf{v}^n)$).

Dans le second cas, la variable \mathbf{v}^n ne peut plus être calculée directement, il s'agit d'un *schéma implicite*.

De manière générale, le schéma implicite est beaucoup plus stable que le schéma explicite (Ciarlet [1990]), permettant d'imposer des pas de temps plus longs. ARCHIMEDE opte donc pour un schéma implicite de la discrétisation des équations en temps.

²Dans le cas d'un réservoir discrétisé en plusieurs mailles $[x_{i-1}, x_i]$, avec $(x_i - x_{i-1}) = \Delta x_i$, il suffit d'ajouter un indice de maille (i), tel que $\mathbf{v}(x_i)$ soit noté \mathbf{v}_i . La discrétisation spatiale devient alors

$$\nabla \mathbf{v}(x_i) \simeq \frac{\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{i-1}}{\Delta x_i}.$$

En 2D (ou plus), l'écriture des équations discrétisées dépend de la méthode de numérotation des mailles et du schéma choisi (Cf. Exemples de schémas à 5 et 9 points pour un réservoir à 2 dimensions (Cassou [2000])).

c) Système dynamique discrétisé

Finalement, en appliquant les approximations (3.3) et (3.6) aux définitions des vitesses de réaction des minéraux (2.13), des solutions solides et des lois de conservation des éléments (2.73), le système dynamique (2.87) est discrétisé par différences finies de manière implicite en temps :

$$\left\{ \begin{array}{l} (n_l^{\text{aq}})^n - (n_l^{\text{aq}})^{n-1} + u \frac{\Delta t}{\Delta x} \left(\frac{(n_l^{\text{aq}})^n}{\Phi^n} - \frac{(n_l^{\text{aq}})^{\text{inj}}}{\Phi^0} \right) - \Delta t R_l^n = 0 \\ \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k^n \right) + \nu_{j,j_{\text{redox}}} \log a_{j_{\text{redox}}}^n - \log a_j^n - \log K_j = 0, \quad \forall j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{\text{redox}}\} \\ (RS^{\text{aq}})^n - (RS^{\text{aq}})^{n-1} + u \frac{\Delta t}{\Delta x} \left(\frac{(RS^{\text{aq}})^n}{\Phi^n} - \frac{(RS^{\text{aq}})^{\text{inj}}}{\Phi^0} \right) + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} up_m \Delta t \vartheta_m^n + \sum_{s=1}^{N_{\text{ss0}}} up_s \Delta t \vartheta_s^n = 0 \\ \phi_m^n - \phi_m^{n-1} - \frac{\Delta t V_m}{V_{\text{tot}}} \vartheta_m^n = 0, \quad \forall m \in [1, N_{\text{min}}] \\ \mathbf{v}_s^{n-1} \phi_s^n - \mathbf{v}_s^n \phi_s^{n-1} - \frac{\Delta t \mathbf{v}_s^n \mathbf{v}_s^{n-1}}{V_{\text{tot}}} \vartheta_s^n = 0, \quad \forall s \in [1, N_{\text{ss0}}] \end{array} \right. \quad (3.7)$$

avec R_l^n le taux de production de l'élément par les réactions hétérogènes, au temps t^n :

$$R_l^n = - \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \vartheta_m^n - \sum_{s=1}^{N_{\text{ss0}}} \eta_{l,s}^n \vartheta_s^n. \quad (3.8)$$

Remarque : Etant donné que le volume molaire d'une solution solide dépend de sa composition via l'équation (2.55), celui-ci est variable au cours du temps. Par souci de simplification, il est supposé constant au cours du pas de temps (*Cf.* page 48), et est actualisé à chaque nouveau pas de temps. Il est donc calculé de manière explicite au début de chaque pas de temps en fonction des fractions molaires de la solution solide homogène, déterminées à la fin du pas de temps précédent :

$$\mathbf{v}_s^n = \sum_{\iota_s=1}^{N_{p_s}} \widehat{X}_{\iota_s}^{n-1} \mathbf{v}_{\iota_s}.$$

La composition de la solution solide susceptible de se dissoudre de façon congruente au cours d'un pas de temps est identique à celle de la solution solide homogénéisée à la fin du pas de temps précédent, puisque la phase minérale se dissout avec une composition fixe : $\overline{X}_{\iota_s}^n = \widehat{X}_{\iota_s}^{n-1}$. Il faut toutefois noter que cette composition « fixe » dépend du temps. En effet, si la solution solide est totalement sursaturée, une autre composition ($\widehat{X}_{\iota_s}^h$) de la solution solide précipite simultanément, et ces deux compositions sont homogénéisées à la fin du pas de temps en une seule et nouvelle solution solide ($\widehat{X}_{\iota_s}^n$). La composition de la solution solide susceptible de se dissoudre au temps t^{n+1} sera donc différente de celle au temps t^n .

3.2. MÉTHODE DE RÉOLUTION NUMÉRIQUE

3.2 Méthode de résolution numérique

Les système de spéciation initiale (1.22) et dynamique (2.87) sont des systèmes non linéaires, solutionnés de la façon décrite dans cette section.

La résolution des systèmes de n équations non linéaires à n inconnues requiert leur linéarisation par une méthode numérique itérative qui recherche une solution approchée par approximations successives.

La *méthode de Newton-Raphson*, la plus couramment utilisée dans les modèles géochimiques (Crerar [1975], Westall et al. [1976], Steefel & Lasaga [1994], Bildstein [1998], Van der Lee [1998]), est la généralisation de la *méthode de Newton* (Strang [1986], Ciarlet [1990]) lorsque $n > 1$.

3.2.1 Méthode de Newton

Soit une fonction non linéaire $f : \Omega \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$. Le graphe qui représente f est une courbe. Trouver le point x^* tel que

$$f(x^*) = 0 \quad (3.9)$$

revient à rechercher le point d'intersection x^* de cette courbe avec l'axe horizontal (figure 3.2).

On résout l'équation (3.9) en décomposant le problème : on se fixe une valeur initiale $x^0 \in \Omega$ puis on se rapproche pas à pas de la solution x^* .

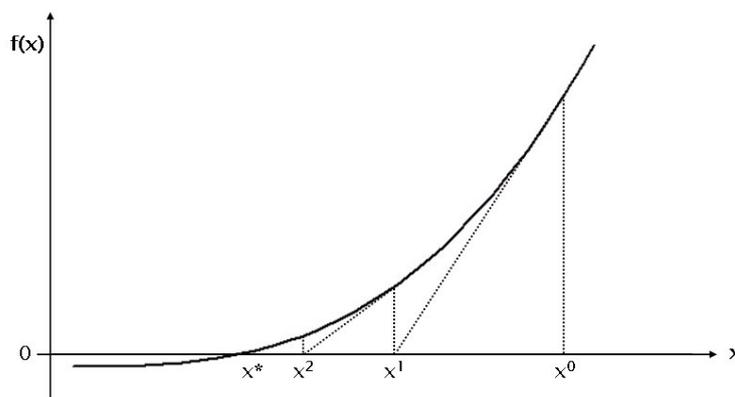


FIG. 3.2: La méthode de Newton

Soit $x^k \in \Omega$ la solution approchée à l'itération k . Si l'application f est dérivable dans Ω , on peut faire l'approximation suivante :

$$f(x^{k+1}) \simeq f(x^k) + f'(x^k)(x^{k+1} - x^k).$$

L'objectif étant d'obtenir $f(x^{k+1}) = 0$:

$$f(x^k) + f'(x^k)(x^{k+1} - x^k) = 0. \quad (3.10)$$

Cette équation est linéaire en x^{k+1} , la suite $(x^k)_{k \geq 0}$ est donc définie par

$$x^{k+1} = x^k - f'(x^k)^{-1} f(x^k).$$

La représentation de l'équation (3.10) est une droite tangente en x^k à la courbe qui représente f . L'interprétation géométrique de la méthode de Newton est donc la recherche itérative du point d'intersection x^{k+1} de l'axe horizontal avec la tangente au point x^k (figure 3.2).

Ce point x^{k+1} n'est évidemment pas le même que le point d'intersection x^* de la courbe avec l'axe horizontal, à moins que la fonction f ne soit linéaire et dans ce cas la méthode converge en une seule itération.

3.2.2 Méthode de Newton-Raphson

Soit n applications $f_i : \Omega \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}, 1 \leq i \leq n$. La méthode de Newton-Raphson s'applique à la résolution du système d'équations non linéaires :

$$\begin{cases} f_1(x_1, \dots, x_n) = 0, \\ \vdots \\ f_n(x_1, \dots, x_n) = 0, \end{cases} \quad (3.11)$$

ou encore, si $\vec{f} : \Omega \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$,

$$\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0},$$

avec $\vec{f} = (f_1, \dots, f_n)^t$ et $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n)$.

L'algorithme de Newton-Raphson consiste alors à approcher les zéros \vec{x}^* de la fonction \vec{f} , en construisant³ une suite (\vec{x}^k) qui converge vers \vec{x}^* , de la manière suivante :

- 1 - on choisit un nombre extrêmement petit ϵ , qui limite l'écart entre la solution approchée et la solution réelle \vec{x}^* ;
- 2 - on choisit arbitrairement un point de départ \vec{x}^0 ;
- 3 - pour chaque itération ($k \geq 0$) :
 - [a] on calcule le résidu, c'est-à-dire la norme de \vec{f} en \vec{x}^k , $\|\vec{f}(\vec{x}^k)\|$;
 - [b] on contrôle les critères de convergence :

$$\|\vec{f}(\vec{x}^k)\| \leq \epsilon \quad \text{et} \quad \|\vec{x}^k - \vec{x}^{k-1}\| \leq \epsilon ;$$

- [c] si la convergence est vérifiée, alors \vec{x}^k est la solution approchée du système non linéaire $\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0}$;
- [d] si la convergence n'est pas vérifiée,
 - (i) on calcule la *matrice jacobienne*⁴ $\overline{\overline{J_f}}$ lorsque $\vec{x} = \vec{x}^k$,

³La représentation géométrique de la méthode de Newton est plus difficile lorsque $n > 1$. On se trouve alors avec n surfaces $f_i(\vec{x})$ ayant chacune un plan tangent en \vec{x}^k . L'intersection de ces surfaces est une courbe qui coupe le plan horizontal en \vec{x}^* . L'intersection des plans tangents forme une ligne qui coupe le plan horizontal en \vec{x}^{k+1} .

⁴Soit \vec{f} un vecteur de n fonctions (f_1, \dots, f_n) à n inconnues (x_1, \dots, x_n) . La matrice jacobienne de \vec{f} , $\overline{\overline{J_f}}$, est une matrice carrée de dimension n , composée des dérivées premières des n fonctions f_i par rapport aux n variables x_j :

$$\overline{\overline{J_f}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}.$$

3.2. MÉTHODE DE RÉOLUTION NUMÉRIQUE

(ii) on cherche la solution $\delta\vec{x}^k$ du système linéaire⁵

$$\vec{f}(\vec{x}^k) + \overline{J_f}(\vec{x}^k) \cdot \delta\vec{x}^k = \vec{0}, \quad (3.12)$$

(iii) on calcule la valeur du nouveau vecteur \vec{x} à l'itération suivante :

$$\vec{x}^{k+1} = \vec{x}^k + \delta\vec{x}^k$$

et on recommence (retour en 3a) après avoir incrémenté k .

Le premier critère de convergence, $\|\vec{f}(\vec{x}^k)\| \leq \epsilon$, mesure l'erreur faite à l'itération k par rapport à la solution réelle x^* , pour laquelle le résidu est strictement nul. Le second, $\|\delta\vec{x}^k\| \leq \epsilon$, assure que la convergence est réalisée pour des valeurs stables des variables. Il se révèle beaucoup plus précis que le premier lorsqu'une fonction $f_i(\vec{x}^k)$ est très proche de 0 sur un grand intervalle.

La résolution du système linéaire (3.12) requiert le calcul de la matrice jacobienne J_f . Les expressions des dérivées des équations des système de spéciation initiale (1.22) et dynamique (2.87) par rapport aux inconnues sont données en annexe (Cf. pages 219-223).

Il faut remarquer que le changement de variables $y = \log x$ même s'il complique un peu l'expression des jacobiniennes, simplifie en revanche les expressions des lois d'action de masse des espèces aqueuses secondaires et de tous les produits d'activité ionique.

Notons enfin que ce changement de variables $y = \log x$ modifie également la dernière étape de l'algorithme de Newton-Raphson :

$$y^{k+1} = y^k + \delta y^k,$$

est remplacée par l'instruction suivante :

$$x^{k+1} = x^k \cdot 10^{\delta \log x^k}.$$

3.2.3 Convergence

Normalement, la méthode de Newton converge rapidement. Si le point de départ x^0 est suffisamment proche⁶ de la solution x^* et si la matrice jacobienne est inversible dans le domaine compris entre x^k et x^* , la méthode de Newton permet une convergence *quadratique*, i.e. l'erreur $(x^{k+1} - x^*)$ est proportionnelle au carré de $(x^k - x^*)$. Elle converge également de manière certaine lorsque la matrice jacobienne J est partout définie positive.

⁵Le système linéaire (3.12) peut être résolu par des méthodes directes, comme celle de Gauss, ou par des méthodes itératives, comme celles de *splitting* ou de *descente* (Lascaux & Theodor [1986, 1987], Choueiri [1993]). Dans ARCHIMEDE, la méthode du pivot de Gauss a pu être utilisée, du fait de la taille réduite du système ($n < 20$ la plupart du temps).

⁶La principale difficulté dans la résolution des systèmes d'équations non linéaires réside essentiellement dans le choix d'un « bon » vecteur initial \vec{x}^0 , qui doit être suffisamment voisin d'un zéro \vec{x}^* pour que la méthode de Newton converge. Dans ARCHIMEDE, le calcul de spéciation initiale (1.16) est résolu par l'algorithme de « Lines Searches and Backtracking » (Press et al. [1999], Cassou [2000]), qui optimise la méthode de Newton-Raphson en lui assurant, dans la plupart des cas, une convergence globale, quel que soit le point de départ \vec{x}^0 choisi.

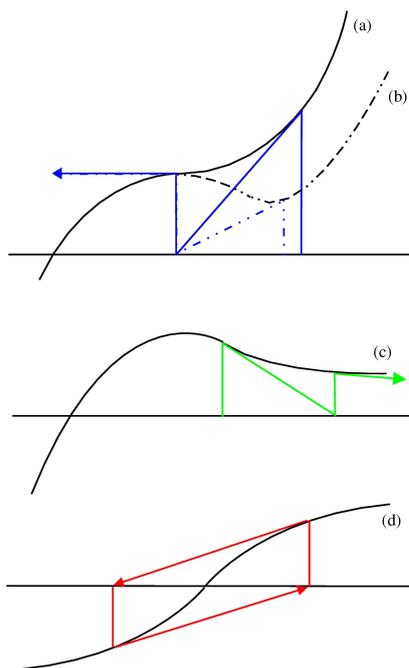


FIG. 3.3: Cas particuliers de divergence de la méthode de Newton (Cassou [2000], Nourtier [2003])

Cependant, lorsque ces conditions ne sont pas vérifiées, il existe plusieurs situations dans lesquelles elle diverge, et notamment (figure (3.3)) lorsqu'au cours d'une itération :

- le point x^k correspond à un point d'inflexion tel que la tangente soit parallèle à l'axe horizontal (a), ou à un extremum local (b),
- la tangente à la courbe au point x^k « part dans la mauvaise direction » (c),
- le point x^k conduit, en un certain nombre d'itérations, à revenir à ce même point et donc à entrer dans un cycle divergent (d).

Remarque : Dans toutes ces situations, la dérivée de la fonction f change de signe ou s'annule.

En ce qui nous concerne, la résolution d'un premier système de spéciation initiale permet de bien définir l'équilibre de départ pour notre deuxième système dynamique. Les cinétiques sont alors relativement lentes, ce qui implique que les variables varient peu. Nos différents points de départ sont toujours bien choisis, aussi nous ne risquons pas de nous retrouver dans ce genre de configurations.

Pour la résolution de la spéciation initiale qui peut éventuellement rencontrer ces problèmes, Cassou (Cassou [2000]) a choisi de faire appel à une méthode globalement convergente⁷, l'algorithme de « Line Searches and Backtracking » (L.S.B. Press et al. [1999]), version optimisée de la méthode de Newton-Raphson qui assure, à chaque itération, la progression vers la solution.

⁷Une méthode qui converge pour la plupart des points de départ choisis, ce qui n'est pas le cas de la méthode de Newton-Raphson.

Deuxième partie

**Apparition des phases secondaires,
prise en compte des précurseurs et
limites du modèle de croissance**

Dans l'évolution diagénétique, les principaux mécanismes responsables des modifications des propriétés pétrophysiques des réservoirs sont les réactions de précipitation et de dissolution des divers minéraux constitutifs de la roche considérée. A partir d'un état initial bien déterminé, une roche composée d'un certain nombre de minéraux peut, à la suite de plusieurs réactions chimiques avec le fluide qui la traverse, changer radicalement de caractéristiques.

Les transformations peuvent concerner non seulement les minéraux présents en quantité non négligeable dans le système choisi initialement, dits minéraux *primaires*, mais également les minéraux *secondaires*, absents du système initial.

Il faut donc envisager la formation de minéraux nouveaux, ce qui soulève immédiatement deux difficultés :

- l'une qualitative, qui consiste à se poser la question suivante, *comment choisir les phases pertinentes dans une liste de minéraux quasiment infinie ?*
- l'autre quantitative, qui revient à se demander, *comment formaliser les premiers stades de la croissance pour ces phases secondaires ?*

A la première difficulté, on ne peut guère opposer que le travail du géologue ou celui de l'expérimentateur. Pour la seconde, il faut d'abord comprendre comment se comportent numériquement les modèles lorsque l'on tente d'appliquer la loi de croissance habituelle à des petites quantités de solide au lieu de l'appliquer à un solide abondant.

Nous allons d'abord nous intéresser aux conditions d'apparition des phases secondaires dans les systèmes naturels, en détaillant la composition des fluides et des minéraux mis en jeu.

Ensuite, nous verrons le comportement dynamique du modèle dans des exemples où des minéraux nouveaux apparaissent. Nous constaterons les limites de la représentation de la croissance minérale, qui n'est adaptée que dans le cas de phases primaires. Nous chercherons alors des solutions concrètes et adaptées pour pouvoir tenir compte de manière satisfaisante de la précipitation de minéraux secondaires.

Chapitre 4

Formation des phases secondaires dans les systèmes naturels

4.1 Importance de la composition chimique des fluides de bassin - Méthode de reconstruction

La simple observation d'une roche, comme par exemple les grès du Ravenscar Group (Maréchal [2000]), permet de constater que, dans des assemblages complexes, de petites portions volumiques d'un minéral jusqu'alors absent peuvent apparaître au détriment d'un autre minéral pourtant présent initialement et en quantité.

Dans ces grès, dont la composante principale est le quartz (50 à 70 % du volume minéral), nous voyons dans certains pores en général très propres des surcroissances de quartz (figure (4.1)). Dans d'autres pores, la présence d'argile secondaire (kaolinite) semble limiter et même empêcher la formation du quartz (figure (4.2)). La présence de kaolinite dans ces grès très perméables souligne d'ailleurs l'importance du flux d'eau qui autorise le transport de l'élément Al à l'échelle de quelques pores. Par déduction, Maréchal (Maréchal [2000]) propose une séquence de circulation d'eau météorique acide occasionnant d'abord la dissolution de feldspath, puis une variation du pH de cette eau qui a entraîné une baisse de la solubilité de l'aluminium et donc le dépôt de kaolinite. Pour ces mêmes grès du Ravenscar, il y a également eu formation de sidérite, avec précipitation initiale sous forme de sphérulites. Une vraisemblable modification de la composition aqueuse a ensuite amené la solution à être moins sursaturée vis-à-vis de la sidérite et a permis la précipitation de cette dernière (Kantorowicz [1990]).

Ces constatations parmi d'autres renforcent l'importance à accorder au fluide présent dans le système, autant pour ses caractéristiques chimiques que pour ses propriétés hydrodynamiques (les deux aspects étant liés). Il est bien évidemment primordial de définir la composition chimique de l'eau ainsi que son flux à travers le milieu poreux dont on souhaite modéliser l'évolution. D'un point de vue numérique, nous pouvons aussi multiplier les simulations en faisant varier les compositions d'eau ou les flux pour essayer de représenter le plus fidèlement possible un épisode diagénétique passé.

Exemple : Maréchal (Maréchal [2000]) a procédé à des simulations sur les grès du Ravenscar Group avec différentes eaux. Pour les simulations où l'eau est d'origine météorique, il constate la formation d'albite et de kaolinite, à partir du plagioclase et d'un apport de silice obtenu par dissolution du quartz. Pour des simulations effectuées avec des eaux de composition proche de celle de l'eau de mer, il n'a obtenu que l'albitisation, sans production de kaolinite.

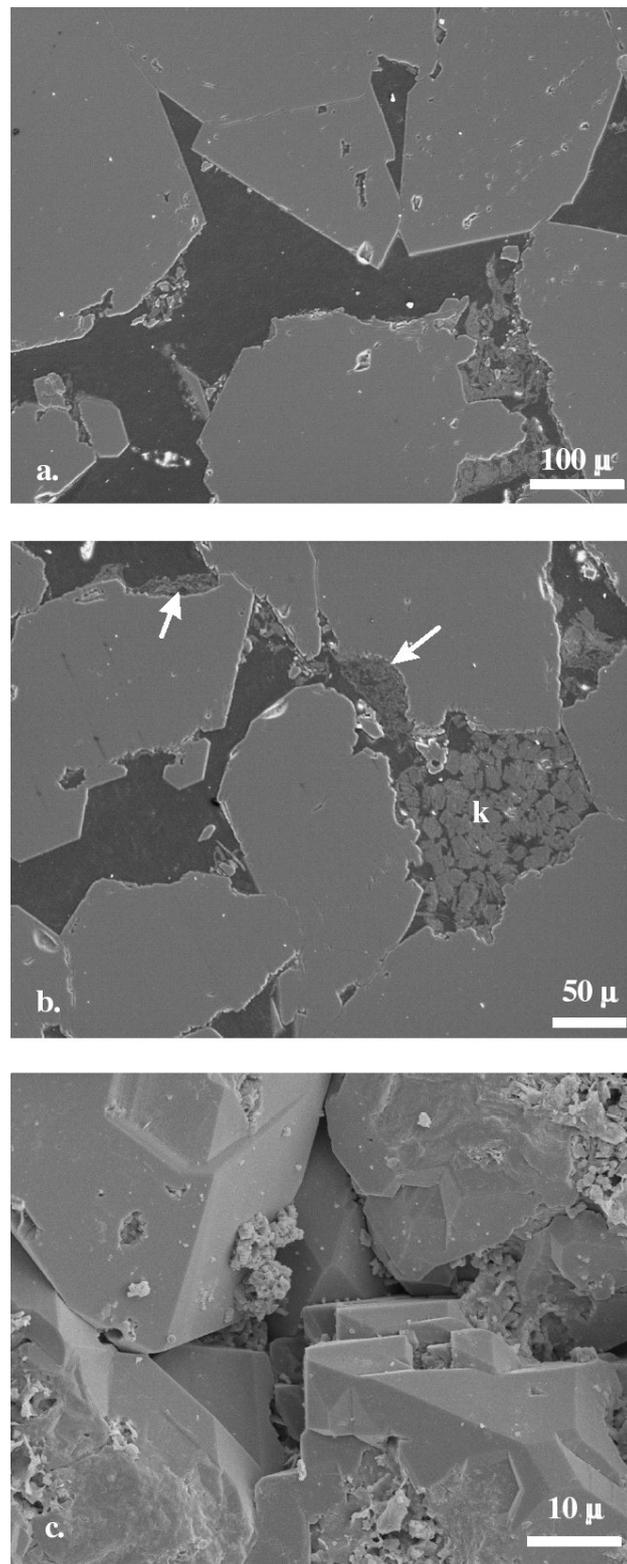


FIG. 4.1: Observation MEB de surcroissances de quartz (faces planes et nettes) dans des grès (Maréchal [2000]). — a) Les surcroissances sont bien développées dans les pores propres. — b) La présence de kaolinite (k) ou d'argiles (indiquées par les flèches) semble inhiber ces surcroissances. — c) Vue plus détaillée de ces surcroissances dans un pore propre.

4.1. IMPORTANCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES FLUIDES DE BASSIN - MÉTHODE DE RECONSTRUCTION

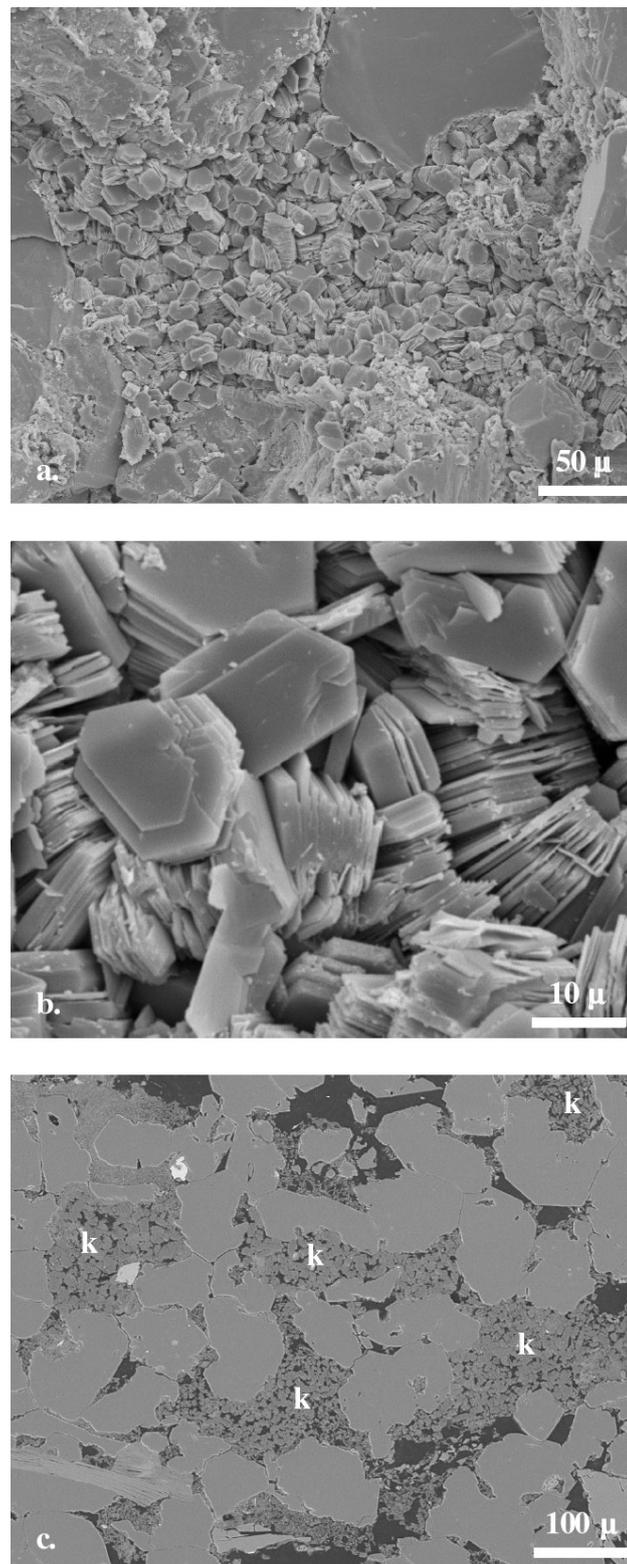


FIG. 4.2: Observation MEB de kaolinite secondaire dans les grès du Ravenscar Group (Maréchal [2000]). — a) Pore complètement occlus par la présence d'un agrégat de kaolinite. — b) Détail d'un agrégat de kaolinite. — c) Distribution des agrégats de kaolinite (k) en *pore-filling* au sein du grès.

CHAPITRE 4. FORMATION NATURELLE DES PHASES SECONDAIRES

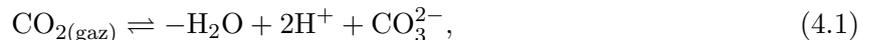
Il est également possible d'imaginer une succession d'épisodes diagénétiques très différents où la composition de l'eau peut changer. Un premier épisode, où l'eau qui circule est d'origine météorique, engendre certaines transformations et est suivi d'un autre épisode consécutif à l'enfouissement du système, où l'eau ressemble plus à de l'eau de mer, et les transformations ne sont alors plus du tout les mêmes.

La reconstitution des paléo-fluides ayant présidé à des étapes diagénétiques anciennes peut être difficile, ou même parfois impossible d'une manière complète. Les eaux actuelles, dans des configurations géologiques équivalentes, la reconstitution des grandes étapes de la compaction et des circulations de fluides (par modélisation de bassin), ou encore la prise en compte d'indicateurs partiels comme les inclusions fluides (paléo-salinités), constituent des aides pour une telle reconstruction. Toutefois, les eaux actuelles sont souvent incomplètement renseignées. Il faut donc formuler certaines hypothèses additionnelles. Les paramètres les plus influents, qui participent aux équilibres eau/roche, sont le pH et les concentrations en cations impliqués dans les transformations envisagées (*ex* : *Si et Al dans le cas des grès*). Les concentrations des autres éléments, qui doivent également être déterminées, peuvent être déduites de considérations pétrophysiques ou des tendances régionales en salinité.

Bazin, Brosse et Sommer (Bazin et al. [1997a,b]) proposent une méthode de reconstruction des eaux anciennes, avec l'exemple des réservoirs gréseux du Brent en Mer du Nord ou celui du bassin de la Mahakan. Leur approche donne accès au pH ainsi qu'aux concentrations en silicium et en aluminium. Les autres concentrations (sodium, magnésium, potassium, chlore...) sont elles tirées d'analyses des eaux de formation actuelles.

En ce qui concerne le pH, les valeurs mesurées en laboratoire sont toujours supérieures à leur valeur *in situ* (Moldovanyi & Walter [1992]), à cause de problèmes d'échantillonnage liés aux variations de température et de pression entre le réservoir et la surface. Pour connaître plus précisément le pH, nous pouvons supposer qu'il est fixé par l'équilibre avec le système carbonaté, soit par une hypothèse sur la fugacité du dioxyde de carbone ($\text{CO}_{2(\text{gaz})}$), soit par l'équilibre avec la calcite ($\text{CaCO}_{3(\text{s})}$) (Bazin et al. [1997a,b]).

Si l'on considère implicitement une hypothèse sur la fugacité du dioxyde de carbone, on se réfère à la réaction :



ou dans le cas de l'équilibre avec la calcite :



il nous faut considérer la loi d'action de masse que cela implique dans un calcul particulier de spéciation initiale (*Cf.* chap.(1)) où l'équation de définition du pH (1.13) est absente, remplacée par une loi d'action de masse. Il faut alors connaître la fugacité de CO_2 ou argumenter la présence de calcite, selon le cas, pour résoudre le système (1.16) modifié et calculer ainsi le pH. La quantité de carbone présente en solution, si elle est connue (par exemple, *via* une mesure de l'alcalinité), peut être aussi utilisée.

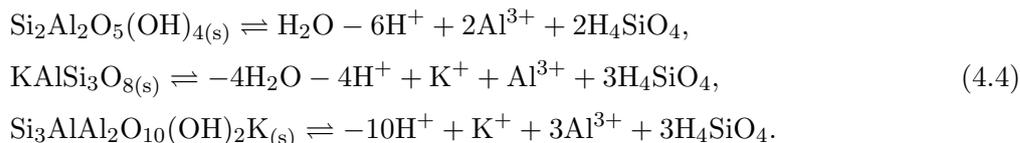
Bazin, Brosse et Sommer (Bazin et al. [1997a,b]) résolvent ce problème via KINDISP en considérant l'équilibre choisi (4.1 ou 4.2), l'alcalinité du système ainsi que les relations d'équilibre thermodynamique reliant les concentrations des espèces carbonées à la concentration de l'espèce de base choisie pour le carbone. Cette méthode donne accès à des valeurs raisonnables du pH comparables aux valeurs mesurées *in situ*.

4.2. ASPECTS NATURALISTES DE LA FORMATION DES PHASES SECONDAIRES

Suivant le même principe, la concentration en silicium peut être déduite de l'équilibre de l'eau par rapport au quartz (Bazin et al. [1997a,b]) :



La concentration en aluminium peut, elle, être déterminée via des équilibres avec de la kaolinite, du feldspath potassique ou de la muscovite (Bazin et al. [1997a,b]) :



Cela revient en fait à remplacer les équations de conservation (1.14) associées aux éléments Si et Al par les lois d'action de masse associées aux équilibres choisis.

Pour le cas du silicium, l'équilibre ne se montre pas satisfaisant compte tenu des observations pétrographiques disponibles. Il est alors possible d'avoir recours à une sursaturation de l'eau par rapport au quartz (Bazin et al. [1997a,b]) en fonction de la température de la zone étudiée.

Pour l'aluminium, les différents équilibres proposés, selon l'alumino-silicate le plus stable dans la partie du réservoir observée, permettent de couvrir un large éventail de concentrations en aluminium.

On peut procéder de même pour tout élément susceptible d'être contraint par la présence d'une phase minérale.

La composition d'une eau ancienne peut donc se calculer moyennant certaines hypothèses sur l'état de saturation de la solution aqueuse vis-à-vis de certains minéraux¹.

Remarque : En système fermé, la composition de l'eau interstitielle a peu d'influence sur l'évolution de la composition minéralogique. Celle-ci est conditionnée principalement par la minéralogie initiale. En système ouvert, par contre, la composition de l'eau (en place ainsi que de l'eau qui circule, si elles sont différentes) joue un rôle très important et doit donc être déterminée avec précision.

Nous venons d'aborder le rôle majeur joué par l'eau (composition, hydrodynamisme) dans ces transformations diagénétiques, nous allons maintenant essayer de cerner le comportement des assemblages minéraux face à la formation de phases secondaires.

4.2 Aspects naturalistes de la formation des phases secondaires

Les sédiments contiennent souvent des minéraux différents de ceux qui pourraient être envisagés par la *thermodynamique des équilibres*. Longtemps, ces minéraux ont été décrits comme « se comportant mal » thermodynamiquement, avant qu'une règle empirique comme l'**Ostwald Step Rule** et des approches *cinétiques* ne viennent justifier ces transformations. Dans la présente section, nous nous baserons sur le travail de Morse et Casey (Morse & Casey [1988]), en reprenant d'abord leurs observations des comportements jugés anormaux pour divers groupes de minéraux. Nous présenterons ensuite l'Ostwald Step Rule et nous l'expliquerons à l'aide de considérations

¹On ne prend généralement en compte que les minéraux les plus stables.

cinétiques. Enfin, nous aborderons les phénomènes de nucléation et de mûrissement, qui sont à la base de la formations des phases secondaires.

4.2.1 Précurseurs (exemples de séquences) et Ostwald Step Rule

Morse et Casey ont rassemblé plusieurs observations relatives à diverses classes majeures de minéraux sédimentaires qui n'obéissent pas à la théorie de l'équilibre thermodynamique (Morse & Casey [1988]).

- Les *carbonates* sédimentaires sont vraisemblablement les minéraux sédimentaires les plus connus qui présentent un comportement différent de celui qu'imposerait l'équilibre thermodynamique. Il est ainsi possible d'observer un sédiment composé à la fois de calcite, d'aragonite, de calcites magnésiennes et d'un peu de protodolomite, alors que cela correspond clairement à une situation de déséquilibre.

La simple observation d'une eau de mer, suffisamment sursaturée vis-à-vis des carbonates pour que leur précipitation puisse avoir lieu, montre que l'aragonite est le premier minéral à apparaître et non la calcite ou la dolomite, plus stables thermodynamiquement.

De même, lorsque l'on cherche à former de la calcite en laboratoire. Pour des températures comprises entre 60 et 90 °C et des concentrations relativement élevées en réactants (qui préviennent pourtant des interférences avec les ions magnésiens), une phase métastable (*i.e.* moins stable thermodynamiquement que la calcite pour cet exemple) comme la vatérite ou l'aragonite apparaît.

En conditions naturelles sédimentaires, la formation de dolomite, le minéral carbonaté le plus stable dans cet environnement, est relativement rare dans les sédiments marins récents. Elle précipite seulement sous une forme cristalline désordonnée et non stœchiométrique, la protodolomite, minéral qui ressemble beaucoup aux dolomites obtenues en laboratoire. Avec le temps et l'enfouissement, accompagné d'augmentations de température et de pression, l'arrangement et la composition du minéral formé au départ rejoignent ceux propres à la dolomite stœchiométrique et bien ordonnée. Sous ces conditions, les vitesses de réaction sont plus rapides et la proto-dolomite peut alors se transformer en une forme plus stable thermodynamiquement. De tels écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique sont liés à la cinétique de précipitation des minéraux les plus stables (Morris [1983]), et au comportement des phases métastables (*ex* : *Comportement des calcites magnésiennes* (Mackenzie et al. [1983]).)

- Comme dans le cas des carbonates, les différentes formes solides de la *silice* sédimentaire ne suivent pas nécessairement, au travers de leur mécanisme de formation, la théorie de l'équilibre thermodynamique (Williams & Crerar [1985], Williams et al. [1985]). L'analyse aux rayons X d'échantillons appropriés permet même de mettre en évidence la séquence diagénétique de formation de ces solides (figure (4.3)). La coexistence des phases, nous le montrerons par la suite, s'explique par la compétition de dissolutions/(re)précipitations des phases métastables, gérée par leurs cinétiques, jusqu'à la phase stable.
- Les *oxydes de fer et de manganèse* sont des constituants souvent associés, et très communs dans les sédiments marins (Murray [1979], Burns & Burns [1979]). Dans le cas des oxydes de fer, la goethite (oxyde de fer aqueux, α -FeOOH) est généralement le premier à se former avant de se transformer progressivement en hématite (α -Fe₂O₃) dans un environnement classique. La goethite peut précipiter directement à partir de la solution, alors que l'hématite nécessite des réarrangements et une réaction de déshydratation autour d'un

4.2. ASPECTS NATURALISTES DE LA FORMATION DES PHASES SECONDAIRES

précurser, la ferrihydrite. Dans les solutions riches en chlore comme l'eau de mer, l'agaganéite (β -FeOOH) est le premier oxyde de fer à apparaître avant de se convertir rapidement en goethite, plus stable. Remarquons aussi que, si la goethite dont les particules sont fines est moins stable que l'hématite, en revanche la goethite dont les particules sont plus grosses est plus stable que l'hématite. Plusieurs paramètres interviennent en effet dans la séquence diagénétique : la chimie du fluide, les cinétiques des réactions et la taille des grains néoformés. Pour ce qui concerne les oxydes de manganèse, les comportements sont assez hétérogènes et les minéraux primaires présents en environnement marin : todorokite, vernadite et birnessite, sont mélangés et ne constituent pas forcément des phases distinctes, même s'ils sont probablement métastables et que leurs formations sont gouvernées par des facteurs cinétiques complexes. Les deux familles d'oxydes ont donc en commun de se former *via* des séquences de minéraux métastables, où la taille des cristaux joue également un rôle important.

- Les *sulfures de fer* subissent une série de réactions entre une phase initiale, FeS amorphe, et la pyrite (FeS₂) ou la marcassite (Berner [1970]). Il est difficile de déceler la présence d'autres minéraux métastables (mackinawite, greigite... (Morse & Cornwell [1987])), sauf peut-être par la couleur même des sédiments, par des analyses ou par des techniques de filtration chimique. Il semble quand même que les minéraux de stabilité croissante sont formés avec le temps. Notons également que la transition entre FeS amorphe et mackinawite est caractérisée par un grossissement des particules.
- Le comportement des *phosphates* est très complexe, que ce soit en milieu naturel ou en laboratoire. Quelques formes d'apatite sont issues de chemins réactionnels très compliqués et de nombreux précurseurs phosphates de calcium ont été observés (figure (4.4) Nancollas et al. [1979]). Plusieurs travaux ont également mis en avant le rôle inhibiteur du magnésium dans la précipitation des phosphates, ralentissant considérablement l'apparition de l'apatite et ne permettant au départ que la formation de phosphate de calcium amorphe ou de phosphate de magnésium.
- La formation de *minéraux argileux* est encore plus complexe que celle des groupes de minéraux qui viennent d'être discutés. Néanmoins, il existe des preuves évidentes de l'existence de précurseurs primitifs pauvrement ordonnés, jusqu'au développement d'argiles cristallines « classiques » telles que la métahalloysite et la gibbsite (Tazaki [1986]). Pour illustrer autrement le fait que certaines argiles ne suivent pas exactement les prédictions thermodynamiques, nous pouvons évoquer la transformation de smectite, phase intermédiaire métastable, en illite durant la diagénèse (Perry & Hower [1970], May et al. [1986]).
Remarque : Nous sortons cependant un peu du cadre « précurseur », car l'illite n'est pas stable non plus aux températures pour lesquelles est formée la smectite.
- Les *zéolites* sont relativement rares dans les sédiments, exceptés ceux riches en verres volcaniques. Le constat est pourtant le même, dans les sédiments jeunes, la zéolite la plus communément rencontrée est la phillipsite, alors que dans les sédiments d'âge géologique plus avancé, il s'agit de la clinoptilolite ou de l'analcite. Cela s'explique par la croissance rapide de la phillipsite, qui lui permet d'apparaître fugacement comme un minéral métastable (Kastner [1979]).
Remarque : La séquence diagénétique de formation des zéolites est également marquée par une augmentation de température et n'est donc pas uniquement conduite par l'évolution, étapes par étapes, vers un état plus stable.

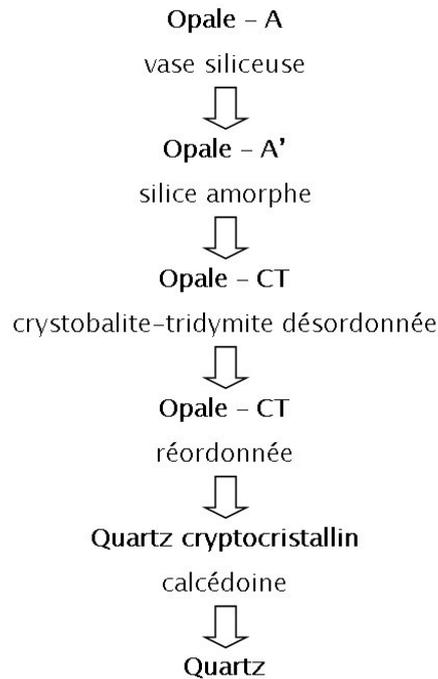


FIG. 4.3: Séquence diagénétique des silicates (Morse & Casey [1988]). — Le solide initialement formé est de l'opale-A ou de l'opale-A'. — Il peut ensuite se transformer en opale-CT (cristobalite et tridymite) pauvrement ordonnée. — Au fur et à mesure de l'avancement de la diagenèse, l'arrangement du solide peut avoir lieu. — A plus long terme, du quartz cryptocristallin (calcédoine) peut se former et même évoluer en quartz microcristallin.

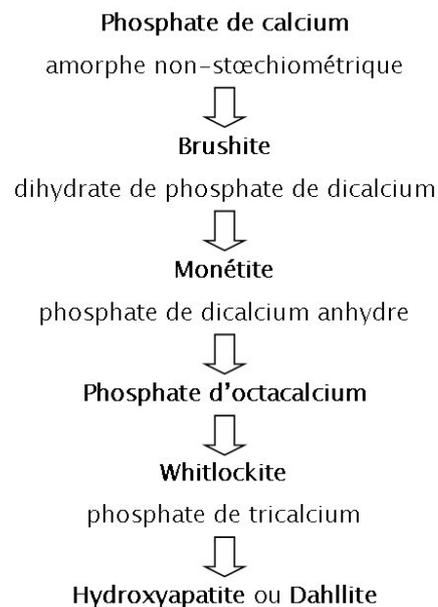


FIG. 4.4: Séquence diagénétique des phosphates (Manheim & Gulbrandsen [1979]).

4.2. ASPECTS NATURALISTES DE LA FORMATION DES PHASES SECONDAIRES

Nous pouvons ainsi mettre en évidence, dans les sédiments, des séquences diagénétiques pour lesquelles les chemins réactionnels impliquent des phases thermodynamiquement non-favorisées. Ces séquences mettent en jeu des phases dont la composition est en déséquilibre, semblables à celles décrites par Ostwald lorsqu'il observait la cristallisation *via* des phases métastables (Ostwald [1897]) et qu'il proposait une règle, aujourd'hui connue comme l'**Ostwald Step Rule** :

Si une réaction peut engendrer différents produits, ce n'est pas l'état le plus stable thermodynamiquement (avec la somme d'énergie libre la moins importante) qui est obtenu en premier, mais l'état, moins stable, le plus proche en terme d'énergie libre de l'état initial.

Pour expliciter ce principe, reprenons l'exemple de Morse et Casey (Morse & Casey [1988]) présentant deux chemins réactionnels parallèles et différents, pour la formation d'un produit D à partir d'un réactant A (figure (4.5)).

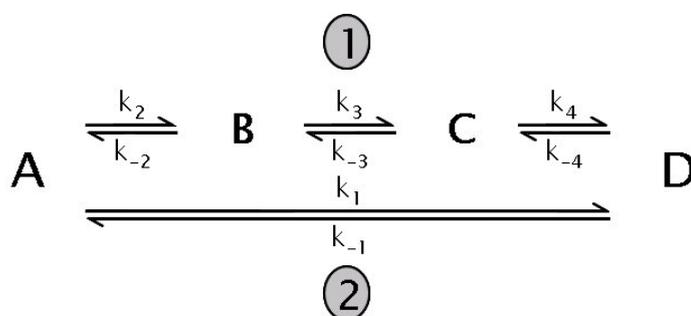


FIG. 4.5: Représentation de deux chemins réactionnels séquentiels (Morse & Casey [1988]). — 1) Formation directe du produit sans intermédiaire. — 2) Formation via deux intermédiaires B et C .

Si nous écrivons les cinétiques (du premier ordre) de formation de chacun des intervenants de ce schéma, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 \frac{dA}{dt} &= k_{-1}D + k_{-2}B - (k_1 + k_2)A \\
 \frac{dB}{dt} &= k_2A + k_{-3}C - (k_{-2} + k_3)B \\
 \frac{dC}{dt} &= k_3B + k_{-4}D - (k_{-3} + k_4)C \\
 \frac{dD}{dt} &= k_1A + k_4C - (k_{-1} + k_{-4})D
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

Imaginons qu'au départ, seul le réactif A est présent, les conditions initiales sont donc : $A(t=0) = 1$, $B(0) = C(0) = D(0) = 0$.

Nous allons montrer que la présence ou non des intermédiaires est conditionnée par les vitesses le long de chaque chemin réactionnel.

Les réactions inverses sont négligées (*i.e.* $k_{-1} = k_{-2} = k_{-3} = k_{-4} = 0$).

Si tout d'abord, nous privilégions cinétiquement la transformation de A en B , au détriment de respectivement la transformation de B en C , la transformation de C en D et enfin la transformation directe de A en D (*i.e.* $k_2 = 0,9 > k_3 = 0,09 > k_4 = 0,009 > k_1 = 0,0009$), A réagit vite

pour donner B , qui réagit moins vite pour former C , et le produit stable D se forme, dès lors, très doucement. Il existe alors un laps de temps relativement long durant lequel les intermédiaires constituent les produits majeurs (figure (4.6), à gauche).

Si maintenant, nous favorisons la transformation directe de A en D , puis respectivement la transformation de A en B , de B en C et enfin celle de C en D (*i.e.* $k_1 = 0,942 > k_2 = 0,047 > k_3 = 0,009 > k_4 = 0,0009$), le produit stable D se forme rapidement à partir de A , et les intermédiaires B et C , moins favorisés, ne sont alors présents qu'en proportions mineures (figure (4.6), à droite).

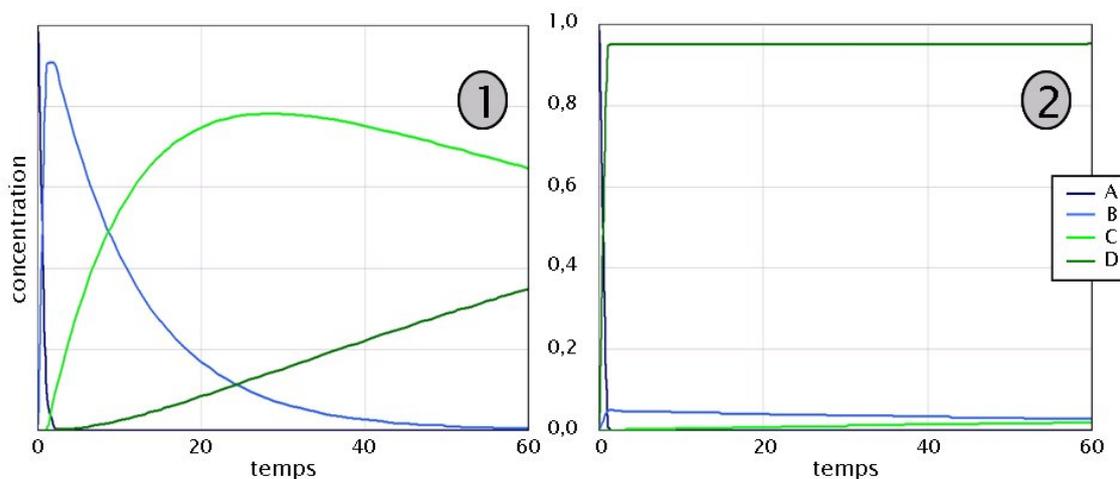


FIG. 4.6: Représentation des concentrations de tous les réactifs en fonction du temps pour les deux exemples de chemins réactionnels choisis (Morse & Casey [1988]).

Le premier exemple illustre à la fois un comportement conforme à l'Ostwald Step Rule et l'importance des cinétiques dans les séquences de réaction, notamment des constantes de vitesse relative des étapes, pour définir les produits formés majoritairement ainsi que la vitesse de réaction de l'ensemble.

Remarque : Selon le *second principe de la thermodynamique*, chaque processus irréversible produit de l'entropie. Il a également été démontré que certains systèmes en déséquilibre ont tendance à évoluer jusqu'à un minimum en vitesse de production d'entropie. Le minimum correspond à un état stationnaire stable, soit, un équilibre dans le cas de systèmes fermés ou un déséquilibre maintenu dans le cas des systèmes ouverts (Prigogine [1967]).

Un autre point important pour l'Ostwald Step Rule réside dans l'aspect structurel de la chimie d'apparition des phases secondaires. En effet, les produits de réaction métastables avec des structures simples se forment plus rapidement que ceux dotés de structures complexes, bien qu'ils soient thermodynamiquement plus stables. Dans la plupart des séquences que nous avons vues, un premier intermédiaire simple se forme rapidement ; à partir de celui-ci, un suivant, un peu plus évolué structurellement, va pouvoir apparaître ; et ainsi de suite jusqu'au produit final, plus complexe et plus stable.

Il est également possible qu'une phase métastable termine une séquence de réactions. Ces phases, qui se forment vite, peuvent avoir une réactivité très faible et stopper la progression globale avant

4.2. ASPECTS NATURALISTES DE LA FORMATION DES PHASES SECONDAIRES

que la phase la plus stable soit atteinte. Des facteurs tels que la température, la pression et la composition chimique des solutions aqueuses conduisent à de tels comportements. Cela permet d'expliquer certains états de systèmes naturels sursaturés par rapport à des phases stables qui ne précipitent pourtant pas.

4.2.2 Rôle de la germination

La nucléation, comme formation des premières particules de minéral, joue bien évidemment un rôle capital dans la détermination de la nature et de la morphologie des phases secondaires, comme nous le verrons en détail dans le chapitre suivant (*Cf.* chap.(5)). Les cinétiques de nucléation sont à ce titre probablement aussi importantes pour l'Ostwald Step Rule que les cinétiques de croissance cristalline. Il faut donc s'intéresser aux facteurs responsables de la germination des phases métastables.

Si l'on considère l'énergie libre de surface associée aux germes néoformés, on constate qu'elle contribue de manière substantielle à l'énergie libre totale de la réaction. Les germes de la phase métastable peuvent, en ce sens, être les germes les plus stables thermodynamiquement et par conséquent leur formation et la croissance de la phase métastable dans son ensemble sont favorisées. Même une faible différence entre les énergies libres de surface permet de contrôler quelle phase va germer (*ex.* : *Compétition entre aragonite et calcite* (Morse & Casey [1988])), d'où le rôle majeur joué par la chimie de surface.

La nucléation dans les sédiments est toujours hétérogène, elle nécessite un site pour avoir lieu. Ce site peut être une phase relativement proche (précurseur), usuellement amorphe et de structure cristalline désordonnée (fig.(4.3)), mais il peut aussi avoir une composition chimique distincte de celle de la phase stable (Nielsen & Söhnel [1971]).

Il est communément admis que si la sursaturation de la solution augmente du fait de sa composition chimique changeante, alors la vitesse de nucléation et donc le nombre de germes produits augmentent euxaussi. Toutefois, bon nombre d'observations du phénomène de germination ont rapporté qu'à de hautes sursaturations, les germes formés sont extrêmement petits. Le solide obtenu présente alors une texture différente.

Aussi, même si la nucléation contrôle indubitablement l'apparition des minéraux secondaires dans les sédiments, elle conditionne à la fois la nature des phases intermédiaires d'un point de vue thermodynamique, mais également leur texture d'un point de vue cinétique.

A ce stade, nous pouvons insister sur les deux points importants, mis en avant dans ce chapitre :

- les systèmes naturels sont capables de rester durablement dans un état de non-équilibre thermodynamique,
- l'apparition d'une phase secondaire conduit fréquemment, au moins temporairement, à une telle situation.

Les aspects primordiaux dans la formation des phases secondaires étant cernés, nous allons maintenant tester le modèle de croissance présent dans ARCHIMEDE afin de percevoir ses limites dans ce cas particulier. Nous chercherons ensuite un moyen d'améliorer le modèle, pour que l'apparition de nouveaux minéraux soit gérée de manière satisfaisante.

Chapitre 5

Représentation dynamique de l'apparition d'une phase secondaire

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler la vocation des codes couplés chimie-transport et résumer leur mode de fonctionnement, les hypothèses qu'ils incorporent ainsi que les limites qui en résultent. Le nombre de variables et de paramètres intervenant dans ces modèles est assez important, de même que la diversité des fluides et des assemblages minéraux qui peuvent y interagir. Dans le cas des systèmes isothermes, il est possible d'évaluer la robustesse des prédictions qui sont faites et leur sensibilité vis-à-vis de certains paramètres. Cette sensibilité devient extrême lorsque l'on tente justement de représenter l'apparition d'une phase secondaire et de prédire son impact sur la chimie du fluide.

Nous traiterons ensuite un exemple au travers de plusieurs simulations réalisées avec le programme ARCHIMEDE. Ces illustrations permettront de mettre en lumière les défauts du modèle de croissance quand il est appliqué aux phases secondaires, et nous orienteront vers une solution à envisager pour remédier à ce problème.

5.1 Cadre conceptuel, fonctionnement des modèles de transport-réactif

De manière générale, un logiciel de transport réactif couple un simulateur de réservoir, dont la fonction est de calculer les écoulements en milieu poreux, avec un module de géochimie décrivant les interactions entre l'eau et les minéraux. Que le transport soit mono- ou multiphasique, le simulateur de réservoir délivre un flux d'eau et le module géochimique calcule la perturbation apportée à la composition chimique de cette eau par les réactions avec les minéraux. De manière plus indirecte, il peut aussi rendre compte de la perturbation du flux d'eau due aux variations de volume induites par les réactions chimiques (*Cf.* chap.(2.5)). Le calcul géochimique peut être effectué sur l'ensemble des mailles entre lesquelles le fluide circule (cas général d'un réservoir 1D, 2D ou 3D), mais il peut aussi être appliqué à une seule maille (0D) balayée par un flux de fluide. L'utilisateur doit informer la géométrie du problème (maillage), le contenu initial (fluides et minéraux), les conditions aux limites (flux ou pressions aux bords, température et composition du ou des fluides injectés). Le code calcule alors la composition des fluides et les fractions volumiques des minéraux à différentes époques sur l'ensemble du domaine envisagé.

Le calcul géochimique (*Cf.* chap.(2)) résout simultanément un jeu de lois d'action de masse (1.4),

5.1. CADRE CONCEPTUEL DES MODÈLES DE TRANSPORT RÉACTIF

qui expriment les équilibres entre les solutés sur lesquels nous ne reviendrons pas, et des *équations de conservation*, une par élément présent, qui peuvent se présenter sous la forme simplifiée :

$$\frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} (n_l^{\text{aq}}) + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \frac{V_{\text{tot}}}{V_m} \frac{\partial \phi_m}{\partial t} = 0. \quad (5.1)$$

Cette expression est écrite en nombre de moles dans le volume V_{tot} . Le premier terme représente l'accumulation de l'élément e_l dans le fluide (n_l^{aq} est le nombre de moles de l'élément dans la phase aqueuse, dans le volume considéré), le second la divergence du flux de l'élément (v est la vitesse globale du fluide, reliée *via* la porosité Φ à la vitesse de Darcy) et le troisième et dernier la vitesse à laquelle l'élément est produit par dissolution ou consommé par cristallisation des solides (ϕ_m est la fraction volumique du minéral M_m , V_m son volume molaire et $\beta_{l,m}$ le coefficient de la décomposition du minéral en élément).

La diffusion et la dispersion peuvent également être prises en compte, impliquant des termes supplémentaires dans (5.1).

Les inconnues sont les **nombre de moles n_i des espèces aqueuses E_i** ($n_l^{\text{aq}} = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{l,i} n_i^{\text{aq}}$) qui contiennent l'élément e_l et les **fractions volumiques ϕ_m des minéraux**. Il est nécessaire pour résoudre le problème de préciser les vitesses de réaction $\frac{\partial \phi_m}{\partial t}$, fonctions des n_i et des ϕ_m . Pour les réactions de dissolution/précipitation, qui sont en règle générale très lentes par rapport aux réactions entre espèces aqueuses, et dans lesquelles l'étape limitante est une réaction de surface, on utilise souvent une loi cinétique issue de la théorie de l'état transitoire (TST^1 , (Lasaga [1981])) :

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = k_m s_m f_m(\text{H}^+) \left[\left(\frac{Q_m}{K_m} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m}. \quad (5.2)$$

Dans cette loi, k_m représente une constante cinétique ($\text{mol.m}^2.\text{an}^{-1}$), s_m la surface réactive (fonction de ϕ_m du minéral (m^2) et le terme entre crochets l'écart à l'équilibre (fonction des n_i) avec Q_m/K_m l'indice de saturation du fluide par rapport au minéral.

L'impact de la chimie de surface du solide sur les vitesses de réaction est également pris en compte dans l'expression (5.2) à travers une fonction linéaire de l'activité de H^+ . Une représentation plus précise de cet impact est possible via la théorie de la coordination de surface, mais elle fait intervenir davantage de concentrations en solutés, qui sont des inconnues du systèmes à résoudre, et conduit donc à une formulation bien plus lourde et surtout non-générique des vitesses de réaction.

La loi cinétique exprimée par l'équation (5.2) requiert en outre l'usage d'un modèle « anexe » pour relier la surface réactive s_m aux variables du problèmes (ϕ_m). Cette relation est fournie par un modèle de texture qui exprime l'évolution géométrique du milieu poreux (surfaces géométriques et propriétés pétrophysiques) en fonction des dissolutions et des précipitations et peut être présenté sous plusieurs formes (Bear [1972], Canals & Meunier [1995]). Dans le modèle des sphères flottantes (*Cf.* chap.(2.2.1)) utilisé dans ARCHIMEDE et DIAPHORE, la surface réactive d'un solide est une fraction seulement de sa surface géométrique :

$$s_m = \text{cste} \cdot \phi_m^p. \quad (5.3)$$

¹Transition State Theory.

De ce fait, elle est indépendante de la présence des autres solides et de la porosité, et elle augmente quand le minéral précipite.

Le calcul géochimique est lié à une base de données contenant les constantes d'équilibre ($\log K$) et les constantes cinétiques. L'utilisateur doit définir les espèces aqueuses et les solides à prendre en considération et il n'y a pas de procédure pour faire apparaître un minéral nouveau ni de formalisme pour décrire les premiers stades de la croissance. On utilise le plus souvent un artifice consistant à introduire dans le système initial un germe de ce solide et on utilise la loi de croissance générique (5.2) à la place d'une loi propre à la nucléation. Eventuellement, on peut forcer la précipitation à n'apparaître qu'au-delà d'un seuil de sursaturation, qui peut être ajusté pour rendre compte empiriquement de la nucléation.

5.2 Dynamique de la germination : comportement du modèle de croissance

Sauf exception notable (Steeffel & Van Cappellen [1990]), les modèles géochimiques ne proposent pas de formalisme spécifique pour représenter la nucléation d'une phase secondaire. Ils se contentent de faire croître cette phase selon la loi cinétique de croissance usuelle. Le substrat utilisé est alors : soit une quantité très faible (une *semence*) de la phase secondaire en question, soit une surface réactive « globale » qui représente l'ensemble des sites sur lesquels la phase secondaire pourrait se développer par un mécanisme de nucléation hétérogène. Ces deux méthodes, bien que possédant certains avantages (elles permettent l'économie d'un modèle de nucléation), présentent aussi quelques inconvénients.

- La croissance sur des « semences » introduit une part d'arbitraire importante dans la description du cas étudié, car les paramètres de la simulation doivent intégrer les propriétés initiales des phases avec lesquelles le système estensemencé, et le comportement du modèle dépend très fortement de ce choix.
- La « croissance hétérogène » implique le choix problématique de la surface réactive, et la loi de croissance perd toute justification théorique.

Malgré ces défauts, les modèles présentent une assez grande richesse de comportement, que nous allons maintenant illustrer et analyser à l'aide de simulations. Ces simulations sont réalisées en *réacteur ouvert* 0D, ce qui constitue le cadre dans lequel les développements du modèle géochimique sont conduits avant d'être intégrés au simulateur de réservoir. Par comparaison avec les aspects naturalistes de la nucléation et notamment le *rôle des précurseurs* dans le phénomène, cette étude nous amènera ensuite à préciser le comportement dynamique souhaitable pour un modèle géochimique prenant effectivement en compte la nucléation.

Les illustrations présentées sont tirées d'un exemple simplifié, inspiré de la formation d'Utsira à Sleipner (réservoir gréseux hôte d'un stockage de CO₂ en Mer du Nord). Nous ne considérons qu'une seule maille, dans laquelle sont présents six minéraux (5.1). Quatre de ces minéraux sont primaires, présents en quantités non négligeables : quartz, feldspath potassique, albite et calcite. Les deux autres sont secondaires, théoriquement absents du système au départ, mais que nous sommes obligés d'introduire en faible quantité initialement : kaolinite et dolomite. La composition de l'eau (5.2) est relativement proche de celle d'une eau de mer classique (riche en magnésium), elle est également

5.2. DYNAMIQUE DE LA GERMINATION : COMPORTEMENT DU MODÈLE DE CROISSANCE

chargée en CO₂ dissous (25 bar, 60° C). Le pH initial est fixé à 4,39 et le fluide circule à travers la maille à la vitesse de Darcy de 10 m.an⁻¹.

Minéraux	Formules	Fractions volumiques initiales (%)
Quartz	SiO ₂	60,0
K-feldspath	KAlSi ₃ O ₈	6,0
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	4,0
Calcite	CaCO ₃	8,0
Kaolinite	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	1,0 · 10 ⁻⁶
Dolomite	CaMg(CO₃)₂	1,0 · 10⁻⁶

TAB. 5.1: Composition minéralogique pour l'exemple inspiré du sable d'Utsira, stockage de CO₂ à Sleipner (Mer du Nord).

Eléments chimiques	Molalités (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)
Al	7,992 · 10 ⁻⁸
K	5,788 · 10 ⁻³
Na	4,609 · 10 ⁻¹
Ca	1,084 · 10 ⁻²
Mg	2,619 · 10 ⁻²
Si	3,526 · 10 ⁻⁴
C	3,733 · 10 ⁻¹
Cl	5,308 · 10 ⁻¹

TAB. 5.2: Composition élémentaire de l'eau pour l'exemple inspiré du sable d'Utsira, stockage de CO₂ à Sleipner (Mer du Nord).

Remarque : Les autres données (notamment les constantes d'équilibre et cinétiques des minéraux) sont reportées en annexe (Cf. annexe (A.2)) dans l'exemple de fichier d'entrée qui est proposé.

5.2.1 Comportement du modèle « ensemencé »

Au départ, le fluide injecté est sous-saturé par rapport à la calcite et à l'albite, qui se dissolvent simultanément. Le fluide s'enrichit à la fois en calcium et en aluminium. En conséquence, les taux de sursaturation de la solution aqueuse par rapport aux phases secondaires que sont la dolomite et la kaolinite grimpent. La solution jusqu'alors sous-saturée en dolomite et en kaolinite devient sursaturée par rapport à ces phases minérales. Dès lors, d'éventuelles précipitations sont envisageables pour ces deux phases secondaires. La croissance de la dolomite va alors pouvoir démarrer dans un environnement chimique défini par la dissolution des phases primaires et les caractéristique du fluide (composition et vitesse de circulation).

Dans les deux premières simulations (**dolom01** et **dolom01b**), les deux phases secondaires sont présentes au départ sous forme de petits germes (leur diamètre vaut 20 μm), avec une fraction

CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE SECONDAIRE

volumique très faible (10^{-6} %). L'évolution du système au cours du temps est représentée par trois profils superposés (fig.(5.1) et fig.(5.2)), qui correspondent respectivement aux fractions volumiques des solides, à leur indice de saturation ($\log Q/K$), et aux molalités des éléments présents dans le fluide.

Après un bref délai lié à la recharge du réacteur, le fluide se trouve vite en équilibre avec la calcite, qui est la phase la plus réactive du système. Dans un premier temps (1-2 jours) (fig.(5.1)), la composition du fluide se fixe à une valeur quasiment constante. Le rapport entre les quantités de calcium et de magnésium dans le fluide vaut 1 environ, tandis que le taux de sursaturation de la dolomite est constant, égal à une valeur Ω . Dans cette première étape, la quantité de dolomite néoformée reste très faible, sa surface réactive aussi, et donc l'impact de sa cristallisation sur le bilan du magnésium dans le système reste négligeable. Toutefois, à mesure qu'une quantité plus importante de dolomite se forme (fig.(5.2)), la surface disponible pour la précipitation augmente, par conséquent la vitesse de croissance devient plus grande et ramène le système vers une position d'équilibre avec la dolomite. La quantité de dolomite formée continue ensuite à augmenter sans variation importante de la chimie du fluide, en tout cas tant que la calcite n'est pas épuisée. La quantité de kaolinite formée est toujours minime pour ces échelles de temps.

Le palier de sursaturation ($Q/K_{\text{dol}} \approx \Omega$) qui est atteint au début de la simulation résulte de la perturbation apportée au fluide injecté (riche en magnésium et carbone dissous) par le calcium fourni par la dissolution de la calcite. Comme celle-ci est abondante et que sa surface réactive évolue assez peu, sa vitesse de dissolution reste presque constante, et on obtient un état quasi-stationnaire. Le palier Ω , atteint, dépend de la teneur en magnésium du fluide dans le réacteur (qui est aussi celle du fluide injecté), du pH et des teneurs en calcium et en carbone. Ces dernières ne sont pas celles du fluide injecté, mais résultent de la réaction de ce fluide avec la calcite. L'acidité du fluide dicte la quantité de calcite qu'il doit dissoudre pour revenir à l'équilibre avec ce minéral, soit la quantité de calcium et de carbone ajoutés par la dissolution et le pH qui en résulte. Le niveau de sursaturation initial Ω dépend très peu des propriétés des semences, pour autant que ceux-ci restent petits. Il reste le même en l'absence de toute cristallisation de dolomite (Cf. simulation **dolom00**). Il est uniquement fonction de la compétition qui s'établit entre l'alimentation du réacteur et la dissolution des phases primaires. En effet, nous observons bien que le palier est le même pour les deux simulations **dolom01** et **dolom00** (fig.(5.3)). En revanche, les propriétés attribuées aux germes de dolomite déterminent la manière dont le système revient vers l'équilibre (ou non) avec ce minéral, et il est possible de moduler le retour en faisant varier ces propriétés.

Une première possibilité de modulation consiste à introduire un seuil de sursaturation (Ω^0) qui représente, qualitativement, une barrière à franchir pour précipiter. L'effet de ce seuil sur l'évolution du système est trivial :

- si la barrière est franchie ($\Omega > \Omega^0$), la phase secondaire précipite et l'évolution ultérieure n'est plus affectée par la valeur du seuil ;
- si elle ne l'est pas ($\Omega < \Omega^0$), la phase secondaire ne précipite pas.

C'est d'ailleurs cette procédure qui a été utilisée pour réaliser la simulation **dolom00**. Un seuil, supérieur à la valeur maximale de sursaturation en dolomite pouvant être atteinte par le système, a été choisi et a permis d'empêcher la formation de la nouvelle phase.

Nous examinons maintenant l'impact du mode de croissance, *i.e.* la relation entre la fraction volumique et la surface réactive des phases secondaires. Cet impact est illustré (fig.(5.5)) par deux

5.2. DYNAMIQUE DE LA GERMINATION : COMPORTEMENT DU MODÈLE DE CROISSANCE

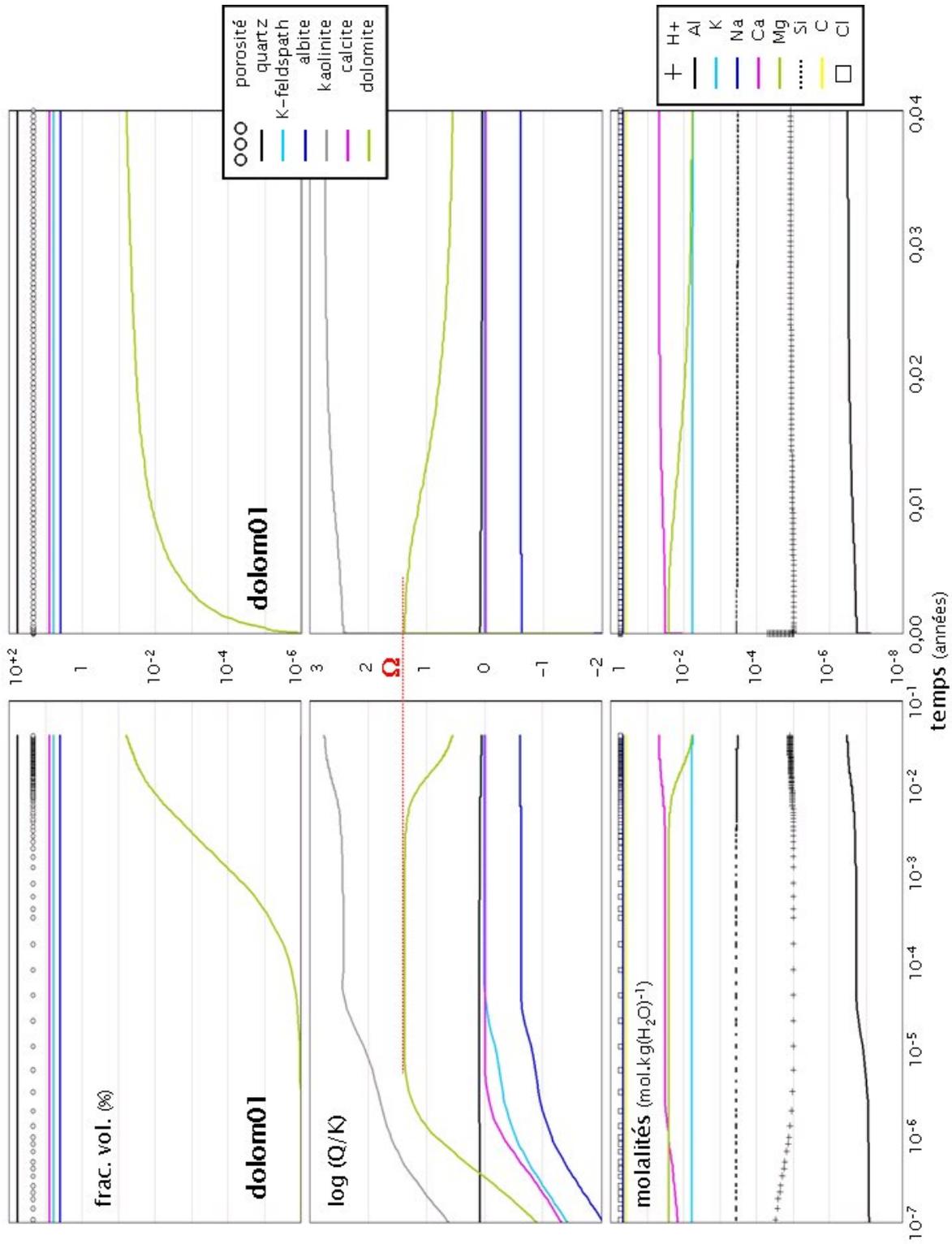


FIG. 5.1: Résultats de la simulation de croissance de dolomite **dolom01**, réalisée avec le code ARCHIMEDE pour les échelles de temps logarithmique et linéaire.

CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE SECONDAIRE

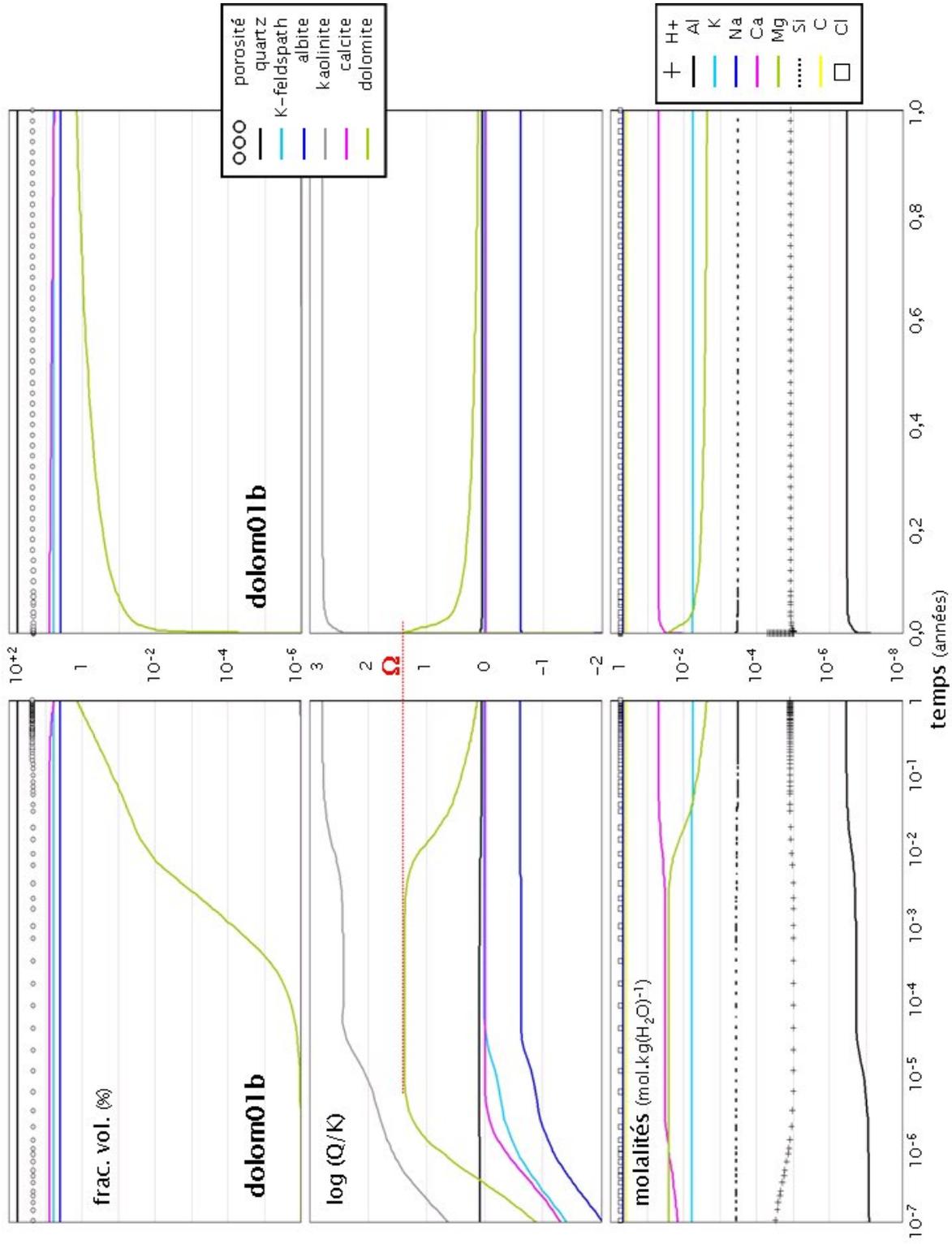


FIG. 5.2: Résultats de la simulation de croissance de dolomite **dolom01b**, réalisée avec le code ARCHIMEDE pour les échelles de temps logarithmique et linéaire.

5.2. DYNAMIQUE DE LA GERMINATION : COMPORTEMENT DU MODÈLE DE CROISSANCE

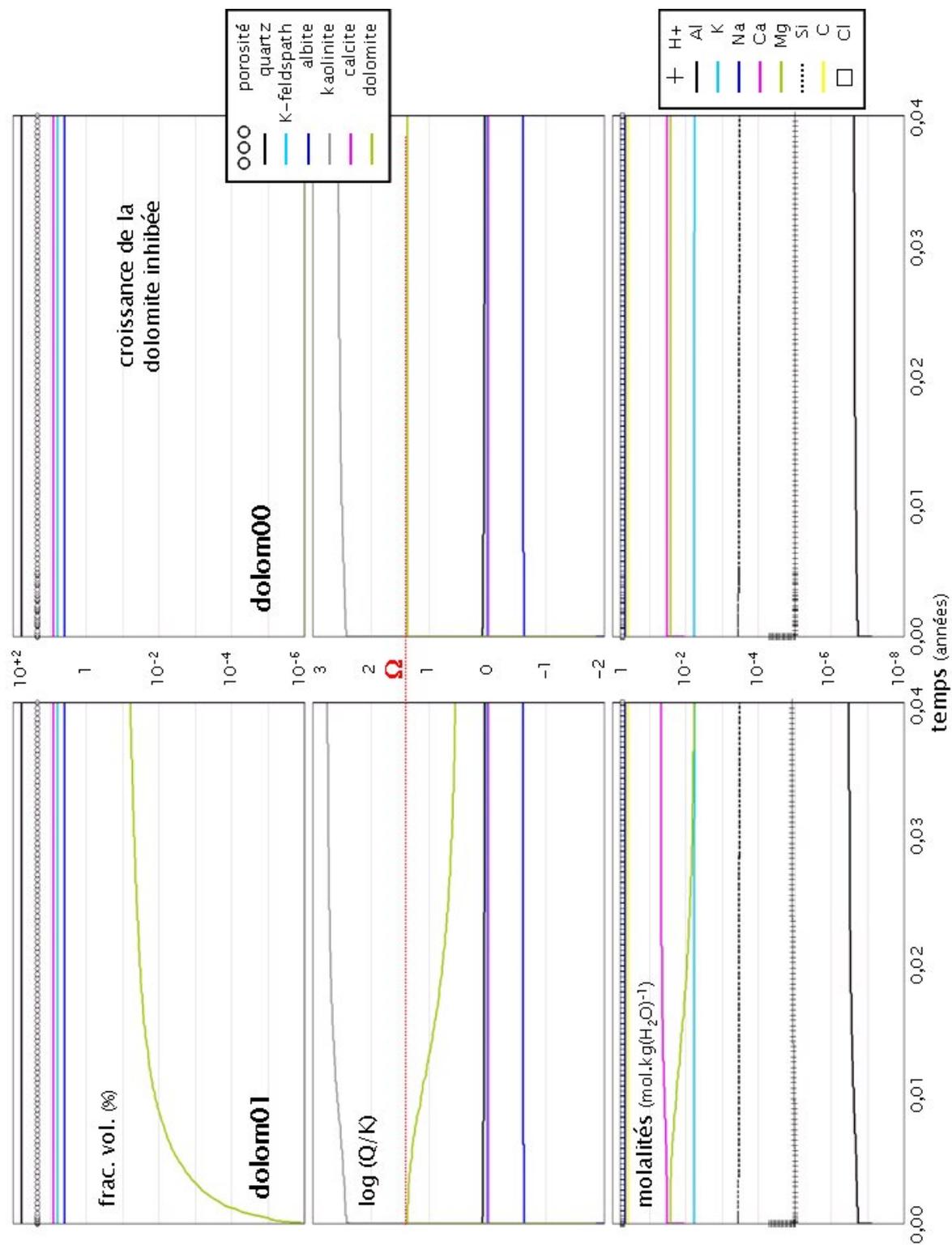


FIG. 5.3: Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite **dolom01** et **dolom00**, réalisées avec le code ARCHIMEDE.

CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE SECONDAIRE

simulations, **dolom01** et **dolom02**, dans lesquelles le mode de croissance de la dolomite change. Deux options sont offertes par le code ARCHIMEDE (fig.(5.4)) :

- *mode 1* : la densité de grains est constante : $s_{\text{dol.}}^r \propto \phi_{\text{dol.}}^{2/3}$ (**dolom01**); il s'agit de l'option « par défaut », qui décrit une surcroissance concentrique des cristaux autour des germes préexistants.
- *mode 2* : la taille des grains est constante : $s_{\text{dol.}}^r \propto \phi_{\text{dol.}}$ (**dolom02**); il s'agit là de l'option souvent utilisée pour des minéraux dont l'abondance varie sans grand changement de la taille des grains, comme les argiles.

Selon le mode de croissance choisi, la précipitation d'un même volume de dolomite engendre la formation de plus ou moins de surface réactive, et comme la vitesse de réaction est toujours proportionnelle à cette surface, la précipitation est plus ou moins autocatalytique : elle l'est beaucoup pour le mode 2 (**dolom02**), qui conduit à un retour très rapide à l'équilibre avec la phase secondaire, moins pour le mode 1 (**dolom01**), dans lequel la surface augmente moins vite que le volume.

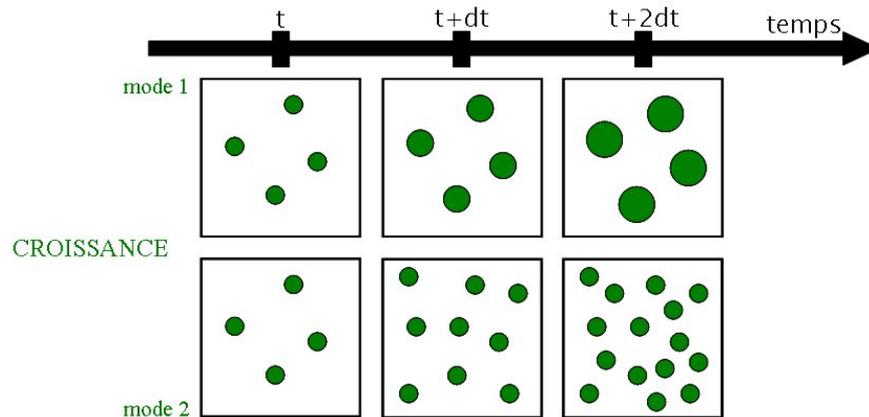


FIG. 5.4: Représentation schématique des deux modes d'évolution dans le temps de la croissance d'une population de cristaux dans une maille de volume constant. — Il peut y avoir un troisième mode, le mode 0, pour lequel la surface réactive est considérée constante.

L'impact des autres propriétés des germes sur l'efficacité du retour à l'équilibre avec la dolomite est illustré sur la figure (5.6). Dans une première simulation (**dolom03**), comparable à la simulation de départ (**dolom01**), le volume initial des germes a été augmenté d'un facteur 10, sans changement de granulométrie, ce qui augmente du même facteur la surface réactive initiale de la dolomite et permet un retour plus rapide à l'équilibre. La seconde simulation (**dolom04**) diffère de la première par une taille du grain 10 fois plus forte ($200 \mu\text{m}$ au lieu de $20 \mu\text{m}$), sans changement du volume initial. Cette fois, la grande taille des grains réduit considérablement leur surface réactive, la quantité de dolomite produite reste beaucoup plus faible, et le palier initial de sursaturation Ω est maintenu très longtemps.

Bien entendu, il serait également possible de moduler le retour à l'équilibre avec la dolomite en ajustant la constante cinétique de précipitation de ce minéral. Cependant ce paramètre, bien qu'assez peu documenté (Arvidson & Mackenzie [1999]), n'est pas aussi peu connu que les propriétés initiales des germes, et la grande sensibilité du modèle au choix de ces dernières rend les prédictions très délicates.

5.2. DYNAMIQUE DE LA GERMINATION : COMPORTEMENT DU MODÈLE DE CROISSANCE

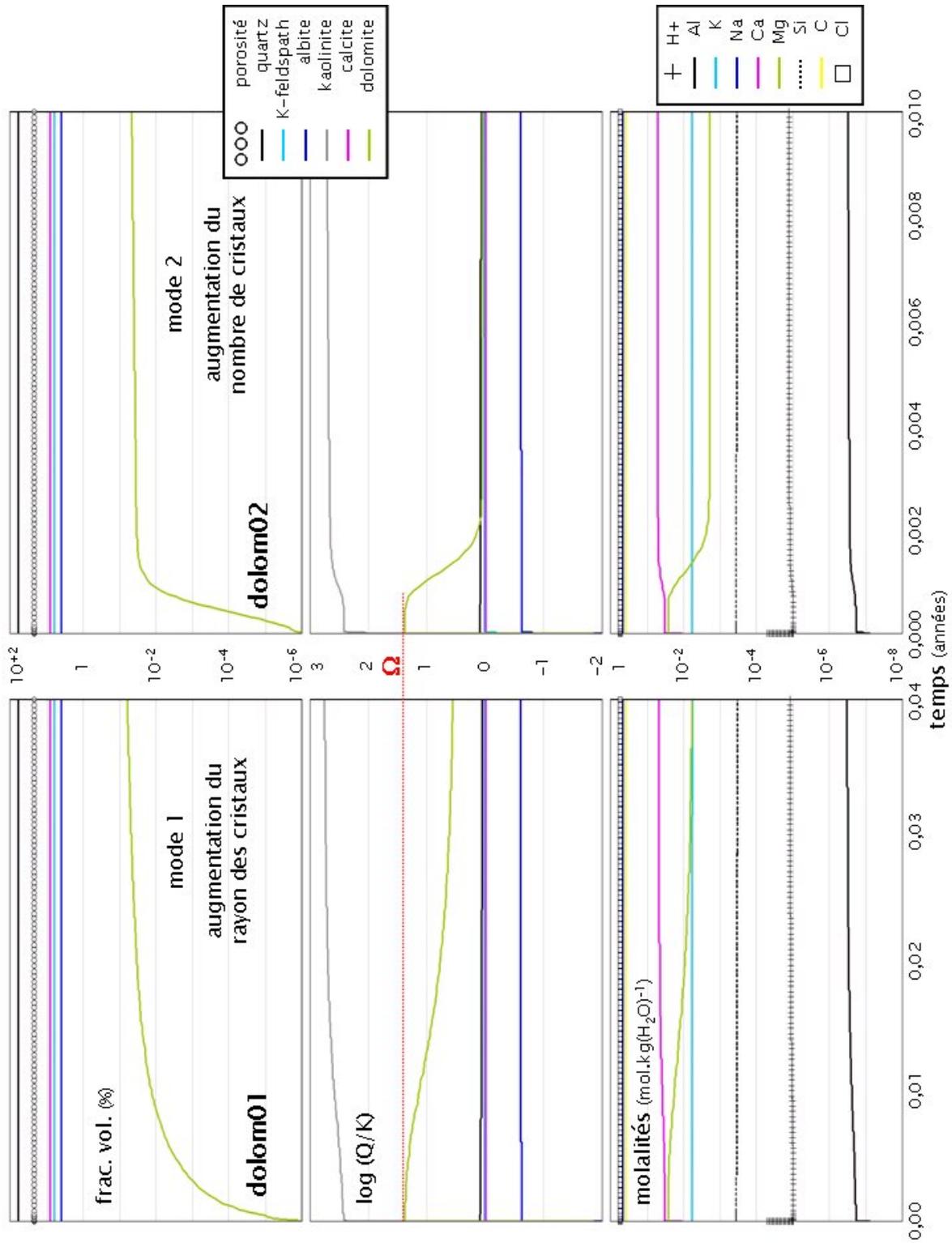


FIG. 5.5: Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite **dolom01** et **dolom02**, réalisées avec le code ARCHIMEDE.

CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE SECONDAIRE

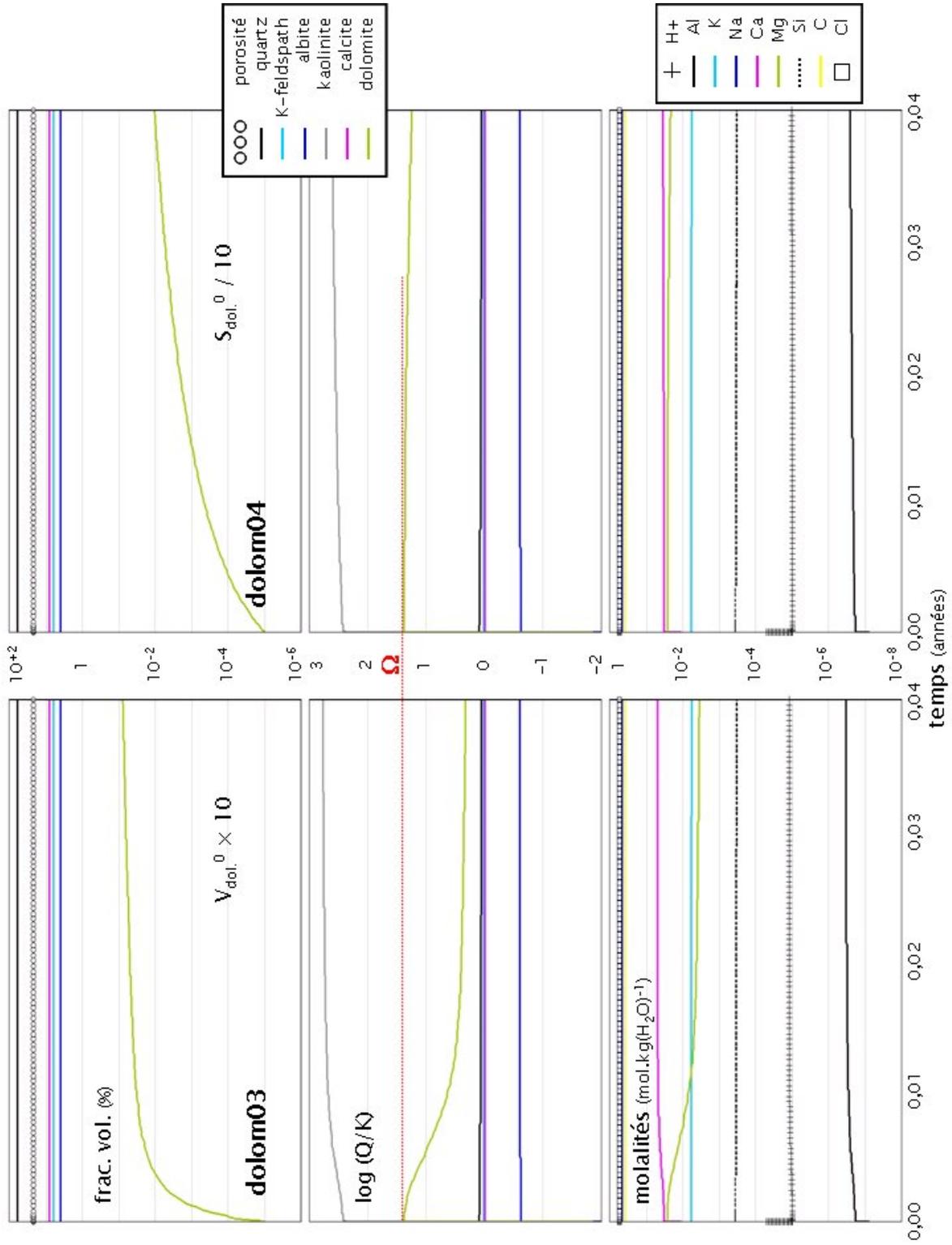


FIG. 5.6: Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite **dolom03** et **dolom04**, réalisées avec le code ARCHIMEDE.

5.2. DYNAMIQUE DE LA GERMINATION : COMPORTEMENT DU MODÈLE DE CROISSANCE

5.2.2 Comportement du modèle de croissance hétérogène

Une autre option de modélisation pour la précipitation minérale consiste à appliquer la loi de croissance habituelle pour la formation d'une phase secondaire en utilisant comme surface réactive la surface des solides sur lesquels on pense que cette phase peut se former par nucléation hétérogène ; cette option est souvent choisie, faute de mieux, dans divers modèles couplés (**X1T**, Bethke [1997]; *TOUGHREACT*, Johnson et al. [2004], Xu et al. [2005]). ARCHIMEDE ne propose pas cette option, mais le comportement qu'elle engendre peut être reproduit au prix d'un artifice : il suffit d'abaisser la masse molaire du minéral secondaire pour tromper le code sur la quantité réelle de solide, ce qui limite la variation relative de masse, donc de surface réactive. Dans cette option, que l'on peut appeler le *mode 0*, la surface réactive de la phase secondaire est constante ($s_{\text{dol.}}^r = s^0$) et ne dépend plus de la fraction volumique ($\phi_{\text{dol.}}$). Selon la valeur choisie pour cette surface, la vitesse de précipitation de la phase secondaire peut devenir plus ou moins importante, ce qui conduit au comportement dynamique illustré sur la figure (5.7).

Lorsque la surface réactive attribuée à la dolomite est trop faible (**dolom05**), le palier initial de sursaturation Ω est maintenu indéfiniment. Lorsque cette surface est importante (**dolom06**), la précipitation de la dolomite n'est plus négligeable dans le bilan de matière et conduit le système vers un autre état quasi-stationnaire (de taux de sursaturation Ω^*), qui résulte cette fois de la compétition cinétique entre alimentation en fluide, dissolution de la calcite et précipitation - mais à vitesse constante - de la dolomite. Bien entendu, si on augmente encore la surface offerte pour précipiter, le système revient au voisinage de l'équilibre avec la dolomite.

Par rapport aux modèlesensemencés, dans lesquels la précipitation des germes est toujours autocatalytique et ramène le système au voisinage de l'équilibre avec le minéral secondaire, un modèle de croissance sur un support de surface constante permet de maintenir la sursaturation à une valeur intermédiaire entre Ω et 0. Ce type de comportement dynamique est intéressant, car il fait jouer un rôle actif à la phase secondaire dans la régulation chimique du milieu, et dans une certaine mesure il ressemble à ce qui se produit effectivement dans un épisode de nucléation. Cependant, pour obtenir un tel comportement, il faut ajuster de manière très arbitraire la surface réactive à utiliser et, ce qui est plus gênant, *dévoier le sens physique de la constante cinétique de précipitation*, qui est en général mesurée au laboratoire en mettant en œuvre une croissance sur le minéral lui-même (homogène), et non sur un autre substrat.

5.2.3 Rôle régulateur des précurseurs

L'introduction de minéraux supplémentaires dans le modèle conduit aussi à des comportements dynamiques intéressants : on peut par exemple ajouter un polytype de la dolomite (dolom-dis), plus soluble (moins stable) que la dolomite *s.s.*, et mettre en compétition la croissance des deux phases (fig.(5.8)). Si les propriétés géométriques initiales des deux minéraux sont identiques (**dolom07**), la dolomite croît plus vite que son polytype ; mais en augmentant le volume initial du polytype (**dolom08**), on favorise sa croissance, et le système évolue, temporairement, vers un équilibre avec celui-ci.

Une évolution de ce type représente une situation géologique assez banale à basse température (Morse & Casey [1988]) dans laquelle un précurseur, *i.e.* une phase métastable, apparaît à la place de la phase secondaire qui serait la plus stable. En ajustant la valeur initiale du rapport de volume (**dolom08**) ou de taille du grain (**dolom09**, fig.(5.9)) entre les deux minéraux en compétition, on peut rendre la croissance du précurseur plus rapide que celle de la phase stable. On obtient alors

CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE SECONDAIRE

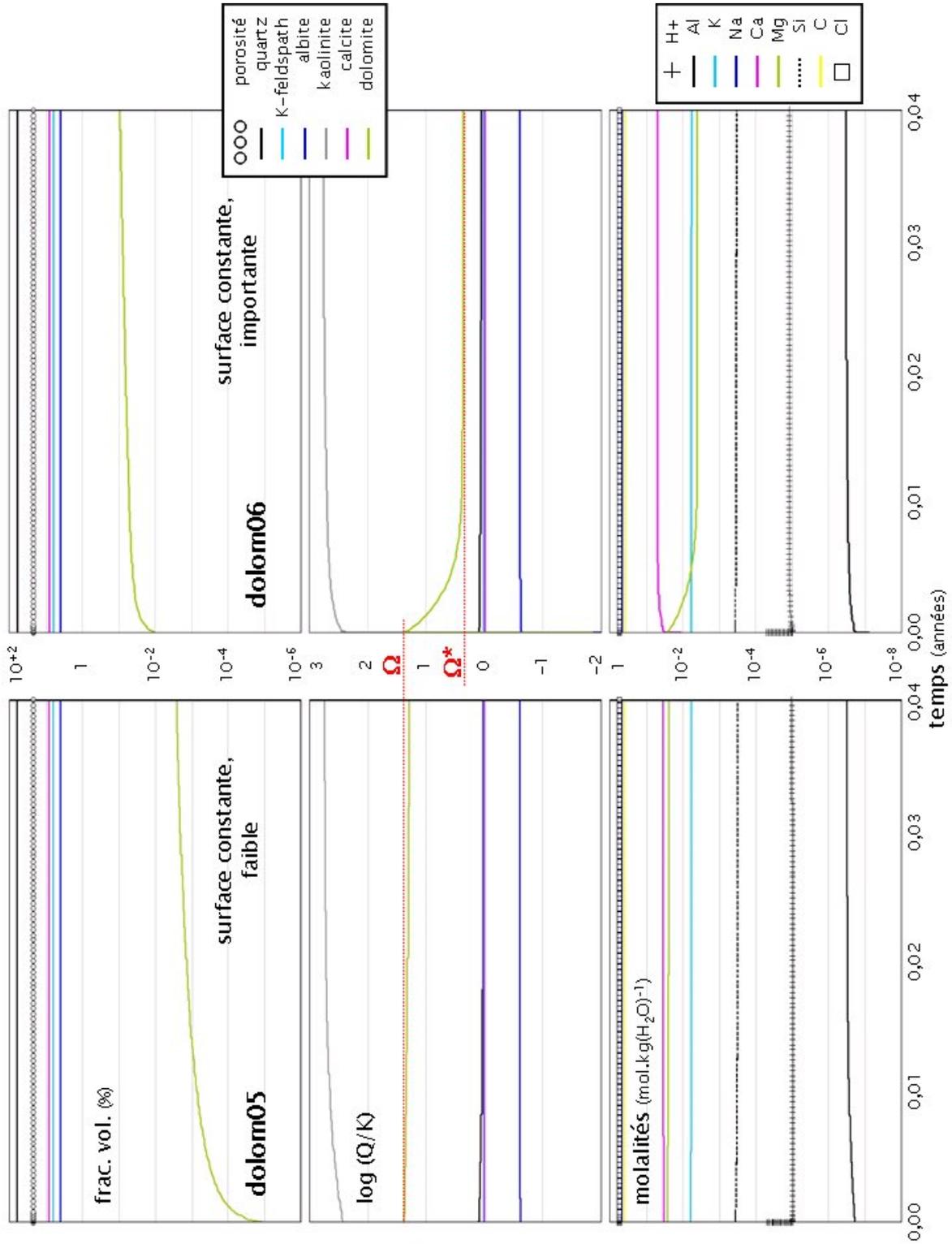


FIG. 5.7: Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite **dolom05** et **dolom06**, réalisées avec le code ARCHIMEDE.

5.2. DYNAMIQUE DE LA GERMINATION : COMPORTEMENT DU MODÈLE DE CROISSANCE

un équilibre temporaire du fluide avec le précurseur et un palier de sursaturation Ω^* , qui reflète la différence de solubilité entre les deux minéraux ($\Omega^* = \log(K_{\text{dol.-dis}}/K_{\text{dol.}})$).

Bien entendu, la phase stable continue de croître, même lentement, et finit par concurrencer le précurseur, qui disparaît avec le temps (**dolom09b**).

5.2.4 Objectifs pour un nouveau modèle de précipitation

Au total, dans un modèle qui ne comporte pas de formalisme pour la nucléation, le comportement dynamique d'un système ouvert 0D vis-à-vis de la formation d'une phase secondaire peut prendre l'une ou l'autre des formes suivantes, illustrées sur la figure (5.10) :

A : la phase secondaire ne cristallise pas ou cristallise en quantité trop faible pour avoir un impact sur la chimie du fluide, et sa sursaturation Ω est régulée par la compétition entre l'alimentation et les autres réactions.

B : la phase secondaire cristallise assez massivement pour limiter son propre taux de sursaturation, mais sa croissance n'est pas autocatalytique, et le fluide reste hors d'équilibre avec la phase secondaire.

C : la cristallisation de la phase secondaire est autocatalytique ou assez massive dès le départ pour ramener le système vers l'équilibre.

D : un précurseur plus soluble que la phase stable cristallise très vite, et contrôle temporairement (via sa propre constante d'équilibre) le taux de sursaturation de la phase stable, avant que la cristallisation de celle-ci ne ramène le système à l'équilibre.

Comme on peut le constater, la richesse de comportement de ces modèles est remarquable, même sans l'adjonction d'un formalisme de nucléation. La difficulté principale est qu'un comportement donné ne peut être obtenu qu'en ajustant les propriétés initiales des germes d'une manière qui reste en grande partie arbitraire, et que ce choix conditionne la texture de la phase secondaire pour le reste de l'évolution.

Pour que le modèle soit un peu plus prédictif, il faut donc établir une relation moins arbitraire entre la texture de la phase secondaire (taille de grain et densité des cristaux) et sa capacité à réguler, temporairement ou définitivement, la chimie de la solution. Dans un schéma d'évolution avec un précurseur (profil D, fig.(5.10)), ce sont les propriétés thermodynamiques du précurseur (sa solubilité) qui régulent la chimie de l'eau, mais la texture du précurseur doit être fournie par l'utilisateur et elle est ensuite « oubliée » avec sa dissolution. Pour rendre le modèle prédictif tout en conservant sa richesse de comportement dynamique, deux transformations importantes sont nécessaires :

- d'une part, les propriétés du précurseur ne doivent pas être fournies par l'utilisateur : nous aurons donc recours à un modèle de nucléation (et non de croissance) pour les engendrer ;
- d'autre part, nous introduirons une dépendance fonctionnelle entre la texture de la phase secondaire (stable) finale et celle du précurseur (acquise par nucléation).

L'objectif général de ces transformations est que ce soit *l'historique de germination*, et non les propriétés initiales des semences, qui détermine la texture *in fine*. Le modèle de germination/mûrissement proposé par Steefel & Van Cappellen [1990] correspond bien à cette préoccupation. Les stades initiaux de la croissance y sont représentés par l'enchaînement de trois proces-

CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE SECONDAIRE

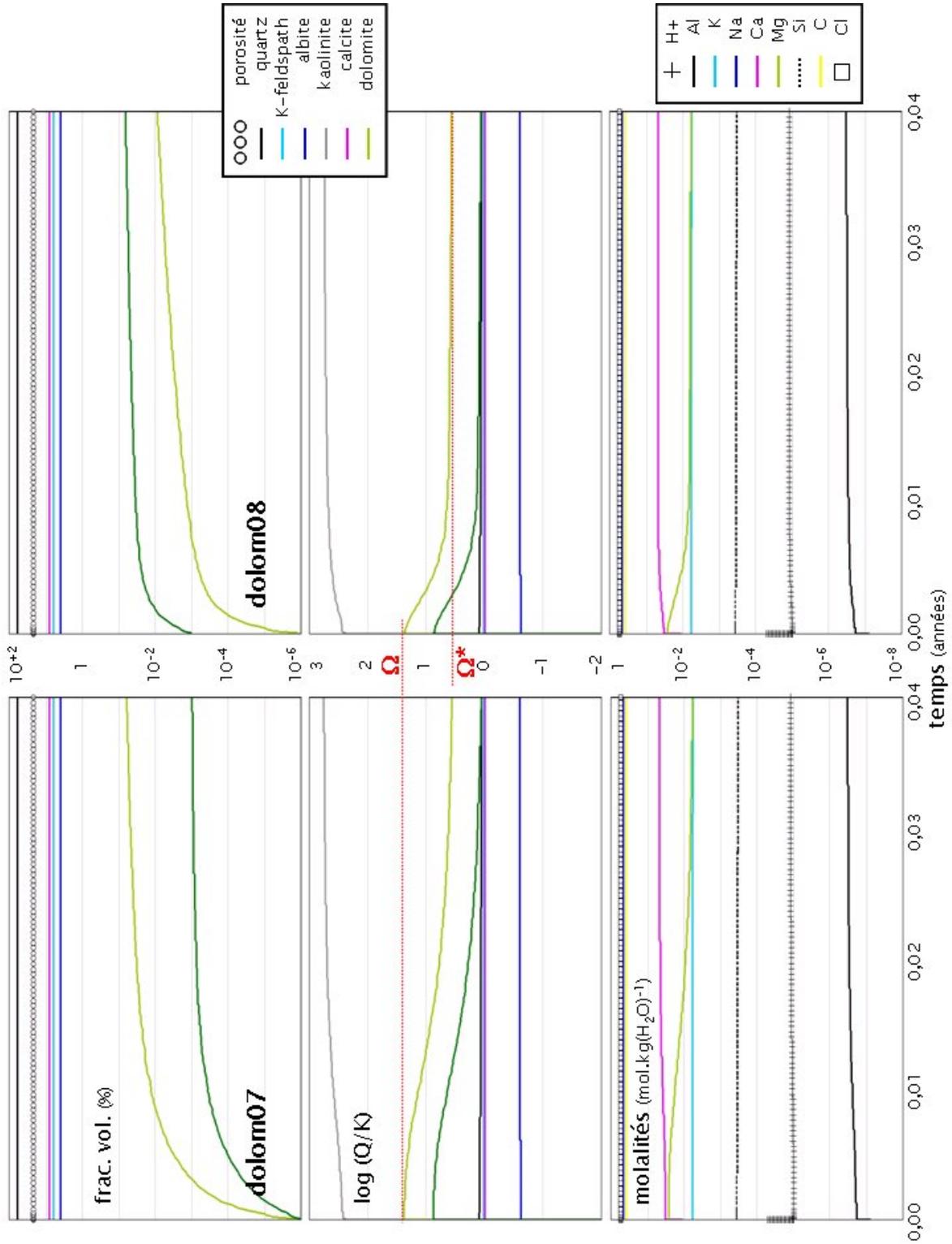


FIG. 5.8: Résultats comparés des simulations de croissance de dolomite **dolom07** et **dolom08**, réalisées avec le code ARCHIMEDE.

5.2. DYNAMIQUE DE LA GERMINATION : COMPORTEMENT DU MODÈLE DE CROISSANCE

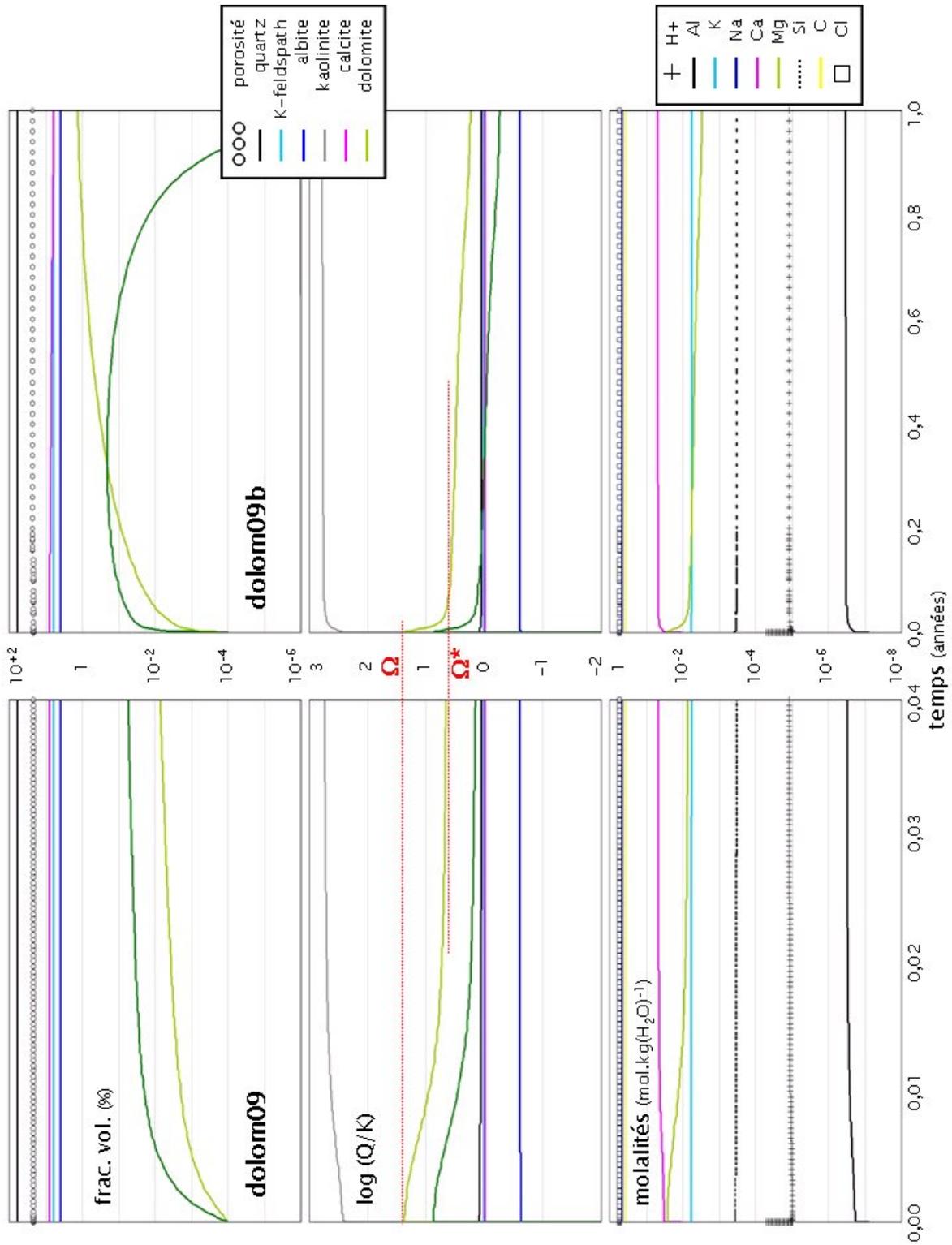


FIG. 5.9: Résultats des simulations de croissance de dolomite **dolom09** et **dolom09b**, réalisées avec le code ARCHIMEDE.

**CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE
SECONDAIRE**

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	Texture	Sursat.	Vol. init. dolom. (%)	Vol. init. dolom- dis. (%)	Surf./Vol.
dolom00	14 j	60	10	1	2	$1 \cdot 10^{-8}$	-	normal
dolom01	14 j	60	10	1	sans seuil	$1 \cdot 10^{-8}$	-	normal
dolom01b	1 an	60	10	1	sans seuil	$1 \cdot 10^{-8}$	-	normal
dolom02	14 j	60	10	dol,kaol 2	sans seuil	$1 \cdot 10^{-8}$	-	normal
dolom03	14 j	60	10	1	sans seuil	$1 \cdot 10^{-7}$	-	normal
dolom04	14 j	60	10	1	sans seuil	$1 \cdot 10^{-7}$	-	S_{dol}/10
dolom05	14 j	60	10	dol,kaol 0	sans seuil	$1 \cdot 10^{-7}$	-	normal
dolom06	14 j	60	10	dol,kaol 0	sans seuil	$1 \cdot 10^{-7}$	-	hétérogène
dolom07	14 j	60	10	1	sans seuil	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	normal
dolom08	14 j	60	10	1	sans seuil	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	normal
dolom09	14 j	60	10	1	sans seuil	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	S_{dol}/10
dolom09b	1 an	60	10	1	sans seuil	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	S_{dol}/10

TAB. 5.3: Paramètres pour la série de simulations concernant le modèle de croissance : dolom — les changements entre les simulations sont notés gras.

5.3. VERS UN MODÈLE POUR LE PROCESSUS DE GERMINATION

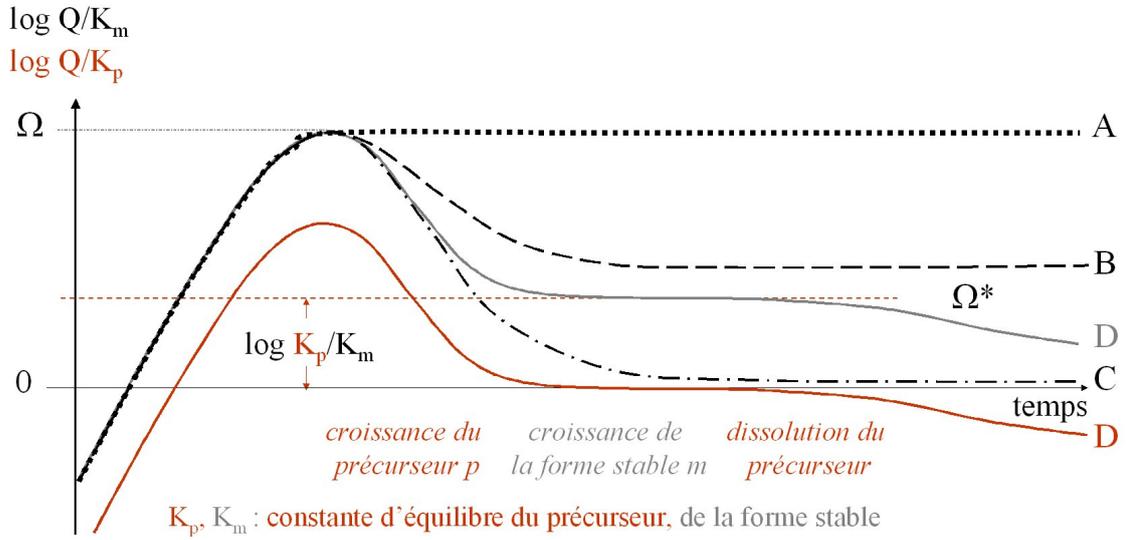


FIG. 5.10: Comportements dynamiques vis-à-vis de la formation d'une phase secondaire (en système ouvert 0D) pour les modèles géochimiques sans germination.

sus : (1) la germination d'un précurseur, qui régule temporairement la composition du fluide, (2) la croissance de la forme stable sur la surface (*cannibalisée*) du précurseur, qui assure la mémorisation de la texture et (3) le mûrissement, qui transforme les germes en cristaux macroscopiques. Bien que très complet, ce modèle n'est pas générique, car pour chaque phase secondaire il requiert un précurseur spécifique, dont les propriétés (notamment la densité de sites de surface) sont assez difficiles à informer. Il présente en outre l'inconvénient de décrire l'évolution texturale par un bilan de population, et non par des propriétés homogènes de la phase secondaire, plus faciles à intégrer dans un code de transport réactif.

Nous allons en conserver l'idée centrale, qui est que la texture est, *in fine*, déterminée par les conditions chimiques dans lesquelles la germination se fait (*i.e.* Ω^*). Mais pour éviter le recours à un bilan de population et à deux minéraux distincts, nous resterons dans une description homogénéisée de la phase secondaire, et nous remplacerons le *précurseur* de Steefel & Van Cappellen [1990] par un *germe critique* de la phase secondaire (au sens de la théorie de la nucléation), qui permettra de rendre compte à la fois de la régulation de la chimie du fluide et de l'acquisition de la texture.

5.3 Vers un modèle pour le processus de germination

Toutes ces limites inhérentes à notre modèle de croissance cristalline lorsqu'il est employé pour les minéraux secondaires invitent à considérer plus en détail le démarrage de la croissance. Les processus couplés, impliqués dans l'initialisation de la précipitation, vont nous permettre d'appréhender plus exactement la production de surface et de volume solide durant cette étape. Pour un minéral secondaire, la surface est créée initialement par la germination (ou nucléation) et est ensuite modifiée par croissance/dissolution des cristaux, ainsi que par leur mûrissement. En effet, dans le mûrissement d'Ostwald, nous l'expliquerons plus loin, les grains les plus petits dont la solubilité est plus grande se dissolvent et reprécipitent sous forme de grains plus gros.

Ainsi, la croissance cristalline, qui est l'étape suivante, ne sera plus fonction de paramètres arbi-

CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE SECONDAIRE

traires et, qui plus est, difficiles à renseigner.

Ces considérations combinées avec les observations naturalistes (*Cf.* chap. (4.2)) et en particulier l'Ostwald Step Rule conduisent à envisager, plutôt que la formation directe des phases stables, la formation par étapes *via* un précurseur plus soluble et plus facile à nucléer que ce soit cinétiquement ou thermodynamiquement.

Le précurseur commence à germer rapidement, et quand la solution est encore sursaturée vis-à-vis du précurseur, la croissance de la phase stable démarre. Par la suite, la surface augmente et la cinétique de croissance du minéral stable prend le contrôle de la chimie de la solution. L'état de saturation de la solution passe alors sous la solubilité du précurseur, qui est dissous.

En toute rigueur, le nombre de cristaux formés par nucléation, et soumis à la croissance/dissolution et au mûrissement, ainsi que leurs tailles varient avec le temps et le moyen le plus direct serait de traiter ces phénomènes à partir d'une distribution de tailles de cristaux. Steefel & Van Cappellen [1990] proposent de considérer les effets conjugués des trois processus moyennant une distribution de tailles de grains et donc un bilan de population. Cependant, il est relativement difficile de déterminer ces distributions de tailles et en particulier les effets engendrés par le mûrissement pour chaque minéral. Cette approche, bien que très précise, n'est malheureusement pas généralisable et, à ce titre, ne nous a pas semblé adaptée au modèle géochimique développé ici, surtout dans l'optique multi-dimensionnelle du code de réaction-transport devant gérer plusieurs volumes homogènes. Eberl et al. [1998] ont choisi de déterminer l'importance des divers mécanismes intervenant dans le processus de croissance, à partir de l'observation des distributions de taille des cristaux. Pour les systèmes ouverts, par exemple, une distribution initiale de taille des cristaux d'une phase minérale, de forme log-normale, évolue différemment suivant le mécanisme de croissance auquel elle est soumise :

- dans le cas de croissance et nucléation simultanées, avec une vitesse de nucléation constante ou croissante, la distribution devient asymptotique,
- dans le cas de croissance et nucléation simultanées, mais avec une vitesse de nucléation décroissante, la distribution conserve son aspect log-normal mais peut être déformée,
- dans le cas de la croissance seule, limitée par les réactions de surface, la distribution reste log-normale et peut être déformée,
- dans le cas de la croissance seule, limitée par l'alimentation du système, la distribution demeure inchangée.

Nous allons donc proposer un modèle homogène de nucléation/mûrissement permettant de produire la surface initiale d'un précurseur, soit une forme plus facile à faire apparaître pour le système mais moins stable au sens thermodynamique que le minéral secondaire final. La formation du précurseur va se faire à la vitesse de nucléation définie par les études théoriques sur le sujet, et contrôler l'état quasi-stationnaire au moyen de ses caractéristiques propres. La texture générée sera constituée de germes homogènes dont la taille sera calculée au cours du temps à la fois grâce à la nucléation et au mûrissement. Nous définirons également une procédure de passage à la croissance et la phase stable héritera alors de la texture du précurseur.

5.3. VERS UN MODÈLE POUR LE PROCESSUS DE GERMINATION

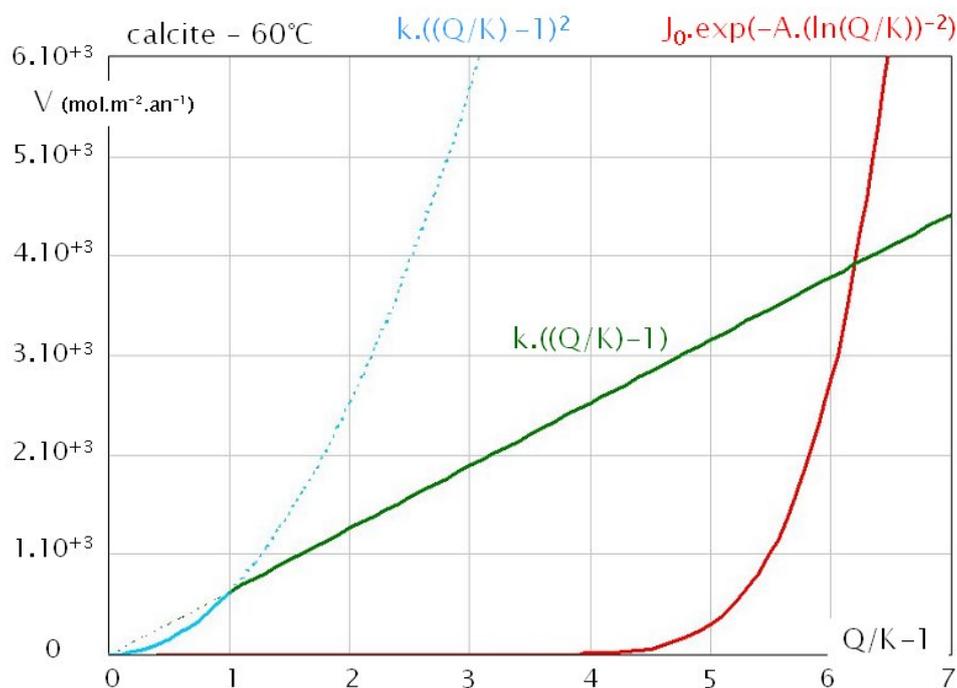


FIG. 5.11: Différents profils de vitesses de croissance et de nucléation en fonction de la sursaturation relative du fluide pour de la calcite à 60°C .

— Les vitesses de croissance sont calculées à partir de (5.2) et la vitesse de nucléation à partir de (6.41).

Pour avoir une première idée de l'impact de la germination sur les bilans de matière, par comparaison à la croissance, nous pouvons anticiper un peu les résultats de notre étude de la nucléation et tracer sur un même graphe (fig.(5.11)) différentes cinétiques en fonction de la sursaturation relative $(Q/K - 1)$ pour de la calcite à 60°C :

- une vitesse de croissance : $k \left(\frac{Q}{K} - 1 \right)$,
- une vitesse de croissance : $k \left(\frac{Q}{K} - 1 \right)^2$,
- une vitesse de germination² : $J_0 \exp \left(-A \left(\ln \frac{Q}{K} \right)^{-2} \right)$.

Sur cette figure, nous observons plusieurs comportements qui peuvent être obtenus à partir de la loi de croissance (5.2). Ces formes variées trouvent leur justification dans les différents mécanismes limitants lors de la croissance (la première vitesse de croissance correspond à un mécanisme de croissance limitée par la diffusion, la deuxième correspond en général à une croissance sur le point d'émergence des dislocations à vis (Jacquot [2000])). Physiquement, les cinétiques plus lentes au voisinage de l'équilibre semblent davantage justifiées pour les états de faible saturation. Pour la loi de croissance $k \left(\frac{Q}{K} - 1 \right)^2$, la pente à l'origine ($Q/K = 1$) est nulle, alors qu'elle est constante pour

²La forme utilisée pour la cinétique de germination sera explicitée par la suite (Cf. chap.(6.1.3)).

CHAPITRE 5. REPRÉSENTATION DE L'APPARITION D'UNE PHASE SECONDAIRE

l'autre loi de croissance.

Pour la cinétique de nucléation, la pente à l'origine vaut aussi 0. Par contre, l'inefficacité de cette cinétique perdure jusqu'à une certaine sursaturation ($Q/K \approx 1$), et une fois cette valeur dépassée la vitesse de nucléation augmente très rapidement. Cela explique l'utilisation fréquente d'un simple seuil pour représenter la germination.

Troisième partie

Modèle de germination pour le code géochimique ARCHIMEDE

Conformément aux objectifs fixés à la fin de la partie précédente et aux contraintes imposées par le code de transport réactif dans lequel nous souhaitons implémenter cette fonctionnalité, les stades initiaux de la croissance d'une phase secondaire vont être représentés par une compétition entre germination et croissance, arbitrée par le mûrissement d'Ostwald.

Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement à la phase de germination.

Les propriétés énergétiques des cristaux de très petite taille et leur vitesse de formation vont tout d'abord être décrites grâce au formalisme de la germination. Au cours d'une première étape de **germination**, le système réagit à la sursaturation du fluide et la régule par la production de germes. Ces germes, dont la solubilité varie avec la taille, sont toujours moins stables thermodynamiquement que la phase macroscopique (qui possède une énergie plus basse), et constituent alors dans notre modèle l'équivalent d'un précurseur.

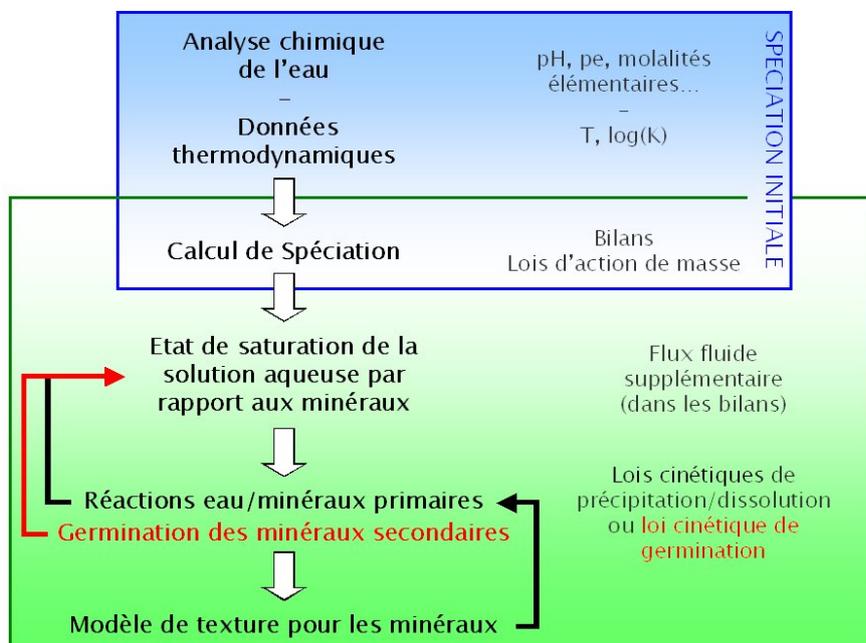


FIG. 5.12: Modifications engendrées par la prise en compte de l'étape de germination des minéraux secondaires dans le fonctionnement du modèle ARCHIMEDE (Cf. fig.(3)). — Les changements sont notés en rouge sur le schéma.

Nous allons tout d'abord choisir, en le simplifiant, un mécanisme classique de germination, à savoir l'apparition de germes cristallins d'une phase nouvelle au sein du volume étudié. Dans un premier temps, bon nombre d'aspects théoriques seront abordés et explicités, afin de construire un modèle de germination adéquat pour ARCHIMEDE (fig. (5.12)).

Ensuite, nous reprendrons l'exemple, étudié dans la partie précédente, inspiré de la formation d'Ut-sira à Sleipner (Mer du Nord) pour réaliser quelques simulations et observer le comportement de notre nouveau modèle en germination.

Chapitre 6

Prise en compte de la germination

Après avoir défini le phénomène de germination (ou nucléation), nous présenterons plusieurs aspects théoriques, notamment des considérations énergétiques. Nous examinerons ensuite quelques résultats sur la cinétique du processus, pertinents en vue de l'amélioration du modèle numérique ARCHIMEDE.

Notons que Volmer [1945] semble être le premier à avoir présenté des premiers travaux significatifs sur le sujet.

6.1 La théorie classique de la germination

6.1.1 Définition

L'apparition de cristaux d'un minéral dans une solution aqueuse sursaturée par rapport à ce minéral commence par l'apparition fluctuante d'agrégats nanoscopiques ayant la stœchiométrie de la nouvelle phase cristalline (Kashchiev & Van Rosmalen [2003], fig. (6.1)).

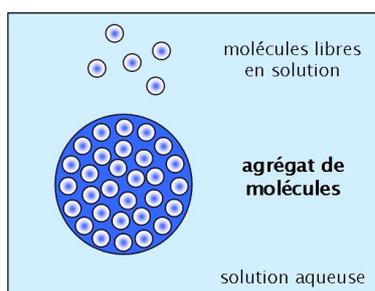


FIG. 6.1: Schématisation du processus de germination.

On parle de **germination homogène** lorsque le minéral se forme directement à partir de la solution sursaturée sans surface initiale disponible, dans un volume de solution pure idéale. Ce phénomène ne se présente que très rarement dans la nature. En effet, dès que d'autres minéraux ou quelques impuretés sont présents dans le système, ils peuvent servir de support pour les germes. Il s'agit alors de **germination hétérogène**.

6.1.2 Considérations énergétiques

a) Forces motrice et résistante mises en jeu pour la germination

Les molécules en solution sont animées de *mouvements browniens*, c'est-à-dire de mouvements aléatoires au cours desquels elles ne sont soumises à aucune autre interaction que des chocs. Il faut aussi ajouter qu'entre deux chocs une molécule se déplace en ligne droite à vitesse constante, qu'une molécule est accélérée lorsqu'elle rencontre une autre molécule ou une paroi, et également qu'il n'y a pas de mouvement d'ensemble (statistiquement, le mouvement conjugué de toutes les molécules est nul). Lors de collisions les molécules peuvent se combiner et former des *agrégats métastables* de même stœchiométrie que le minéral sursaturé. La stabilité de ces agrégats est directement liée à la sursaturation de la solution.

Remarque : Plus la solution est sursaturée, plus les agrégats sont probables.

Ces agrégats constituent en fait les **germes cristallins**. Ceux-ci créent une surface réactive disponible pour le processus de croissance, par dépôt de nouvelles molécules. La surface spécifique des cristaux diminue, et ces derniers deviennent plus « stables » thermodynamiquement.

Au cours d'un changement de phase, comme par exemple la précipitation qui permet le passage de l'état liquide à l'état solide, les molécules concernées voient leur potentiel chimique changer. Cela implique une *différence de potentiel chimique entre les molécules qui sont dans la solution sursaturée et les molécules qui sont incluses dans le cristal*.

$$\Delta\mu = \mu_{\text{eq}} - \mu_{\text{sursat}} \quad (6.1)$$

μ_{eq} est le potentiel chimique d'une molécule du cristal, donc, par définition, à l'équilibre thermodynamique avec le minéral (J),

μ_{sursat} , le potentiel chimique d'une molécule dans la solution sursaturée par rapport au minéral (J).

Nous pouvons détailler les expressions de ces deux potentiels chimiques comme suit :

$$\begin{cases} \mu_{\text{eq}} = k_b T \ln K_{\infty} \\ \mu_{\text{sursat}} = k_b T \ln Q \end{cases} \quad (6.2)$$

k_b est la constante de Boltzmann ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$),

T la température absolue du système (K),

K_{∞} la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du minéral en solution (6.3) (il s'agit de la constante des tables, le signe ∞ souligne qu'elle se rapporte à une phase macroscopique par opposition aux petites particules pour lesquelles la valeur est différente et liée à leur taille),

Q le produit d'activité ionique du minéral (6.4).

Remarque : Les molécules à la surface d'un volume solide ne sont pas complètement entourées et cernées par d'autres molécules. Il en résulte qu'elles ne sont pas aussi fortement liées au solide que les molécules qui sont situées au centre même du volume solide. Ces molécules en surface sont dans un état d'énergie potentielle plus grande que celles qui sont à l'intérieur du cristal (Nielsen

6.1. LA THÉORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION

[1964], Berner [1971]). Cet excès d'énergie libre de surface représente d'ailleurs l'énergie requise pour déplacer une molécule du centre du cristal à sa surface. Par la suite, nous constaterons l'importance du rayon des germes formés, qui constitue la distance séparant les molécules à l'intérieur de ce dernier des molécules à l'interface solide/liquide, et qui intervient directement sur le calcul de la solubilité des germes.

Rappelons qu'un minéral M présent dans le système se dissocie en espèces aqueuses de base E_k ($k \in [1, N_e]$) :



ν_k est le coefficient stœchiométrique de la réaction de dissolution associée à l'espèce de base E_k .

Le produit d'activité ionique Q de la réaction (6.3) est défini à l'aide des activités des espèces aqueuses, par :

$$Q = \prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\nu_k}. \quad (6.4)$$

Cela nous conduit à réécrire l'équation (6.1) :

$$\Delta\mu = -k_b T \ln \left(\frac{Q}{K_\infty} \right) = -k_b T \ln \Omega \quad (6.5)$$

$\frac{Q}{K_\infty} = \Omega$ est le degré de saturation de la solution par rapport au minéral.

Remarque : Cette approche thermodynamique est, pour l'instant, exactement la même que celle du phénomène de croissance cristalline.

La différence de potentiel chimique (6.5) est donc toujours négative pour une solution sursaturée ($\Omega > 1$), ce qui traduit le fait qu'*une molécule incorporée au cristal est plus stable* (dans le sens où son énergie est plus basse) *qu'une molécule libre en solution*. Elle est à l'origine de la *force motrice* (fig.(6.2)) amenant les molécules à se grouper en germes dans un premier temps puis à s'agréger aux germes déjà constitués pour permettre à la solution de retourner à l'équilibre thermodynamique avec le minéral.

Cependant, les solutions sursaturées existent à l'état naturel et peuvent demeurer pendant un certain temps à l'état sursaturé sans précipiter. Ceci démontre la présence d'une *force résistante* (fig.(6.2)) qui s'oppose à la nucléation des minéraux.

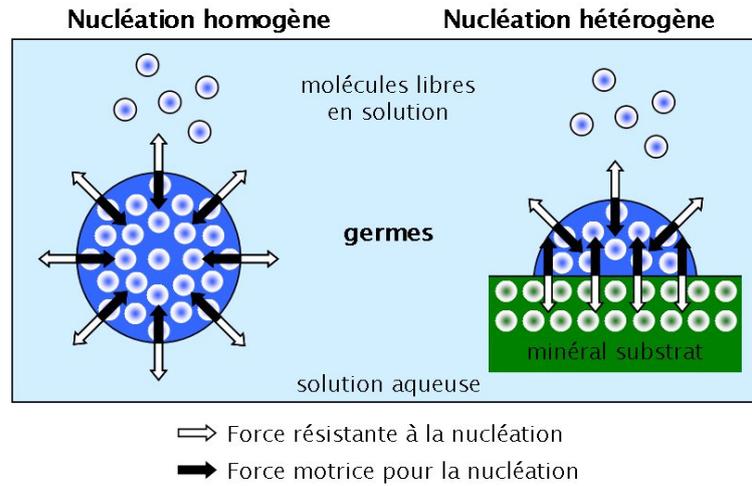
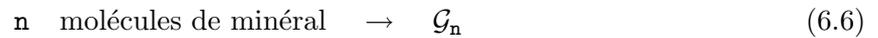


FIG. 6.2: Aspects énergétiques des 2 modes de nucléation (Jacquot [2000]).

b) Travail de germination ou énergie libre de formation des germes

La théorie de la nucléation repose sur l'étude énergétique de la réaction de formation d'un germe composé de n molécules, la température et la pression étant fixées :



\mathcal{G}_n représente le germe qui comporte n molécules.

La variation d'énergie libre de la réaction (6.6) se note ΔG_n et représente le travail global à fournir pour former le germe.

La différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ représente la variation d'énergie libre pour qu'une molécule change de phase et passe de la solution au sein même du germe. Pour le germe \mathcal{G}_n , la variation d'énergie libre pour les n molécules qu'il comprend vaut donc $n\Delta\mu$.

Cependant, la formation du germe en solution suscite la création d'une interface nouvelle entre le minéral néoformé et la solution d'où il provient. Le travail nécessaire à la création de cette interface se note $\varphi(n)$ et la variation d'énergie libre de la réaction (6.6) s'écrit alors (Nielsen [1964], Lasaga [1998], Kashchiev & Van Rosmalen [2003]) :

$$\Delta G_n = n\Delta\mu + \varphi(n) \quad (6.7)$$

φ représente également l'excès d'énergie effective du germe et peut s'exprimer en fonction de la surface de l'interface germe/solution, quel que soit le mode de nucléation :

6.1. LA THÉORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION

$$\varphi(\mathbf{n}) = \sigma S_G(\mathbf{n}) \quad (6.8)$$

σ est la tension constante de la surface germe/solution ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$),
 $S_G(\mathbf{n})$ la surface germe/solution (m^2).

Remarque : Cette démarche consiste en une approche macroscopique de la thermodynamique et elle pourrait, de ce fait, être discutée.

A ce stade, il nous faut commencer à considérer la forme des germes. Bien qu'il existe beaucoup de représentations possibles, pour la nucléation homogène, nous modéliserons les germes à l'aide de sphères parfaites alors que dans le cas de la nucléation hétérogène, nous utiliserons des calottes sphériques définies par leur angle de contact germe/substrat θ (fig.(6.3)).

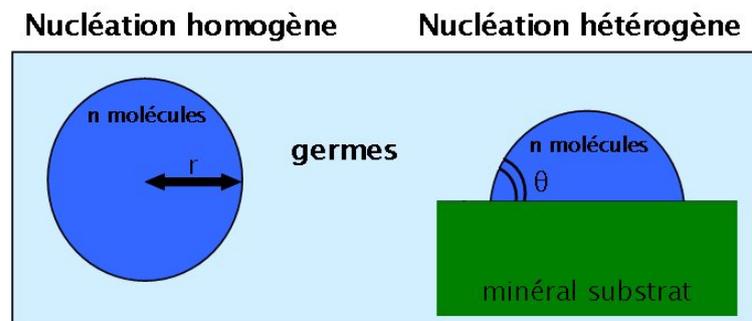


FIG. 6.3: Aspects géométriques des 2 modes de nucléation.

Remarques : L'angle de contact θ constitue un indicateur de la capacité d'un minéral à nucléer sur un autre. $\theta = 0$ est le cas limite de la croissance pure.

Pour déterminer le volume du germe, nous définissons le volume de maille v_0 (m^3) ou le volume d'une molécule de minéral au sens cristallographique. Nous allons admettre que la germination se fait suivant la structure du cristal et cela nous conduit à l'approximation suivante :

$$v_0 = \frac{V}{N_a} \quad (6.9)$$

V est le volume molaire du minéral M ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$),
 N_a le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Le volume du germe vaut dès lors :

$$V_G(\mathbf{n}) = \mathbf{n}v_0. \quad (6.10)$$

A partir de cette expression du volume, nous pouvons évaluer *une surface* (m^2) et *un rayon* (m) de la *sphère équivalente au germe*. Ce passage par des sphères équivalentes permet de substituer

CHAPITRE 6. PRISE EN COMPTE DE LA GERMINATION

à un germe non sphérique une sphère de même volume qui présente des propriétés énergétiques équivalentes, ce qui facilitera ensuite la transition vers la croissance cristalline.

$$S_{\bar{\mathcal{G}}}(\mathbf{n}) = (4\pi)^{1/3}(3V_{\mathcal{G}}(\mathbf{n}))^{2/3} = (36\pi v_0^2)^{1/3} \mathbf{n}^{2/3}. \quad (6.11)$$

$$r_{\bar{\mathcal{G}}}(\mathbf{n}) = \left(\frac{3V_{\mathcal{G}}}{4\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{3v_0}{4\pi}\right)^{1/3} (\mathbf{n})^{1/3}. \quad (6.12)$$

Dans le cas de la nucléation homogène, la surface et le rayon équivalents correspondent à la surface et au rayon exacts du germe sphérique.

Pour une calotte sphérique d'angle de contact θ , l'excédent d'énergie de surface peut alors se formuler :

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{n}) &= \sigma \left((\psi(\theta))^{1/3} S_{\bar{\mathcal{G}}}(\mathbf{n}) \right) \\ &= \left((\psi(\theta))^{1/3} \sigma \right) S_{\bar{\mathcal{G}}}(\mathbf{n}) \\ &= \sigma_{\text{eff}} S_{\bar{\mathcal{G}}}(\mathbf{n}) \end{aligned} \quad (6.13)$$

avec,

$$\sigma_{\text{eff}} = \psi(\theta)^{1/3} \sigma \quad (6.14)$$

σ_{eff} est la tension de surface *effective* du germe (J.m^{-2}),

$\psi(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$ un facteur correctif.

Si nous traçons sur le même graphe (fig.(6.4)) à la fois la fonction ψ et le facteur $\psi^{1/3}$ que l'on va utiliser en pratique, nous voyons bien que ces deux coefficients sont d'autant plus petits que l'angle de contact est petit. Pour les valeurs de θ comprises entre 0 et 50 °, le facteur correctif est inférieur à 0,5 et la surface se trouve être, au minimum, réduite de moitié.

Cette approche rejoint les travaux de Nielsen [1964] avec l'introduction d'un facteur de forme.

6.1. LA THÉORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION

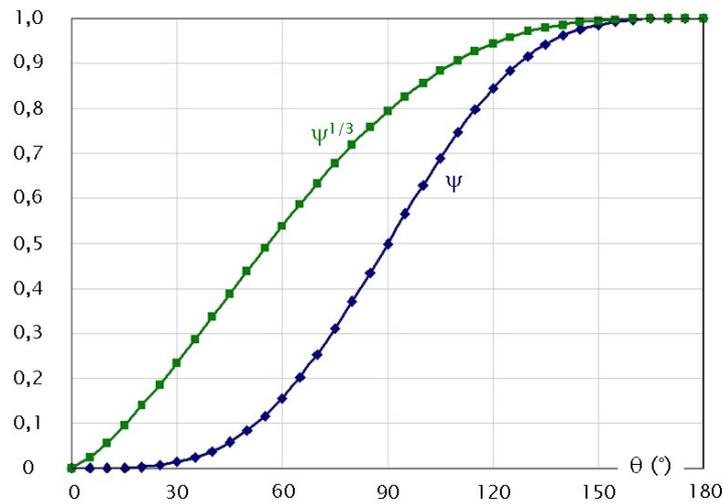


FIG. 6.4: Profils du facteur correctif ψ et de la valeur utilisée dans les calculs $\psi^{1/3}$ en fonction de l'angle de contact germe/substrat θ .

Le facteur correctif $\psi(\theta)$ peut être perçu comme s'appliquant soit à la surface, soit à la tension de surface (fig. (6.5)). Il permet de prendre en compte beaucoup de configurations géométriques différentes de la nucléation (notamment les demi-sphères de Steefel & Van Cappellen [1990]).

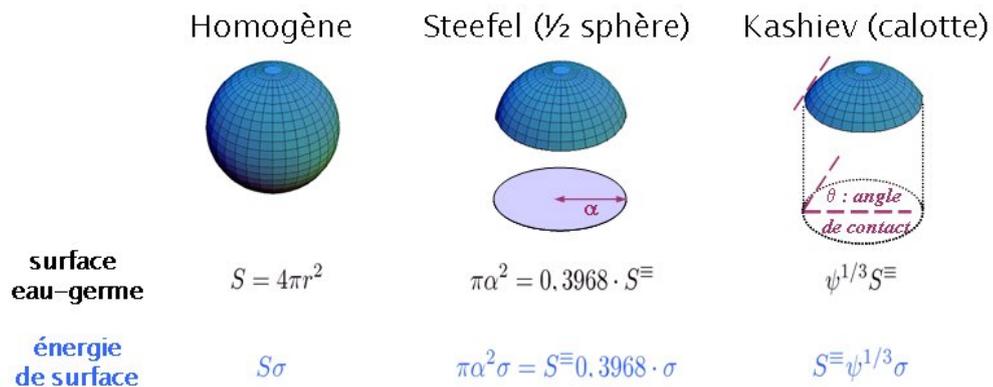


FIG. 6.5: L'excédent d'énergie de surface est relié à l'angle de contact θ germe/substrat et à la tension de surface σ entre germe et fluide.

Remarque : Un cas limite est obtenu quand $\theta = \pi$ (fig.(6.6)), nous retrouvons alors le cas de la nucléation homogène.

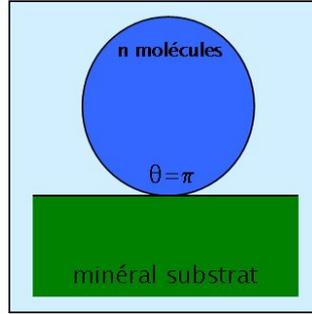


FIG. 6.6: Cas limite pour la nucléation hétérogène ($\theta = \pi$). — $\psi(\pi) = \frac{1}{4}(2 + \cos \pi)(1 - \cos \pi)^2 = 1$

La variation d'énergie libre de la réaction (6.6) se réécrit alors à partir de toutes ces expressions :

$$\Delta G_{\mathbf{n}} = -\mathbf{n} \cdot k_b T \ln \left(\frac{Q}{K_{\infty}} \right) + \sigma_{\text{eff}} (36\pi v_0^2)^{1/3} \mathbf{n}^{2/3}. \quad (6.15)$$

Nous constatons donc que les propriétés énergétiques d'un germe cristallin sont liées à sa taille (nombre de molécules contenues dans le germe), à l'état de saturation de la solution et à un excédent d'énergie de surface dont l'expression dépend de sa géométrie.

De plus, la nucléation est impossible si le solide n'est pas thermodynamiquement favorisé. Une condition usuelle pour la nucléation est que la différence de potentiel chimique soit négatif ($\Delta\mu < 0$).

- S'il est positif ($\Delta\mu > 0$), la variation d'énergie libre ($\Delta G_{\mathbf{n}}$) croît indéfiniment en fonction de \mathbf{n} et aucun germe stable ne se forme.
- S'il est négatif ($\Delta\mu < 0$), la variation d'énergie libre ($\Delta G_{\mathbf{n}}$) devient négative pour de grandes valeurs de \mathbf{n} . Cependant le second terme ($\varphi(\mathbf{n})$, le travail nécessaire à la création de l'interface germe/solution) permet la croissance de cette variation d'énergie libre dans un premier temps. Il existe donc un maximum en $\mathbf{n} = \mathbf{n}^*$ qui vérifie :

$$\left(\frac{d\Delta G_{\mathbf{n}}}{d\mathbf{n}} \right)_{\mathbf{n}=\mathbf{n}^*} = -k_b T \ln \left(\frac{Q}{K_{\infty}} \right) + \sigma_{\text{eff}} (36\pi v_0^2)^{1/3} \frac{2}{3} (\mathbf{n}^*)^{-1/3} = 0,$$

$$\Rightarrow \mathbf{n}^* = \frac{32\pi v_0^2 (\sigma_{\text{eff}})^3}{3 \left(k_b T \ln \frac{Q}{K_{\infty}} \right)^3}. \quad (6.16)$$

Nous pouvons représenter graphiquement la variation d'énergie libre (6.15), ainsi que ses deux composantes et observer son maximum sur la figure suivante (Cf. fig.(6.7)) :

6.1. LA THÉORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION

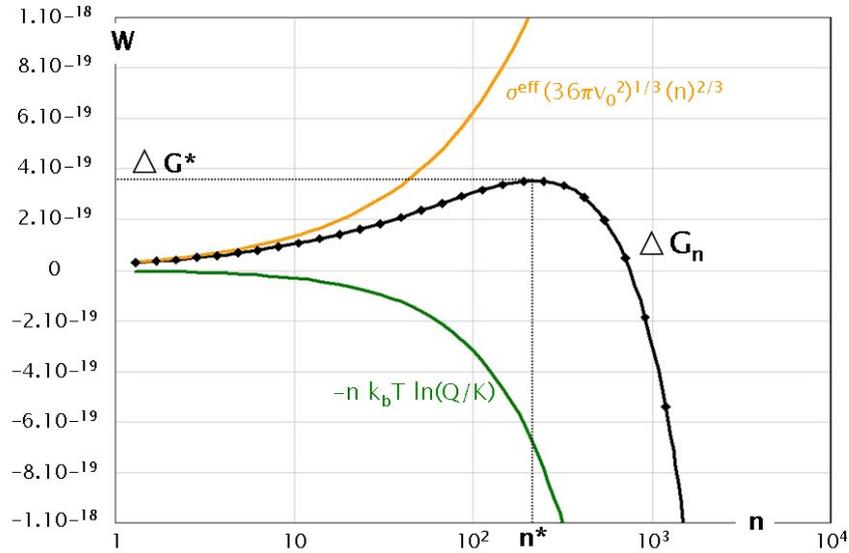


FIG. 6.7: Variation d'énergie libre en fonction du nombre de molécules dans le germe pour un taux de saturation donné de la solution. — Les deux composantes de cette variation sont également représentées.

Concrètement, pour qu'un germe se forme par agrégation de molécules en solution, il faut dépasser le maximum de la courbe qui constitue une *barrière énergétique* :

$$\Delta G^* = \Delta G_{n^*} = \frac{16\pi v_0^2 (\sigma_{\text{eff}})^3}{3 \left(k_b T \ln \frac{Q}{K_\infty} \right)^2}. \quad (6.17)$$

Ce maximum sert également à définir deux types d'agrégats de part et d'autre du **germe critique** correspondant à n^* :

- Les *embryons* qui comportent n molécules avec $n < n^*$ et se décomposent très vite.
- Les *germes* qui comportent n molécules avec $n > n^*$ et peuvent par la suite croître en cristal macroscopique.

Dans une solution de sursaturation donnée, les germes plus gros que le germe critique ($n^*, \Delta G^*$) tendent à grossir spontanément (ΔG diminue), et les embryons plus petits à se dissoudre (ΔG diminue aussi). La taille critique est précisément celle pour laquelle *le germe est en équilibre avec la solution*, même si cette situation est instable.

Ce calcul énergétique est classique et il s'enracine dans la théorie de la capillarité de Gibbs. A partir de n^* , nous pouvons déterminer un rayon de germe critique r^* :

$$\frac{4}{3}\pi(r^*)^3 = n^* v_0 \quad \Rightarrow \quad r^* = r_{\bar{g}}(n^*) = \left(\frac{3n^* v_0}{4\pi} \right)^{1/3} = \frac{2v_0 \sigma_{\text{eff}}}{k_b T \ln \frac{Q}{K_\infty}}. \quad (6.18)$$

Ce calcul, appliqué à un germe de taille r , pour lequel la constante d'équilibre est différente, et à un cristal macroscopique, fournit la relation entre solubilité et taille de grain pour un petit cristal sphérique, c'est-à-dire la formule de Gibbs-Kelvin (Nielsen [1964]) :

$$\ln \left(\frac{K_r}{K_\infty} \right) = \frac{2v_0\sigma}{k_b T r}. \quad (6.19)$$

K_r est la constante d'équilibre solide/fluide pour un grain de rayon r ,

K_∞ la constante d'équilibre solide/fluide pour un grain de dimension infinie.

En toute logique, plus le rayon est faible, plus sa solubilité est élevée. Pour des rayons équivalents, la solubilité est d'autant plus grande que la tension de surface est importante. En représentant sur un graphe (fig.(6.8)) l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la taille de grain pour plusieurs valeurs de σ , il s'avère qu'à partir d'une certaine valeur pour le rayon (ici, 10^{-8} m environ) et quelle que soit la tension de surface, la solubilité « corrigée » rejoint la solubilité de la phase de dimension infinie.

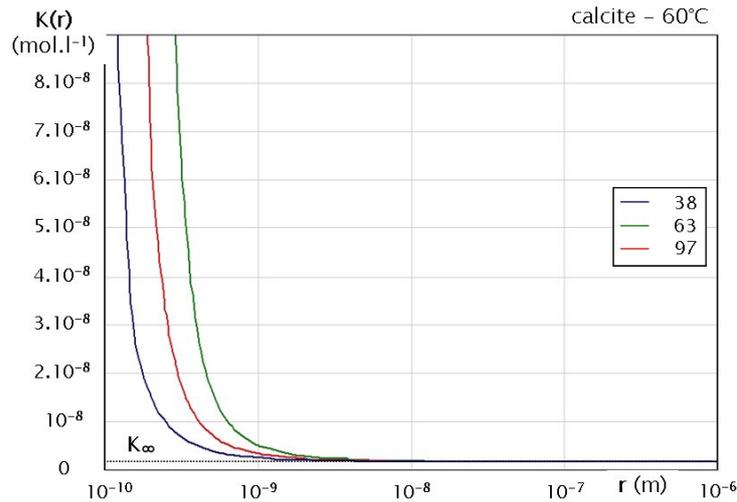


FIG. 6.8: Profils de solubilité en fonction du rayon de grain suivant différentes valeurs de la tension de surface σ (mJ.m^{-2}), pour de la calcite à 60°C .

Cette loi peut également être appliquée aux germes n'ayant pas nécessairement une forme sphérique complète, il suffit pour cela de connaître le rayon de la sphère équivalente au germe et de remplacer la tension de surface par la tension de surface effective :

$$\ln \left(\frac{K_{r\equiv}}{K_\infty} \right) = \frac{2v_0\sigma_{\text{eff}}}{k_b T r_\equiv}. \quad (6.20)$$

K_r est la constante d'équilibre solide/fluide pour un grain de rayon r ,

K_∞ la constante d'équilibre solide/fluide pour un grain de dimension infinie.

Remarque : Rappelons l'exemple de la goethite vu plus haut (Cf. chap.(4.2)) : la goethite à fines particules est moins stable thermodynamiquement que l'hématite, par contre la goethite à grosses

6.1. LA THÉORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION

particules est plus stable que l'hématite.

c) Théorème de germination

Reprenons l'équation (6.17) du travail nécessaire à la nucléation, de manière à faire apparaître la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = -k_b T \ln(Q/K_\infty)$:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi v_0^2 (\sigma_{\text{eff}})^3}{3 (\Delta\mu)^2}. \quad (6.21)$$

En dérivant l'énergie libre par rapport à la différence de potentiel chimique, nous obtenons :

$$\frac{d\Delta G^*}{d\Delta\mu} = -\frac{32\pi v_0^2 (\sigma_{\text{eff}})^3}{3 (\Delta\mu)^3}. \quad (6.22)$$

Nous reconnaissons dans cette dernière expression la taille du germe critique \mathbf{n}^* qui se trouve alors reliée à la variation d'énergie libre (le travail nécessaire à la nucléation) ΔG^* et à la force de nucléation $\Delta\mu$:

$$\frac{d\Delta G^*}{d\Delta\mu} = -\mathbf{n}^*. \quad (6.23)$$

Cette relation s'appelle le **théorème de germination** (Kashchiev & Van Rosmalen [2003]) et peut être présentée sous d'autres formes :

$$\frac{d\Delta G^*}{d\mu_{\text{sursat}}} = -\Delta \mathbf{n}^* \quad (6.24)$$

μ_{sursat} est le potentiel chimique d'une molécule en solution,

$\Delta \mathbf{n}^*$ l'excès de molécules dans la région de l'espace occupée par le germe par rapport à ceux présents dans la même région avant la formation d'un germe.

Si le potentiel chimique varie à température constante, le théorème (6.23) peut encore s'écrire :

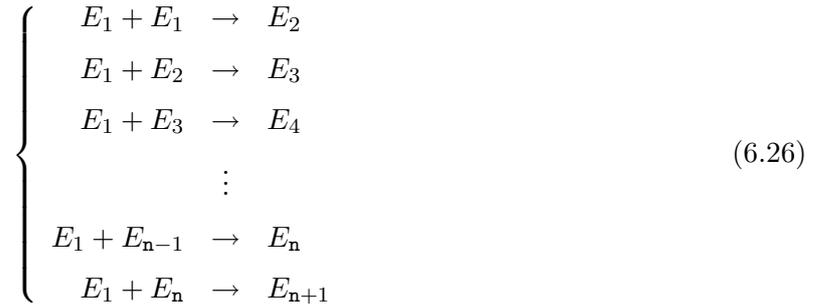
$$\frac{d\Delta G^*}{d \ln \frac{Q}{K_\infty}} = -\mathbf{n}^* k_b T. \quad (6.25)$$

Remarque : Le principal intérêt de cette écriture du théorème est qu'elle donne une relation entre le travail de nucléation, la taille du germe et la sursaturation de la solution aqueuse sans qu'il y ait besoin d'informations sur l'excès d'énergie effective du germe ou sur le mode de nucléation. Nous n'utiliserons pas directement ce théorème par la suite, mais il montre le lien important qui existe entre les tensions de surface et les cinétiques de nucléation. Il justifie donc que l'on peut accéder à ces tensions de surface en mesurant des vitesses de nucléation.

6.1.3 Cinétique de germination

a) Mécanisme de germination

La nucléation peut être représentée comme l'addition séquentielle de molécules, identifiées à des monomères, à un agrégat qui voit sa taille augmenter au fur et à mesure (Kashchiev & Van Rosmalen [2003]), bien que le problème soit un peu différent dans le cas des solides ioniques :



E_1 est un monomère,

E_n , un agrégat de taille n .

Remarques : L'addition simultanée de deux monomères ou plus est exclue car fortement improbable. Nous négligeons également le caractère réversible des réactions et l'agrégat E_n , par exemple, ne peut pas perdre un monomère pour redevenir un agrégat de taille $n - 1$.

La théorie de la nucléation, abordée auparavant, nous enseigne qu'une molécule doit venir se fixer sur un cluster de dimension critique (n^*) pour que ce dernier puisse croître irréversiblement jusqu'à une dimension macroscopique. On considère que la nucléation n'est que *l'évolution spontanée d'un embryon qui a réussi à grossir au-delà de la taille critique*. (fig. (6.7)). Dès lors, nous pouvons considérer comme étape limitante de la nucléation, la transformation du germe critique E_{n^*} en l'agrégat de taille juste supérieure E_{n^*+1} :



Dans ce processus dont nous devons déterminer la cinétique, un facteur limitant est la concentration en embryons critiques, très faible. La vitesse de nucléation J (germes.m⁻³.s⁻¹ ou germes.m⁻².s⁻¹ suivant le mode de nucléation) se calcule comme le produit de cette concentration par la fréquence des ajouts réussis de monomères à un germe critique (Steeffel & Van Cappellen [1990]). A température et sursaturation constantes, cette fréquence est également indépendante du temps et la nucléation s'effectue alors en *régime stationnaire* (Kashchiev & Van Rosmalen [2003]) :

$$J = Z(n^*)f(n^*) \quad (6.28)$$

$Z(n^*)$ est la concentration stationnaire, volumique ou surfacique, en germes critiques (germes.m⁻³ ou germes.m⁻²)

$f(n^*)$ la fréquence d'attachement d'un monomère sur le germe critique (s⁻¹).

6.1. LA THÉORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION

Dans le modèle retenu, les germes critiques, en équilibre avec la solution au moment même de leur apparition ($Q/K_{r^*} = 1$), se formeront à la vitesse J . D'ailleurs, leur taille dépend de l'état de saturation de la solution (fig. (6.9)).

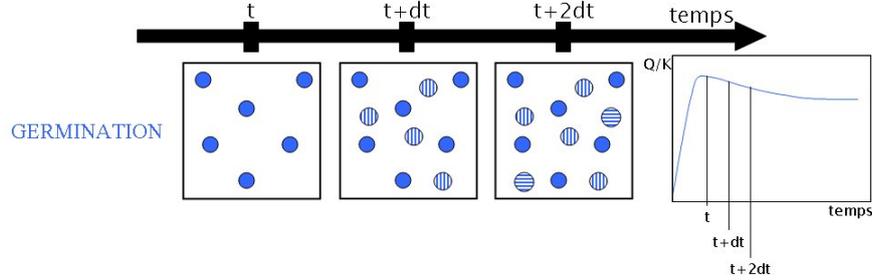


FIG. 6.9: Représentation schématique de l'évolution dans le temps de la nucléation d'une population de germes dans une maille de volume constant ainsi que le profil de sursaturation de la solution vis-à-vis du nouveau solide. — Les hachures indiquent des tailles différentes pour les germes. Sur ce schéma, la taille des germes est croissante, mais ce n'est pas toujours le cas.

b) Concentration de germes critiques

Les germes critiques sont assimilés à des espèces polymérisées en solution possédant la stœchiométrie du cristal (le monomère) et les propriétés énergétiques issues de la théorie de la nucléation. La concentration des germes de taille n^* à l'équilibre obéit alors à une distribution de type Boltzmann (correspondant à un mélange idéal) :

$$C^* = C(n^*) = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (6.29)$$

C_0 est la concentration de sites de nucléation dans le système (m^{-3}).

$$C_0 = \begin{cases} \frac{1}{v_0} \approx 10^{28}, 10^{29} m^{-3} & \text{en nucléation homogène (Kashchiev \& Van Rosmalen [2003], Nielsen [1964]),} \\ \frac{N_0}{V_{\text{aq}}} & \text{en nucléation hétérogène (avec } N_0 \text{ le nombre de centres actifs de} \\ & \text{nucléation et } V_{\text{aq}} \text{ le volume de solution).} \end{cases} \quad (6.30)$$

On parle de sites de nucléation pour les sites structuraux sur lesquels les monomères viennent se fixer au germe ou au substrat (Burton & Cabrera [1949], Burton et al. [1951]).

La concentration stationnaire en germes critiques peut être approchée à l'aide de cette concentration à l'équilibre (Turnbull & Fisher [1949]), moyennant une correction *via* un certain facteur z (Zeldovich [1943]) pour compenser l'erreur occasionnée :

$$Z(\mathbf{n}^*) = zC^* \quad (6.31)$$

avec

$$z = \left[\frac{1}{2\pi k_b T} \left(-\frac{d^2 \Delta G}{dn^2} \right)_{n=\mathbf{n}^*} \right]^{1/2} = \left(\frac{\Delta G^*}{3\pi k_b T (\mathbf{n}^*)^2} \right)^{1/2} \quad (6.32)$$

z est le facteur de Zeldovich qui varie entre 0,01 et 1 (Kashchiev & Van Rosmalen [2003]).

c) Fréquence d'attachement du monomère

La détermination de la vitesse de nucléation passe par le calcul de la fréquence d'attachement de monomères. Pour la nucléation homogène en solution, la vitesse d'attachement des monomères est limitée soit par *la diffusion des solutés depuis la solution dans le germe*, soit par *le transfert de solutés à travers l'interface* (Kashchiev & Van Rosmalen [2003]).

- Diffusion : la fréquence d'attachement se calcule comme le produit du flux de diffusion des monomères par la surface du germe.

$$f(\mathbf{n}^*) = (48\pi^2 v_0)^{1/3} D \frac{Q}{K} c^{\text{sat}} N_a (\mathbf{n}^*)^{1/3} \quad (6.33)$$

D est le coefficient de diffusion des monomères ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

c^{sat} , la solubilité du minéral (le nombre de moles de minéral qui se dissolvent dans de l'eau pure à saturation) ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),

N_a , le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

- Transfert d'interface : le monomère devant être attaché est en contact immédiat avec le germe et peut le rejoindre en « sautant » une distance comparable au diamètre moléculaire : soit $d_0 \approx (6v_0/\pi)^{1/3}$, en supposant que la probabilité pour un tel saut est proportionnelle à D .

$$f(\mathbf{n}^*) = (6\pi^2 v_0)^{1/3} D \frac{Q}{K} c^{\text{sat}} N_a (\mathbf{n}^*)^{2/3}. \quad (6.34)$$

d) Vitesse de germination

Les différentes expressions de C^* , z et $f(\mathbf{n}^*)$ nous conduisent à expliciter l'expression (6.28) de J :

$$J = J_0 \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{k_b T} \right) \quad (6.35)$$

J_0 est un paramètre cinétique ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ selon le mode de nucléation) approximativement ou strictement indépendant de la sursaturation $\frac{Q}{K}$ de la solution.

Dans le cas de la nucléation homogène, ce paramètre cinétique est déterminé en fonction du processus d'attachement des molécules (Kashchiev & Van Rosmalen [2003]) :

6.1. LA THÉORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION

$$J_0 = \begin{cases} \left(\frac{k_b T}{v_0 \sigma_{\text{eff}}} \right)^{1/2} D \frac{Q}{K} c^{\text{sat}} N_a \ln \frac{Q}{K} & \text{en cas d'attachement limité par diffusion,} \\ \left(\frac{4\pi}{3v_0} \right)^{1/3} \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{k_b T} \right)^{1/2} D \frac{Q}{K} c^{\text{sat}} N_a & \text{en cas d'attachement limité par transfert de surface.} \end{cases} \quad (6.36)$$

Steeffel & Van Cappellen [1990], par le biais d'une approche un peu différente, proposent une expression assez complexe pour ce terme pré-exponentiel dans le cas de la nucléation hétérogène (*Cf.* annexe(D)), bien qu'il reste toujours proportionnel au nombre de centres actifs de nucléation. Remarque : Zhang et al. [2004] fournissent également une formulation voisine, plus simple, mais moins explicitée.

En pratique, pour la nucléation homogène, les expressions utilisées par Nielsen [1964] et Lasaga [1998] sont plus simples et ne font pas intervenir la sursaturation dans l'expression du terme pré-exponentiel :

$$J = 10^{36} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_b T}\right) m^{-3} \cdot s^{-1}, \quad (6.37)$$

$$= 10^{36} V_{\text{aq}} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_b T}\right) s^{-1}. \quad (6.38)$$

Remarque : Kashchiev & Van Rosmalen [2003], *via* leur expression (6.36) fonction de la sursaturation, proposent des valeurs du même ordre.

En nucléation hétérogène, l'évaluation du terme pré-exponentiel est assez difficile et conduit à une formulation trop lourde pour nos besoins et notamment pour pouvoir être incorporée à un modèle générique. Nous ne retiendrons donc que l'ordre de grandeur de ce terme, qui n'a, en réalité, qu'une influence relativement minime sur le résultat :

$$J = 10^{25} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_b T}\right) m^{-2} \cdot s^{-1}, \quad (6.39)$$

$$= 10^{25} A_s \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_b T}\right) s^{-1}. \quad (6.40)$$

A_s représente la surface de substrat disponible pour la nucléation hétérogène.

Les figures suivantes (figs.(6.10) et (6.11)) montrent la forme de ces fonctions ((6.37) et (6.39)), dans le domaine où elles sont pertinentes, pour deux minéraux courants aux énergies interfaciales contrastées (calcite et quartz). Une élévation de la température abaisse un peu les valeurs de sursaturation nécessaires pour obtenir des vitesses de nucléation non négligeables. Cependant, les vitesses

CHAPITRE 6. PRISE EN COMPTE DE LA GERMINATION

sont surtout sensibles à la tension de surface effective σ_{eff} , donc au mode de nucléation considéré (*via* $\psi^{1/3}$) qui, en un sens, contre-balance le poids du terme pré-exponentiel, plus élevé dans le cas de la nucléation homogène.

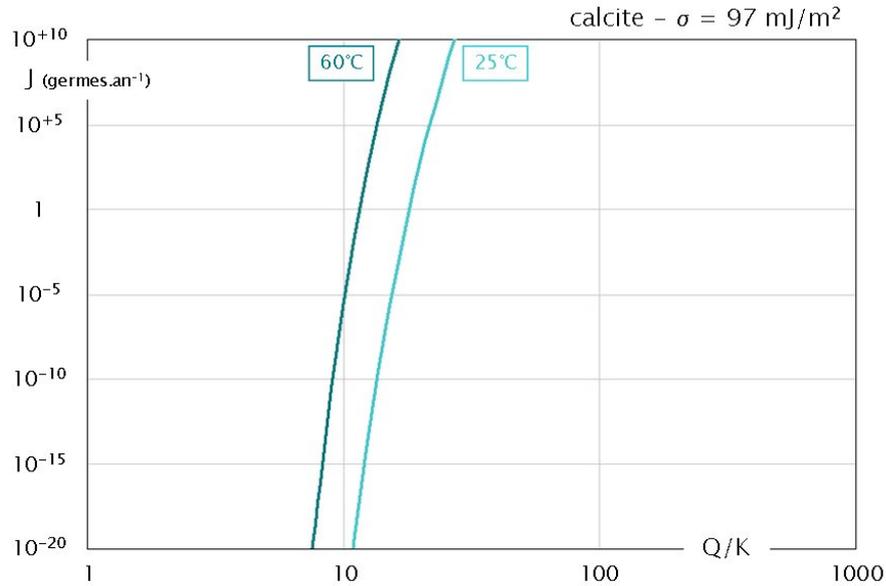


FIG. 6.10: Evolution de la vitesse de nucléation homogène de la calcite en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes températures.

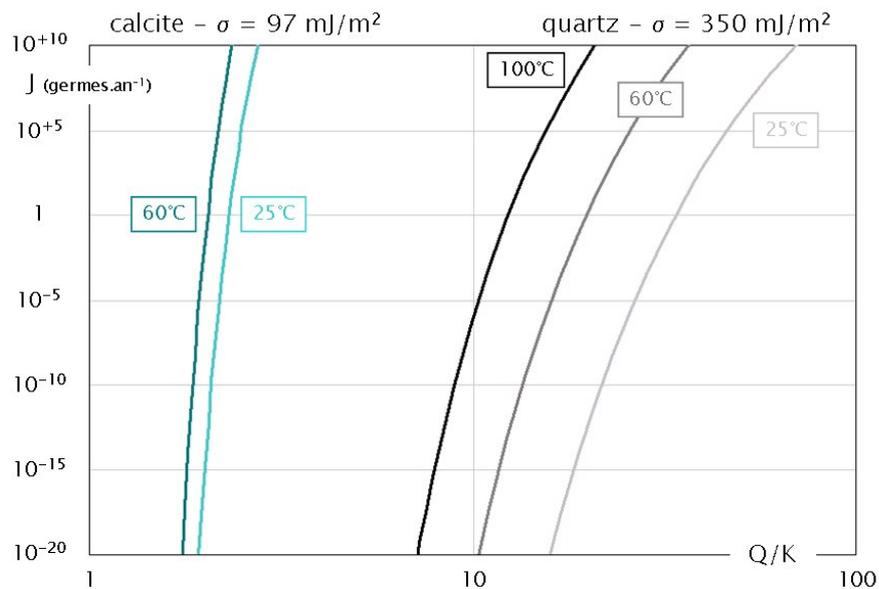


FIG. 6.11: Evolution de la vitesse de nucléation hétérogène de la calcite et du quartz en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes températures.

6.2. MODÉLISATION DU PHÉNOMÈNE DE GERMINATION

En résumé, la vitesse de nucléation (exprimée en germes.an⁻¹) sera évaluée de la façon suivante dans le modèle :

$$J = \begin{cases} J_0 V_{\text{aq}} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_b T}\right) & \text{avec } J_0 = 10^{43} \text{ m}^{-3} \cdot \text{an}^{-1} \text{ en nucléation homogène,} \\ J_0 A_s \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_b T}\right) & \text{avec } J_0 = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1} \text{ en nucléation hétérogène.} \end{cases} \quad (6.41)$$

Remarques : Le terme exponentiel confère à cette fonction (6.41) une forme très abrupte qui justifie la notion de *seuil de sursaturation* (Steeffel & Van Cappellen [1990]) :

- en-dessous d'une certaine valeur de Q/K , la vitesse de nucléation est dérisoire,
- alors qu'au-dessus, elle croît très rapidement.

Il en résulte que pour un système faiblement sursaturé, la nucléation ne peut produire qu'une quantité négligeable de matière. En revanche, pour des systèmes plus fortement sursaturés, l'augmentation très rapide de J en fonction de Q/K fait de la nucléation un modérateur très efficace de la sursaturation. En mettant en compétition la dissolution des phases primaires et la nucléation d'une phase secondaire, nous verrons dans la dernière partie de ce travail, que le fluide ne peut pas rester longtemps à des niveaux trop élevés de sursaturation par rapport à cette phase. Il ne peut pas non plus revenir au voisinage de l'équilibre, car la vitesse de nucléation s'effondre. Dans ce cas-là, nous obtenons un état quasi-stationnaire intermédiaire, mais pour lequel le niveau de sursaturation est étroitement lié à la tension de surface effective.

Le palier de sursaturation qui est obtenu en réponse à la nucléation d'une phase secondaire présente de fortes analogies avec celui qui a été obtenu, sans nucléation, par la croissance d'un précurseur (*Cf.* chap. (5.2.3)). Sa signification physique est assez similaire puisque, dans les deux cas, l'état transitoire est régi par un équilibre chimique métastable du fluide avec le solide qui est en train de se former.

De plus, malgré un terme pré-exponentiel plus grand dans le cas de la nucléation homogène, celle-ci nécessite des sursaturations plus élevées voire beaucoup plus élevées (presque 10 fois plus élevée pour la calcite). Ceci est dû au poids de la tension de surface qui n'est pas corrigée puisque le facteur de forme $\psi^{1/3}$ vaut 1.

Dans les réservoirs naturels qui nous intéressent, il est d'ailleurs très rarement question de nucléation homogène.

6.2 Modélisation du phénomène de germination

Pour intégrer la germination au modèle ARCHIMEDE, nous allons considérer les germes des minéraux secondaires comme des minéraux dotés des cinétiques particulières qui ont été définies dans le chapitre précédent (*Cf.* chap.(6.1.3)).

Il faut aussi prendre en compte l'influence que peuvent avoir les germes sur les bilans élémentaires et sur la texture des minéraux, importante pour le passage à l'étape de croissance.

6.2.1 Modèle cinétique

Dans la section précédente, qui présente les grandes lignes de la théorie de la germination, nous avons pu constater que la loi cinétique de germination exprime l'évolution du nombre de germes formés au cours du temps. Ces germes sont principalement caractérisés par le nombre de molécules qu'ils contiennent.

Dans l'optique de prendre en compte l'étape de nucléation et donc d'intégrer les germes dans la modélisation de notre système, choisir de manipuler ces derniers comme des minéraux à cinétiques particulières amène à une double formulation :

- volumique, pour les cinétiques de nucléation et les réécritures des bilans élémentaires,
- surfacique, pour les modifications engendrées sur la texture par les différentes tailles de germes.

Les équations exposées précédemment ainsi que d'autres, propres au modèle ARCHIMEDE, seront donc révisées en prenant en compte les germes, leurs volumes et leurs surfaces.

Tout d'abord, il faut associer un « type » de germe à chaque minéral secondaire susceptible de précipiter. Dans un souci pratique, des germes \mathcal{G}_m seront attachés à chaque minéral M_m ($\forall m \in [1, N_{min}]$). Toutefois, les deux entités ne seront pas simulées conjointement en permanence. Il suffit de désactiver la cinétique de nucléation ou la cinétique de croissance selon que l'on s'intéresse à un minéral respectivement primaire (présent initialement dans le système) ou secondaire (absent). Dans le cas des minéraux secondaires, nous allons procéder à une étape de germination dans un premier temps, puis ces germes basculent dans une étape de croissance lorsque la cinétique de croissance cristalline prend le pas sur la nucléation en terme de production de volume solide (fig. (6.12)).

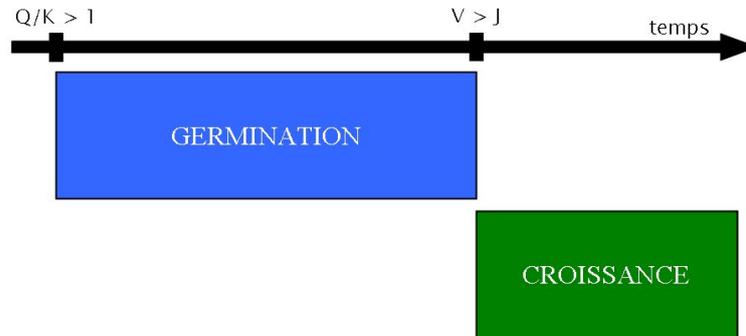


FIG. 6.12: Gestion de la compétition germination/croissance pour ARCHIMEDE. — Lorsque la solution aqueuse devient sursaturée vis-à-vis d'un minéral secondaire, celui-ci commence à germer. Lorsque la croissance devient plus efficace que la germination, elle prend alors le relais.

Les germes \mathcal{G}_m se décomposent, comme les minéraux M_m qu'ils représentent, en éléments (e_l , pour $l \in [1, N_e]$) :

$$\mathcal{G}_m = \sum_{l=1}^{N_e} \beta_{l,\mathcal{G}_m} e_l \quad (6.42)$$

β_{l,\mathcal{G}_m} nombre de moles de l'élément e_l contenues dans une mole de germe \mathcal{G}_m .

6.2. MODÉLISATION DU PHÉNOMÈNE DE GERMINATION

De la même manière que pour les espèces secondaires, les minéraux et les solutions solides, les germes \mathcal{G}_m ($m \in [1, N_{min}]$) présents dans le système se dissocient en espèces aqueuses de base :



$\nu_{\mathcal{G}_m, k}$ est le coefficient stœchiométrique dans la réaction (6.43) de dissociation du germe \mathcal{G}_m associé à l'espèce aqueuse de base \mathbf{E}_k .

$K_{\mathcal{G}_m, \infty}$ est la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction (6.43).

Le produit d'activité ionique $Q_{\mathcal{G}_m}$ de la réaction (6.43) est défini par :

$$Q_{\mathcal{G}_m} = \prod_{k=1}^{N_e} a_k^{\nu_{\mathcal{G}_m, k}}. \quad (6.44)$$

Remarque : Si nous ne considérons pas le cas d'un précurseur, dont la stœchiométrie pourrait être un peu différente de la phase secondaire que l'on souhaite voir croître par la suite, les décompositions en éléments du germe et du minéral associé sont les mêmes.

$$\beta_{l, \mathcal{G}_m} = \beta_{l, m}, \quad \forall l \in [1, N_e]. \quad (6.45)$$

Les décompositions en espèces de base du germe et du minéral associé sont semblables également.

$$\nu_{\mathcal{G}_m, k} = \nu_{m, k}, \quad \forall k \in [1, N_e]. \quad (6.46)$$

Les constantes d'équilibre et les produits d'activité ionique sont alors identiques.

$$\begin{cases} K_{\mathcal{G}_m, \infty} = K_{m, \infty} \\ Q_{\mathcal{G}_m} = Q_m \end{cases}. \quad (6.47)$$

Les germes et le minéral ont le même volume molaire :

$$V_{\mathcal{G}_m} = V_m \quad (6.48)$$

$V_{\mathcal{G}_m}$ est le volume molaire du germe \mathcal{G}_m ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

La vitesse de germination des germes \mathcal{G}_m est conservée sous sa forme générale indépendante du mode de nucléation et exprimée en nombre de germes par unités de volume par unité de temps :

$$J_{\mathcal{G}_m} = J_{\mathcal{G}_m}^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathcal{G}_m}^*}{k_b T}\right) \quad (6.49)$$

$J_{\mathcal{G}_m}^0$ est le facteur pré-exponentiel que nous considérons constant, quel que soit le mode de nucléation ($J_{\mathcal{G}_m}^0 = 10^{43} V_{\text{aq}} \text{ an}^{-1}$ en nucléation homogène et $J_{\mathcal{G}_m}^0 = 10^{32} A_s \text{ an}^{-1}$ en nucléation hétérogène),

$\Delta G_{\mathcal{G}_m}^*$ la barrière énergétique à atteindre pour former un germe \mathcal{G}_m de taille $n_{\mathcal{G}_m}^*$ et à franchir pour nucléer des germes qui pourront croître par la suite (J).

Les **germes critiques** qui apparaissent sont relatifs à la barrière énergétique qui est fonction de l'état du fluide au temps t . La loi cinétique de germination des germes \mathcal{G}_m dans la maille se présente de la manière suivante :

$$\frac{\partial N_{\mathcal{G}_m}}{\partial t} = J_{\mathcal{G}_m} \quad (6.50)$$

$N_{\mathcal{G}_m}$ est le nombre de germes \mathcal{G}_m formés dans le système.

Cherchons maintenant à relier ce nombre de germes formés dans la maille au volume que cela représente :

$$V_{\mathcal{G}_m} = N_{\mathcal{G}_m} (n_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}) \quad (6.51)$$

$n_{\mathcal{G}_m}^*$ est le nombre de molécules dans un germe \mathcal{G}_m ,

v_{0,\mathcal{G}_m} le volume (constant) d'une molécule (m^3),

$n_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}$ le volume d'un germe \mathcal{G}_m (m^3),

$V_{\mathcal{G}_m}$ le volume des $N_{\mathcal{G}_m}$ germes \mathcal{G}_m formés dans la maille (m^3).

La relation (6.51) peut être reformulée de la manière suivante :

$$N_{\mathcal{G}_m} = \frac{V_{\mathcal{G}_m}}{n_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}} = \frac{\phi_{\mathcal{G}_m} V_{\text{tot}}}{n_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}} \quad (6.52)$$

$\phi_{\mathcal{G}_m}$ est la fraction volumique de la maille occupée par les $N_{\mathcal{G}_m}$ germes \mathcal{G}_m .

De là, nous pouvons exprimer la loi cinétique de germination (6.50) en fonction de la fraction volumique des germes, dans un souci d'homogénéité avec les expressions employées pour les autres cinétiques minérales :

$$\frac{\partial N_{\mathcal{G}_m}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi_{\mathcal{G}_m} V_{\text{tot}}}{n_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}} \right) = J_{\mathcal{G}_m}. \quad (6.53)$$

Soit,

$$\frac{\partial \phi_{\mathcal{G}_m}}{\partial t} = \left(\frac{n_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_{\text{tot}}} \right) J_{\mathcal{G}_m} \quad (6.54)$$

6.2. MODÉLISATION DU PHÉNOMÈNE DE GERMINATION

Remarque : Nous faisons ici l'approximation que $\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^*$ est constant sur un pas de temps. Cela veut dire que durant un pas de temps, ne sont formés que des germes de la même taille.

Pour expliciter la vitesse de germination (6.49), il faut détailler la barrière énergétique de nucléation :

$$\Delta G_{\mathcal{G}_m}^* = \frac{16\pi v_{0,\mathcal{G}_m}^2 (\sigma_{\mathcal{G}_m}^{\text{eff}})^3}{3 \left(k_b T \ln \frac{Q_m}{K_m} \right)^2} \quad (6.55)$$

$\sigma_{\mathcal{G}_m}^{\text{eff}}$ représente la tension de surface entre le germe et le fluide (J.m^{-2}).

Cette tension de surface s'écrit différemment suivant le mode de nucléation :

$$\sigma_{\mathcal{G}_m}^{\text{eff}} = \begin{cases} \sigma_{\mathcal{G}_m} & \text{en nucléation homogène} \\ (\psi_{\mathcal{G}_m}(\theta_{\mathcal{G}_m}))^{1/3} \sigma_{\mathcal{G}_m} & \text{en nucléation hétérogène} \end{cases}, \quad (6.56)$$

avec le facteur de correction de surface ou de tension de surface défini par

$$\psi_{\mathcal{G}_m}(\theta_{\mathcal{G}_m}) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta_{\mathcal{G}_m})(1 - \cos \theta_{\mathcal{G}_m})^2 \quad (6.57)$$

$\theta_{\mathcal{G}_m}$ est l'angle de contact entre le germe et le substrat dans le cas de la nucléation hétérogène (rad).

Pour ce qui est de la taille du germe \mathcal{G}_m en nombre de molécules, elle se présente comme suit :

$$\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* = \frac{32\pi v_{0,\mathcal{G}_m}^2 (\sigma_{\mathcal{G}_m}^{\text{eff}})^3}{3 \left(k_b T \ln \frac{Q_m}{K_m} \right)^3}. \quad (6.58)$$

6.2.2 Bilans élémentaires modifiés pour ARCHIMEDE

Pour pouvoir réécrire les bilans élémentaires (2.73) du système dynamique (2.75), il faut d'abord relier les fractions volumiques des germes formés aux nombres de moles qu'elles représentent :

$$n_{\mathcal{G}_m} = \frac{\phi_{\mathcal{G}_m} V_{\text{tot}}}{V_m} \quad (6.59)$$

$n_{\mathcal{G}_m}$ est la quantité de matière exprimée en nombre de moles de germes \mathcal{G}_m associés au minéral M_m (pour $m \in [1, N_{\text{min}}]$).

La contribution des germes à l'équation de conservation (2.73) de l'élément e_l s'écrit alors :

$$n_l^{\text{germes}} = \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \frac{\partial n_{\mathcal{G}_m}}{\partial t} \quad (6.60)$$

avec $\mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} = \begin{cases} 1 & \text{si le minéral } M_m \text{ est un minéral secondaire, susceptible de germer} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \forall m \in [1, N_{min}]$.

Ce que nous pouvons également, à l'aide des équations (6.54) et (6.59), présenter sous la forme :

$$n_l^{\text{germes}} = \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_m} J_{\mathcal{G}_m}. \quad (6.61)$$

En tenant compte de la germination, l'équation de conservation de l'élément e_l ($\forall l \in [1, N_e]$) (2.73) se formule de la façon suivante :

$$\frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} (n_l^{\text{aq}}) + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \cdot (1 - \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m}) \vartheta_m + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_m} J_{\mathcal{G}_m} = 0 \quad (6.62)$$

Remarques :

- Nous avons choisi de ne pas appliquer le modèle de germination aux solutions solides, car nous n'avons pas discuté d'un procédé générique pour déterminer la composition susceptible de germer (Putnis et al. [2003] proposent un modèle pour le cas particulier (Ba,Sr)SO₄). Aussi, les solutions solides, dont la participation aux bilans élémentaires demeure inchangée, n'apparaissent pas dans cette équation dans un souci d'alléger l'écriture.
- En pratique, la croissance des minéraux secondaires durant leur étape de germination est bloquée de même que la germination pour les minéraux primaires. Nous pouvons donc reprendre les lois indépendantes de cinétiques minérales (2.13) et de germination (6.54) :

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \frac{V_m \cdot (1 - \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m})}{V_{\text{tot}}} \vartheta_m \quad (6.63)$$

$$\frac{\partial \phi_{\mathcal{G}_m}}{\partial t} = \left(\frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_{\text{tot}}} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \right) J_{\mathcal{G}_m} \quad (6.64)$$

- Nous supposons que *les germes ne se déplacent pas*, comme pour les minéraux et les solutions solides.

Nous en déduisons donc le nouveau système dynamique incluant une étape de germination pour les minéraux secondaires :

6.2. MODÉLISATION DU PHÉNOMÈNE DE GERMINATION

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} (n_l^{\text{aq}}) + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \cdot (1 - \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m}) \vartheta_m + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_m} J_{\mathcal{G}_m} = 0, \quad \forall l \in [1, N_e] \\
 \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k \right) - \log a_j - \log K_j = 0, \quad \forall j \in [N_e + 1, N_f] \\
 \frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \frac{V_m \cdot (1 - \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m})}{V_{\text{tot}}} \vartheta_m, \quad \forall m \in [1, N_{\text{min}}] \\
 \frac{\partial \phi_{\mathcal{G}_m}}{\partial t} = \left(\frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_{\text{tot}}} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \right) J_{\mathcal{G}_m}, \quad \forall m \in [1, N_{\text{min}}] \\
 \frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \frac{V_s}{V_{\text{tot}}} \vartheta_s, \quad \forall s \in [1, N_{\text{ss0}}]
 \end{array} \right. \quad (6.65)$$

Les inconnues de ce nouveau système sont les logarithmes décimaux des nombres de moles des espèces aqueuses, les logarithmes décimaux des fractions volumiques des minéraux, des solutions solides et des germes.

En réalité, comme un minéral secondaire au stade de la germination ne croît pas, la cinétique de croissance pour ce minéral n'a pas de sens, de même que la cinétique de germination d'un minéral primaire qui croît mais ne germe pas. Les fractions volumiques des germes correspondant aux minéraux secondaires existent tant que ces minéraux sont en phase de germination. Elles deviennent les fractions volumiques des minéraux lorsque ceux-ci passent à l'étape de croissance. Le nombre d'équations reste égal à $(N_f + N_{\text{min}} + N_{\text{ss0}})$ pour autant d'inconnues. Il est possible que le système admette une unique solution.

6.2.3 Influence sur la texture

Au fur et à mesure que la germination progresse, des germes sont produits à partir de solutés issus de la solution aqueuse, donc de la matière est échangée et, comme nous l'avons vu, les changements en question doivent intervenir dans les bilans élémentaires du système dynamique. La texture est également variable à cause des différentes tailles de germes formés au fil de l'évolution du système.

Quand le système évolue, la sursaturation de la solution aqueuse par rapport au minéral qui germe varie, du fait des dissolutions d'autres minéraux, de la circulation du fluide, voire de l'influence croissante des germes qui apparaissent. Différentes sursaturations conduisent à des germes de tailles différentes ($\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^*(Q_m/K_m)$), produits en quantités différentes ($J_{\mathcal{G}_m}(Q_m/K_m)$). En toute rigueur, il faut alors traiter des populations de germes, notamment pour évaluer l'évolution de la texture au cours du temps.

Cependant, nous choisissons d'**homogénéiser la population des germes à chaque instant** (fig. (6.13)), sans mémoriser l'historique de population des germes (leur distribution de taille). A chaque pas de temps, nous enregistrons seulement le nombre total de germes produits et le volume total germé. La surface totale germée est déduite de ces deux valeurs. Nous verrons plus loin les avantages que cette simplification présente pour le passage à la croissance cristalline.

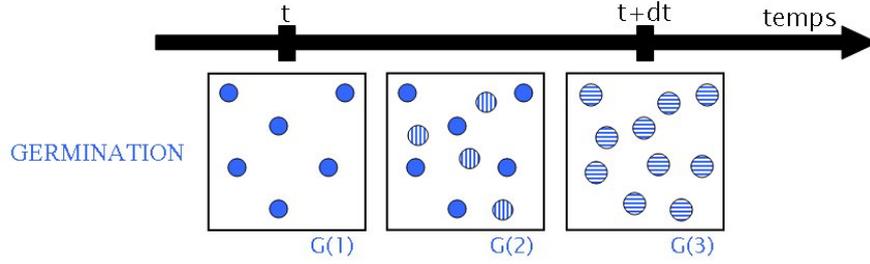


FIG. 6.13: Représentation schématisée homogénéisée de l'évolution sur un pas de temps de la nucléation d'une population de germes dans une maille de volume constant. — Sur ce schéma, la taille des germes est croissante, mais ce n'est pas toujours le cas.

Le volume des germes est déduit directement de la résolution de l'équation (6.64). La surface germée disponible pour la croissance est alors calculée au fur et à mesure.

- A chaque instant t (Cf. fig.(6.13.G(1))), l'approche retenue permet de déterminer à la fois le nombre de germes (critiques au moment de leur apparition) $N_{\mathcal{G}_m}(t)$, leur volume total cumulé $V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t)$ et le rayon *homogénéisé* de la sphère équivalente au germe $\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t)$. Nous pouvons écrire le volume total que représente cet ensemble de germes :

$$V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t) = V_{tot} \cdot \phi_{\mathcal{G}_m}(t) = \frac{4}{3}\pi(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t))^3 \cdot N_{\mathcal{G}_m}(t).$$

- Au cours du pas de temps suivant dt (Cf. fig.(6.13.G(2))), de nouveaux germes, au nombre de $dN_{\mathcal{G}_m}^{germes}(t+dt)$, sont formés et viennent s'ajouter aux autres. Le rayon de la sphère équivalente à ces germes (6.12) est différent du précédent $r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t+dt) = \frac{2v_{0, \mathcal{G}_m} \sigma_{\mathcal{G}_m}^{eff}}{k_b T \ln \frac{Q_m(t+dt)}{K_{m, \infty}}}$.

Le nombre de germes accumulés ainsi que le volume total des deux populations s'expriment comme suite :

$$N_{\mathcal{G}_m}(t+dt) = N_{\mathcal{G}_m}(t) + dN_{\mathcal{G}_m}^{germes}(t+dt) = N_{\mathcal{G}_m}(t) + dt J_{\mathcal{G}_m}(t+dt)$$

$$V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t+dt) = V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t) + \left(\frac{4}{3}\pi(r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t+dt))^3 \cdot dt J_{\mathcal{G}_m}(t+dt) \right).$$

A ce stade, pour continuer à n'avoir à traiter qu'une seule population de germes de même taille et ne pas s'encombrer ensuite de bilans, nous choisissons d'homogénéiser les deux populations de germes sans toutefois changer le volume total qu'elles représentent, ni le nombre total de germes qu'elles comportent.

L'homogénéisation portera donc sur la surface totale et par conséquent sur le rayon des germes.

- A l'instant suivant $t+dt$ (Cf. fig.(6.13.G(3))), nous retrouvons ainsi une population homogène avec $N_{\mathcal{G}_m}(t+dt)$ germes de volume global $V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t+dt)$ et de rayon *homogénéisé* $\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t+dt)$.

6.2. MODÉLISATION DU PHÉNOMÈNE DE GERMINATION

La conservation du volume s'écrit :

$$\begin{aligned} V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t + dt) &= \frac{4}{3}\pi(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t))^3 \cdot N_{\mathcal{G}_m}(t) + \left(\frac{4}{3}\pi(r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t + dt))^3 \cdot dt J_{\mathcal{G}_m}(t + dt) \right) \\ &= \frac{4}{3}\pi(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t + dt))^3 \cdot N_{\mathcal{G}_m}(t + dt) \end{aligned} ,$$

d'où l'expression du rayon homogénéisé :

$$\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t + dt) = \left(\frac{(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t))^3 \cdot N_{\mathcal{G}_m}(t) + (r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t + dt))^3 \cdot dt J_{\mathcal{G}_m}(t + dt)}{N_{\mathcal{G}_m}(t + dt)} \right)^{1/3} . \quad (6.66)$$

Remarque : En plus du volume total germé, nous aurions également pu choisir de conserver :

- le rayon critique $r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t)$ des germes, pour homogénéiser leur nombre et leur surface,
- la surface totale germée $S_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t)$ des germes, pour homogénéiser leur nombre et leur rayon.

A chaque instant, la surface offerte par l'ensemble des germes formés peut être évaluée :

$$S_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t + dt) = \frac{3V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t + dt)}{\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t + dt)} .$$

La texture obtenue par germination sera amenée à évoluer sous l'effet du mûrissement, avant même que le minéral secondaire atteigne l'étape de croissance classique. Dans la partie suivante, nous verrons, en particulier, que la croissance cristalline ne peut se montrer efficace que si la surface des germes présente des caractéristiques géométriques favorables.

Chapitre 7

Simulations de germination de dolomite pour l'exemple simplifié de Sleipner (Mer du Nord)

Nous allons reprendre ici l'exemple de la formation sableuse d'Utsira, à Sleipner (Mer du Nord), sur lequel nous avons déjà mis à l'épreuve le modèle de croissance (Cf. chap.(5)). Dans ce chapitre, nous allons tester le modèle de germination exposé précédemment. Comme nous ne nous intéressons qu'aux stades initiaux, les simulations porteront sur deux semaines.

Rappelons que le fluide en place a une composition (tab.(7.2)) proche de celle de l'eau de mer (riche en Mg), qu'il contient du CO₂ dissous (25 bars, 60° C), et que l'assemblage minéral (tab.(7.1)) comporte quatre phases primaires : trois silicates (quartz, K-feldspath et albite) et un carbonate (calcite).

Dans cet exemple, le fluide acidifié par le CO₂ stocké dans la formation (le pH initial vaut 4,39) dissout un peu de calcite et s'enrichit en calcium et en aluminium, lorsqu'il est injecté, ce qui conduit à envisager l'apparition de deux phases secondaires : un silicate (kaolinite) et un carbonate (dolomite).

Minéraux	Formules	Fractions volumiques initiales (%)
Quartz	SiO ₂	60,0
K-feldspath	KAlSi ₃ O ₈	6,0
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	4,0
Calcite	CaCO ₃	8,0
Kaolinite	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	1,0 · 10 ⁻⁶
Dolomite	CaMg(CO₃)₂	0

TAB. 7.1: Rappel de la composition minéralogique pour notre exemple proche du cas de Sleipner (Mer du Nord).

Eléments chimiques	Molalités (mol.l ⁻¹)
Al	$7,992 \cdot 10^{-8}$
K	$5,788 \cdot 10^{-3}$
Na	$4,609 \cdot 10^{-1}$
Ca	$1,084 \cdot 10^{-2}$
Mg	$2,619 \cdot 10^{-2}$
Si	$3,526 \cdot 10^{-4}$
C	$3,733 \cdot 10^{-1}$
Cl	$5,308 \cdot 10^{-1}$

TAB. 7.2: Rappel de la composition élémentaire de l'eau pour notre exemple proche du cas de Sleipner (Mer du Nord).

Remarque : Rappelons que les autres données (notamment les constantes d'équilibre et cinétiques des minéraux) sont reportées en annexe (Cf. annexe (A.2)), dans l'exemple de fichier d'entrée proposé.

Dans la deuxième partie de ce mémoire (Cf. chap.(5.2) page 84), nous avons cherché à représenter cette situation en introduisant des semences des deux minéraux susceptibles de précipiter. Dans toutes les simulations effectuées dans cette configuration, nous n'avons pu observer que la formation de dolomite. La kaolinite, bien que le fluide soit sursaturé vis-à-vis de ce minéral, n'apparait en quantité significative qu'à des échelles de temps plus longues.

Nous allons, désormais, simuler la germination de la dolomite dans ces conditions. Dans un premier temps, nous nous ne considérerons que la germination à proprement parler, sans passage à la croissance. Nous verrons cette transition plus loin.

La kaolinite est laissée provisoirement sous forme de semences « inactives ». Sa germination a également été prise en compte, mais nous avons constaté qu'elle reste tout de même absente du système car trop difficile à former du fait de sa tension de surface élevée ($> 200 \text{ mJ.m}^{-2}$, Steefel & Van Cappellen [1990]).

Les paramètres utiles au modèle de germination hétérogène sont les suivants :

- le terme pré-exponentiel de la cinétique de nucléation $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Kashchiev & Van Rosmalen [2003]),
- la tension de surface du minéral $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$,
- le facteur de forme pour les germes $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ (pour des demi-sphères, Steefel & Van Cappellen [1990]).

Ces valeurs sont en quelque sorte pré-supposées : elles permettent d'effectuer une première simulation de « référence » notée **dolom01-g05**, mais elles sont entourées d'incertitudes, nous profiterons donc de ces calculs de germination pour les faire varier indépendamment et étudier leurs effets respectifs.

7.1 Simulation de référence

Nous allons profiter de cette simulation de référence pour détailler la physique du problème grâce à trois graphes de résultats : le premier montre les fractions volumiques (en %) des différents minéraux, le deuxième les logarithmes décimaux des taux de sursaturation de la solution par rapport à ces minéraux et le troisième les quantités d'éléments présents en solution (en molalité $\text{mol.kg}(\text{H}_2\text{O})^{-1}$). Pour des raisons de lisibilité, ces graphes sont représentés à la fois en fonction logarithmique et en fonction linéaire du temps (fig.(7.1)).

Comme dans les simulations réalisées à partir du modèle de croissance, après un délai très court de recharge du réacteur, le fluide se trouve en équilibre avec la calcite, la phase la plus réactive du système. La dissolution de l'excédent de calcite conduit le fluide à se charger en calcium et son taux de sursaturation par rapport à la dolomite augmente. Quand la nucléation de dolomite commence, elle est très efficace et modère la montée de la sursaturation qui va se fixer à un palier, fonction des propriétés et de l'abondance des germes de dolomites que l'on forme.

Rappelons que le profil de la vitesse de nucléation (*Cf.* fig.(6.10) et (6.11)) est extrêmement sensible aux variations du taux de sursaturation, seule quantité dont elle dépend. Cela explique la montée très rapide de la fraction volumique de dolomite, consécutive à l'augmentation de la sursaturation du fluide. Ensuite, quand la quantité de germes produits est suffisante, ceux-ci peuvent avoir une influence sur la composition chimique du fluide. La sursaturation vis-à-vis de la dolomite arrête de croître assez brutalement, pour redescendre un peu, avant de se fixer à une valeur constante. Il en est de même pour la quantité de magnésium dans le fluide, qui décroît à partir du moment où la germination devient efficace, et atteint une constante. En réponse à la sursaturation du fluide en dolomite, le système a rapidement fabriqué des germes.

La fraction volumique de dolomite est non seulement fonction de la vitesse de nucléation mais aussi du rayon critique des germes, qui est d'autant plus grand que la sursaturation est faible. La taille des germes décroît rapidement dans un premier temps, avant de croître ensuite, et de s'établir à une constante. A ce moment (entre 10^{-3} et 10^{-2} années, soit environ après une journée), les germes apparaissent à une vitesse constante, moins rapide qu'au plus fort de la sursaturation, mais les germes formés sont plus gros. Au final, la fraction volumique de dolomite croît linéairement, ce qui correspond à une évolution stationnaire. Sur les courbes où le temps est en échelle logarithmique, nous voyons le passage au régime stationnaire, qui est la seule partie visible sur les courbes où il est en échelle linéaire.

Les effets sur le reste du système se traduisent, notamment par une « dépression » initiale des courbes de sursaturation par rapport à l'albite, au K-feldspath et à la kaolinite, ce qui est vraisemblablement dû à la modification du pH de la solution.

7.2 Variations de la tension de surface

Dans une première série de tests, nous conservons inchangés le terme cinétique pré-exponentiel $J_{0,\text{dol}}$ et le facteur de forme $\psi_{\text{dol}}^{1/3}$ et nous allons faire varier la tension de surface σ_{dol} . (*Cf.* tab.(7.3)).

Les résultats (toutes les courbes sont reportées en annexe (*Cf.* annexe(E)) qui diffèrent entre ces simulations sont principalement la fraction volumique de dolomite, la sursaturation en dolomite et la molalité du magnésium. Pour mieux appréhender les effets de la variation de la tension de

7.2. VARIATIONS DE LA TENSION DE SURFACE

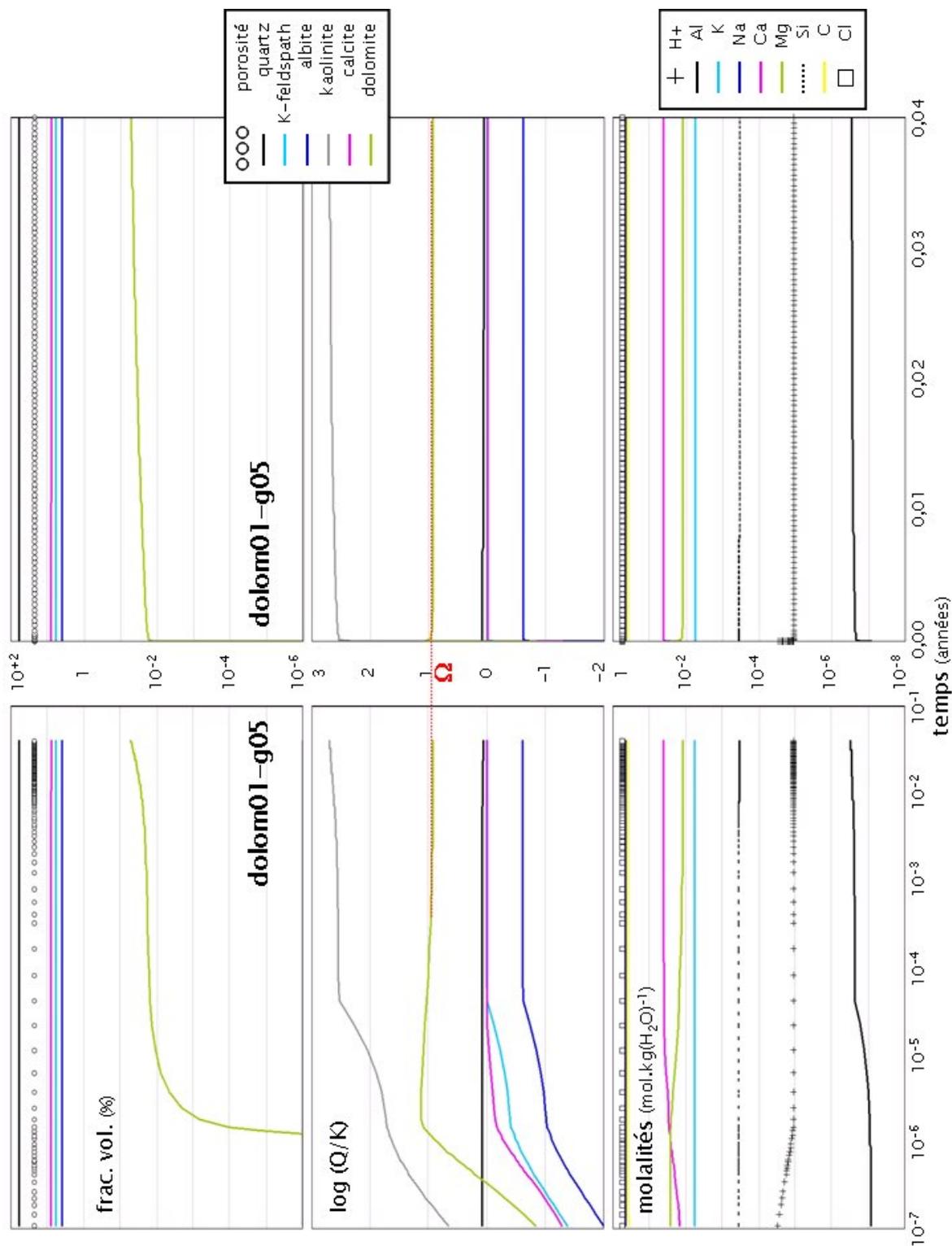


FIG. 7.1: Simulation de référence pour la germination de dolomite **dolom01-g05** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

**CHAPITRE 7. SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE POUR
L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER**

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	molalité initiale Mg (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)	σ dol. (mJ.m ⁻²)	$\psi^{1/3}$ dol.	σ^{eff} dol. (mJ.m ⁻²)	J_0 dol. (m ⁻² .an ⁻¹)
dolom01-g01	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	60	0,4	24	10^{32}
dolom01-g02	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	70	0,4	28	10^{32}
dolom01-g03	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	80	0,4	32	10^{32}
dolom01-g04	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	90	0,4	36	10^{32}
dolom01-g05	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{32}
dolom01-g06	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	110	0,4	44	10^{32}
dolom01-g07	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	120	0,4	48	10^{32}
dolom01-g08	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	130	0,4	52	10^{32}
dolom01-g09	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	140	0,4	56	10^{32}
dolom01-g10	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	150	0,4	60	10^{32}

TAB. 7.3: Paramètres pour la première série de simulations concernant la germination uniquement : dolom01-g — en gras, apparaissent la simulation de référence ainsi que le paramètre d'étude de la série.

7.2. VARIATIONS DE LA TENSION DE SURFACE

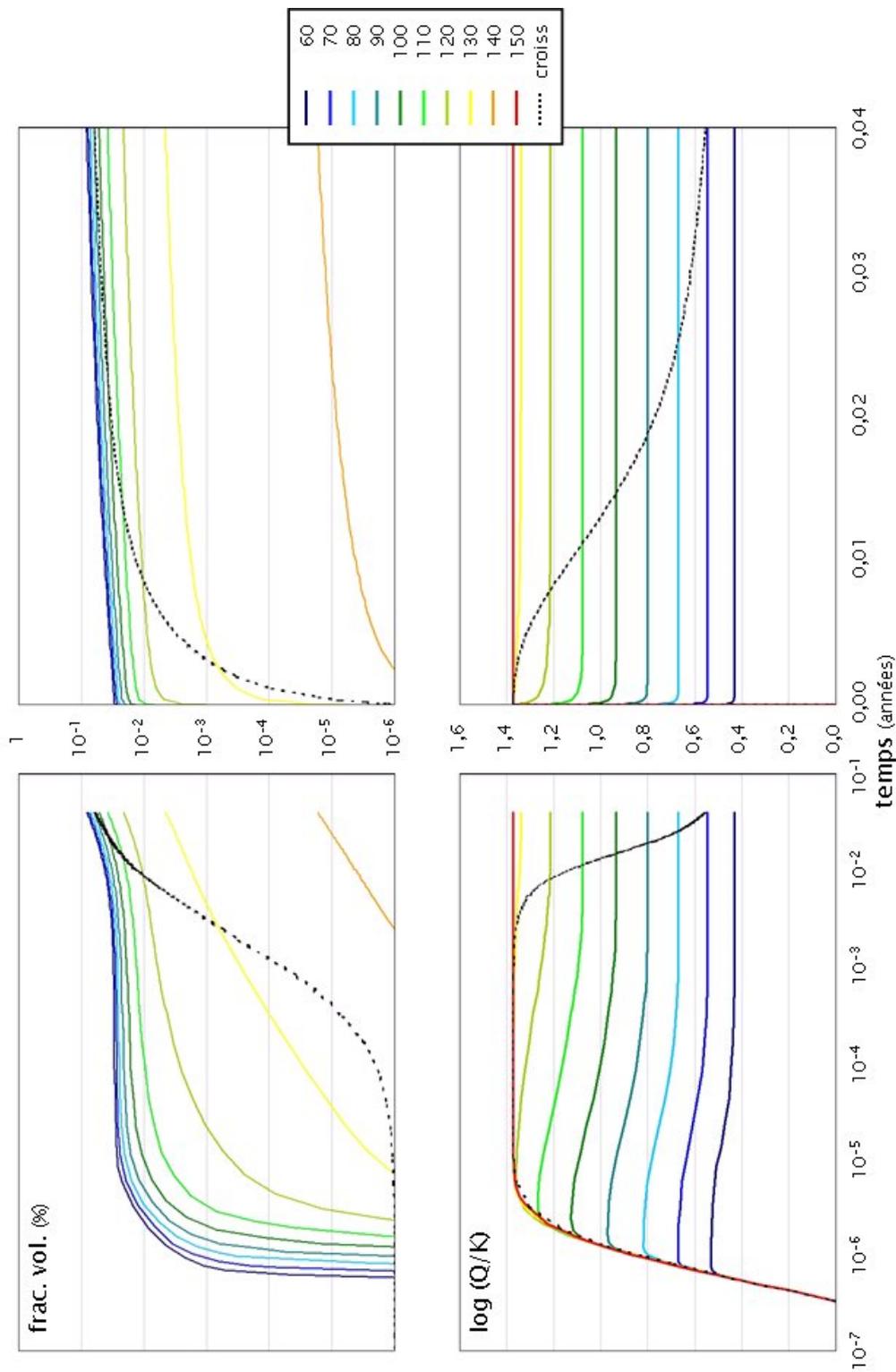


FIG. 7.2: Résultats des simulations de germination de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes tensions de surface. — Rappelons que $\psi_{dol}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,dol} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

CHAPITRE 7. SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE POUR L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER

surface sur ces valeurs, nous pouvons tracer sur un même graphe les diverses fractions volumiques de dolomite (en fonction du temps à la fois en échelle logarithmique et classique), sur un autre les sursaturations vis-à-vis de la dolomite. Sur ces graphes (regroupés sur la figure (7.2)) est également représenté le résultat de la simulation **dolom01** pour laquelle les conditions sont les mêmes, mais où la dolomite est en croissance à partir d'une semence de fraction volumique 10^{-6} %.

Jusqu'à 110 ou 120 mJ.m^{-2} , les courbes qui représentent l'évolution au cours du temps de la dolomite formée restent proches. Au delà, à partir de 150 mJ.m^{-2} , la nucléation de la dolomite est trop difficile et il ne se forme plus ou quasiment plus de dolomite.

Par ailleurs, plus la nucléation est facile (la tension de surface est faible), plus la montée en sursaturation est infléchi rapidement. Dans tous les cas, le système évolue vers un palier de sursaturation mais dont la valeur change en fonction de la tension de surface. Le modèle de nucléation permet donc bien de moduler le niveau de sursaturation.

7.3 Variations du facteur de forme

Dans une deuxième série de simulations, nous fixons toujours le terme pré-exponentiel $J_{0,\text{dol}}$ et cette fois la tension de surface σ_{dol} à trois valeurs différentes (60, 80 et 100 mJ.m^{-2}). Pour ces différents jeux de paramètres, nous allons faire varier le facteur de forme $\psi_{\text{dol}}^{1/3}$ (Cf. tab.(7.4)).

Les résultats complets de ces simulations sont eux-aussi disponibles en annexe (Cf. annexe(E)). Là encore, d'une simulation à l'autre les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes, nous allons reprendre la démarche précédente et tracer sur un même graphe l'évolution temporelle des fractions volumiques de dolomite, et sur un autre le taux de sursaturation de la solution en dolomite pour $\sigma_{\text{dol}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$ (fig.(7.3)), $\sigma_{\text{dol}} = 80 \text{ mJ.m}^{-2}$ (fig.(7.4)) et $\sigma_{\text{dol}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ (fig.(7.5)), pour diverses valeurs de $\psi_{\text{dol}}^{1/3}$.

Dans le cas $\sigma_{\text{dol}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$, nous constatons assez peu d'écart entre les évolutions de la fraction volumique de dolomite pour les différentes valeurs du facteur de forme, cela étant dû au fait que les valeurs élevées de tension de surface effective qui seraient capables de modérer et même d'empêcher la nucléation de se produire ne sont pas atteintes (ici, $\sigma_{\text{dol}}^{\text{eff}}$ va de 18 à 42 mJ.m^{-2}).

En revanche, les évolutions de la sursaturation en dolomite et de la quantité de magnésium sont davantage influencées. Les remarques proposées pour la série précédente se confirment. La montée du taux de sursaturation est d'autant plus atténuée qu'il est facile pour les germes de se former. Tous ces exemples évoluent également vers un palier de sursaturation dont la valeur varie avec le facteur de forme.

Dans le cas $\sigma_{\text{dol}} = 80 \text{ mJ.m}^{-2}$, les constats sont identiques, si ce n'est qu'à partir de la valeur 0,6 pour le facteur de forme, le profil de fraction volumique commence à changer d'allure. Cela correspond à une valeur de tension de surface effective de 48 mJ.m^{-2} , qui n'était pas atteinte dans les simulations précédentes. Quand le facteur de forme vaut 0,7 ($\sigma_{\text{dol}}^{\text{eff}} = 56 \text{ mJ.m}^{-2}$), il ne se forme plus beaucoup de volume minéral et sur la courbe présentant la sursaturation en dolomite, le palier de sursaturation atteint est identique à celui obtenu avec le modèle de croissance pure. Ici, la valeur du palier est imposée par des conditions « extérieures » à la nucléation : l'alimentation en éléments occasionnée par la circulation d'eau et les réactions

7.3. VARIATIONS DU FACTEUR DE FORME

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	molalité initiale Mg (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)	σ dol. (mJ.m ⁻²)	$\psi^{1/3}$ dol.	σ^{eff} dol. (mJ.m ⁻²)	J_0 dol. (m ⁻² .an ⁻¹)
dolom02-g01	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,3	18	10 ³²
dolom02-g02	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	80	0,3	24	10 ³²
dolom02-g03	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,3	30	10 ³²
dolom02-g04	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,35	35	10 ³²
dolom01-g01	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,4	24	10 ³²
dolom01-g03	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	80	0,4	32	10 ³²
dolom01-g05	14 j	60	10	2,619 · 10⁻²	100	0,4	40	10³²
dolom02-g05	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,45	45	10 ³²
dolom02-g06	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,5	30	10 ³²
dolom02-g07	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	80	0,5	40	10 ³²
dolom02-g08	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,5	50	10 ³²
dolom02-g09	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,55	55	10 ³²
dolom02-g10	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,6	36	10 ³²
dolom02-g11	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	80	0,6	48	10 ³²
dolom02-g12	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,6	60	10 ³²
dolom02-g13	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,7	42	10 ³²
dolom02-g14	14 j	60	10	2,619 · 10 ⁻²	80	0,7	56	10 ³²

TAB. 7.4: Paramètres pour la deuxième série de simulations concernant la germination uniquement : dolom02-g — en gras, apparaissent la simulation de référence ainsi que le paramètre d'étude de la série.

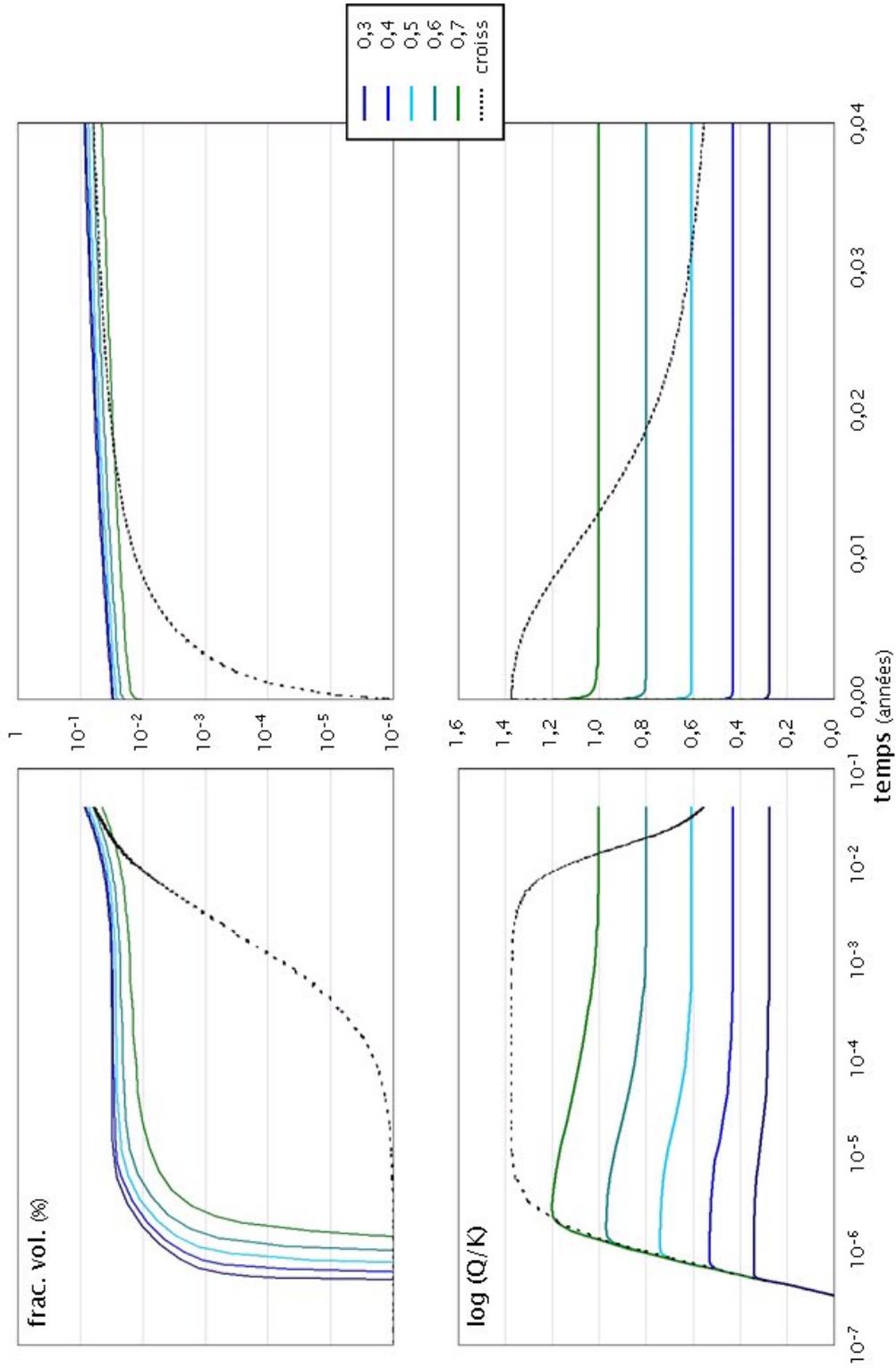


FIG. 7.3: Résultats des simulations de germination de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 60 mJ.m^{-2} . — Rappelons que $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

7.3. VARIATIONS DU FACTEUR DE FORME

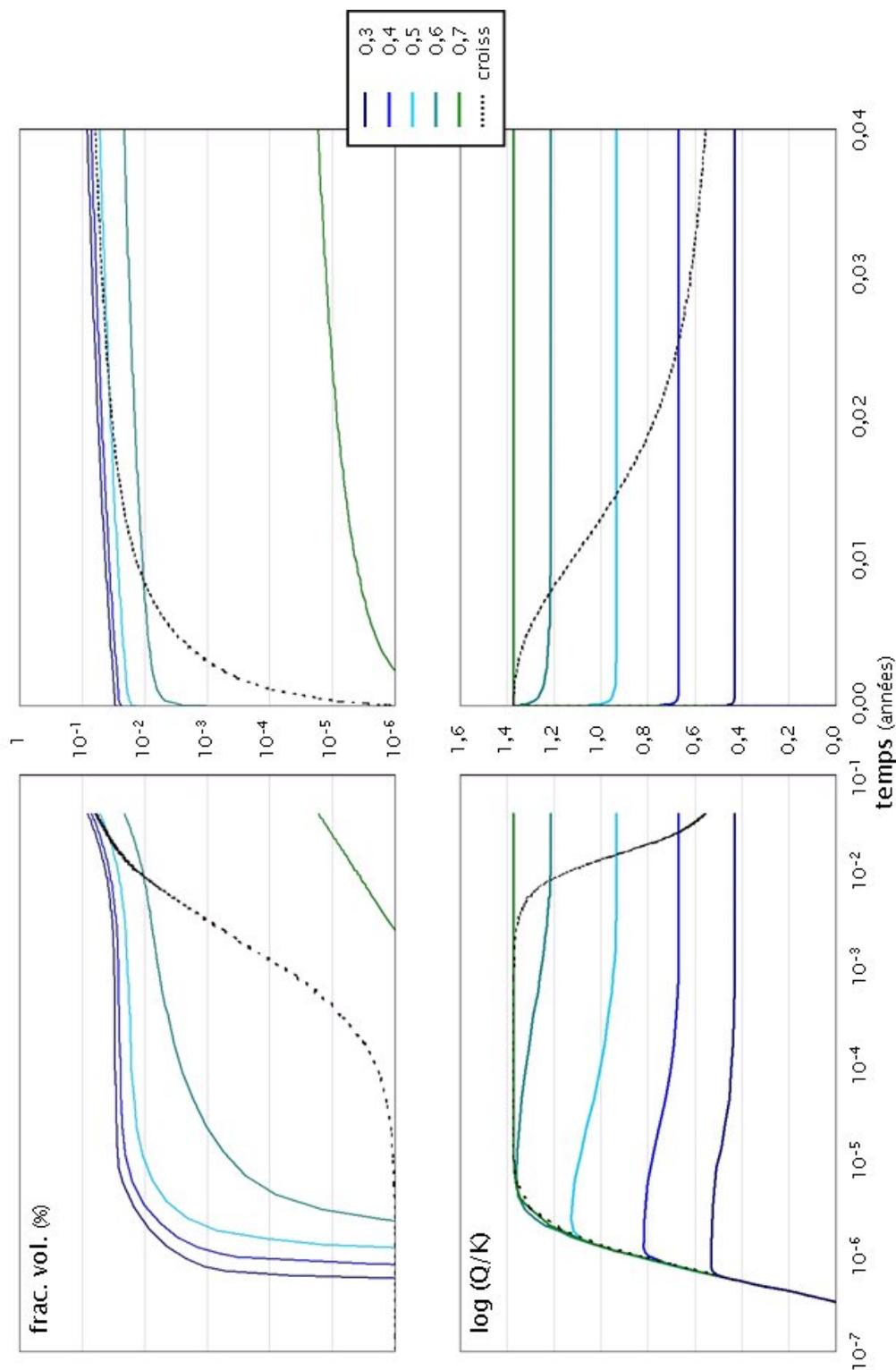


FIG. 7.4: Résultats des simulations de germination de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 80 mJ.m^{-2} . — Rappelons que $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

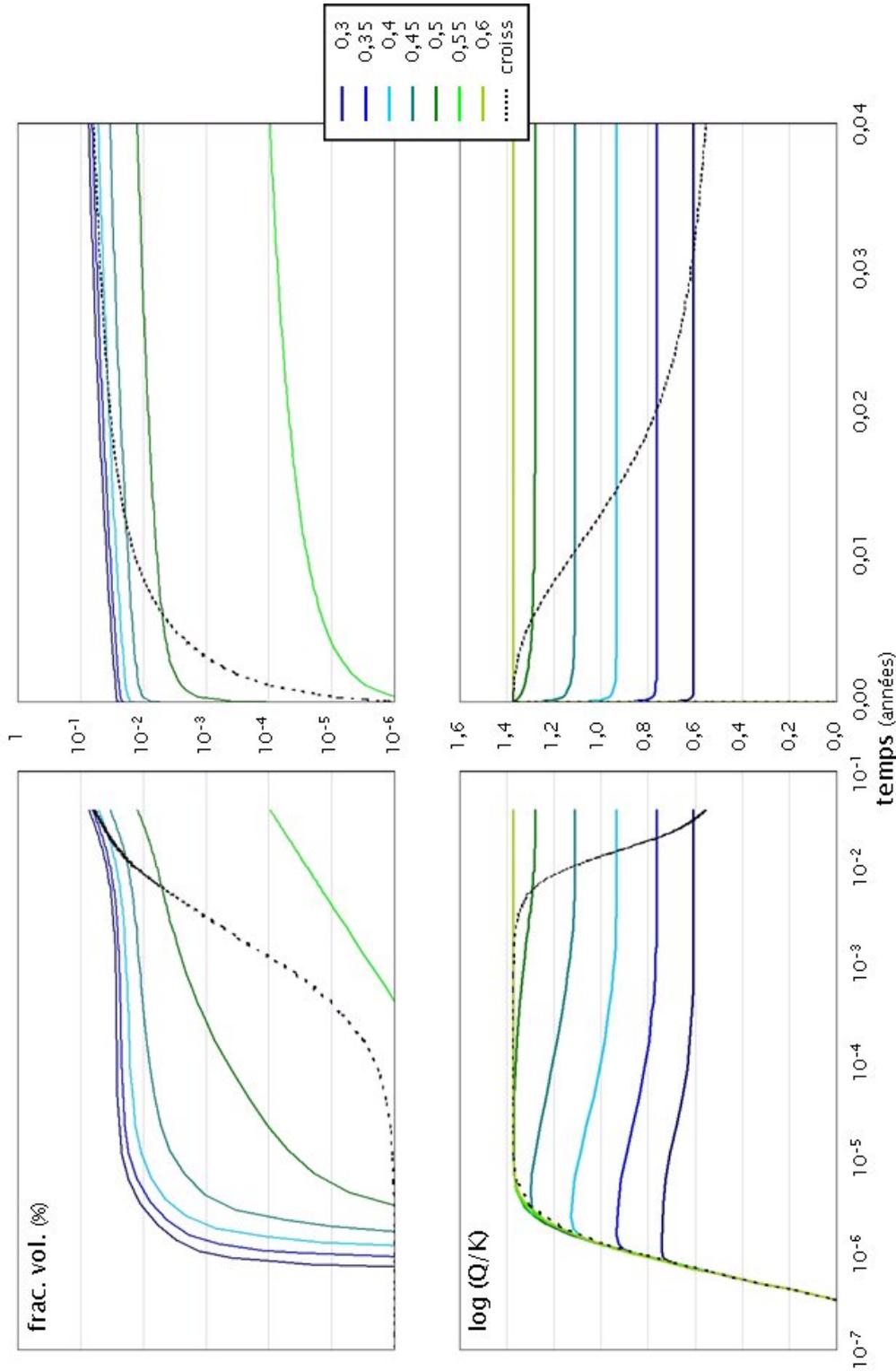


FIG. 7.5: Résultats des simulations de germination de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 100 mJ.m^{-2} . — Rappelons que $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

7.4. VARIATIONS DU TERME PRÉ-EXPONENTIEL

de dissolution des phases primaires. La germination ne produit pas suffisamment de germes pour que ceux-ci aient une influence sur la composition chimique du fluide.

Remarque : Notons la valeur du palier de sursaturation atteinte pour le couple ($\sigma_{\text{dol.}} = 80 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,5$) : $\log \frac{Q_{\text{dol.}}}{K_{\text{dol.}}} = 0,914$.

Dans le cas $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, les mêmes observations reviennent. A partir d'une tension effective $> 50 \text{ mJ.m}^{-2}$ (ce qui correspond à $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,5$), la nucléation est rendue difficile, donc moins de volume de la nouvelle phase solide est produit, moins de magnésium issu du fluide est consommé, et les conséquences sont similaires.

Remarque : Ajoutons ici que pour le couple ($\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$) qui amène à la même tension de surface effective 40 mJ.m^{-2} que le précédent, la valeur du palier de sursaturation atteint est : $\log \frac{Q_{\text{dol.}}}{K_{\text{dol.}}} = 0,914$. Ceci permet de vérifier l'importance équivalente des deux paramètres de la nucléation, qui apparaissent toujours liés dans toutes les formules développées dans la théorie de la nucléation. Nous verrons néanmoins par la suite l'importance du facteur de forme, qui doit rester informé de manière indépendante, car, lors du passage à la croissance, il joue un rôle nouveau dans le calcul de la vitesse de croissance *via* l'expression de la surface réactive (disponible pour la croissance), alors que la tension de surface n'apparaît que dans le calcul de la solubilité effective.

7.4 Variations du terme pré-exponentiel

Dans une troisième série de simulations, nous fixons la tension de surface $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ et le facteur de forme $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et allons faire varier le terme pré-exponentiel $J_{0,\text{dol.}}$ (*Cf.* tab.(7.5)), qui nous l'avons vu au moment d'écrire la loi cinétique de germination reste assez peu renseigné dans la littérature. L'éventail des valeurs que nous employons à cet effet sera d'ailleurs assez large (10^{20} à $10^{36} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Kashchiev & Van Rosmalen [2003])).

Les résultats complets de cette série sont également disponibles en annexe (*Cf.* annexe(E)) et les représentations reportées sur les figures sont les mêmes que précédemment (fig.(7.6)).

L'influence du terme pré-exponentiel semble relativement moindre que celles de la tension de surface ou du facteur de forme, sauf pour les petites valeurs de $J_{0,\text{dol.}}$. Notons que la production de germes, donc de volume solide, régule la consommation du magnésium du fluide, et influence la sursaturation du fluide en dolomite.

Nous allons conserver la valeur $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ comme valeur de référence, en attendant que ce paramètre soit éventuellement étudié et renseigné plus en détail à l'avenir.

7.5 Variations de la teneur initiale du fluide en magnésium

Jusqu'à présent nous nous sommes placés à conditions « extérieures » fixées, en ne faisant varier que les paramètres concernant les germes. Un des moyens les plus simples et immédiats pour modifier ces conditions va être d'agir sur la quantité de magnésium présent dans le fluide.

Dans une quatrième série de tests pour le mode de germination seule, la molalité initiale de l'élément magnésium varie dans le fluide (*Cf.* tab.(7.6)). La tension de surface $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, le facteur de forme $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et le paramètre cinétique $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sont fixés aux valeurs

CHAPITRE 7. SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE POUR
L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	molalité initiale Mg (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)	σ dol. (mJ.m ⁻²)	$\psi^{1/3}$ dol.	σ^{eff} dol. (mJ.m ⁻²)	J_0 dol. (m ⁻² .an ⁻¹)
dolom03-g01	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{27}
dolom03-g02	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{28}
dolom03-g03	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{29}
dolom03-g04	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{30}
dolom03-g05	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{31}
dolom01-g05	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{32}
dolom03-g06	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{33}
dolom03-g07	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{34}
dolom03-g08	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{35}
dolom03-g09	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{36}
dolom03-g10	14 j	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{37}

TAB. 7.5: Paramètres pour la troisième série de simulations concernant la germination uniquement : dolom03-g — en gras, apparaissent la simulation de référence ainsi que le paramètre d'étude de la série.

7.5. VARIATIONS DE LA TENEUR INITIALE DU FLUIDE EN MAGNÉSIIUM

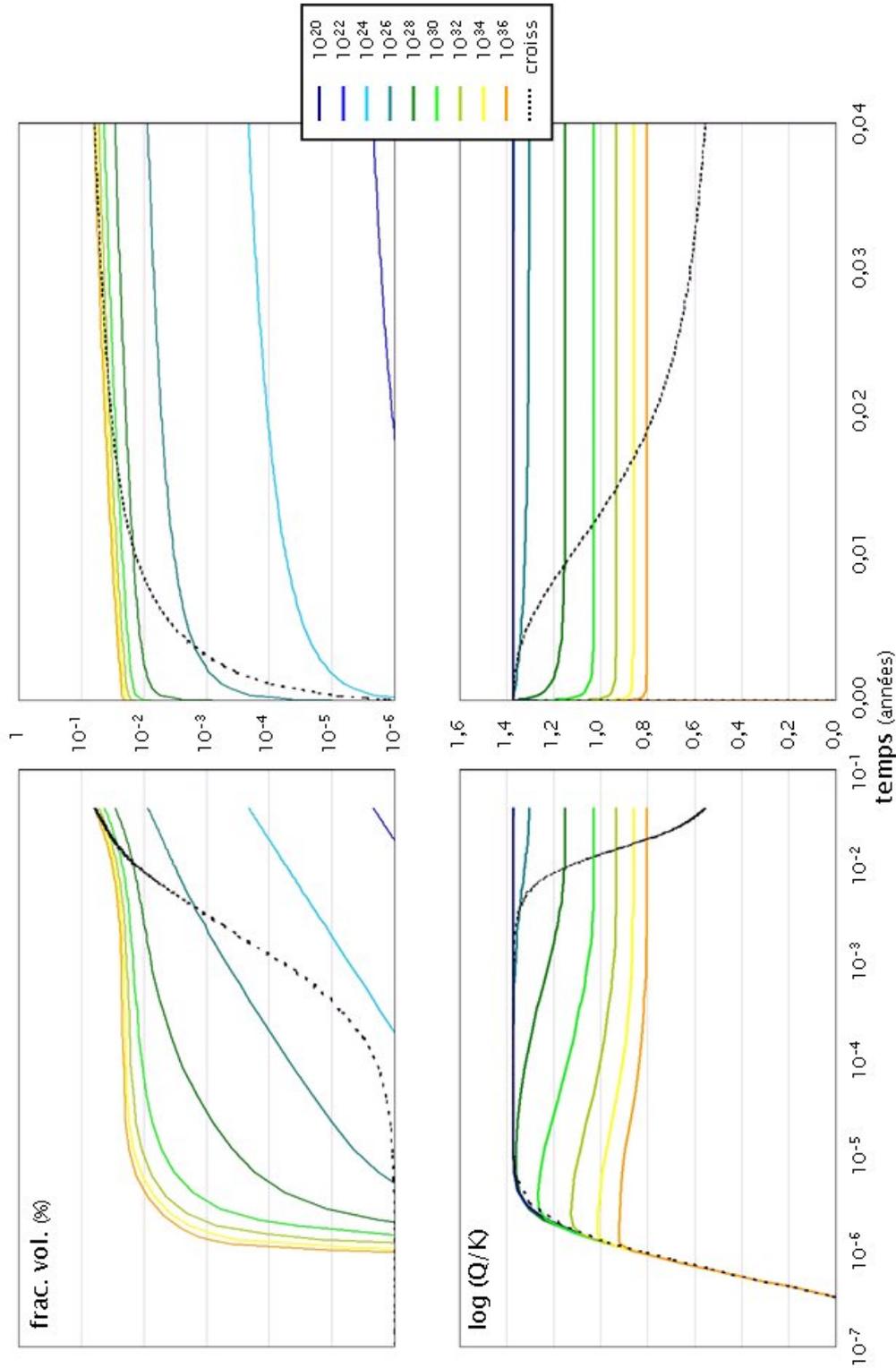


FIG. 7.6: Résultats des simulations de germination de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes valeurs du terme pré-exponentiel. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$.

CHAPITRE 7. SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE POUR L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER

de référence.

Les résultats complets de cette série sont en annexe (*Cf.* annexe(E)). Comparons les évolutions de la fraction volumique de dolomite et de la sursaturation en dolomite (avec le temps en échelle logarithmique et linéaire, fig.(7.7)). Dans le souci de pouvoir comparer les simulations de croissance et de germination, quelques tests supplémentaires avec le modèle de croissance, en reprenant les données de la simulation **dolom01** et en agissant sur la quantité de magnésium initial, ont été effectués. Les résultats de ces calculs ne sont pas présentés dans le détail, mais les courbes importantes apparaissent, en pointillés, sur les graphes de la figure (fig.(7.7)).

Sur les quatre graphes de la figure (7.7), nous observons que la modification du taux initial de magnésium induit deux changements importants. Il y a tout d'abord un décalage temporel : avec initialement plus de magnésium dans le fluide, la montée de la sursaturation en dolomite survient plus tôt et ainsi la nucléation commence avant. Il y a également un décalage en intensité : lorsque le fluide est plus riche en magnésium, la nucléation forme plus de germes et consomme plus de cet élément.

Par contre, le plus remarquable reste que le palier de sursaturation atteint lors de l'équilibre avec les germes demeure quasiment inchangé lors de toutes ces simulations. Cela renforce l'idée que cet équilibre du fluide avec la phase néoformée est maintenant, grâce au modèle de nucléation, imposé uniquement par les propriétés associées au nouveau minéral. Nous sommes alors confortés dans l'approche consistant à évaluer les propriétés des germes à partir des paliers de sursaturation observés dans les réservoirs géologiques naturels (*Cf.* chap.(10)), puisque ces valeurs ne sont pas ou peu influencées par les conditions « extérieures » au minéral secondaire qui se forme, à savoir l'alimentation du fluide par l'hydrodynamique ou les vitesses de dissolution des phases primaires.

7.6 Conclusions sur les tests du modèle de germination seule

De ces diverses simulations de germination seule, tout d'abord la grande influence que peut avoir la germination sur le comportement du fluide, avec l'établissement d'états quasi-stationnaires à des niveaux, variables, comme nous l'attendions, selon les propriétés des germes produits.

Il faut insister ici sur le rôle important et conjoint de la tension de surface et du facteur de forme, ou encore de la tension de surface effective, qui est leur produit ($\sigma_{\text{dol}}^{\text{eff}} = \psi_{\text{dol}}^{1/3} \sigma_{\text{dol}}$). Ce paramètre, qui quantifie la difficulté que rencontrent les germes pour se former, a une importance prépondérante pour ce qui est de la valeur de sursaturation atteinte vis-à-vis de la phase néoformée.

Les effets occasionnés par les variations du paramètre cinétique ($J_{0,\text{dol}}$) sont, quant à eux, bien moins importants. Une diminution drastique du terme pré-exponentiel conduit à la formation de moins de germes de la nouvelle phase solide (moins de volume minéral), donc elle implique également un plus faible consommation des éléments de la solution avec des conséquences sur la sursaturation de celle-ci. Par ailleurs, cela ne se répercute qu'à un degré « relativement moindre » sur l'équilibre avec les germes.

Enfin, bien que les conditions extérieures influencent également la quantité de germes produits, elles ne modifient pas ou très peu la valeur du taux de sursaturation durant l'état quasi-stationnaire.

Le modèle présenté se base sur une approche classique de la théorie de nucléation, où les tensions de surface sont constantes quelle que soit la taille des minéraux formés. Cependant, cette approximation est fortement remise en question aujourd'hui. Pour un petit germe, la tension de

7.6. CONCLUSIONS SUR LES TESTS DU MODÈLE DE GERMINATION SEULE

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	molalité initiale Mg (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)	σ dol. (mJ.m ⁻²)	$\psi^{1/3}$ dol.	σ^{eff} dol. (mJ.m ⁻²)	J_0 dol. (m ⁻² .an ⁻¹)
dolom04-g01	14 j	60	10	1, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom01-g05	14 j	60	10	2, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10³²
dolom04-g02	14 j	60	10	3, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom04-g03	14 j	60	10	4, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom04-g04	14 j	60	10	5, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom04-g05	14 j	60	10	6, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom04-g06	14 j	60	10	7, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom04-g07	14 j	60	10	1, 619 · 10⁻¹	100	0, 4	40	10 ³²

TAB. 7.6: Paramètres pour la quatrième série de simulations concernant la germination uniquement : dolom04-g — en gras, apparaissent la simulation de référence ainsi que le paramètre d'étude de la série.

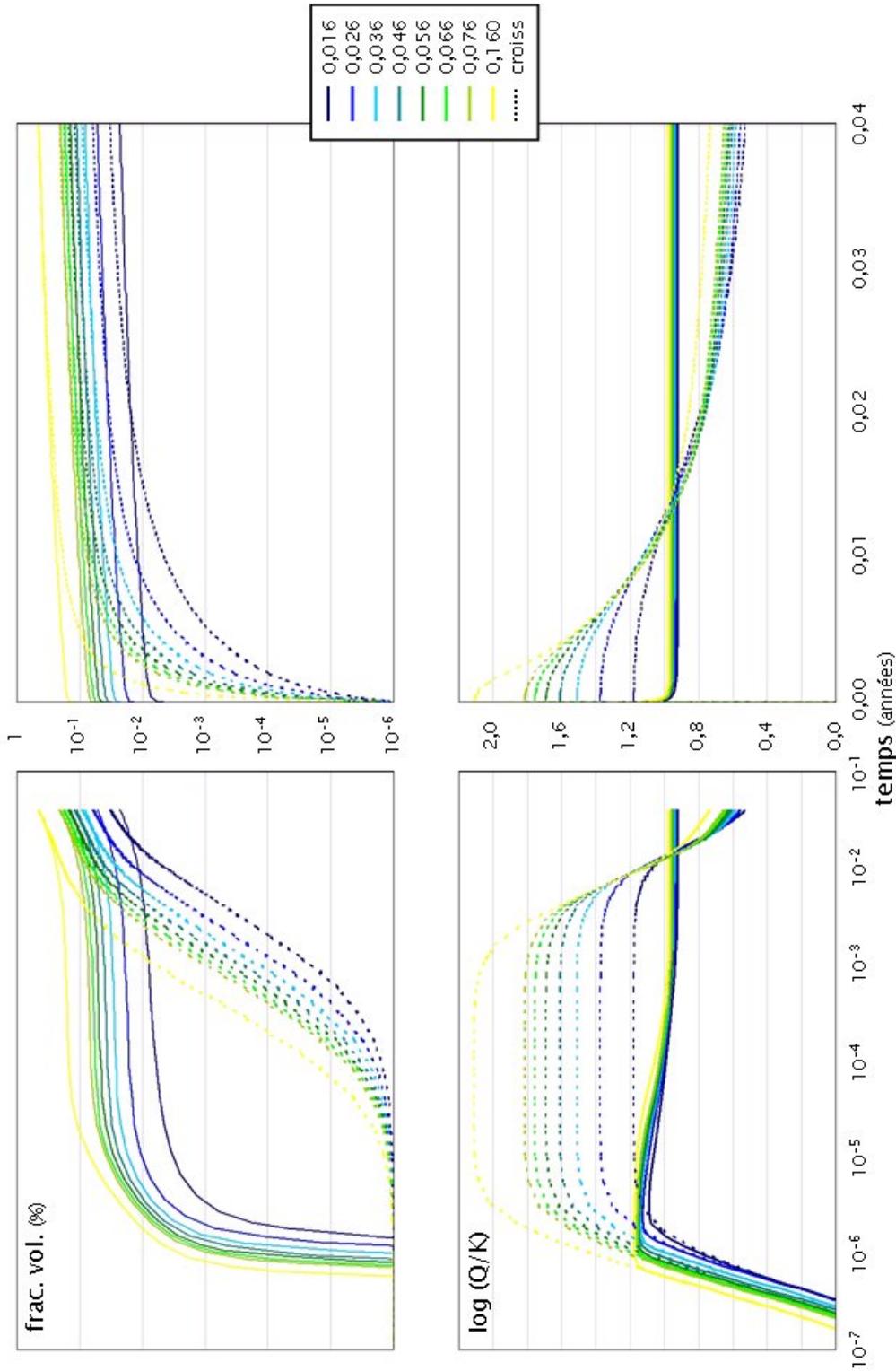


FIG. 7.7: Résultats des simulations de germination de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes valeurs de la teneur initiale du fluide en magnésium. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

7.6. CONCLUSIONS SUR LES TESTS DU MODÈLE DE GERMINATION SEULE

surface est vraisemblablement reliée à sa taille.

Nous pouvons ajouter que, dans notre approche, la nucléation apparaît comme une réponse immédiate à un état de sursaturation, le *temps d'induction* (Kashchiev & Van Rosmalen [2003]) généralement observé expérimentalement n'est alors pas restitué. L'historique d'un système joue donc certainement un rôle qui le lie à la vitesse de nucléation et le rend responsable de ce délai, mais nous n'en tenons pas compte.

La représentation de la nucléation est plutôt liée, dans le cas présent, à la notion de formation d'un précurseur.

Ces remarques trouveront leur utilité dans l'étude du passage à la croissance, consécutif à l'étape de germination. C'est l'objet de la partie suivante.

**CHAPITRE 7. SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE POUR
L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER**

Quatrième partie

Nouveau modèle complet de germination/mûrissement/croissance pour le code géochimique **ARCHIMEDE**

Rappelons que nous souhaitons modéliser correctement les stades initiaux de la croissance d'une phase secondaire, et que cela passe par la représentation de la compétition entre germination et croissance, arbitrée par le mûrissement d'Ostwald.

Nous allons donc nous pencher sur les étapes conjointes de germination/mûrissement, et sur le passage à l'étape de croissance.

Un calcul de **mûrissement**, mené en parallèle à l'étape de germination, fournit l'évolution dans le temps du nombre et de la taille des germes déjà formés. Cependant, le mûrissement ne contribue pas à la production de masse de solide, il n'intervient donc pas dans les bilans de matière du système. Il joue le rôle d'un « réarrangeur » de texture et sa fonction principale est de fournir les éléments utiles pour évaluer la vitesse à laquelle les germes déjà formés se développeraient suivant un mécanisme de croissance.

Muni de ces éléments, il est alors possible de comparer à tout instant la production de solide par croissance des germes, qui dépend de leur taille moyenne, avec la production de solide par germination, qui ne dépend que de la chimie de la solution aqueuse. Lorsque le processus de croissance devient le plus efficace des deux, comme dans toute compétition cinétique entre réactions parallèles, le système bascule vers la fonction **croissance** classique du modèle. A ce moment, il hérite de la densité et de la taille des cristaux déterminées par la germination et le mûrissement, qui fournissent ainsi une texture « initiale » pour les minéraux secondaires. Celle-ci peut continuer à évoluer conformément au mode de croissance choisi (fig. (7.8)).

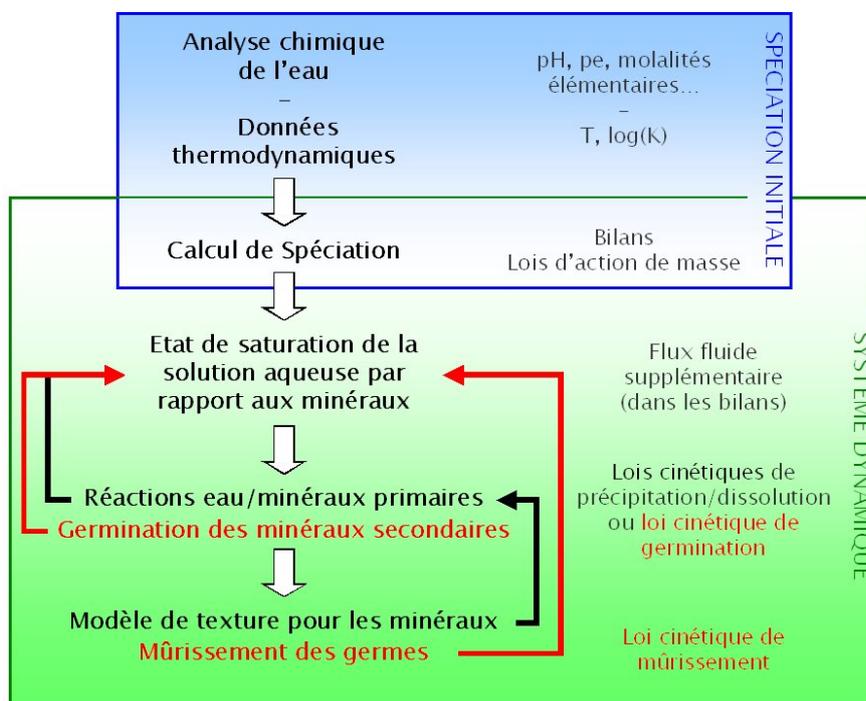


FIG. 7.8: Modifications engendrées par la prise en compte des étapes de germination/mûrissement/croissance des minéraux secondaires dans le fonctionnement du modèle ARCHIMEDE (Cf. figs.(3) et (5.12)). — Les changements sont notés en rouge sur le schéma.

En premier lieu, nous allons étudier le mûrissement d'Ostwald ainsi que ses effets sur la tex-

ture des germes néoformés pour lesquels nous adapterons un modèle existant. Cela nous permettra ensuite d'explicitier le passage délicat de l'étape de nucléation à l'étape de croissance, quand cette dernière devient prépondérante et prend le contrôle de la vitesse de production de volume du nouveau minéral.

Enfin, nous reprendrons nos simulations tirées de l'exemple inspiré de la formation d'Utsira à Sleipner (Mer du Nord), dans le but de discuter le comportement et les aptitudes de ce nouveau modèle complet de germination/mûrissement/croissance.

Chapitre 8

Prise en compte du mûrissement d'Ostwald

Nous avons pris le parti de ne pas cumuler la nucléation et la croissance, mais plutôt d'évaluer les deux phénomènes séparément pour les comparer. Dans ce schéma, la nucléation sert d'initialisation à la croissance, et cette dernière prend le relais au-delà d'une certaine quantité de matière liée à la surface de germes formés.

Nous définirons dans ce chapitre les modalités de ce passage d'une étape de germination à une étape de croissance, pour un minéral secondaire.

8.1 Compétition nucléation/croissance

La principale difficulté dans la gestion croisée de mécanismes réside dans la différence entre des échelles mises en jeu. En effet, dans le cas de la nucléation, il s'agit de molécules qui s'agrègent à l'échelle *nanoscopique* pour former les germes, alors que, dans le cas de la croissance, les grains grossissent (ou se multiplient¹ suivant le mode de croissance choisi Cf. fig.(2.3)) à une *échelle macroscopique*. Le premier processus génère des cristaux aux dimensions de l'ordre du nanomètre, tandis que le second engendre des cristaux aux dimensions millimétriques.

Dans les systèmes naturels, nous pouvons aisément imaginer une cinétique de production de volume (et de surface) minéral(s) gouvernée par la nucléation aux premiers stades de la précipitation, et par la croissance cristalline ensuite (Steeffel & Van Cappellen [1990]). Evidemment, il existe entre ces deux moments, une période durant laquelle les deux phénomènes participent conjointement et activement à la formation du nouveau solide. *Les comportements très contrastés des deux lois cinétiques (6.49) et (5.2) confortent notre choix de ne pas prendre en compte les deux processus simultanément, mais successivement en ne considérant que celui qui est prépondérant (Cf. fig.(6.12)).*

Quand la saturation de la solution aqueuse le permet, la nucléation de la phase secondaire est initiée. Dès que la quantité de minéral néoformé est substantielle, la comparaison peut être faite avec la croissance, de manière à repérer lequel domine sur le plan quantitatif. La nucléation est un mécanisme performant de production de masse de solide lorsque la sursaturation est élevée, mais elle ne permet pas de ramener le système vers l'équilibre avec une phase secondaire. Ceci ne peut

¹Bien que, physiquement, cela s'apparente à un modèle de germination.

8.1. COMPÉTITION NUCLÉATION/CROISSANCE

résulter que de la croissance qui, contrairement à la nucléation, reste efficace pour des valeurs faibles de la sursaturation. Pour déterminer les conditions dans lesquelles la nucléation est relayée par la croissance, le plus simple est de comparer l'efficacité avec laquelle ces deux mécanismes, considérés comme des réactions parallèles et concurrentes formant le même minéral, produisent de la masse ou du volume.

8.1.1 Influence de la surface

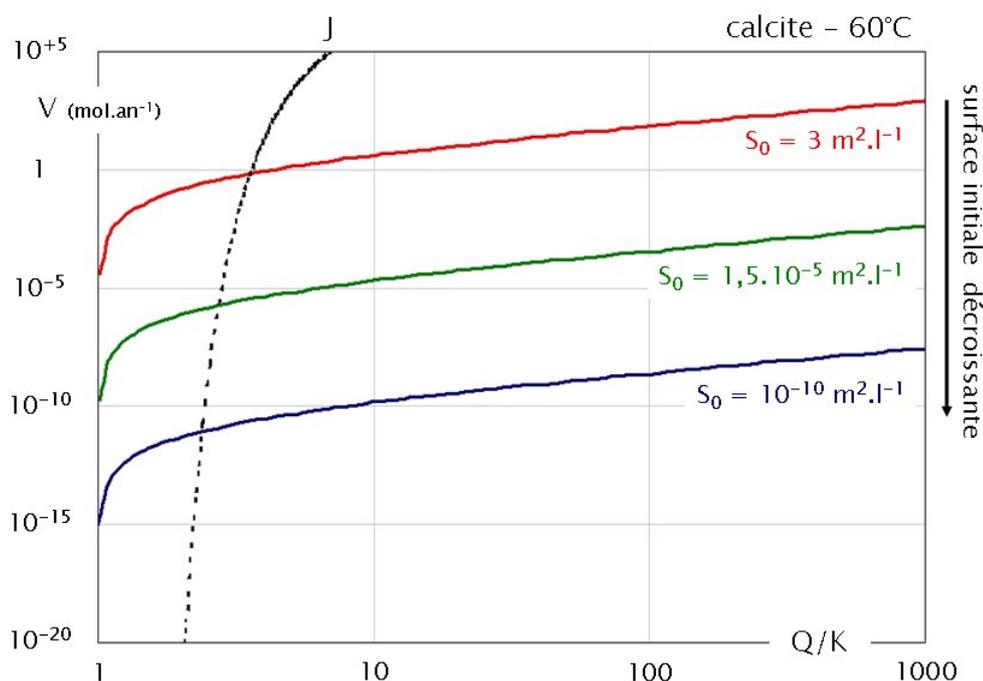


FIG. 8.1: Evolution de la vitesse de croissance (5.2) de la calcite macroscopique en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes valeurs de surface réactive, à 60°C.

— La vitesse de nucléation de la calcite est également représentée en pointillés.

La vitesse à laquelle un minéral croît dépend beaucoup de la surface sur laquelle le mécanisme de croissance opère, et c'est d'ailleurs la cause de son caractère auto-catalytique (*Cf.* chap.(5.1)). Dès lors, la dépendance de la cinétique de croissance vis-à-vis de la surface doit être examinée, en s'intéressant notamment à des surfaces très faibles proches des surfaces formées durant l'étape phase de germination.

La figure (fig. (8.1)) permet, tout d'abord, de réaffirmer le caractère auto-catalytique de la croissance, qui, même à surface réactive constante, est d'autant plus rapide que cette surface est grande.

Pour des valeurs faibles de la sursaturation, inférieures à 2, la loi de croissance, même appliquée à des valeurs de la surface réactive très petites, est toujours plus efficace en terme de production de solide que la nucléation. Ce paradoxe résulte du fait que les descriptions thermodynamiques sous-jacentes à chacun des modèles sont incohérentes entre elles. En nucléation, les propriétés éner-

gétiques des germes sont liées à leur taille, alors que ce n'est pas le cas en croissance. Pour rendre les vitesses comparables, il faut rendre cohérentes les deux descriptions et donc introduire aussi, dans l'expression de la vitesse de croissance, une dépendance vis-à-vis de la taille des cristaux.

8.1.2 Influence de la taille des cristaux

Pour les petits cristaux, comme ceux produits par nucléation, la solubilité est plus importante que la solubilité macroscopique K_∞ (liée à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du minéral en solution) utilisée dans la loi de croissance, mais qui n'est justifiée que pour les gros cristaux ayant un rayon de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ ou plus, comme ceux présents dans les minéraux primaires. La loi de Gibbs-Kelvin, vue plus haut (6.19) permet de calculer la solubilité des petits cristaux, et donc d'observer le comportement de la cinétique de croissance en fonction du taux de sursaturation corrigé pour diverses tailles de cristaux, notamment des très petits cristaux proches des germes.

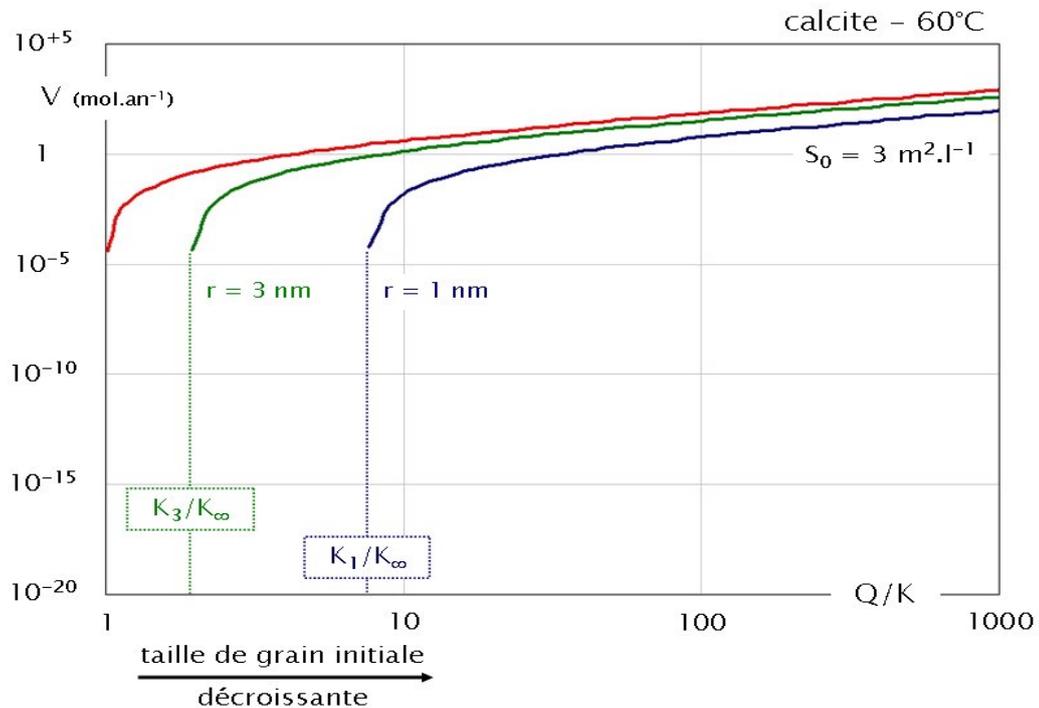


FIG. 8.2: Evolution de la vitesse de croissance (5.2) de la calcite en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes valeurs du rayon de cristaux, à 60°C .

— La surface réactive est constante, fixée à $3 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$.

Cette figure (fig. (8.2)) montre que les courbes traduisant la vitesse de croissance sont décalées vers des valeurs de sursaturation (Q/K) plus grandes, dès lors que l'on tient compte de l'influence du rayon moyen des cristaux dans le calcul de la vitesse de croissance. En effet, la « nouvelle position de départ des courbes » correspond à l'équilibre défini par $Q/K_r = 1$ qui dépend de la taille des grains, et non plus par $Q/K_\infty = 1$. Les courbes se trouvent alors translatées vers la droite de la valeur K_r/K_∞ .

8.1. COMPÉTITION NUCLÉATION/CROISSANCE

Plus les cristaux en croissance sont petits, plus les sursaturations à atteindre pour que le mécanisme soit efficace sont élevées.

Cette approche nous montre qu'il est aussi important de tenir compte de la taille des cristaux dans le mécanisme de croissance, et elle permet maintenant, pour des cristaux de petite taille comme ceux formés durant l'étape de germination, de comparer les deux phénomènes.

8.1.3 Comparaison des phénomènes de nucléation et de croissance

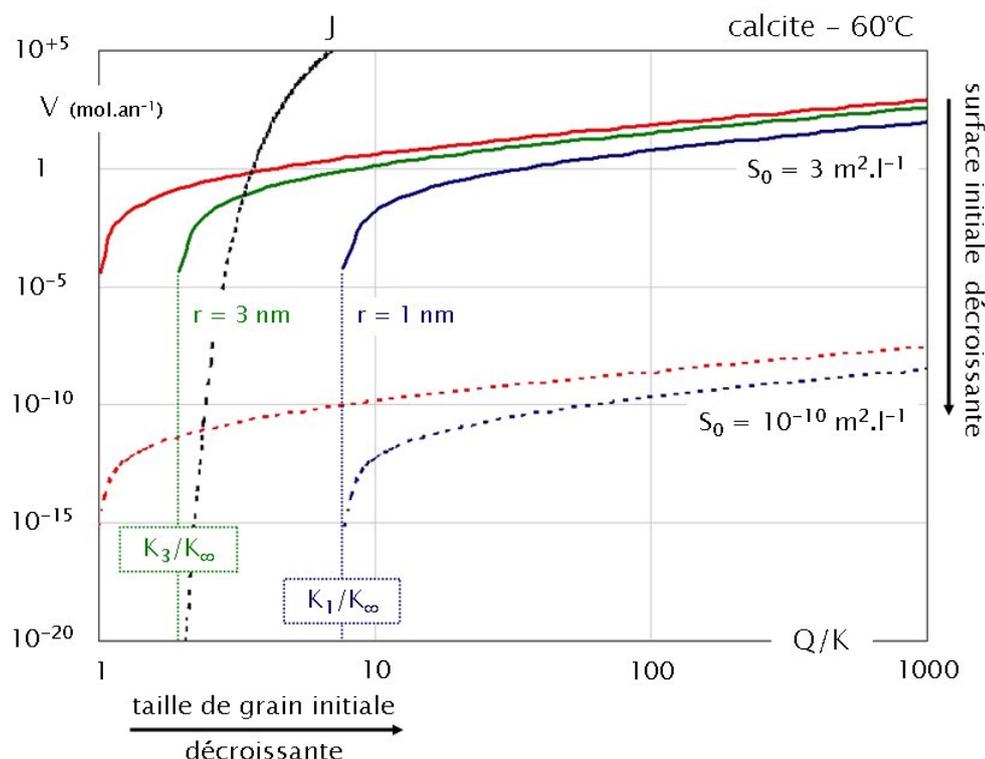


FIG. 8.3: Evolution de la vitesse de croissance (5.2) de la calcite en fonction de la sursaturation du fluide pour différentes valeurs de surface réactive et de taille de grains, à 60°C.

Les deux figures précédentes (figs. (8.1) et (8.2)) ont montré une cohérence thermodynamique retrouvée lorsqu'on applique la loi de croissance à des objets de taille identique à celle des germes formés par nucléation. Pour évaluer une vitesse de croissance des germes, on ne peut pas faire abstraction des effets de leur taille, que ce soit sur leur surface ou sur l'écart à l'équilibre. La figure (8.3) illustre l'allure des vitesses de croissance qui en résulte.

Pour des petits germes, la solubilité effective augmente, et les courbes sont simplement translatées vers des sursaturations (Q/K) plus élevées. Par ailleurs, les vitesses restent toujours proportionnelles à la surface réactive du solide, et les courbes sont translatées verticalement (*i.e.*, vers des vitesses plus élevées) lorsqu'on fait varier cette surface.

CHAPITRE 8. PRISE EN COMPTE DU MÛRISSEMENT D'OSTWALD

Remarque : Nous supposons que la forme des courbes est toujours la même pour un minéral donné, c'est-à-dire que ni les exposants α et β , ni la constante cinétique k , qui caractérise le mécanisme limitant la croissance, ne varient avec la taille des grains.

La figure (fig. (8.4)) offre une représentation graphique unifiée des vitesses de nucléation et de croissance d'une phase secondaire, qui permet d'observer la compétition des deux mécanismes, et de choisir celui qui est prépondérant.

Avec le formalisme indiqué, la production de matière par nucléation ne dépend que de la composition chimique du fluide, représentée par la sursaturation Q/K . La production de volume par croissance dépend également de Q/K , mais à un degré moindre (les courbes sont beaucoup moins pentées), et elle dépend aussi de la texture du solide. La compétition entre les deux mécanismes sera réglée par le niveau de sursaturation que peut atteindre le système en l'absence de toute précipitation, et par la présence, ou non, de semences de la phase secondaire.

Pour un système faiblement sursaturé (*Cf.* fig.(8.4.A)), la production de volume de phase secondaire par croissance de semences macroscopiques ($\vartheta_c^{\text{semences}}$) est toujours plus efficace que la nucléation, qui n'interviendra jamais. Un tel système ne verra pas l'apparition de la phase secondaire s'il n'est pasensemencé.

Pour un système fortement sursaturé (*Cf.* fig.(8.4.B)) mais dépourvu de semences de la phase secondaire, la production de volume ne peut démarrer que par le biais de la nucléation. Ce mécanisme va rapidement réguler la composition du fluide pour le conduire dans un état quasi-stationnaire de sursaturation Ω^* , pour lequel la vitesse de production de volume est représentée par le point D.

Les germes produits dans ces conditions ont la taille critique correspondant à la sursaturation Ω^* , et par définition ils sont en équilibre chimique avec la solution aqueuse. Leur vitesse de croissance, représentée au début du processus par une courbe de type $\vartheta_c^{\text{germes}}$, est nulle pour $Q/K = \Omega^*$. De plus, avec le temps, de nouveaux germes sont produits, et les précédents grossissent par mûrissement. Rappelons bien que le mûrissement par lui-même ne produit pas de matière et n'intervient donc pas dans les bilans molaires. En revanche, il agit comme une redistribution du volume et fait évoluer le nombre et la taille des grains déjà formés, ainsi que leur surface. Moyennant ce réarrangement de la surface réactive, nous pouvons évaluer une vitesse de croissance collective pour les germes formés $\vartheta_c^{\text{germes}}(\Omega^*)$ et la comparer, à tout instant, à la vitesse de production de matière par nucléation $J(\Omega^*)$. Sur la figure (8.4), l'évolution texturale s'accompagne d'une migration, selon C, de la courbe $\vartheta_c^{\text{germes}}$: celle-ci se déplace simultanément vers les sursaturations plus faibles (horizontalement vers la gauche) par augmentation de la taille moyenne des germes (K_r diminue), et vers les vitesses de précipitation plus grandes (verticalement vers le haut) par accroissement de la surface réactive cumulée. A partir du modèle de croissance classique (2.17), nous pouvons dès lors évaluer cette **cinétique de croissance « virtuelle »** (car inefficace dans un premier temps) des germes :

$$\vartheta_{c, \mathcal{G}_m}^{\text{germes}} = k_{pm} c_m^r S_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}) \left[\left(\frac{Q_m}{K_{\mathcal{G}_m}(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}})} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m} \quad (8.1)$$

$S_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}})$ représente la surface totale formée par l'ensemble des germes \mathcal{G}_m (m^2),

8.1. COMPÉTITION NUCLÉATION/CROISSANCE

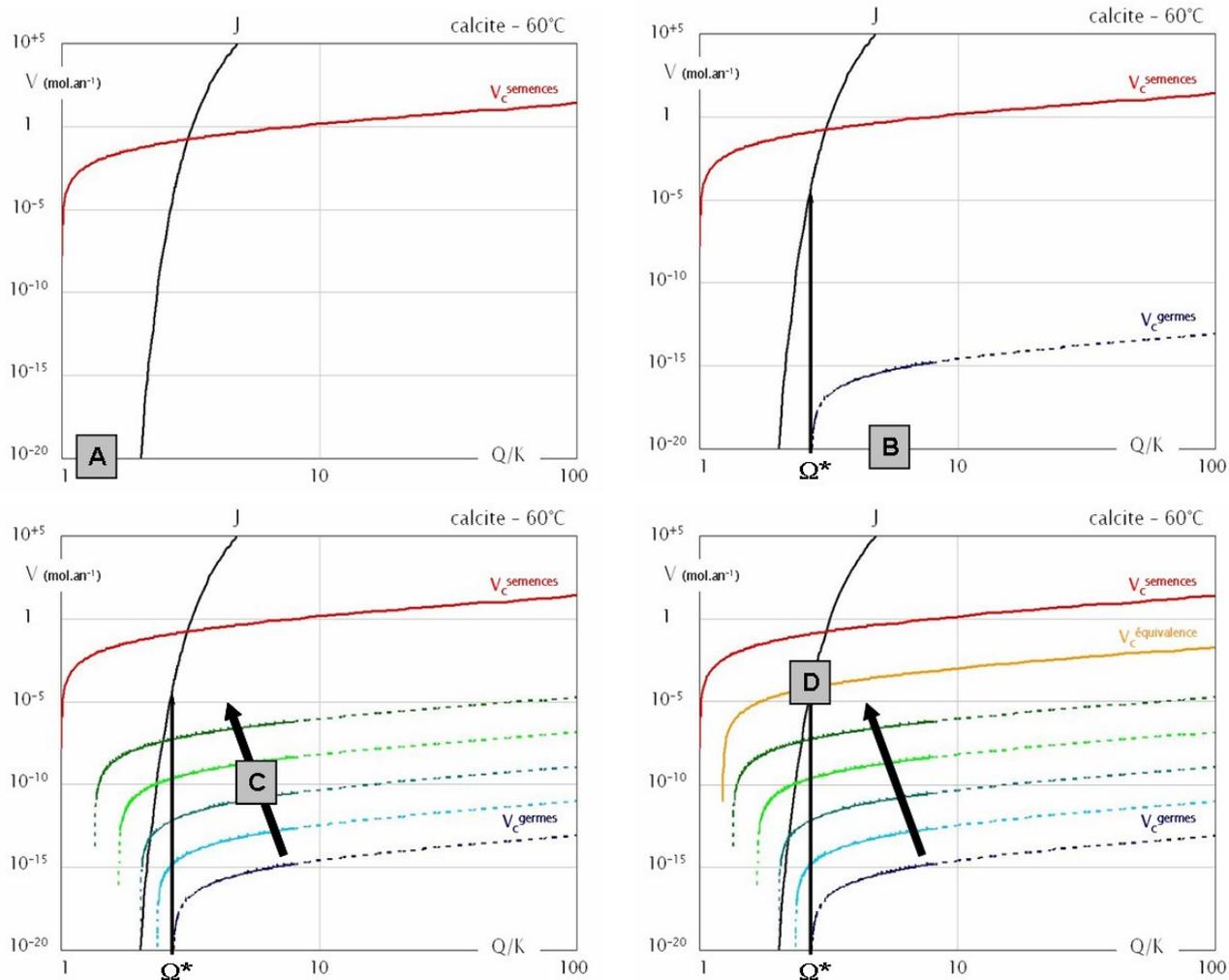


FIG. 8.4: Représentation de la compétition nucléation-croissance pour de la calcite ($\sigma = 97 \text{ mJ.m}^{-2}$) dans le cas de la nucléation hétérogène de demi-sphères, à 60°C . — A - Q/K est trop faible, il n'y a pas de nucléation. — B - *Nucléation* : Q/K se fixe à un état stationnaire régi par la nucléation. — C - *Mûrissement* : $\vartheta_c < J$, les germes grossissent, la surface réactive augmente et la courbe $\vartheta_c(S, r)$ migre. — D - *Croissance* : $\vartheta_c = \vartheta_c^{\text{équivalence}}$, la croissance prend le dessus.

CHAPITRE 8. PRISE EN COMPTE DU MÛRISSEMENT D'OSTWALD

$K_{\mathcal{G}_m}(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}})$, la constante d'équilibre effective des germes déjà formés de rayon homogénéisé $\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}$.

Remarques : On admet que la constante de précipitation, k_{pm} , est la même que pour la phase macroscopique, de même que les exposants, α_m et β_m .

Quant au coefficient correcteur de la surface réactive, nous supposons qu'il reste le même que lors de la phase de nucléation (la même portion de surface reste disponible), soit $c_m^r = \psi_{\mathcal{G}_m}^{1/3}$.

A partir de la vitesse (8.1), les productions de volume de solide par croissance des germes et par nucléation peuvent être comparées :

$$\mathbf{V}_m \vartheta_{c, \mathcal{G}_m}^{\text{germes}} < \text{ou} > (\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* v_{0, \mathcal{G}_m}) J_{\mathcal{G}_m} \quad (8.2)$$

Tant que $\vartheta_c^{\text{germes}}(\Omega^*) < J(\Omega^*)$, nous considérons que la nucléation reste le mécanisme dominant, et la croissance n'est pas prise en compte dans le bilan de matière. Lorsque la courbe (fig.(8.4).D) atteint le point D, les deux phénomènes en compétition ont la même productivité ($\vartheta_c^{\text{équivalence}}(\Omega^*) = J(\Omega^*)$). Compte tenu du caractère auto-catalytique de la croissance, celle-ci devient très vite le mécanisme dominant et prend le relais de la nucléation dans les bilans élémentaires. *Le système continue alors son évolution par le seul mécanisme de croissance, en héritant de la texture produite par nucléation et transformée par mûrissement.*

Par opposition, pour un système fortement sursaturé (fig.(8.4.B) qui contiendrait des semences de la phase secondaire, il est possible que, de manière transitoire, la nucléation soit le mécanisme de production de solide le plus efficace, et qu'elle induise une sorte de nucléation secondaire (sur un substrat de même nature). Dans ce cas, les tailles de grains et les solubilités des semences et des germes étant très différentes, nous aurons intérêt à les traiter comme des phases distinctes, et à cumuler dans le bilan de matière nucléation et croissance. Ceci permettra de faire apparaître dans le modèle la régulation liée à l'influence de la nucléation sur la composition du fluide, sans que la nucléation ne soit nécessairement relayée par la croissance de la même entité.

Pour aboutir au comportement proposé, nous avons implicitement supposé que la nucléation est le processus qui s'oppose avec le plus de vigueur à une forte sursaturation de la solution et que cette réaction conduit le système vers un état de sursaturation constante Ω^* . La première assertion est largement justifiée par l'expérience naturaliste et par celle de la cristallisation industrielle. La deuxième est plus contestable, car pour qu'un état stationnaire s'instaure, il faut que toutes les vitesses de réaction qui contribuent au bilan soient constantes, or cette contrainte peut être difficile à satisfaire pour des systèmes contenant plusieurs minéraux. Pour mettre en échec le caractère stationnaire, il suffit que l'un des minéraux contribuant au bilan ait une surface réactive suffisamment variable dans le temps.

Nous ne pouvons donc pas écarter *a priori* l'idée que la position du point D (fig.(8.4)), qui représente la composition chimique du fluide régulée par le mécanisme de nucléation, puisse aussi

8.1. COMPÉTITION NUCLÉATION/CROISSANCE

migrer au cours du temps le long de la courbe J . Une telle migration ne rendrait pas caduque la procédure de comparaison entre J et $\vartheta_c^{\text{germes}}$, mais elle pourrait engendrer un comportement qui n'a pas été discuté jusqu'ici. Supposons que pour une raison quelconque (par exemple, l'épuisement d'une phase primaire), le système ait des difficultés à maintenir un niveau élevé de sursaturation, et que la vitesse de nucléation chute (D migre vers le bas). Par construction, J sera toujours positive, mais ce ne sera pas le cas pour $\vartheta_c^{\text{germes}}$, car si Q/K diminue vite, *les germes déjà formés dans des conditions de forte sursaturation peuvent se retrouver plus petits en moyenne que la taille critique en équilibre avec la solution, et donc avoir tendance à se dissoudre plutôt qu'à croître*. Cette situation ne peut pas être représentée sur la figure (8.4), mais il est clair que dans ce cas le système ne pourra jamais basculer vers la croissance, et qu'il faudra au contraire lui permettre de dissoudre les germes déjà formés. Le passage de la nucléation à la dissolution des germes est plus difficile en pratique, car nous ne pouvons pas, sans courir un risque d'instabilité, faire basculer la production de volume d'une valeur positive (dans le cas de la nucléation) à une valeur négative (dissolution). Nous n'avons alors pas d'autre choix que de faire coexister nucléation et dissolution des germes et de cumuler les contributions de ces deux processus dans le bilan de matière. Il nous faut alors reprendre la cinétique de germination (6.64) et les lois de conservation des éléments (6.62) en tenant compte de la *dissolution éventuelle des germes* :

$$\frac{\partial \phi_{\mathcal{G}_m}}{\partial t} = \left[\left(\frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_{\text{tot}}} J_{\mathcal{G}_m} \right) + \underbrace{\left(\frac{V_m}{V_{\text{tot}}} \vartheta_{c,\mathcal{G}_m}^{\text{germes}} \right)}_{\text{si } \vartheta_{c,\mathcal{G}_m}^{\text{germes}} < 0} \right] \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \quad (8.3)$$

$$\frac{\partial n_l^{\text{aq}}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} (n_l^{\text{aq}}) + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \cdot (1 - \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m}) \vartheta_m + \sum_{s=1}^{N_{\text{SSO}}} \eta_{l,s} \vartheta_s + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \left(\frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^* v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_m} J_{\mathcal{G}_m} + \underbrace{\vartheta_{c,\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}}_{\text{si } \vartheta_{c,\mathcal{G}_m}^{\text{germes}} < 0} \right) \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} = 0 \quad (8.4)$$

8.1.4 Recours au mûrissement

En réalité, la différence entre les solubilités des petits cristaux et des gros cristaux est à l'origine du phénomène de **mûrissement d'Ostwald** (Ostwald [1897]) qui conduit à une redistribution de la masse depuis les petits cristaux vers les plus gros. Les cristaux de petite taille ont tendance à se dissoudre, et les solutés à migrer pour recristalliser ensuite à la surface des cristaux plus gros. Sous l'effet du mûrissement, la taille moyenne des cristaux augmente, donc la sursaturation apparente Q/K_r augmente également et la croissance devient plus efficace.

Nous allons chercher à décrire puis à modéliser ce phénomène, concomitant de la germination, capable de réarranger la surface germée, puis, *via* le niveau de production de solide atteint par croissance des germes, capable éventuellement de faire basculer vers la croissance (fig. (8.5)).

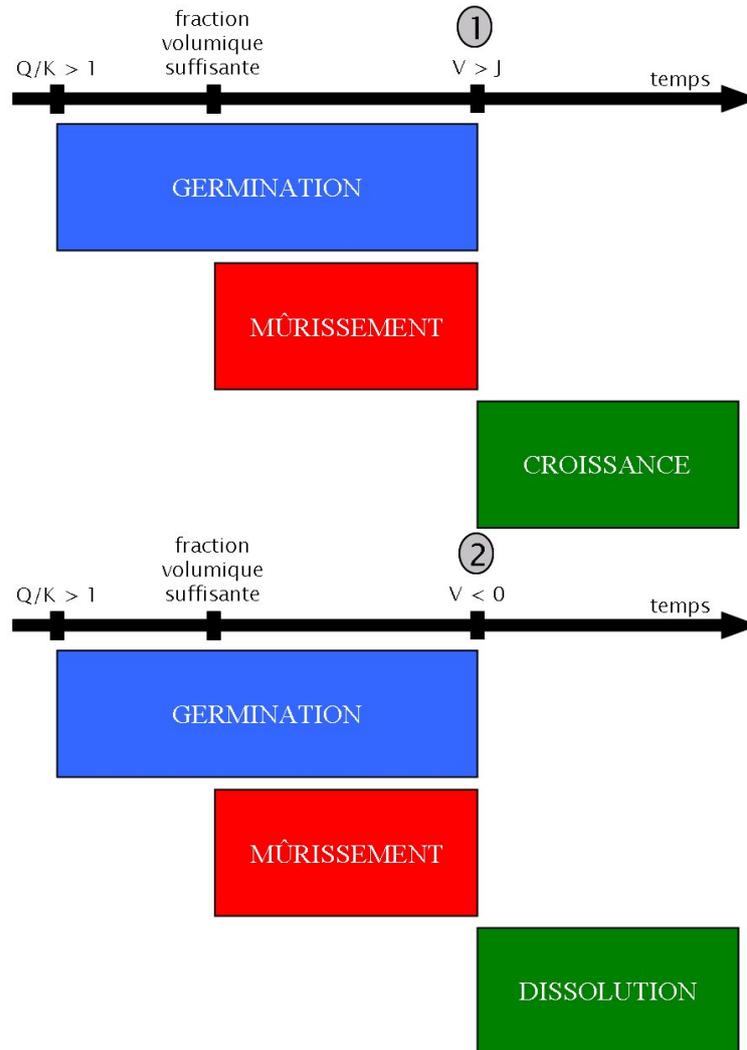


FIG. 8.5: Gestion de la compétition germination/croissance pour ARCHIMEDE arbitrée par le mûrissement. — Lorsque la solution aqueuse devient sursaturée vis-à-vis d'un minéral secondaire, celui-ci commence à germer. Quand les germes ainsi formés commencent à influencer sur le bilan de masse du système (le taux de sursaturation cesse alors de croître), leur nombre diminue tandis que leur rayon moyen augmente en réponse à la retombée de la sursaturation. On commence alors à évaluer l'évolution texturale des germes déjà formés par un processus de mûrissement. — Cas 1 : Lorsque la croissance devient plus efficace que la germination, elle prend alors le relais. — Cas 2 : Les germes formés sont trop solubles pour la solution aqueuse, la vitesse de croissance virtuelle est alors négative. Les germes se dissolvent.

8.2 Mûrissement d'Ostwald

8.2.1 Définition

Si l'on considère deux cristaux ou grains voisins, de tailles différentes, en contact avec la même solution aqueuse, les concentrations en solutés à l'équilibre avec les deux cristaux sont différentes. Le plus petit cristal a une plus grande énergie de surface donc une plus grande solubilité et les

8.2. MÛRISSEMENT D'OSTWALD

concentrations en solutés sont plus élevées. Cette hétérogénéité conduit à *un gradient de concentration soit un flux diffusif qui amène les solutés qui sont au voisinage du petit cristal vers la solution au voisinage du gros cristal* et induit, de fait, *une croissance du gros cristal et une dissolution du petit cristal* (Lasaga [1998]). Ces deux phénomènes conjoints ont lieu pour compenser respectivement le gain et la perte de solutés au voisinage des deux grains (fig. (8.6)). En conséquence, *le mûrissement d'Ostwald consiste en une recristallisation agissant comme une redistribution de la masse des petits cristaux vers les gros cristaux et engendre une diminution du nombre total de cristaux.*

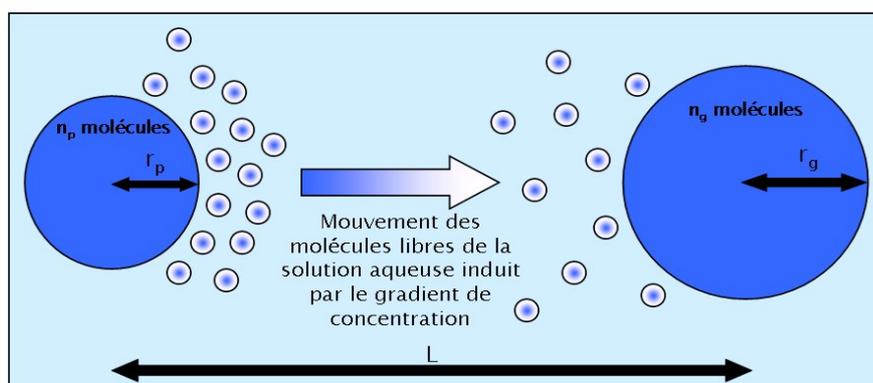


FIG. 8.6: Représentation du phénomène de mûrissement d'Ostwald pour deux cristaux. Le mouvement des molécules va occasionner la dissolution du petit grain et la croissance du gros. A terme, le petit cristal disparaît, tandis que le gros croît.

Qualitativement, cela se traduit par un plus petit nombre de germes, mais ces germes sont de plus grande taille que ceux directement issus de l'étape de nucléation. Aussi, la surface disponible pour la poursuite de la précipitation du minéral est plus faible suite au mûrissement par rapport à la surface germée (Jacquot [2000]).

La force responsable du grossissement des cristaux soumis au mûrissement apparaît lorsque le potentiel chimique est écrit en fonction de la courbure (Morse & Casey [1988]) :

$$\mu = \mu_0 + V\sigma_{\text{eff}}\frac{\partial s}{\partial v} \quad (8.5)$$

μ_0 est le potentiel chimique pour une surface plane (J.mol^{-1}),

$\frac{\partial s}{\partial v}$ la courbure (surface du grain/volume du grain) (m^{-1}).

L'équation de Gibbs-Kelvin (6.19) est d'ailleurs une forme dérivée de cette équation, reliant la solubilité d'un grain de rayon r à la solubilité de la phase macroscopique. Nous pouvons réécrire l'équation de Gibbs-Kelvin pour deux grains de tailles différentes r_p et r_g (fig. (8.6)) :

$$\frac{K_{r_p}}{K_{r_g}} = \exp\left(\frac{2v_0\sigma_{\text{eff}}}{k_bT}\left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_g}\right)\right) \quad (8.6)$$

K_{r_p} est la solubilité d'un grain de minéral de rayon r_p (mol.m^{-3}),

CHAPITRE 8. PRISE EN COMPTE DU MÛRISSEMENT D'OSTWALD

K_{r_g} est la solubilité d'un grain de minéral de rayon r_g (mol.m^{-3}).

Ici, nous retiendrons que :

- Le mûrissement d'Ostwald n'implique pas de production de solide, il s'agit d'une *redistribution*. Nous n'aurons donc pas à en tenir compte dans les bilans de matière.
- Concrètement, le mûrissement d'Ostwald fait diminuer le nombre de germes présents. L'effet engendré sur le rayon moyen des germes et donc sur la surface totale néoformée peut être déduit si l'on connaît l'évolution du nombre des germes issue du mûrissement et le volume de solide (constant au cours du mûrissement) produit par nucléation (fig. (8.7)). Par ailleurs, nous devons tenir compte du fait que, pendant que le mûrissement contribue à diminuer le nombre de cristaux, la nucléation continue d'en produire de nouveaux...

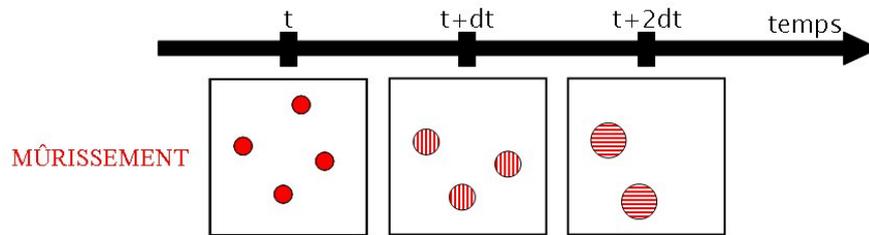


FIG. 8.7: Représentation schématique de l'évolution dans le temps du mûrissement d'une population de germes dans une maille de volume constant, sans formation de nouveaux grains.

En fait, le mûrissement amène les germes à grossir et leur solubilité diminue pour se rapprocher de la solubilité de la phase macroscopique, plus stable thermodynamiquement. Il ralentit également un peu la production de surface par le biais de la nucléation.

Exemple : Nous pouvons illustrer l'impact du mûrissement d'Ostwald en représentant un même volume V de minéral dans deux configurations différentes (fig. (8.8)) :

- sous la forme de N_1 sphères identiques de rayon r_1 ,
- sous la forme de $N_2 = N_1/8$ sphères identiques de rayon r_2 .

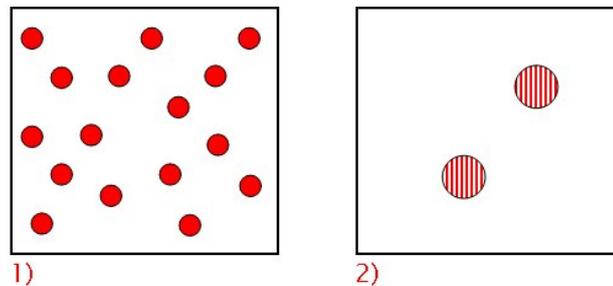


FIG. 8.8: Illustration des effets du mûrissement d'Ostwald sur le nombre, le rayon et la surface des sphères pour un même volume V de minéral.

8.2. MÛRISSEMENT D'OSTWALD

L'hypothèse de volume identique dans les deux cas nous amène à écrire :

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3}\pi r_1^3 \cdot N_1 = \frac{4}{3}\pi r_2^3 \cdot N_2 && \Rightarrow r_1 = \frac{r_2}{2}. \\ &= \frac{4}{3}\pi r_2^3 \frac{N_1}{8}. \end{aligned}$$

Dans le 2^{ème} cas, les sphères ont donc un rayon 2 fois plus grand que dans le 1^{er} cas.

En terme de surface totale, cela donne :

$$\begin{aligned} S_1 &= 4\pi r_1^2 \cdot N_1 & \text{et} & \quad S_2 = 4\pi r_2^2 \cdot N_2 & \Rightarrow & \quad S_2 = \frac{S_1}{2}. \\ & & & & & = 4\pi(2r_1)^2 \frac{N_1}{8}. \end{aligned}$$

Dans le 1^{er} cas, la surface totale est 2 fois plus grande que dans le 2^{ème} cas.

A travers cet exemple simple, nous remarquons bien l'importance du nombre de sphères et son lien avec leur rayon moyen et leur surface totale. Nous en concluons que le mûrissement d'Ostwald, en réduisant le nombre de sphères, a une influence prépondérante sur la texture des germes déjà formés, parce qu'il autorise leur rayon moyen à augmenter et qu'il fait baisser la surface. De ce fait, son efficacité conditionne le moment à partir duquel le système peut basculer de l'étape de germination à celle de croissance.

8.2.2 Modèle de mûrissement

Lifshitz & Slyozov [1961] ont contribué à une avancée majeure dans la théorie du mûrissement d'Ostwald. Ils ont développé une méthode, basée sur des traitements analytiques, pour considérer un ensemble de particules qui mûrissent et ils ont pu émettre des prédictions quantitatives quant au comportement à long terme de ces systèmes. Le cadre de leur étude est assez restrictif (Morse & Casey [1988]) :

- Il y a suffisamment de grains pour que la distribution de taille soit assimilée à une fonction continue.
- Le mûrissement s'effectue en système fermé.
- Il n'y a pas, au cours du mûrissement, de formation de nouveaux germes par nucléation.
- La distribution des solutés autour de chaque grain est supposée uniforme, ce qui sous-entend que la vitesse de migration des solutés soit rapide comparée à la cinétique de mûrissement.
- Le milieu est supposé très dilué et seule des fractions volumiques faibles sont prises en compte pour éviter d'avoir à traiter les interactions entre particules de différente taille (Voorhees [1985]) et l'empiétement entre grains.
- Les grains sont supposés sphériques, à des positions fixes dans l'espace.
- La croissance est également supposée ne pas engendrer de contraintes mécaniques (compactage).

CHAPITRE 8. PRISE EN COMPTE DU MÛRISSEMENT D'OSTWALD

Beaucoup de travaux postérieurs ont permis d'assouplir quelque peu ces contraintes et d'étendre le domaine d'application de cette théorie : aux réactions de surface (Wagner [1961], Marqusee & Ross [1983]), aux fractions volumiques importantes (Venzl [1983], Voorhees & Glicksman [1984], Marqusee & Ross [1984]), aux systèmes ouverts (Beenakker & Ross [1985]), aux interactions entre grains (Marder [1985, 1986]) et au mûrissement pour des milieux non dilués (Venzl [1983]).

Dans ces modèles classiques de mûrissement, généralement établis pour des systèmes fermés, un état initial de forte sursaturation induit un « flash » de nucléation, suivi par un grossissement rapide des germes au détriment de la phase mère. Cet épisode initial transfère une grande partie de la masse dissoute (celle qui est responsable de la sursaturation) dans les germes, et ceux-ci évoluent ensuite à peu près à masse constante, car même si elle reste sursaturée, la phase mère a presque entièrement épuisé sa capacité à nourrir les germes. Le mûrissement est la redistribution de la masse qui s'effectue entre ces germes au cours du temps, par diminution de leur nombre et augmentation de leur taille moyenne. Le point essentiel ici est que ce processus conduit aux grandes échelles de temps à *une distribution de taille de grains dont la forme est toujours la même*.

Les modèles fournissent, en effet, des lois asymptotiques universelles pour les évolutions du nombre de particules et de leur rayon en fonction d'un temps adimensionné. Ces lois sont de la forme puissance. Il est d'ailleurs notable que dans ces lois, les exposants sont indépendants du matériel et de l'histoire du système et que les amplitudes dépendent de peu de constantes propres au matériel (Voorhees [1985]).

En ce qui nous concerne, nous avons fait le choix de ne pas conserver l'historique complet de la population des germes et de ne pas stocker la taille des germes formés à chaque pas de temps. Nous ne cherchons pas à représenter le mûrissement dans toute sa complexité, mais simplement à déterminer le comportement collectif des germes déjà formés, à savoir leur nombre, et par suite leur taille moyenne (fig. (8.9)). Nous avons recours à un modèle de mûrissement uniquement pour calculer l'évolution de la surface réactive et du rayon moyen des cristaux.

Comme dans le cas de la germination (*Cf.* chap.(6.2.3)), nous allons *homogénéiser* à chaque pas de temps le rayon de la sphère équivalente au germe, à partir du nombre de germes et de leur volume total. Il faut pour cela trouver une fonction qui nous permet de déterminer l'évolution d'une population homogène de germes (N, V, \bar{r}), décrite par sa densité, son volume et son rayon moyen, soumise au mûrissement d'Ostwald.

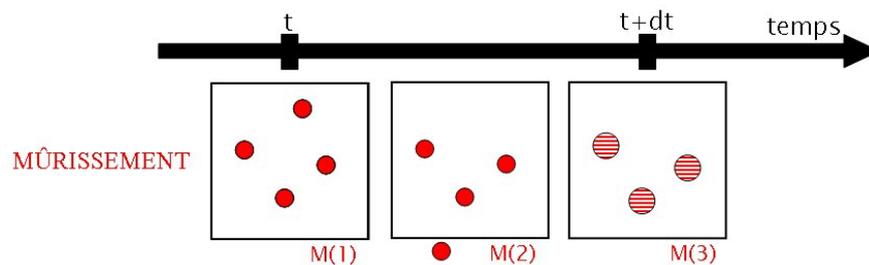


FIG. 8.9: Représentation schématisée homogénéisée de l'évolution sur un pas de temps du mûrissement d'une population de germes dans une maille de volume constant

Le volume est déterminé directement par la résolution de l'équation (6.64 ou 8.3), et la surface

8.2. MÛRISSEMENT D'OSTWALD

germée s'en déduit.

- A chaque instant t (Cf. fig.(8.9.M(1)), nous connaissons le nombre de germes critiques formés $N_{\mathcal{G}_m}(t)$, leur volume total $V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t)$ et le rayon *homogénéisé* de la sphère équivalente au germe $\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}(t)$.

Nous pouvons déterminer le volume total que représente cet ensemble de germes :

$$V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t) = V_{\text{tot}} \cdot \phi_{\mathcal{G}_m}(t) = \frac{4}{3}\pi(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}(t))^3 \cdot N_{\mathcal{G}_m}(t)$$

- Au cours du pas de temps suivant dt (Cf. fig.(8.9.M(2)), des germes, au nombre de $dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{muriiss}}(t+dt)$ sont consommés par mûrissement et se soustraient des autres. Le nombre total de germes devient donc :

$$N_{\mathcal{G}_m}(t+dt) = N_{\mathcal{G}_m}(t) - dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{muriiss}}(t+dt)$$

A ce stade nous allons homogénéiser la nouvelle population de germes en redistribuant le volume des germes consommés par mûrissement à ceux restants, de manière que tous aient le même rayon homogénéisé de sphère équivalente.

- A l'instant suivant $t+dt$ (Cf. fig.(8.9.M(3)), il existe une population homogène avec $N_{\mathcal{G}_m}(t+dt)$ germes de volume global inchangé $V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t+dt) = V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t)$ et de rayon *homogénéisé* $\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}(t+dt)$. La conservation du volume s'écrit :

$$\begin{aligned} V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t) &= V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t+dt) \\ \Rightarrow \frac{4}{3}\pi(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}(t))^3 \cdot N_{\mathcal{G}_m}(t) &= \frac{4}{3}\pi(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}(t+dt))^3 \cdot (N_{\mathcal{G}_m}(t) - dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{muriiss}}(t+dt)) \end{aligned}$$

d'où l'expression du rayon homogénéisé :

$$\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}(t+dt) = \overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}(t) \left(\frac{N_{\mathcal{G}_m}(t)}{N_{\mathcal{G}_m}(t) - dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{muriiss}}(t+dt)} \right)^{1/3} \quad (8.7)$$

Remarque : A tout moment, la surface totale des germes peut également être déterminée à l'aide de leur volume et de leur rayon moyen :

$$S_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t+dt) = \frac{3V_{\mathcal{G}_m}^{tot}(t+dt)}{\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}(t+dt)}$$

En pratique, nous cherchons *une loi de mûrissement* qui, à la fois explicite l'évolution du nombre de cristaux pour nous permettre de déterminer l'évolution de leur taille moyenne, et respecte deux contraintes :

- Le système est ouvert, et la nucléation reste active en même temps que le mûrissement.
- Nous ne souhaitons pas alourdir le calcul en introduisant une variable décrivant l'hétérogénéité de taille de germes, ce qui est un peu inhabituel puisque dans le mûrissement d'Ostwald, la force motrice est précisément cette hétérogénéité.

Dans un système adimensionné de façon appropriée et en régime asymptotique, on peut alors relier le nombre de grains $N_{\mathcal{G}_m}$ (et éventuellement leur taille moyenne) à un temps adimensionné

CHAPITRE 8. PRISE EN COMPTE DU MÛRISSEMENT D'OSTWALD

$\tau_{\mathcal{G}_m}$, à la sursaturation initiale $(Q_{\mathcal{G}_m}/K_{\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}})_{\text{in}}$ ainsi qu'aux propriétés énergétiques et cinétiques de la nouvelle phase. Nous utiliserons ici l'expression donnée par Marqusee & Ross [1983] pour un système liquide-liquide dans lequel le grossissement est limité par les réactions de surface, en la transposant au cas d'une solution aqueuse :

$$N_{\mathcal{G}_m}(\tau_{\mathcal{G}_m}) = 2,957 \frac{(Q_{\mathcal{G}_m}/K_{\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}})_{\text{in}}}{\kappa_{\mathcal{G}_m}} V_{\text{tot}}(\tau_{\mathcal{G}_m})^{-3/2} \quad (8.8)$$

$(Q_{\mathcal{G}_m}/K_{\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}})_{\text{in}}$ représente la quantité initiale de la phase secondaire en solution rapportée à la quantité dissoute à l'équilibre (sans dimension),

$\tau_{\mathcal{G}_m}$ est le temps adimensionné (sans dimension),

$\kappa_{\mathcal{G}_m}$ une constante propre au minéral, et que nous allons détailler (m^3).

Remarques : Cette loi (8.8) issue de la théorie de Lifshitz & Slyozov [1961] peut être appliquée à notre système car les hypothèses vues plus haut sont vérifiées : le système est homogène, et la fonction de mûrissement choisie est continue et dérivable par morceaux.

La seule contrainte que l'on se permet de relaxer est le caractère dilué des milieux concernés, étant donné que les simulations envisagées peuvent amener à traiter des solutions assez concentrées. Cependant, les calculs menés ici mettent en jeu des solides relativement peu solubles, donc la condition sera considérée comme satisfaite.

Le temps adimensionné se présente comme suit :

$$\tau_{\mathcal{G}_m} = \frac{t^{\text{mûriss}}}{T_{\mathcal{G}_m}} \quad (8.9)$$

$t^{\text{mûriss}}$ est le temps classique à partir du moment où le mûrissement a commencé (s),

$T_{\mathcal{G}_m}$ la constante qui permet d'adimensionner le temps (s).

$$T_{\mathcal{G}_m} = \frac{2\sigma_{\mathcal{G}_m}^{\text{eff}} v_{0, \mathcal{G}_m}}{k_b T \cdot k_{pm} V_m} \quad (8.10)$$

k_{pm} est la constante de cinétique de précipitation du minéral M_m ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

La constante $\kappa_{\mathcal{G}_m}$ s'écrit :

$$\kappa_{\mathcal{G}_m} = \frac{32\pi(\sigma_{\mathcal{G}_m}^{\text{eff}} v_{0, \mathcal{G}_m})^3}{3(k_b T)^3 \cdot V_m c_{\mathcal{G}_m}^{\text{sat}}(\infty)} \quad (8.11)$$

$c_{\mathcal{G}_m}^{\text{sat}}(\infty)$ est la solubilité du minéral M_m (mol.m^{-3}).

$(Q_{\mathcal{G}_m}/K_{\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}})_{\text{in}}$ est une constante en système fermé, mais ce n'est plus le cas en système ouvert car la masse des germes croît avec le temps. Toutefois, nous considérons que le système, caractérisé au temps $\tau_{\mathcal{G}_m}$ par un nombre $N_{\mathcal{G}_m}$ et une quantité $(Q_{\mathcal{G}_m}/K_{\overline{r_{\mathcal{G}_m, \Xi}}})_{\text{in}}$ de germes déjà formés, continuera à mûrir marginalement en vertu de (8.8) conformément à la loi cinétique :

8.2. MÛRISSEMENT D'OSTWALD

$$\frac{dN_{\mathcal{G}_m}(\tau_{\mathcal{G}_m})}{d\tau_{\mathcal{G}_m}} = -\frac{3}{2}2,957 \frac{\left(\frac{Q_{\mathcal{G}_m}}{K_{r_{\mathcal{G}_m,\Xi}}}\right)_{\text{in}}}{\kappa_{\mathcal{G}_m}} V_{\text{tot}}(\tau_{\mathcal{G}_m})^{-5/2} \quad (8.12)$$

$$\text{avec } d\tau_{\mathcal{G}_m} = \frac{dt}{T_{\mathcal{G}_m}}.$$

Remarque : Pour tenir compte du caractère ouvert du système, la loi de mûrissement (8.8) sera simplement modifiée à chaque pas de temps (par le biais des valeurs de $(Q_{\mathcal{G}_m}/K_{\mathcal{G}_m}(\infty))_{\text{in}}$ et de $t^{\text{mûriss}}$ qui changent), alors qu'elle resterait la même dans le cas d'un système fermé.

Le rapport $(Q_{\mathcal{G}_m}/K_{r_{\mathcal{G}_m,\Xi}})_{\text{in}}$ représente en quelque sorte « l'excès » de matière dans le fluide qui pourrait précipiter pour ramener le système vers un équilibre. Quand nucléation et mûrissement sont envisagés séparément, on considère généralement que la nucléation permet de transformer très rapidement cette matière en solide. Ensuite, un calcul de mûrissement intervient pour remanier la texture du solide. En pratique, ce rapport, qui doit être évalué à chaque instant de la simulation, se calcule de la façon suivante : la quantité de solide déjà formé par nucléation, divisée par la solubilité de ce solide. Les deux quantités doivent bien évidemment être exprimées dans la même unité.

$$\left(\frac{Q_{\mathcal{G}_m}}{K_{r_{\mathcal{G}_m,\Xi}}}\right)_{\text{in}} = \frac{n_{\mathcal{G}_m}}{c_{\mathcal{G}_m}^{\text{sat}}(\infty) \cdot V^{\text{germes}}} = \frac{\phi_{\mathcal{G}_m} V_{\text{tot}}}{c_{\mathcal{G}_m}^{\text{sat}}(\infty) V_m \cdot V^{\text{germes}}}, \quad (8.13)$$

$n_{\mathcal{G}_m}$ est le nombre de moles de la nouvelle phase minérale, formées par germination (mol),

V^{germes} le volume occupé par les molécules susceptibles d'être incorporées dans les germes, qui se calcule à partir de la surface du substrat A_s (qui sert par ailleurs au calcul de la vitesse de nucléation) et d'une épaisseur que l'on peut estimer à environ 10^{-8} m (l'équivalent de 10 fois le rayon de la sphère équivalente au germe) (m^3).

Une difficulté vient du fait que ce modèle de mûrissement est homogène (3D) et qu'il faut le transposer à une surface. On rapporte donc la quantité de solide au volume initialement disponible pour la phase de germination (fig.(8.10)). Il suffit de donner la surface de substrat qui, dans le système, est utile pour la nucléation du nouveau minéral, et de calculer le volume de fluide disponible qui en découle :

$$V^{\text{germes}} = A_s \cdot 10^{-8}. \quad (8.14)$$

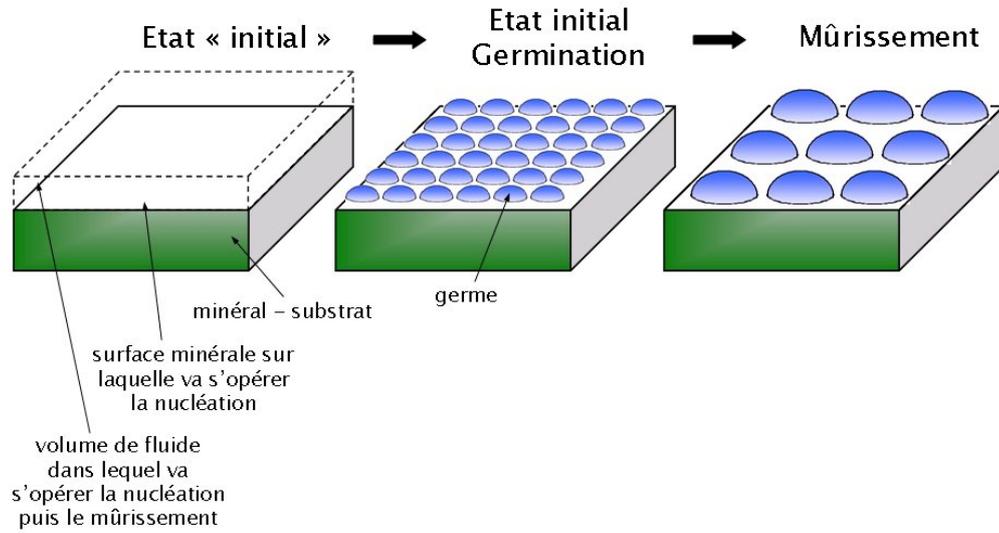


FIG. 8.10: Détermination de la sursaturation initiale du fluide pour le mûrissement d'Ostwald (8.8) en système fermé pour différentes sursaturation initiales.

Remarque : La solubilité du solide apparaît à la fois dans $(Q_{G_m}/K_{r_{G_m, \equiv}})_{in}$ et dans κ_{G_m} , à chaque fois au dénominateur. La loi de mûrissement fait intervenir le rapport de ces deux valeurs, où la solubilité, de même que le volume molaire du solide, se simplifie. Nous pouvons donc nous passer de son calcul, qui n'est pas trivial pour un solide ionique, surtout que les espèces qui le composent peuvent changer au gré des changements de base.

Par ailleurs, ceci implique que l'écart « moyen » à l'équilibre n'intervient pas dans l'expression de la distribution asymptotique.

Si nous représentons l'évolution du nombre de cristaux d'une population soumise au mûrissement d'Ostwald à l'aide de cette cinétique, en faisant varier la sursaturation initiale (fig.(8.11), nous pouvons observer une diminution du nombre de cristaux assez importante au début du mûrissement, et plus modérée ensuite. Les différentes sursaturations initiales choisies correspondent à des quantités de matière, présente en solution avant même la phase de germination, différentes. Cependant, au moment de commencer le calcul de mûrissement, ces différentes quantités sont réparties dans le même nombre de germes ($\approx 10^{25}$). Il en découle que plus la sursaturation de départ est élevée, plus les cristaux formés par germination sont gros. Le mûrissement devient alors moins important et il induit une variation moins grande du nombre de cristaux (sur la figure, pour la plus forte sursaturation initiale, ce nombre passe de 10^{25} à 10^{22}).

Cela démontre l'importance de la sursaturation initiale dans le calcul de mûrissement, qui est d'autant plus efficace, à nombre de cristaux fixé, que $(Q_{G_m}/K_{r_{G_m, \equiv}})_{in}$ est faible (sur la figure, pour la plus faible valeur de sursaturation initiale, le nombre passe de 10^{25} à 10^{18}).

8.2. MÛRISSEMENT D'OSTWALD

Concrètement pour le calcul, la loi (8.8) est inversée :

$$t^{\text{mûriss}} = \left(\frac{N_{\mathcal{G}_m}(\tau_{\mathcal{G}_m}) \kappa_{\mathcal{G}_m}}{2,957 \left(\frac{Q_{\mathcal{G}_m}}{K_{\overline{r}_{\mathcal{G}_m, \equiv}} \text{in}} \right)} \right)^{-2/3} T_{\mathcal{G}_m}, \quad (8.15)$$

et de cette manière nous pouvons déterminer le *temps relatif de mûrissement* $t^{\text{mûriss}}$ auquel nous nous situons avec le stock de germes déjà formés jusque là, $N_{\mathcal{G}_m}(\tau_{\mathcal{G}_m})$. Ensuite, nous pouvons quantifier la quantité de germes « détruits » par mûrissement, sur le pas de temps dt :

$$dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{mûriss}}(t + dt) = -\frac{3}{2} 2,957 \frac{\left(\frac{Q_{\mathcal{G}_m}}{K_{\overline{r}_{\mathcal{G}_m, \equiv}} \text{in}} \right)}{\kappa_{\mathcal{G}_m}} V_{\text{tot}} \left(\frac{t^{\text{mûriss}} + dt}{T_{\mathcal{G}_m}} \right)^{-5/2} \frac{dt}{T_{\mathcal{G}_m}}. \quad (8.16)$$

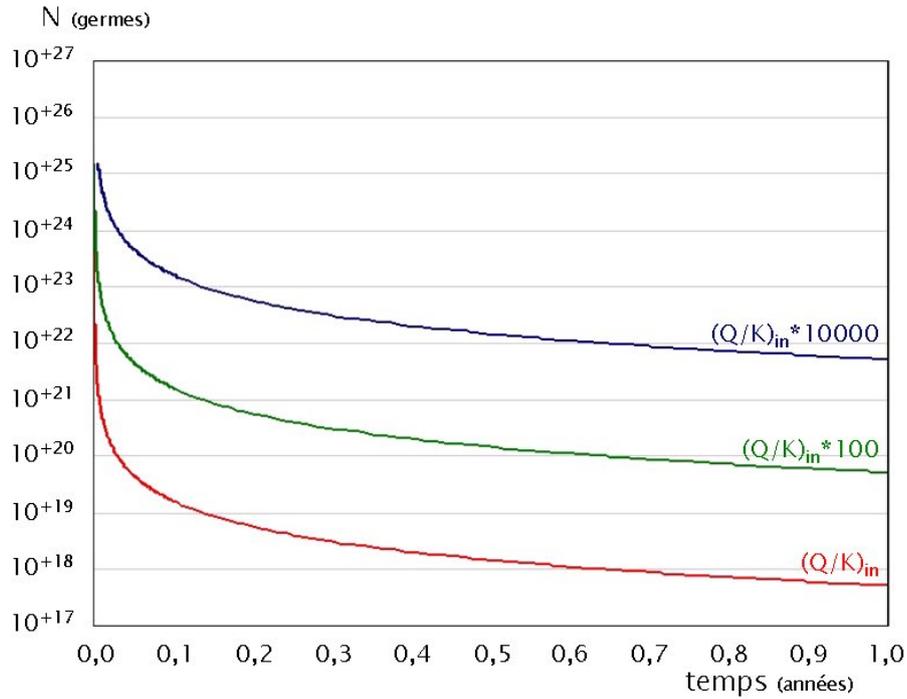


FIG. 8.11: Evolution du nombre de germes soumis au mûrissement d'Ostwald (8.8) en système fermé pour différentes sursaturation initiales.

Pendant le même temps, de nouveaux germes sont formés par nucléation :

$$dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}} = dt J_{\mathcal{G}_m}. \quad (8.17)$$

CHAPITRE 8. PRISE EN COMPTE DU MÛRISSEMENT D'OSTWALD

Il suffit alors de sommer ces deux contributions (l'une positive et l'autre négative) pour avoir la variation du nombre de germes total sur le pas de temps, et, pour avoir accès à leur rayon moyen, de répartir la masse de solide formée par nucléation sur le nombre de germes fixé à la fois par la nucléation et le mûrissement.

$$N_{\mathcal{G}_m}(t + dt) = N_{\mathcal{G}_m}(t) + dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(t + dt) + dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{mûriss}}(t + dt). \quad (8.18)$$

Chapitre 9

Transition entre nucléation et croissance

9.1 Nucléation et mûrissement simultanés et homogénéisés

Nous avons bien compris que la compétition entre nucléation et croissance est arbitrée par la texture de la phase déjà formée. Pour que la croissance s'impose comme le mécanisme dominant, il faut attendre que les germes acquièrent une surface réactive importante et une taille de grain suffisante. Cette évolution est induite à la fois par la nucléation qui produit de nouveaux germes à chaque instant et par le mûrissement qui entraîne la disparition d'une partie des germes au profit du grossissement de ceux qui restent.

Pour notre modèle, à partir du moment où le taux de sursaturation du minéral qui germe cesse de croître, ou quand suffisamment de germes ont été formés pour qu'ils puissent agir sur la composition de la solution, nous pouvons commencer un calcul de mûrissement pour évaluer une vitesse de croissance « virtuelle » (fig.(9.1)).

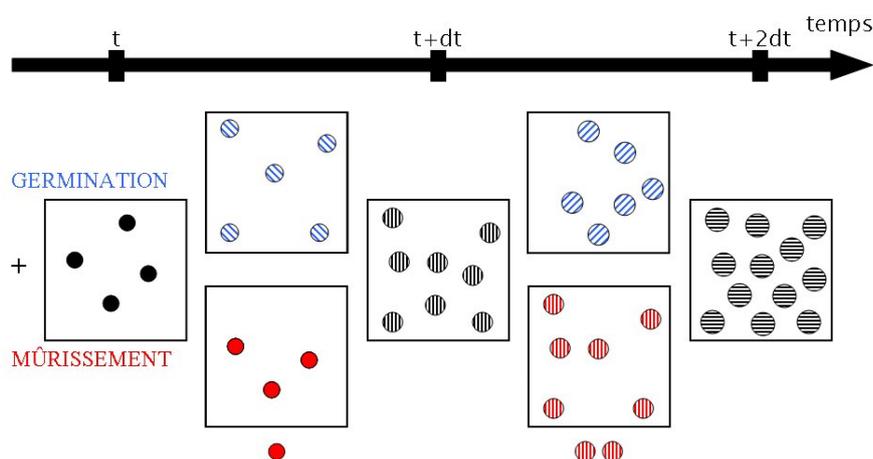


FIG. 9.1: Représentation schématique de l'évolution dans le temps d'une population de germes soumise simultanément à la nucléation et au mûrissement dans une maille de volume constant. — En bas, nous voyons l'évolution de la population soumise au mûrissement avec les germes « consommés » par mûrissement qui sortent de la maille. En haut, il s'agit des différents apports par nucléation de nouveaux germes. Sur ce schéma, les hachures symbolisent les germes de différentes tailles.

CHAPITRE 9. TRANSITION ENTRE NUCLÉATION ET CROISSANCE

Sur un pas de temps, il faut donc gérer l'apport de volume de la nouvelle phase solide par germination ($dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(t + dt)$ nouveaux germes \mathcal{G}_m de rayon $r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t + dt)$ sont produits) et la réorganisation de la texture sous l'effet du mûrissement ($dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{mûriss}}(t + dt)$ germes de taille $\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t)$ sont détruits et la matière est récupérée par les autres). Ces deux contributions au nombre total de germes dans le système conduisent, connaissant le volume total germé, à déterminer le *rayon homogénéisé de la sphère équivalente aux germes* au temps suivant (fig. (9.2)) :

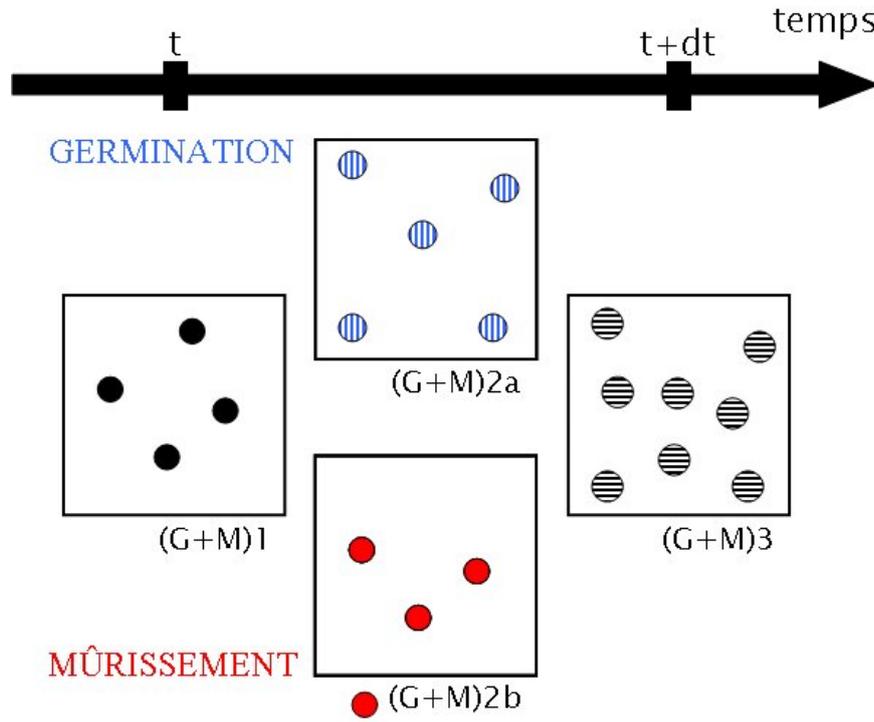


FIG. 9.2: Représentation schématisée homogénéisée de l'évolution sur un pas de temps d'une population de germes soumise simultanément à la nucléation et au mûrissement dans une maille de volume constant.

- A l'instant t (Cf. fig.(9.2.(G+M)1), il existe une population homogène de germes composée de $N_{\mathcal{G}_m}(t)$ germes identiques de rayon $\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t)$, représentant un volume total $V_{\mathcal{G}_m}^{\text{tot}}(t)$.
- Au cours du pas de temps dt :
 - ▶ La nucléation (Cf. fig.(9.2.(G+M)2a) produit $dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(t + dt)$ nouveaux germes de rayon $r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t + dt)$.
 - ▶ Le mûrissement (Cf. fig.(9.2.(G+M)2b) fait disparaître $dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{mûriss}}(t + dt)$ « anciens » germes de rayon $\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t)$, leur masse doit être redistribuée sur une seule population moyennant un calcul d'homogénéisation.

9.2. CROISSANCE « VIRTUELLE »

- A l'instant $t + dt$ (Cf. fig.(9.2.(G+M)3), coexistent $N_{\mathcal{G}_m}(t + dt) = N_{\mathcal{G}_m}(t) + dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(t + dt) - dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{mûriss}}(t + dt)$ germes en tout.
Le nouveau rayon homogénéisé est calculé en écrivant la conservation du volume entre l'étape ((G+M)2) et l'étape ((G+M)3) :

$$\begin{aligned} \frac{4}{3}\pi (r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t + dt))^3 dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(t + dt) + \frac{4}{3}\pi (\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t))^3 N_{\mathcal{G}_m}(t) &= \frac{4}{3}\pi (\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t + dt))^3 N_{\mathcal{G}_m}(t + dt) \\ &= \frac{4}{3}\pi (\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t + dt))^3 \left(N_{\mathcal{G}_m}(t) + dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(t + dt) - dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{mûriss}}(t + dt) \right) \\ \Rightarrow \overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t + dt) &= \left(\frac{\left(r_{\mathcal{G}_m, \equiv}^*(t + dt) \right)^3 dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(t + dt) + \left(\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t) \right)^3 N_{\mathcal{G}_m}(t)}{N_{\mathcal{G}_m}(t) + dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}(t + dt) - dN_{\mathcal{G}_m}^{\text{mûriss}}(t + dt)} \right)^{1/3}. \end{aligned}$$

Remarque : Rappelons qu'à chaque instant, la surface totale germée est déterminée à l'aide du volume des germes et de leur rayon homogénéisé :

$$S_{\mathcal{G}_m}^{\text{tot}}(t + dt) = \frac{3V_{\mathcal{G}_m}^{\text{tot}}(t + dt)}{\overline{r_{\mathcal{G}_m, \equiv}}(t + dt)}.$$

9.2 Croissance « virtuelle »

Le modèle choisi permet au système, dans un premier temps, de répondre à une augmentation de la sursaturation vis-à-vis d'une nouvelle phase solide, par la production de volume de ce nouveau minéral (nucléation). Il le fait ensuite évoluer par un mécanisme de mûrissement, qui influence le rayon homogénéisé de la sphère équivalente au germe, soit, comme nous le souhaitions, la constante d'équilibre des germes ainsi que la quantité de surface germée (sans toutefois intervenir sur le volume). Cette prise en compte du mûrissement nous autorise à déterminer la vitesse à laquelle les germes, produits au fur et à mesure par nucléation, pourraient croître. La nucléation et la croissance peuvent dès lors être comparées, en terme de production de volume solide, et seul le phénomène prépondérant être retenu.

Cette démarche peut se traduire sous la forme d'un algorithme logique (fig. (9.3)) montrant les différentes opérations à traiter par le code ARCHIMEDE, ainsi que leur déroulement, de manière à permettre à un minéral absent du système de commencer à germer pour produire du volume et de la surface réactive, pour ensuite évoluer sous l'effet du mûrissement, avant de passer en croissance classique.

Dans les deux derniers chapitres de ce mémoire, nous allons détailler les « nouveaux paramètres » que nous avons été amenés à prendre en compte pour représenter correctement l'apparition des phases secondaires, puis nous mettrons à l'épreuve, à l'aide d'expériences numériques, le modèle complet de germination/mûrissement/croissance. Nous reprendrons les exemples qui ont servi à mettre en évidence les limites de l'ancien modèle de croissance pour les minéraux secondaires (Cf. chap.(5)), puis à étudier le modèle de germination seule (Cf. chap.(7)).

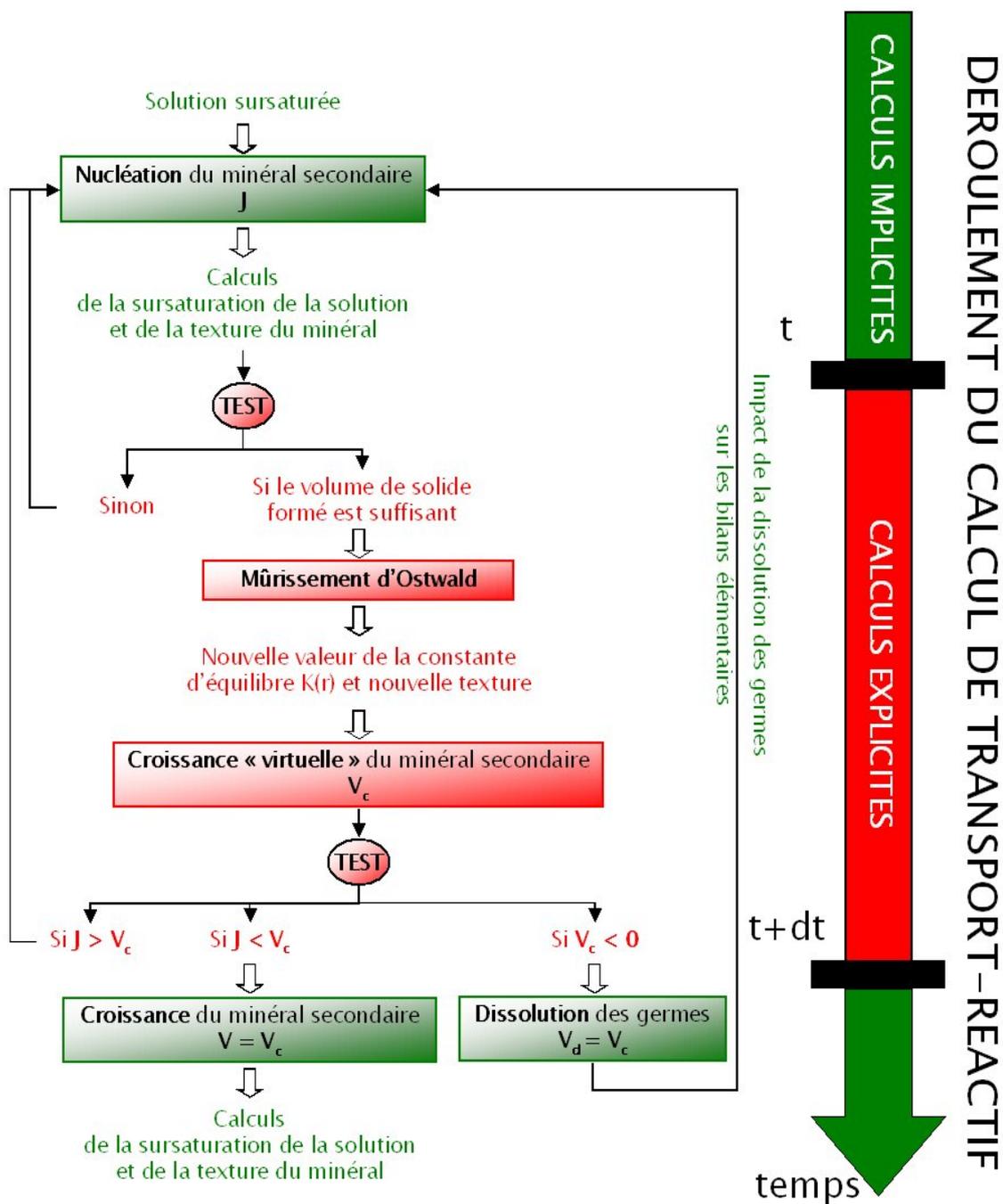


FIG. 9.3: Enchaînement des tâches pour la compétition nucléation/croissance dans le code ARCHIMEDE.

Chapitre 10

De nouveaux paramètres « justifiés »

Le modèle de nucléation, *via* sa représentation des germes par des calottes sphériques (Cf. fig.(6.3)), requiert l'utilisation de deux paramètres spécifiques pour chaque minéral susceptible de germer, à savoir la *tension de surface* σ (mJ.m^{-2}) et un *facteur de forme* $\psi^{1/3}$ (sans dimension) dont le produit correspond à la tension de surface effective $\sigma_{\text{eff}} = \psi^{1/3}\sigma$.

En vertu de l'équivalence énergétique établie entre germes non-sphériques et germes sphériques (Cf. chap.(6)), le facteur de forme peut être interprété aussi bien comme un terme correctif de la tension de surface ou de la surface de la sphère équivalente au germe S^{\equiv} . Pour un minéral qui va passer successivement d'une phase de nucléation à une phase de croissance, ce facteur de forme joue donc le même rôle que le terme correcteur de surface c^r (2.29) qui réduit la surface géométrique à une quantité moindre de surface réactive.

De nouveaux paramètres sont donc à renseigner pour les simulations. Remarquons-le aussi : la fraction volumique et la surface réactive initiales, tout comme le seuil de sursaturation Ω (Cf. fig.(2.1)) sont inutiles dans le cas d'un minéral secondaire qui apparaît par germination. En revanche, il faut renseigner la tension de surface associée au minéral, en établissant une distinction entre les minéraux susceptibles de nucléer et les autres, à partir de la valeur de σ :

- si $\sigma = 0$, le minéral n'a pas d'énergie de surface. Il ne peut évoluer que par croissance/dissolution, et sa solubilité ne dépend plus de la taille des grains formant sa texture (6.19). La valeur donnée au facteur $\psi^{1/3}$ retrouve alors sa signification antérieure c^r .
- si $\sigma > 0$, le minéral a une énergie de surface. Sa constante d'équilibre dépend de la taille des grains conformément à la relation (6.19). Si la fraction volumique initiale de ce minéral est strictement nulle, nous considérons qu'il peut se former des germes de cette phase à la vitesse de nucléation calculée à partir de la tension de surface effective, quand la saturation de la solution le permet (la nucléation est rendue inopérante si le nombre de germes formés est trop petit, équivalent à quelques unités). Par contre, si une valeur non-nulle tient lieu de fraction volumique initiale, nous décidons qu'il s'agit d'une semence, et seule la croissance ou la dissolution sont envisagées pour cette phase.

Remarque : Une conséquence notable pour le programme ARCHIMEDE est que, dans le régime de nucléation, il faut tenir compte de la dépendance des $\log K$ vis-à-vis de la taille des grains. Cette dépendance disparaît lorsque $\sigma = 0$ et est négligeable dès que la taille des grains atteint le micron (Cf. fig.(6.8) page 114).

Nous allons donc devoir étendre l'utilisation de la relation de Gibbs-Kelvin à tous les minéraux pour évaluer le $\log K_r$ effectif à partir du $\log K_{\infty}$ tabulé, ce qui ne va théoriquement pas trop compliquer le calcul puisque ces quantités ne s'expriment qu'en fonction de la fraction volumique

du minéral qu'elles représentent ($K_m(r) = K_m(\phi_m)$). Cela est nécessaire pour les phases qui sont amenées à se former, si l'on veut assurer la continuité des vitesses de réaction lorsqu'un minéral bascule de la nucléation vers la croissance, et aussi dans l'éventualité où des germes doivent être dissous.

Les énergies interfaciales sont habituellement extraites de données expérimentales de nucléation homogène. Elles sont peu nombreuses (le quartz est, par exemple, le seul silicate informé), mais il semble qu'elles soient en relation avec la solubilité des minéraux (Nielsen & Söhnle [1971], Sangwal [1989]). En pratique, il nous faut donc construire une table des solubilités des minéraux utiles (ce qui n'est pas forcément simple pour des solides ioniques) et estimer des tensions de surface « par défaut », conformes aux modèles empiriques cités pour tous les minéraux pour lesquels on ne dispose pas de données directes.

Le calage des facteurs de forme est, quant à lui, délicat à effectuer sur des bases géométriques, car, en général, nous ne connaissons pas la manière dont les germes sont fixés à leur substrat. La meilleure option consiste probablement, non pas à déterminer le facteur de forme directement, mais le produit $\psi^{1/3}\sigma$, qui intervient dans le régime de nucléation et qui impose à un système en cours de nucléation une régulation très étroite du taux de sursaturation de la phase secondaire.

Cela revient à caler les propriétés énergétiques des germes, donc leur solubilité apparente, en utilisant le *théorème de nucléation* (Cf. chap.(6.1.2)).

En effet, nous allons voir dans le chapitre suivant que le palier de sursaturation Ω^* obtenu en régime de nucléation ne dépend, en première approximation, que des propriétés énergétiques des germes et de la température. Ce résultat justifie la procédure de calage des propriétés énergétiques des germes à partir des valeurs observées de Ω^* . Le comportement du système pendant l'épisode de nucléation est absolument similaire à celui qui résulterait d'un équilibre chimique temporaire avec un précurseur de solubilité définie par $K_{\text{précurseur}}/K_{\text{stable}} = \Omega^*$, et il devient donc parfaitement licite de caler les paramètres $\psi^{1/3}$ et σ pour donner aux germes la solubilité supposée du précurseur.

Nielsen [1964] donne un abaque permettant de faire à 25°C une estimation rapide de la tension de surface à partir du taux de sursaturation observé. Le principe de cet ajustement est exposé sur la figure (fig.(10.1)) : à partir de la sursaturation stationnaire Ω^* que l'on veut obtenir pendant l'étape de nucléation, et pour des valeurs définies de la température, du facteur de forme et du terme pré-exponentiel J_0 , il est possible d'estimer la tension de surface (ici 100 mJ.m⁻²) en se donnant une valeur raisonnable du taux de production de matière.

Cet ajustement est très approximatif, car la gamme de production de masse qui est choisie (environ 1 mole par an pour notre exemple) est arbitraire, mais les courbes sont assez pentées pour que ce choix ait peu d'incidence sur la valeur numérique ainsi déterminée de la tension de surface. Par contre, les propriétés énergétiques des germes sont très influencées par la température, et les courbes de production de masse sont décalées vers des sursaturations nettement plus faibles lorsque la température augmente. Il en résulte que l'ajustement des valeurs de la tension de surface doit être effectué impérativement sur l'abaque correspondant à la température du problème.

Cependant, nous pouvons également exprimer la vitesse de nucléation en fonction de la taille des germes formés :

$$J = \frac{n^*}{N_a} J_0 \exp\left(-\frac{n^*}{2} \ln(Q/K)\right). \quad (10.1)$$

Les paramètres propres au minéral secondaire considéré ainsi que la température sont alors contenus dans la valeur n^* et sur la figure (fig.(10.1)) l'évolution de la vitesse présente l'avantage d'être unique

pour un terme pré-exponentiel fixe. Pour l'exemple pris en compte, $n^* = 40$ quel que soit le minéral et la température considérés, mais si nous connaissons la température et le volume d'une maille de cristal, la relation (6.16) inversée donne accès à la tension de surface effective du minéral :

$$\sigma_{\text{eff}} = \left(\frac{3n^*}{32\pi v_0^2} \right)^{1/3} k_b T \ln \Omega^*. \quad (10.2)$$

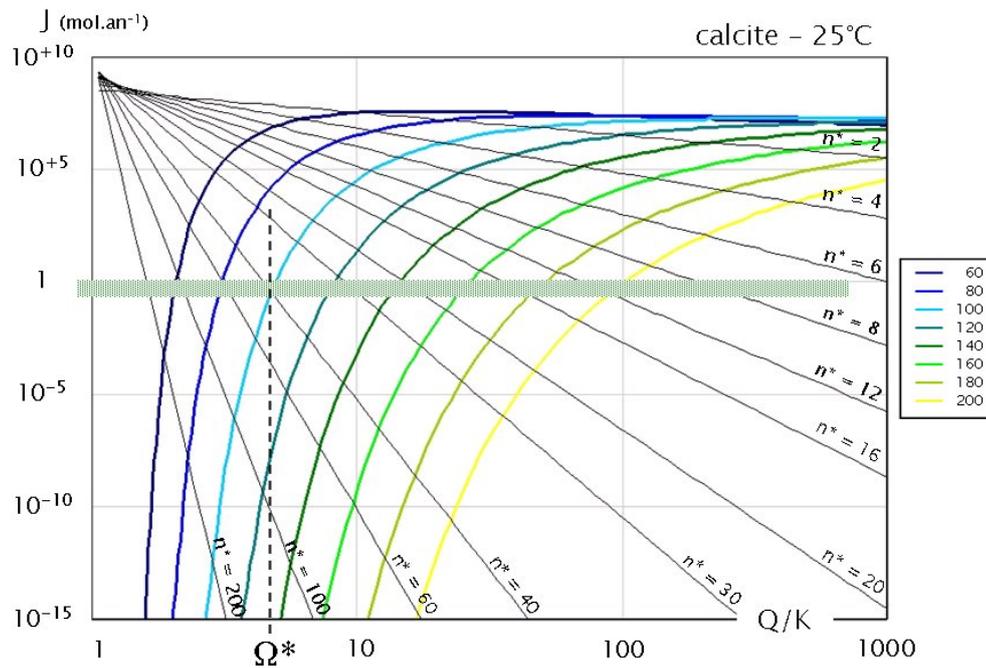


FIG. 10.1: Vitesses de production de masse par nucléation en fonction de taux de sursaturation, exprimées en mol.an^{-1} , pour de la calcite à 25°C pour différentes valeurs de la tension de surface (mJ.m^{-2}).

— $\psi^{1/3} = 0,4$ et $J_0 = 10^{32}$ germes. an^{-1} . — En traits fins, les vitesses de production pour différents nombres de molécules contenues dans les germes, quel que soit le minéral et la température considérés.

Chapitre 11

Simulations de germination/mûrissement/croissance de dolomite pour l'exemple simplifié de Sleipner (Mer du Nord)

Le comportement du modèle ayant été examiné pour la nucléation (*Cf.* chap.(7)), nous pouvons désormais procéder aux tests du modèle complet de germination/mûrissement avec passage à la croissance. Nous ne retiendrons à cet effet que les jeux de paramètres jugés pertinents qui ont permis la production de suffisamment de germes en volume. La seule condition modifiée est la durée totale des simulations. En effet, les calculs porteront sur une année complète, pour permettre au système pour lequel le minéral secondaire est passé en croissance de retourner à l'équilibre, ou d'amorcer au moins ce retour.

Nous reprenons le même exemple de la formation sableuse d'Utsira, à Sleipner (Mer du Nord).

Remarque : Rappelons juste que la composition du fluide et l'assemblage minéral sont respectivement détaillés dans les tableaux (7.2 et 7.1, p.131) et que les autres données sont reportées en annexe (*Cf.* annexe (A.2)), dans un exemple de fichier d'entrée.

11.1 Simulation de référence

La démarche demeure inchangée, comme dans les simulations de germination seule nous allons faire varier un à un les différents paramètres au cours de séries de tests pour lesquelles nous nous intéresserons surtout aux évolutions de la fraction volumique de dolomite et de la sursaturation du fluide vis-à-vis de la dolomite. Nous conservons les mêmes valeurs des paramètres pour notre nouvelle simulation de référence **dolom01-gm05**, soit :

- le terme pré-exponentiel de la cinétique de nucléation $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$,
- la tension de surface du minéral $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,
- le facteur de forme pour les germes $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$.

Observons pour cet exemple l'évolution des fractions volumiques, celles des taux de sursaturation de tous les minéraux du système, et enfin celle des quantités des éléments présents en solution

11.1. SIMULATION DE RÉFÉRENCE

(fig.(11.1)).

L'étape initiale reste la même que dans le cas de la simulation réalisée pour la germination seule (Cf. fig.(7.1)), avec la dissolution rapide de la calcite et l'équilibre atteint par le fluide vis-à-vis de ce minéral primaire. L'apport de calcium au fluide ainsi généré induit une montée du taux de sursaturation du fluide par rapport à la dolomite. Celle-ci commence alors à germer efficacement jusqu'à infléchir cette montée de sursaturation pour la fixer à un palier, nous l'avons montré, conforme aux propriétés des germes formés.

Le mûrissement d'Ostwald des germes déjà formés est pris en compte à partir du moment où la vitesse de nucléation commence à stagner, alors qu'un peu de dolomite continue d'être formée par nucléation en régime quasi-stationnaire. Nous aurions pu également choisir de déclencher ce calcul quand une certaine valeur de fraction volumique de dolomite est atteinte (0,0001 %, par exemple). Les effets du mûrissement ne sont pas directement visibles sur les graphes. Rappelons en effet qu'il n'affecte en aucun cas la quantité de solide produite. Nous ne constaterons son effet que plus tard, lorsque nous nous intéresserons aux évolutions texturales.

L'état quasi-stationnaire perdure jusqu'à ce que la dolomite passe à l'étape de croissance. Comme nous prenons soin de procéder au changement de mode au moment où la vitesse de croissance prend le dessus sur la vitesse de nucléation, tout en restant voisine de cette dernière, l'augmentation du volume de dolomite se poursuit sans rupture de pente. L'échelle logarithmique est très utile pour observer l'étape de germination relativement courte et le passage à la croissance, mais elle « tasse » un peu les courbes. Les courbes représentées avec une échelle de temps linéaire permettent d'observer uniquement l'étape de croissance.

Le passage germination/croissance est également observable sur le graphe qui représente les teneurs des différents éléments présents en solution, et notamment sur la courbe d'évolution de la teneur en magnésium. Beaucoup plus de magnésium est consommé, ce qui se répercute immédiatement sur la sursaturation du fluide en dolomite, qui décroît. La croissance tend alors à conduire le système vers l'équilibre avec la dolomite, mais de manière beaucoup plus lente que lors de la simulation réalisée à l'aide du modèle de croissance seul **dolom01b** (Cf. chap.(5), fig.(5.2)). La croissance s'initie maintenant sur une surface, héritée du modèle de nucléation. Les cristaux formés pendant l'étape de germination sont à l'équilibre avec la solution en place, et de petite taille. Les germes grossissent ensuite sous l'effet du mûrissement, et leur solubilité effective, servant à déterminer leur vitesse de croissance, tend à se rapprocher de la solubilité macroscopique. Au moment de passer à la croissance, la solubilité effective reste supérieure à la solubilité macroscopique, donc le taux de sursaturation effective $Q_{\text{dol.}}/K_{\text{dol.}}(r)$ est inférieur au taux de sursaturation « classique » $Q_{\text{dol.}}/K_{\text{dol.}}(\infty)$. Au moins, cela explique, sans doute, le retour plus doux vers l'équilibre.

Nous verrons, au moment d'analyser les évolutions de texture au cours des simulations, que la surface germée est importante mais constituée de petits cristaux. Le passage à la croissance est vraisemblablement gouverné à la fois par la quantité de surface produite et par la taille moyenne des cristaux.

La taille moyenne des cristaux intervient dans le calcul de la solubilité effective de la phase, et peut éventuellement conduire le système vers un équilibre avec un solide constitué de cristaux qui n'ont pas nécessairement une taille, et de fait une solubilité, macroscopiques. Sur le graphe des sursaturations, la courbe associée à la dolomite n'atteint alors pas 0 ($Q/K = 1$), qui est justement la valeur de l'équilibre pour une phase macroscopique.

CHAPITRE 11. SIMULATIONS DE GERMINATION/MÛRISSEMENT/CROISSANCE DE DOLOMITE POUR L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER

Remarque : Le fait de devoir gérer le passage à la croissance d'une phase avec une telle texture (composée de très petits cristaux) est par ailleurs source de difficultés numériques, notamment vis-à-vis des équations de conservation des éléments dans lesquelles intervient cette phase. L'algorithme de Newton-Raphson ne peut alors pas converger rapidement. L'adaptation du pas de temps liée au comportement de cet algorithme ne permet alors pas l'accélération usuelle de la convergence en temps.

En ce qui concerne ARCHIMEDE uniquement, ces problèmes de convergence ne sont pas véritablement pénalisants, en revanche ils peuvent le devenir pour un problème à 3 dimensions, car dans ce cas, la géochimie devient un véritable frein au calcul si l'on envisage plusieurs mailles rencontrant ces difficultés. Nous pouvons cependant les éviter moyennant certaines contraintes sur le pas de temps au cours de l'étape de germination-mûrissement et au moment du passage à la croissance. Cette simple action sur le pas de temps (augmentation ou diminution) permet d'accélérer la résolution du système géochimique complet.

Concrètement, il faut procéder à deux actions sur le pas de temps :

- le limiter pendant l'étape de germination/mûrissement, ce qui revient à l'empêcher de croître trop rapidement même si l'algorithme converge sans difficulté,
- le réduire au moment du passage à la croissance, pour que le code gère et absorbe un changement de régime qui peut être important.

11.2 Variations de la tension de surface

Reprenons, tout d'abord, les simulations à facteur de forme $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et paramètre cinétique $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ fixés, pour lesquelles seule la tension de surface varie (*Cf.* tab.(11.1)).

Les résultats complets de cette série sont à disposition en annexe (*Cf.* annexe(F)).

En ce qui concerne la fraction volumique de dolomite (fig.(11.2)), la continuité entre les deux étapes de germination et de croissance est à noter. Pour la valeur la plus importante de la tension de surface ($\sigma_{\text{dol.}} = 110 \text{ mJ.m}^{-2}$), nous remarquons une légère accélération de la production de solide au moment du passage à la croissance, pointé par un losange sur les courbes. Quand la croissance prend le relais de la germination, les différentes évolutions de la fraction volumique de dolomite ont tendance à se rejoindre, et d'ailleurs la courbe qui représente la croissance pure d'une semence de dolomite, résultat de la simulation **dolom01b**, les rejoint également.

Sur les graphes montrant les taux de sursaturation par rapport à la dolomite (fig.(11.2)), le passage à la croissance se traduit par la diminution plus intense (quasi-immédiate) des $Q_{\text{dol.}}/K_{\text{dol.}}$. Plus la tension de surface est faible, plus la nucléation est facile, le palier de sursaturation est alors atteint plus vite et le mûrissement démarre un peu plus tôt dans le temps. Rappelons cependant que le début du calcul de mûrissement est arbitraire, nous ne pourrions juger de son influence qu'un peu plus loin.

Au moment où chaque simulation bascule vers la croissance, la courbe qui présente les taux de sursaturation en échelle logarithmique nous montre que la transition intervient plus tôt quand la tension de surface est grande (pour $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$, le passage s'effectue après 2 jours environs et pour $\sigma_{\text{dol.}} = 110 \text{ mJ.m}^{-2}$, après 9 heures seulement). Physiquement, cela reste logique, car plus la tension de surface est importante, nous l'avons vu précédemment, plus le palier de sursaturation est haut. Les germes formés pendant ce palier sont donc plus petits pour ces valeurs, ce qui implique que l'action du mûrissement doit être plus importante. Le temps « virtuel » $t^{\text{mûriss}}(t)$ (8.15) est

11.2. VARIATIONS DE LA TENSION DE SURFACE

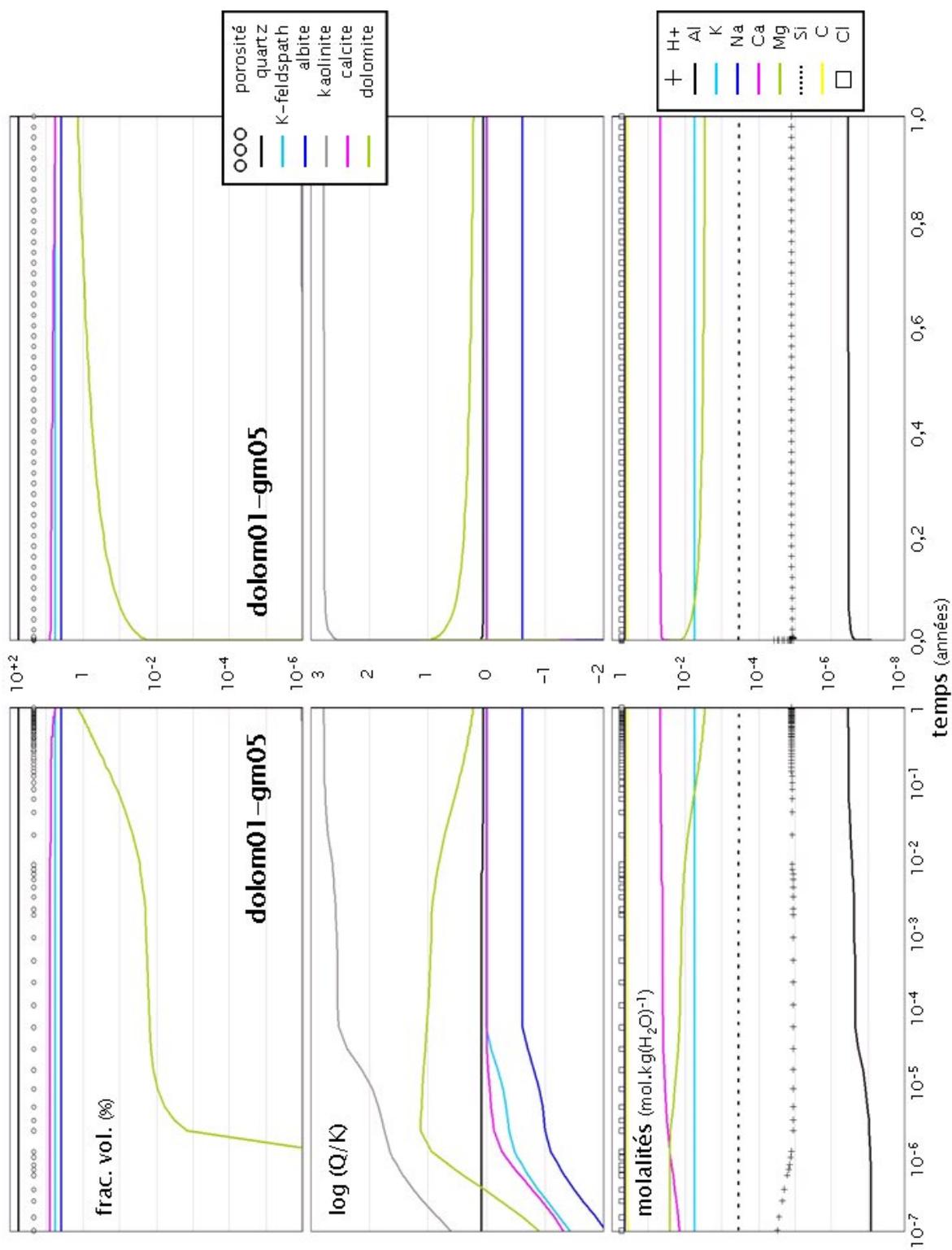


FIG. 11.1: Simulation de référence pour la germination/croissance de dolomite **dolom01-gm05** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{aol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

CHAPITRE 11. SIMULATIONS DE
GERMINATION/MÛRISSEMENT/CROISSANCE DE DOLOMITE POUR
L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	molalité initiale Mg (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)	σ dol. (mJ.m ⁻²)	$\psi^{1/3}$ dol.	σ^{eff} dol. (mJ.m ⁻²)	J_0 dol. (m ⁻² .an ⁻¹)
dolom01-gm01	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	60	0,4	24	10^{32}
dolom01-gm02	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	70	0,4	28	10^{32}
dolom01-gm03	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	80	0,4	32	10^{32}
dolom01-gm04	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	90	0,4	36	10^{32}
dolom01-gm05	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10^{32}
dolom01-gm06	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	110	0,4	44	10^{32}

TAB. 11.1: Paramètres pour la première série de simulations concernant le modèle de germination/croissance : dolom01-gm — en gras, apparaissent la simulation de référence ainsi que le paramètre d'étude de la série.

11.2. VARIATIONS DE LA TENSION DE SURFACE

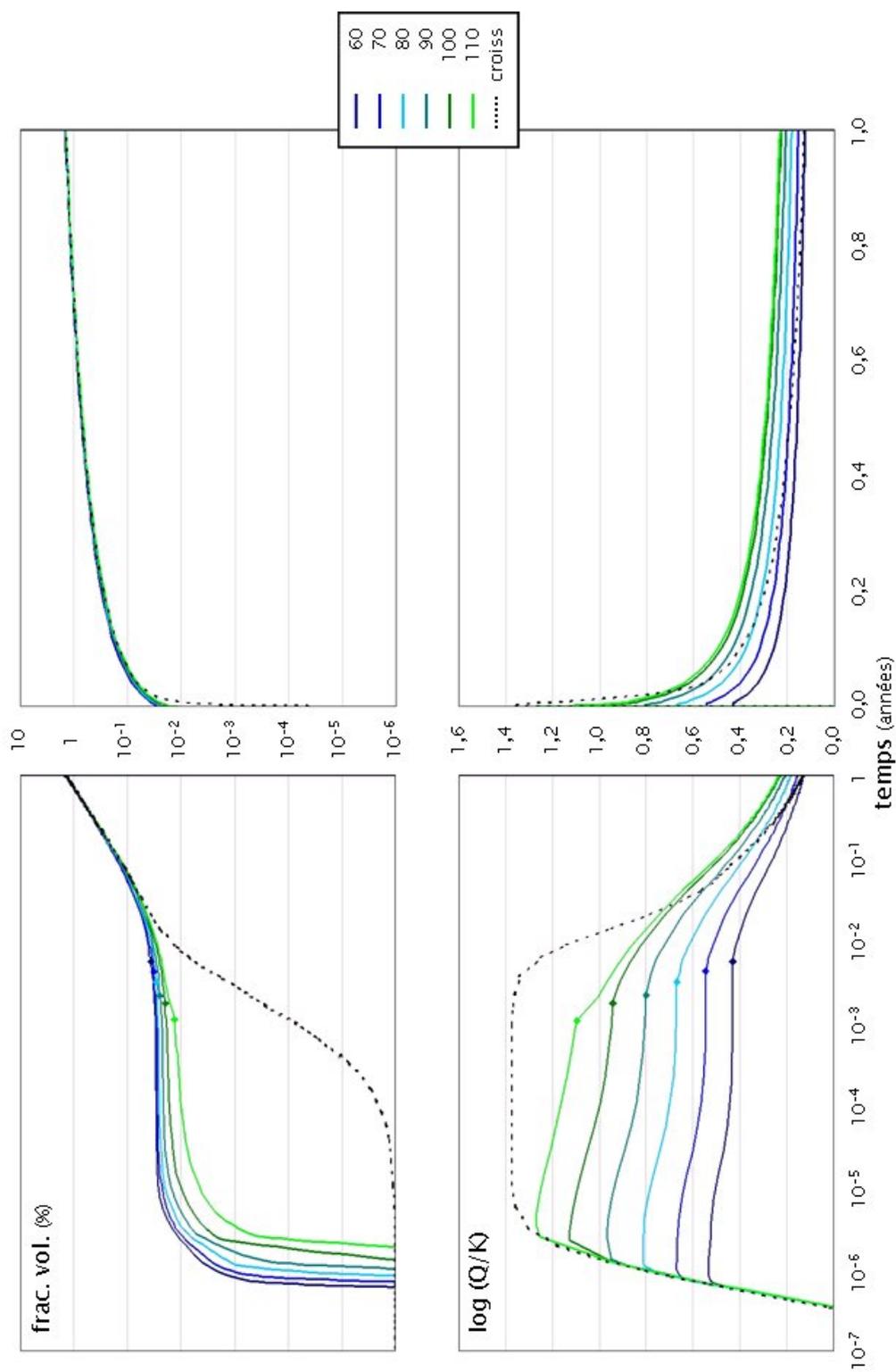


FIG. 11.2: Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes tensions de surface. — Rappelons que $\psi_{\text{dol}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

**CHAPITRE 11. SIMULATIONS DE
GERMINATION/MÛRISSEMENT/CROISSANCE DE DOLOMITE POUR
L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER**

fonction du nombre de germes et de leurs propriétés. Il est d'autant plus grand que $\sigma_{\text{dol.}}$ est faible, ce qui veut dire que le stade du mûrissement est plus avancé pour les petites tensions de surface. Cependant, si l'on se réfère au comportement de la loi de mûrissement (Cf. chap.(8), fig.(8.11)), cette dernière est beaucoup plus efficace au départ, soit pour les valeurs faibles de $t^{\text{mûriss}}$. Globalement, le mûrissement est efficace dans toutes les simulations présentées, mais il l'est d'autant plus que la tension de surface est élevée.

Si l'on cherche à quantifier l'efficacité du mûrissement en fonction de la surface effective, nous pouvons nous servir des expressions (8.8) et (8.12) pour écrire :

$$\left| \frac{1}{N_{\mathcal{G}_m}} \frac{dN_{\mathcal{G}_m}(\tau_{\mathcal{G}_m})}{d\tau_{\mathcal{G}_m}} \right| = \frac{3}{2}(\tau_{\mathcal{G}_m})^{-1}. \quad (11.1)$$

Rappelons nous que $\tau_{\mathcal{G}_m} \propto \frac{t^{\text{mûriss}}}{\sigma_{\mathcal{G}_m}}$.

L'efficacité peut être évaluée à chaque pas de temps. Sur la courbe suivante (fig.(11.3)), nous n'avons reporté que les valeurs pour les simulations **dolom01-gm01** et **dolom01-gm05**. Nous vérifions alors que le mûrissement est toujours plus efficace pour $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, mais que l'efficacité va en décroissant. Cela confirme que le basculement vers la croissance est plus tardif quand $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$.

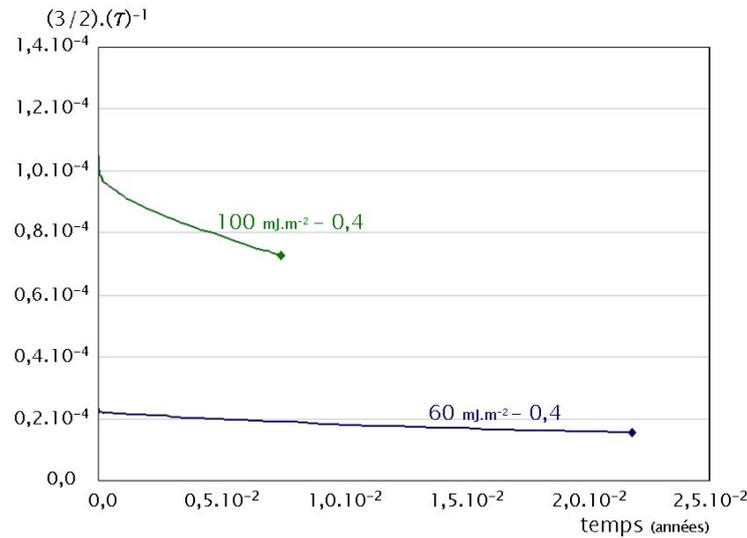


FIG. 11.3: Evolution temporelle de l'efficacité du mûrissement jusqu'au passage en croissance pour les simulations **dolom01-gm01** et **dolom01-gm05** — Rappelons que dans le premier cas $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, et dans le deuxième $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$.

11.3. VARIATIONS DU FACTEUR DE FORME

Consécutivement au passage à la croissance, le retour du système à l'équilibre avec la dolomite apparaît plus progressif pour les tensions de surface les plus faibles. Mais, il est normal qu'il soit plus brutal pour les valeurs plus élevées de celle-ci (comme cela est le cas pour $\sigma_{\text{dol.}} = 110 \text{ mJ.m}^{-2}$), du fait que le taux de sursaturation est plus grand au moment du changement de mode. Ensuite, nous savons que la loi de croissance est très efficace et ramène désormais le système vers l'équilibre avec la dolomite à partir de la texture héritée de la germination. A ce sujet, nous pouvons ajouter que les valeurs de $\log(Q_{\text{dol.}}/K_{\text{dol.}})$ atteintes en fin de simulation sont différentes d'un calcul à l'autre et vont de 0,13 pour $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$ à 0,23 pour $\sigma_{\text{dol.}} = 110 \text{ mJ.m}^{-2}$. Ceci est justement lié aux différentes textures engendrées durant les diverses étapes de germination. Nous détaillerons plus loin les évolutions texturales au cours de ces simulations, ce qui permettra d'explicitier ce point.

11.3 Variations du facteur de forme

Effectuons maintenant des simulations à tension de surface $\sigma_{\text{dol.}}$ (60 mJ.m^{-2} et 100 mJ.m^{-2}) et paramètre cinétique $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ fixés pour lesquelles seul le facteur de forme varie (Cf. tab.(11.2)).

Les résultats de simulations effectuées avec $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$ sont présentés sur la figure (fig.(11.4)), ceux pour lesquelles $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ sur la figure (fig.(11.5)).

La plupart des remarques de la section précédente restent toujours valables ici. Le passage à la croissance de la nouvelle phase solide se traduit par le retour plus ou moins progressif de la sursaturation vers la position d'équilibre. Le basculement vers la croissance (signalé par un losange sur les courbes) est plus tardif pour les facteurs de forme faibles. En fait, dans le calcul de mûrissement, le facteur de forme et la tension de surface sont liés, puisque nous tenons compte de la tension de surface effective $\sigma_{\text{dol.}}^{\text{eff.}} = \psi_{\text{dol.}}^{1/3} \sigma_{\text{dol.}}$. Comme dans les simulations précédentes, le mûrissement est d'autant plus efficace que le facteur de forme est élevé. L'efficacité du mûrissement peut même empêcher le système d'atteindre son état d'équilibre avec les germes (c'est le cas ou presque pour le couple de paramètres suivant ($\sigma_{\text{dol.}}=100; \psi_{\text{dol.}}=0,45$)), en provoquant un passage prématuré vers la croissance, entraîne une chute brutale de la sursaturation en dolomite.

Il s'agit du même problème que celui, toutefois moins prononcé, observé dans la série de simulation précédente pour le couple de valeurs (110;0,4). Dans ce dernier cas, la tension de surface effective était de 44 mJ.m^{-2} alors qu'ici elle est de 45 mJ.m^{-2} . Comme dans la section précédente, nous pouvons tracer sur un même graphe (fig.(11.6)) les évolutions temporelles de l'efficacité du mûrissement pour ces deux simulations assez proches. Nous constatons alors que le mûrissement est un peu plus rapide pour la simulation **dolom02-gm04**, ce qui explique la rupture de pente plus importante visible sur la courbe du taux de sursaturation, et aussi, dans ce cas-là, sur la courbe de la fraction volumique de dolomite.

CHAPITRE 11. SIMULATIONS DE
GERMINATION/MÛRISSEMENT/CROISSANCE DE DOLOMITE POUR
L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	molalité initiale Mg (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)	σ dol. (mJ.m ⁻²)	$\psi^{1/3}$ dol.	σ^{eff} dol. (mJ.m ⁻²)	J_0 dol. (m ⁻² .an ⁻¹)
dolom02-gm01	1 an	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,3	18	10 ³²
dolom02-gm02	1 an	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,3	30	10 ³²
dolom02-gm03	1 an	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,35	35	10 ³²
dolom01-gm01	1 an	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,4	24	10 ³²
dolom01-gm05	1 an	60	10	2,619 · 10⁻²	100	0,4	40	10³²
dolom02-gm04	1 an	60	10	2,619 · 10 ⁻²	100	0,45	45	10 ³²
dolom02-gm05	1 an	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,5	45	10 ³²
dolom02-gm06	1 an	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,6	36	10 ³²
dolom02-gm07	1 an	60	10	2,619 · 10 ⁻²	60	0,7	42	10 ³²

TAB. 11.2: Paramètres pour la deuxième série de simulations concernant le modèle de germination/croissance : dolom02-gm — en gras, apparaissent la simulation de référence ainsi que le paramètre d'étude de la série.

11.3. VARIATIONS DU FACTEUR DE FORME

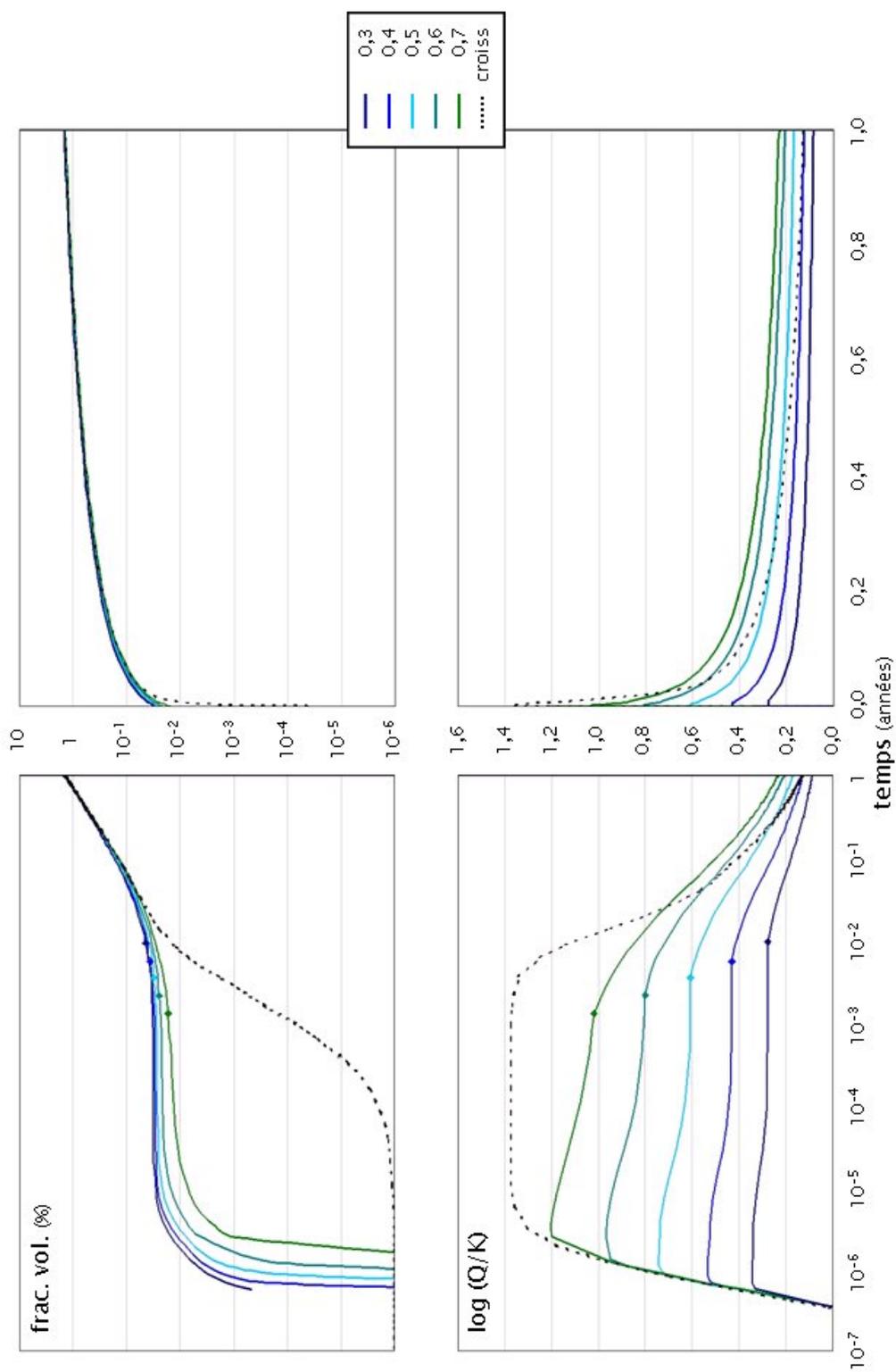


FIG. 11.4: Résultats des simulations de germination de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 60 mJ.m^{-2} . — Rappelons que $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

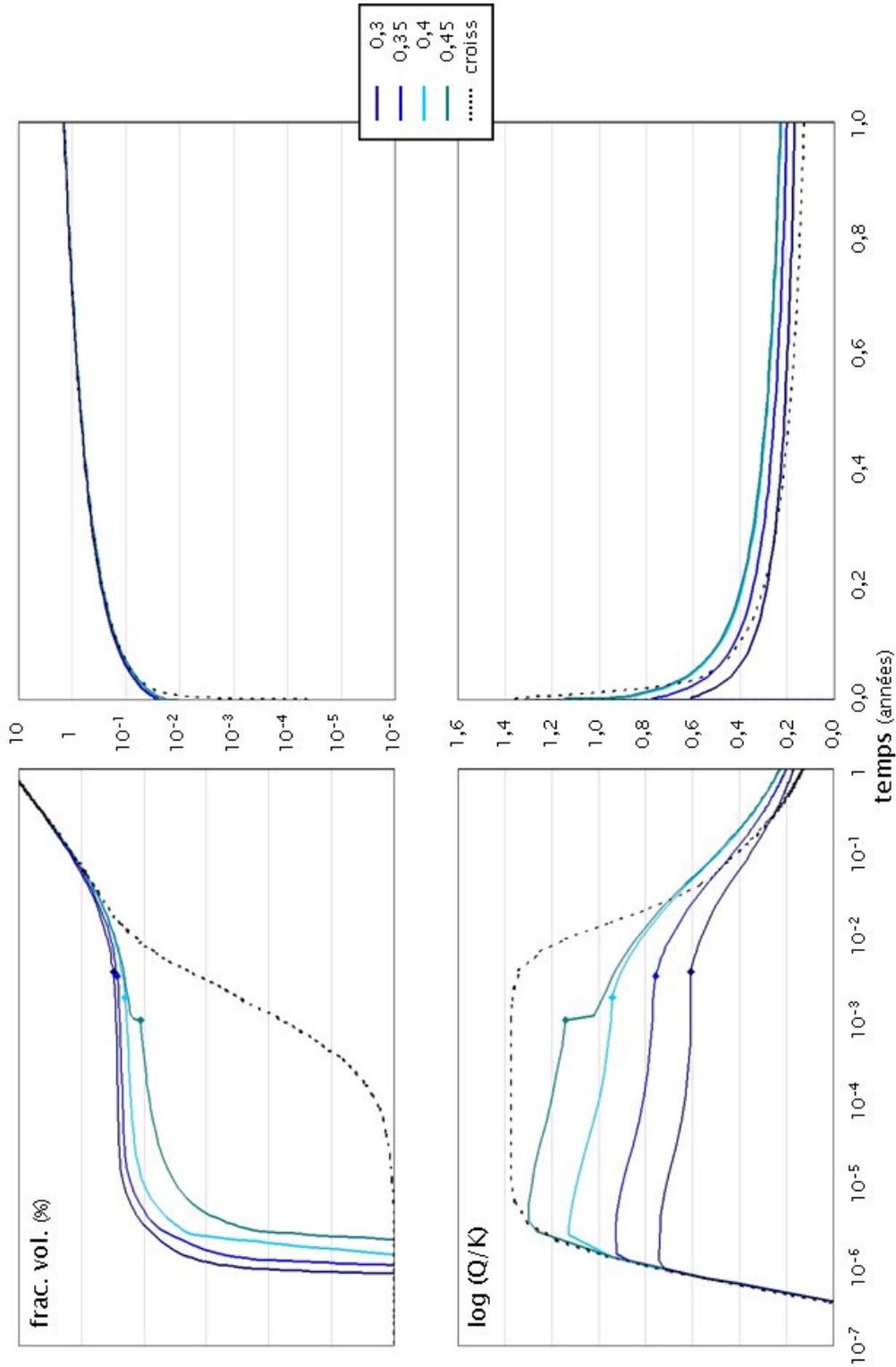


FIG. 11.5: Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 100 mJ.m⁻². — Rappelons que $J_{0,doi.} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

11.4. VARIATIONS DU TERME PRÉ-EXPONENTIEL

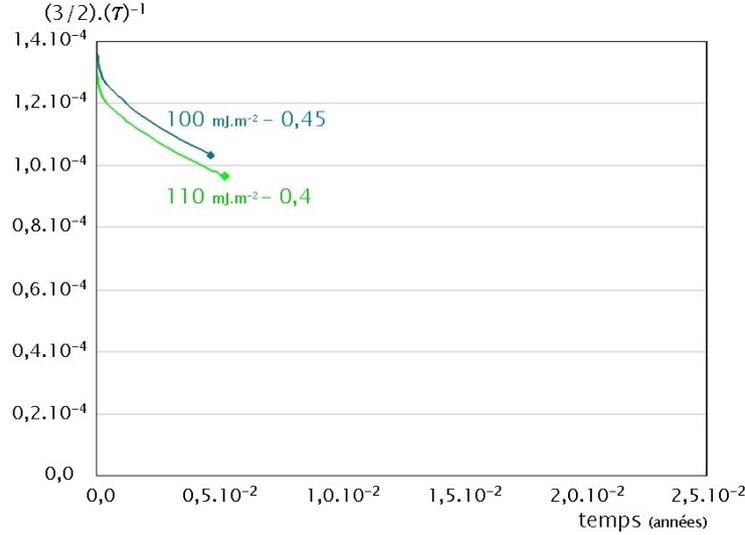


FIG. 11.6: Evolution temporelle de l'efficacité du mûrissement jusqu'au passage en croissance pour les simulations **dolom01-gm06** et **dolom02-gm06** — Rappelons que dans le premier cas $\sigma_{\text{dol.}} = 110 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, et dans le deuxième $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,45$.

11.4 Variations du terme pré-exponentiel

Maintenant, nous fixons la tension de surface $\sigma_{\text{dol}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ et le facteur de forme $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, pour faire varier sur le terme pré-exponentiel $J_{0,\text{dol}}$ (Cf. tab.(11.3)).

Les comportements d'une simulation à l'autre sont sensiblement les mêmes (fig.(11.7)), la quantité de germes produits diffère un peu entre les exemples. Il s'agit là du seul facteur qui joue ensuite un rôle dans le calcul initial du mûrissement *via* le taux de sursaturation initiale $(Q_{\text{dol.}}/K_{\text{dol.}})_{\text{in}}$ (8.8), les propriétés énergétiques des germes étant les mêmes.

La quantité de germes formés intervient dans l'efficacité du mûrissement (11.1) moyennant le temps de mûrissement $t^{\text{mûriss}}$ (8.15), qui est proportionnel à $\left(\frac{(Q_{\text{dol.}}/K_{\text{dol.}})_{\text{in}}}{N_{\text{dol.}}}\right)^{2/3}$. Quand on augmente le terme pré-exponentiel $J_{0,\text{dol.}}$, on augmente par la même occasion le nombre de germes formés, mais aussi la sursaturation initiale, et finalement le temps de mûrissement devient plus long. Nous nous retrouvons alors plus « en aval » dans l'évolution du système sous l'effet du mûrissement (cela reste logique, car le taux de sursaturation est moins important, donc les germes sont plus gros), l'efficacité du mûrissement est alors moins grande. Nous pouvons la représenter pour les deux constantes cinétiques extrêmes $J_{0,\text{dol.}} = 10^{28} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{36} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (fig.(11.8)). Sur cette figure, nous voyons que la courbe est très raide pour $J_{0,\text{dol.}} = 10^{28} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, ce qui explique l'importante rupture de pente sur les courbes au moment du passage à la croissance, même si physiquement ce résultat n'est pas très satisfaisant.

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	molalité initiale Mg (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)	σ dol. (mJ.m ⁻²)	$\psi^{1/3}$ dol.	σ^{eff} dol. (mJ.m ⁻²)	J_0 dol. (m ⁻² .an ⁻¹)
dolom03-gm01	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10²⁸
dolom03-gm02	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10³⁰
dolom01-gm05	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10³²
dolom03-gm03	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10³⁴
dolom03-gm04	1 an	60	10	$2,619 \cdot 10^{-2}$	100	0,4	40	10³⁶

TAB. 11.3: Paramètres pour la troisième série de simulations concernant le modèle de germination/croissance : dolom03-gm — en gras, apparaissent la simulation de référence ainsi que le paramètre d'étude de la série.

11.4. VARIATIONS DU TERME PRÉ-EXPONENTIEL

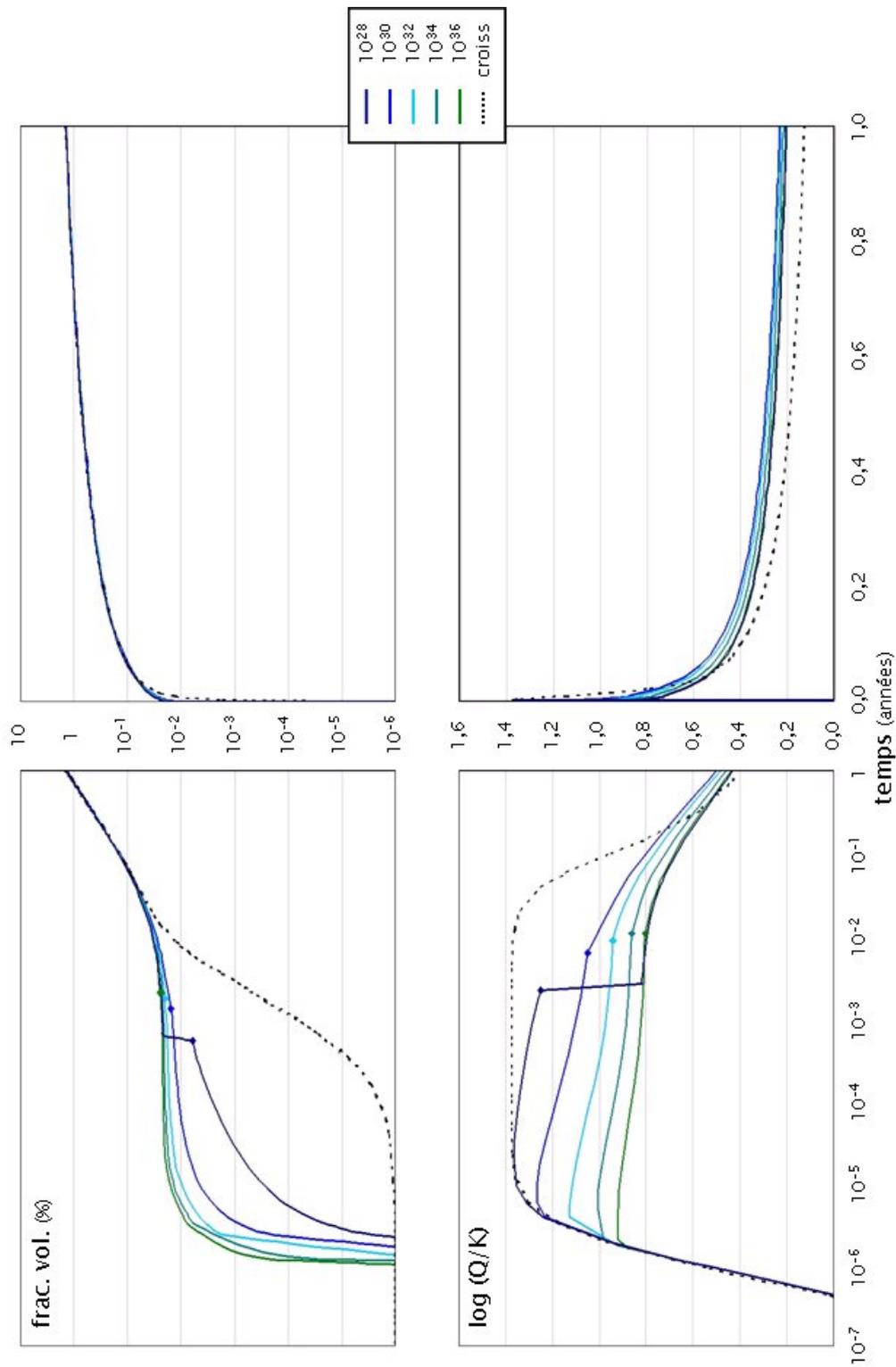


FIG. 11.7: Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes valeurs du terme pré-exponentiel. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$.

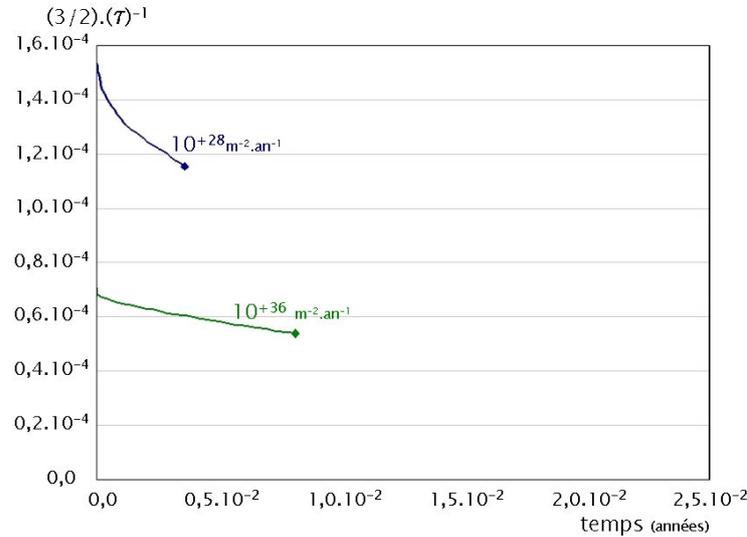


FIG. 11.8: Evolution temporelle de l'efficacité du mûrissement jusqu'au passage en croissance pour les simulations **dolom03-gm03** et **dolom03-gm03** — Rappelons que dans le premier cas $J_{0,\text{dol.}} = 10^{28} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et dans le deuxième $J_{0,\text{dol.}} = 10^{36} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

11.5 Variations de la teneur initiale du fluide en magnésium

Dans la quatrième série de simulations, seule la teneur initiale du fluide en magnésium varie. La tension de surface est fixée à $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, le facteur de forme à $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et le paramètre cinétique à $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

Les évolutions de la sursaturation sont sensiblement les mêmes au cours de la germination, les fractions volumiques sont peu éloignées, les comportements lors des étapes de mûrissement et de retour à la croissance sont presque semblables (fig.(11.9)).

Le passage à la croissance se fait pratiquement au même moment pour toutes ces simulations (à l'exception de la simulation **dolom04-gm01**) pour laquelle le taux initial de magnésium est le plus faible). D'après les simulations des sections précédentes, l'efficacité du mûrissement dépend des caractéristiques énergétiques, mais aussi du volume des germes et de leur nombre. Ici, en augmentant la teneur de la solution aqueuse en magnésium, on autorise le système à fabriquer davantage de dolomite. Cependant, la sursaturation du fluide par rapport à la dolomite se stabilise au même niveau d'une simulation à l'autre, ce qui veut dire que les germes formés ont la même taille. Dans la simulation **dolom04-gm04**, par exemple, nous formons plus de dolomite en volume, donc plus de germes en nombre puisque la taille de ces germes est la même que pour les autres simulations. En terme d'efficacité du mûrissement, cela revient au même, car le temps de mûrissement $t^{\text{mûriss}}$ (8.15) est proportionnel au rapport entre le volume des germes et leur nombre à la puissance $2/3$. Nous pouvons le vérifier sur les courbes qui représentent l'efficacité du mûrissement en fonction du temps pour les simulations **dolom01-gm05** et **dolom04-gm04**, qui restent proches (fig.(11.10)).

11.5. VARIATIONS DE LA TENEUR INITIALE DU FLUIDE EN MAGNÉSIUM

RUN	Temps	T (°C)	u_{darcy} (m.an ⁻¹)	molalité initiale Mg (mol.kg(H ₂ O) ⁻¹)	σ dol. (mJ.m ⁻²)	$\psi^{1/3}$ dol.	σ^{eff} dol. (mJ.m ⁻²)	J_0 dol. (m ⁻² .an ⁻¹)
dolom04-gm01	1 an	60	10	1, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom01-gm05	1 an	60	10	2, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10³²
dolom04-gm02	1 an	60	10	3, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom04-gm03	1 an	60	10	5, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²
dolom04-gm04	1 an	60	10	7, 619 · 10⁻²	100	0, 4	40	10 ³²

TAB. 11.4: Paramètres pour la quatrième série de simulations concernant le modèle de germination/croissance : dolom04-gm — en gras, apparaissent la simulation de référence ainsi que le paramètre d'étude de la série.

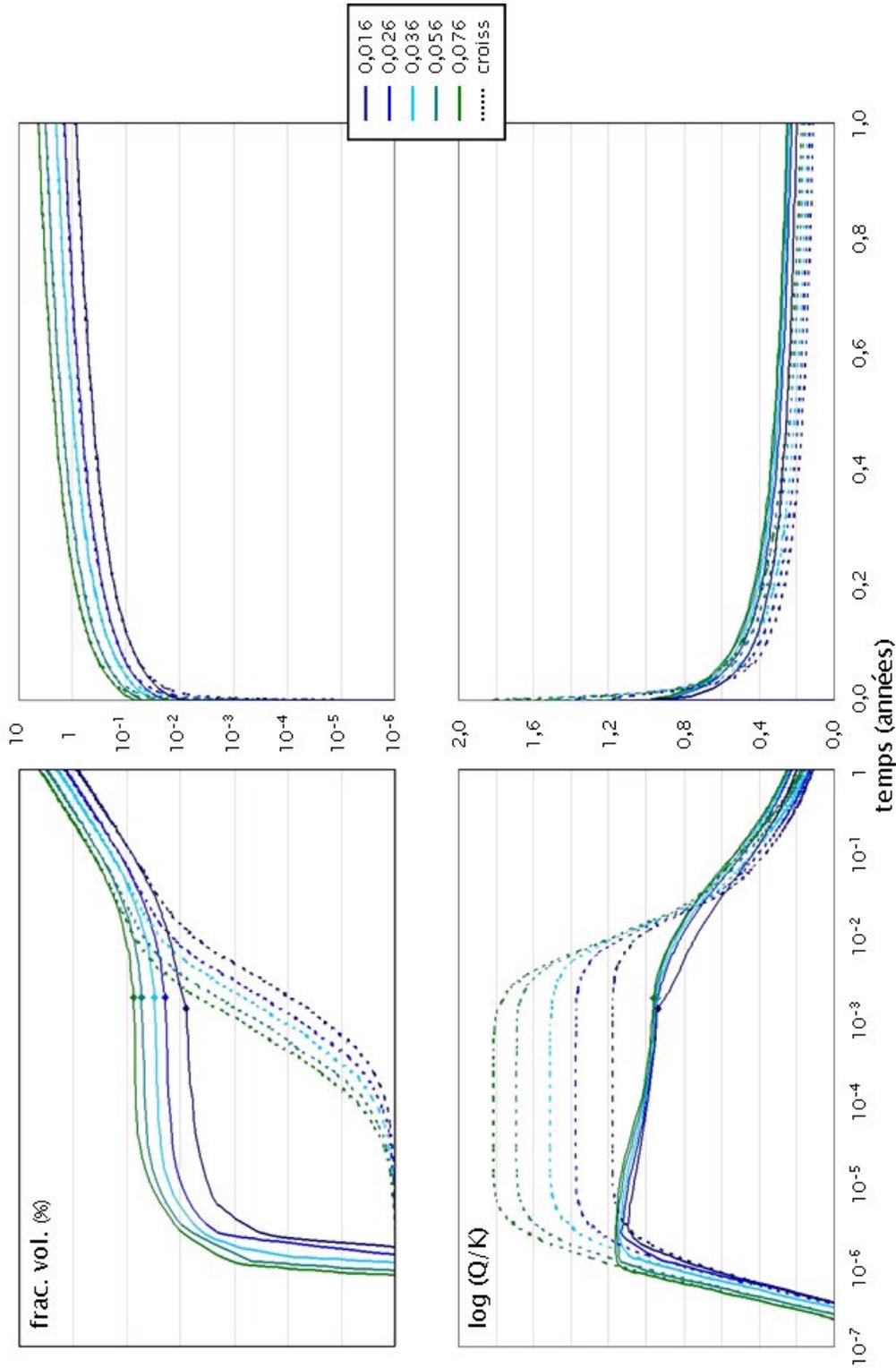


FIG. 11.9: Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes valeurs de la teneur initiale du fluide en magnésium. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

11.6. EVOLUTION DE LA TEXTURE DE LA DOLOMITE

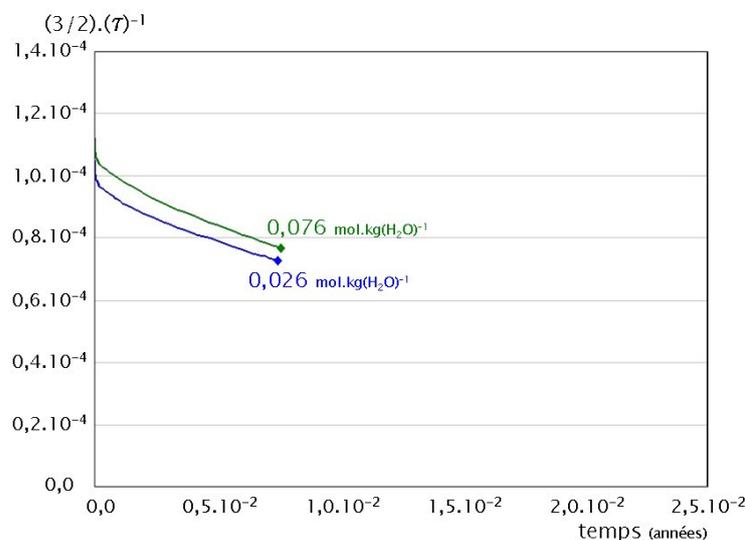


FIG. 11.10: Evolution temporelle de l'efficacité du mûrissement jusqu'au passage en croissance pour les simulations **dolom01-gm05** et **dolom04-gm04** — Rappelons que dans le premier cas $m_{Mg}^0 = 0,026 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$ et dans le deuxième $m_{Mg}^0 = 0,076 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

Remarque : Nous avons choisi, assez arbitrairement, de démarrer le mûrissement à partir du moment où la vitesse de germination ne varie plus et commence à stagner. Nous aurions pu choisir d'autres critères, par exemple, attendre qu'une certaine quantité de solide ait été produite par germination. Aussi dans ces simulations, le départ du calcul de mûrissement n'est pas le même, mais nous constatons que cela n'affecte pas de manière significative le passage à la croissance.

11.6 Evolution de la texture de la dolomite

A ce stade, pour avoir une meilleure appréciation des effets induits par le mûrissement d'Ostwald, nous pouvons examiner l'évolution de la texture de dolomite au cours des simulations. Dans cette optique, quatre graphes peuvent être tracés par série de simulations :

- le volume de dolomite en m^3 (nous ne ferons pas de commentaires particuliers pour ces graphes, qui rejoignent ceux représentant les fractions volumiques de dolomite, mais qui sont utiles pour servir de références),
- la surface de dolomite en m^2 ,
- le nombre de molécules contenues dans un cristal de dolomite (la taille des germes),
- le nombre total de cristaux de dolomite formés.

Les figures représentant ces graphes pour chaque série de simulations sont les suivantes (**dolom01-gm** fig.(11.11), **dolom02-gm** figs.(11.12) et (11.13), **dolom03-gm** fig.(11.14), **dolom04-gm** fig.(11.15)). Cette représentation permet de bien visualiser les effets du mûrissement sur les deux variables qui déterminent à quel moment le système passe en croissance, à savoir la surface des germes et leur rayon moyen.

CHAPITRE 11. SIMULATIONS DE GERMINATION/MÛRISSEMENT/CROISSANCE DE DOLOMITE POUR L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER

- La *surface* :

Les courbes qui montrent la surface de dolomite ont la même allure. Elles croissent vers divers régimes quasi-stationnaires représentatifs de l'étape de germination, qui durent jusqu'au passage à la croissance, synonyme de changement de pente et d'une accélération très nette de la production de surface, induite par le caractère auto-catalytique de la loi de croissance. Sur certaines de ces courbes (celles associées aux simulations **dolom04-gm03** et **dolom04-gm04**), nous pouvons même remarquer la diminution légère de la surface sous l'effet du mûrissement. Ce cas de figure survient pour plusieurs autres simulations mais n'est pas toujours observable à cause des échelles de surface choisies pour les représentations.

- La *taille des cristaux* :

Plutôt que de s'intéresser au rayon de la sphère équivalente au germe, peu parlant physiquement puisque très petit (les calottes sphériques sont très petites en volume, mais, si l'angle de contact est également petit, leur rayon peut être assez grand), nous avons choisi de tracer les évolutions dans le temps du nombre de molécules contenues dans un cristal.

Tout d'abord, ce nombre se fixe à des paliers différents selon les propriétés des germes formés (équilibres germes/solution aqueuse).

Ensuite, sous l'action du mûrissement d'Ostwald, le nombre de molécules contenues dans un germe (ou un cristal) augmente un peu.

Enfin, après le basculement en croissance, ce nombre croît rapidement.

Nous savons que la taille des cristaux participe à la détermination à la fois de la surface réactive disponible pour la croissance, mais également de la solubilité effective $K_{\text{dol.}}(r)$. Or, cette solubilité effective contribue, *via* un taux de sursaturation effective $Q_{\text{dol.}}/K_{\text{dol.}}(r)$, au calcul de la vitesse de croissance que nous comparons à la vitesse de nucléation. Au fur et à mesure que les cristaux grossissent, leur solubilité se rapproche de la solubilité macroscopique $K_{\text{dol.}}(\infty)$. Sur une même figure (fig.(11.16)) sont représentés les produits d'activité ionique $Q_{\text{dol.}}$ et les solubilités effectives $K_{\text{dol.}}(r)$, en fonction du temps pour toutes les simulations (sauf celles pour lesquelles $\sigma_{\text{dol.}}$ est fixée à 100 mJ.m^{-2} et $\psi_{\text{dol.}}^{1/3}$ varie). Nous remarquons d'emblée que le passage à la croissance correspond, à peu près, au moment où la solubilité effective de la dolomite devient moins grande que son produit d'activité ionique. En effet, la solubilité effective se retrouve rapidement supérieure à $Q_{\text{dol.}}$ et décroît relativement lentement tandis que les grains de dolomite mûrissent. Ensuite, dès que $K_{\text{dol.}}(r)$ devient inférieure à $Q_{\text{dol.}}$ (ce qui correspond à $Q_{\text{dol.}}/K_{\text{dol.}}(r) > 1$, donc à une vitesse de croissance positive), la dolomite passe en phase de croissance.

Pendant l'étape de croissance, les courbes sont ensuite très proches, le système n'est donc jamais très sursaturé *effectivement* et cela explique le retour plus progressif vers la position d'équilibre. A la fin des simulations, les valeurs de $K_{\text{dol.}}(r)$ atteintes sont, par ailleurs, plus ou moins éloignées de la solubilité macroscopique $K_{\text{dol.}}(\infty)$, à cause de la difficulté qu'a éprouvée le système pour faire germer la dolomite, mais aussi à cause de l'efficacité plus ou moins grande du mûrissement, et de l'étape consécutive de croissance.

Remarques : Cette configuration $K_{\text{dol.}}(r) > Q_{\text{dol.}}$ vient du fait qu'au début de la nucléation, on forme **peu** de **gros** germes, alors que par la suite, on en forme **beaucoup** de **petits**.

Dans ces simulations, nous n'avons pas tenu compte de l'éventuelle dissolution des germes, bien que nous l'ayions envisagée au moment de la construction du modèle de germination. Ces courbes (fig.(11.16)) nous montrent que cela n'est pas applicable ici, du moins de la manière dont nous l'espérons (*Cf.* page 159).

11.6. EVOLUTION DE LA TEXTURE DE LA DOLOMITE

Sur les graphes qui montrent les différentes évolutions du *nombre de cristaux* de dolomite en fonction du temps, l'inflexion des courbes provient du palier de sursaturation consécutif à l'état quasi-stationnaire engendré par la germination, mais la décroissance qui suit est due au mûrissement et à lui seul. Le passage à la croissance est aussi bien repérable sur ces graphes, car le nombre de cristaux demeure constant après le basculement.

Dans les cas pour lesquels le mûrissement est « moyennement » efficace, la cloche que forme la courbe est relativement aplatie et assez large (par exemple, pour les simulations **dolom01-gm01** et **dolom02-gm01**). Cela dénote à la fois la facilité avec laquelle les germes se forment et le temps de latence qui existe avant que le mûrissement ne permette à la croissance de devenir prépondérante.

Dans d'autres cas pour lesquels nous qualifierons le mûrissement de « normal » (**dolom01-gm02**, **dolom01-gm03**, **dolom01-gm04**, **dolom01-gm05**, **dolom02-gm02**, **dolom02-gm03**, **dolom02-gm05**, **dolom02-gm06**, **dolom02-gm07**, **dolom03-gm02**, **dolom03-gm03**, **dolom03-gm04**, **dolom04-gm02**, **dolom04-gm03** et **dolom04-gm04**), la hauteur des courbes est dictée par l'étape de nucléation uniquement. Si la nucléation est facile, plus de germes peuvent se former et plus la courbe peut monter haut. Ensuite, la capacité du système à trouver, rapidement ou non, sa position d'équilibre avec ces germes intervient. Quand la nucléation est un peu plus difficile (tension de surface effective, terme pré-exponentiel ou teneur initiale en magnésium plus élevé), les courbes peuvent continuer à aller plus haut, le système continue de laisser apparaître des germes en quantité significative, car l'état quasi-stationnaire tarde à être atteint. La décroissance des courbes, caractéristique du mûrissement, est d'autant plus raide que ce dernier est efficace. Nous avons vu que cette efficacité est liée aux propriétés des germes, mais également à leur quantité ainsi qu'au volume de solide qu'ils représentent. L'influence des propriétés est observable sur les figures (figs.(11.11), (11.12) et (11.13)) mais elle est couplée dans ces expériences numériques à l'action du nombre de germes.

En revanche, sur la figure (fig.(11.14)), les simulations ont été réalisées avec les mêmes caractéristiques pour les germes et seul le terme pré-exponentiel varie. Pour les valeurs les plus hautes (10^{32} à 10^{36} $\text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$), aucun effet notable n'est discernable sur l'étape de mûrissement. Quand on diminue encore ce paramètre (10^{30} $\text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$), le passage à la croissance intervient un peu plus tôt (12 heures contre 15 ou 16 heures pour les trois autres simulations).

Pour quelques simulations nous pouvons juger le mûrissement « trop » efficace (**dolom01-gm06**, **dolom02-gm04**, **dolom03-gm01** et **dolom04-gm01**). Toujours sur la figure (fig.(11.14)) pour la première simulation de la série (10^{28} $\text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$), le basculement est encore plus précoce (moins de 5 heures) et le mûrissement trop efficace puisque la courbe représentant le nombre de cristaux est complètement « écrasée ». Nous n'observons pas de diminution progressive de ce nombre, en un pas de temps du calcul, le mûrissement occasionne le passage immédiat vers la croissance. En effet pour quelques simulations, nous pouvons juger le mûrissement « trop » efficace (**dolom01-gm06**, **dolom02-gm04**, **dolom03-gm01** et **dolom04-gm01**).

Constatant ces difficultés, nous allons proposer une nouvelle option d'homogénéisation. Nous pouvons, en effet, nous servir du calcul de mûrissement uniquement pour déterminer le moment du basculement de système à l'étape de croissance. A cet instant, nous conservons alors la vitesse de production de solide par germination (11.2), qui permet de déterminer une surface de semences

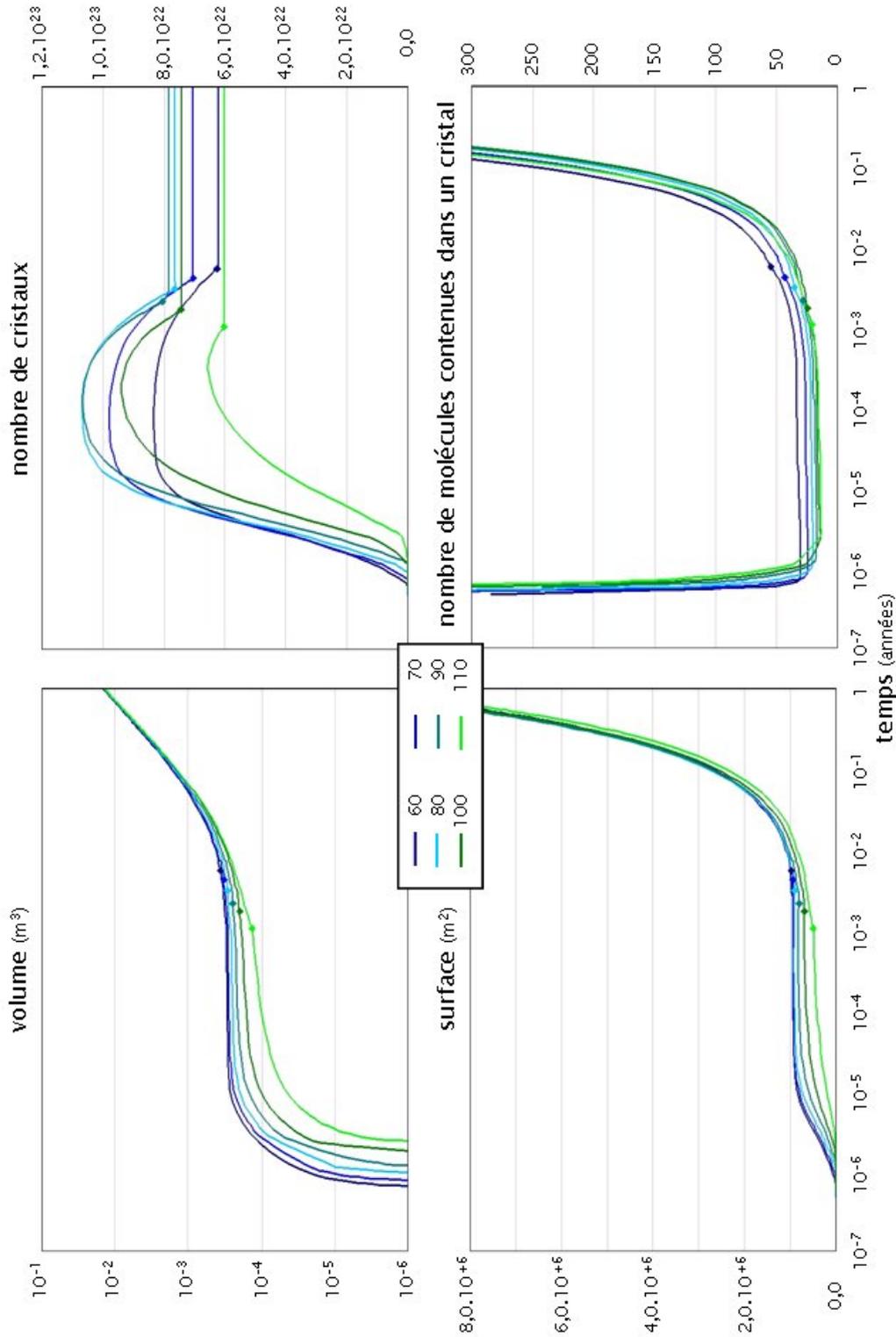


FIG. 11.11: Evolution de la texture de dolomite pour les simulations de germination/croissance réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes tensions de surface. — Rappelons que $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0, 4$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

11.6. EVOLUTION DE LA TEXTURE DE LA DOLOMITE

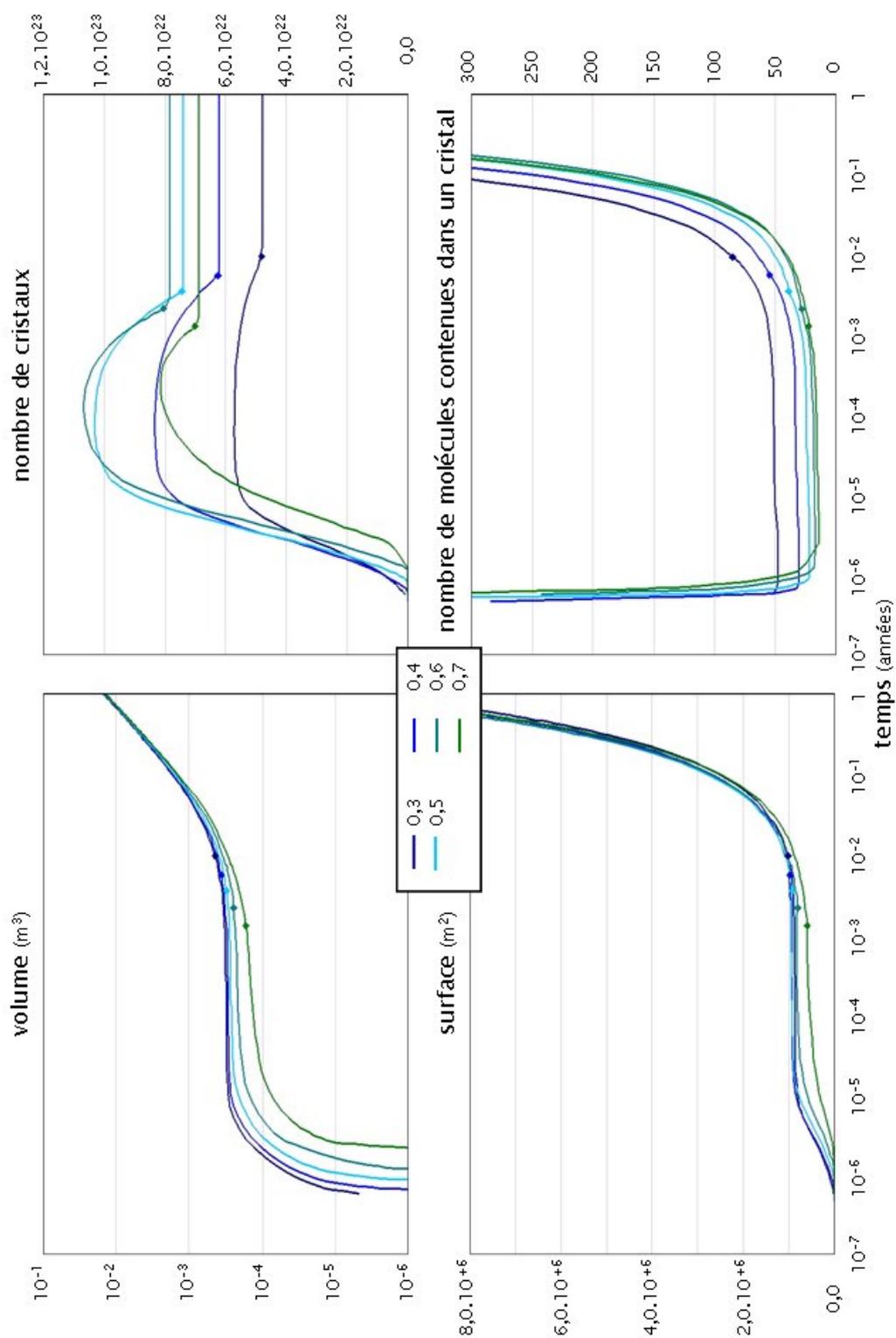


FIG. 11.12: Evolution de la texture de dolomite pour les simulations de germination/croissance réalisées avec le code ARCHIMEDE réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à 60 m.J.m^{-2} . — Rappels que $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

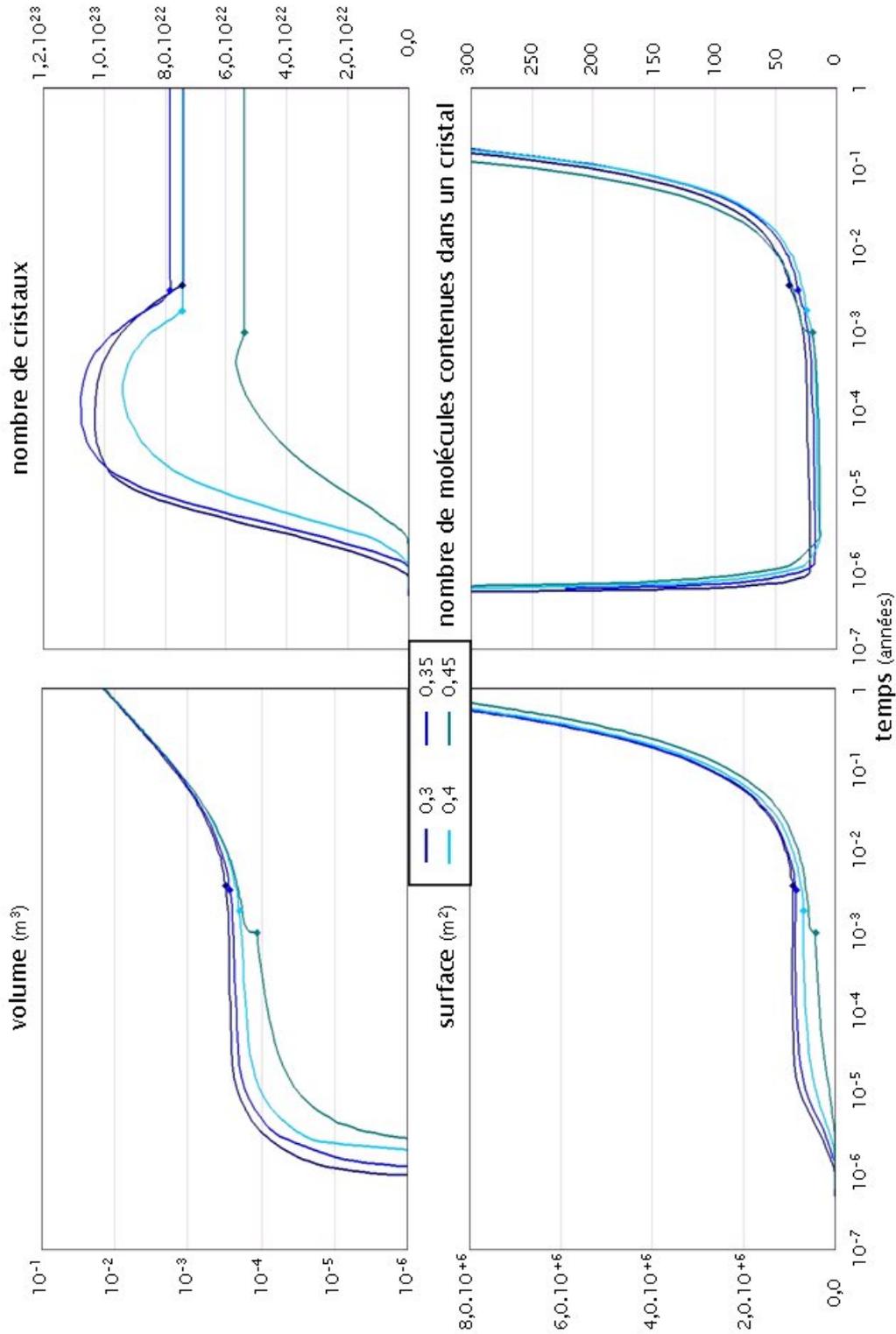


FIG. 11.13: Evolution de la texture de dolomite pour les simulations de germination/croissance réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différents facteurs de forme avec la tension de surface fixée à $100 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. — Rappelons que $J_{0,\text{dot}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

11.6. EVOLUTION DE LA TEXTURE DE LA DOLOMITE

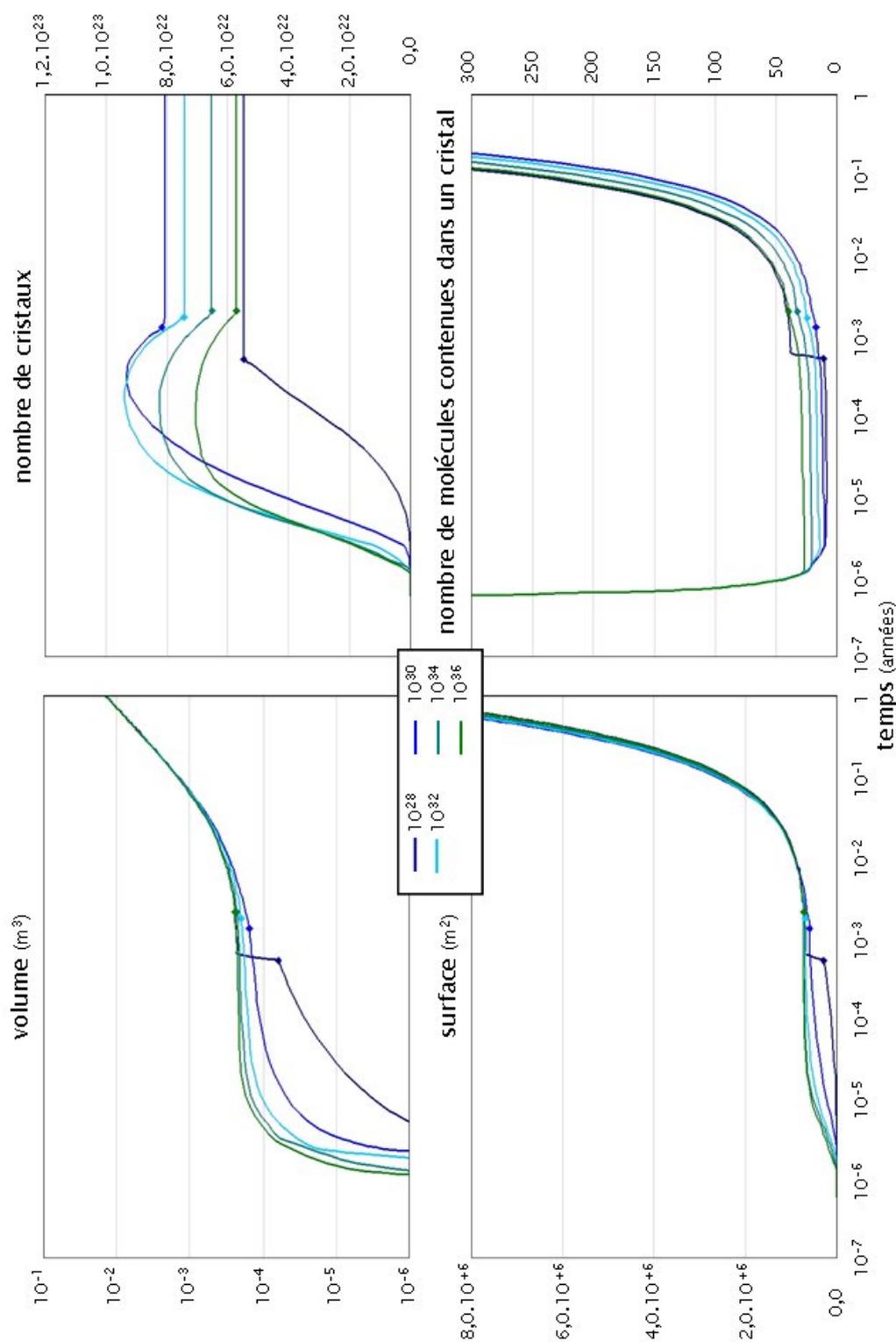


FIG. 11.14: Evolution de la texture de dolomite pour les simulations de germination/croissance réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes valeurs du terme pré-exponentiel. — Rappelons que $\sigma_{dol.} = 100 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ et $\psi_{dol.}^{1/3} = 0,4$.

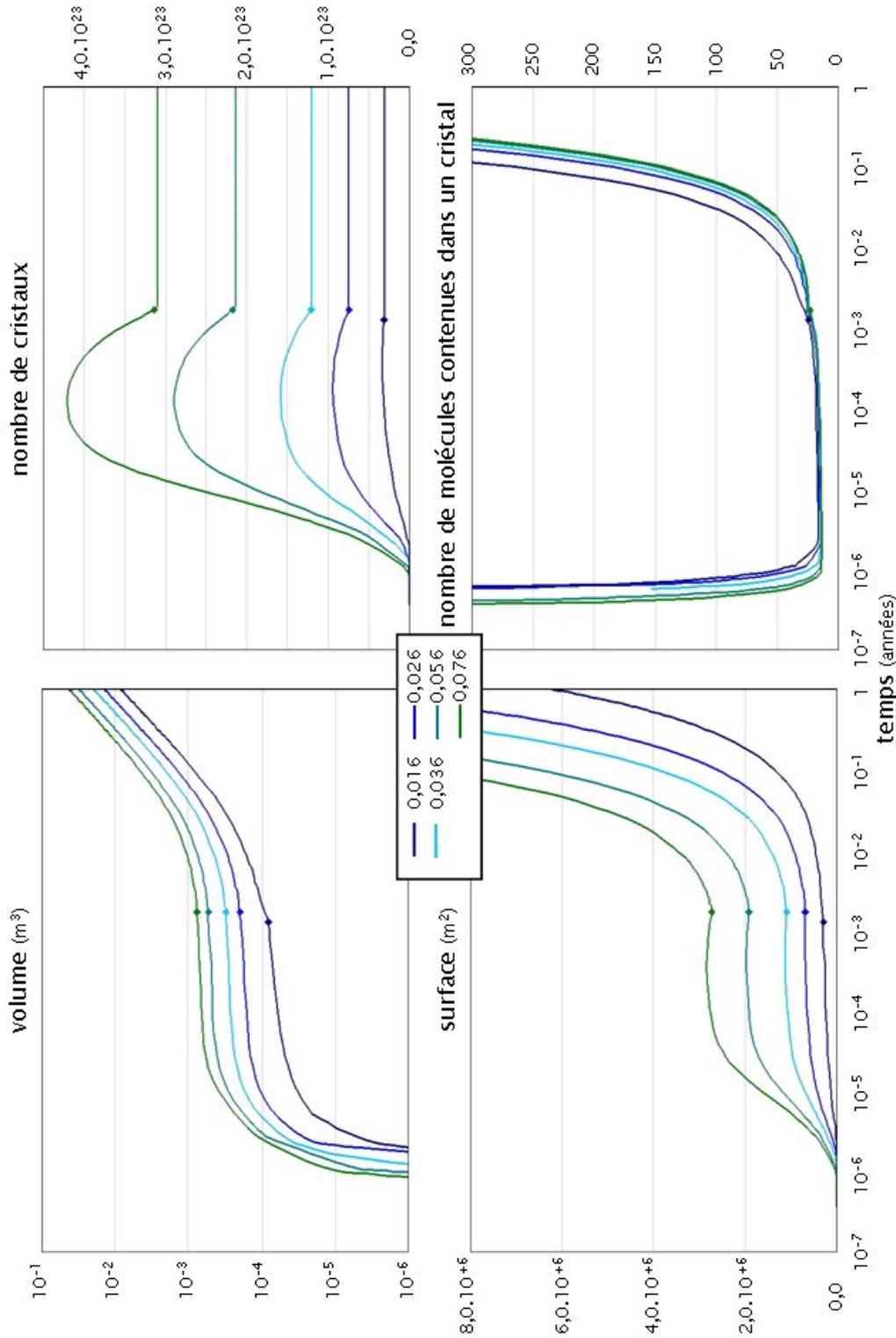


FIG. 11.15: Evolution de la texture de dolomite pour les simulations de germination/croissance réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différentes valeurs du taux initial de magnésium dans le fluide. — Rappelons que $\sigma_{dol.} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,dol.} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

11.6. EVOLUTION DE LA TEXTURE DE LA DOLOMITE

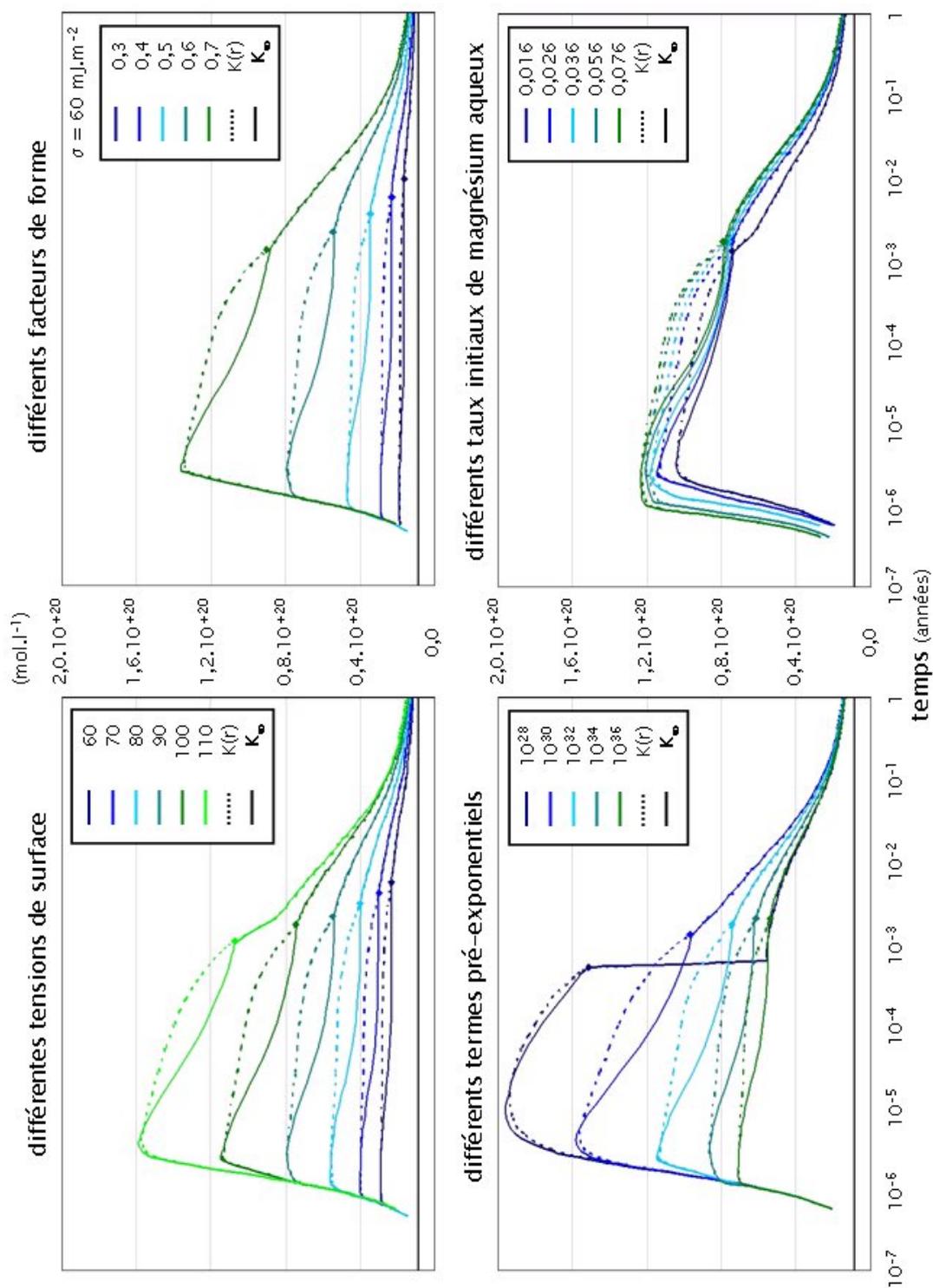


FIG. 11.16: Evolution du produit d'activité ionique et de la solubilité effective de la dolomite pour la plupart des simulations réalisées avec le code ARCHIMEDE. — Le produit d'activité ionique apparaît en trait plein et la solubilité effective en pointillés, la solubilité macroscopique est également représentée en trait plein noir sur tous les graphes.

macroscopiques « équivalente »¹ aux germes.

$$v_{c, \mathcal{G}_m}^{\text{semences}} = k_{pm} c_m^r S_{\mathcal{G}_m}^{\text{semences}} \left[\left(\frac{Q_m}{K_{\mathcal{G}_m}(\infty)} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m} \quad (11.2)$$

$S_{\mathcal{G}_m}^{\text{semences}}$ est la surface des semences qui croissent à la même vitesse que les germes.

Cette approche, qui s'apparente à un changement de phase, règle les problèmes liés à la texture, puisque nous changeons de texture, donc d'échelle, au moment du changement de mécanisme. La croissance ne s'initie alors plus sur des textures microscopiques, mais sur des textures macroscopiques « équivalentes ».

Testons cette alternative sur la série de simulations pour lesquelles le facteur de forme varie (**dolom02-gm02**, **dolom02-gm03**, **dolom01-gm05** et **dolom02-gm04**). Les résultats sont visibles sur la figure suivante (fig.(11.17)).

Nous remarquons que le comportement après le basculement est différent, ceci s'explique du fait que la texture est maintenant différente. Plus la germination est difficile, plus les cristaux constitutifs de la semence macroscopique au départ de la croissance sont gros. Nous observons même la disparition des discontinuités (**dolom02-gm04**) sur les courbes. Le retour à l'équilibre est également plus lent lors de ces simulations. Enfin, nous pouvons noter l'amélioration du comportement numérique du modèle, les calculs étant beaucoup plus rapides.

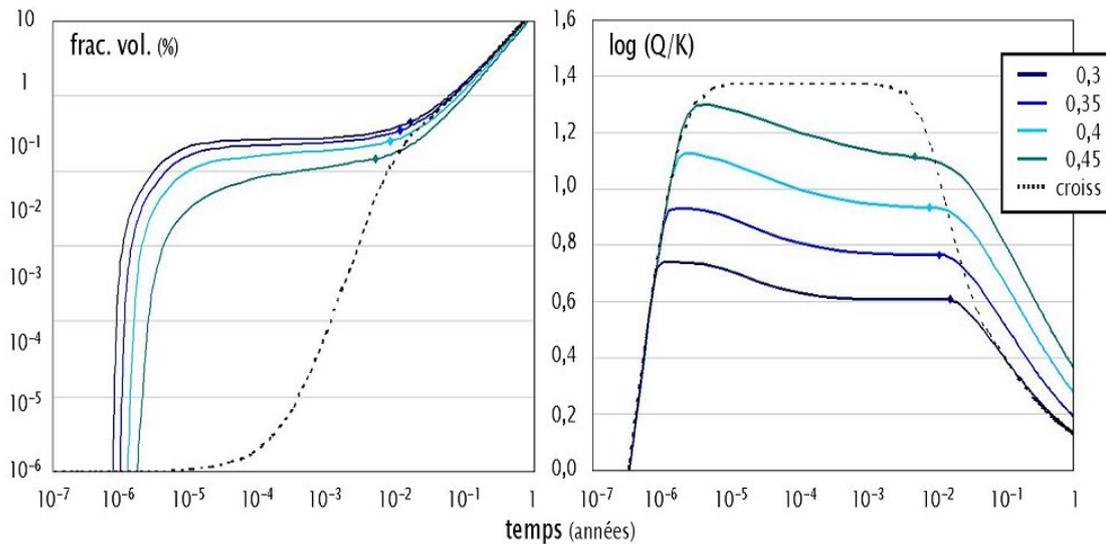


FIG. 11.17: Résultats des simulations de germination/croissance de dolomite réalisées avec le code ARCHIMEDE pour différents facteurs de forme avec une nouvelle option d'homogénéisation : conservation de la vitesse de production de solide et calcul d'une surface macroscopique « équivalente » aux germes.

De cette manière, nous contournons les problèmes liés aux textures générées par l'étape de germination. Notons que le mûrissement reste « actif », puisqu'il participe à la détermination de

¹Dans le sens où les germes proposent une vitesse de croissance « virtuelle » identique.

11.7. CONCLUSIONS SUR LES TESTS DU MODÈLE COMPLET

l'instant où la croissance cristalline prend le relais de la germination. Cependant, cette alternative d'homogénéisation, efficace et satisfaisante, devra aussi être validée à l'avenir.

11.7 Conclusions sur les tests du modèle complet

Dans un premier temps, nous pouvons souligner que, comme nous le souhaitions, l'étape de germination, telle que nous l'avons modélisée, conduit désormais à un passage en croissance à partir de **diverses textures héritées** (nombre et taille des cristaux).

D'autre part, le basculement d'un mode à l'autre se fait, dans la plupart des cas, sans discontinuité des variables suivies au cours des simulations. Le retour à l'équilibre du système avec le minéral néoformé se fait également plus lentement.

Le calcul de mûrissement a été mis à l'épreuve dans cette section. Le côté assez arbitraire de son déclenchement n'a pas révélé d'influence sur les résultats des expériences numériques, sauf peut-être dans certains cas où une discontinuité au moment du basculement est observée.

Néanmoins, nous avons également mis en avant l'efficacité du mûrissement, liée à la fois aux propriétés énergétiques des germes (comme pour l'étape de germination dans son ensemble), à la quantité de solide produite et au nombre de cristaux que cela représente. Pour résumer, l'action du mûrissement augmente avec la tension de surface effective du minéral (tension de surface et facteur de forme) et elle diminue avec la taille moyenne des cristaux (par le biais du rapport quantité de matière sur nombre de cristaux : $((Q/K)_{in})/N$).

Dans les exemples pour lesquels la nucléation est difficile, les discontinuités observées lors des passages à la croissance s'expliquent par le fait que la germination produit des cristaux très petits, d'autant plus petits que le palier de sursaturation est élevé. Le mûrissement induit un basculement très rapide vers la croissance, et le caractère auto-catalytique de la loi de croissance est alors plus sensible pour ces faibles valeurs du rayon des cristaux.

Ce comportement est également lié aux différences entre les échelles mises en jeu dans les deux phénomènes que sont la nucléation et la croissance. D'un côté, des germes nanométriques sont produits et de l'autre nous cherchons à leur appliquer une loi de croissance écrite pour des objets ayant une taille allant éventuellement jusqu'au micromètre. Le calcul de mûrissement a pour but de faire le lien entre les deux processus et leurs échelles, mais rappelons que le modèle de mûrissement d'Ostwald choisi ici est un modèle asymptotique, adapté aux particules de taille relativement importante, c'est-à-dire à des systèmes dans un état de « vieillissement » avancé. Ce calcul n'est donc pas optimal dans les configurations où la germination est difficile.

Globalement, nous pouvons conclure que le modèle de germination est satisfaisant, mais également observer, qu'en l'état, le calcul de mûrissement est très efficace (probablement trop pour les exemples où la nucléation est rendue difficile) et qu'il conduit les phases secondaires étudiées à basculer rapidement vers la croissance. Pour l'instant, nous manquons de points de comparaison « naturalistes » ou même de codes de calcul du même genre pour pouvoir calibrer correctement le modèle et régler ce problème.

La nouvelle approche d'homogénéisation pour déterminer une surface macroscopique « équivalente » semble très intéressante et permet de contourner ces difficultés numériques liées aux textures germées. Néanmoins, elle demande à être étudiée plus en détail pour pouvoir être validée.

**CHAPITRE 11. SIMULATIONS DE
GERMINATION/MÛRISSEMENT/CROISSANCE DE DOLOMITE POUR
L'EXEMPLE SIMPLIFIÉ DE SLEIPNER**

Conclusion

Les codes de réaction-transport sont devenus indispensables pour pouvoir connaître et anticiper les comportements des réservoirs géologiques à court et long, voire très long, terme. Ils permettent d'effectuer des simulations dans divers domaines comme la prospection et l'extraction de pétrole ou de gaz, le stockage sous terrain des gaz à effet de serre, la dépollution des sols et des nappes phréatiques...

ARCHIMEDE (Cassou [2000], Nourtier [2003]) a pour vocation de modéliser, avec le plus d'acuité possible tout en restant assez générique, les réactions chimiques entre les espèces aqueuses, les minéraux à composition fixe, éventuellement les solutions solides, et à l'avenir les gaz, que peuvent contenir ces différents réservoirs. La façon d'appréhender le problème ne permettait pas, jusqu'à maintenant, de traiter les réactions impliquant des variations de la quantité d'eau (le solvant du système) ou même, en toute rigueur, des variations du volume des minéraux présents. Pour cette raison, nous avons reformulé complètement le modèle en reprenant particulièrement les lois de conservation de tous les éléments, réexprimées en nombre de moles dans un volume fixé. Nous en avons profité pour réintroduire, sous une forme adaptée au nouveau système, les réactions d'oxydo-réduction qui avaient déjà été envisagées, puis laissées de côté par le passé. Cette réécriture semble répondre à nos attentes, même si elle demande encore à être testée pour pouvoir être améliorée. Par ailleurs, la nouvelle version d'ARCHIMEDE est actuellement l'objet d'un couplage avec un module de transport performant mis au point à l'I.F.P., avec pour objectif d'aboutir à un nouveau code complet de réaction-transport, COORES, successeur de DIAPHORE.

Au cours d'une réaction minérale d'envergure comme celle qui peut suivre l'injection de gaz acides dans une structure géologique éventuellement destinée à les stocker, l'acidification de l'eau en place engendre à plus ou moins brève échéance la dissolution des minéraux *primaires* (présents initialement) les plus réactifs. Dès lors, l'eau se retrouve chargée en éléments issus de ces réactions et peut atteindre un état de sursaturation vis-à-vis d'autres minéraux primaires ou *secondaires* (jusque là absents de l'assemblage), les amenant à précipiter. La règle empirique appelée *Ostwald Step Rule* (Morse & Casey [1988]) nous enseigne par ailleurs que les solides les plus solubles, à l'énergie interfaciale minéral/solution plus faible, apparaissent souvent en premier. La justesse des prédictions du comportement du système, qui permettent de s'assurer de la pérennité du stockage du gaz et de se prémunir contre les risques mécaniques éventuels, va dépendre de l'aptitude du programme à bien choisir les solides qui précipitent et à connaître précisément à la fois les cinétiques de croissance des minéraux primaires et les cinétiques de formation des minéraux secondaires. Nous avons cherché à expliciter et à comprendre l'apparition des phases secondaires, puis à cerner le comportement du modèle de croissance dans ce genre de configurations. Cette approche nous a permis de déterminer ses carences, notamment le fait de devoir arbitrairement renseigner une texture initiale pour un minéral secondaire. Elle a également orienté les développements nécessaires à la rédaction d'un modèle de précipitation adapté aux minéraux secondaires.

Nous avons alors procédé à une étude plus détaillée des premiers instants de la croissance, à savoir l'étape de germination, jusqu'à choisir une représentation appropriée de la cinétique de ce processus (Nielsen [1964], Kashchiev & Van Rosmalen [2003]). Ce travail nous a conduit à nous interroger sur la coexistence et la probable compétition entre germination et croissance. A ce stade, nous avons détecté une divergence entre les approches cinétiques des deux phénomènes (considérations micro *versus* macroscopiques). Pour pouvoir arbitrer cette compétition, résoudre ce problème d'échelle et conserver une vision « homogénéisée » des réactions dans le volume considéré, nous avons alors décidé de procéder à un calcul *externalisé* de mûrissement des germes formés par nucléation (Lifshitz & Slyozov [1961], Marqusee & Ross [1983]). Les petits germes grossissent sous l'effet du mûrissement d'Ostwald et nous pouvons alors envisager leur croissance. Ces considérations nous ont amenés à proposer un algorithme permettant de tenir compte séparément des étapes de germination et de croissance avec une période initiale où la germination gouverne la cinétique de production de masse pour le nouveau minéral, un point de basculement et une période où la croissance prend le contrôle de cette cinétique.

Une fois ce modèle entièrement écrit, nous l'avons testé (mais non validé). Nous avons d'abord examiné la germination seule. Les divers comportements observés au cours des simulations ont été jugés satisfaisants et ont illustré l'influence de l'étape de germination sur le comportement du fluide, avec l'établissement, comme nous l'espérions, d'états quasi-stationnaires à des niveaux variables, fonctions des propriétés des germes. Les effets de chacun des paramètres du nouveau modèle ont été passés en revue. Un seul a montré une importance prépondérante : la *tension de surface effective*, qui quantifie la difficulté que rencontrent les germes pour se former. Dans un deuxième temps, nous avons testé le modèle complet de germination/mûrissement/croissance, qui conduit désormais à un passage progressif à la croissance avec diverses textures minérales héritées (nombre et taille des cristaux). Le basculement d'un mode à l'autre se fait sans discontinuité majeure des variables dont nous suivons l'évolution au cours de nos simulations, sauf dans certains cas où la nucléation est difficile, et conduit au retour plus lent à l'équilibre du système avec le minéral néoformé. En revanche, la représentation du mûrissement d'Ostwald des germes, dont le déclenchement, assez arbitraire, n'a pas ou peu d'effet sur les expériences numériques, fait preuve d'une grande efficacité, probablement trop grande pour les exemples où la nucléation est difficile. Nous avons pu démontrer que son action augmente avec la tension de surface effective du minéral et diminue avec la taille moyenne des cristaux (*via* le rapport quantité de matière sur nombre de cristaux). Une alternative pour gérer les problèmes de texture a été proposée puis testée. Moyennant une approche différente du calcul d'homogénéisation, en conservant la vitesse de production de solide et plus un paramètre lié à la texture justement, les résultats obtenus ont été jugés satisfaisants. Le comportement numérique du modèle s'est même trouvé amélioré suite à cette modification.

Finalement, nous pensons que ce nouveau modèle est acceptable et constitue une base de travail. L'étape de nucléation est bien représentée et conduit à des états quasi-stationnaires identifiables à ceux observés dans les systèmes naturels. Lorsque nous considérons le modèle complet de germination/mûrissement/croissance, le calcul de mûrissement joue son rôle d'arbitre et permet au minéral secondaire considéré de basculer vers la croissance après une période de nucléation en régime stationnaire. Cependant, en l'état, le mûrissement est très efficace et conduit rapidement les simulations à basculer vers la croissance, trop rapidement parfois. Il ne permet alors pas d'opérer correctement la « transition » de l'échelle nanoscopique associée à la nucléation vers l'échelle macroscopique (voire microscopique) de la croissance. A l'heure actuelle, ce problème n'a, d'ailleurs,

Conclusion

aucune solution connue. Le modèle que nous avons choisi est plutôt adapté pour des stades de mûrissement avancé. La forme même de la loi justifie son efficacité pour des systèmes à la texture très fine et le passage prématuré en croissance. Comme nous l'avons souligné auparavant, nous manquons à la fois de mesures expérimentales et de simulations numériques effectuées avec un code du même genre pour pouvoir calibrer et ajuster correctement notre modèle et régler ce problème. Toutefois, l'alternative d'homogénéisation envisagée permet de se soustraire à ces difficultés, même si elle demande également à être validée.

Sagui & Grant [1999] ont écrit un modèle de séparation de phases avec nucléation stationnaire homogène et mûrissement d'Ostwald, inspiré de Lifshitz & Slyozov [1961], et présenté quelques résultats de simulations, notamment des courbes d'évolution du rayon (adimensionné), du nombre de particules et de la sursaturation (adimensionnée également). Les modèles ne sont pas vraiment les mêmes et les simulations ne sont pas comparables, nous remarquerons uniquement que les allures des courbes sont, en quelque sorte, similaires à celles que nous avons obtenues (notamment, la forme en cloche de la courbe du nombre de particules).

Plus récemment, Han et al. [2006] ont proposé des expériences de nucléation autour des différentes formes de carbonate de calcium, en distinguant les formes métastables vaterite et aragonite de la forme la plus stable, la calcite.

A l'avenir, le code développé ici pourrait être appliqué à ces exemples. Nous pourrions aussi chercher d'autres exemples naturels bien connus pour tester d'avantage le programme. Le constat du manque de coordination entre la modélisation et les travaux expérimentaux en relation avec le transport-réactif, et particulièrement la précipitation minérale, a suscité le démarrage, en octobre 2004, d'une thèse réalisée à l'E.N.S.M-S.E en collaboration avec l'I.F.P. (Guillaume BATAIA) avec la mise en place d'un dispositif de percolation réactive et le développement des codes ARCHIMEDE et COORES. Souhaitons que ces efforts coordonnés permettent d'appliquer le présent modèle.

Une amélioration du programme ARCHIMEDE actuellement envisagée, serait de modifier la représentation du volume poreux qui pose plusieurs problèmes que nous avons pu discerner et discuter au long de ce mémoire. En effet, le modèle actuel des sphères-flottantes n'est pas totalement satisfaisant et le recours à un autre (le modèle des sphères-tronquées, par exemple) pourrait permettre de mieux déterminer le volume de la phase aqueuse et la surface minérale disponible pour la nucléation hétérogène et par suite pour la croissance. Ce recours pourrait même permettre de limiter les effets du mûrissement (*Cf.* pages 166-169).

Par ailleurs, une solution éventuelle à une partie des problèmes rencontrés, consisterait à envisager un prolongement du calcul de mûrissement après le passage en croissance pour lui permettre de régler la quantité de surface réactive produite sur le long terme. Nous pouvons même imaginer que cette modification contribue à résoudre les difficultés numériques associées à la croissance d'une phase à la texture très fine.

Annexes

Annexe A

Les fichiers de données d'ARCHIMEDE

A.1 La base de données d'ARCHIMEDE

La base de données d'ARCHIMEDE, qui est également amenée à évoluer dans un futur proche, reprend celle du logiciel KINDIS (Madé [1991], Clément [1992]) du Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg.

A.1.1 Le fichier base.dat

Ce fichier comporte :

- la liste des fichiers de la base de données contenant les informations associées aux espèces aqueuses et aux minéraux,
- le nombre et les éléments susceptibles d'être présents dans le système (leur nom, leur poids atomique et, à titre indicatif, l'espèce de base associée),
- le nombre et les valeurs des températures discrètes pour lesquelles les constantes d'équilibre sont définies dans les autres fichiers, et qui permettent l'interpolation de ces constantes pour d'autres températures,
- l'espèce anionique inactive utilisée dans le système de spéciation initiale pour équilibrer la solution aqueuse.

A.1.2 Le fichier aqu.dat

Ce fichier contient les données relatives aux espèces aqueuses, comme leur charge, leur paramètre de taille (intervenant dans la loi de Debye-Hückel étendue (1.10)), les coefficients stœchiométriques donnant leur composition en fonction des éléments et en fonction des espèces de base (tab.(A.1)), et les logarithmes décimaux des produits de solubilité des espèces aqueuses subordonnées aux températures indiquées dans le fichier **base.dat**.

ANNEXE A. LES FICHIERS DE DONNÉES D'ARCHIMEDE

Eléments	Espèces aqueuses de base	Eléments	Espèces aqueuses de base
O	OH^-	C	CO_3^{2-}
H	H^+	Mn	Mn^{2+}
Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	S	S^{2-}
Si	H_4SiO_4	Sr	Sr^{2+}
Na	Na^+	F	F^-
Cl	Cl^-	P	PO_4^{3-}
Ca	Ca^{2+}	Pb	Pb^{2+}
Mg	Mg^{2+}	Zn	Zn^{2+}
Fe	Fe^{2+}	N	NO_3^-
K	K^+	Cu	Cu^+

TAB. A.1: Eléments et espèces aqueuses de base associées dans la base de données d'ARCHIMEDE.

A.1.3 Le fichier `aquspl.dat`

Ce fichier contient les logarithmes décimaux des produits de solubilité des espèces aqueuses définies dans le fichier `aqu.dat` et les paramètres qui permettent d'interpoler par des fonctions splines ces variables pour d'autres températures.

A.1.4 Le fichier `min.dat`

Ce fichier contient les paramètres des gaz, des minéraux à composition fixe et des pôles des solutions solides, comme leur volume molaire, leurs coefficients stœchiométriques en fonction des éléments et en fonction des espèces aqueuses de base, ainsi que les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre associées à leur réaction de dissociation en fonction des espèces de base.

A.1.5 Le fichier `minspl.dat`

Ce fichier contient les logarithmes décimaux des constantes d'équilibre des gaz, des minéraux à composition fixe et des pôles des solutions solides définies dans le fichier `min.dat` et les paramètres qui permettent d'interpoler par des fonctions splines ces variables pour d'autres températures.

A.1.6 Le fichier `thdspl.dat`

Ce fichier contient les constantes de la loi de Debye-Hückel étendue (1.10) et du coefficient osmotique (1.6), ainsi que les paramètres qui permettent de déterminer les valeurs de ces constantes pour d'autres températures.

A.2. LES FICHIERS D'ENTRÉE-SORTIE

A.2 Les fichiers d'entrée-sortie

A.2.1 Le fichier d'entrée gcimp.par

Exemple : pour la simulation dolom01-g05

```
* tfin      dtime      dtmin      dtmax
  4.d-2     1.d-5     1.d-12     4.d-4

* tsimul
  60.

* imptot mxit  epsi      varmax      dlog_m      max_I
  2         20       1.d-8      1.d+3       1.          1.d0

* longueur  volume
  1.         1.d+0

* udarcy
  1.0d+1

*****
* ngaz      nmcf      nsso      nbcor
  0         6         0         0
*****

* COMPOSITION DE L'EAU
* pH        pe        pCO2
  4.39      0.         0.

* ELEMENT   MOLALITE (moles/kg(H2O))  UTSIRA + pCO2 = 25 bars
  al        7.992E-08
  k         5.788E-03
  na        4.609E-01
  ca        1.084E-02
  mg        2.619E-02
  si        3.526E-04
  c         3.733E-01
  cl        5.308E-01

* nbre d'especes aqueuses a supprimer et leur nom/indice dans AQU.DAT
  6 42 43 44 45 46 60

* MINERAUX
*nom ou indice (dans min.dat) du mineral
*pha,phb,kdma(mol/m2/an),kdmm(mol/m2/an),kdmb(mol/m2/an),npa,npb
*surf,phim,kpm(mol/m2/an),ap,bp,sukkin,react_coeff,cas_min
*sigma(mJ/m2)
*j0(germes/m2/an),cas_germe,cas_muriss
quartz
  2.      5.5      6.31e-4  1.58e-4  2.82e-7  0.3  0.5
  54.5    0.6      1.58e-4  1.        1.        0.0  1.0  1
  0.
k-feldspath
  6.      10.      5.62e-2  5.62e-5  5.62e-9  0.5  0.4
  5.45    0.06    5.02e-2  1.        1.        0.0  1.0  1
  0.
low-albite
  5.      7.75     7.24e-2  7.24e-4  5.75e-7  0.4  0.4
  5.45    0.04    7.24e-4  1.        1.        0.0  1.0  1
  0.
kaolinite
  6.      8.        6.31e-4  2.51e-6  2.51e-10 0.4  0.5
  1.3e-5  1.e-8     2.51e-6  1.        1.        0.0  1.0  1
  0.
calcite
  5.      10.      6.31e+6  6.31e+2  6.31e+2  0.8  0.0
```

ANNEXE A. LES FICHIERS DE DONNÉES D'ARCHIMEDE

```
21.8 0.08 6.31e+2 1. 1. 0.0 1.0 1
0.
dolomite
5. 10. 1.78e+3 1.78e+1 1.78e+1 0.4 0.0
0. 0. 1.78e+1 1. 1. 0.0 0.4 1
100.e-3
1.e+32 1 2
```

*correction des logK

```
quartz -3.473
k-feldspath -20.545
low-albite -18.016
kaolinite -35.320
calcite -8.797
dolomite -18.929
```

Description des différentes entrées

- tfin : durée de la simulation en années,
- dtime : pas de temps initial,
- dtmin : pas de temps minimal autorisé,
- dtmax : pas de temps maximal autorisé,
- tsimul : température de la simulation en degré Celsius,
- imptot : résolution semi-implicite(1) ou totalement implicite(2),
- mxit : nombre maximal d'itérations autorisées pour l'algorithme de Newton-Raphson,
- epsi : valeur pour les tests de convergence,
- varmax : valeur maximale pour les molalités des espèces aqueuses,
- dlog_m : différence maximale autorisée entre les logarithmes décimaux des molalités des espèces aqueuses entre chaque pas de temps,
- max_I : valeur maximale autorisée pour la force ionique,
- longueur : longueur de la maille considérée en m,
- vol : volume de la maille considérée en m³,
- udarcy : vitesse de Darcy de la solution aqueuse dans la maille en m.an⁻¹,
- ngaz : nombre de gaz,
- nmin : nombre de minéraux à composition fixe,
- nssol : nombre de solutions solides,
- nbcor : nombre de valeurs de constantes d'équilibre corrigées par l'utilisateur pour la température tsimul pour les minéraux à composition fixe ou les pôles de solutions solides,
- pH : pH de la solution aqueuse,
- pe : pe de la solution aqueuse,
- pCO2 : pression partielle de CO₂ (bars),
- nomel : nom ou indice (dans le fichier **base.dat**) de l'élément,
- mi : molalité de l'élément en solution (mol/kg(H₂O)),
- nommin : nom ou indice (dans le fichier **min.dat**) du minéral ou de la solution solide,
- pha, phb : limite de pH acide ou basique pour la constante de dissolution des minéraux,

A.2. LES FICHIERS D'ENTRÉE-SORTIE

- kdma/n/b ou kdsa/n/b : constante cinétique de dissolution du minéral ou de la solution solide en milieu acide/neutre/basique,
- npa, npb : exposant de la molalité (OH^-) ou (H^+) pour la fonction $f(\text{pH})$ intervenant dans la loi cinétique de dissolution,
- surf : surface réactive,
- phim ou phis : fraction volumique du minéral ou de la solution solide par rapport au réservoir (eau+roche),
- kpm ou kps : constante cinétique de précipitation du minéral ou de la solution solide ,
- ap,bp : exposants dans la loi cinétique de précipitation,
- sukkin : 10^{**}sukkin = seuil de sursaturation critique,
- reac_coeff : surface réelle * reac_coeff = surface réactive,
- cas_min : modèle des sphères flottantes avec densité des sphères constante (1) ou rayon des sphères constant (2), ou encore surface constante (0),
- sigma : tension de surface du minéral (mJ/m^2),
- j0 : terme pré-exponentiel intervenant dans la cinétique de germination ($\text{germes}/\text{m}^2/\text{an}$),
- cas_germe : option d'homogénéisation en cours de germination, au début du calcul de mûrissement (le nombre de germes est conservé (1), le rayon de germe critique est conservé (2) ou la surface germée est conservée (3)),
- cas_muriss : option d'homogénéisation en fin de germination/mûrissement, au moment du passage en croissance (le nombre de germes est conservé (1) ou la vitesse de production de matière est conservée (2)),
- cas_kps : modèle choisi pour le calcul de la constante cinétique de précipitation de la solution solide (constante fixée par l'utilisateur (0), moyenne arithmétique (non pondérée) (1), barycentre (pondéré par les quantités des pôles) (2), « barycentre géométrique » (moyenne géométrique pondérée par les quantités des pôles) (3) ou analogie avec la constante d'équilibre (moyenne sur les logarithmes décimaux) (4)),
- cas_sursats : modèle choisi pour le calcul du seuil de sursaturation critique de la solution solide (constante fixée par l'utilisateur (0), moyenne arithmétique (non pondérée) (1), barycentre (pondéré par les quantités des pôles) (2), « barycentre géométrique » (moyenne géométrique pondérée par les quantités des pôles) (3) ou analogie avec la constante d'équilibre (moyenne sur les logarithmes décimaux) (4)),
- nopol(i) : nom ou indice (dans le fichier **min.dat**) du pôle i de la solution solide,
- fmpps(i) : fraction molaire du pôle i de la solution solide (entrée si phis $> 10^{-8}$),
- kpps(i) : constante cinétique de précipitation du pôle i ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{an}$) (entrée si cas_kps $\neq 0$),
- sukkin(i) : logarithme décimal du seuil de sursaturation critique du pôle i de la solution solide (entrée si cas_sursats $\neq 0$).

A.2.2 Les fichiers de sortie .res

- **CHIMIE.res** : Chimie du système (liste des éléments, des espèces aqueuses, des minéraux, des solutions solides, des réactions de spéciation, des réactions hétérogènes...),

ANNEXE A. LES FICHIERS DE DONNÉES D'ARCHIMEDE

- **compo_solsol.res** : Tableau de composition des solutions solides en fonction du temps (fractions molaires des pôles),
- **elementsmol.res** : Tableau des concentrations des éléments (en mol/kg(H₂O)) en fonction du temps,
- **especesmol.res** : Tableau des concentrations des espèces aqueuses (en mol/kg(H₂O)) en fonction du temps,
- **frac_volum.res** : Tableau des fractions volumiques des minéraux et des solutions solides (%) en fonction du temps,
- **HIST.res** : Historique de la résolution numérique des systèmes de spéciation initiale et dynamique (résidu, adaptation du pas de temps, éventuellement message d'erreur...),
- **log(QsK)_mine.res** : Tableau des logarithmes décimaux des taux de sursaturation des minéraux à composition fixe en fonction du temps,
- **log(QsK)_solsol.res** : Tableau des logarithmes décimaux des taux de sursaturation stœchiométrique des solutions solides en fonction du temps,
- **log(sat)_solsol.res** : Tableau des logarithmes décimaux des taux de sursaturation totale des solutions solides en fonction du temps,
- **QsK_mine.res** : Tableau des taux de sursaturation des minéraux à composition fixe en fonction du temps,
- **QsK(r)_mine.res** :
- **QsK_solsol.res** : Tableau des taux de sursaturation stœchiométrique des solutions solides en fonction du temps,
- **sat_solsol.res** : Tableau des taux de sursaturation totale des solutions solides en fonction du temps,
- **SPECIATIONmol.res** : Spéciation initiale de la solution aqueuse (pH, molalités des espèces aqueuses et des éléments (mol/kg(H₂O)), état rédox...),
- **texture.res** : Tableau des textures des différents minéraux et solutions solides (rayon, nombre des cristaux) en fonction du temps.

Annexe B

Calcul de la jacobienne du système de spéciation initiale

Rappelons dans un premier temps, le système de spéciation initiale comprenant les réactions d'oxydo-réduction (1.22) :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{H}_2\text{O}} - 1 = 0 \\ \log \gamma_{\text{H}^+} + \log \left(\frac{a_{55} n_{\text{H}^+}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \text{pH} = 0 \\ \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{l,i} n_i - n_l^0 = 0, \forall l \in [3, N_e] \setminus \{i_{\text{anion}}\} \\ \sum_{i=1}^{N_f} z_i n_i = 0 \\ \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k \right) + \nu_{j,j_{\text{redox}}} \log a_{j_{\text{redox}}} - \log a_j - \log K_j = 0, \forall j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{\text{redox}}\} \\ \nu_{j_{\text{redox}},e^-} \text{pe} + \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j_{\text{redox}},k} \log a_k \right) - \log a_{j_{\text{redox}}} - \log K_{j_{\text{redox}}} = 0 \end{array} \right.$$

Nous allons donc maintenant devoir exprimer les dérivées des équations constituant ce système par rapport à ses inconnues, à savoir les logarithmes décimaux des nombres de moles des espèces aqueuses.

Nous appellerons respectivement :

- (1.22.1), l'équation fixant le nombre de moles d'eau,
- (1.22.2), l'équation fixant le pH de la solution,
- (1.22.l) pour $l \in [3, N_e] \setminus \{i_{\text{anion}}\}$, les équations de conservation des éléments e_l ,
- (1.22. i_{anion}), l'équation d'électroneutralité,
- (1.22.j) pour $j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{\text{redox}}\}$, les lois d'action de masse des réactions de spéciation des espèces secondaires E_j ,

- (1.22.*j_{redox}*), l'équation fixant le pe de la solution.

B.1 Dérivation de l'équation fixant le nombre de moles d'eau

$$\frac{\partial(1.22.1)}{\partial \log n_{i'}} = \delta_{\text{H}_2\text{O},i'} n_{\text{H}_2\text{O}} \ln 10, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

Remarque :

$$\delta_{\text{H}_2\text{O},i'} = \begin{cases} 1 & \text{si } i' = 1 \text{ car 1 correspond à l'indice de l'espèce de base H}_2\text{O,} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

B.2 Dérivation de l'équation de définition du pH

$$\frac{\partial(1.22.2)}{\partial \log n_{i'}} = \frac{\partial \log \gamma_{\text{H}^+}}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial n_{i'}} n_{i'} \ln 10 + \delta_{\text{H}^+,i'} - \delta_{\text{H}_2\text{O},i'}, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

B.3 Dérivation des équations de conservations des éléments

Pour $l \in [3, N_e] \setminus \{i_{\text{anion}}\}$:

$$\frac{\partial(1.22.l)}{\partial \log n_{i'}} = \alpha_{li'} n_{i'} \ln 10, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

B.4 Dérivation de l'équation d'électroneutralité

$$\frac{\partial(1.22.i_{\text{anion}})}{\partial \log n_{i'}} = z_{i'} n_{i'} \ln 10, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

B.5 Dérivation des lois d'action de masse des réactions de spéciation

Pour $\forall j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{\text{redox}}\}$:

B.6. DÉRIVATION DE L'ÉQUATION DE DÉFINITION DU PE

$$\frac{\partial(1.22.j)}{\partial \log n_{i'}} = \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \frac{\partial \log a_k}{\partial \log n_{i'}} \right) + \nu_{j,j_{redox}} \frac{\partial \log a_{j_{redox}}}{\partial \log n_{i'}} - \frac{\partial \log a_j}{\partial \log n_{i'}}, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

B.6 Dérivation de l'équation de définition du pe

$$\frac{\partial(1.22.j_{redox})}{\partial \log n_{i'}} = \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j_{redox},k} \frac{\partial \log a_k}{\partial \log n_{i'}} \right) - \frac{\partial \log a_{j_{redox}}}{\partial \log n_{i'}}, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

B.7 Calculs supplémentaires

B.7.1 Dérivation des activités

$$a_i = \gamma_i \frac{a_{55} n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \forall i \in [2, N_f].$$

Pour $i \in [2, N_f]$:

$$\frac{\partial \log a_i}{\partial \log n_{i'}} = \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial n_{i'}} n_{i'} \ln 10 + \delta_{i,i'} - \delta_{\text{H}_2\text{O},i'}, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

Dérivation des coefficients d'activité

$$\log \gamma_i = CI - \frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}}.$$

Pour $i \in [2, N_f]$:

si l'épèce est chargée :

$$\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial I} = C - \frac{Az_i^2}{2\sqrt{I} \left(1 + a_i^0 B \sqrt{I}\right)^2},$$

si l'espèce est neutre :

$$\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial I} = \begin{cases} c_2 - c_1 & \text{si } I \leq 1 \\ c_3 - c_2 & \text{si } 1 < I \leq 2 \\ c_4 - c_3 & \text{si } I > 2 \end{cases} .$$

Dérivation de l'activité de l'eau

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -0,03603I\phi(I).$$

$$\frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \log n_{i'}} = \frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial n_{i'}} n_{i'} \ln 10, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

$$\frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial I} = -\frac{0,03603}{\ln 10} \left(\phi(I) + I \frac{\partial \phi(I)}{\partial I} \right).$$

Dérivation du coefficient osmotique :

$$\phi(I) = 1 - \frac{2,303A}{b_1^3 I} \left[1 + b_1 \sqrt{I} - 2 \ln(1 + b_1 \sqrt{I}) - \frac{1}{1 + b_1 \sqrt{I}} \right] + \frac{b_2 I}{2} + \frac{2b_3 I^2}{3} + \frac{3b_4 I^3}{4}.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi(I)}{\partial I} &= \frac{2,303A}{b_1^3 I^2} \left(1 + b_1 \sqrt{I} - 2 \ln(1 + b_1 \sqrt{I}) - \frac{1}{1 + b_1 \sqrt{I}} \right) \\ &\quad - \frac{2,303A}{2b_1^2 I \sqrt{I}} \left(1 - \frac{2}{1 + b_1 \sqrt{I}} + \frac{1}{(1 + b_1 \sqrt{I})^2} \right) + \frac{2}{b_2} + \frac{4b_3 I}{3} + \frac{9b_4 I^2}{4} . \end{aligned}$$

B.7.2 Dérivation de la force ionique

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_f} z_i^2 \frac{a_{55} n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

$$\begin{cases} \frac{\partial I}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=2}^{N_f} z_i^2 \frac{a_{55} n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\ \frac{\partial I}{\partial n_{i'}} = \frac{1}{2} z_{i'}^2 \frac{a_{55}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \forall i' \in [2, N_f] \end{cases} .$$

Annexe C

Calcul de la jacobienne du système dynamique

Nous allons maintenant calculer la matrice jacobienne du système dynamique (3.7) :

$$\left\{ \begin{array}{l} (n_l^{\text{aq}})^n - (n_l^{\text{aq}})^{n-1} + u \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \left(\frac{(n_l^{\text{aq}})^n}{\Phi^n} - \frac{(n_l^{\text{aq}})^{\text{inj}}}{\Phi^0} \right) - \Delta t^n R_l^n = 0 \\ \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \log a_k^n \right) + \nu_{j,j_{\text{redox}}} \log a_{j_{\text{redox}}}^n - \log a_j^n - \log K_j = 0, \quad \forall j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{\text{redox}}\} \\ (RS^{\text{aq}})^n - (RS^{\text{aq}})^{n-1} + u \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \left(\frac{(RS^{\text{aq}})^n}{\Phi^n} - \frac{(RS^{\text{aq}})^{\text{inj}}}{\Phi^0} \right) + \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} up_m \Delta t^n \vartheta_m^n + \sum_{s=1}^{N_{\text{ss0}}} up_s \Delta t^n \vartheta_s^n = 0 \\ \phi_m^n - \phi_m^{n-1} - \frac{\Delta t^n V_m}{V_{\text{tot}}} \vartheta_m^n = 0, \quad \forall m \in [1, N_{\text{min}}] \\ \phi_s^{n-1} \phi_s^n - \phi_s^{n-1} - \frac{\Delta t^n V_s^n \phi_s^{n-1}}{V_{\text{tot}}} \vartheta_s^n = 0, \quad \forall s \in [1, N_{\text{ss0}}] \end{array} \right.$$

avec $(n_l^{\text{aq}})^n = \sum_{i=1}^{N_f} \alpha_{l,i} n_i^n$, $(RS^{\text{aq}})^n = \sum_{i=1}^{N_f} \nu_{o,i} n_i^n$
 et $R_l^n = - \sum_{m=1}^{N_{\text{min}}} \beta_{l,m} \vartheta_m^n - \sum_{s=1}^{N_{\text{ss0}}} \eta_{l,s}^n \vartheta_s^n$, $\forall l \in [1, N_e]$

Nous appellerons respectivement :

- (3.7.l) pour $l \in [1, N_e]$, les N_e équations de conservation des éléments,
- (3.7.j) pour $j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{\text{redox}}\}$, les $N_d - 1$ lois d'action de masse des espèces secondaires,
- (3.7.j_{redox}) la loi de conservation de l'état rédox,
- (3.7.N_f + m) pour $m \in [1, N_{\text{min}}]$, les N_{min} lois cinétiques concernant les minéraux,
- (3.7.N_f + N_{min} + s) pour $s \in [1, N_{\text{ss0}}]$, les N_{ss0} lois cinétiques concernant les solutions solides.

C.1 Dérivation des équations de conservation des éléments

Pour $l \in [1, N_e]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(3.7.l)}{\partial \log n_{i'}^n} = \alpha_{l,i'} n_{i'}^n \ln 10 \left(1 + \frac{u}{\Phi^n} \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \log n_{i'}^n} + \sum_{s=1}^{N_{sso}} \eta_{l,s} \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial(3.7.l)}{\partial \log \phi_{m'}^n} = \left(\frac{u \cdot (n_l^{aq})^n}{(\Phi^n)^2} \frac{\Delta t^n}{\Delta x} + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_{m'}^n} + \sum_{s=1}^{N_{sso}} \eta_{l,s} \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \phi_{m'}^n} \right) \phi_{m'}^n \ln 10, \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial(3.7.l)}{\partial \log \phi_{s'}^n} = \left(\frac{u \cdot (n_l^{aq})^n}{(\Phi^n)^2} \frac{\Delta t^n}{\Delta x} + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_{s'}^n} + \sum_{s=1}^{N_{sso}} \eta_{l,s} \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \phi_{m'}^n} \right) \phi_{s'}^n \ln 10, \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right. .$$

C.2 Dérivation des lois d'action de masse des réactions de spéciation

Pour $\forall j \in [N_e + 1, N_f] \setminus \{j_{redox}\}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(3.7.j)}{\partial \log n_{i'}^n} = \left(\sum_{k=1}^{N_e} \nu_{j,k} \frac{\partial \log a_k^n}{\partial \log n_{i'}^n} \right) + \nu_{j,j_{redox}} \frac{\partial \log a_{j_{redox}}^n}{\partial \log n_{i'}^n} - \frac{\partial \log a_j^n}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial(3.7.j)}{\partial \log \phi_{m'}^n} = 0, \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial(3.7.j)}{\partial \log \phi_{s'}^n} = 0, \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right. .$$

C.3 Dérivation de la loi de conservation de l'état rédox

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(3.7.j_{redox})}{\partial \log n_{i'}^n} = \nu_{o,i'} n_{i'}^n \ln 10 \left(1 + \frac{u}{\Phi^n} \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} u p_m \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \log n_{i'}^n} + \sum_{s=1}^{N_{sso}} u p_s \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial(3.7.j_{redox})}{\partial \log \phi_{m'}^n} = \left(\frac{u \cdot (RS^{aq})^n}{(\Phi^n)^2} \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \sum_{m=1}^{N_{min}} u p_m \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_{m'}^n} + \sum_{s=1}^{N_{sso}} u p_s \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \phi_{m'}^n} \right) \phi_{m'}^n \ln 10, \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial(3.7.j_{redox})}{\partial \log \phi_{s'}^n} = \left(\frac{u \cdot (RS^{aq})^n}{(\Phi^n)^2} \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \sum_{m=1}^{N_{min}} u p_m \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_{s'}^n} + \sum_{s=1}^{N_{sso}} u p_s \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \phi_{m'}^n} \right) \phi_{s'}^n \ln 10, \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right. .$$

C.4 Dérivation des lois cinétiques de précipitation/dissolution des minéraux

Pour $\forall m \in [1, N_{min}]$:

C.5. DÉRIVATION DES LOIS CINÉTIQUES DE PRÉCIPITATION/DISSOLUTION DES SOLUTIONS SOLIDES

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(3.7.N_f + m)}{\partial \log n_{i'}^n} = -\Delta t^n \frac{V_m}{V_{\text{tot}}} \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial(3.7.N_f + m)}{\partial \log \phi_{m'}^n} = \left(\delta_{m,m'} - \Delta t^n \frac{V_m}{V_{\text{tot}}} \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_{m'}^n} \right) \phi_{m'}^n \ln 10, \quad \forall m' \in [1, N_{\text{min}}] \\ \frac{\partial(3.7.N_f + m)}{\partial \log \phi_{s'}^n} = -\Delta t^n \frac{V_m}{V_{\text{tot}}} \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_{s'}^n} \phi_{s'}^n \ln 10, \quad \forall s' \in [1, N_{\text{ss0}}] \end{array} \right. .$$

C.5 Dérivation des lois cinétiques de précipitation/dissolution des solutions solides

Pour $\forall s \in [1, N_{\text{ss0}}]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(3.7.N_f + N_{\text{min}} + s)}{\partial \log n_{i'}^n} = \frac{\partial V_s^n}{\partial \log n_{i'}^n} \left(-\phi_s^{n-1} - \Delta t^n \frac{V_s^{n-1}}{V_{\text{tot}}} \vartheta_s^n \right) - \Delta t^n \frac{V_s^n V_s^{n-1}}{V_{\text{tot}}} \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial(3.7.N_f + N_{\text{min}} + s)}{\partial \log \phi_{m'}^n} = -\Delta t^n \frac{V_s^n V_s^{n-1}}{V_{\text{tot}}} \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \phi_{m'}^n} \phi_{m'}^n \ln 10, \quad \forall m' \in [1, N_{\text{min}}] \\ \frac{\partial(3.7.N_f + N_{\text{min}} + s)}{\partial \log \phi_{s'}^n} = \left(\delta_{s,s'} V_s^{n-1} - \Delta t^n \frac{V_s^n V_s^{n-1}}{V_{\text{tot}}} \frac{\partial \vartheta_s^n}{\partial \phi_{s'}^n} \right) \phi_{s'}^n \ln 10, \quad \forall s' \in [1, N_{\text{ss0}}] \end{array} \right. .$$

C.6 Calculs supplémentaires

C.6.1 Dérivation des activités

Pour $i \in [2, N_f]$:

$$\frac{\partial \log a_i^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \frac{\partial \log \gamma_i^n}{\partial I^n} \frac{\partial I^n}{\partial n_{i'}^n} n_{i'}^n \ln 10 + \delta_{i,i'} - \delta_{\text{H}_2\text{O},i'}, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

Dérivation des coefficients d'activité

Pour $i \in [2, N_f]$:

si l'espèce est chargée :

$$\frac{\partial \log \gamma_i^n}{\partial I^n} = C - \frac{Az_i^2}{2\sqrt{I^n} \left(1 + a_i^0 B \sqrt{I^n} \right)^2},$$

si l'espèce est neutre :

$$\frac{\partial \log \gamma_i^n}{\partial I^n} = \begin{cases} c_2 - c_1 & \text{si } I^n \leq 1 \\ c_3 - c_2 & \text{si } 1 < I^n \leq 2 \\ c_4 - c_3 & \text{si } I^n > 2 \end{cases} .$$

Dérivation de l'activité de l'eau

$$\frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{\partial I^n} \frac{\partial I^n}{\partial n_{i'}^n} n_{i'}^n \ln 10, \quad \forall i' \in [1, N_f],$$

$$\frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{\partial I^n} = -\frac{0,03603}{\ln 10} \left(\phi^n(I^n) + I^n \frac{\partial \phi^n(I^n)}{\partial I^n} \right).$$

Dérivation du coefficient osmotique :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^n(I^n)}{\partial I^n} &= \frac{2,303A}{b_1^3(I^n)^2} \left(1 + b_1 \sqrt{I^n} - 2 \ln(1 + b_1 \sqrt{I^n}) - \frac{1}{1 + b_1 \sqrt{I^n}} \right) \\ &\quad - \frac{2,303A}{2b_1^2 I^n \sqrt{I^n}} \left(1 - \frac{2}{1 + b_1 \sqrt{I^n}} + \frac{1}{(1 + b_1 \sqrt{I^n})^2} \right) + \frac{2}{b_2} + \frac{4b_3 I^n}{3} + \frac{9b_4 (I^n)^2}{4} . \end{aligned}$$

C.6.2 Dérivation de la force ionique

$$\begin{cases} \frac{\partial I^n}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}^n} = -\frac{1}{2} \sum_{i=2}^{N_f} z_i^2 \frac{a_{55} n_i^n}{(n_{\text{H}_2\text{O}}^n)^2} \\ \frac{\partial I^n}{\partial n_{i'}^n} = \frac{1}{2} z_{i'}^2 \frac{a_{55}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^n}, \quad \forall i' \in [2, N_f] \end{cases} .$$

C.6.3 Dérivation des vitesses de précipitation/dissolution des minéraux

Pour $m \in [1, N_{min}]$:

$$v_{pm}^n = k_{pm} s_{m,n}^r \left[\left(\frac{Q_m^n}{K_m} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m},$$

C.6. CALCULS SUPPLÉMENTAIRES

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \vartheta_{pm}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = k_{pm} s_m^{r,n} \frac{\alpha_m \beta_m}{K_m} \left(\frac{Q_m^n}{K_m} \right)^{\alpha_m - 1} \frac{\partial Q_m^n}{\partial \log n_{i'}^n} \left[\left(\frac{Q_m^n}{K_m} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m - 1}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial \vartheta_{pm}^n}{\partial \phi_{m'}^n} = k_{pm} \frac{\partial s_m^{r,n}}{\partial \phi_{m'}^n} \left[\left(\frac{Q_m^n}{K_m} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m}, \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial \vartheta_{pm}^n}{\partial \phi_{s'}^n} = k_{pm} \frac{\partial s_m^{r,n}}{\partial \phi_{s'}^n} \left[\left(\frac{Q_m^n}{K_m} \right)^{\alpha_m} - 1 \right]^{\beta_m}, \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right.$$

$$\vartheta_{dm}^n = -\kappa_{dm}^{I,n} f_m^n(pH) s_{m,n}^r \left(1 - \frac{Q_m^n}{K_m} \right),$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \vartheta_{dm}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = -\frac{\partial \kappa_{dm}^{I,n}}{\partial \log n_{i'}^n} f_m^n(pH) s_m^{r,n} \left(1 - \frac{Q_m^n}{K_m} \right) - \kappa_{dm}^{I,n} \frac{\partial f_m^n(pH)}{\partial \log n_{i'}^n} s_m^{r,n} \left(1 - \frac{Q_m^n}{K_m} \right) \\ \quad + \kappa_{dm}^{I,n} f_m^n(pH) s_m^{r,n} \frac{1}{K_m} \frac{\partial Q_m^n}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial \vartheta_{dm}^n}{\partial \phi_{m'}^n} = -\kappa_{dm}^{I,n} f_m^n(pH) \frac{\partial s_m^{r,n}}{\partial \phi_{m'}^n} \left(1 - \frac{Q_m^n}{K_m} \right), \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial \vartheta_{dm}^n}{\partial \phi_{s'}^n} = -\kappa_{dm}^{I,n} f_m^n(pH) \frac{\partial s_m^{r,n}}{\partial \phi_{s'}^n} \left(1 - \frac{Q_m^n}{K_m} \right), \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right.$$

Dérivation des produits d'activité ionique des minéraux, pour $m \in [1, N_{min}]$:

$$Q_m^n = \left(\prod_{k=1}^{N_e} (a_k^n)^{v_{m,k}} \right) (a_{j_{redox}}^n)^{v_{m,j_{redox}}},$$

$$\frac{\partial Q_m^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \left(\sum_{k=1}^{N_e} v_{m,k} \frac{\partial \log a_k^n}{\partial \log n_{i'}^n} + v_{m,j_{redox}} \frac{\partial \log a_{j_{redox}}^n}{\partial \log n_{i'}^n} \right) Q_m^n \ln 10, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

Dérivation des surfaces réactives des minéraux et des solutions solides, pour $m \in [1, N_{min}] \cup [1, N_{sso}]$:

$$\underline{1^{er} \text{ cas}} : s_m^{r,n} = \frac{c_m^r \mathfrak{A}_m^n V_{tot}}{r_m}$$

$$\frac{\partial s_m^{r,n}}{\partial \phi_{m'}^n} = \delta_{m,m'} \frac{c_m^r \mathfrak{A}_m^n V_{tot}}{r_m}, \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \cup [1, N_{sso}]$$

ANNEXE C. CALCUL DE LA JACOBIENNE DU SYSTÈME DYNAMIQUE

$$\underline{\text{2ème cas}} : s_m^{r,n} = c_m^r 4\pi \left(\frac{3\phi_m^n V_{\text{tot}}}{4\pi d_m} \right)^{2/3} d_m$$

$$\frac{\partial s_m^{r,n}}{\partial \phi_{m'}^n} = c_m^r 4\pi \left(\frac{3\phi_m^n V_{\text{tot}}}{4\pi d_m} \right)^{2/3} \left(\frac{2}{3} \frac{\delta_{m,m'}}{\phi_m^n} \right) d_m, \quad \forall m' \in [1, N_{\text{min}}] \cup [1, N_{\text{sso}}]$$

Dérivation des constantes de dissolution intrinsèque des minéraux et des solutions solides, pour $m \in [1, N_{\text{min}}] \cup [1, N_{\text{sso}}]$:

$$\kappa_{dm}^{I,n} = \begin{cases} k_{dm}^A & \text{pour pH} < \text{pH}_m^A \\ k_{dm}^N & \text{pour pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[\\ k_{dm}^B \left(\frac{K_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^n} \right)^{n_m^{\text{OH}^-}} & \text{pour pH} \geq \text{pH}_m^B \end{cases},$$

$$\forall i' \in [1, N_f],$$

$$\frac{\partial \kappa_{dm}^{I,n}}{\partial \log n_{i'}^n} = \begin{cases} 0 & \text{pour pH} < \text{pH}_m^A \\ 0 & \text{pour pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[\\ -k_{dm'}^B n_m^{\text{OH}^-} \left(\frac{K_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^n} \right)^{n_m^{\text{OH}^-}} \left(\frac{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{\partial I^n} \frac{\partial I^n}{\partial n_{i'}^n} n_{i'}^n (\ln 10)^2 \right) & \text{pour pH} \geq \text{pH}_m^B \end{cases}.$$

Les termes dépendant de l'activité de l'hydrogène pour les minéraux et les solutions solides, pour $m \in [1, N_{\text{min}}] \cup [1, N_{\text{sso}}]$:

$$f_m^n(\text{pH}) = \begin{cases} (a_{\text{H}^+}^n)^{n_m^{\text{H}^+}} & \text{pour pH} < \text{pH}_m^A \\ 1 & \text{pour pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[\\ (a_{\text{OH}^-}^n)^{n_m^{\text{OH}^-}} & \text{pour pH} \geq \text{pH}_m^B \end{cases}.$$

$$\forall i' \in [1, N_f],$$

$$\frac{\partial f_m^n(\text{pH})}{\partial \log n_{i'}^n} = \begin{cases} n_m^{\text{H}^+} \left(\gamma_{\text{H}^+}^n \frac{a_{55} n_{\text{H}^+}^n}{n_{\text{H}_2\text{O}}^n} \right)^{n_m^{\text{H}^+}} & \text{pour pH} < \text{pH}_m^A, \\ \times \left(\frac{\partial \log \gamma_{\text{H}^+}^n}{\partial I^n} \frac{\partial I^n}{\partial n_{i'}^n} n_{i'}^n \ln 10 + \delta_{i',\text{H}^+} - \delta_{i',\text{H}_2\text{O}} \right) \ln 10 & \\ 0 & \text{pour pH} \in [\text{pH}_m^A, \text{pH}_m^B[\\ n_m^{\text{OH}^-} \left(\gamma_{\text{OH}^-}^n \frac{a_{55} n_{\text{OH}^-}^n}{n_{\text{H}_2\text{O}}^n} \right)^{n_m^{\text{OH}^-}} & \text{pour pH} \geq \text{pH}_m^B, \\ \times \left(\frac{\partial \log \gamma_{\text{OH}^-}^n}{\partial I^n} \frac{\partial I^n}{\partial n_{i'}^n} n_{i'}^n \ln 10 + \delta_{i',\text{OH}^-} - \delta_{i',\text{H}_2\text{O}} \right) \ln 10 & \end{cases}.$$

C.6. CALCULS SUPPLÉMENTAIRES

C.6.4 Dérivation des vitesses de précipitation/dissolution des solutions solides

Pour $s \in [1, N_{sso}]$:

$$\vartheta_{ps}^n = k_{ps}^n s_s^{r,n} ((\Omega_{T_s}^n)^{\alpha_s} - 1)^{\beta_s},$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \vartheta_{ps}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \frac{\partial k_{ps}^n}{\partial \log n_{i'}^n} s_s^{r,n} ((\Omega_{T_s}^n)^{\alpha_s} - 1)^{\beta_s} + k_{ps}^n s_s^{r,n} \alpha_s \beta_s (\Omega_{T_s}^n)^{\alpha_s - 1} \frac{\partial \Omega_{T_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n} ((\Omega_{T_s}^n)^{\alpha_s} - 1)^{\beta_s - 1}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial \vartheta_{ps}^n}{\partial \phi_{m'}^n} = k_{ps}^n \frac{\partial s_s^{r,n}}{\partial \phi_{m'}^n} ((\Omega_{T_s}^n)^{\alpha_s} - 1)^{\beta_s}, \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial \vartheta_{ps}^n}{\partial \phi_{s'}^n} = k_{ps}^n \frac{\partial s_s^{r,n}}{\partial \phi_{s'}^n} ((\Omega_{T_s}^n)^{\alpha_s} - 1)^{\beta_s}, \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right.$$

$$\vartheta_{ds}^n = -\kappa_{ds}^{I,n} f_s^n(pH) s_s^{r,n} \left(1 - \Omega_{S_s(\bar{x}_l)}^n\right),$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \vartheta_{ds}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = -\frac{\partial \kappa_{ds}^{I,n}}{\partial \log n_{i'}^n} f_s^n(pH) s_s^{r,n} \left(1 - \Omega_{S_s(\bar{x}_l)}^n\right) - \kappa_{ds}^{I,n} \frac{\partial f_s^n(pH)}{\partial \log n_{i'}^n} s_s^{r,n} \left(1 - \Omega_{S_s(\bar{x}_l)}^n\right) \\ \quad + \kappa_{ds}^{I,n} f_s^n(pH) s_s^{r,n} \frac{\partial \Omega_{S_s(\bar{x}_l)}^n}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial \vartheta_{ds}^n}{\partial \phi_{m'}^n} = -\kappa_{ds}^{I,n} f_s^n(pH) \frac{\partial s_s^{r,n}}{\partial \phi_{m'}^n} \left(1 - \Omega_{S_s(\bar{x}_l)}^n\right), \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial \vartheta_{ds}^n}{\partial \phi_{s'}^n} = -\kappa_{ds}^{I,n} f_s^n(pH) \frac{\partial s_s^{r,n}}{\partial \phi_{s'}^n} \left(1 - \Omega_{S_s(\bar{x}_l)}^n\right), \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right.$$

Dérivation des degrés de saturation totale des solutions solides, pour $s \in [1, N_{sso}]$:

$$\Omega_{T_s}^n = \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \Omega_{\iota_s}^n = \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \frac{Q_{\iota_s}^n}{K_{\iota_s}},$$

$$\frac{\partial \Omega_{T_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \frac{\partial}{\partial \log n_{i'}^n} \left(\sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \Omega_{\iota_s}^n \right) = \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \frac{1}{K_{\iota_s}} \frac{\partial Q_{\iota_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n}.$$

Dérivation des produits d'activité ionique des pôles de solution solide, pour $\iota_s \in [1, N_{ps}]$:

ANNEXE C. CALCUL DE LA JACOBIENNE DU SYSTÈME DYNAMIQUE

$$Q_{\iota_s}^n = \left(\prod_{k=1}^{N_e} (a_k^n)^{\omega_{\iota_s,k}} \right) (a_{j_{redox}}^n)^{\omega_{\iota_s,j_{redox}}},$$

$$\frac{\partial Q_{\iota_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \left(\sum_{k=1}^{N_e} \omega_{\iota_s,k} \frac{\partial \log a_k^n}{\partial \log n_{i'}^n} + \omega_{\iota_s,j_{redox}} \frac{\partial \log a_{j_{redox}}^n}{\partial \log n_{i'}^n} \right) Q_{\iota_s}^n \ln 10, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

Dérivation des constantes cinétiques de précipitation des solutions solides, pour $s \in [1, N_{sso}]$:

$$k_{ps}^n = \prod_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \left(\widetilde{X}_{\iota_s}^n k_{p\iota_s} \right)^{\widetilde{X}_{\iota_s}^n} \Leftrightarrow \ln k_{ps}^n = \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \widetilde{X}_{\iota_s}^n \ln \left(\widetilde{X}_{\iota_s}^n k_{p\iota_s} \right) \quad \text{si } \widetilde{X}_{\iota_s}^n > 0, \text{ i.e. si } Q_{\iota_s}^n > 0,$$

$$\frac{\partial k_{ps}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = k_{ps}^n \frac{\partial \ln k_{ps}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = k_{ps}^n \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \left(\ln \left(\widetilde{X}_{\iota_s}^n k_{p\iota_s} \right) + 1 \right) \frac{\partial \widetilde{X}_{\iota_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n}.$$

Dérivation des degrés de saturation stœchiométrique des solutions solides idéales, pour $s \in [1, N_{sso}]$:

$$\Omega_{S_s(X_{\iota_s})}^n = \prod_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \left(\frac{\Omega_{\iota_s}^n}{X_{\iota_s}^n} \right)^{X_{\iota_s}^n} = \prod_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \left(\frac{Q_{\iota_s}^n}{K_{\iota_s} X_{\iota_s}^n} \right)^{X_{\iota_s}^n},$$

$$\frac{\partial \Omega_{S_s(X_{\iota_s})}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \frac{1}{K_s} \frac{\partial Q_s^n}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

Dérivation des produits d'activité ionique des solutions solides, pour $s \in [1, N_{sso}]$:

$$Q_s^n = \left(\prod_{k=1}^{N_e} (a_k^n)^{\mu_{s,k}} \right) (a_{j_{redox}}^n)^{\mu_{s,j_{redox}}},$$

$$\frac{\partial Q_s^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \left(\sum_{k=1}^{N_e} \mu_{s,k} \frac{\partial \log a_k^n}{\partial \log n_{i'}^n} + \mu_{s,j_{redox}} \frac{\partial \log a_{j_{redox}}^n}{\partial \log n_{i'}^n} \right) Q_s^n \ln 10, \quad \forall i' \in [1, N_f].$$

C.7. MODIFICATIONS DE LA JACOBIENNE POUR LA GERMINATION

C.6.5 Dérivation des volumes molaires des solutions solides par rapport aux logarithmes décimaux des nombres de moles des espèces aqueuses

Le volume molaire de la solution solide dépend des nombres de moles des espèces aqueuses, *via* les fractions molaires des pôles de la phase solide la moins soluble, lorsque le minéral, qui n'existe pas initialement dans le système, précipite pour la première fois (en $t = t^p$) :

$$\mathbf{v}_s^p = \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \widetilde{X}_{\iota_s}^p \mathbf{v}_{\iota_s}, \quad \forall s \in [1, N_{sso}].$$

La dérivée du volume molaire \mathbf{v}_s^n de la solution solide s'exprime donc en fonction de celles des fractions molaires des pôles lorsqu'elle précipite pour la première fois ($n = p$) :

$$\frac{\partial \mathbf{v}_s^n}{\partial \log n_{i'}^n} \delta_{n,p} = \sum_{\iota_s=1}^{N_{ps}} \mathbf{v}_{\iota_s} \frac{\partial \widetilde{X}_{\iota_s}^p}{\partial \log n_{i'}^p}, \quad \forall (i', s) \in [1, N_f] \times [1, N_{sso}].$$

Dérivation des fractions molaires des pôles de solution solide :

Dans le cas idéal,

$$\widetilde{X}_{\iota_s}^n = \frac{\Omega_{\iota_s}^n}{\Omega_{T_s}^n} = \frac{\Omega_{\iota_s}^n}{\sum_{\iota'_s}^{N_{ps}} \Omega_{\iota'_s}^n},$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{\partial \widetilde{X}_{\iota_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n} &= \frac{1}{\Omega_{T_s}^n} \frac{\partial \Omega_{\iota_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n} - \frac{\Omega_{\iota_s}^n}{(\Omega_{T_s}^n)^2} \left(\sum_{\iota'_s=1}^{N_{ps}} \frac{\partial \Omega_{\iota'_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n} \right) \\ &= \frac{1}{K_{\iota_s} \Omega_{T_s}^n} \frac{\partial Q_{\iota_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n} - \frac{\Omega_{\iota_s}^n}{(\Omega_{T_s}^n)^2} \left(\sum_{\iota'_s=1}^{N_{ps}} \frac{1}{K_{\iota'_s}} \frac{\partial Q_{\iota'_s}^n}{\partial \log n_{i'}^n} \right), \quad \forall (i', \iota_s) \in [1, N_f] \times [1, N_{ps}] \end{aligned}$$

C.7 Modifications de la jacobienne pour la germination

C.7.1 Dérivation des équations de conservation des éléments

Pour $l \in [1, N_e]$:

$$\begin{aligned} (n_l^{\text{aq}})^n - (n_l^{\text{aq}})^{n-1} + u \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \left(\frac{(n_l^{\text{aq}})^n}{\Phi^n} - \frac{(n_l^{\text{aq}})^{\text{inj}}}{\Phi^0} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \cdot (1 - \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m}) \Delta t^n \vartheta_m^n \\ + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \Delta t^n \frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^{*,n} v_{0,\mathcal{G}_m}}{\mathbf{v}_m} J_{\mathcal{G}_m}^n = 0, \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(3.7.l - bis)}{\partial \log n_{i'}^n} = \alpha_{l,i'} n_{i'}^n \ln 10 \left(1 + \frac{u}{\Phi^n} \frac{\Delta t^n}{\Delta x} \right) + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \cdot (1 - \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m}) \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \log n_{i'}^n} \\ \quad + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \Delta t^n \frac{v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_m} \left(\frac{\partial \mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{\partial \log n_{i'}^n} J_{\mathcal{G}_m}^n + \mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^{*,n} \frac{\partial J_{\mathcal{G}_m}^n}{\partial \log n_{i'}^n} \right), \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial(3.7.l - bis)}{\partial \log \phi_{m'}^n} = \left(\frac{u \cdot (n_l^{aq})^n \Delta t^n}{(\Phi^n)^2 \Delta x} + \sum_{m=1}^{N_{min}} \beta_{l,m} \cdot (1 - \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m}) \Delta t^n \frac{\partial \vartheta_m^n}{\partial \phi_{m'}^n} \right) \phi_{m'}^n \ln 10, \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial(3.7.l - bis)}{\partial \log \phi_{s'}^n} = 0, \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right.$$

Remarque : Les solutions solides ne sont pas présentes dans cette écriture des bilans élémentaires, mais la prise en compte du phénomène de germination n'influe pas sur ces dernières. Les dérivées calculées auparavant restent donc inchangées.

C.7.2 Dérivation des lois cinétiques de germination des minéraux

$$\phi_{\mathcal{G}_m}^n - \phi_{\mathcal{G}_m}^{n-1} - \Delta t^n \left(\frac{\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^{*,n} v_{0,\mathcal{G}_m}}{V_{tot}} \cdot \mathbb{1}_{\mathcal{G}_m} \right) J_{\mathcal{G}_m}^n = 0,$$

C.7.3 Dérivation des vitesses de germination des minéraux

$$J_{\mathcal{G}_m}^n = J_{\mathcal{G}_m}^0 \exp \left(- \frac{\Delta G_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{k_b T} \right),$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial J_{\mathcal{G}_m}^n}{\partial \log n_{i'}^n} = \frac{-J_{\mathcal{G}_m}^n}{k_b T} \frac{\partial \Delta G_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{\partial \log n_{i'}^n}, \quad \forall i' \in [1, N_f] \\ \frac{\partial J_{\mathcal{G}_m}^n}{\partial \phi_{m'}^n} = 0, \quad \forall m' \in [1, N_{min}] \\ \frac{\partial J_{\mathcal{G}_m}^n}{\partial \phi_{s'}^n} = 0, \quad \forall s' \in [1, N_{sso}] \end{array} \right.$$

C.7.4 Dérivation des tailles des germes

$$\mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^{*,n} = \frac{32\pi v_{0,\mathcal{G}_m}^2 (\sigma_{\mathcal{G}_m}^{\text{eff}})^3}{3 \left(k_b T \ln \frac{Q_m^n}{K_m} \right)^3},$$

$$\frac{\partial \mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{\partial \log n_{i'}^n} = \frac{\partial \mathbf{n}_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{\partial Q_m^n} \frac{\partial Q_m^n}{\partial \log n_{i'}^n},$$

C.7. MODIFICATIONS DE LA JACOBIEENNE POUR LA GERMINATION

$$\frac{\partial n_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{\partial Q_m^n} = -\frac{3n_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{Q_m^n \ln \frac{Q_m^n}{K_m}}.$$

C.7.5 Dérivation de la barrière énergétique de germination

$$\Delta G_{\mathcal{G}_m}^{*,n} = \frac{16\pi v_{0,\mathcal{G}_m}^2 (\sigma_{\mathcal{G}_m}^{\text{eff}})^3}{3 \left(k_b T \ln \frac{Q_m^n}{K_m} \right)^2},$$

$$\frac{\partial \Delta G_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{\partial \log n_i^n} = \frac{\partial \Delta G_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{\partial Q_m^n} \frac{\partial Q_m^n}{\partial \log n_i^n},$$

$$\frac{\partial \Delta G_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{\partial Q_m^n} = -\frac{2\Delta G_{\mathcal{G}_m}^{*,n}}{Q_m^n \ln \frac{Q_m^n}{K_m}}.$$

Annexe D

Calcul du terme pré-exponentiel pour la loi cinétique de nucléation hétérogène

$$J = f(\mathbf{n}^*)C(\mathbf{n}^*)$$

$f(\mathbf{n}^*)$ est la fréquence d'attachement d'un monomère sur le germe critique (s^{-1}),
 $C(\mathbf{n}^*)$ la concentration surfacique en germes critiques (germes. m^{-3} ou germes. m^{-2}).

D.1 Concentration en germes critiques

La concentration en germes critiques à l'équilibre est obtenue via un modèle de solution idéale dans laquelle tous les polymères coexistent, soit une distribution d'équilibre simple :

$$C(\mathbf{n}^*) = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right)$$

C_0 représente la densité moyenne de monomères par unité de surface de substrat (m^{-2}).

C_0 peut, dans le cas de la nucléation hétérogène, être évalué moyennant une hypothèse d'équilibre entre la couche d'adsorption et la solution (Nielsen [1984, 1986]) :

$$C_0 = K_{\text{ad}} C_a N_a \frac{2\pi r^*}{x_0}$$

$K_{\text{ad}} C_a N_a$ est la densité surfacique moyenne de monomères dans la couche d'adsorption du substrat (m^{-2}),

K_{ad} , la constante d'adsorption à l'équilibre pour des ions aqueux sur des surfaces minérales ≈ 10 à 1000 (sans dimension), soit la valeur de la constante d'adsorption des électrolytes sur leur cristal correspondant (Nielsen [1984, 1986]),

D.2. FRÉQUENCE D'ATTACHEMENT DES MONOMÈRES

$C \approx C_{\text{sat}} \left(\frac{Q}{K} \right)^{1/\eta}$, la concentration moyenne du minéral en solution (mol.m^{-3}),

C_{sat} , la solubilité du minéral (le nombre de moles de minéral qui se dissolvent dans de l'eau pure à saturation) (mol.m^{-3}),

η , le nombre d'ions nécessaires pour former une molécule de minéral,

a , le diamètre ionique moyen (fixé à $3 \cdot 10^{-10}$ m par Steefel & Van Cappellen [1990]),

N_a , le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

$\frac{2\pi r^*}{x_0}$, le nombre de sites de nucléation le long de la surface du germe critique,

x_0 , la distance moyenne entre deux sites (m).

La distance moyenne entre de ces sites a été définie par Nielsen [1984] :

$$x_0 = \frac{a \exp\left(\frac{a^2 \sigma_{\text{eff}}}{k_b T}\right)}{\left(\frac{Q}{K}\right)^{1/2\eta}}.$$

D.2 Fréquence d'attachement des monomères

Nous avons déjà remarqué que la cinétique de nucléation est gouvernée par la fréquence à laquelle un monomère va venir se fixer sur le germe critique (Nielsen [1984]). A température constante, nous pouvons ajouter que cette fréquence est indépendante du temps, la nucléation s'effectue alors en *régime stationnaire* :

$$f = 2\nu_{in}P_{\text{ad}}$$

ν_{in} est la fréquence de saut pour un ion adsorbé dans un site (s^{-1}),

P_{ad} , la probabilité pour qu'un site d'adsorption soit déjà occupé par un ion,

le 2 correspond aux deux sites d'adsorption adjacents d'un site de nucléation (si l'on opte pour une structure cubique simple pour les monomères).

La probabilité de voir un site occupé, dans le cas d'adsorption simple mono-couche, peut s'écrire en faisant l'hypothèse que le nombre total de sites d'adsorption par unité de surface est approché par $1/a^2$ (Steefel & Van Cappellen [1990]) :

$$P_{\text{ad}} = a^2 K_{\text{ad}} C_a N_a$$

La fréquence de saut, quant à elle, est reliée à la fréquence fondamentale $\nu_0 = k_b T/h$ (h , la constante de Planck) :

ANNEXE D. CALCUL DU TERME PRÉ-EXPONENTIEL POUR LA LOI CINÉTIQUE DE NUCLÉATION HÉTÉROGÈNE

$$\nu_{in} = \nu_0 \exp\left(-\frac{G_a}{k_b T}\right)$$

G_a est l'énergie libre d'activation de Gibbs pour l'intégration d'un ion dans un site de nucléation (sa valeur varie entre 30 et 120 kJ.mol⁻¹ (Nielsen [1982], Nielsen & Christoffersen [1982]) fréquence de saut pour un ion adsorbé dans un site (s⁻¹),

P_{ad} , la probabilité pour qu'un site d'adsorption soit déjà occupé par un ion,

le 2 correspond aux deux sites d'adsorption adjacents d'un site de nucléation (si l'on opte pour une structure cubique simple pour les monomères).

D.3 Cinétique de nucléation

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right)$$

avec,

$$J_0 = 4\pi A_s \nu_0 (K_{ad} C_{sat} a^2 N_a)^2 \left(\frac{Q}{K}\right)^{5/2\eta} \left(\frac{2\nu_0 \sigma_{eff}}{k_b T \ln \frac{Q}{K}}\right) \exp\left(-\frac{a^2 \sigma_{eff}}{k_b T}\right) \exp\left(-\frac{G_a}{k_b T}\right)$$

A_s est la surface du substrat sur lequel s'opère la nucléation hétérogène ramenée au volume du système (m².m⁻³).

Annexe E

Résultats des différentes simulations de germination de dolomite

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

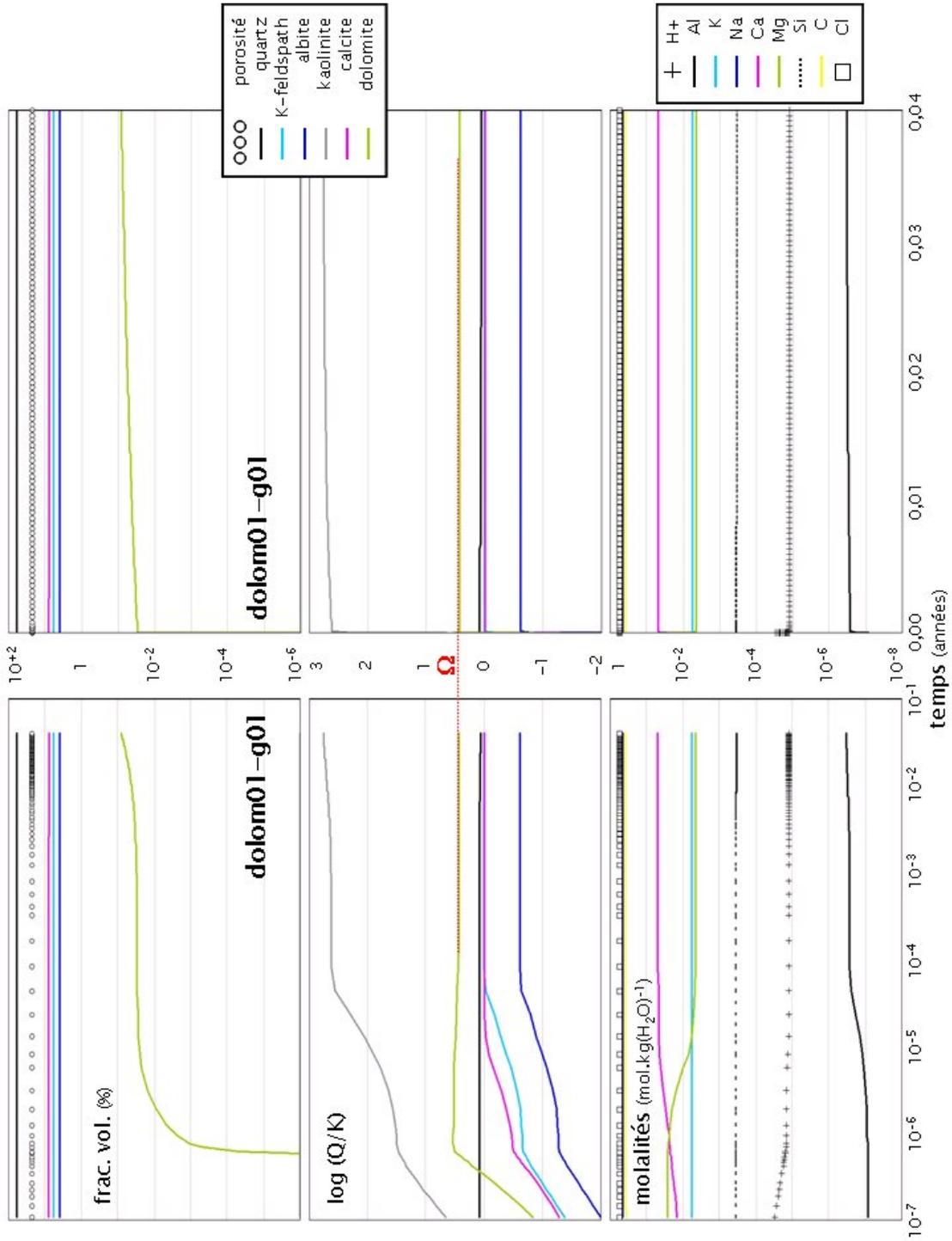


FIG. E.1: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g01** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0, 4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

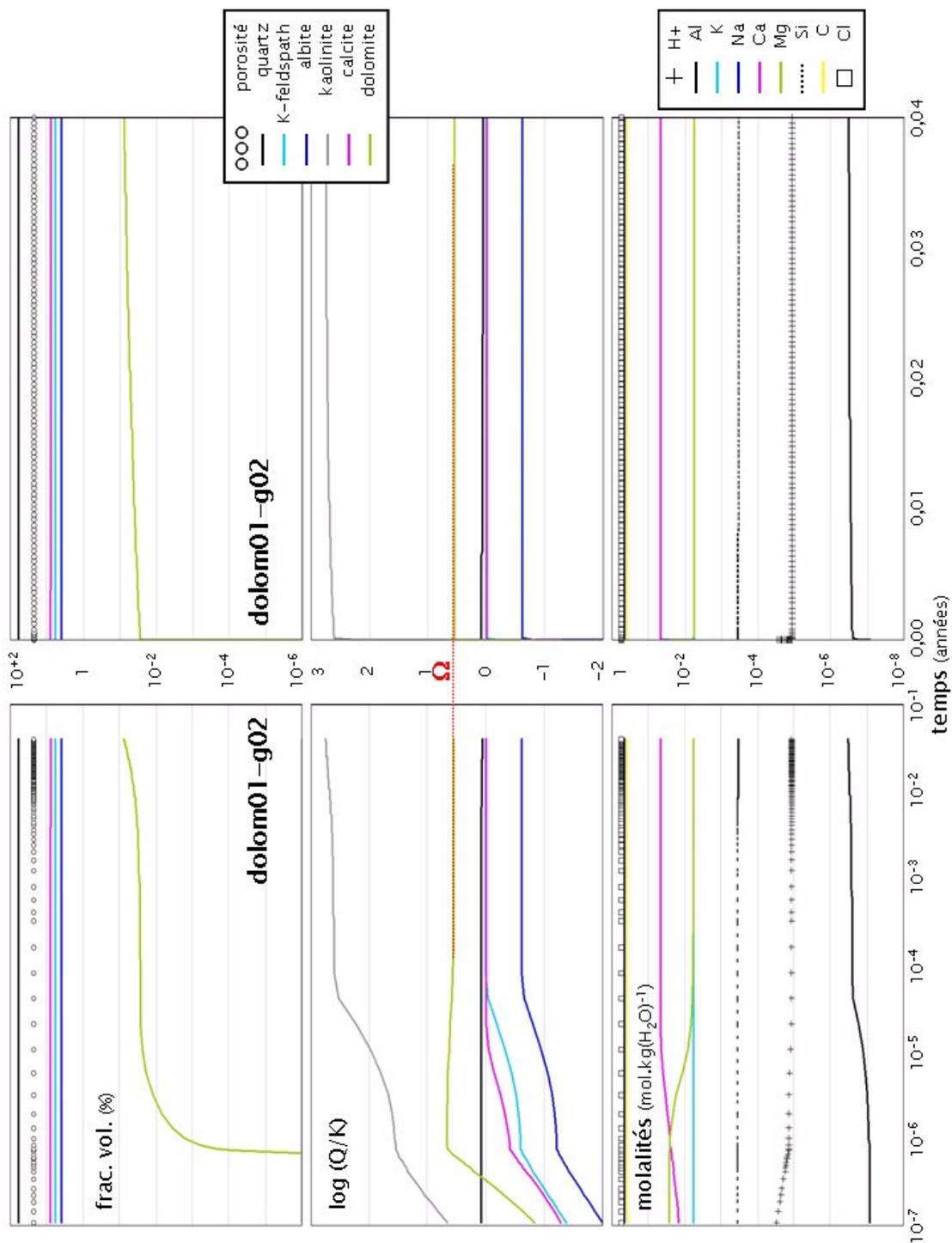


FIG. E.2: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g02** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 70 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0, 4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

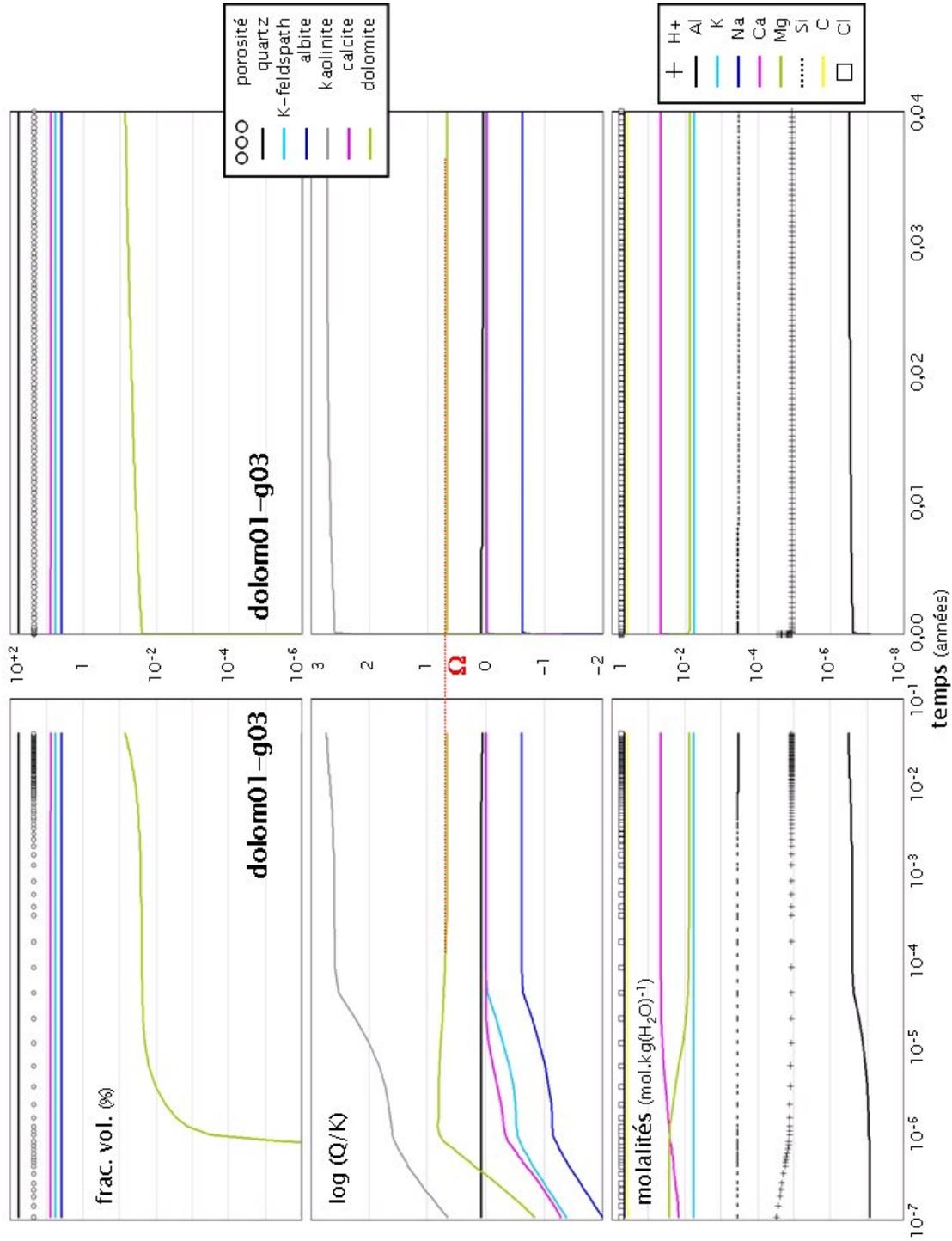


FIG. E.3: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g03** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 80 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

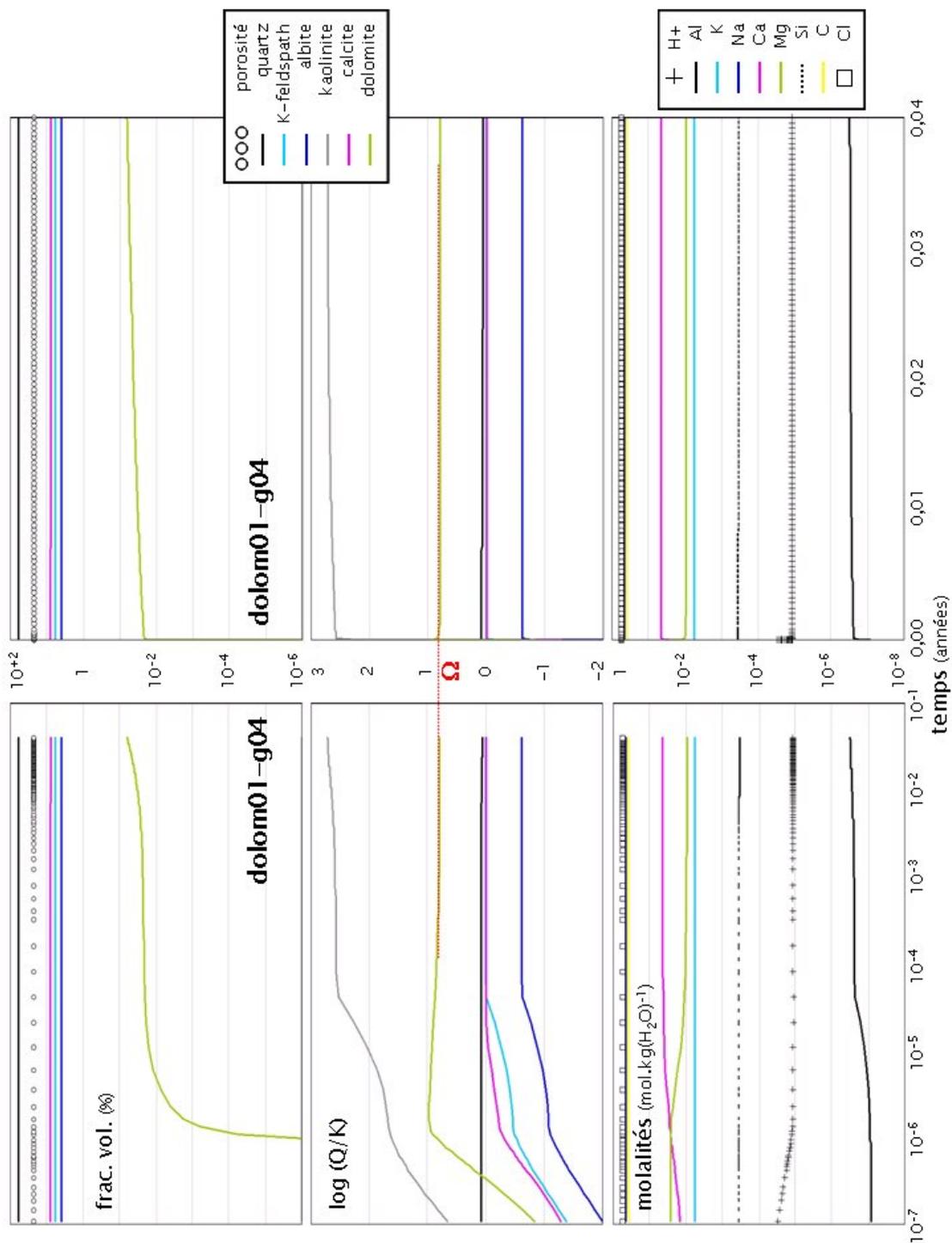


FIG. E.4: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g04** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 90 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0, 4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

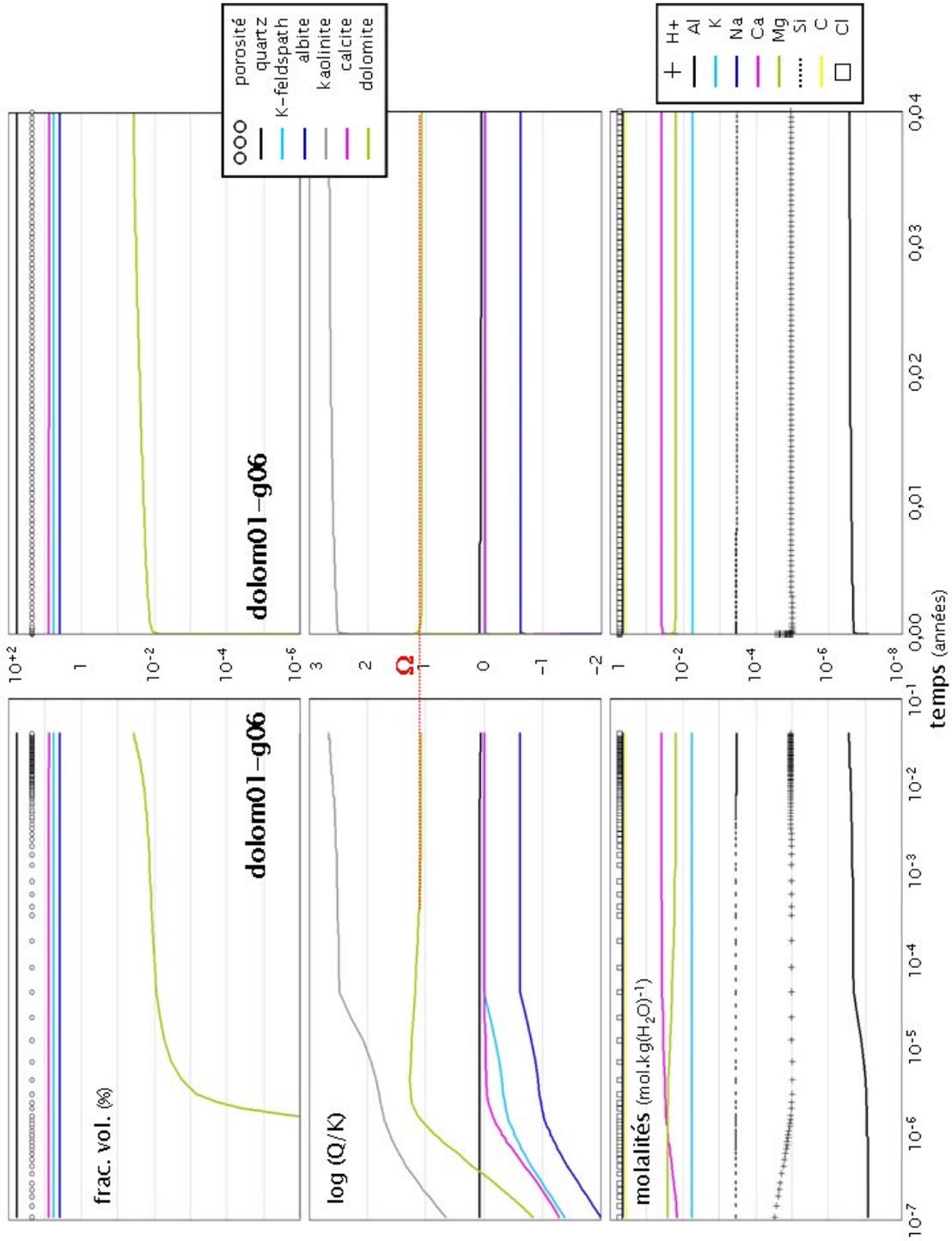


FIG. E.5: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g06** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 110 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{82} \text{ m}^{-2} \cdot \text{au}^{-1}$.

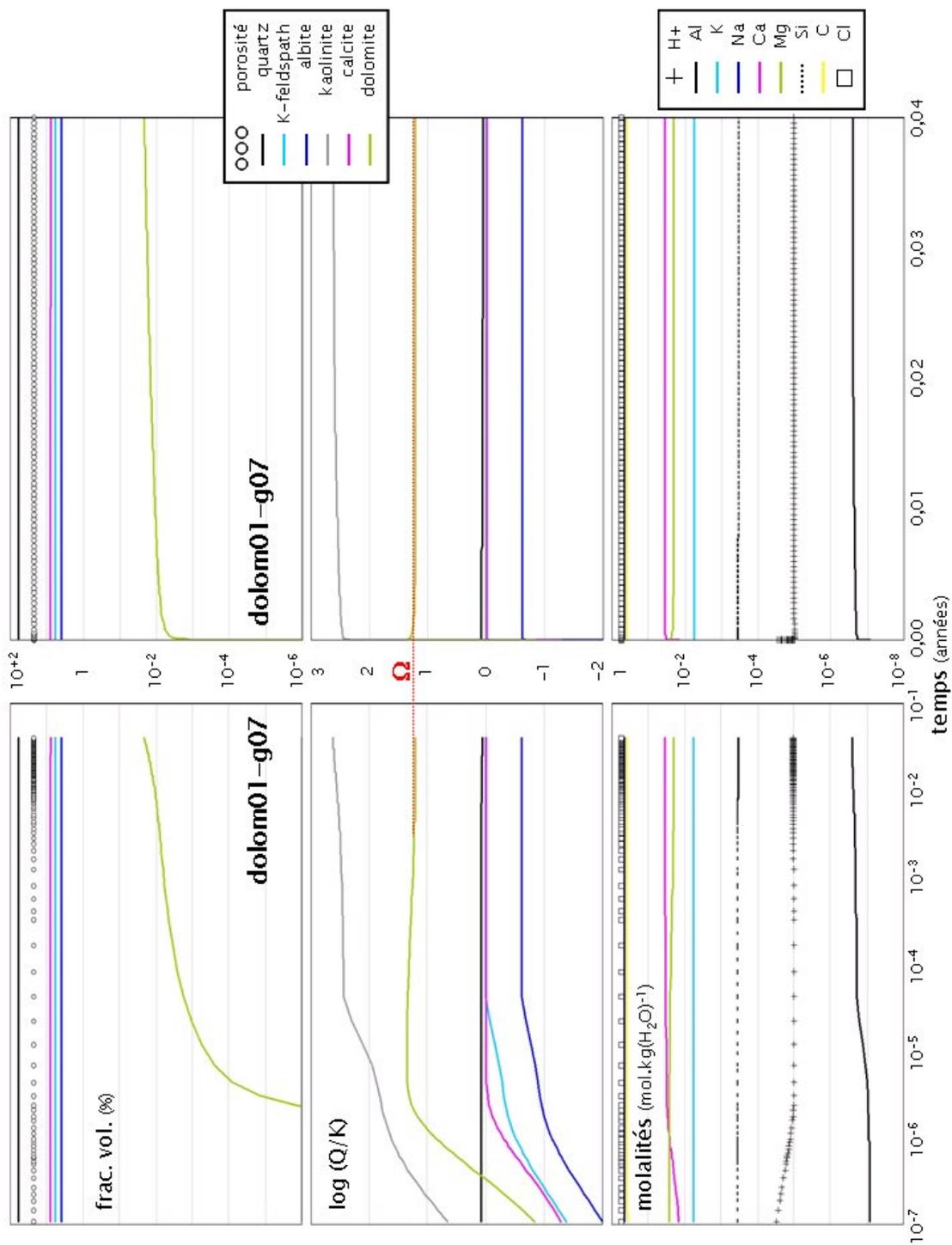


FIG. E.6: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g07** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 120 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{82} \text{ m}^{-2} \cdot \text{au}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

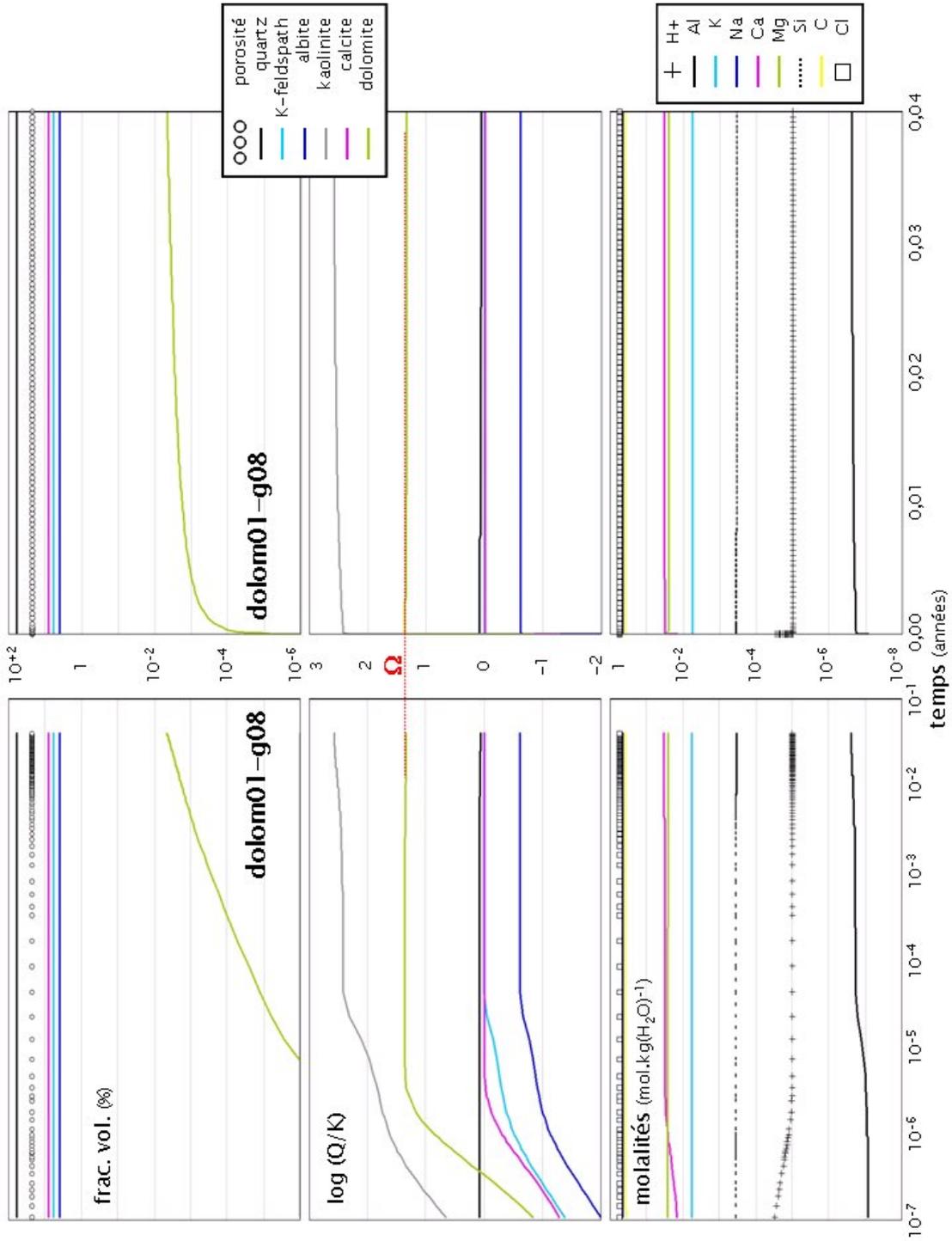


FIG. E. 7: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g08** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 130 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{82} \text{ m}^{-2} \cdot \text{au}^{-1}$.

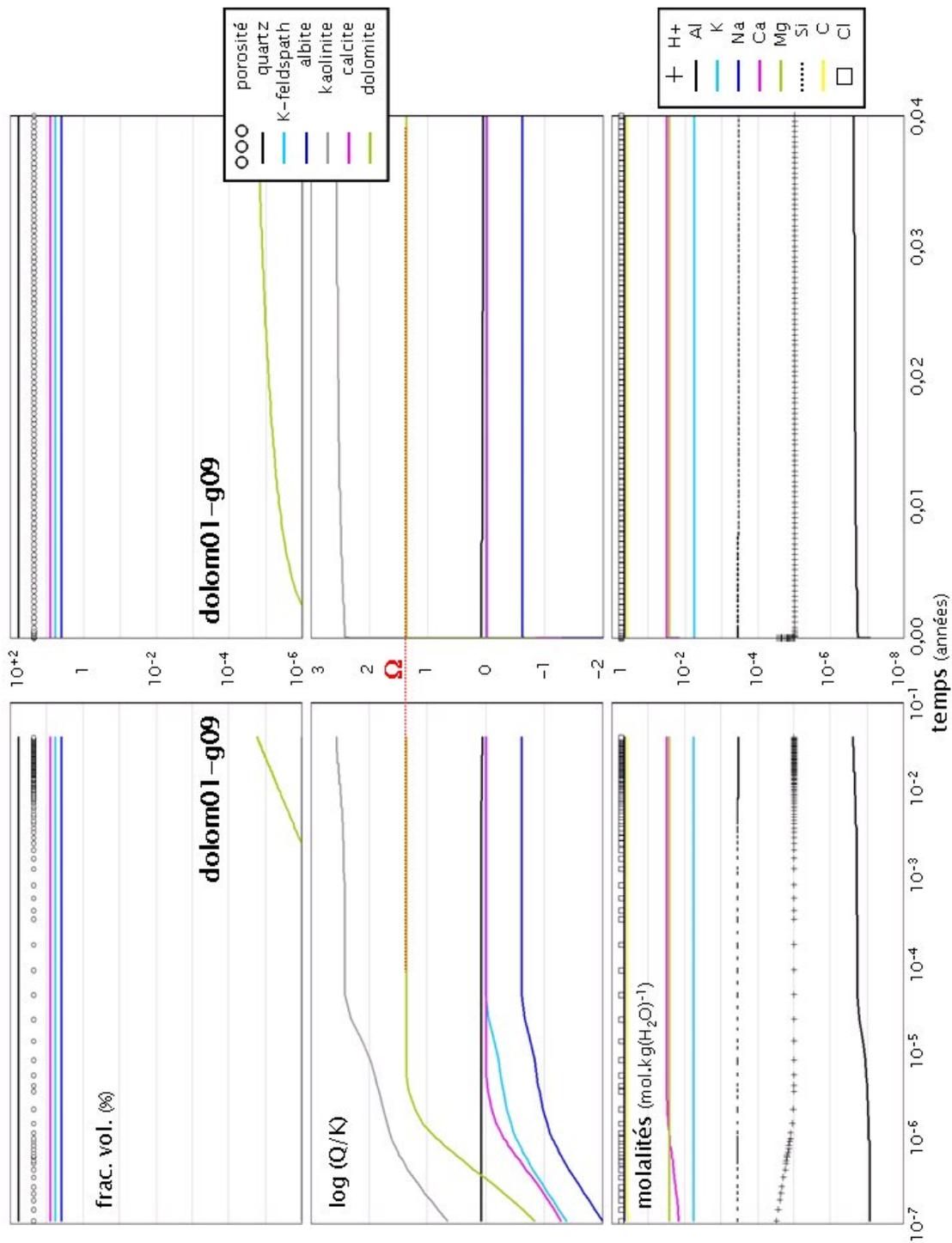


FIG. E.8: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g09** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 140 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{82} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

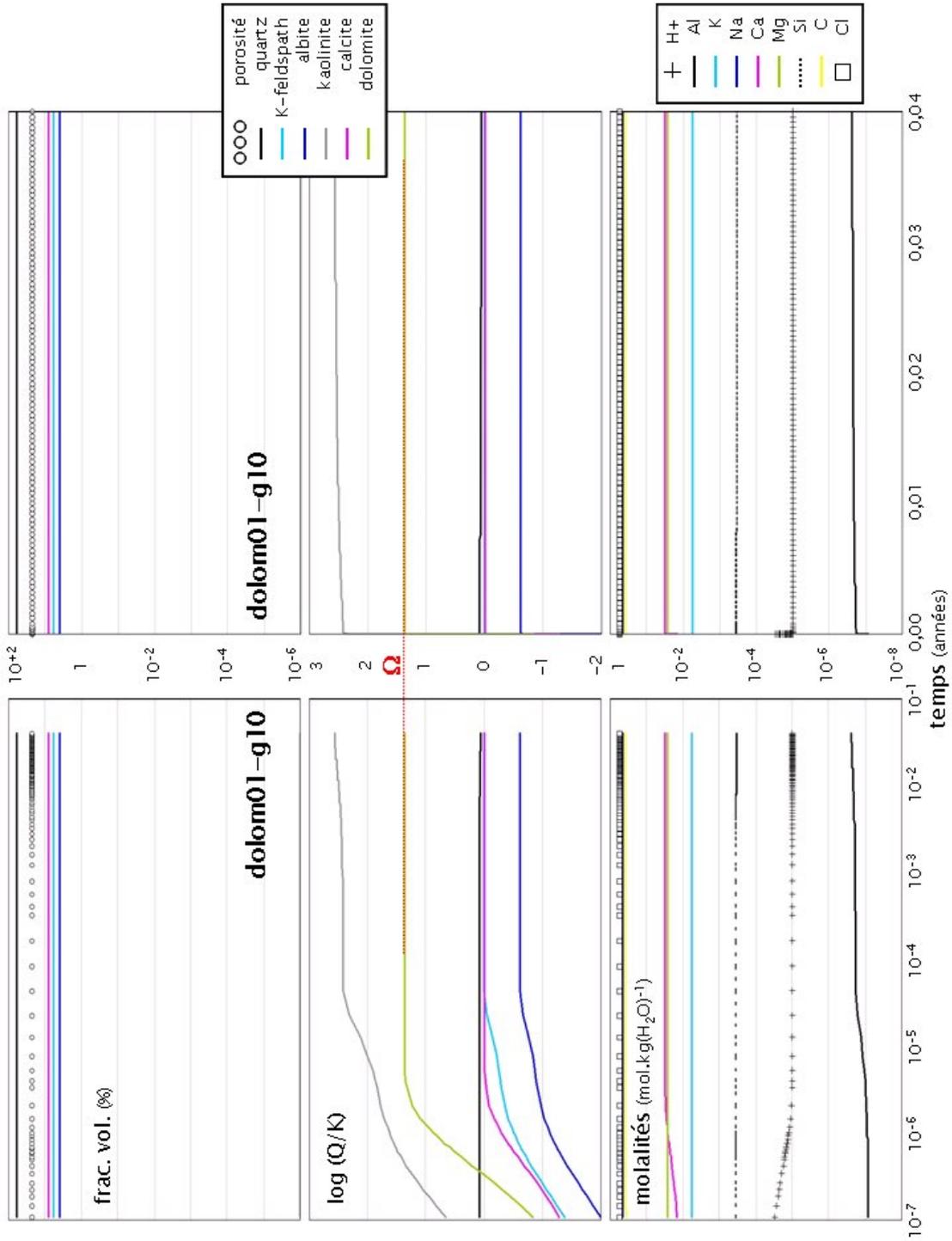


FIG. E.9: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom01-g10** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 150 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{82} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

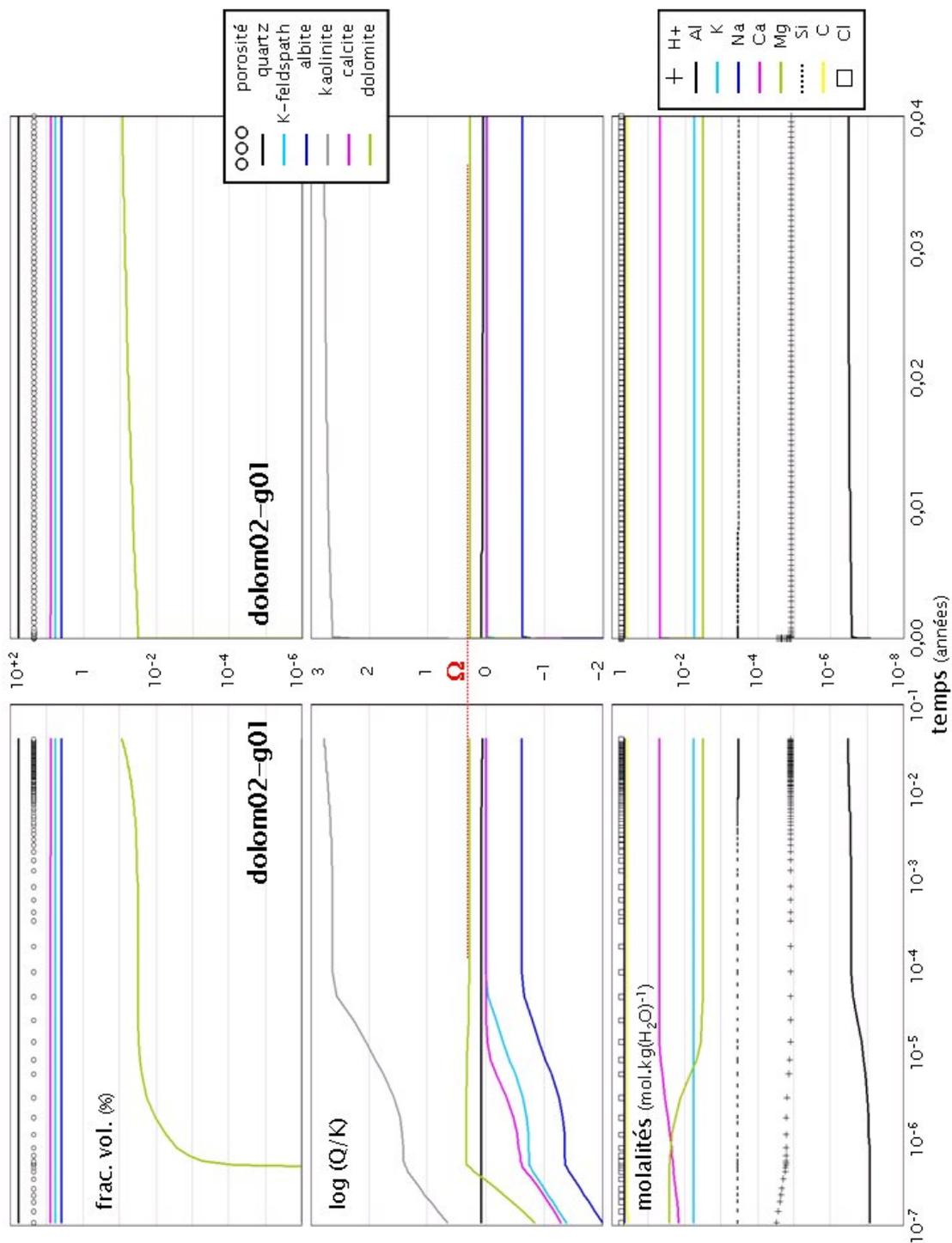


FIG. E.10: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g01** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0, 3$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

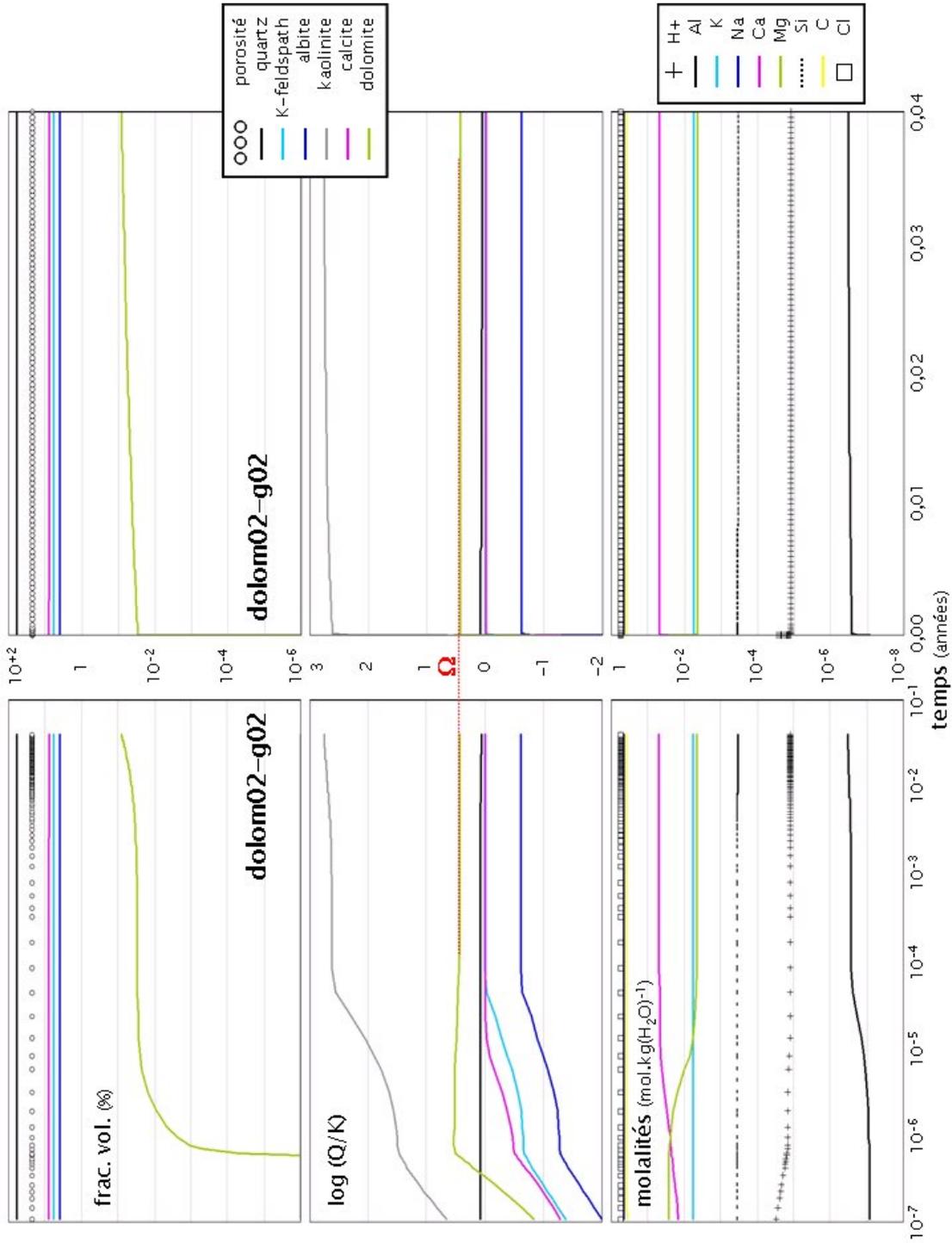


FIG. E.11: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g02** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 80 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,3$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

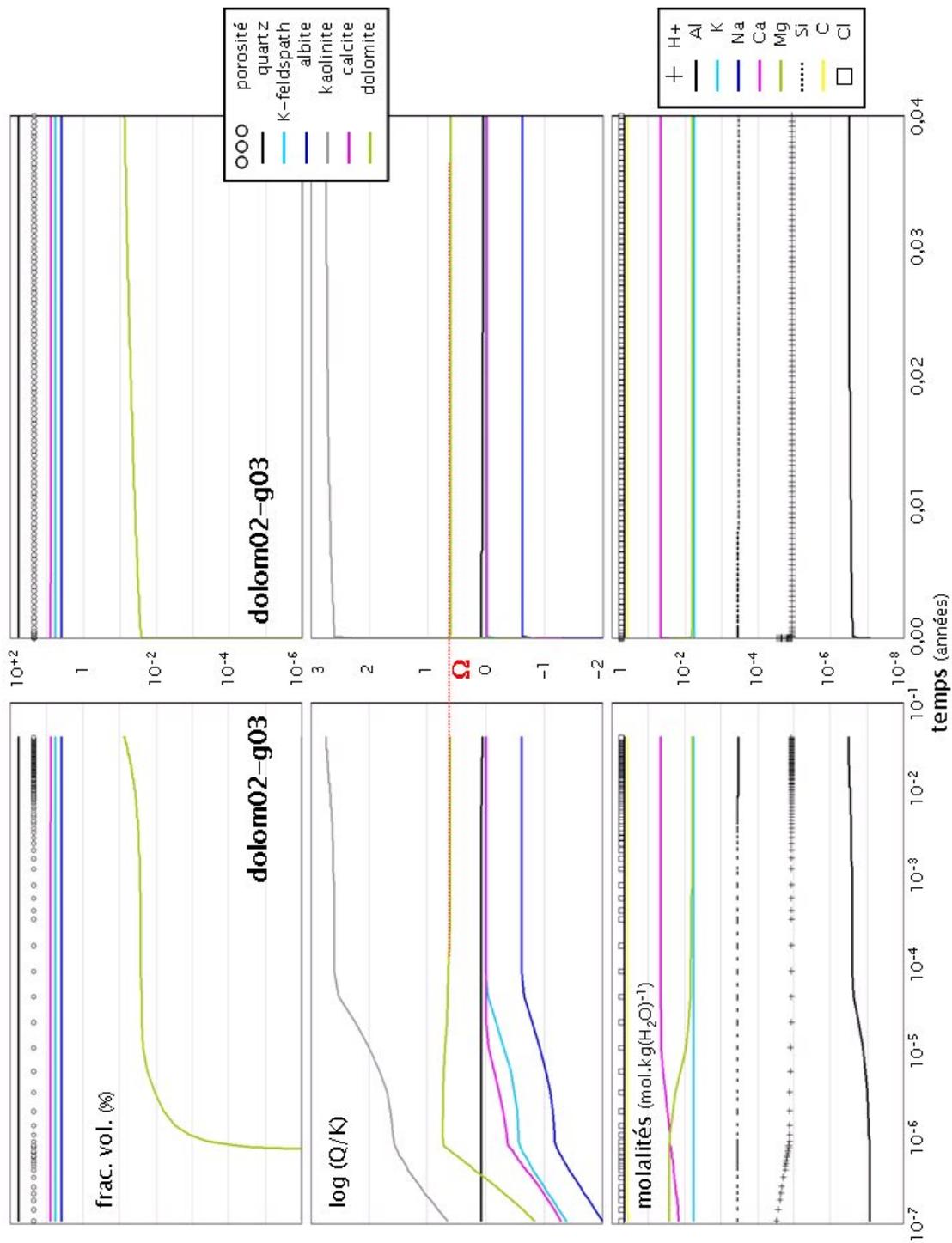


FIG. E.12: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g03** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,3$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{au}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

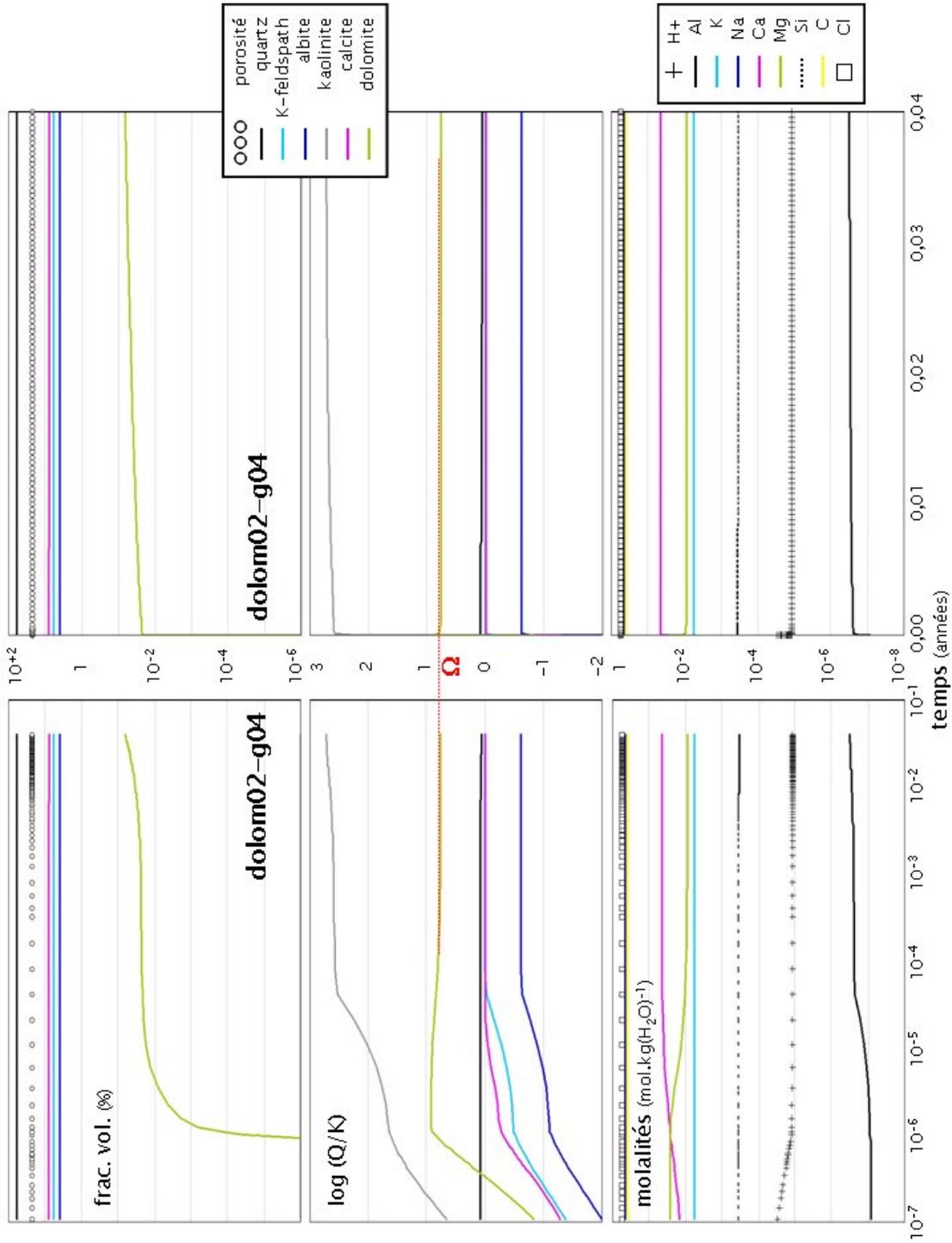


FIG. E.13: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g04** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi.}}^{1/3} = 0,35$ et $J_{0,\text{doi.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

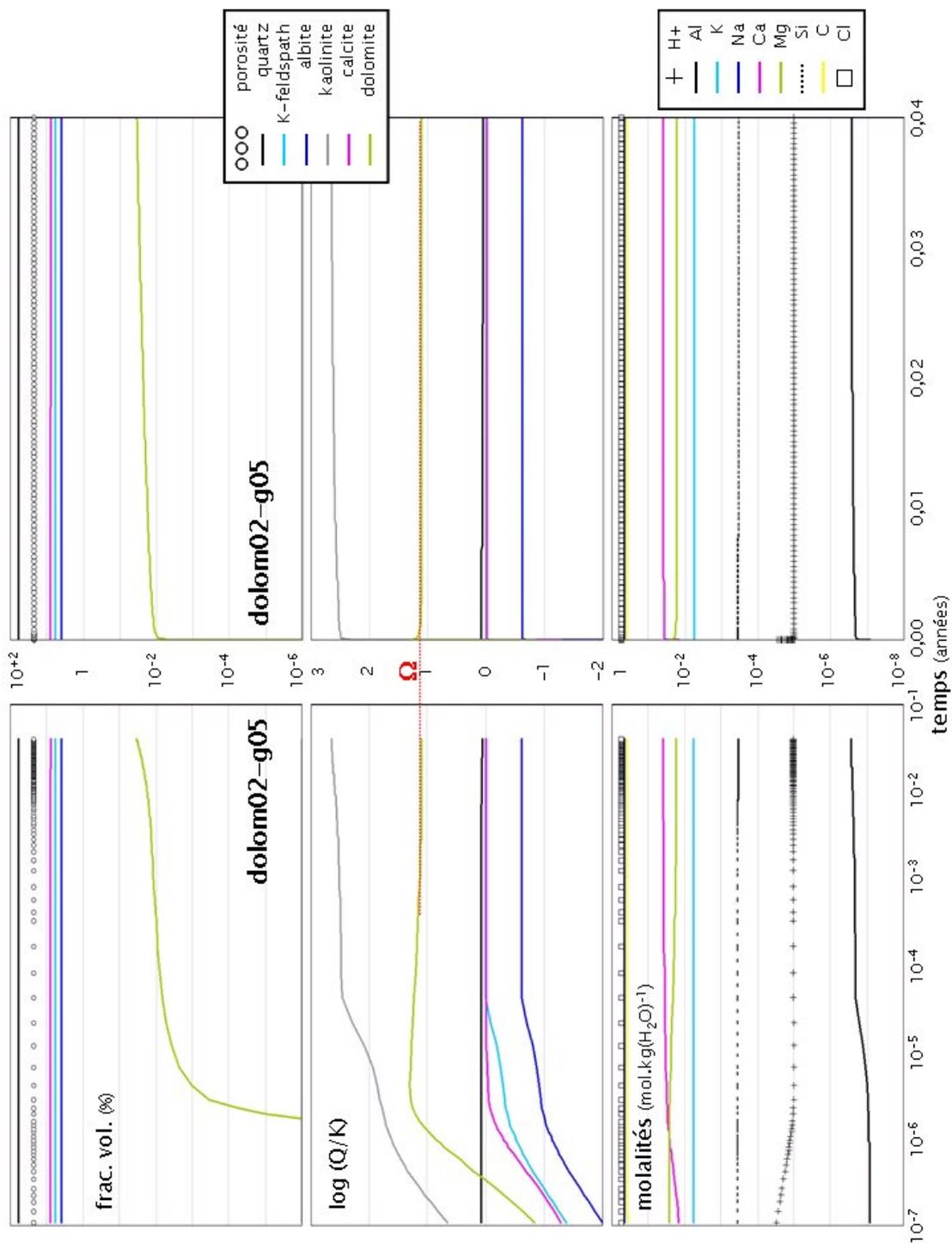


FIG. E.14: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g05** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,45$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

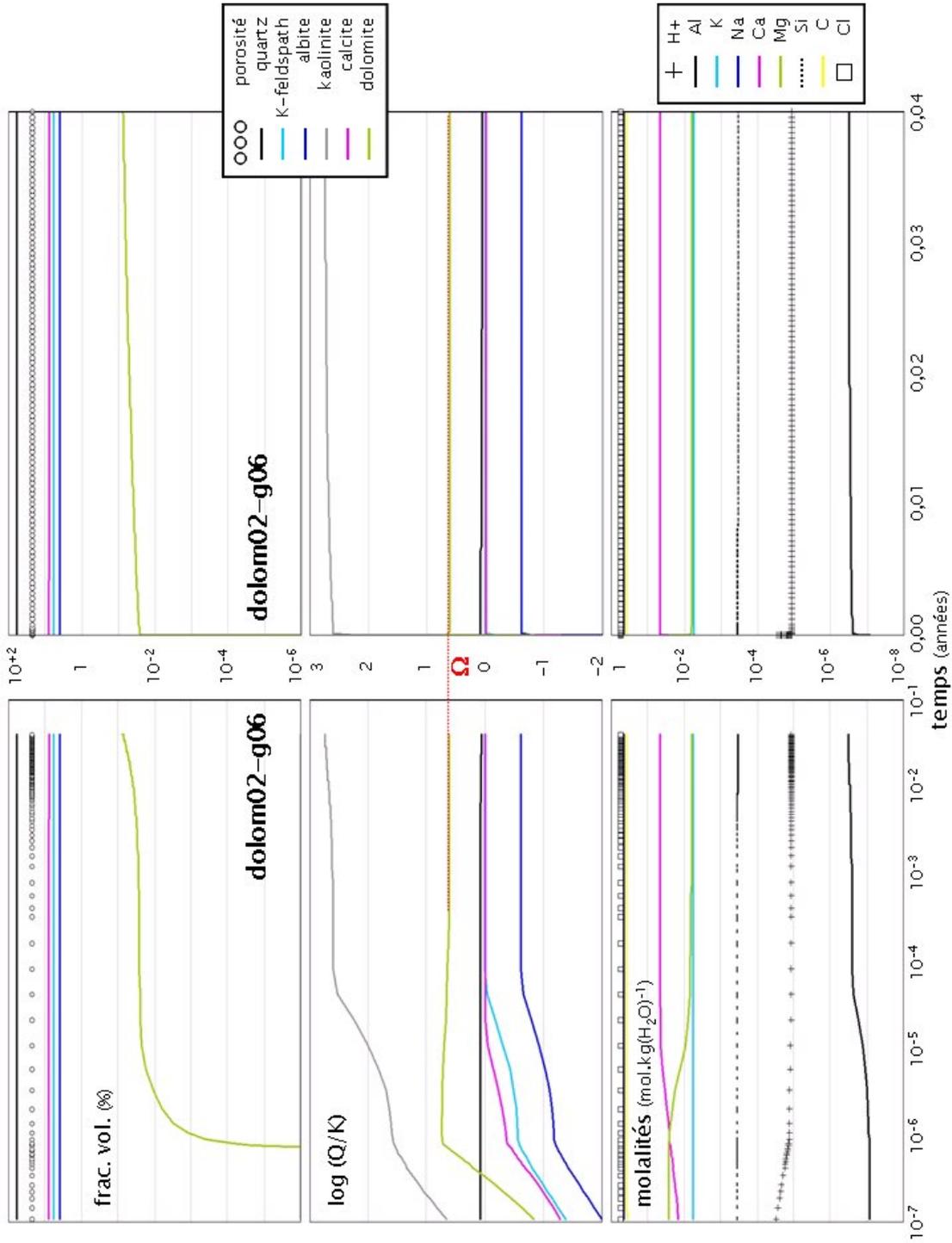


FIG. E.15: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g06** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,5$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

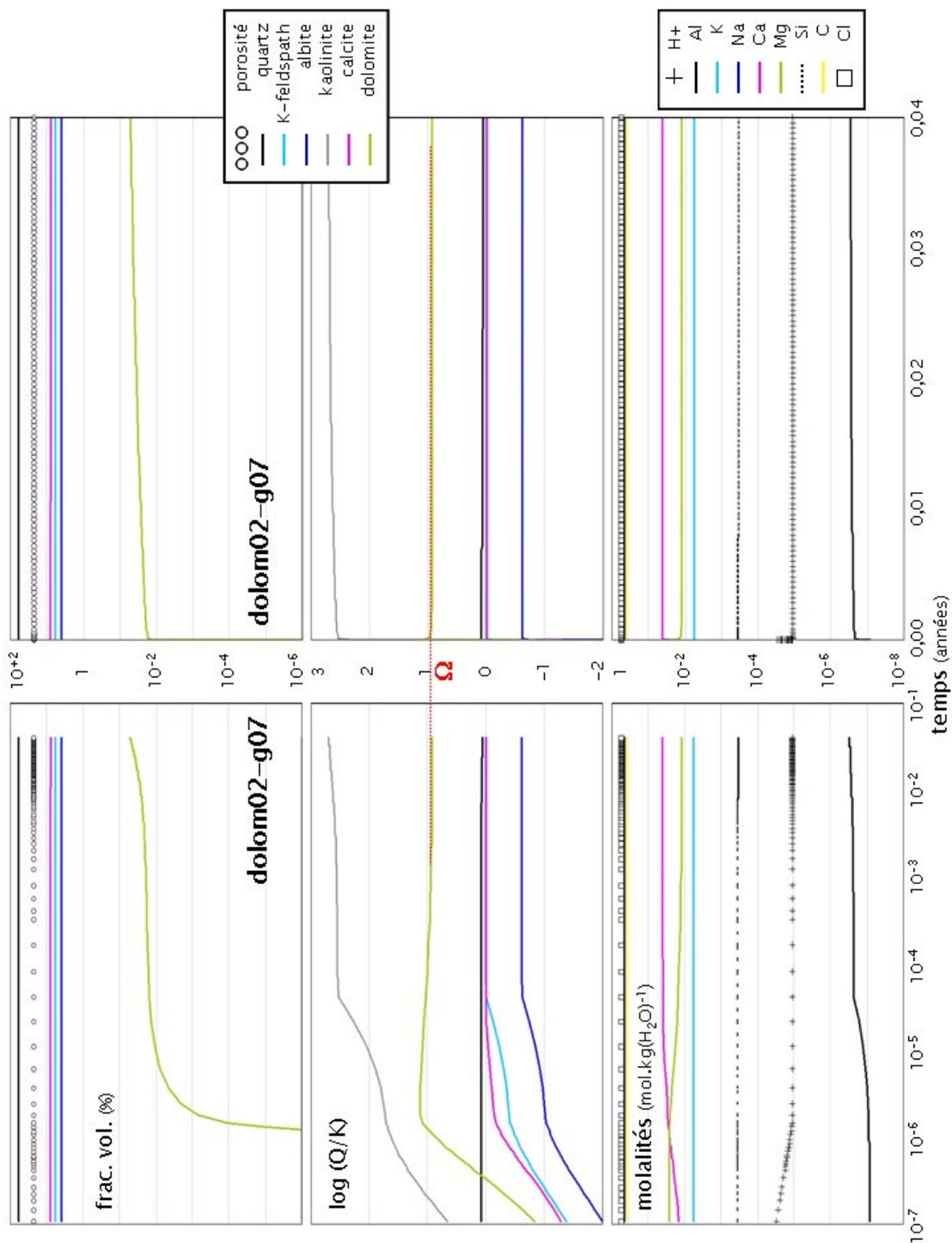


FIG. E.16: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g07** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 80 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,5$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

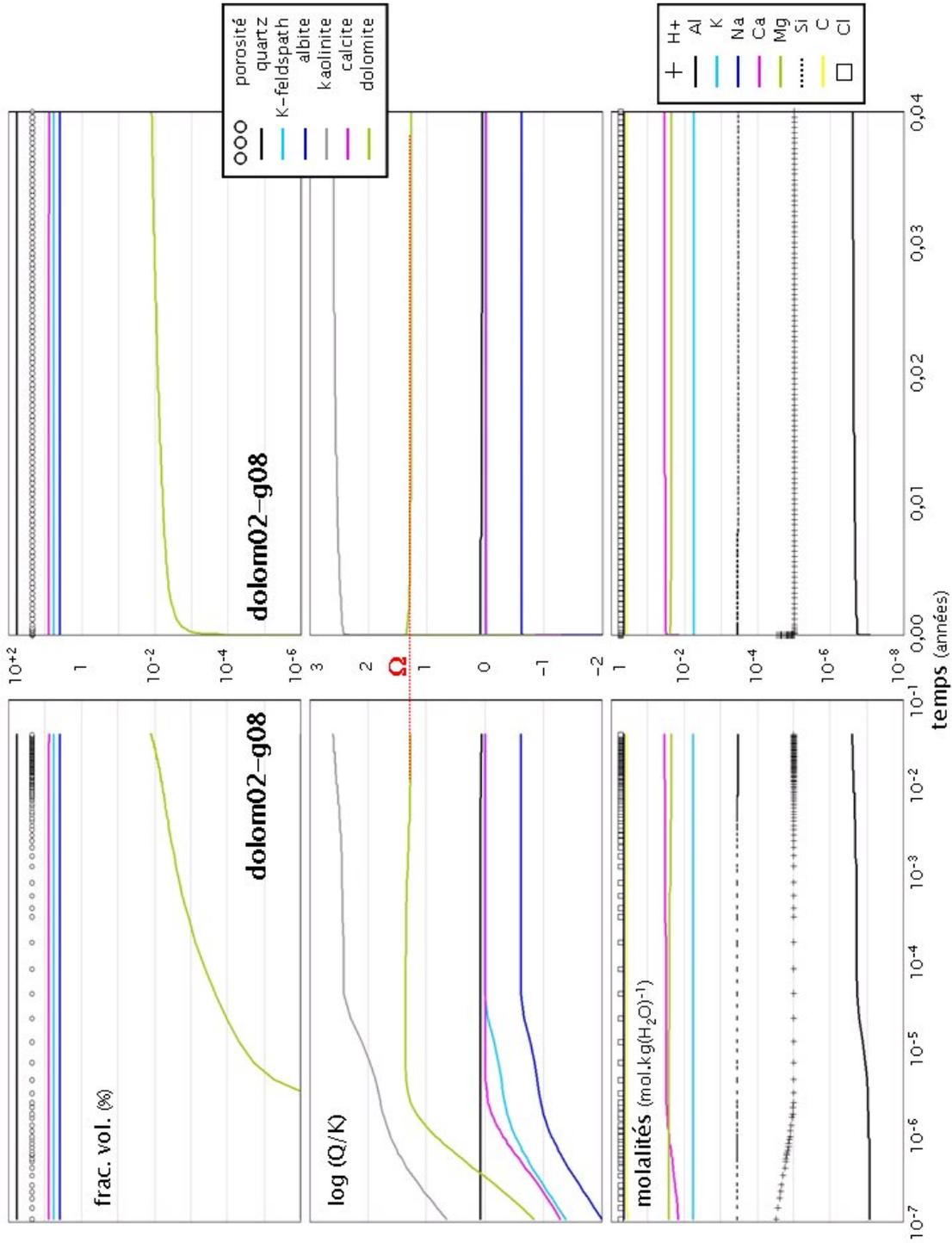


FIG. E.17: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g08** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,5$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{82} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

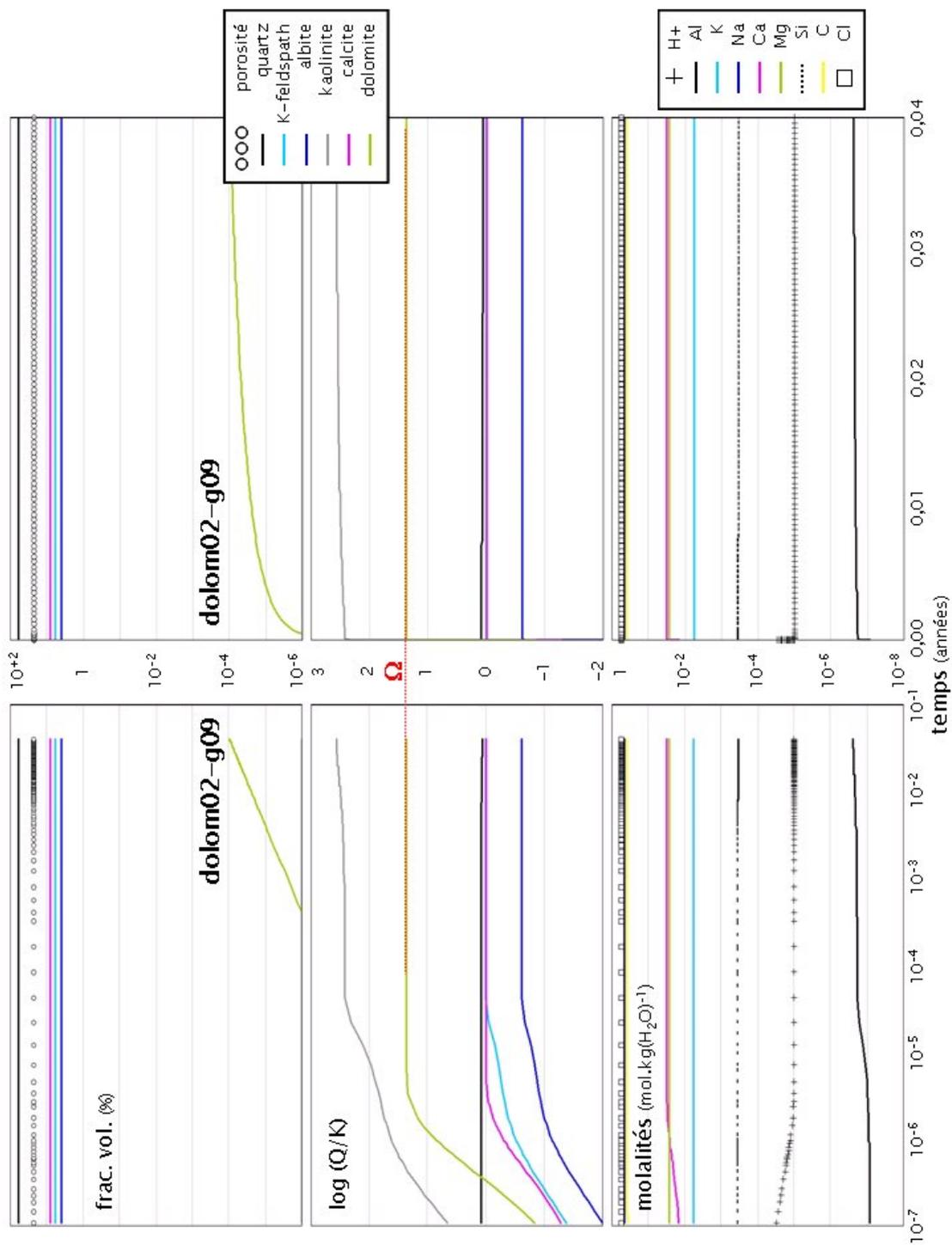


FIG. E.18: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g09** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi.}}^{1/3} = 0,55$ et $J_{0,\text{doi.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

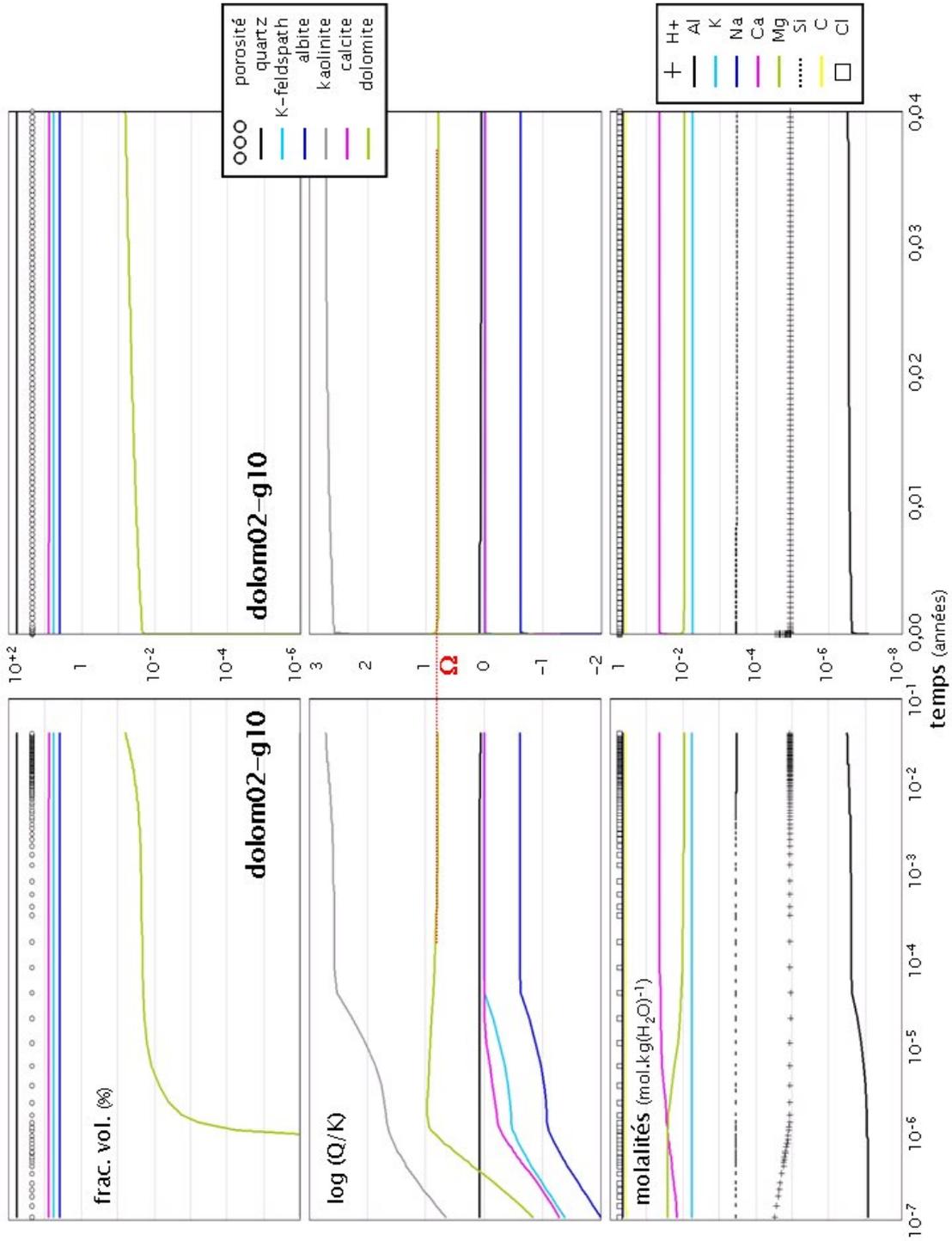


FIG. E.19: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g10** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi.}} = 60 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi.}}^{1/3} = 0,6$ et $J_{0,\text{doi.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

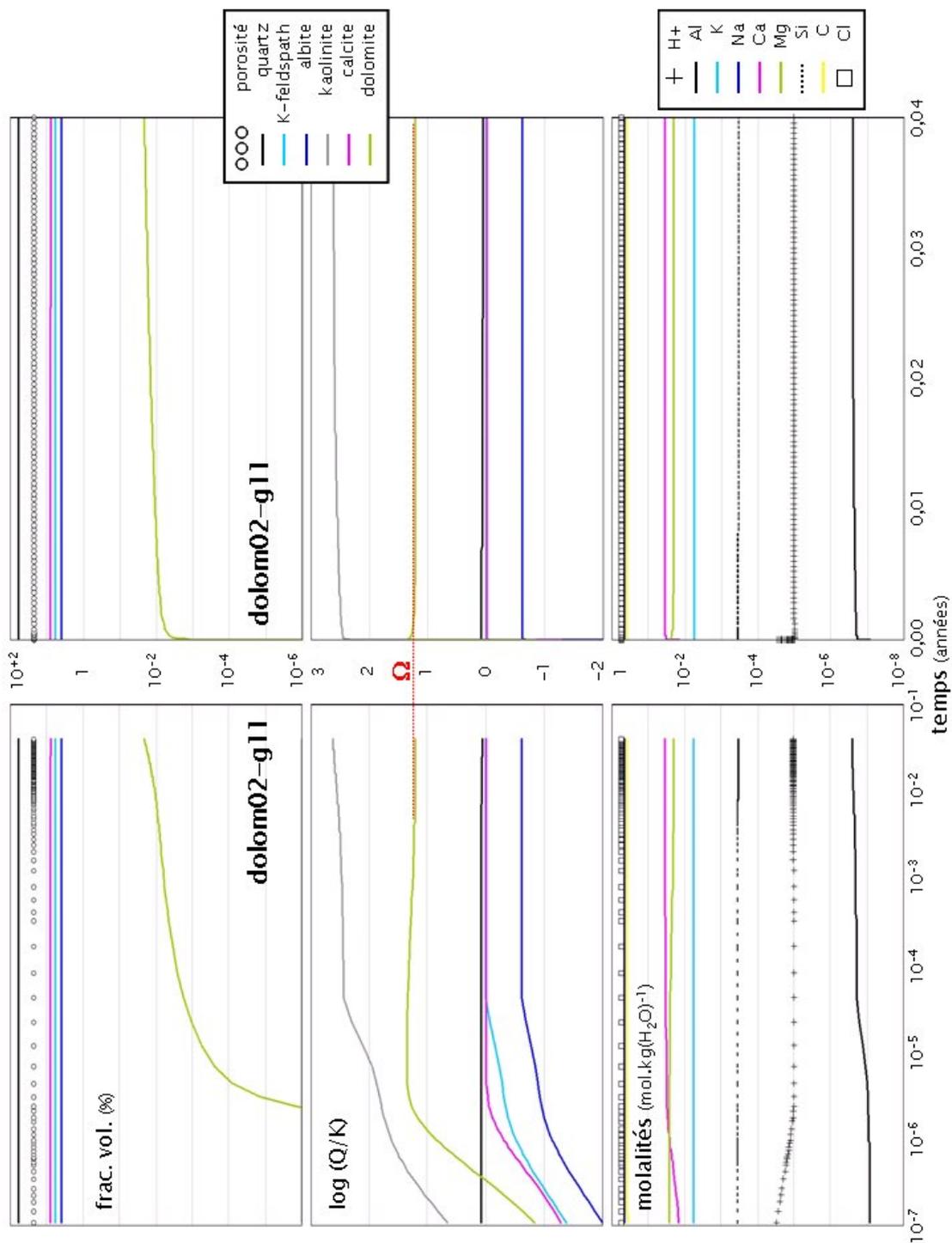


FIG. E.20: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g11** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 80 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,6$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

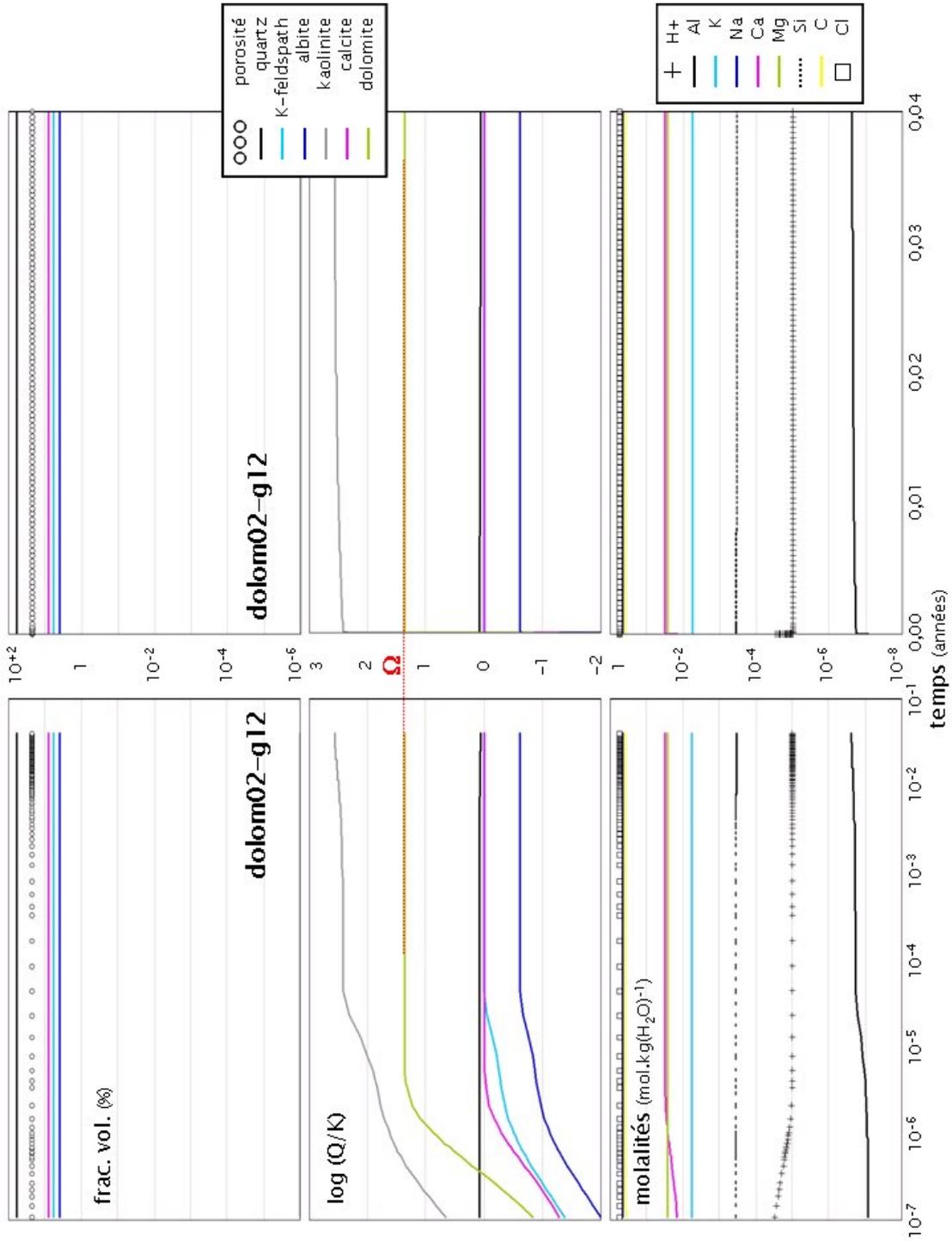


FIG. E.21: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g12** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,6$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{82} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

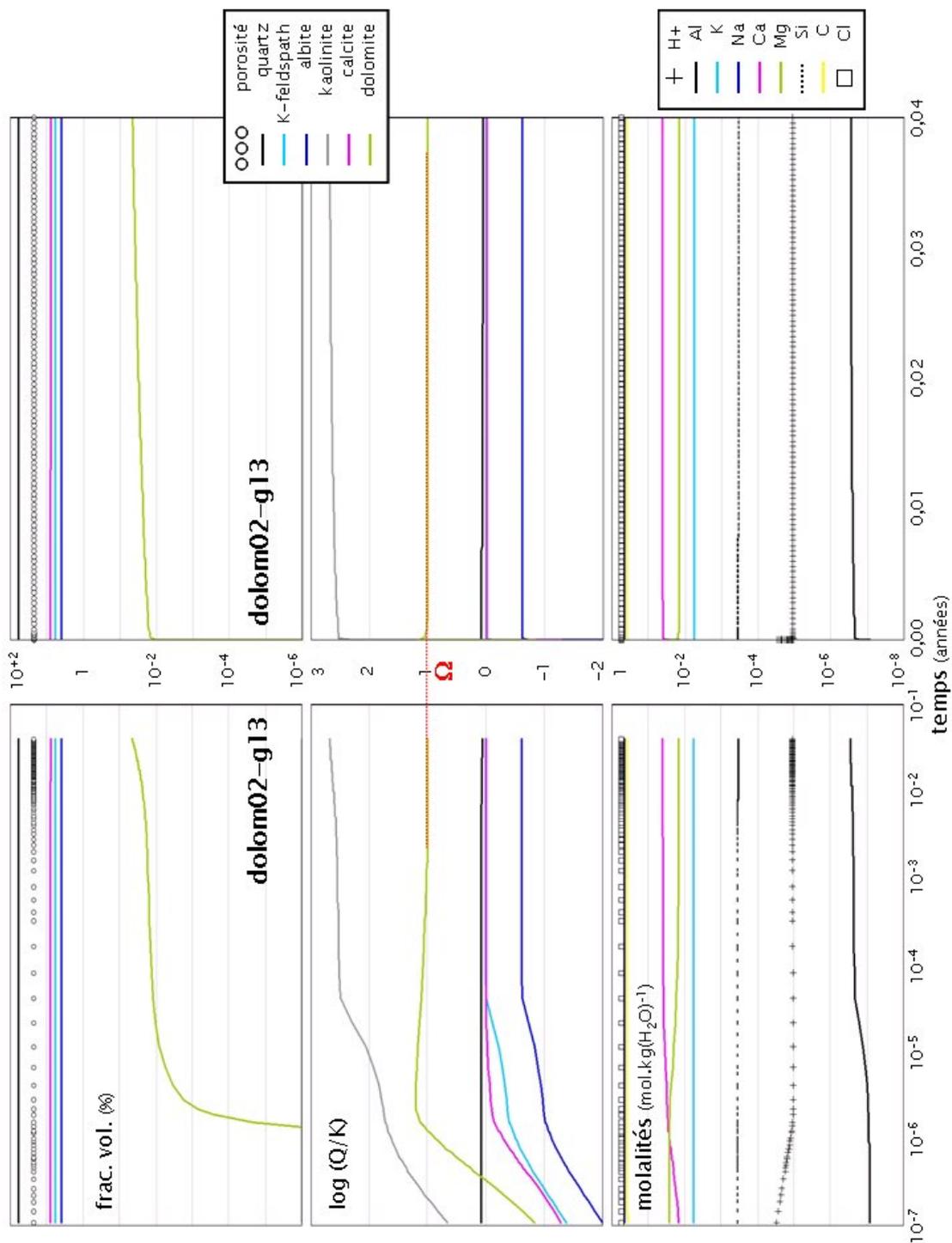


FIG. E.22: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g13** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 60 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,7$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

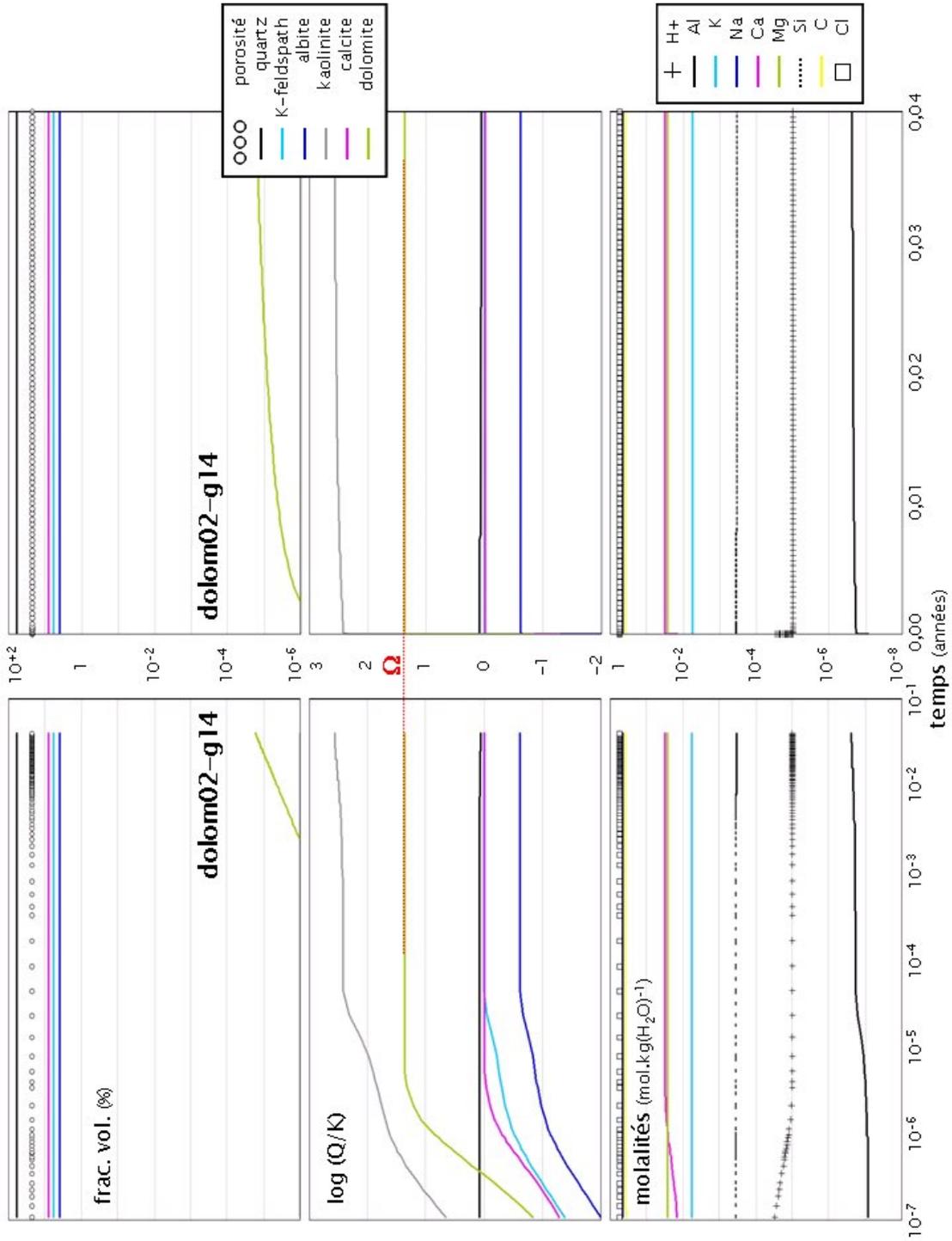


FIG. E.23: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom02-g14** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 80 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,7$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

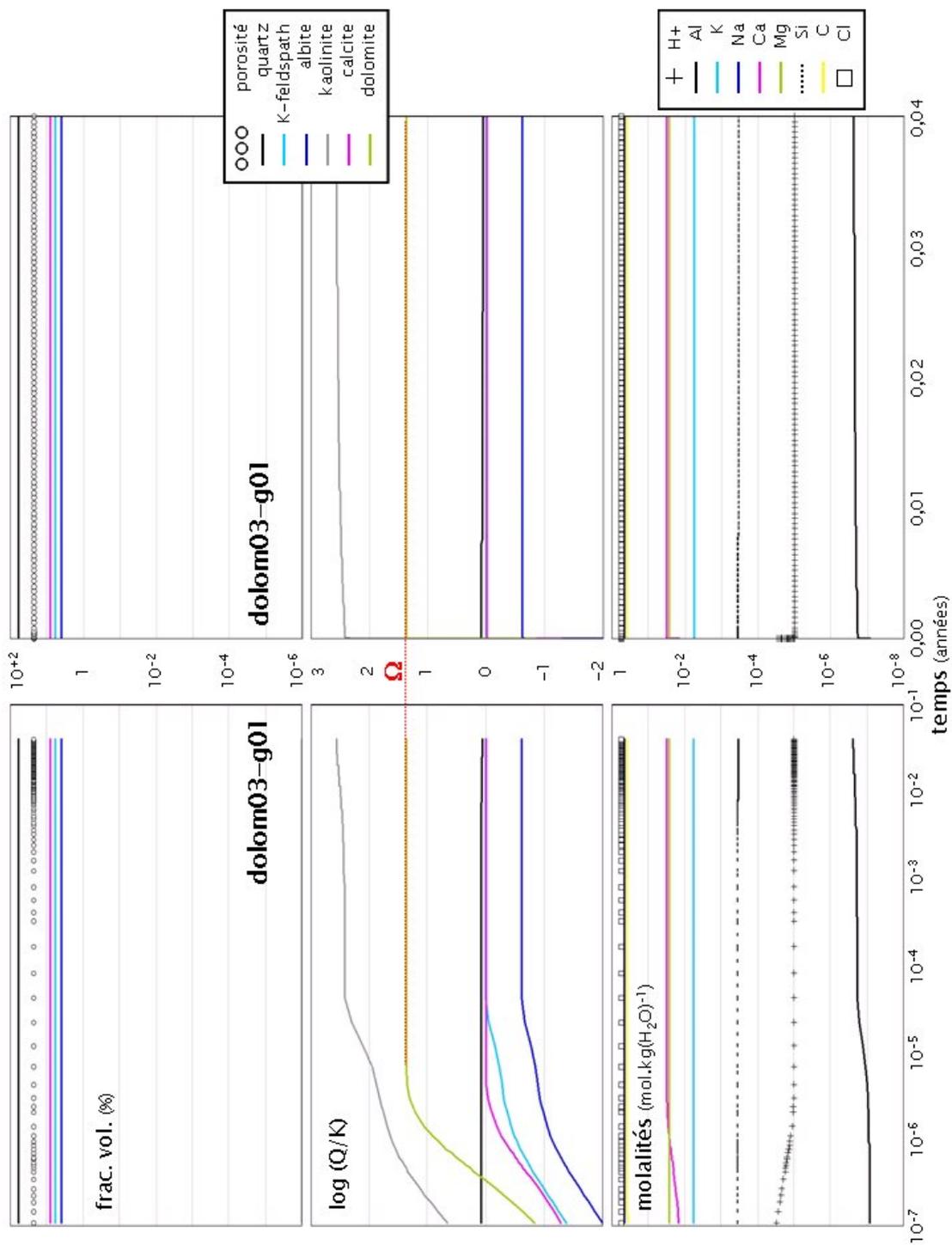


FIG. E.24: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom03-g01** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{au}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

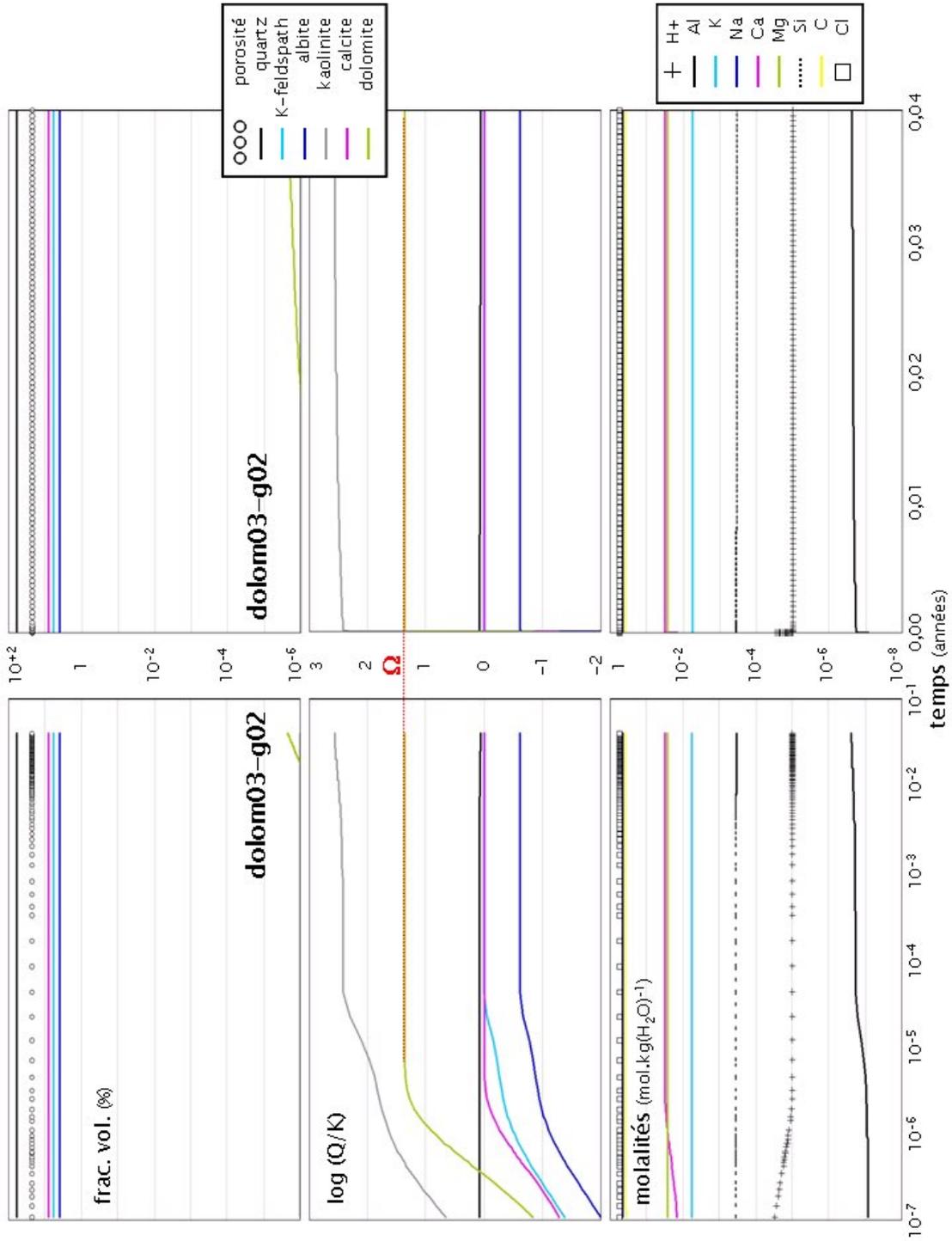


FIG. E.25: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom03-g02** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

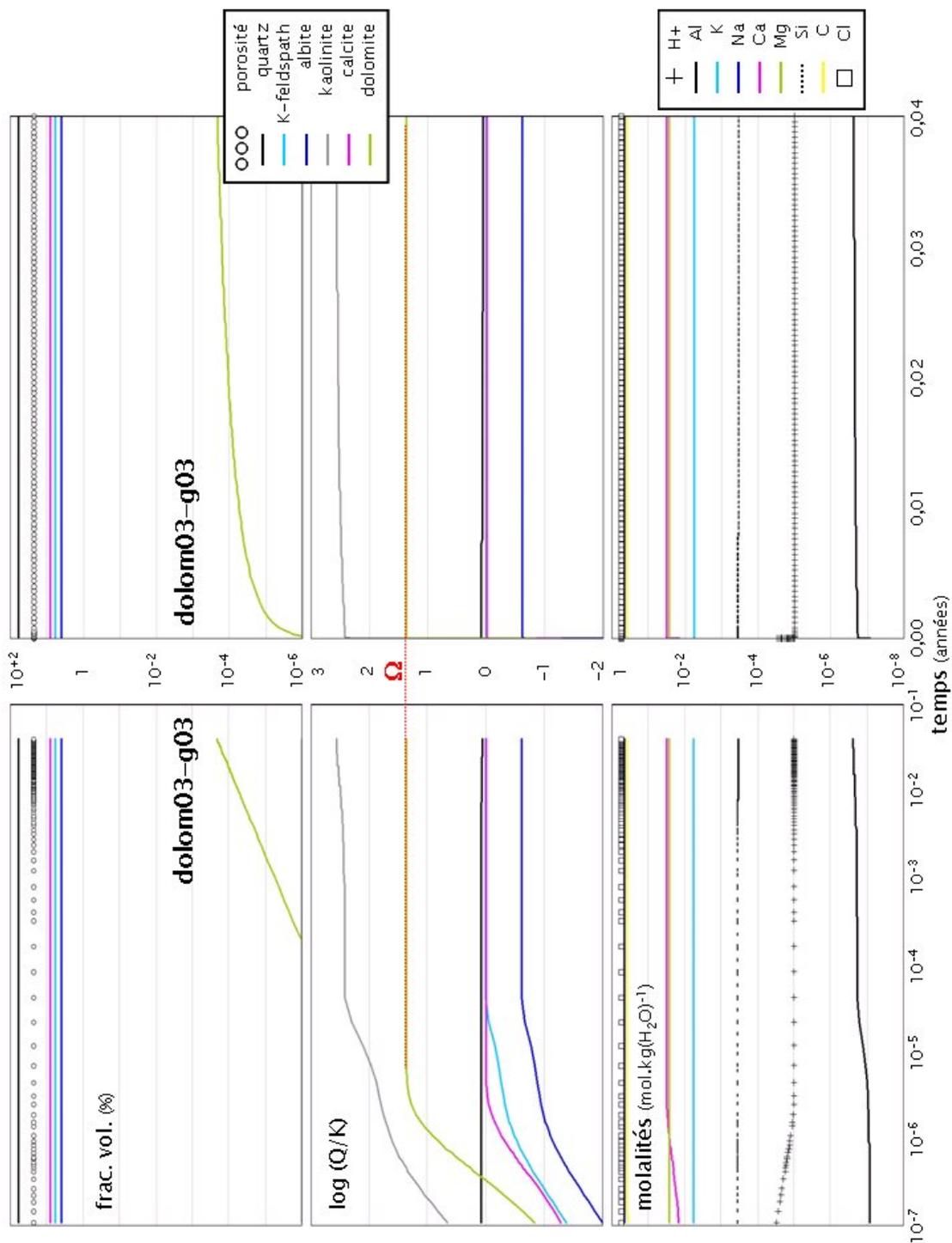


FIG. E.26: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom03-g03** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{au}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

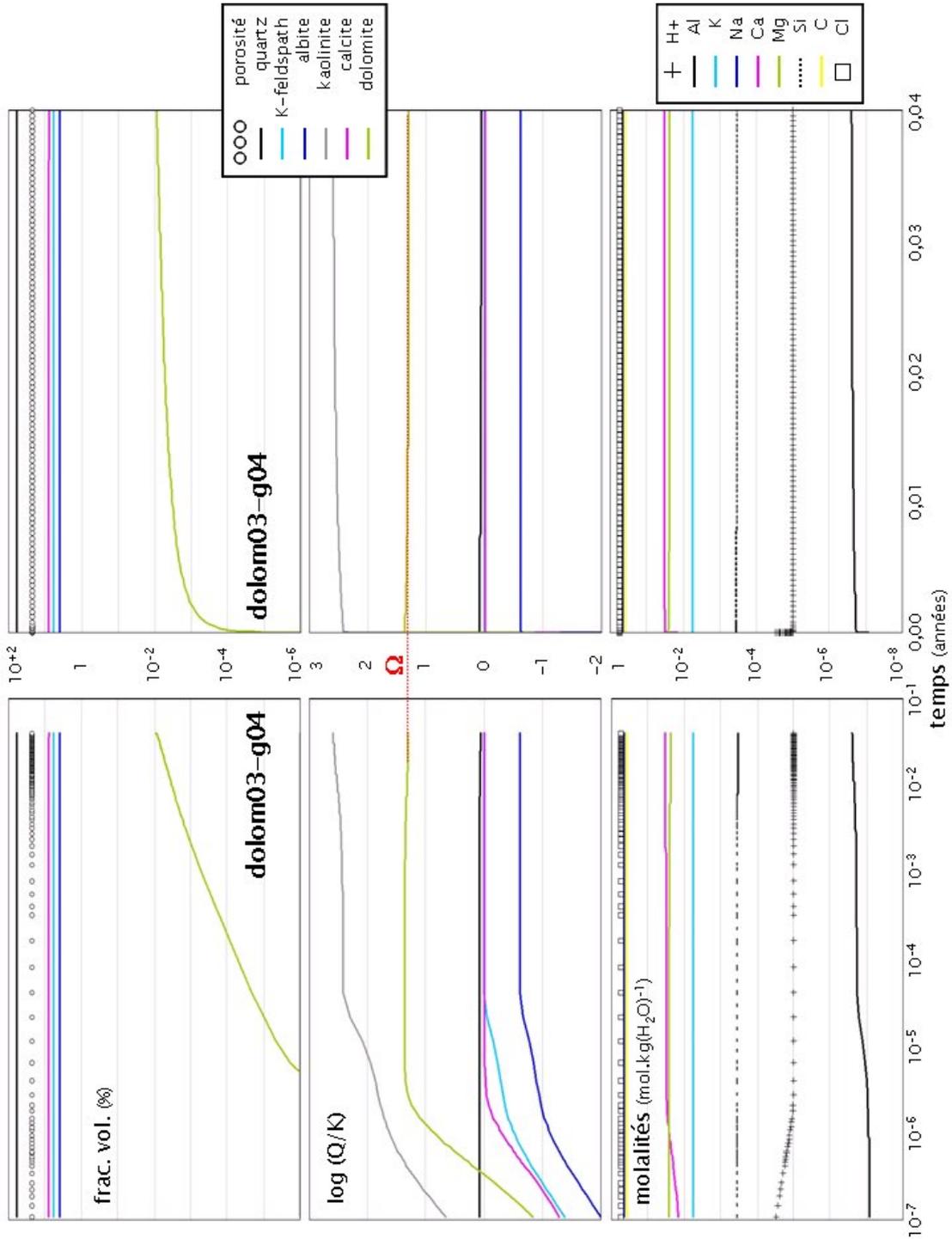


FIG. E.27: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom03-g04** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{26} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

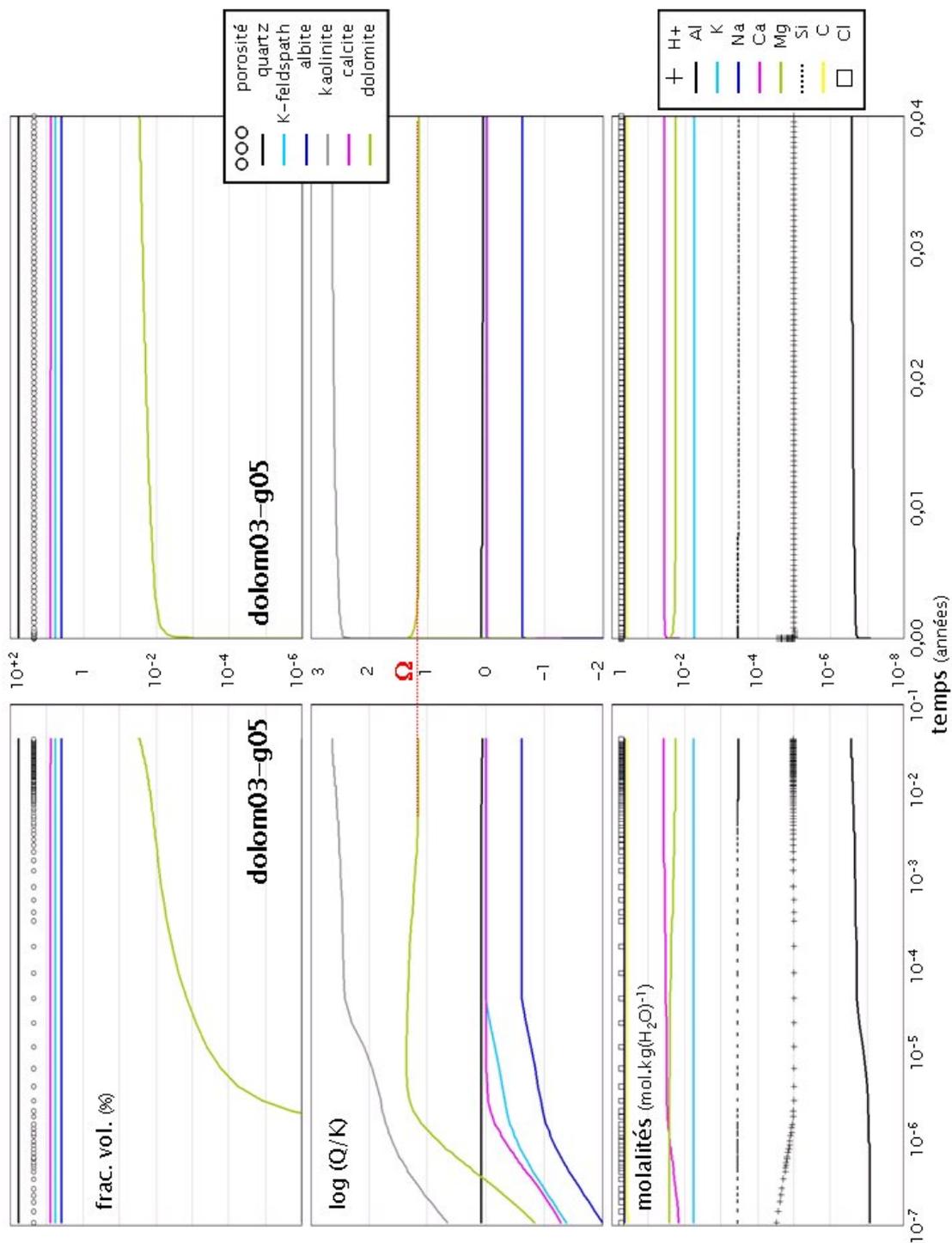


FIG. E.28: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom03-g05** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{28} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

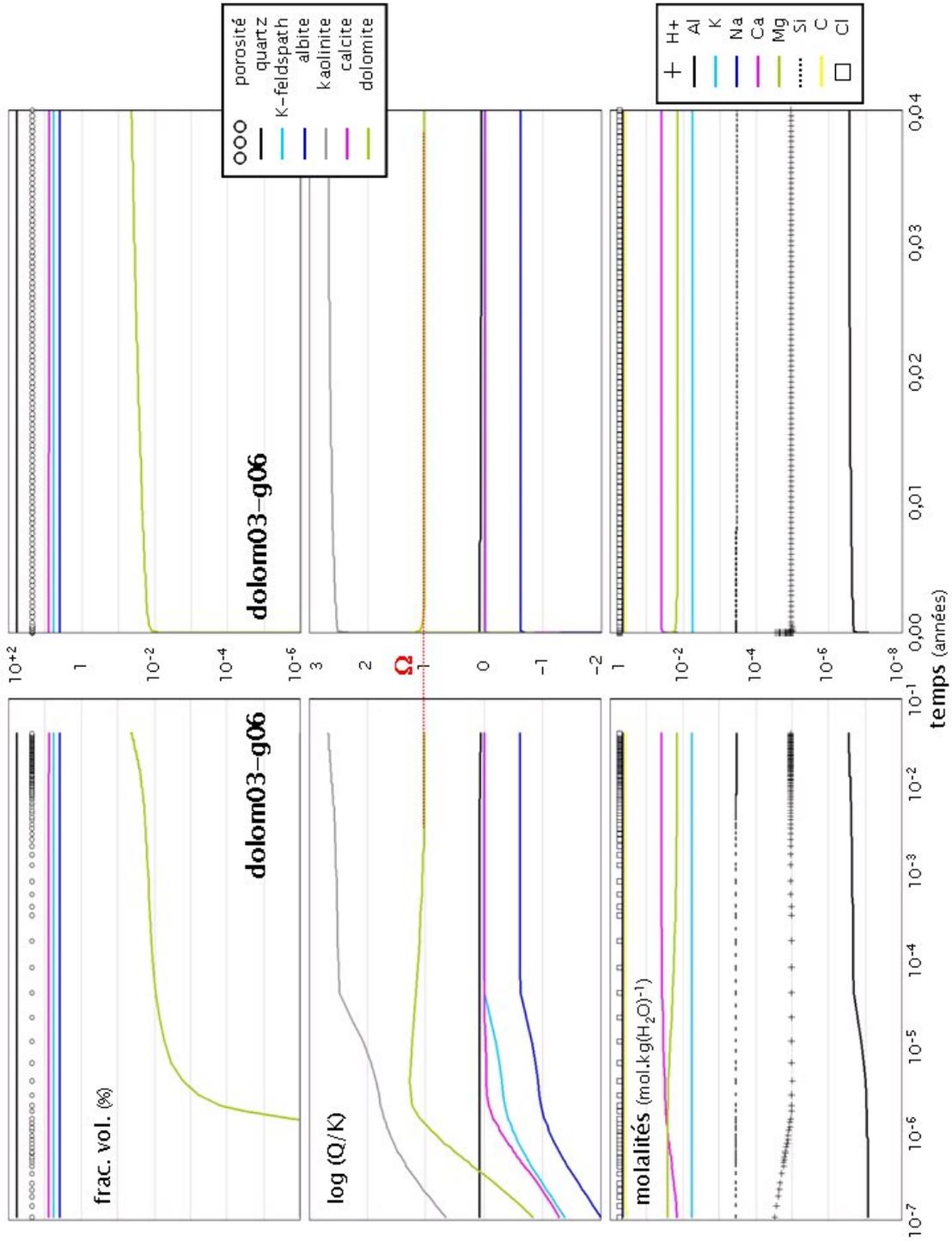


FIG. E.29: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom03-g06** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{80} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

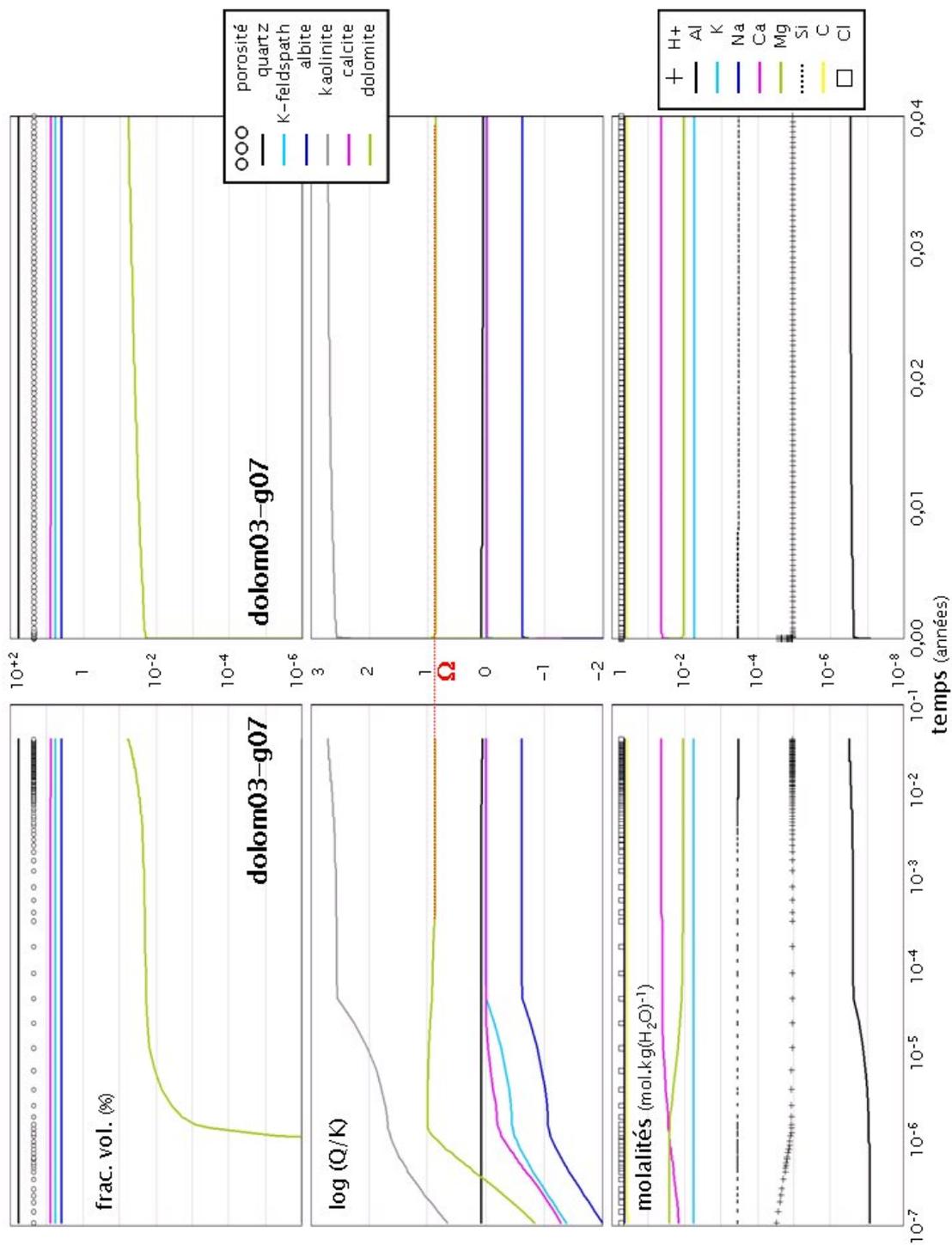


FIG. E.30: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom03-g07** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{34} \text{ m}^{-2} \cdot \text{au}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

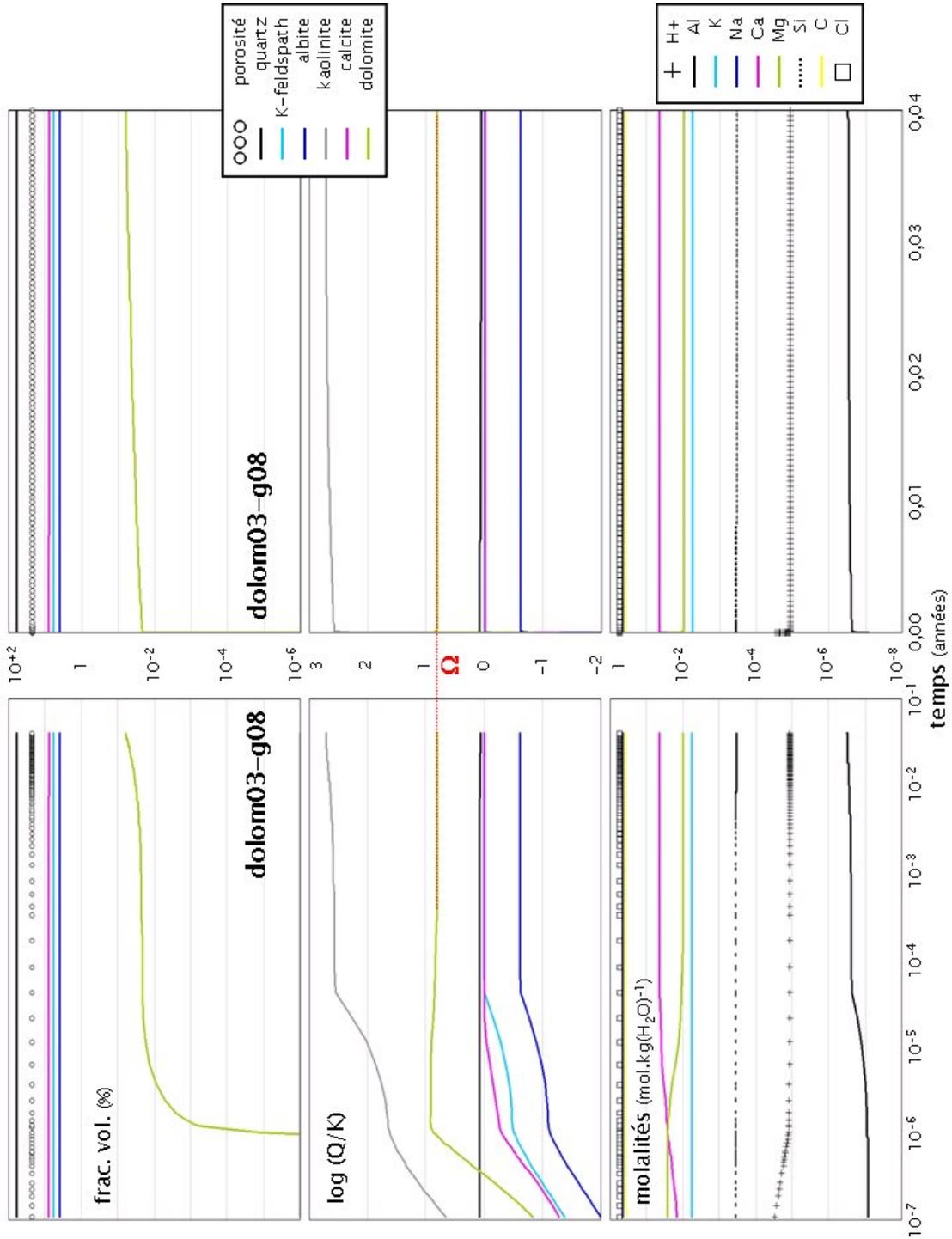


FIG. E.31: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom03-g08** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{dol.}} = 10^{36} \text{ m}^{-2} \cdot \text{au}^{-1}$.

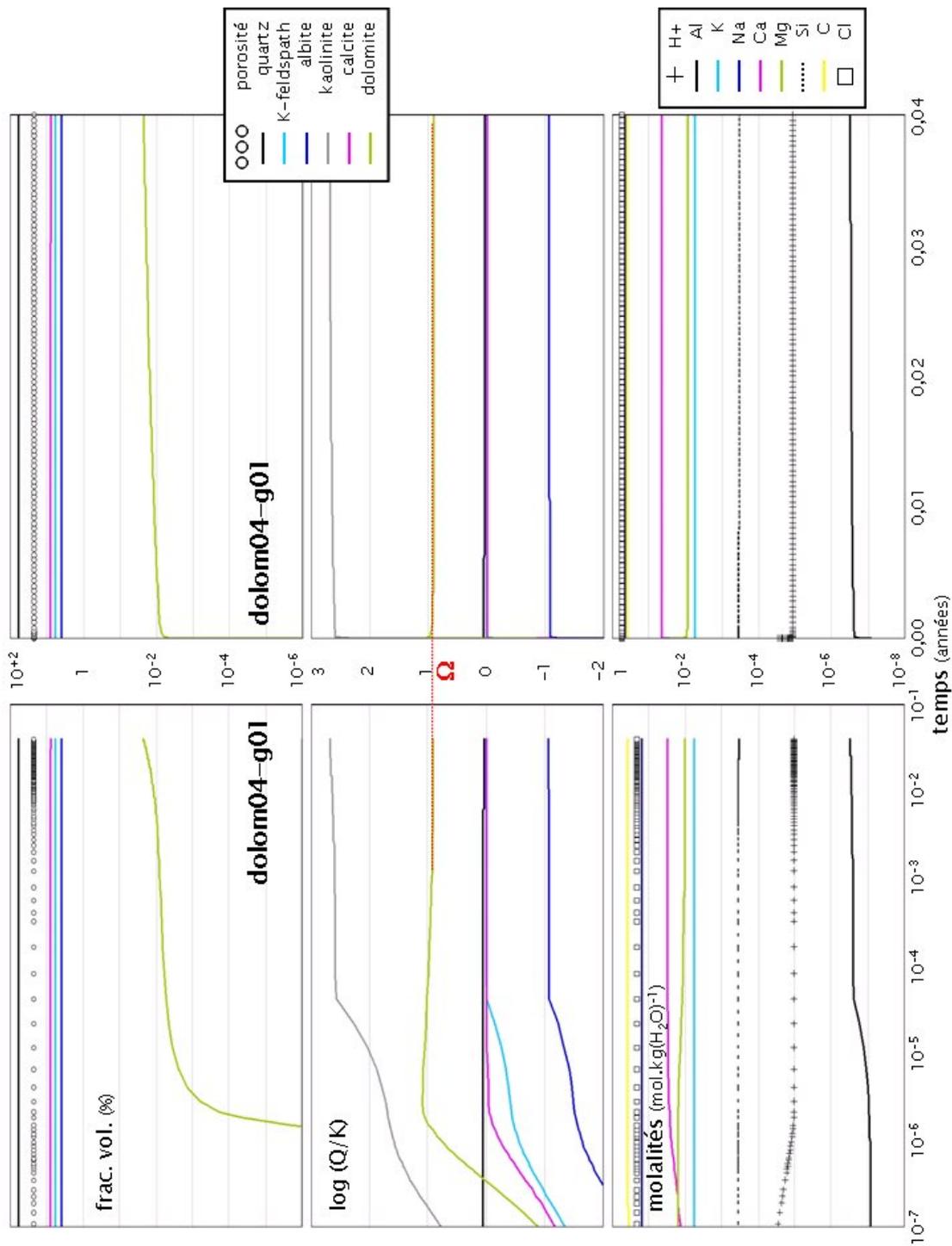


FIG. E.32: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom04-g01** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,016 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

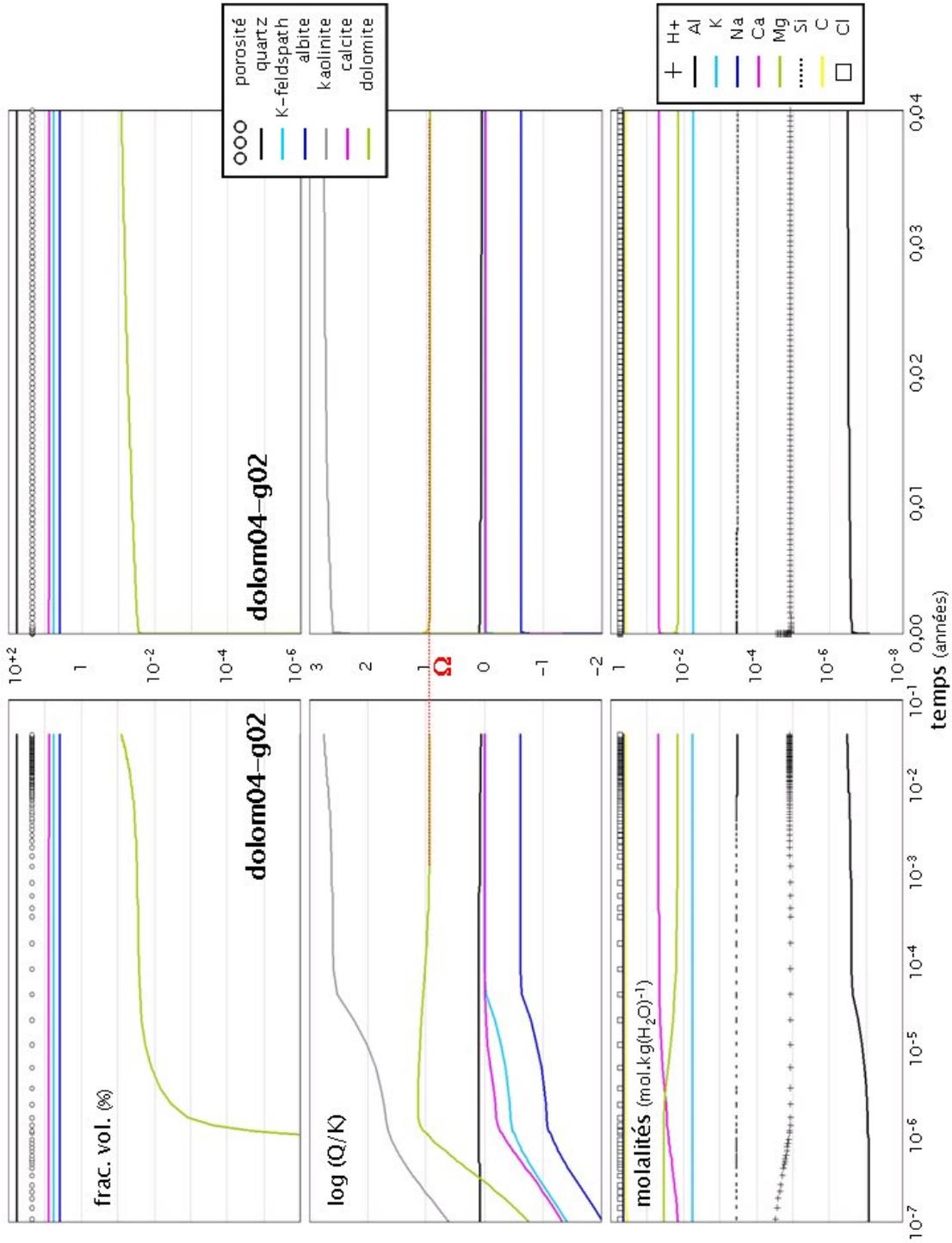


FIG. E.33: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom04-g02** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ m.J.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,036 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

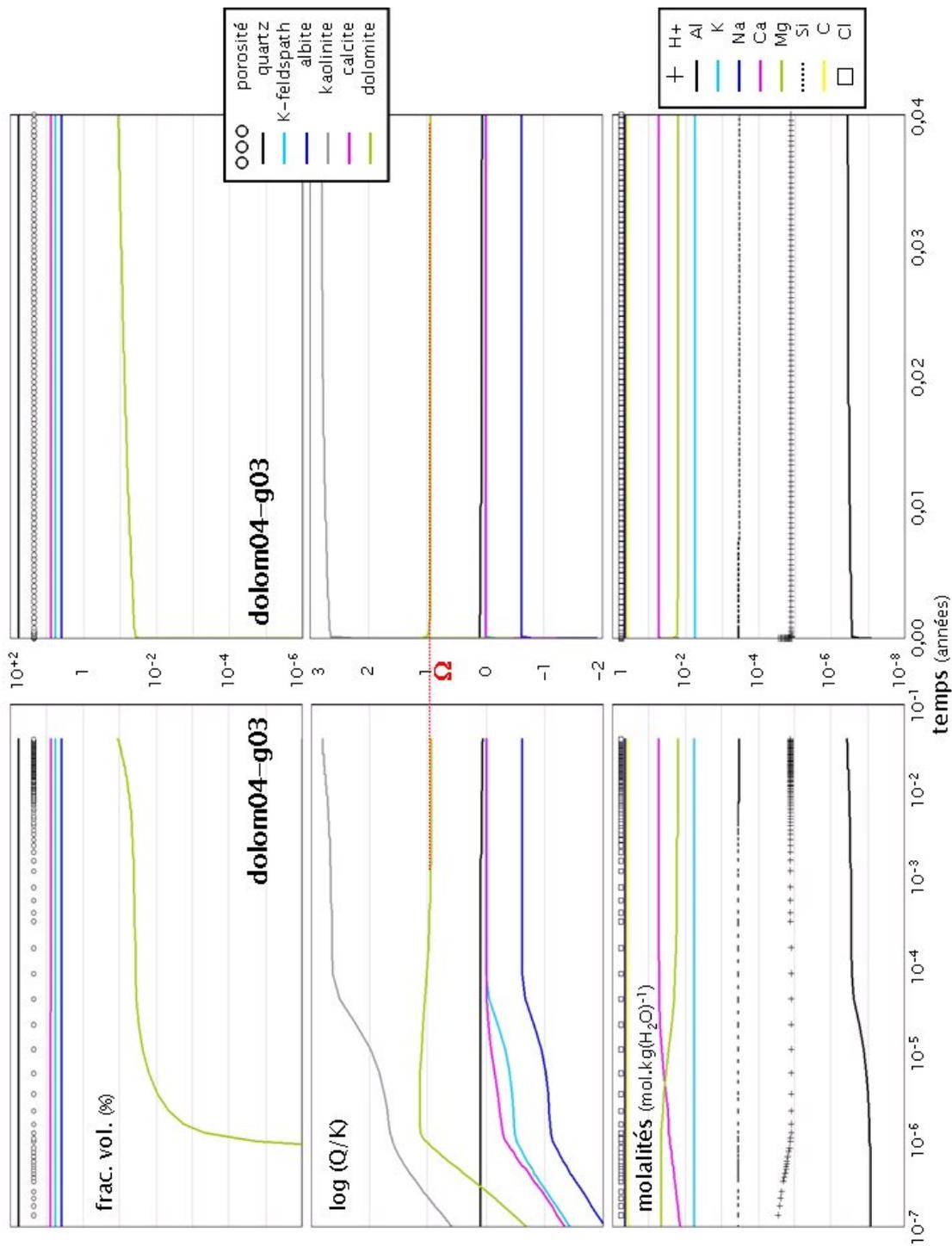


FIG. E.34: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom04-g03** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,046 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

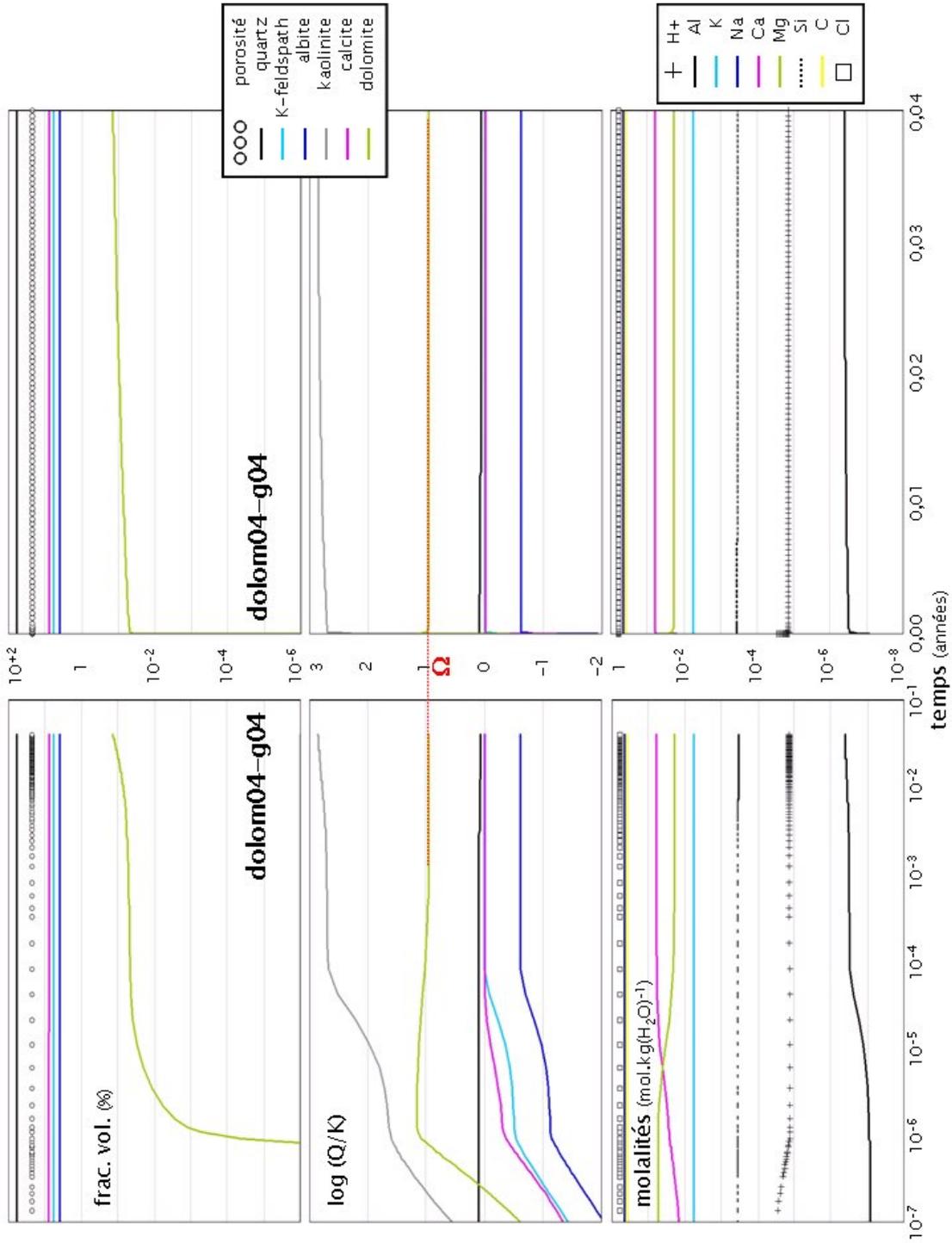


FIG. E.35: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom04-g04** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,056 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

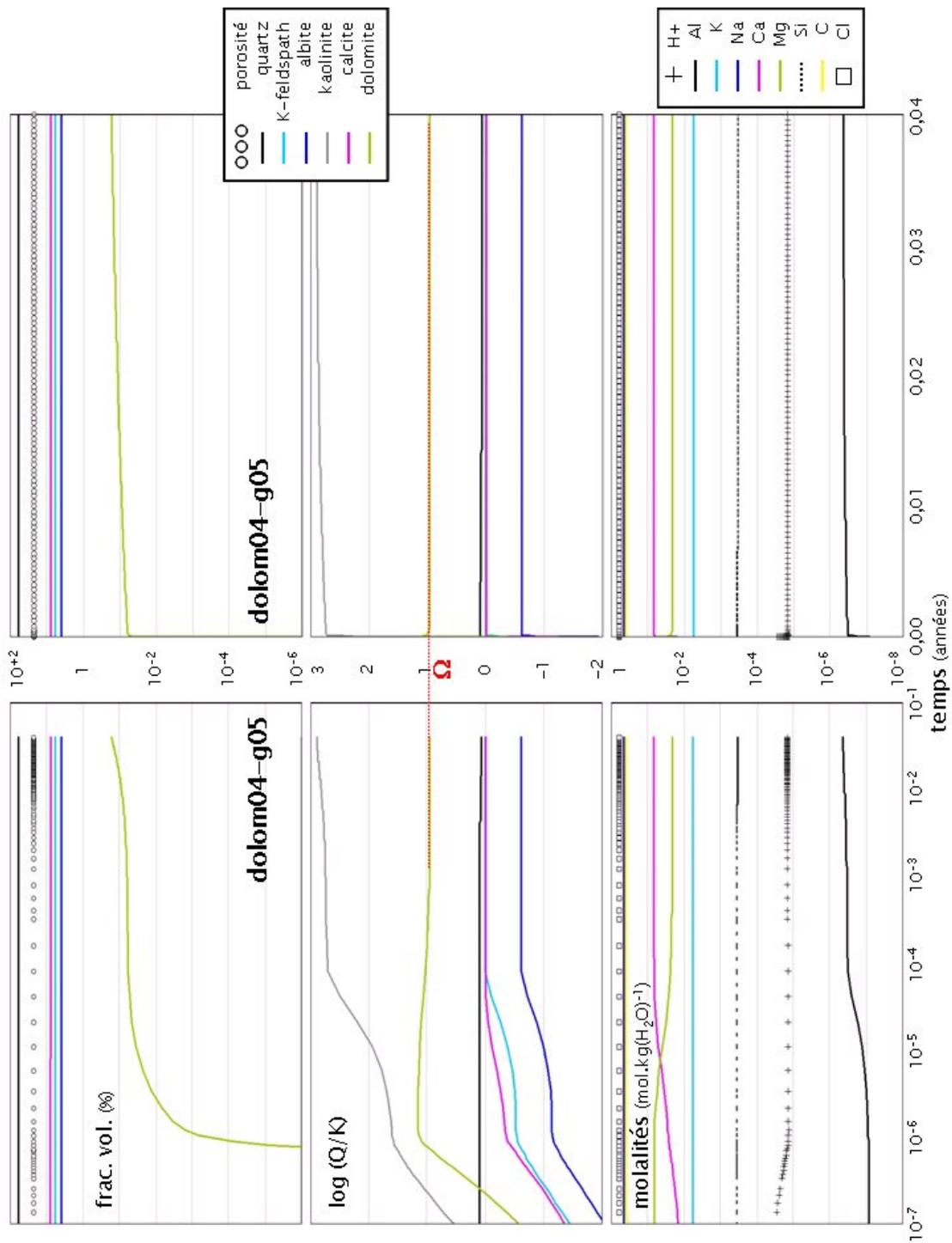


FIG. E.36: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom04-g05** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,066 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

ANNEXE E. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION DE DOLOMITE

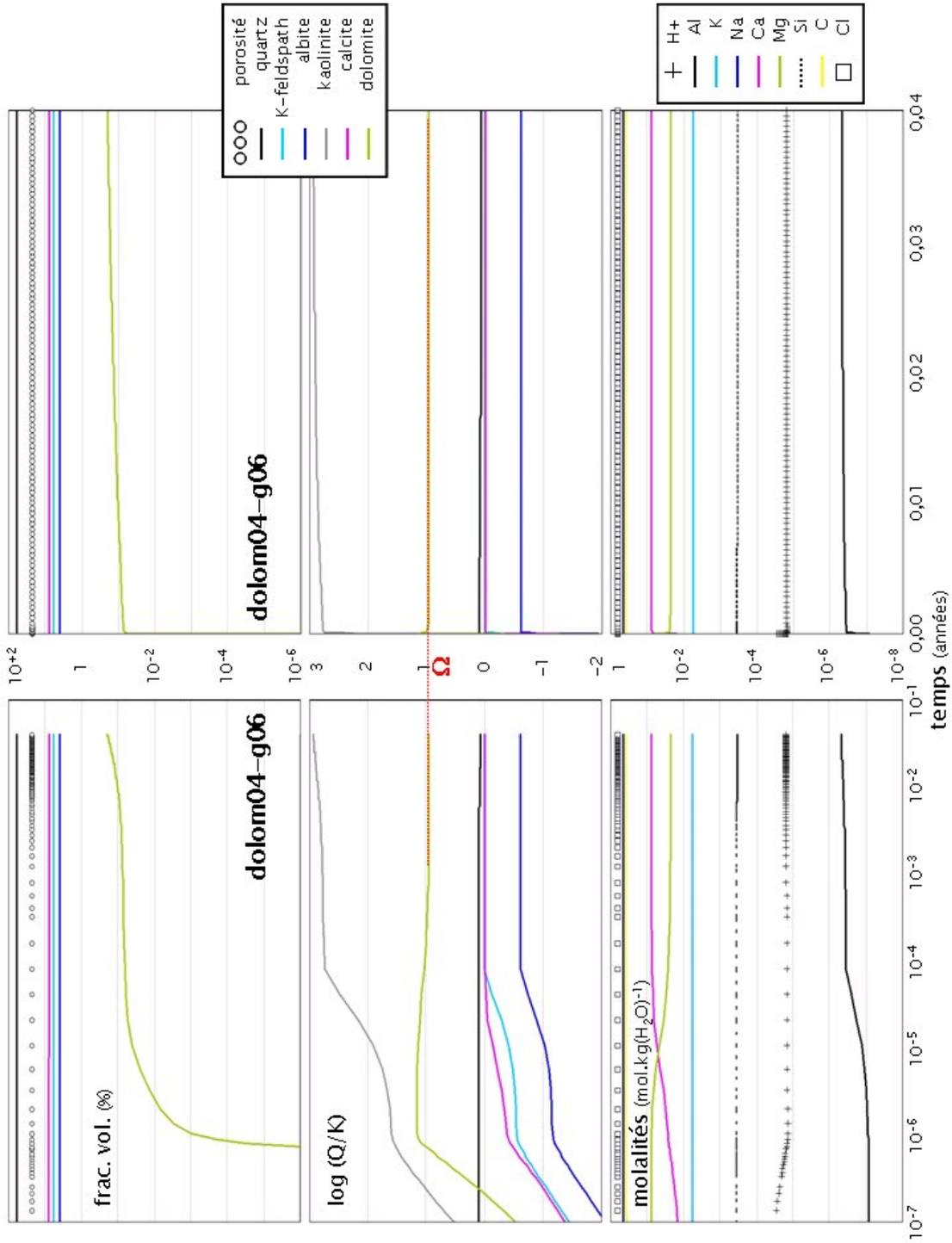


FIG. E.37: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom04-g06** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,076 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

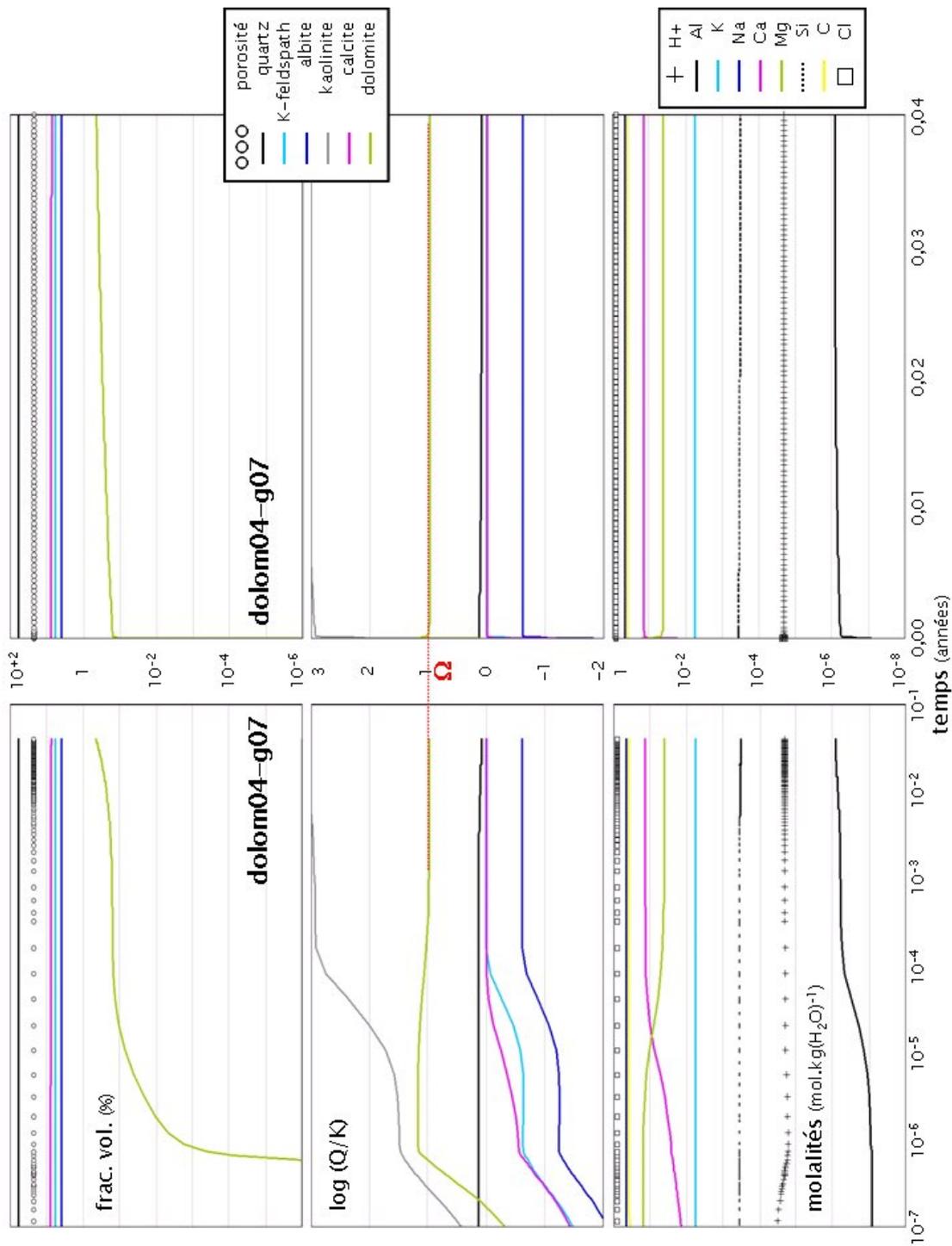


FIG. E.38: Résultats de la simulation de germination de dolomite **dolom04-g07** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,160 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

Annexe F

Résultats des différentes simulations de germination/croissance de dolomite

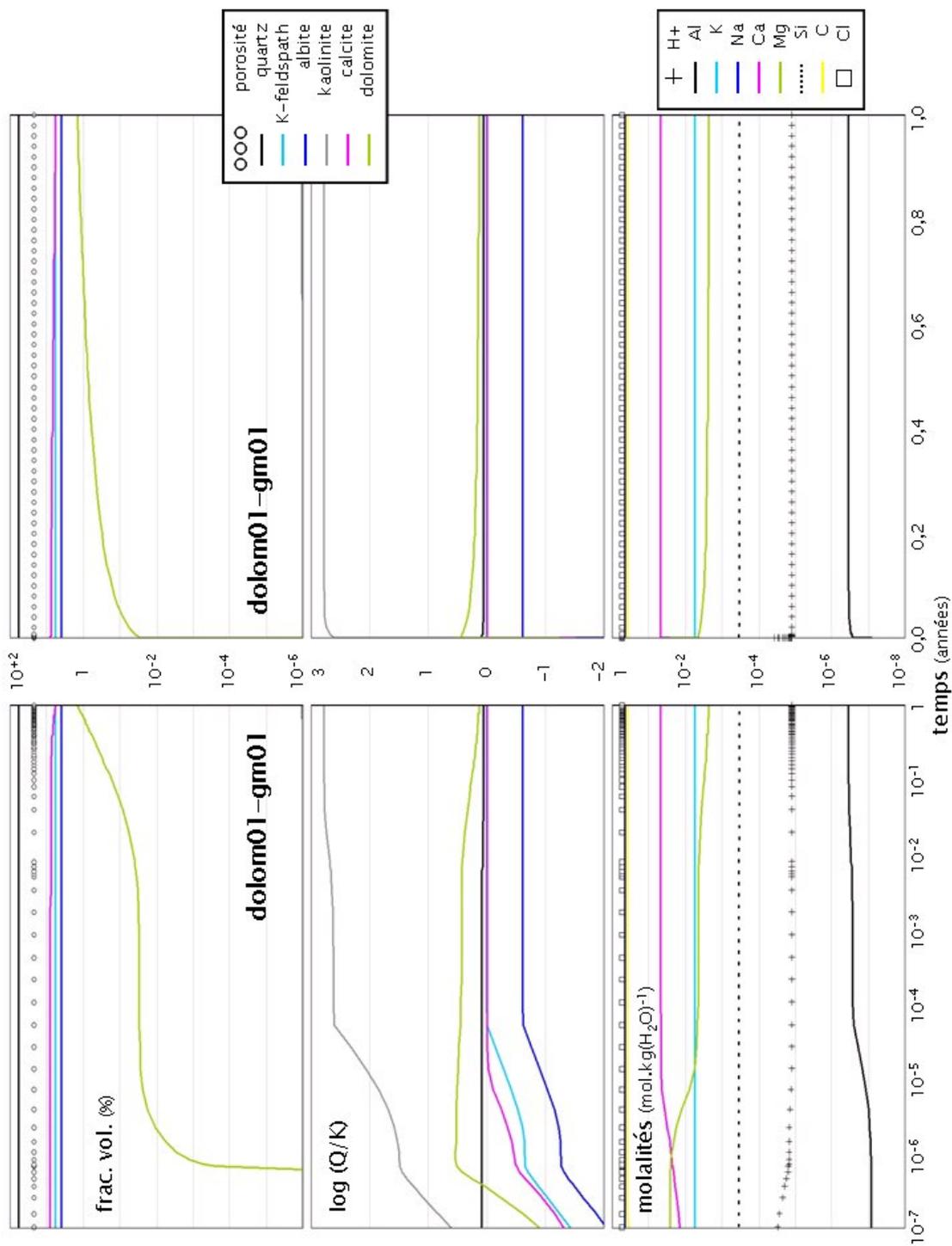


FIG. F.1: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom01-gm01** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

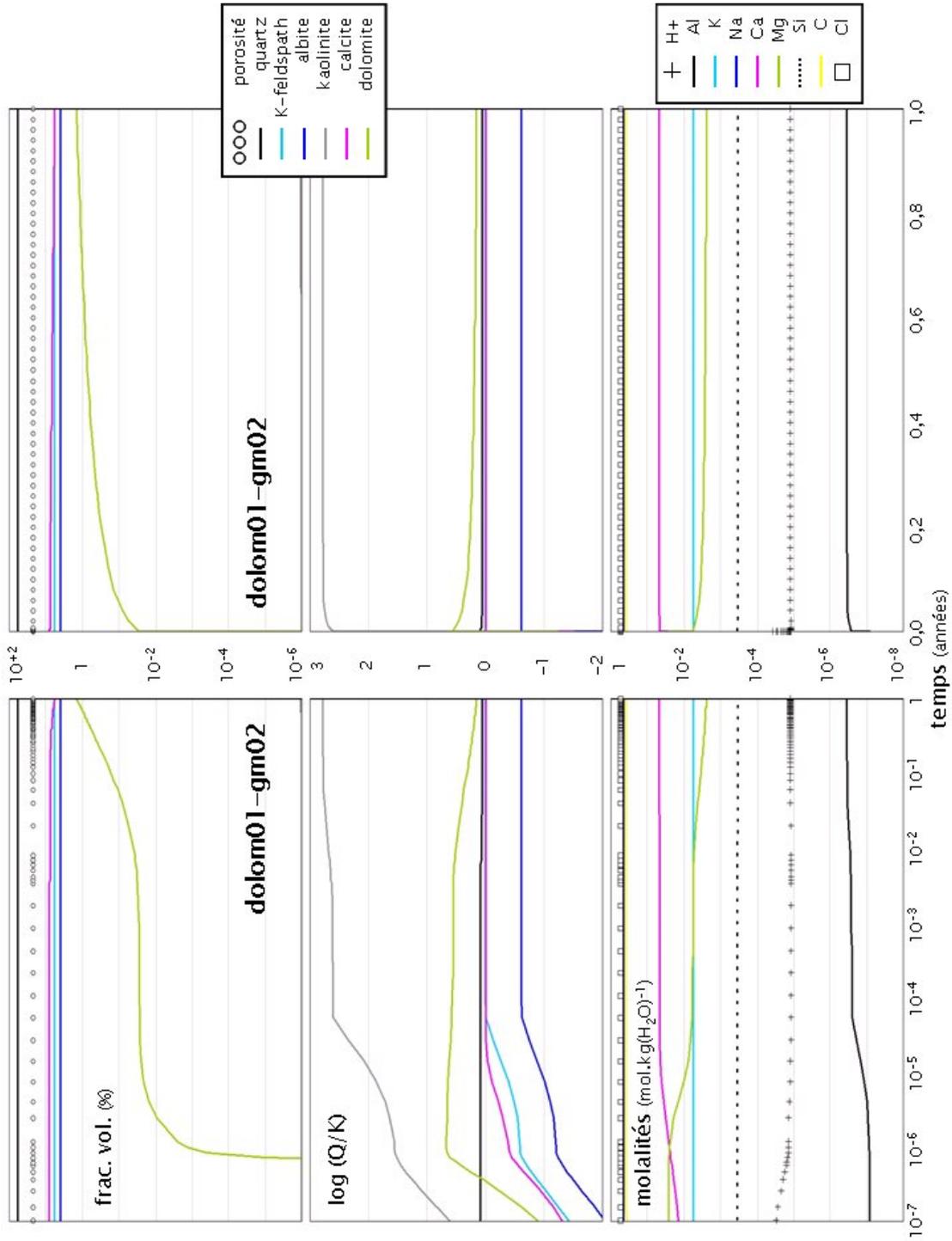


FIG. F.2: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom01-gm02** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 70 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

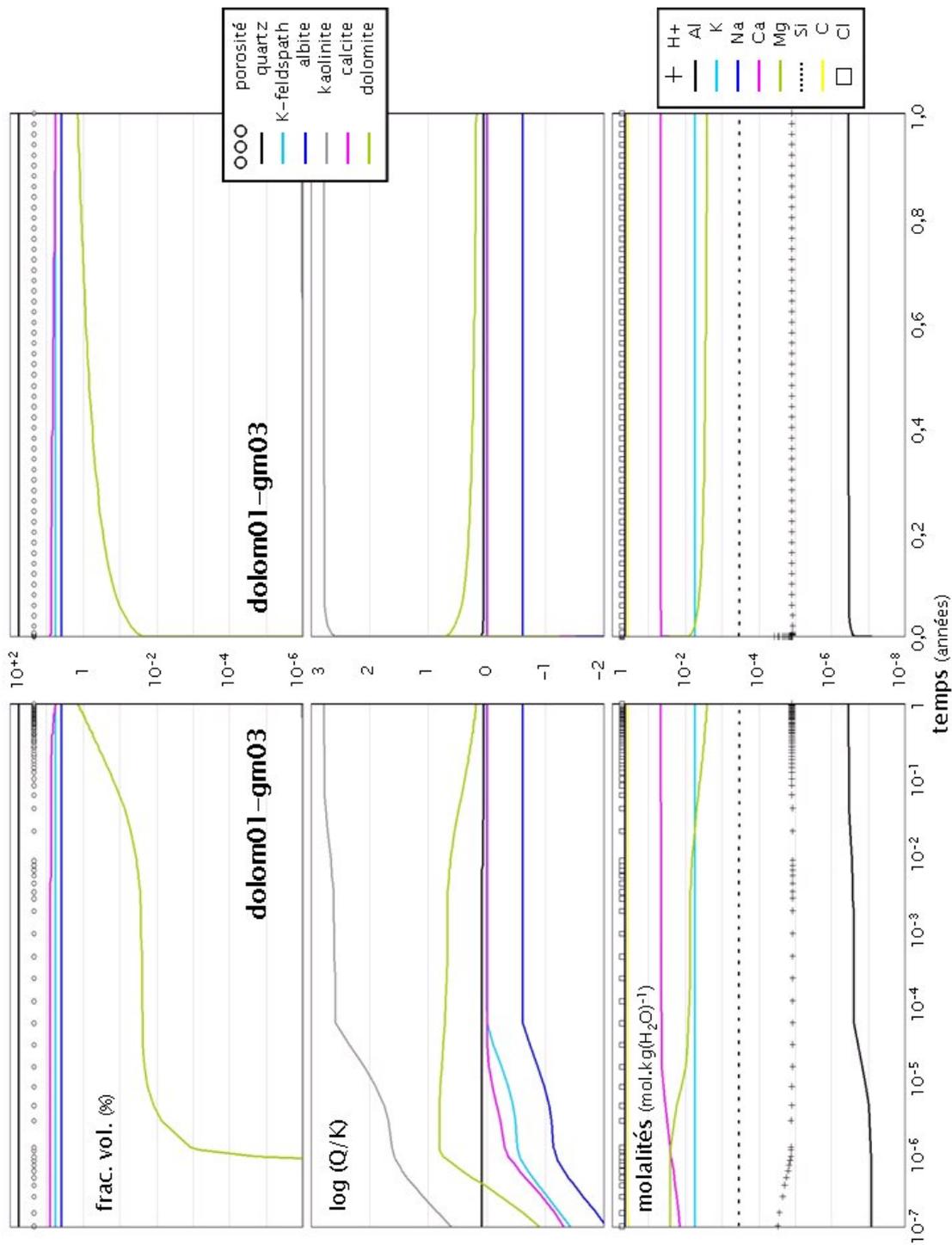


FIG. F.3: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom01-gm03** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 80 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

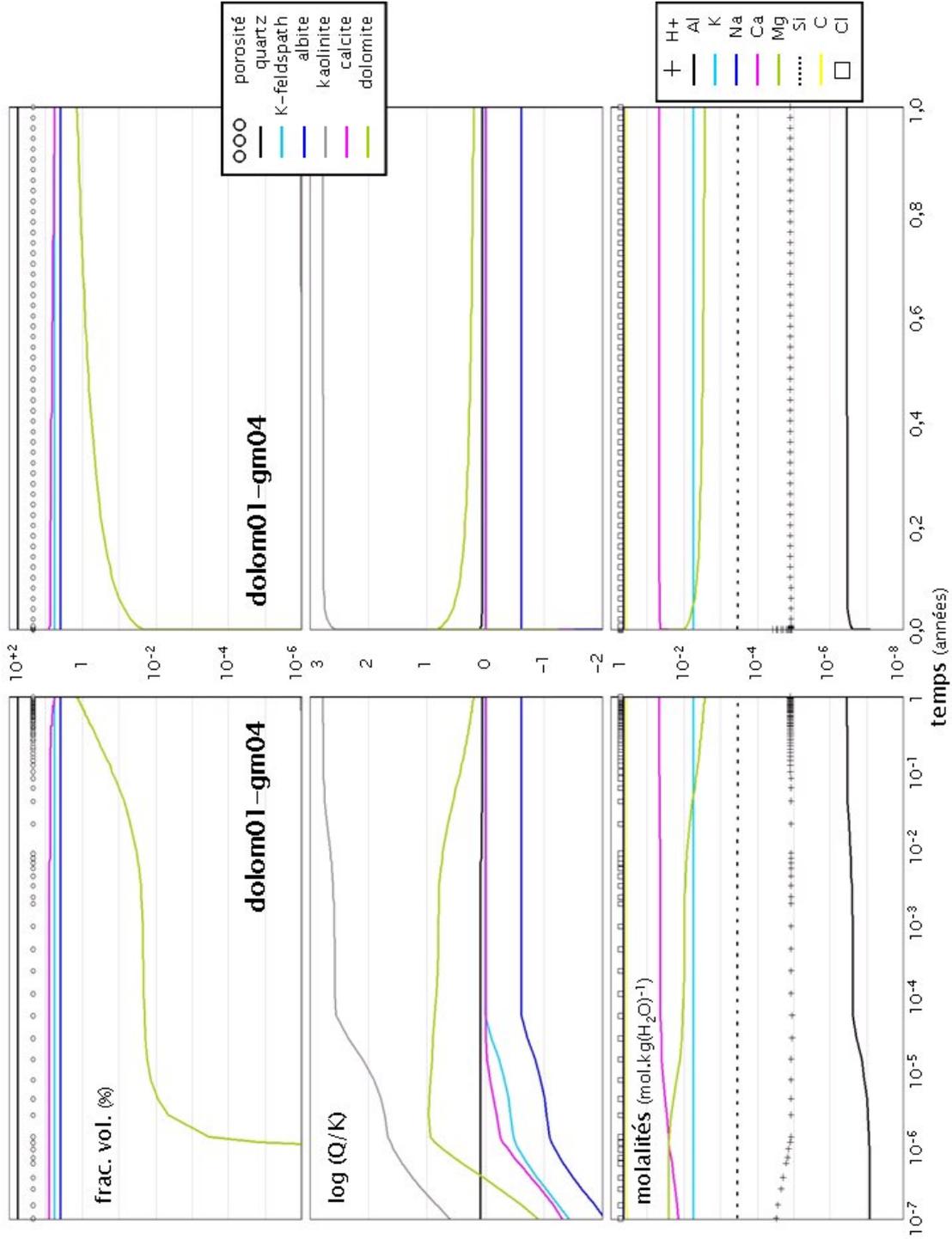


FIG. F.4: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom01-gm04** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 90 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

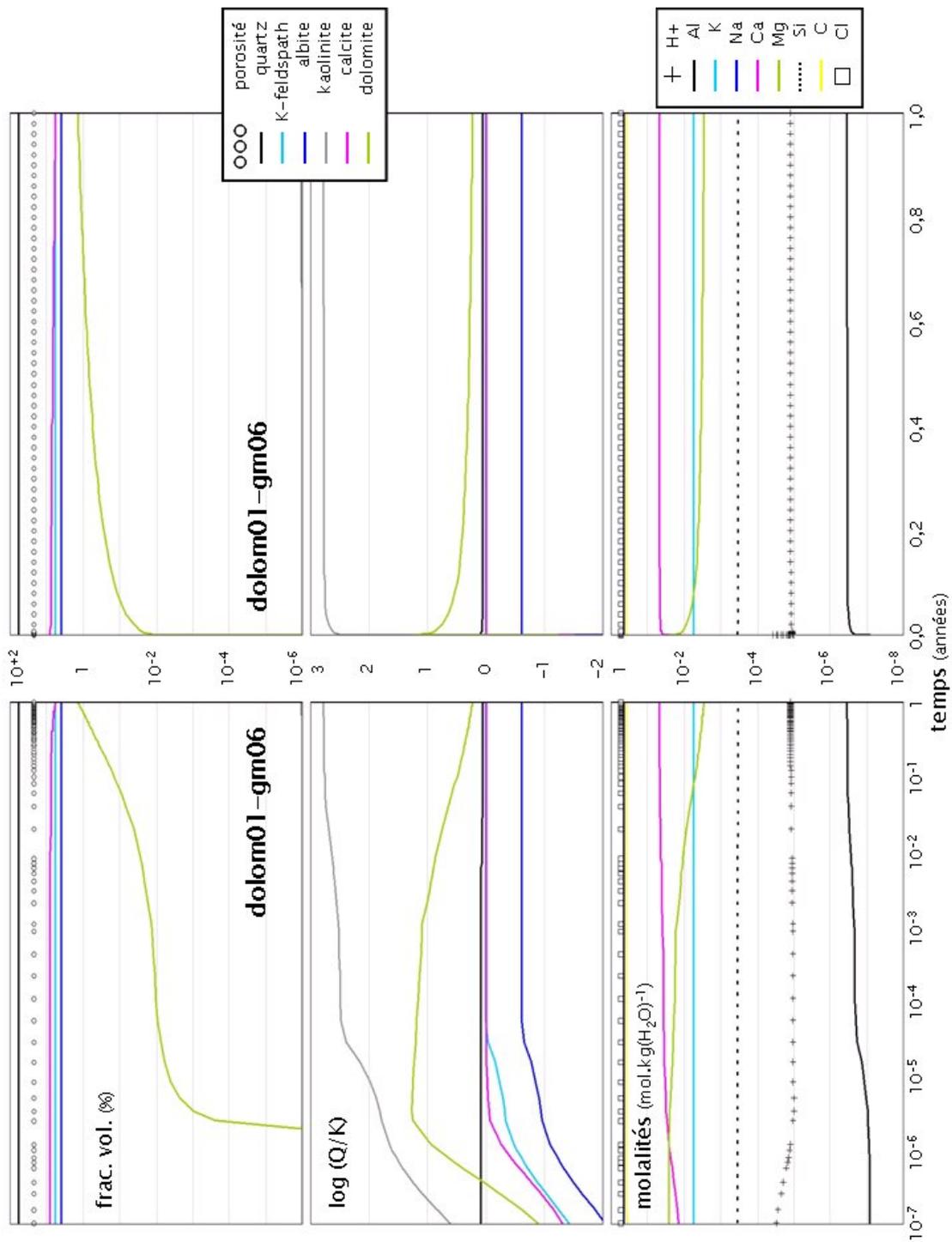


FIG. F.5: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom01-gm06** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 110 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

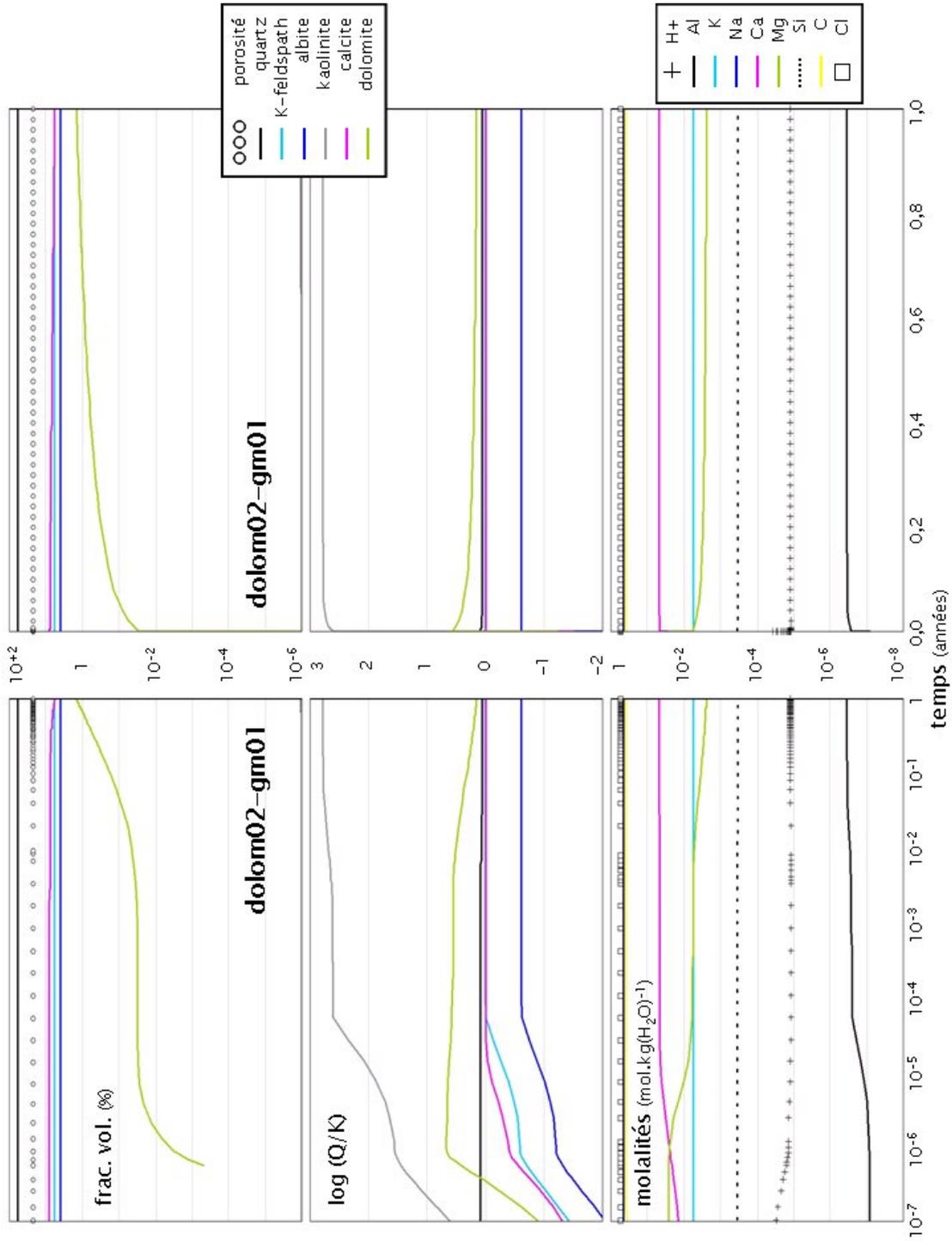


FIG. F.6: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom02-gm01** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0, 3$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

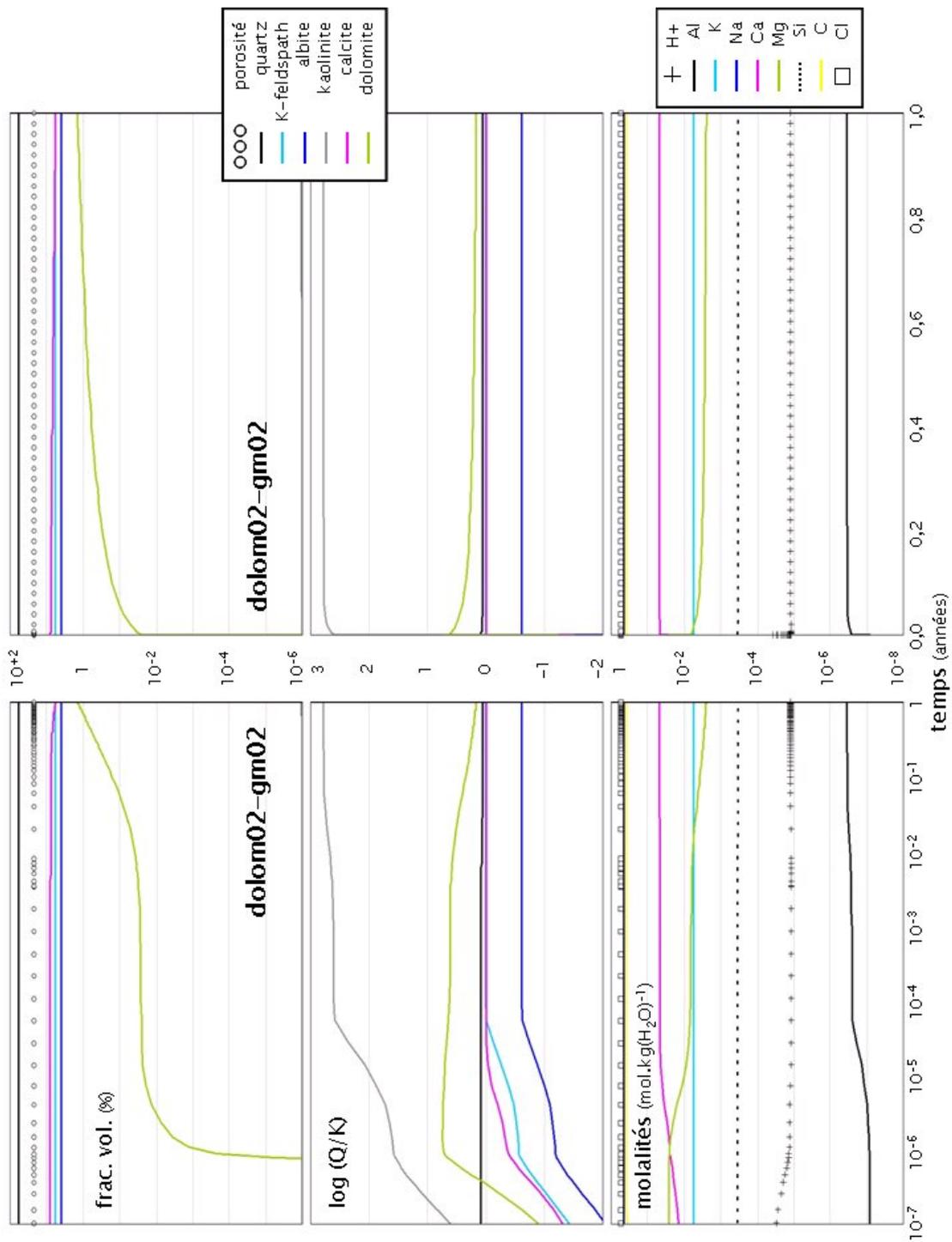


FIG. F. 7: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom02-gm02** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,3$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

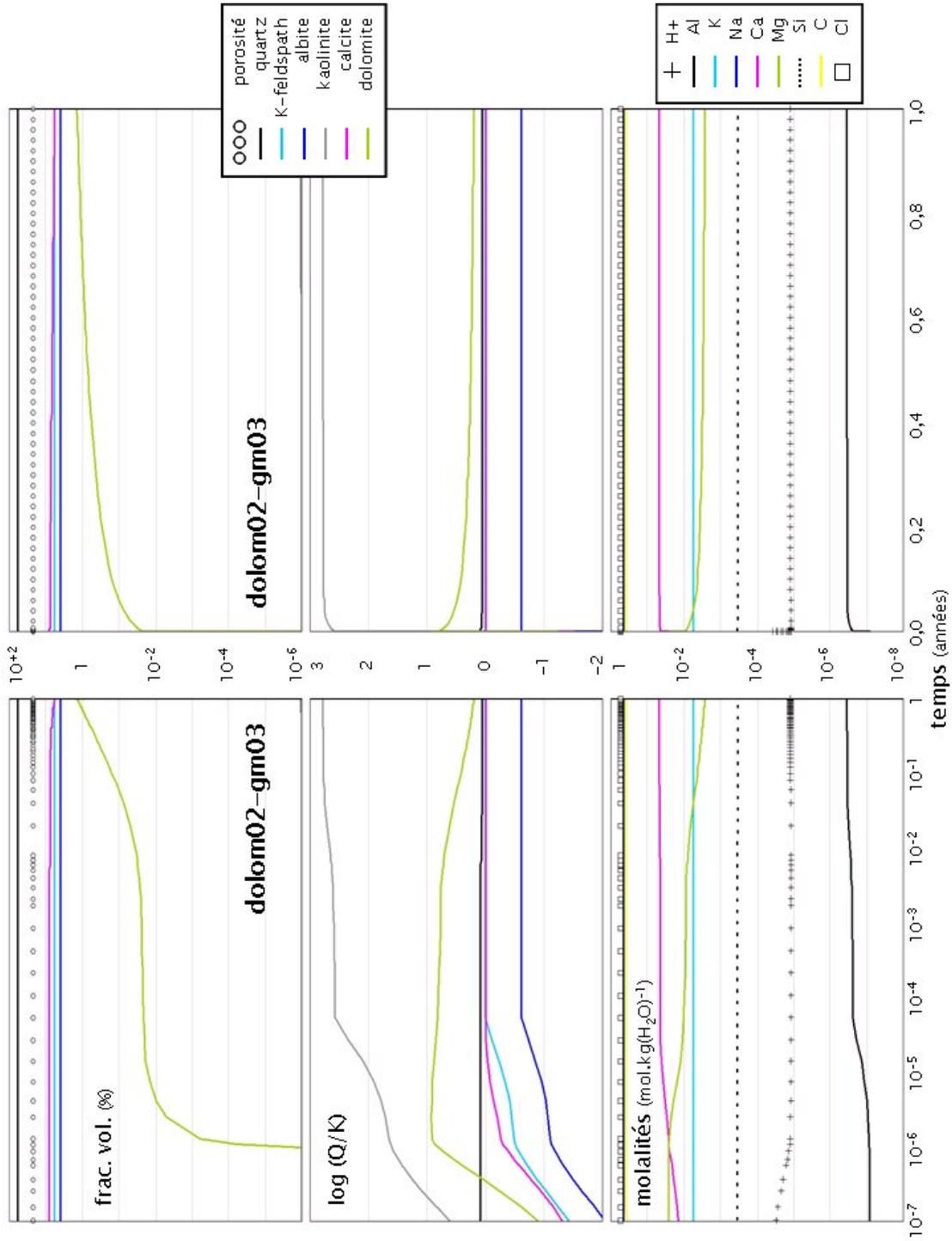


FIG. F.8: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom02-gm03** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,35$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

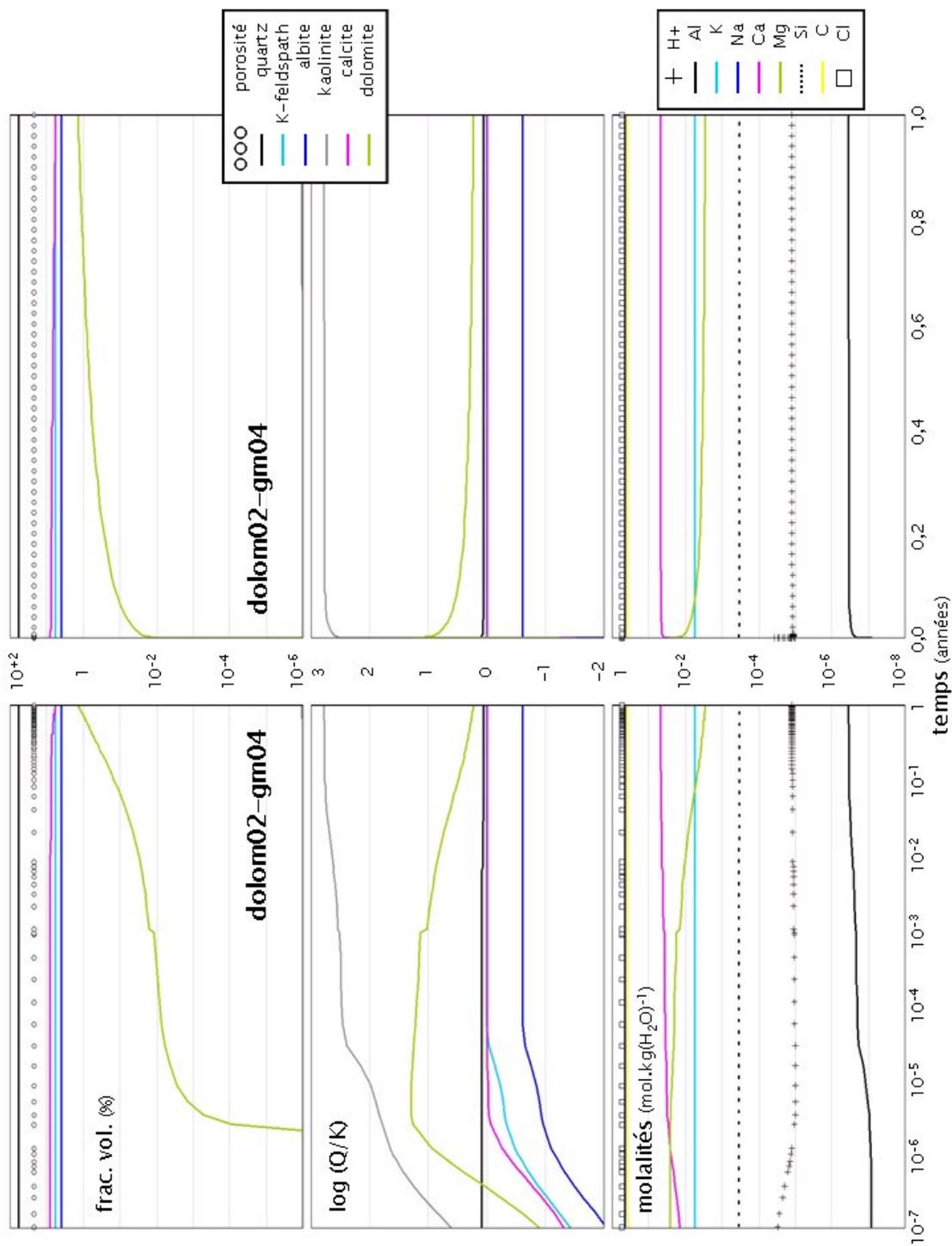


FIG. F.9: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom02-gm04** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,45$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

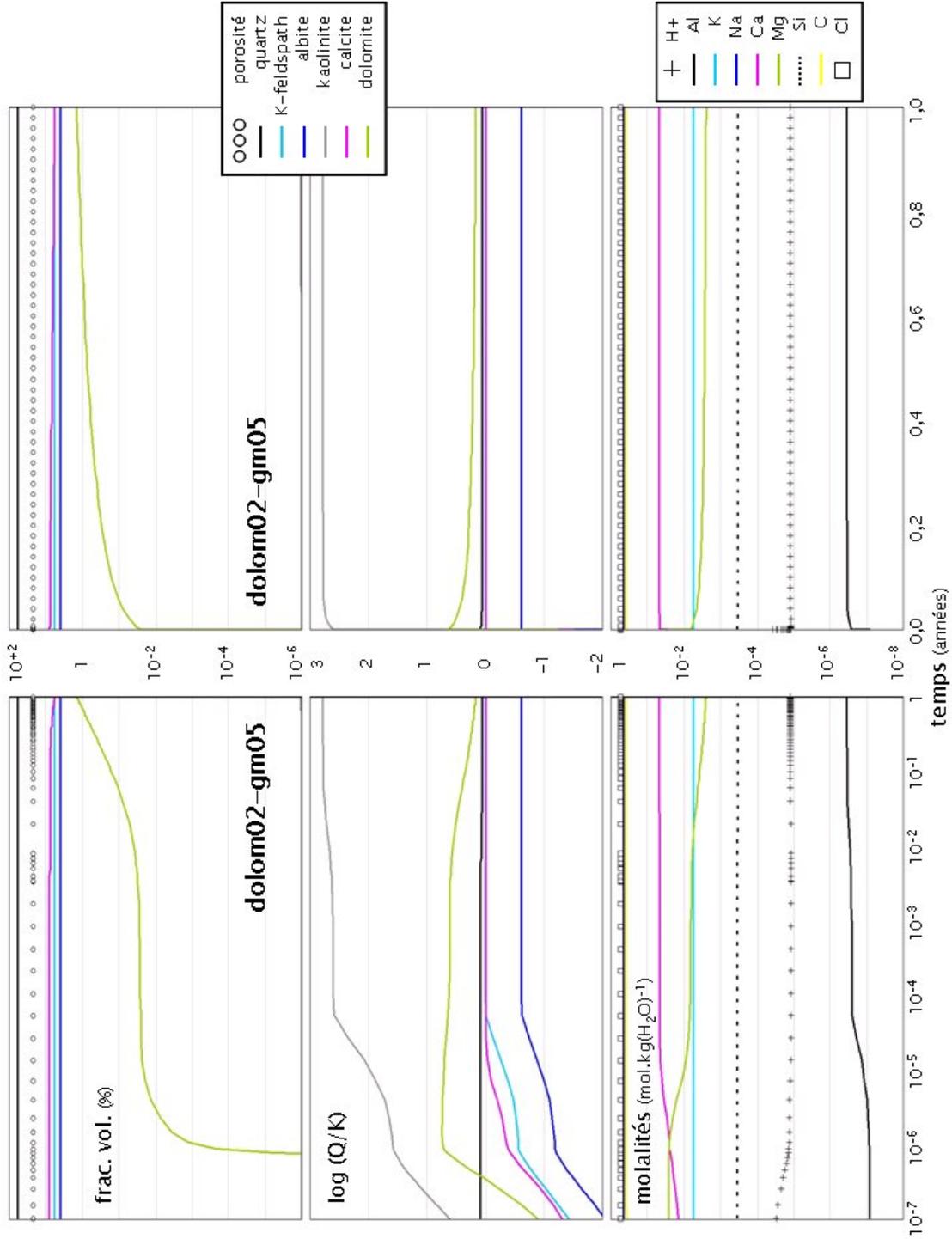


FIG. F.10: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom02-gm05** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{doi} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{doi}^{1/3} = 0,5$ et $J_{0,doi} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

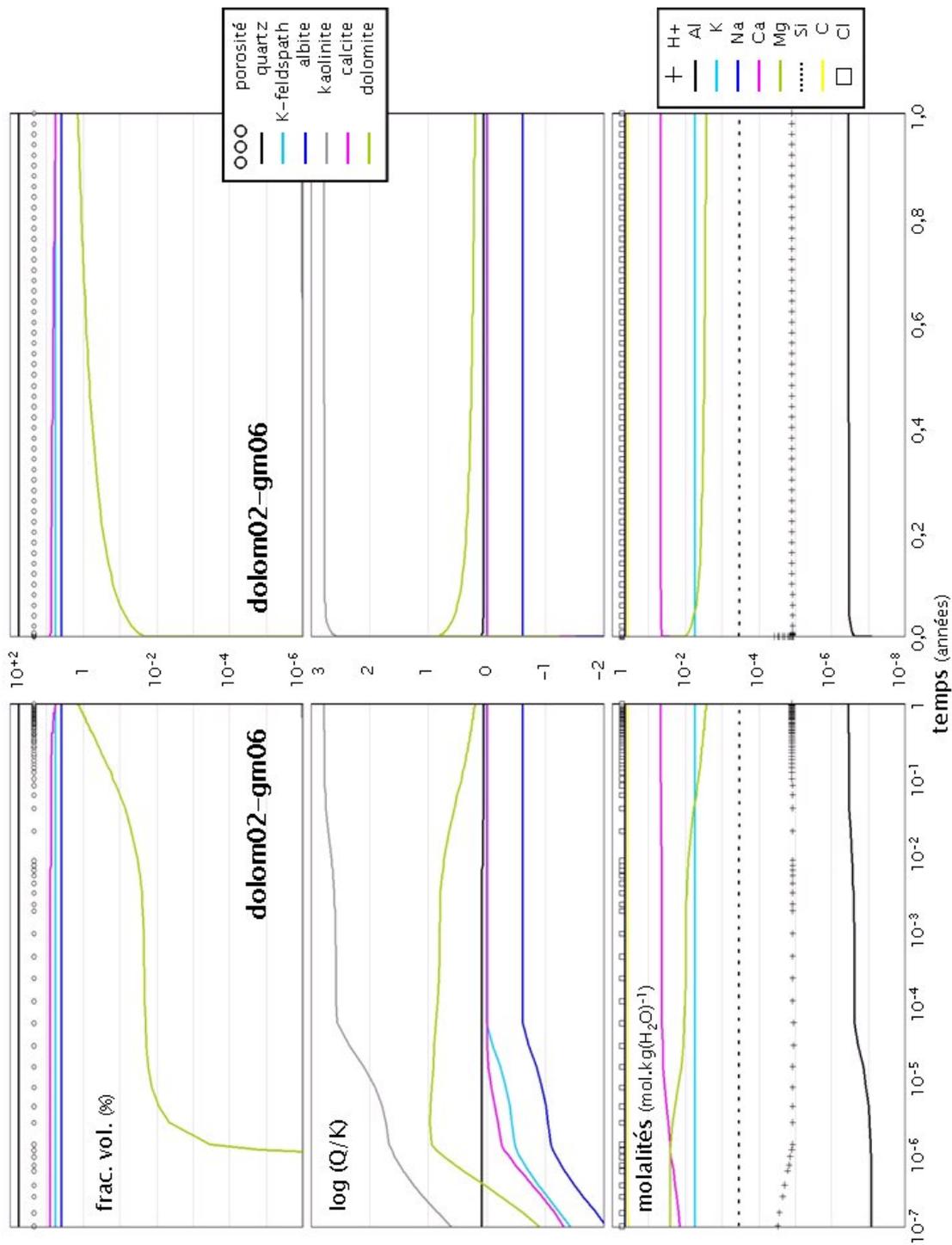


FIG. F.11: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom02-gm06** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,6$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

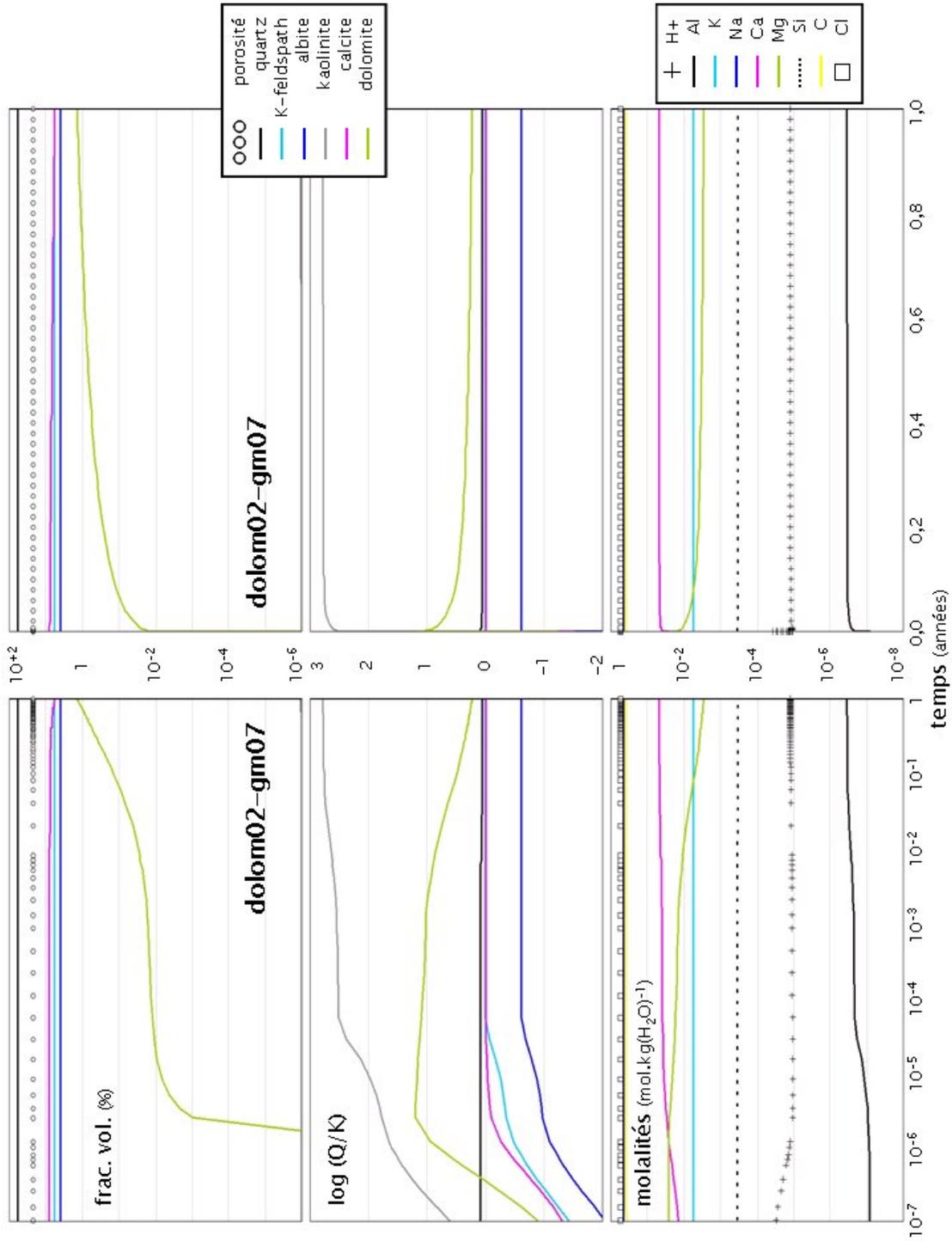


FIG. F.12: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom02-gm07** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 60 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,7$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

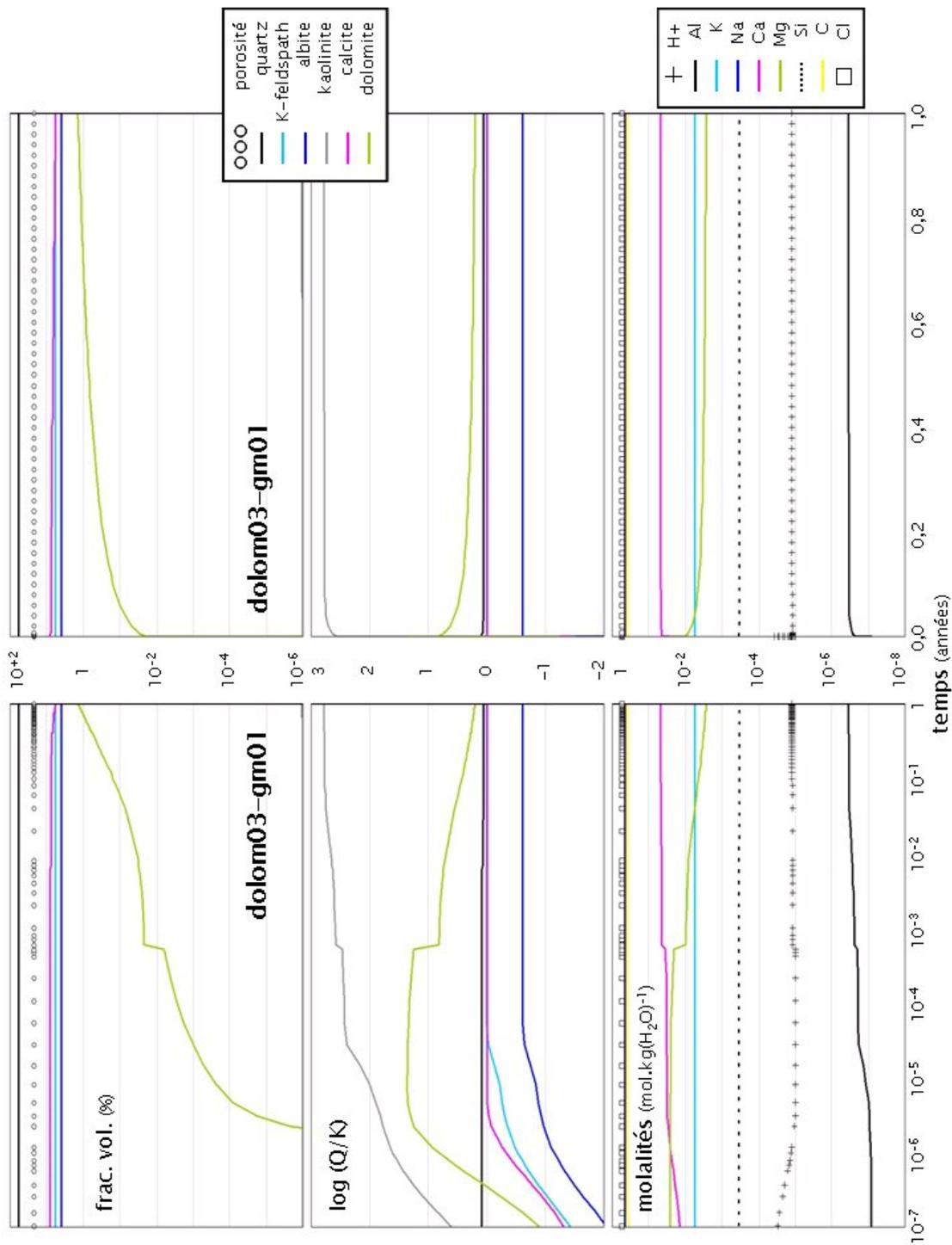


FIG. F.13: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom03-gm01** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{28} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

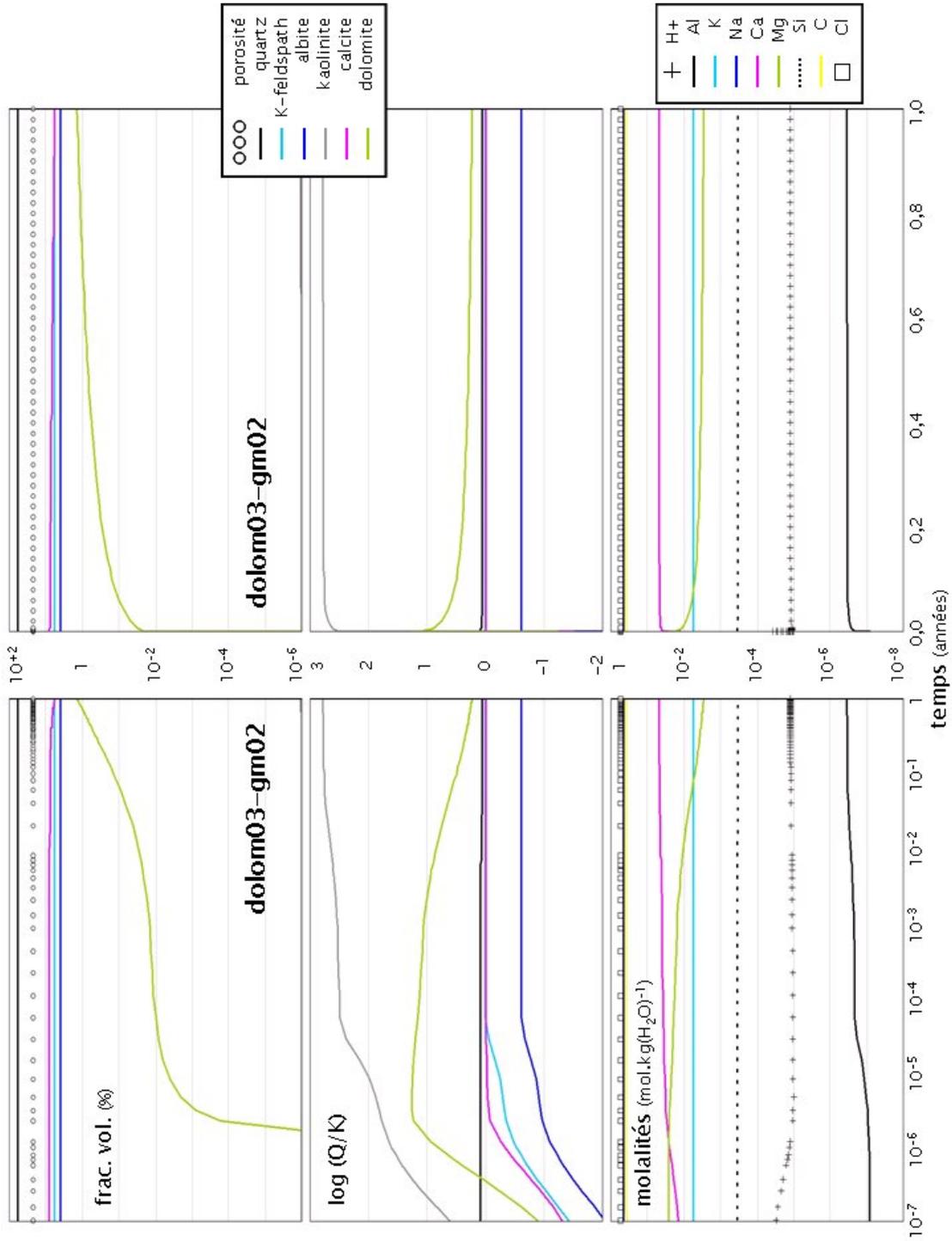


FIG. F.14: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom03-gm02** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{doi} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{doi}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,doi} = 10^{30} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

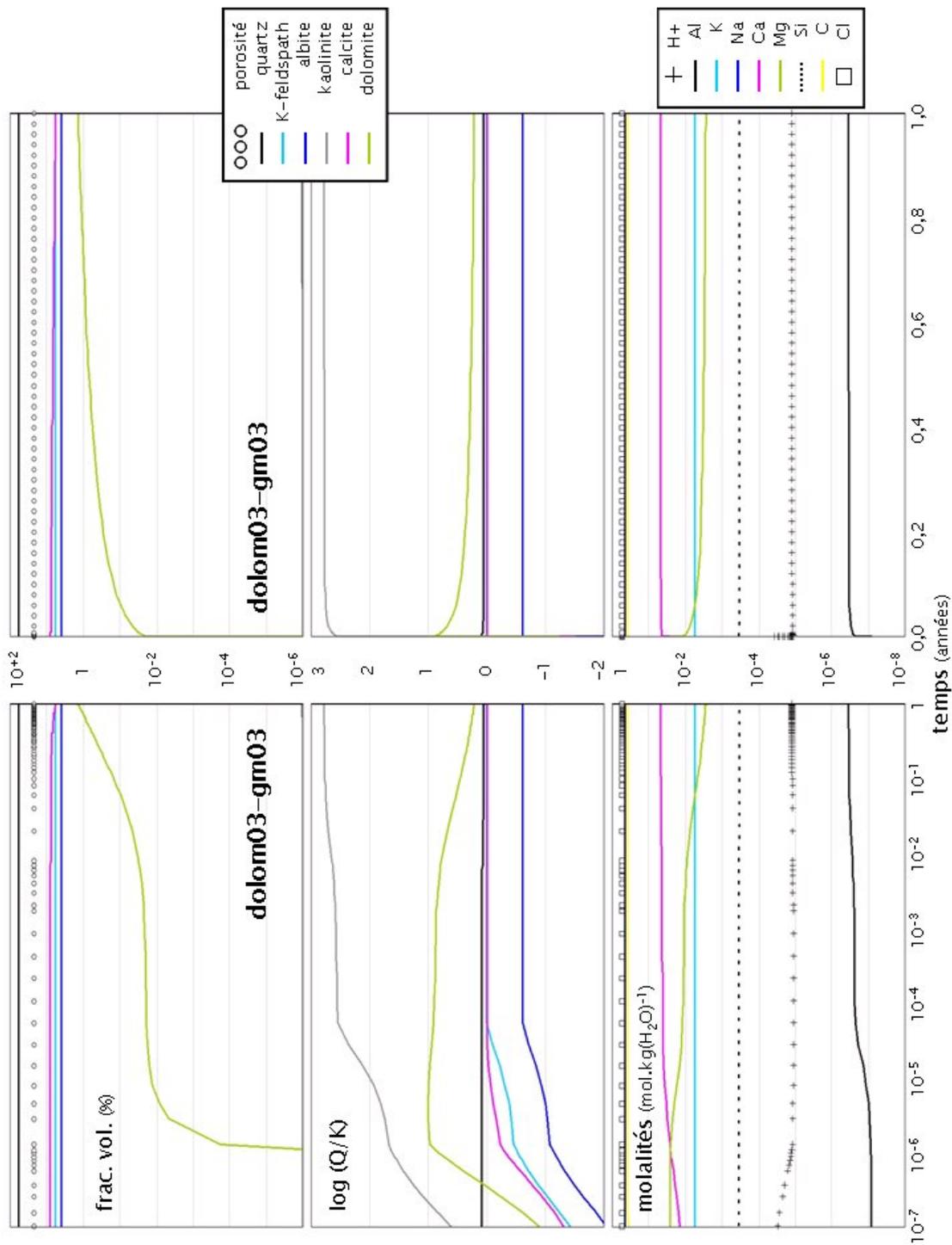


FIG. F.15: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom03-gm03** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{doi}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{doi}}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,\text{doi}} = 10^{34} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

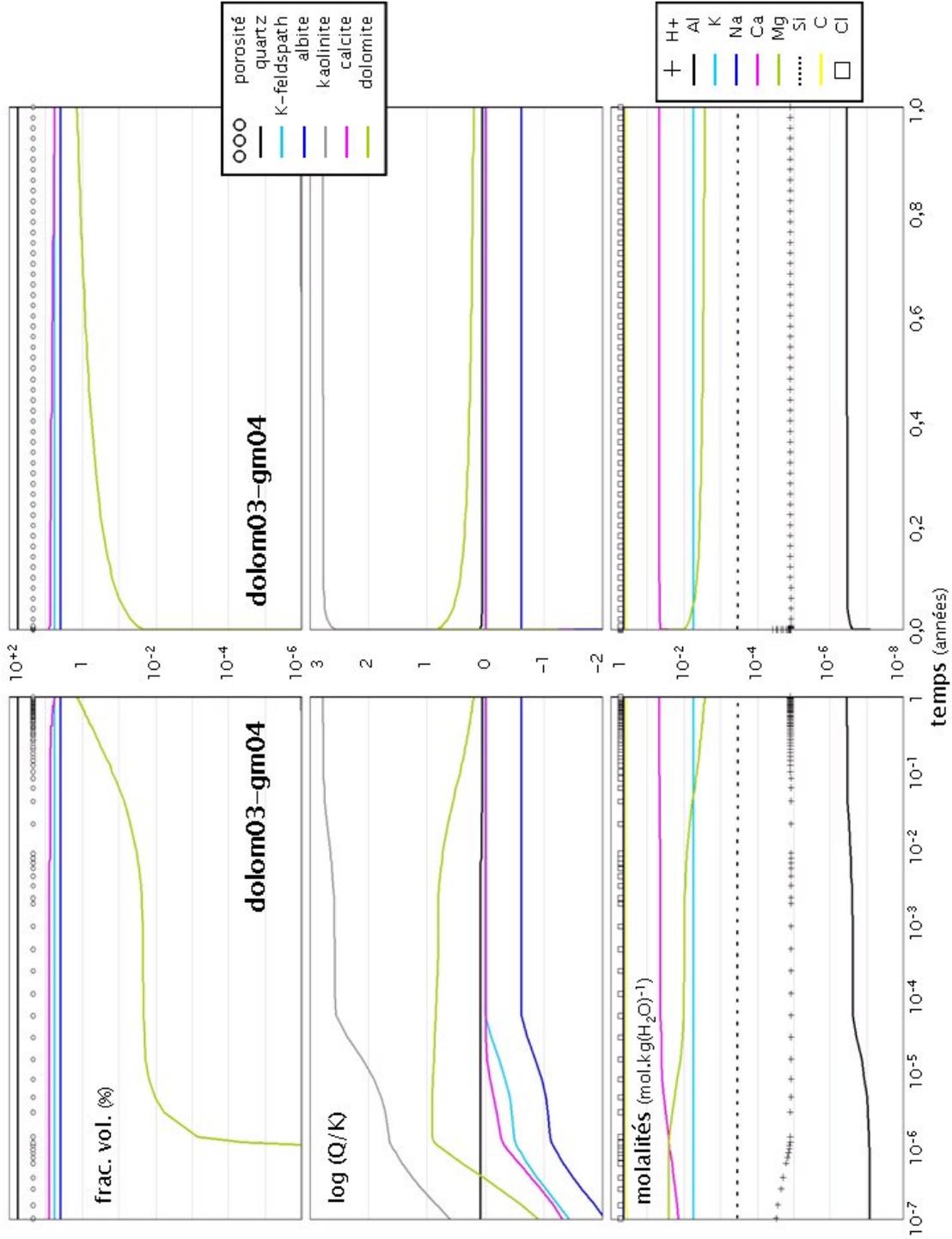


FIG. F.16: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom03-gm04** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{doi} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{doi}^{1/3} = 0,4$ et $J_{0,doi} = 10^{36} \text{ m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

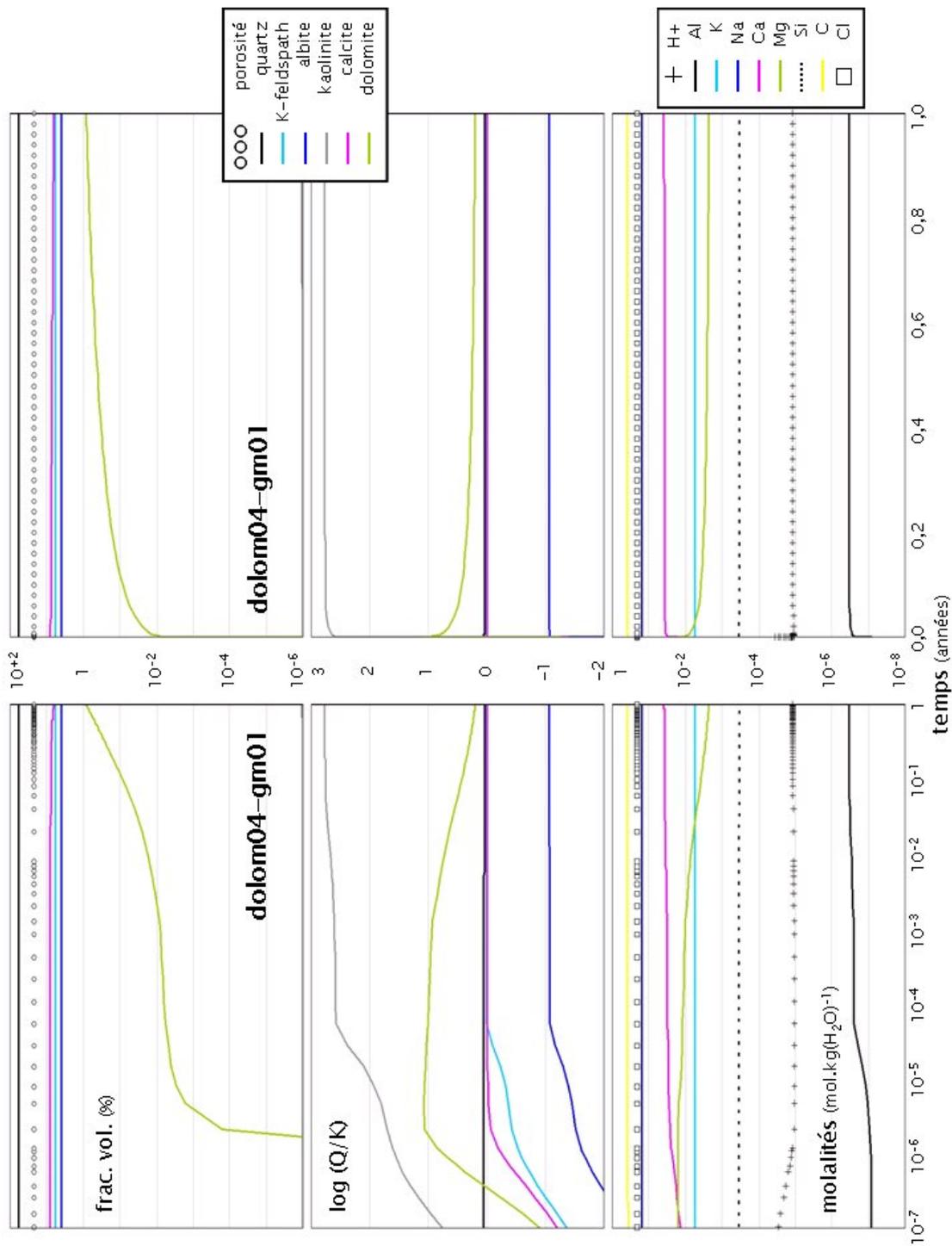


FIG. F.17: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom04-gm01** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,016 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

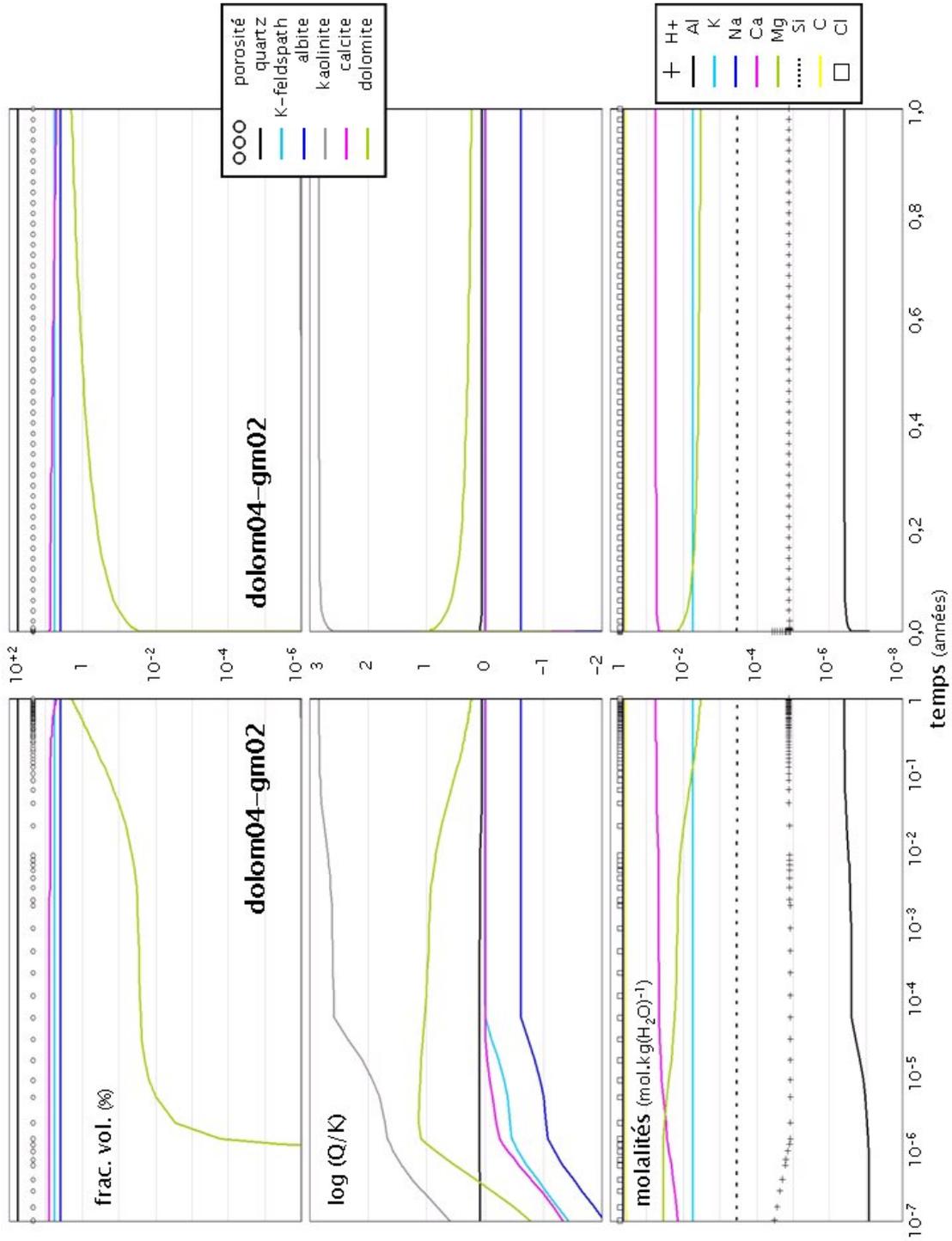


FIG. F.18: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom04-gm02** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,036 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

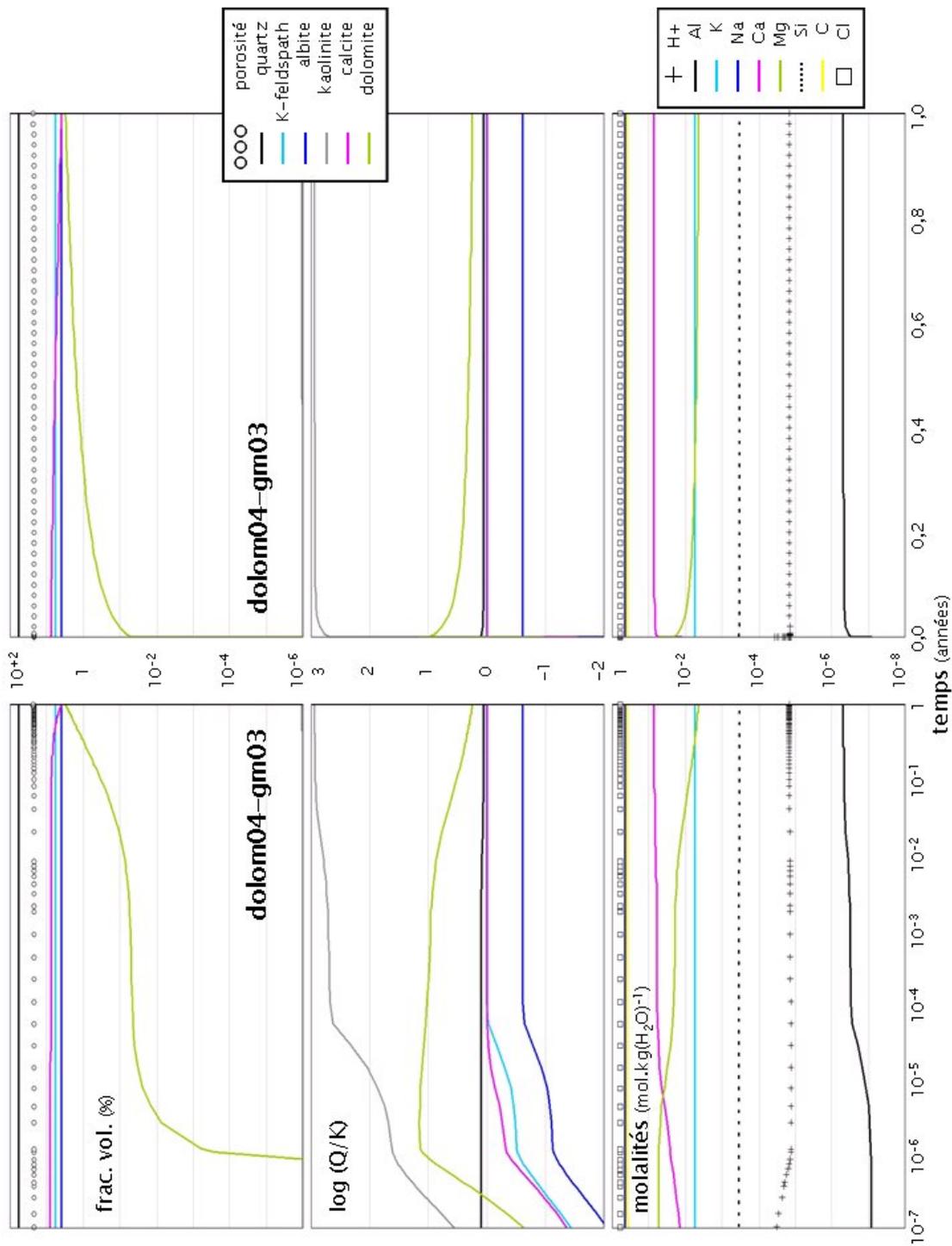


FIG. F.19: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom04-gm03** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{dol.} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{dol.}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,dol.} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{Mg}^0 = 0,056 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

ANNEXE F. RÉSULTATS DES SIMULATIONS DE GERMINATION/CROISSANCE DE DOLOMITE

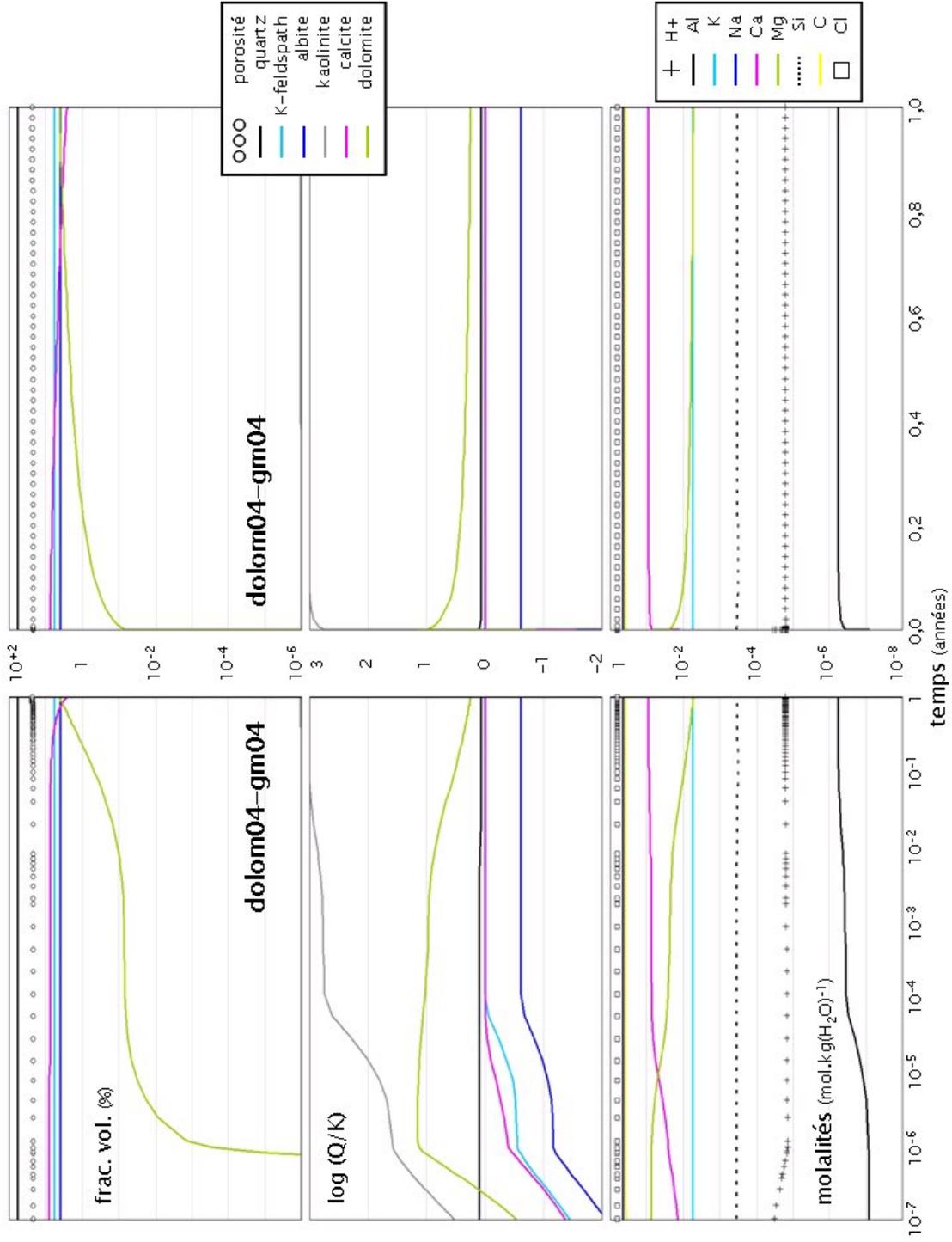


FIG. F.20: Résultats de la simulation de germination/croissance de dolomite **dolom04-gm04** réalisée avec le code ARCHIMEDE. — Rappelons que $\sigma_{\text{dol.}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\psi_{\text{dol.}}^{1/3} = 0,4$, $J_{0,\text{dol.}} = 10^{32} \text{ m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ et $m_{\text{Mg}}^0 = 0,076 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$.

Glossaire

Symboles latins

a_{55}	valeur approchée de la molalité de l'eau ($a_{55} = 55,508 \text{ mol.kg(H}_2\text{O)}^{-1}$)
a_{e^-}	activité de l'électron (sans dimension)
a_i	activité de l'espèce E_i dans la solution
a_{H_2O}	activité de l'eau
a_i^0	paramètre de taille de l'espèce aqueuse E_i
A, B	constantes de Debye-Hückel caractéristiques du solvant et de la température
A_s	surface de substrat disponible pour la nucléation hétérogène (m^2)
b_1, \dots, b_4	coefficients de Fritz
c_1, \dots, c_4	coefficients d'interpolation pour l'activité des espèces neutres, fonctions de la température
c_m^r	coefficient de réactivité du minéral M_m (sans dimension)
c_s^r	coefficient de réactivité de la solution solide M_s
c^{sat}	solubilité du minéral (le nombre de moles de minéral qui se dissolvent dans de l'eau pure à saturation) (mol.m^{-3})
C	constante représentant l'écart à la loi de Debye-Hückel
C_0	concentration de sites de nucléation dans le système (m^{-3} ou m^{-2})
$C(\mathbf{n})$	concentration volumique ou surfacique de germes de taille \mathbf{n} (m^{-3} ou m^{-2})
d_m	densité (ou nombre de grains) du minéral M_m dans la solution
e_l	élément ($l = 1$ correspond à l'oxygène et $l = 2$ à l'hydrogène)
E_i	espèce chimique ($i = 1$ correspond à H_2O et $i = 2$ à H^+)
$f(\mathbf{n})$	fréquence d'attachement d'une molécule sur le germe de taille \mathbf{n} (an^{-1})
\mathcal{G}_m	germes du minéral à composition fixe M_m
i_{anion}	indice de l'espèce aqueuse inactive choisie pour imposer l'électroneutralité de la solution dans le calcul de la spéciation initiale
I	force ionique
j_{redox}	indice de l'espèce aqueuse secondaire qui sert d'espèce de base pour le traitement des réactions d'oxydo-réduction
$J_{\mathcal{G}_m}$	vitesse de nucléation des germes \mathcal{G}_m (an^{-1})
$J_{\mathcal{G}_m}^0$	facteur pré-exponentiel pour la vitesse de nucléation des germes \mathcal{G}_m ($\text{m}^{-3}.\text{an}^{-1}$ ou $\text{m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
k_b	constante de Boltzmann ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
k_{dm}	coefficient de la vitesse de dissolution du minéral M_m ($\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
k_{dm}^I	constante cinétique de dissolution intrinsèque au minéral M_m propre au milieu considéré ($\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) ($I = A$ dans le domaine acide, N dans le neutre et B dans le basique)

A suivre...

Symboles latins (suite)

k_{ds}	coefficient de la vitesse de dissolution de la solution solide M_s ($\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
k_{ds}^I	constante cinétique de dissolution intrinsèque à la solution solide M_s propre au milieu considéré ($\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
k_{pm}	constante cinétique de précipitation intrinsèque au minéral M_m ($\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
k_{ps}	constante cinétique de précipitation intrinsèque à la solution solide M_s ($\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
K_j	constante d'équilibre de la réaction de spéciation de l'espèce E_j
$K_m(\infty)$	constante d'équilibre macroscopique de la réaction hétérogène entre le fluide et le minéral M_m
$K_m(r)$	constante d'équilibre pour un cristal de rayon r de la réaction hétérogène entre le fluide et le minéral M_m
m_i	molalité de l'espèce E_i ($\text{mol.kg}(\text{H}_2\text{O})^{-1}$)
M_m	minéral à composition fixe
M_s	solution solide
M^{aq}	masse de l'ensemble de la phase aqueuse (kg)
M_m	masse du minéral M_m (kg)
M_i	masse molaire de l'espèce aqueuse E_i (kg.mol^{-1})
M_l	masse molaire de l'élément e_l (kg.mol^{-1})
M_m	masse molaire du minéral M_m (kg.mol^{-1})
$n_{\mathcal{G}_m}$	nombre de molécules contenues dans un germe \mathcal{G}_m
n_i	quantité de matière de l'espèce aqueuse E_i (mol)
n_l	quantité totale de matière de l'élément e_l (mol)
n_m	quantité de matière du minéral M_m (mol)
n_s	quantité de matière de la solution solide M_s (mol)
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	quantité de matière de l'espèce H_2O (mol)
n_m^I	pende du coefficient cinétique k_{dm} du minéral M_m en fonction du pH ($I = A, N, B$ en milieu respectivement acide, neutre et basique)
N_a	nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_d	nombre d'espèces aqueuses subordonnées
N_e	nombre total d'éléments chimiques
N_b	nombre d'espèces aqueuses de base
N_f	nombre total d'espèces aqueuses dans la solution ($N_f \geq N_e$)
$N_{\mathcal{G}_m}$	nombre total de germes \mathcal{G}_m dans le système
N_{min}	nombre total de minéraux dans le système
N_n	nombre de pas pour la discrétisation du temps
N_{ps}	nombre total de pôles dans la solution solide
N_{SSO}	nombre total de solutions solides dans le système
pe	potentiel électronique de la solution aqueuse (sans dimension)
pH	potentiel hydrogène de la solution aqueuse
P_{ι_s}	pôle d'une solution solide
$\left(\frac{Q_{\mathcal{G}_m}}{K_{\mathcal{G}_m}(\infty)}\right)_{\text{in}}$	quantité initiale de minéral M_m en solution rapportée à la quantité dissoute à l'équilibre pour le calcul de mûrissement (sans dimension)
Q_m	produit d'activité ionique du minéral M_m (sans dimension)
Q_s	produit d'activité ionique de la solution solide M_s

A suivre...

Glossaire

Symboles latins (suite)

Q_{ι_s}	produit d'activité ionique du pôle P_{ι_s} de la solution solide M_s
R	constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
RS	état rédox du système (espèces aqueuses, gazeuses et minérales)
$r_{\mathcal{G}_m, \equiv}$	rayon de la sphère équivalente au germe \mathcal{G}_m (m)
r_m	rayon du grain de forme sphérique du minéral M_m (m)
s_m	surface géométrique du minéral M_m (m^2)
s_m^r	surface réactive du minéral M_m (m^2)
S_{grain}	surface du grain de forme sphérique (m^2)
S_{spec}	surface spécifique (m^2)
$S_{\mathcal{G}_m}^{\text{tot}}$	surface totale occupée par les germes \mathcal{G}_m (m^2)
$t^{\text{mûriss}}$	temps lié au calcul de mûrissement (an)
t^n	temps discret de la simulation [t^0, t^{fin}]
T	température ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{\mathcal{G}_m}$	constante de temps pour l'adimensionnement du calcul de mûrissement (an)
v	vitesse globale de la phase aqueuse dans le milieu poreux (m.an^{-1})
up_m ou s	valence opérationnelle du minéral M_m ou de la solution solide M_s
vo_i	valence opérationnelle de l'espèce aqueuse E_i (sans dimension)
v_{0, \mathcal{G}_m}	volume (constant) d'une molécule du germe \mathcal{G}_m (m^3)
V_m	volume molaire du minéral M_m ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
V_s	volume molaire de la solution solide M_s ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
V^{aq}	volume occupé par la solution aqueuse (m^3)
V_{grain}	volume du grain de forme sphérique (m^3)
V_m	volume du minéral M_m (m^3)
V^{min}	volume occupé par l'ensemble des minéraux (m^3)
V^{ss0}	volume occupé par l'ensemble des solutions solides (m^3)
V_{tot}	volume global de la maille (m^3)
$V_{\mathcal{G}_m}^{\text{tot}}$	volume total occupé par les germes \mathcal{G}_m (m^3)
$V_{\mathcal{G}_m}^{\text{germes}}$	volume fluide disponible pour la nucléation des germes \mathcal{G}_m (m^3)
X_{ι_s}	fraction molaire d'un pôle P_{ι_s} d'une solution solide
\widetilde{X}_{ι_s}	fraction molaire du pôle P_{ι_s} de la solution solide la moins soluble dans la solution aqueuse, assimilée à celle qui est susceptible de précipiter
\overline{X}_{ι_s}	fraction molaire du pôle P_{ι_s} de la solution solide qui se dissout
z	facteur de Zeldovich
z_k	charge de l'espèce aqueuse E_k
$Z(\mathbf{n})$	concentration stationnaire volumique ou surfacique de germes de taille \mathbf{n} (m^{-3} ou m^{-2})

Symboles grecs

$\alpha_{l,i}$	nombre de moles de l'élément e_l contenues dans une mole de l'espèce aqueuse E_i
α_m	exposant du degré de saturation dans la loi cinétique de précipitation du minéral M_m (coefficient empirique) (sans dimension)
$\beta_{l,m}$	nombre de moles de l'élément e_l contenues dans une mole de minéral M_m

A suivre...

Symboles grecs (suite)

β_m	exposant de l'écart à l'équilibre dans la loi cinétique de précipitation du minéral M_m (coefficient empirique) (sans dimension)
γ_i	coefficient d'activité de l'espèce E_i
Γ_m	seuil de sursaturation critique du minéral M_m ($\Gamma_m > 1$) (sans dimension)
Γ_s	seuil de sursaturation critique de la solution solide M_s ($\Gamma_s > 1$)
Γ_{ι_s}	seuil de sursaturation critique du pôle P_{ι_s} d'une solution solide
$\Gamma_{S_s(X_{\iota})}$	seuil de sursaturation stœchiométrique de la solution solide M_s
Γ_{T_s}	seuil de sursaturation totale de la solution solide M_s
$\delta_{i,j}$	symbole de Kronecker (égal à 1 si $i = j$, à 0 sinon)
Δx	longueur du réservoir (ou pas de discrétisation en espace) (m)
Δt	pas de temps de discrétisation (an)
ΔG_n	variation d'énergie libre pour un germe de taille n (J)
$\eta_{l,s}$	nombre de moles de l'élément e_l contenues dans une mole de solution solide M_s
θ_{G_m}	l'angle de contact entre le germe G_m et le substrat dans le cas de la nucléation hétérogène (rad)
ϑ_{dm}	vitesse de dissolution du minéral M_m (mol.an ⁻¹)
ϑ_m	vitesse de réaction du minéral M_m (mol.an ⁻¹)
ϑ_{pm}	vitesse de précipitation du minéral M_m (mol.an ⁻¹)
ϑ_s	vitesse de réaction de la solution solide M_s (mol.an ⁻¹)
$\nu_{j,k}$	coefficient stœchiométrique associé à l'espèce de base E_k dans la réaction de spéciation de l'espèce subordonnée E_j (H_2O et e^- compris)
ρ^{aq}	masse volumique de la solution aqueuse (kg.m ⁻³)
ρ_m	masse volumique du minéral M_m (kg.m ⁻³)
σ_{G_m}	tension constante de la surface germe G_m /solution (J.m ⁻²)
$\sigma_{G_m}^{eff}$	tension effective de la surface germe G_m /solution (J.m ⁻²)
τ_{G_m}	temps adimensionné pour le calcul de mûrissement
κ_{G_m}	constante propre au germe G_m pour le calcul de mûrissement (m ³)
$\nu_{m,k}$	coefficient stœchiométrique associé à l'espèce de base E_k dans la réaction de dissociation du minéral M_m dans la solution aqueuse
$\mu_{s,k}$	coefficient stœchiométrique associé à l'espèce de base E_k dans l'équation de dissociation de la solution solide M_s dans la solution aqueuse
μ	potentiel chimique (J)
$\omega_{\iota_s,k}$	coefficient stœchiométrique associé à l'espèce de base E_k dans l'équation de réaction du pôle P_{ι_s}
$\varphi(n)$	excès d'énergie effective du germe de taille n (J)
$\phi(I)$	coefficient osmotique
ϕ^{aq}	fraction volumique de la solution aqueuse dans la maille de volume V_{tot} de milieux poreux (sans dimension)
ϕ^{min}	fraction volumique des solides dans la maille de volume V_{tot} de milieux poreux
ϕ_m	fraction volumique de minéral M_m dans la maille de volume V_{tot} de milieux poreux
ϕ^{sso}	fraction volumique des solutions solides dans la maille de volume V_{tot} de milieux poreux
ϕ_s	fraction volumique de solution solide M_s dans la maille de volume V_{tot} de milieux poreux

A suivre...

Glossaire

Symboles grecs (suite)

Φ	porosité
Ω_m	degré de saturation du minéral à composition fixe M_m (sans dimension)
Ω_s	degré de saturation de la solution solide M_s
Ω_{ι_s}	degré de saturation du pôle P_{ι_s} d'une solution solide
$\Omega_{S_s(X_{\iota})}$	degré de saturation stœchiométrique de la solution solide M_s
Ω_{T_s}	degré de saturation totale de la solution solide M_s
$\psi_{\mathcal{G}_m}^{1/3}$	facteur de correction de surface ou de tension de surface pour le germe \mathcal{G}_m

Indices ou exposants

i	fait référence à une espèce aqueuse quelconque E_i
j	fait référence à une espèce aqueuse subordonnée E_j
k	fait référence à une espèce aqueuse de base E_k
\mathcal{G}_m	fait référence à un germe \mathcal{G} du minéral M_m
l	fait référence à un élément e_l
m	fait référence à un minéral M_m
s	fait référence à une solution solide M_s
ι	fait référence à un pôle P_{ι}
*	fait référence aux paramètres critiques pour la germination
I	fait référence à un domaine de pH (A acide, N neutre et B basique)
n	fait référence au temps t^n
aq	fait référence à ce qui se rapporte à la phase aqueuse
germes	fait référence à ce qui se rapporte à la phase de germination
min	fait référence à ce qui se rapporte aux minéraux
mûriss	fait référence à ce qui se rapporte à la phase de mûrissement d'Ostwald
sso	fait référence à ce qui se rapporte aux solutions solides

Bibliographie

- P. Aagaard & H. C. Helgeson. *Thermodynamic and kinetic constraints on reaction among minerals and aqueous solutions, I- Theoretical considerations*. Am. Jour. Sci., vol. 282, p. 237-285, 1982.
- R. R. Arvidson & F. T. Mackenzie. *The dolomite problem : control of precipitation kinetics by temperature and sursaturation state*. Am. Jour. Sci., vol. 299, p. 257-288, 1999.
- J. W. Ball, E. A. Jenne, & D. K. Nordstrom. *WATEQ2 - a computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters*. Chemical Modeling in Aqueous Systems (ed. E. A. Jenne) - Am. Chem. Soc. Symposium Ser., p. 815-835, 1979.
- B. Bazin, E. Brosse, & F. Sommer. *Chemistry of oil-field brines in relation to diagenesis of reservoirs - 1. Use of mineral stability fields to reconstruct in situ water composition. Example of the Mahakam basin*. Marine and Petroleum Geology, vol. 14(5), p. 481-495, 1997a.
- B. Bazin, E. Brosse, & F. Sommer. *Chemistry of oil-field brines in relation to diagenesis of reservoirs - 2. Reconstruction of paleo-water composition for modelling illite diagenesis in the Greater Alwyn area (North Sea)*. Marine and Petroleum Geology, vol. 14(5), p. 497-511, 1997b.
- J. Bear. *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier Publishing Company, Inc., 1972.
- C. W. J. Beenakker & J. Ross. *Theory of Ostwal ripening for open systems*. Jour. Chem. Phys., vol. 83, p. 4710-4714, 1985.
- R. A. Berner. *Sedimentary pyrite formation*. Am. Jour. Sci., vol. 268, p. 1-23, 1970.
- R. A. Berner. *Principles of chemical sedimentology*. Mc Graw-Hill, New-York, 1971.
- C. M. Bethke. *The Geochemist's WorkbenchTM version 2.0, A users guide to Rxn, Act2, Tact, React and Gtplot*. Hydrogeology Program, University of Illinois, 1994.
- C. M. Bethke. *Geochemical Reaction modeling*. Oxford University Press, New-York, 1996.
- C. M. Bethke. *Modeling transport in reacting geochemical systems*. C. R. Acad. Sci. Paris, vol. 324, IIa, p. 513-528, 1997.
- O. Bildstein. *Modélisation géochimique des interactions eau-gaz-roche. Application à la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques*. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1998.
- O. Bildstein & E. Brosse. *Simulation de la diagenèse minérale. Modélisation numérique couplée « réaction-transport » dans les réservoirs gréseux : Le modèle géochimique NEWKIN*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole, n°42648, 1996.

BIBLIOGRAPHIE

- W. L. Bourcier. *Improvements in the solid solution modeling capabilities of the EQ3/6 geochemical code*. Lawrence Livermore National Laboratory, UCID-20587, DE86004494, 1985.
- R. G. Burns & V. M. Burns. *Manganese oxydes*. Marine Minerals (ed. P. H. Ribbe) - Washington, D.C. - Mineralog. Soc. America, p. 1-46, 1979.
- W. K. Burton & N. Cabrera. *Crystal growth and surface structure*. Disc. Faraday Soc., vol. 5, p. 33-39, 1949.
- W. K. Burton, N. Cabrera, & F. C. Franck. *The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*. Phil. Trans. Roy. Soc. London, vol. A243, p. 299-358, 1951.
- M. Canals & J.-D. Meunier. *A model for porosity reduction in quartzite reservoirs by quartz cementation*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 59, p. 699-709, 1995.
- C. Cassou. *Modélisation numérique des interactions eau-roche : Optimisation du code de calcul Diaphore et Application à la diagenèse minérale des réservoirs*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Bordeaux, 2000.
- N. D. Chatterjee. *Applied mineralogical thermodynamics : selected topics*. Springer-Verlag, 1991.
- W. Choueiri. *Projet Demeter - Etude bibliographique sur les méthodes de résolution des systèmes linéaires à coefficients réels*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole, n°40290, 1993.
- P. G. Ciarlet. *Introduction à l'analyse numérique matricielle et à l'optimisation*. Masson, Paris, 6^{ème} tirage, 1990.
- A. Clément. *KINDIS. Un logiciel de simulation thermodynamique et cinétique des interactions solution-minéraux à température donnée (0-300° C)*. Notes de l'Institut de Géologie, Strasbourg, 1992.
- D. A. Crerar. *A method for computing multicomponent chemical equilibria based on equilibrium constants*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 39, p. 1375-1384, 1975.
- J. Denis & G. Michard. *Dissolution d'une solution solide : étude théorique et expérimentale*. Bull. Minéral., n°106, p. 309-319, 1983.
- D. D. Eberl, V. A. Drits, & J. Šrodoň. *Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions*. Am. Jour. Sci., vol. 298, p. 499-533, 1998.
- P. Engesgaard & K. L. Kipp. *A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems : A case of nitrate removal by oxydation of pyrite*. Water Resources Research, vol. 28(10), p. 2829-2843, 1992.
- G. E. Forsythe & W. R. Wasow. *Finite difference methods for partial differential equations*. John Wiley, New-York, 1960.
- B. Fritz. *Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales*. Sciences géologiques, Strasbourg, mémoire n°45, 1975.
- B. Fritz. *Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques*. Sciences géologiques, Strasbourg, mémoire n°65, 1981.

- I. Grenthe, W. Stumm, M. Laaksuharju, A. Nilsson, & P. Wikberg. *Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems*. Chem. Geol., vol. 98, p. 131-150, 1992.
- Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, & M. Takahashi. *Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH*. Jour. Crystal. Growth, vol. 289, p. 269-274, 2006.
- H. C. Helgeson. *Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions, I. Thermodynamic relations*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 32, p. 853-877, 1968.
- H. C. Helgeson. *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures*. Am. Jour. Sci., vol. 267, p. 724-804, 1969.
- H. C. Helgeson, T. H. Brown, A. Nigrini, & T. A. Jones. *Calculation of mass transfer in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 34, p. 569-592, 1970.
- H. C. Helgeson, R. M. Garrels, & F. T. Mackenzie. *Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions, II. Applications*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 33, p. 455-481, 1969.
- E. Jacquot. *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques entre fluides de bassin et socle cristallin : Application au site expérimental du programme européen de recherche en géothermie profonde (Soultz-Sous-Forêts, Bas-Rhin, France)*. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2000.
- J. W. Johnson, J. K. Nitao, & K. G. Knaus. *Reactive transport modeling of CO₂ storage in saline aquifers to elucidate fundamental processes, trapping mechanisms, and sequestration partitioning*. Geological Storage of Carbon Dioxide (eds. S. J. Baines & R. H. Worden) - Geol. Soc. Spec. Publ, n°. 233, London, 2004.
- J. D. Kantorowicz. *Lateral and vertical variations in pedogenesis and other early diagenetic phenomena, Middle Jurassic Ravenscar Group, Yorkshire*. Proc. York. Geol. Soc., vol. 48, p. 61-74, 1990.
- D. Kashchiev & G. M. Van Rosmalen. *Review : Nucleation in solutions revisited*. Cryst. Res. Technol., vol. 38(7-8), p. 555-574, 2003.
- M. Kastner. *Zeolites*. Marine Minerals (ed. R. G. Burns) - Rev. Mineralogy Ser., vol. 6, p. 111-122, 1979.
- E. Keating & J. Bahr. *Reactive transport modeling of redox geochemistry : approaches to chemical disequilibrium and reaction rate estimation at a site in northern Wisconsin*. Water Resources Research, vol. 34(12), p. 3573-3584, 1998.
- Y. K. Kharaka & I. Barnes. *SOLMNEQ : Solution-mineral equilibrium computations*. NTIS Technical Report PB-214899, Springfield, VA, 1973.
- A. C. Lasaga. *Transition state theory*. Reviews in Mineralogy - Kinetic of geochemical processes, A. Lasaga, R. Kirkpartick editors, Mineralogical Society of America, vol. 8, p. 135-169, 1981.
- A. C. Lasaga. *Chemical kinetics of water-rock interactions*. Journal of Geophysical Research, vol. 89(B6), p. 4009-4025, 1984.

BIBLIOGRAPHIE

- A. C. Lasaga. *Kinetic theory in the Earth sciences*. Princeton, 1998.
- P. Lascaux & R. Theodor. *Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur - tome 1*. Masson, Paris, 1986.
- P. Lascaux & R. Theodor. *Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur - tome 2*. Masson, Paris, 1987.
- Y. Le Gallo. *Rapport d'avancement du couplage SARIP-KINDIS : DIAPHORE*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole, n°41971, 1995.
- Y. Le Gallo, O. Bildstein, & E. Brosse. *Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions*. Journal of Hydrology, vol. 209, p. 366-388, 1998.
- P. Le Thiez. *Prise en compte des phénomènes de diffusion et de dispersion dans un modèle d'écoulements en milieu poreux*. Rapport de l'Institut Français du Pétrole, n°37227, 1989.
- P. Le Thiez. *Physical and thermodynamical aspects in numerical model SARIP*. Technical report 40263, Institut Français du Pétrole, 1992.
- G. N. Lewis & M. Randall. *Thermodynamics*. Mc Graw-Hill, New-York, 2nd ed. - revised by Pitzer K. S. and Brewer L., 1961.
- P. C. Lichtner. *Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport*. Reviews in Mineralogy - Reactive transport in porous media, P. C. Lichtner, C. I. Steefel, E. H. Oelkers editors, Mineralogical Society of America, vol. 34, p. 1-81, 1996.
- M. H. Lietzke & R. W. Stoughton. *The calculation of activity coefficients from osmotic coefficients data*. Jour. Chem. Phys., vol. 65, p. 508-509, 1961.
- I. M. Lifshitz & U. V. Slyozov. *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. Jour. Phys. Chem. Solids, vol. 45, p. 35-50, 1961.
- C. W. Liu & T. N. Narasimhan. *Redox-controlled multiple-species reactive chemical transport, 1-Model development*. Water Resources Research, vol. 25(5), p. 869-882, 1989a.
- C. W. Liu & T. N. Narasimhan. *Redox-controlled multiple-species reactive chemical transport, 2-Verification and application*. Water Resources Research, vol. 25(5), p. 883-910, 1989b.
- F. T. Mackenzie, W. D. Bischoff, F. C. Bishop, M. Loijens, J. Schoonmaker, & R. Wollast. *Magnesian calcites : Low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior*. Carbonates : Mineralogy and Chemistry (ed. R. J. Reeder) - Washington, D.C. - Mineralog. Soc. America, p. 97-144, 1983.
- B. Madé. *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche*. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1991.
- B. Madé, A. Clément, & B. Fritz. *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagénétiques dans les bassins sédimentaires. Présentation du modèle géochimique KINDISP*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. 49(n°6), p. 569-602, 1994.
- F. T. Manheim & R. A. Gulbrandsen. *Marine phosphorites*. Marine Minerals (ed. R. G. Burns) - Rev. Mineralogy Ser., vol. 6, p. 151-174, 1979.

- B. Maréchal. *Caractérisation et interprétation de la variabilité chimique et minéralogique des grès réservoirs. Implications pour la modélisation numérique de la diagenèse minérale des grès du Ravenscar Group (Yorkshire, Royaume-Uni)*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000.
- M. Marder. *Correlations and droplet growth*. Physics Rev. Letters, vol. 27, p. 2953-2956, 1985.
- M. Marder. *Droplet growth*. Thèse de Doctorat, University of California, Santa Barbara, 1986.
- J. A. Marqusee & J. Ross. *Kinetics of phase transitions : Theory of Ostwald ripening*. Jour. Chem. Phys., vol. 79, p. 373-377, 1983.
- J. A. Marqusee & J. Ross. *Theory of Ostwald ripening : Competitive growth and its dependence on volume fraction*. Jour. Chem. Phys., vol. 80, p. 536-543, 1984.
- H. M. May, D. G. Kinniburgh, P. A. Helmke, & M. L. Jackson. *Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals : Kaolinite and smectites*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 50, p. 1667-1677, 1986.
- W. McNab & T. N. Narasimhan. *Modeling reactive transport of organic compounds in groundwater using a partial redox disequilibrium approach*. Water Resources Research, vol. 30(9), p. 2619-2635, 1994.
- G. Michard. *Dissolution d'une solution solide : compléments et corrections*. Bull. Minéral., n°109, p. 239-251, 1986.
- G. Michard. *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Collection « Sciences et Techniques », Editions Publisud, 1989.
- N. Michau. *Modélisation cinétique de la formation des argiles en fonction de leur composition et de leur morphologie. Application à la diagenèse des grès de la Mer du Nord*. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1997.
- E. P. Moldovanyi & L. M. Walter. *Regional trends in water chemistry, Smackover Formation, Southwest Arkansas, geochemical and physical controls*. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, vol. 76, p. 10-19, 1992.
- F. M. M. Morel & J. G. Hering. *Principles and applications of aquatic chemistry*. John Wiley and Sons, New-York, 1993.
- J. W. Jr. Morris. *The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation*. Carbonates : Mineralogy and Chemistry (ed. R. J. Reeder) - Washington, D.C. - Mineralog. Soc. America, p. 227-264, 1983.
- J. W. Morse & W. H. Casey. *Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments*. Am. Jour. Sci., vol. 288, p. 537-560, 1988.
- J. W. Morse & J. C. Cornwell. *Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments*. Marine Chemistry, vol. 22, p. 55-69, 1987.
- J. W. Murray. *Iron oxydes*. Marine Minerals (ed. P. H. Ribbe) - Washington, D.C. - Mineralog. Soc. America, p. 47-98, 1979.

BIBLIOGRAPHIE

- G. H. Nancollas, Z. Amjad, & P. Koutsoukos. *Calcium phosphates - speciation, solubility and kinetic considerations*. Chemical Modeling in Aqueous Systems (ed. E. A. Jenne) - Am. Chem. Soc. Symposium Ser., p. 475-498, 1979.
- A. E. Nielsen. *Kinetics of precipitation*. Pergamon, Oxford, 1964.
- A. E. Nielsen. *Theory of electrolyte crystal growth*. Industrial Crystallisation (ed. S. J. Jančić and E. J. De Jong) - North-Holland Publ. Co., p. 35-44, 1982.
- A. E. Nielsen. *Electrolyte crystal growth mechanisms*. Jour. Crystal. Growth, vol. 67, p. 289-310, 1984.
- A. E. Nielsen. *Mechanisms and rate laws in electrolyte crystal growth from aqueous solution*. Geochemical Processes at Mineral Surfaces (ed. J. A. Davis and K. F. Hayes) - ACS Symposium Ser. 323, p. 600-614, 1986.
- A. E. Nielsen & J. Christoffersen. *The mechanisms of crystal growth and dissolution*. Biological Mineralization and Demineralization (ed. G. H. Nancollas) - Springer Verlag, p. 37-77, 1982.
- A. E. Nielsen & O. Söhnel. *Interfacial tensions electrolyte crystal-aqueous solution, from nucleation data*. Jour. Crystal. Growth, vol. 11, p. 233-242, 1971.
- E. Nourtier. *Modélisation géochimique et numérique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse. Extension du logiciel de réaction-transport Archimède et application à la diagenèse minérale des réservoirs*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003.
- E. Nourtier-Mazauric, B. Guy, B. Fritz, E. Brosse, D. Garcia, & A. Clement. *Modeling the dissolution/precipitation of ideal solid solutions*. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, vol. 60, p. 401-415, 2003.
- E. H. Oelkers. *Physical and chemical properties of rocks and fluids for chemical mass transport calculations*. Reviews in Mineralogy - Reactive transport in porous media, P. C. Lichtner, C. I. Steefel, E. H. Oelkers editors, Mineralogical Society of America, vol. 34, p. 131-191, 1996.
- W. Z. Ostwald. *Studien über die Bildung und Umwaldung fester Körper*. Zeitschr. Phys. Chem., vol. 22, p. 289-330, 1897.
- D. L. Parkhurst. *User's guide to PHREEQC, a computer model for speciation, reaction-path, advective transport and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 95-4227, 1995.
- D. L. Parkhurst, D. C. Thorstenson, & L. N. Plummer. *PHREEQE - a computer model for geochemical calculations*. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 80-96, 1980.
- E. H. Perkins & T. H. Brown. *Program PATH, calculation of isothermal and isobaric mass transfer*. University of British Columbia, unpublished manuscript, 1982.
- E. A. Perry & J. Hower. *Burial diagenesis in Gulf pelitic sediments*. Clays and Clay Minerals, vol. 18, p. 165-177, 1970.

- L. N. Plummer, B. F. Jones, & A. H. Truesdell. *WATEQF - A FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters*. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 76-13 — NTIS Technical Report PB-261027, Springfield, VA, 1976.
- L. N. Plummer, D. L. Parkhurst, & D. C. Thorstenson. *Development of reaction models for ground-water systems*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47, p. 665-686, 1983.
- W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, & B. P. Flannery. *Numerical recipes in FORTRAN 77 : the art of scientific computing - volume 1*. Cambridge University Press, 2nd ed., 1999.
- I. Prigogine. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. New-York, Intersci. Pub., 1967.
- A. Putnis, C. M. Pina, J. M. Astilleros, L. Fernández-Díaz, & M. Prieto. *Nucleation of solid solutions crystallizing from aqueous solutions*. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, vol. A361, p. 615-632, 2003.
- M. H. Reed. *Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction progresses in systems involving minerals, gases and an aqueous phase*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, p. 513-528, 1982.
- F. Saaf. *A study of reactive transport phenomena in porous media*. Thèse de Doctorat, University of Houston, Texas, 1996.
- C. Sagui & M. Grant. *Theory of nucleation and growth during phase separation*. *Phys. Rev.*, vol. 59, p. 4175-4187, 1999.
- K. Sangwal. *On the estimation of surface entropy factor, interfacial tension, dissolution enthalpy and metastable zone-width for substances crystallizing from solutions*. *Jour. Crystal. Growth*, vol. 97, p. 393-405, 1989.
- K. Soetaert, P. Herman, & J. Middleburg. *A model of early diagenetic processes from shelf to abyssal depths*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, p. 1019-1040, 1996.
- C. I. Steefel & A. C. Lasaga. *A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems*. *Am. Jour. Sci.*, vol. 294, p. 529-592, 1994.
- C. I. Steefel & P. Van Cappellen. *A new kinetic approach to modeling water-rock interaction : the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 54, p. 2657-2677, 1990.
- G. Strang. *Introduction to applied mathematics*. Wellesley-Cambridge Press, Wellesley, MA, 1986.
- W. Stumm. *Aquatic chemical kinetics. Reaction rates of processes in natural waters*. John Wiley and Sons, New-York, 1990.
- K. Tazaki. *Observation of primitive clay precursors during microcline weathering*. *Contr. Mineralogy Petrology*, vol. 92, p. 86-88, 1986.
- D. C. Thorstenson & L. N. Plummer. *Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in aqueous phase. Example : the magnesian calcites*. *Am. Jour. Sci.*, vol. 277, p. 1203-1223, 1977.

BIBLIOGRAPHIE

- A. H. Truesdell & B. F. Jones. *WATEQ : a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters*. U.S. Geological Survey J. Research, vol. 2, p. 233-248, 1974.
- D. Turnbull & J. C. Fisher. *Rate of nucleation in condensed systems*. Jour. Chem. Phys., vol. 17, p. 71-73, 1949.
- J. Van der Lee. *CHESS, another speciation and complexation computer code*. Technical Report LHM/RD/93/39, Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris, 1993.
- J. Van der Lee. *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS*. Technical Report LHM/RD/98/39, Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris, 1998.
- G. Venzl. *Ostwald ripening of precipitates I- Numerical solution for the particle size distribution function in closed systems*. Ber. Bunsenges. Phys. Chemistry, vol. 87, p. 318-324, 1983.
- M. Volmer. *Kinetik der Phasenbildung*. Edwards Brothers, 1945.
- P. W. Voorhees. *The theory of Ostwald ripening*. Jour. Stat. Phys., vol. 38, p. 231-252, 1985.
- P. W. Voorhees & M. E. Glicksman. *Ostwald ripening during liquid phase sintering - Effect of volume fraction on coarsening kinetics*. Metall. Trans. A., vol. 15A, p. 1081-1088, 1984.
- C. Wagner. *Theorie der alterung von neiderschlägen durch umlösen (Ostwald reifung)*. Zeitschr. Elektrochem., vol. 65, p. 581-591, 1961.
- J. C. Westall, J. L. Zachary, & F. M. M. Morel. *MINEQL, a computer equilibria program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems*. Technical Note 18, Dept. Civil Eng., Cambridge, MA, 1976.
- T. M. L. Wigley. *WATSPEC : a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions*. Brit. Geomorph. Res. Group Tech. Bull., vol. 20, 1977.
- L. A. Williams & D. A. Crerar. *Silica diagenesis, II, General mechanisms*. Jour. Sed. Pet., vol. 55, p. 312-321, 1985.
- L. A. Williams, G. A. Parks, & D. A. Crerar. *Silica diagenesis, I, Solubility*. Jour. Sed. Pet., vol. 55, p. 301-311, 1985.
- T. J. Wolery. *Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals : the EQ3/6 software package*. Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-52658, 1979a.
- T. J. Wolery. *EQ3/EQ6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems, package overview and installation guide (version 7.0)*. Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-MA-110662 (1), 1979b.
- T. Xu, J. K. Apps, & K. Pruess. *Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system*. Chem. Geol., vol. 217, p. 295-318, 2005.
- J. B. Zeldovich. *Theory of formation of a new phase*. Acta Physiochim. USSR, vol. 18, 1, 1943.
- H. Zhang, X. Y. Wang, L. L. Zheng, & S. Sampath. *Numerical simulation of nucleation, solidification, and microstructure formation in thermal spraying*. Int. Jour. Heat Mass Transfer, vol. 47, p. 2191-2203, 2004.