

50376
1984
221

50376.
1984.
821.

N° d'ordre : 1142

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

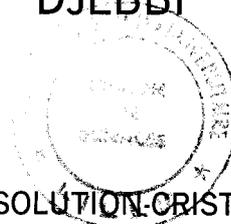
pour obtenir le titre de

DOCTEUR de 3^e CYCLE

EN MECANIQUE

par

Moncef DJEBBI



PHENOMENE DE DISSOLUTION-CRISTALLISATION

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET
APPLICATION AU FLUAGE DE CRAIE

Soutenu le 30 MAI 1984 :

JURY :

M M. HENRY	UST LILLE	Président
PARSY	UST LILLE	Rapporteur
GRATIER	I.R.I.G.M. GRENOBLE	Examineur
PAQUET	UST LILLE	Examineur
ROBINET	UST LILLE	Examineur

à mes parents,

à mes frères et soeurs,

à Saloua, ma fiancée

REMERCIEMENTS

Le contenu de cet ouvrage est le fruit d'une recherche effectuée au sein du Laboratoire de Mécanique des Matériaux Fragiles à l'Ecole Universitaire d'Ingénieurs de LILLE (EUDIL).

Au début de ce mémoire, je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur HENRY ma gratitude ; il m'a fait l'honneur d'assurer la direction de mes recherches avec compétence et discernement. Son concours éclairé et cordial, l'accueil chaleureux, son dévouement permanent qu'il m'a toujours réservé a été pour moi le guide et le soutien le plus sûr. Monsieur HENRY a accepté la présidence du jury, qu'il y trouve ici tous mes remerciements.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur PARSY pour les entretiens fructueux et ses encouragements pour poursuivre mes recherches.

J'exprime ma vive reconnaissance à Messieurs les Professeurs ROBINET et PAQUET qui ont bien voulu examiner ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur le Professeur GRATIER qui a bien voulu se déplacer et prendre sur son temps pour être membre du jury de ma thèse.

Que Messieurs J.Y. HENRY et J. SECQ trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur aide dans la mise au point des programmes informatiques et la réalisation de manipulations.

J'adresse l'expression de mes remerciements les plus sincères à Madame LALOUX à qui est revenue la pénible tâche de déchiffrer mon manuscrit.

Je remercie également Monsieur DERACHE qui a assuré le tirage de ma thèse, et tous ceux et celles qui ont facilité mon séjour en FRANCE.

Sommaire

CHAPITRE I

INTRODUCTION	p. 1
--------------------	------

CHAPITRE II

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PHENOMENE DE DISSOLUTION-CRISTALLISATION	p. 3
---	------

2.1. PROCESSUS DE LA DISSOLUTION DE LA CALCITE	p. 4
--	------

2.2. CINÉTIQUE DE LA DISSOLUTION	p. 5
--	------

2.2.1. VITESSE DES REACTIONS DE SURFACE	p. 5
---	------

2.2.2. VITESSE DE TRANSFERT PAR DIFFUSION : LOI DE FICK	p. 5
---	------

2.3. INFLUENCE DE L'ÉCOULEMENT SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION	p. 7
--	------

2.3.1. PROCESSUS CONTROLANT LA VITESSE DE DISSOLUTION	p. 9
---	------

2.4. INFLUENCE DU MILIEU ENVIRONNANT SUR LA CINÉTIQUE DE LA DISSOLUTION	p. 11
---	-------

2.4.1. INFLUENCE DU pH SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION	p. 11
--	-------

2.4.2. INFLUENCE DES IMPURETES CHIMIQUES	p. 18
--	-------

2.4.3. ROLES DU DIOXYDE DE CARBONE	p. 19
--	-------

2.4.4. ROLES DE LA TEMPERATURE	p. 20
--------------------------------------	-------

2.4.5. INFLUENCE DE LA PRESSION HYDROSTATIQUE	p. 20
---	-------

2.5. PRISE EN COMPTE DU CHARGEMENT NON HYDROSTATIQUE	p. 21
--	-------

2.5.1. RAPPEL THERMODYNAMIQUE	p. 22
-------------------------------------	-------

2.5.2. EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	p. 24
--	-------

2.5.3. EQUILIBRE SOLIDE SOLUTION	p. 25
--	-------

2.5.4. MODELE DE GIBBS-KAMB	p. 29
-----------------------------------	-------

2.5.5. MODELE DE GORANSON	p. 30
---------------------------------	-------

2.5.6. MODELE DE VERHOOGEN	p. 31
----------------------------------	-------

2.5.7. COMPARAISONS	p. 33
---------------------------	-------

2.6. APPLICATIONS	p. 35
-------------------------	-------

2.6.1. DISSOLUTION SOUS CONTRAINTES - MODELES	p. 35
---	-------

2.6.2. INFLUENCE DE L'ÉCOULEMENT : MODELE DE WEYL	p. 40
---	-------

2.6.3. MODELE DE DOBROVOLSKY	p. 48
------------------------------------	-------

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL DU FLUAGE TRIAXIAL	p. 53
3.1. INTRODUCTION	p. 53
3.2. CELLULE TRIAXIALE	p. 54
3.3. CIRCUIT DE CHARGEMENT	p. 56
3.4. EPROUVETTE ET COLLAGE DES JAUGES	p. 58
3.4.1. PREPARATION DES EPROUVETTES	p. 58
3.4.2. INSTALLATION DES JAUGES	p. 58
3.4.3. PASSAGE AU TRAVERS DE LA JAQUETTE	p. 59
3.5. MESURE DE DÉFORMATION	p. 60
3.5.1. COMPARATEURS	p. 60
3.5.2. CHAÎNE DE MESURE DE DÉFORMATIONS	p. 60
3.6. EXÉCUTION DE LA JAQUETTE	p. 60
3.6.1. DESCRIPTION DU MOULE	p. 60
3.6.2. PRÉPARATION DU SILASTÈNE	p. 62
3.6.3. DÉGAZAGE	p. 62
3.6.4. COULÉE DU SILASTÈNE	p. 62
3.6.5. NETTOYAGE	p. 63

CHAPITRE IV

FLUAGE SOUS CONTRAINTE HYDROSTATIQUE	p. 64
4.1. COURBES PRESSION - VARIATION DE VOLUME	p. 65
4.1.1. TECHNIQUE EXPERIMENTALE	p. 65
4.1.2. RESULTATS	p. 66
4.1.3. INTERPRETATION DES COURBES	p. 66
4.2. ESSAIS DE FLUAGE	p. 67
4.2.1. PRESENTATION ET DESCRIPTION DES COURBES	p. 71
4.2.2. LOIS EMPIRIQUES DE FLUAGE	p. 77
4.3. POROSIMÉTRIE AU MERCURE	p. 78
4.3.1. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS À L'ÉTAT NATUREL	p. 78
4.3.2. EFFET DE LA COMPACTION MÉCANIQUE - ESSAI À SEC	p. 84
4.3.3. EFFET DE L'EAU	p. 88
4.4. INTERPRÉTATION	p. 88
4.4.1. MODÉLISATION	p. 88
4.4.2. RESULTATS	p. 89

CHAPITRE V

FLUAGE TRIAXIAL SOUS FAIBLE DEVIATEUR	p. 93
5.1. PROCÉDURE DE L'ESSAI	p. 94
5.2. PRÉSENTATION DES RÉSULTATS	p. 95
5.2.1. DESCRIPTION DE L'ALLURE DES COURBES	p. 95
5.2.2. LOIS EMPIRIQUES DE FLUAGE	p. 106
5.3. EFFET DE L'ÉCOULEMENT SUR POROSITÉ ET PERMÉABILITÉ	p. 109
5.3.1. POROSITE	p. 110
5.3.2. PERMEABILITE	p. 113
5.3.3. RELATION PERMEABILITE - POROSITE	p. 119
5.3.4. DISCUSSION	p. 121
CONCLUSION	p. 124
ANNEXE	p. 130
BIBLIOGRAPHIE	p. 140

Chapitre 1

INTRODUCTION

Le phénomène de dissolution-cristallisation est un phénomène bien connu en Géologie qui permet d'accommoder une déformation même importante dans des milieux réputés particulièrement fragiles, par exemple les calcaires ; ainsi dans ce cas, les joints stylolithiques ont permis des déplacements de matière et de discontinuités très importants de l'ordre de quelques centimètres. Les études expérimentales pour mettre en évidence des déformations dues à ce phénomène de dissolution-cristallisation n'ont jamais conduit à des résultats probants par le fait que ces études ont toujours été conduites sur des roches peu poreuses, ou le transfert de matière ne pouvait être fait que par un processus de diffusion, ce processus lent qui malheureusement ne peut être aisément activé en laboratoire.

Il est raisonnable de penser que le phénomène de dissolution contrôle les déformations dans le cas où le fluide est, d'une part, en contact avec le carbonate de calcium sur une très grande surface (c'est à dire dans le cas de roches très poreuses (craies), et d'autre part, qu'il y a mouvement de fluide (c'est à dire où l'on permet le transfert massique, non pas par diffusion, mais par évacuation dans le fluide lui-même. Ce dernier point a déjà fait l'objet d'observations en travaux souterrains dans des massifs de craie saturée : au bout de quelques mois, les surfaces de galeries non revêtues se durcissent montrant clairement une cristallisation de la calcite. Cette constatation est le point de démarrage de nos recherches, et notre façon d'aborder le phénomène de dissolution-cristallisation et ses applications au domaine de Génie Civil ; les questions que l'on peut se poser peuvent être ainsi exposées.

Supposons que l'on implante un ouvrage souterrain non revêtu dans un massif de craie en charge hydraulique. Après percement de l'ouvrage, il y aura des perturbations thermodynamiques de l'équilibre de deux ordres :

- a) la forme de l'ouvrage crée des concentrations de contrainte qui modifient l'état de contrainte au niveau du squelette solide ;
- b) le réseau d'écoulement est totalement modifié : la surface de l'ouvrage est une surface libre ; il s'ensuit que la pression dans le fluide varie également.

Qu'en résulte-t-il alors pour l'ouvrage ? Le phénomène de dissolution-cristallisation accroît-il les convergences ? de façon sensible ? S'il y a dissolution, il y aura cristallisation ce qui fera varier la perméabilité de la roche

et par conséquent le régime de contrainte effective. Est-ce une réalité ? Comment le quantifier ?

Ces questions étant posées, elles dirigeront notre réflexion et notre étude. Cependant, le but de notre modeste contribution n'est pas de répondre effectivement point à point à toutes ces questions, mais d'essayer de montrer que le phénomène de dissolution-cristallisation existe dans des échelles de temps faibles (quelques jours), et qu'il a des implications sur la déformation et le fluage en particulier.

Dans une première partie, nous présentons une étude bibliographique détaillée sur la dissolution-cristallisation montrant la complexité du phénomène et dégageant les principaux paramètres qui influencent l'équilibre. Enfin, des modèles sont exposés sur l'interaction entre les propriétés mécaniques (vitesse de déformation) et la dissolution.

Pour aborder l'étude expérimentale sur l'importance de la dissolution sur le fluage, nous avons conçu des cellules triaxiales totalement autonomes, autoétanches. Nous avons mis également au point les techniques d'obtention des gaines d'étanchéité et des techniques fiables de collage de jauges.

La partie expérimentale sur le fluage comporte deux parties :

- 1°) une étude du comportement de la roche (craie) soumise à un tenseur sphérique, dans cette partie, nous resterons dans le domaine de contrainte qui confère à la roche des déformations réversibles. Pour ce, deux types d'expériences seront envisagées, des essais sur la craie sèche d'une part, et sur de la craie saturée sans percolation du fluide, d'autre part.
- 2°) une étude sous un tenseur cylindrique à faible contrainte déviatorique avec écoulement d'un fluide chimiquement actif (eau) dont la pression d'injection sera maintenue faible pour éviter une grande différence entre les états de contraintes aux bases de l'échantillon.

Ces types d'essais sont de très longue durée ; ils seront malheureusement peu nombreux pour pouvoir déterminer des lois de fluage fiables et représentatives du comportement réel du matériau. Dans ce travail, nous nous intéresserons plus à l'effet mécanique et chimique de l'eau sur la structure macroscopique de la craie. Nous disposons à cet égard d'un porosimètre à mercure qui nous permettra de connaître la modification de la structure après déformation de la roche sèche et saturée. Par cette méthode, nous espérons mettre en évidence le phénomène de dissolution-recristallisation sous contrainte, et par la suite son influence sur le comportement de la craie.

Chapitre 2

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PHENOMENE

DE DISSOLUTION - CRISTALLISATION

Le phénomène majeur intervenant dans le processus d'altération des roches calcaires, notamment de celles riches en calcite, est celui de dissolution-cristallisation. L'étude cinétique de ce phénomène "dissolution-cristallisation" des roches carbonatées, entreprise par de nombreux géochimistes, est très complexe dans son milieu naturel. On est souvent amené à concevoir des modèles qui reprennent les facteurs "prédominants" du milieu environnant, qui régissent ou influencent les mécanismes de la dissolution ou de la précipitation.

En explorant ce phénomène, d'une très grande importance mécanique, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude cinétique de la dissolution-recristallisation.

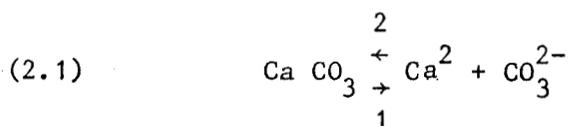
La vitesse de dissolution de la calcite est liée essentiellement aux propriétés hydrodynamiques du milieu environnant et aux réactions hétérogènes qui se produisent à la surface du solide. La vitesse de dissolution à la surface du minéral dépend donc des mécanismes de réaction ; ces mécanismes varient à leur tour, en fonction des propriétés physiques notamment en fonction de la pression de la température et propriétés chimiques à savoir principalement le pH du milieu, la pression partielle de CO_2 et la présence des "ions étrangers".

Dans le but de mieux prédire la vitesse de la dissolution de la calcite, nous devons commencer par comprendre la cinétique des mécanismes des réactions de surface du système ($\text{Ca CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$). A partir de cette base on peut évaluer les effets de ces paramètres sur les réactions de ces processus et donc la vitesse de dissolution dans le contexte naturel.

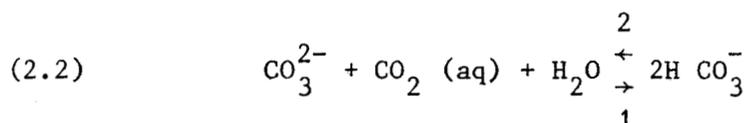
2.1) Processus de la dissolution de la calcite

La dissolution du carbonate de calcium est généralement décrite par les étapes suivantes.

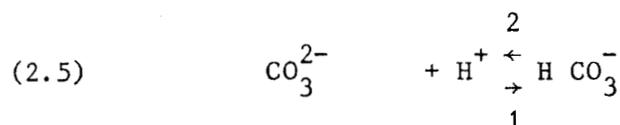
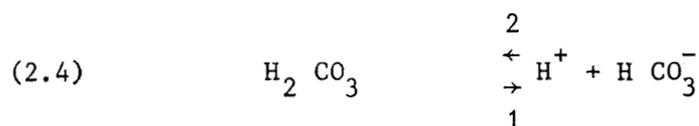
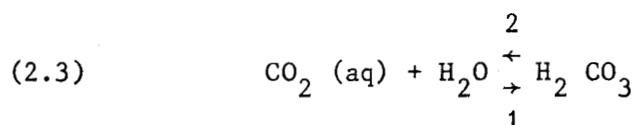
Etape (1) : Dissociation de la calcite à l'interface solide-liquide en ions de calcium et carbonate.



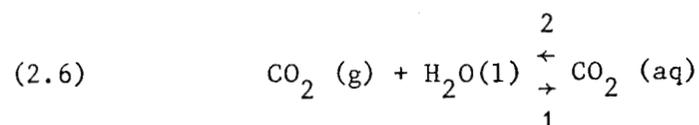
Etape (2) : Une fois libérés, ces ions se déplacent vers la couche limite de la solution se trouvant ainsi en présence de CO_2 dissout ; les ions CO_3^{2-} entrent alors en action suivant la réaction :



En réalité la formation des ions H CO_3^- est le résultat de trois équilibres séparés, soit :



Etape (3) : Si la solution est en contact avec une phase gazeuse contenant du CO_2 (l'atmosphère par exemple), on a la réaction supplémentaire :



Etape (4) : Transport des espèces chimiques à travers la solution par diffusion et mouvement du fluide pour diminuer les gradients de concentration.

2.2) Cinétique de la dissolution

Dans le but de prédire la vitesse globale de la dissolution sous certaines conditions, une connaissance des vitesses des étapes précitées s'avère nécessaire, dans la mesure où ces étapes sont susceptibles de limiter la vitesse globale de dissolution du carbonate de calcium.

2.2.1. VITESSE DES RÉACTIONS DE SURFACE

Plusieurs équations [38] sont données dans les théories cinétiques des réactions de surfaces. La plus souvent reprise est [17].

$$(2.7) \quad v_{\text{dis}} = \frac{dc}{dt} = SK_s (C_o - C)^n$$

avec :

- v_{dis} : Vitesse de la dissolution.
- S : Surface d'échange.
- K_s : Coefficient de réaction de surface.
- C_o : Concentration à l'équilibre ou de saturation.
- C : Concentration dans la solution.
- n : Ordre de la réaction.

Malheureusement aucune des théories n'a avancé une explication physique définitive malgré plusieurs tentatives.

2.2.2. VITESSE DE TRANSFERT PAR DIFFUSION : LOI DE FICK

Hypothèse (1) : A la surface du solide, la concentration est celle de la saturation. Cela suppose que la vitesse de dissociation des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} est suffisamment rapide.

Hypothèse (2) : La concentration de la surface de contact est supposée uniforme partout.

Hypothèse (3) : Le passage des espèces dissociées du solide à la solution se fait à travers une couche stagnante adjacente au solide d'épaisseur δ très faible comparée à celle de la solution.

Compte tenu du gradient de concentration du système solide liquide des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} issus de la dissolution du solide migrent vers la solution, ce flux de matière est décrit par la loi de FICK [3].

$$(2.8) \quad J = \frac{DS}{r} (C_o - C)$$

où
J : Flux de diffusion.
D : Coefficient de diffusion.
r : Rayon des petites particules (sphériques) dissoutes dans une solution non agitée.

Pour des solutions aqueuses de $\text{pH} < 8$, les coefficients de diffusion des entités chimiques actives sont sensiblement équivalentes

$$D_{\text{H}_2\text{CO}_3} \approx D_{\text{HCO}_3^-} \approx D_{\text{Ca}^{2+}} \approx D_{\text{CO}_3^{2-}} = D < D_{\text{H}^+}$$

Dans le cas d'une solution agitée et pour des grosses particules r doit être remplacé par l'épaisseur de la couche limite δ ; d'où la loi de FICK :

$$J = \frac{DS}{\delta} (C_o - C)$$

or

$$J = \frac{dm}{dt} = V \frac{dc}{dt}$$

V étant le volume de la solution.

De là, on a :

$$V_{\text{dif}} = \frac{dc}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{S}{V} (C_o - C)$$

Ce qui conduit, en posant $K_T = \frac{D}{\delta}$, à :

$$(2.9) \quad V_{\text{dif}} = \frac{S}{V} K_T (C_o - C)$$

où K_T représente le coefficient de transfert total. Les autres paramètres gardent la même signification que précédemment.

Toutefois, en ce qui concerne le coefficient K_T lequel représente le processus global tenant compte à la fois du transfert des ions par diffusion dans la couche limite et du transfert par convection au loin du solide, la diffusivité moléculaire et par conséquent la valeur de K_T dépendent du mécanisme réel de ce transfert.

2.3) Influence de l'écoulement sur la vitesse de dissolution

De nombreux auteurs [4] ont montré que la vitesse d'écoulement de l'eau peut affecter la vitesse globale de la dissolution des minéraux. Supposons qu'un espace poreux de volume fixe, suffisamment petit où les espèces dissoutes ont une concentration uniforme. Considérons, aussi, que l'eau qui pénètre dans ce domaine poreux ait une concentration initiale nulle. Cette eau vient balayer celle du pore déjà en état d'équilibre.

L'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$(2.10) \quad \frac{dc}{dt} = V_{dis} - \frac{Q}{V} C$$

avec

c	: Concentration de la composante dissoute.
t	: Temps.
Q	: Débit.
V	: Volume fixe d'eau de concentration c.

Nous supposons, encore, que la vitesse de dissolution est proportionnelle à la quantité $(C_o - C)$. Nous aurons alors $V_{dis} = K (C_o - C)$, où K est une constante de dissolution. De ces conditions il vient, en considérant l'état permanent ($\frac{dc}{dt} = 0$) de l'élément de volume :

$$(2.11) \quad C = \frac{K}{K + K_q} C_o$$

et

$$(2.12) \quad V_{dis} = \frac{K K_q}{K + K_q} C_o$$

$K_q = \frac{Q}{V}$ caractérise l'écoulement.

Notons, à partir de ces deux dernières équations, (K , C et V supposés constants) que si le débit d'eau Q augmente alors C décroît et V_{dis} croît. En d'autres termes, la vitesse de dissolution est accélérée par le renouvellement d'eau, en raison de la diminution de la concentration C . Si le débit est suffisamment élevé pour que $K_q \gg K$, les équations (2.11) et (2.12) se réduisent à :

$$C \approx \frac{K}{K_q} C_o \ll C_o$$

et

$$V_{dis} = K C_o$$

Dans ces conditions, la vitesse de la dissolution atteint une valeur maximale indépendante de la vitesse d'écoulement.

Une situation opposée s'obtient si le débit décroît. Comme Q diminue C croît et V_{dif} décroît. Si $K_q \ll K$, on aura, alors, à la place des équations (2.11) et (2.12) :

$$C \approx C_o$$

$$V_{dis} = K_q C$$

Dans ce cas, la saturation est atteinte et de ce fait, la vitesse de dissolution est contrôlée par celle de l'écoulement du fluide (eau).

Il est montré, expérimentalement [4], qu'un accroissement de débit d'eau à travers certaines roches calcaires fait croître la vitesse de dissolution jusqu'à une certaine valeur limite, pour laquelle l'écoulement n'est plus un facteur contrôlant. Il est fort probable que la dissolution de la calcite est affectée par la vitesse d'écoulement. Par contre, les eaux drainant des terrains contenant de la dolomie [4], [48] sont loin de la saturation bien que les pores soient continuellement remplis d'eau ; il est vraisemblable que dans ce cas, la dissolution est contrôlée par la réactivité des grains et non par la vitesse d'écoulement.

En outre, on doit rester prudent lorsque l'on suppose que la dissolution des minéraux est directement proportionnelle à la vitesse d'écoulement. Ceci n'est justifié que si les eaux sont suffisamment proches de la saturation pour pouvoir négliger la réactivité des minéraux ; cela impose donc de considérer la vitesse relative entre l'écoulement et la réaction des minéraux et non pas simplement la vitesse d'écoulement.

2.3.1. PROCESSUS CONTROLANT LA VITESSE DE DISSOLUTION

La vitesse de dissolution peut être contrôlée par les processus suivants :

- 1 - Détachement des ions (ou molécules) de la surface du réseau cristallin.
- 2 - Transport du soluté au-delà de l'interface solide-liquide.
- 3 - Combinaison de la dissociation et du transfert des espèces chimiques.

Dans le premier processus, il s'agit principalement de la cinétique de réaction de calcite à l'interface solide-liquide. Pour que les ions libérés ne puissent se déplacer ni par transport, ni par diffusion, il faut que la dissociation de ces entités soit suffisamment lente. De ce fait, il en résulte que la concentration à la surface du solide est la même que celle de la solution environnante ; par conséquent, un accroissement de la vitesse d'écoulement ou de l'agitation du fluide n'a pratiquement pas d'effet sur la vitesse de dissolution en raison de l'absence du gradient de concentration. On dit alors que la dissolution est contrôlée par les réactions de surface ; c'est le phénomène que l'on rencontre, par exemple, dans le cas de la dissolution de la dolomie où la vitesse de dissociation gouverne la vitesse globale de dissolution.

Envisageons maintenant le cas contraire où la vitesse de dissolution est affectée par la vitesse de transport. Les constituants se détachent très rapidement de la surface du solide et établissent une solution saturée adjacente au corps solide. L'évolution de la dissolution dépend alors du transport de ces ions par convection et diffusion au travers de la solution sous saturée. Des recherches expérimentales montrent qu'un accroissement de débit ou de turbulence entraîne une augmentation du gradient de concentration donc de la vitesse de dissolution. Ceci nous prouve bien que la vitesse de dissociation ne limite pas celle de la dissolution.

Pour mettre en évidence ces deux types de dissociation WEYL [48] a réalisé l'expérience suivante :

un cristal de calcite est soumis à un jet d'eau saturée de CO_2 à une pression de 1 atm. WEYL mesure, à des intervalles de temps la profondeur maximum de la cavité due au retrait de la matière. Pour obtenir la vitesse de dissolution au

centre du jet, on multiplie la masse volumique de la calcite par la profondeur de la cavité divisée par l'intervalle de temps d'action du jet. La figure. 2.1 donne la vitesse de dissolution en fonction de la vitesse du jet.

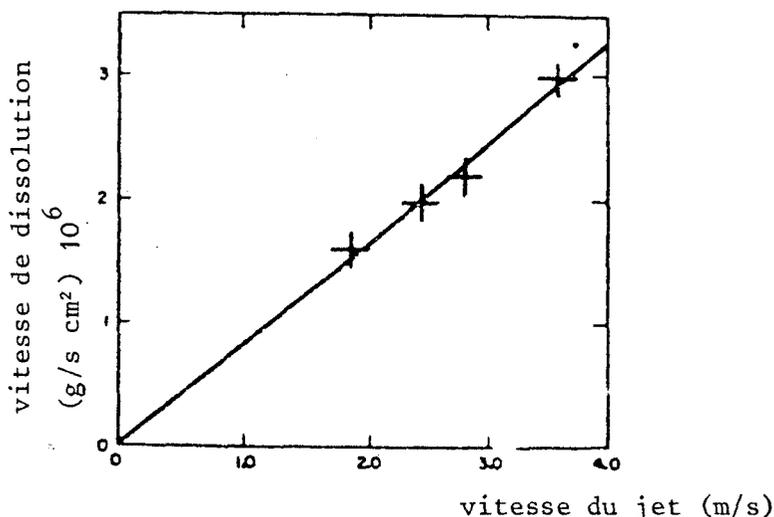


Figure 2.1 : Vitesse de dissolution de la calcite dans un jet d'eau saturée de CO_2 . D'après WEYL [48]

D'après la figure 2.1, la vitesse de dissolution croît linéairement en fonction de la vitesse d'écoulement. L'expérience démontre ainsi que la vitesse de dissolution de calcite, même à des grandes vitesses d'écoulement (supérieures à 3,7m/s), n'est pas limitée par la vitesse de dissociation à l'interface solide-liquide (éq. 2.1). Cette conclusion résulte du fait que la vitesse de dissolution croît d'une façon monotone avec un accroissement de la vitesse d'écoulement.

La forme conique de la concavité confirme une fois de plus que la vitesse de dissolution n'est pas limitée par les réactions de surface. Cette forme montre que le taux de dissolution est maximum au centre du jet où la vitesse d'écoulement est la plus élevée, et que le solvant est frais. Ces expériences avec la dolomie donnent une vitesse de dissolution beaucoup plus faible comparée à celle obtenue par la calcite ; quant à la dépression horizontale due à l'action du jet toujours dans le cas de la dolomie, elle indique que la vitesse de dissociation à la surface contrôle celle de la dissolution.

L'écoulement pourrait également agir par érosion. Afin d'éliminer cette éventualité dans les cas d'écoulements naturels, WEYL [48] a repris sur la calcite les mêmes expériences que précédemment, mais avec cette fois-ci de l'eau distillée sans CO_2 . Dans ce cas, et avec les mêmes conditions d'écoulement que

précédemment, la vitesse de dissolution est réduite d'un facteur de 20 par rapport à la vitesse obtenue dans le cas de la calcite avec un jet d'eau saturée de CO_2 . Si la vitesse de dissolution est contrôlée par la diffusion plutôt que par la vitesse de dissociation, on pourrait s'attendre naturellement à ce que la vitesse de retrait du soluté soit proportionnelle à la solubilité. Ceci semble en effet être le cas, car à une réduction de la vitesse de dissolution correspond une réduction de solubilité. Si le processus est celui d'érosion mécanique, la vitesse de retrait doit être indépendante de la composition chimique de l'eau, et dépend uniquement de la vitesse d'écoulement.

2.4) Influence du milieu environnant sur la cinétique de la dissolution

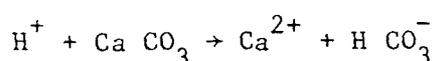
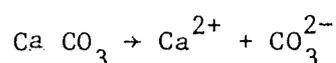
La vitesse de dissolution de la calcite en présence des eaux naturelles dépend des propriétés hydrodynamiques de l'environnement et des réactions chimiques à la surface de la calcite [43]. Nous avons antérieurement présenté la dépendance entre l'évolution de la vitesse de dissolution et les vitesses des différents mécanismes de réactions. Ces mécanismes varient en fonction des propriétés chimiques, notamment du pH, des impuretés à la fois minérales et organiques, de la variation de pression partielle du dioxyde de carbone (P_{CO_2}) et des paramètres physiques, essentiellement de la température et de la pression du milieu. Pour ceci, nous considérons deux modèles qui décrivent la dissolution des systèmes carbonatés.

2.4.1. INFLUENCE DU PH SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION.

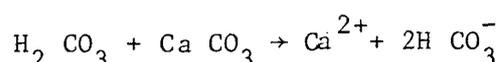
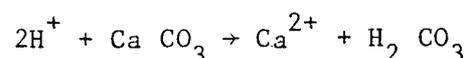
Parmi les principales recherches relatives à l'influence du pH sur la cinétique de la dissolution, nous citerons plus particulièrement les récents travaux de R.A. BERNER, J.W. MORSE [3] d'une part, et ceux de L.N. PLUMMER, et T.M.L. WIGLEY [43] d'autre part.

A) EXPERIENCES de BERNER et MORSE.

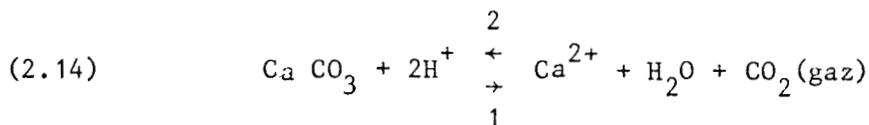
Leurs essais sont réalisés sur de la calcite cristalline dans une solution d'eau de mer d'une part, et dans une solution $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$, ayant la même force ionique et la même concentration de calcium que l'eau de mer. Ces expériences couvrent un domaine de pH allant de 3,9 à 7,5 et une gamme de pression partielle de CO_2 variant de $10^{-4,5}$ atm à 1 atm. D'après ces auteurs, les modèles réactionnels qui régissent le mécanisme de dissolution du calcite est :



(2.13)

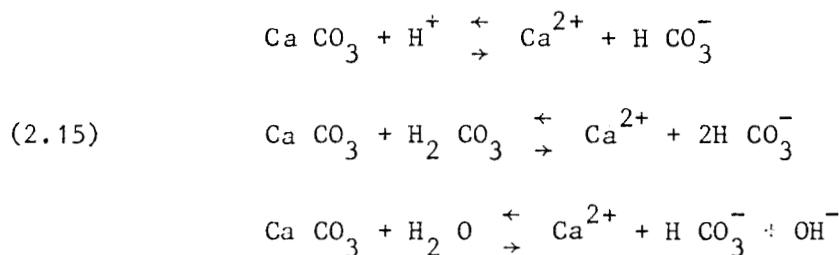


où encore la réaction générale de dissolution ou cristallisation du carbonate de calcium



B) EXPERIENCES DE PLUMMER ET WIGLEY.

Les essais sont effectués sur la calcite dans un système $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à des températures variant entre 5°C et 60°C pour des pressions partielles de CO_2 comprises entre $10^{-3,5}$ atm et 0,97 atm. En s'inspirant de leurs résultats expérimentaux, les auteurs indiquent qu'il y a trois mécanismes de réactions simultanées suivant le modèle :



Les résultats montrant l'influence du pH sur la vitesse de dissolution sont portés sur les figures 2.2 et 2.3 respectivement pour les deux travaux.

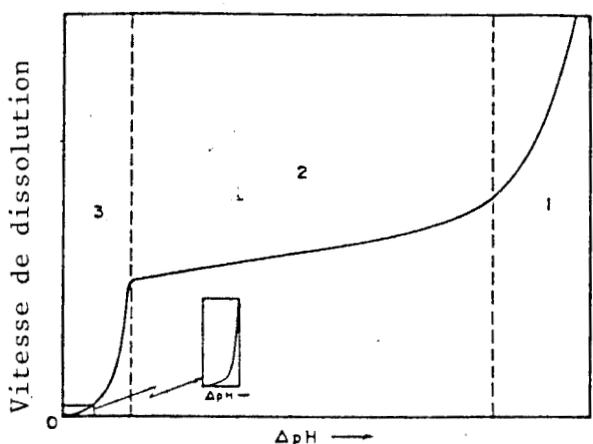


Figure 2.2 : Vitesse de dissolution fonction ΔpH . D'après BERNER | 3 |

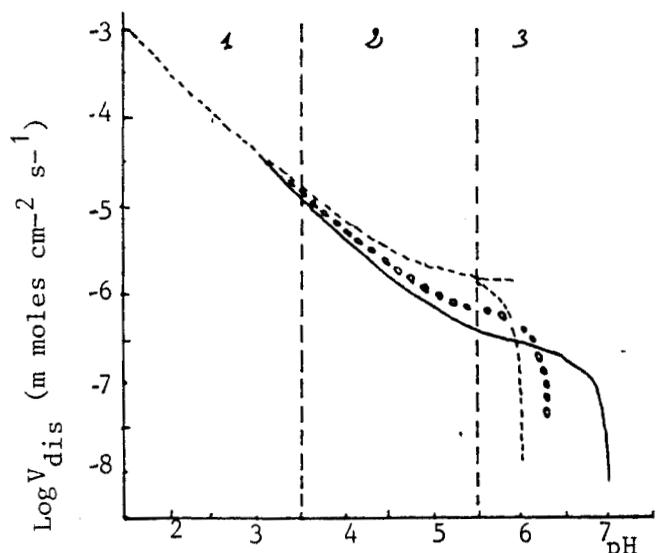


Figure 2.3 : Vitesse de dissolution en fonction du pH de la solution et de PCO_2 dans une solution à une température de 25°C . D'après PLUMMER | 43 |

$\Delta pH = pH_s - pH$ où pH_s et pH désignent respectivement le pH de saturation et le pH de la solution.

Dans les deux cas de figures, les auteurs distinguent trois régions en se basant, soit sur les ruptures de pente des courbes, soit encore sur une diminution plus ou moins rapide de la vitesse de dissolution.

Dans la zone (3) (fig. 2.2) laquelle s'étend jusqu'à l'équilibre, la vitesse de dissolution augmente très rapidement et reste indépendante de la pression partielle de CO_2 jusqu'à un ΔpH égal à 0,2 où une discontinuité du gradient de vitesse apparaît marquant ainsi le passage de la zone (3) à la zone (2).

Pour ce qui est de la figure 2.3, la zone (1) présente une linéarité entre $\log V_{dis}$ et le pH de la solution. Cette linéarité est donnée par la relation :

$$(2.16) \quad V_{dis} = K_1 a_{H^+}$$

avec

V_{dis} : vitesse de dissolution de la calcite

a_{H^+} : activité de l'ion H^+ .

La constante K_1 (cm/s) est donnée par :

$$\log K_1 = 0.198 - \frac{444}{T}$$

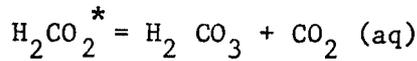
où $T(^{\circ}K)$ est la température de la solution. K_1 est une fonction de la vitesse d'agitation pour des pH inférieurs à 5 (les valeurs données par $\log K_1$ sont pour des vitesses d'agitation de 1800 à 2800 t/mm). Dans ce cas, la vitesse de dissolution est indépendante de P_{CO_2} ; mais elle dépend de l'activité des ions H^+ donc du pH .

Par contre, dans la région (2) de la figure 2.3, la vitesse de dissolution dépend à la fois du pH et de P_{CO_2} . L'expérience de PLUMMER [43]

montre que loin de l'équilibre et en absence des ions H^+ ($a_{H^+} \rightarrow 0$), la vitesse est une fonction linéaire de la pression partielle de CO_2 (fig. 2.4). Ces résultats de dissolution dans la région (1) et (2) de la figure 2.3 conduisent à poser :

$$(2.17) \quad V_{dis} = K_1 a_{H^+} + K_2 a_{H_2CO_3^*} + K_3$$

avec



$$\log K_2 = 2.84 - \frac{2177}{T}$$

$$(2.18) \quad \log K_3 = -5.86 - \frac{1737}{T}, \text{ pour des températures supérieures à } 25^\circ\text{C}$$

on aura à la place de (2.18) l'équation :

$$\log K_3 = -1.10 - \frac{1737}{T}$$

dans la région (1) de la figure 2.3, les deux derniers termes de l'équation (2.17) sont petits devant le premier terme, tandis que dans la région (2) de la même figure ces trois termes contribuent d'une façon significative à la vitesse de dissolution. Pour une pression partielle de CO_2 égale à 1 atm, la région (2) de la figure 2.3 s'étend d'un pH de 3.5 à un pH égal à 5.5 pour une température de 25°C . Pour P_{CO_2} inférieur à 1 atm, cette même région se s'étend sur des pH plus élevés.

En outre dans la région (2) de la figure 2.2, la vitesse de dissolution demeure plus lente que celle prévue théoriquement dans le cas d'un contrôle par diffusion. De la même façon, dans les expériences de PLUMMER [43] la vitesse dépend de la pression partielle de CO_2 . Pour des valeurs fixées de P_{CO_2} la dissolution est linéaire en fonction de ΔpH (Fig. 2.5)

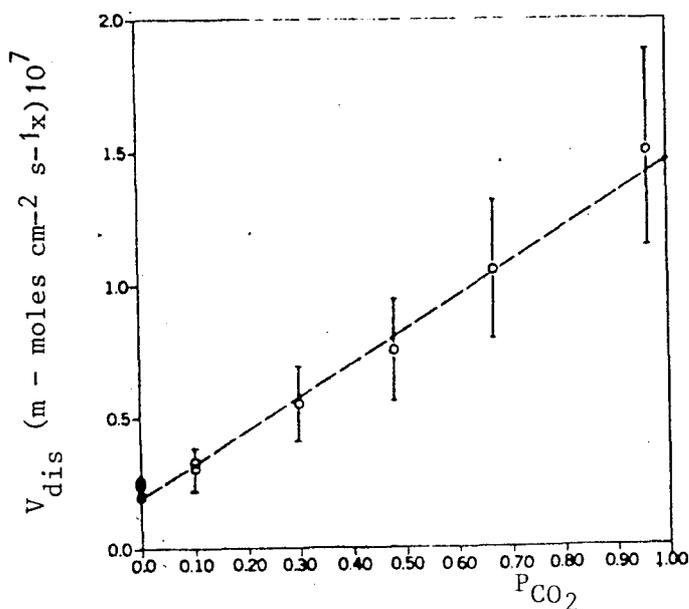


Figure 2.4 : Vitesse de dissolution de la calcite (loin de l'équilibre) en fonction P_{CO_2} et en absence des ions

H^+ et à une température de 25°C . D'après PLUMMER [43]

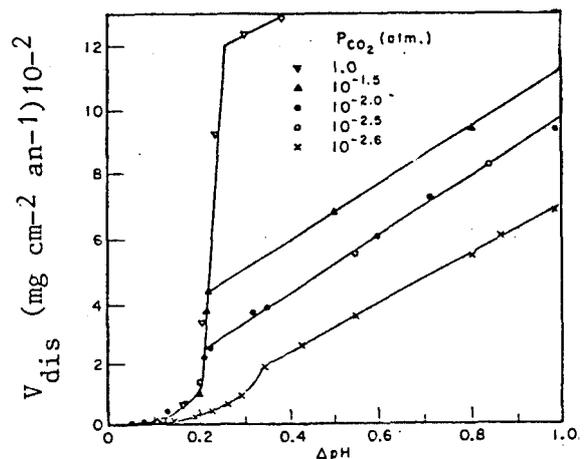


Figure 2.5 : Vitesse de dissolution en fonction de ΔpH des régions 2 et 3 de la figure 2.3 dans une solution pseudo-eau de mer et eau de mer.

à $T = 25^\circ\text{C}$ et $P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$. D'après BERNER [3]

Quoiqu'elle soit rapide dans la région (3), la dissolution dans la zone (2) de la figure 2.2 demeure beaucoup moins importante que celle prévue par un contrôle par diffusion. Dans cette dernière zone, on distingue quatre particularités (fig. 2.5 et fig. 2.6)

- (1) Au contraire de la zone (3) de la figure 2.2, pour des ΔpH et des concentrations de phosphate donnés, les vitesses de dissolution ne sont pas indépendantes de P_{CO_2} .
- (2) Pour une valeur fixée de P_{CO_2} , la vitesse est linéairement proportionnelle au ΔpH
- (3) Pour des valeurs de P_{CO_2} , supérieures ou égales à 10^{-2} atm, la vitesse de dissolution 2 tracée en fonction de pH est indépendante de P_{CO_2} .
- (4) Le passage de la zone (2) à la zone (1) se fait sans rupture apparente de la pente comme il en est dans le domaine de transition entre les zones (3) et (2) de la figure 2.2

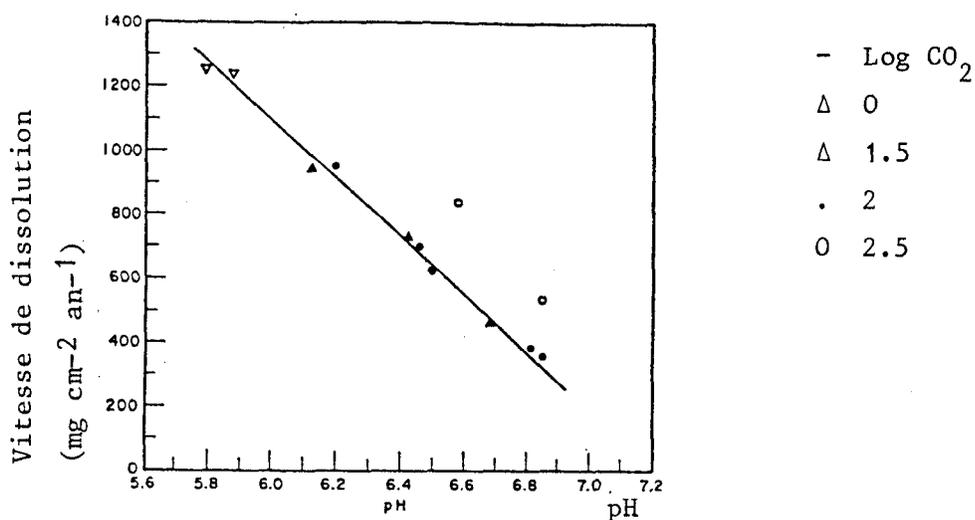


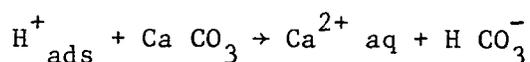
Figure 2.6 : Vitesse de dissolution en fonction du pH (région 2 figure 2.2) marquant son indépendance pour des valeurs de P_{CO_2} supérieures ou égales à 10^{-2} atm. D'après BERNER et MORSE | 3 |

La forme de la transition entre les régions 2 et 3 est due probablement, selon les auteurs, au blocage des sites de dissolution. La figure 2.5, par exemple, démontre un retard de la forme de transition dans le cas d'eau de mer par rapport à celle obtenue pour une pseudo-eau de mer, mais ceci peut être dû aux différences de concentration des ions phosphates. D'après BERNER | 3 | un litre d'eau

de mer contient 1.6 micromoles, alors qu'une pseudo-eau de mer en contient seulement que 0.2 micromoles par litre. Nous reviendrons en détail sur les rôles que peuvent jouer les impuretés sur la vitesse de dissolution dans le paragraphe suivant.

Revenons maintenant au problème de linéarité entre la vitesse et le pH à des P_{CO_2} supérieurs ou égaux à 10^{-2} atm (fig. 2.6). Cette dépendance particulière suggère une sorte de processus d'absorption des ions H^+ .

En effet, l'adsorption direct des ions H^+ pourrait conduire à la formation d'une fausse couche, sur le réseau cristallin de la calcite en réagissant avec le carbonate au niveau de la surface du cristal suivant la réaction :



De plus, les ions H^+ peuvent rentrer en compétition ou réagir avec les espèces inhibiteurs tel que le phosphate, par exemple. Les auteurs remarquent qu'une petite quantité adsorbée d'ions H^+ peut avoir un effet appréciable sur la vitesse de dissolution. Ces mêmes auteurs sont amenés à proposer une relation qui définit cette linéarité (vitesse - pH) par l'équation suivante :

$$V_{dis} = a' - b' pH$$

a' et b' désignent des constantes de proportionnalité qui demeurent inconnues expérimentalement.

Enfin, dans la région (1) de la figure 2.2, la vitesse croît très rapidement en fonction de ΔpH mais indépendamment de la pression partielle de CO_2 (fig. 2.7)

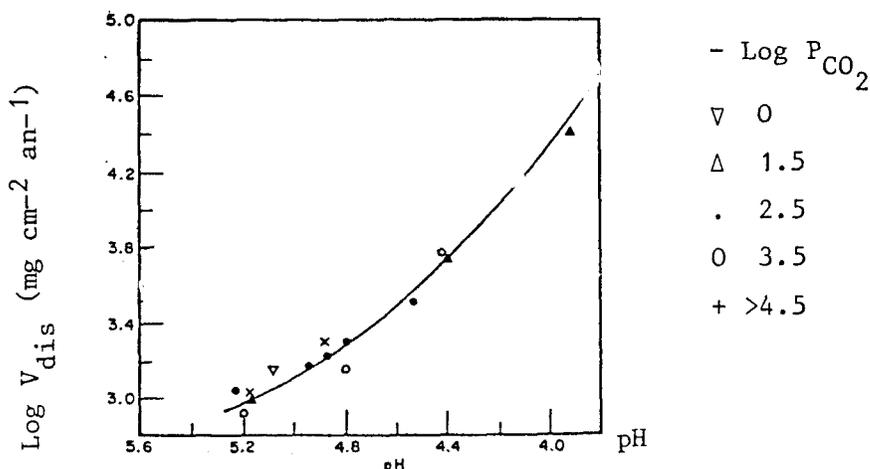


Figure 2.7 : Vitesse de dissolution de la calcite dans une solution de pseudo-eau de mer. (région 1) : $T = 25^\circ C$, $P_{totale} = 1 atm$. D'après BERNER | 3 |

Dans la zone (3) de la figure 2.3, on assiste à un infléchissement rapide de la vitesse de dissolution. Cela est dû selon les auteurs, à l'activation des réactions en retour (déplacement de l'équilibre vers la gauche dans le modèle de PLUMMER).

CONCLUSION

Bien que les conditions des essais soient différentes les unes des autres ainsi d'ailleurs que les modes opératoires utilisés ; les résultats de BERNER et PLUMMER sont en bon accord. Cependant nous remarquons la nette différence entre la conception des modèles réactionnels sur lesquels sont basés les interprétations expérimentales. En effet, pour BERNER la dissolution procède par étape, par contre, PLUMMER confirme la simultanéité des réactions de son modèle. Ceci montre à quel point il est utile d'avoir d'amples connaissances physiques sur la réalité des mécanismes de la dissolution. Dans cette optique, BERNER a proposé quatre séquences pour tenter d'expliquer le processus de dissolution de la calcite, que ce soit dans de l'eau de mer ou bien dans des solutions similaires.

Première séquence : à ΔpH inférieur à 0,10 (au voisinage de l'équilibre) la dissolution est extrêmement lente, de plus les mécanismes des réactions sont mal connus.

Deuxième séquence : Quand la solution atteint un niveau critique de saturation ($0.10 \leq \Delta pH \leq 0.25$), la vitesse de dissolution croît soudainement. Cela est dû vraisemblablement aux ions inhibiteurs tels que les ions phosphates.

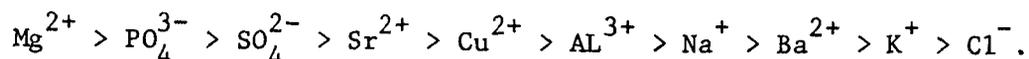
Troisième séquence : Pour un accroissement plus important de ΔpH la dissolution s'accélère ; ceci est dû à un accroissement de diffusion des ions libérés. Cette augmentation est suivie d'une décélération brutale due à un nouveau mécanisme de surface. Ce nouveau mécanisme, croit-on, fait intervenir l'adsorption des ions H^+ .

Quatrième séquence : à un accroissement encore plus important de ΔpH (ΔpH inférieur à 4), la dissociation des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} devient suffisamment rapide - en raison de l'abondance des ions H^+ à la surface du solide pour que la solution adjacente à la surface du cristal devienne presque saturée ; dès lors la vitesse diffusion des ions H^+ vers la surface du solide et des ions Ca^{2+} , HCO_3^- au loin de cette surface s'affaiblit progressivement. Cette diffusion à vitesse limitée n'est pas affectée par les variations de P_{CO_2} d'où l'indépendance de la dissolution vis à vis de la diffusion du CO_2 dissout dans la solution.

2.4.2. - INFLUENCE DES IMPURETÉS CHIMIQUES

ROLES DES IONS

Des recherches expérimentales concernant les corps étrangers au système carbonaté, observés en milieu marin, ont conduit au classement par activité décroissante sur la calcite, suivant | 8 | :



Parmi ces ions qui ont retenu l'attention des chercheurs, par leur effet distinctif sur les cinétiques d'évolution des systèmes $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{carbonates}$, artificiels et naturels, on retrouve fréquemment les ions phosphate PO_4^{3-} et magnésium Mg^{2+} .

Le phosphate est supposé agir comme un inhibiteur dont le rôle est de bloquer les sites de dissolution. Leur présence désorganise la structure cristalline et fait décroître en général les vitesses de dissolution à n'importe quel ΔpH de la solution | 8 |. Des concentrations croissantes de phosphate peuvent non seulement modifier d'une façon perceptible la courbe de vitesse (fig. 2.5) mais également empêcher totalement la dissolution des systèmes carbonatés en "épinglant" la surface minérale de la structure carbonatée.

Les ions magnésium agissent eux sur la nature du système cristallin. Il a été constaté | 8 | que, pour des concentrations accrues :

- Il apparaît puis se développe des paliers de germination de durée croissante ;
- Corrélativement la vitesse initiale de précipitation diminue de plus en plus. Ce ralentissement est dû d'après BERNER | 5 | à la substitution des ions Mg^{2+} aux ions Ca^{2+} dans la calcite et non pas comme des inhibiteurs adsorbants comme dans le cas des (PO_4^{3-})
- Les paliers d'équilibres vers lesquels le système s'élève de plus en plus, traduisant peut être la présence en quantités croissantes des "complexes" du magnésium évoqués par GARRELS dans l'étude des équilibres | 8 |.

Ces propriétés se retrouvent à un degré moindre avec d'autres ions tels que Ni^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} et Cu^{2+} par exemple.

ROLES DES MATIERES ORGANIQUES

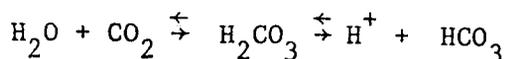
L'inhibition par des composants organiques dissouts dépend très largement de leur structure moléculaire | 8 |.

Des expériences | 8 | concernant l'activité de composés organiques a permis de retenir trois familles de constituants organiques : Les acides aminés, les sucres et les acides organiques. Leur influence sur la cinétique de cristallisation des carbonates s'est avérée très faible sinon nulle.

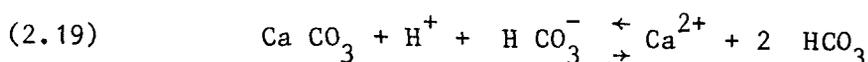
D'une manière générale le rôle des espèces organiques demeure mal connu et nécessite des recherches plus poussées afin de déterminer leur influence sur la cristallisation de CaCO_3 dans les eaux naturelles et plus spécialement dans les milieux poreux.

2.4.3. - RÔLES DU DIOXYDE DE CARBONE

La solubilité du carbonate de calcium dans une solution d'eau dépend de la présence de CO_2 . Il est généralement admis que l'action de CO_2 se fait en deux temps. Dans une première phase, le CO_2 réagit avec l'eau pour donner de l'acide carbonique sous forme ionisée :



qui à son tour réagit avec CaCO_3 suivant la réaction



un accroissement de teneur en CO_2 déplace l'équilibre de la réaction (2.19) vers la droite de manière à rétablir le nouvel équilibre. Ce phénomène de déplacement s'accompagne par un accroissement de solubilité. C'est ce qui est observé expérimentalement (fig. 2.8).

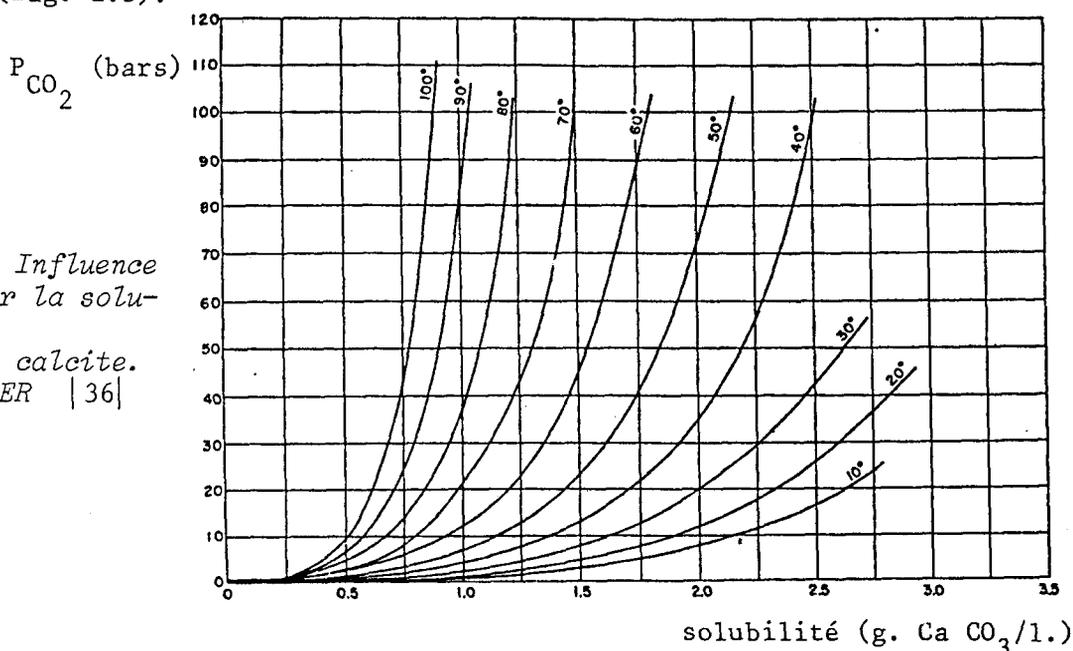


Figure 2.8 : Influence de P_{CO_2} sur la solubilité de la calcite. D'après MILLER [36]

Il faut noter que ces résultats expérimentaux ne sont pas automatiquement adaptables aux problèmes de solubilité dans le milieu naturel car les P_{CO_2} expérimentales sont beaucoup plus importantes que celles qui sont en équilibre avec les eaux de surface ou souterraines.

Un autre problème qui rend beaucoup plus complexe la connaissance ou le futur de la solubilité de CaCO_3 dans son contexte naturel est celui de la variation aléatoire de P_{CO_2} . En effet, il peut y avoir plusieurs processus qui tendent à enrichir ou épuiser la quantité de CO_2 dissoute dans les eaux naturelles en mouvement. Les eaux de pluie entraînent l'excès de quantité de CO_2 atmosphérique. Les eaux de surface en présence de matières organiques s'enrichissent en CO_2 . Certaines bactéries fournissent aux eaux souterraines d'import-

CO₂. A l'opposé, les phénomènes de photosynthèse, l'agitation, ou encore l'accroissement de température provoquent des pertes en CO₂. Tous ces processus conduisent nécessairement à des variations des coefficients de diffusion de tous les ions actifs et par conséquent de la vitesse de dissolution ou de cristallisation.

2.4.4. - RÔLES DE LA TEMPÉRATURE

Le phénomène inverse de celui observé pour le CO₂ peut être obtenu par la température. Un accroissement de ce paramètre fait diminuer la solubilité de calcite, l'équilibre de la réaction globale est alors déplacé vers la gauche c'est ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux de MILLER [36], (fig. 2.9).

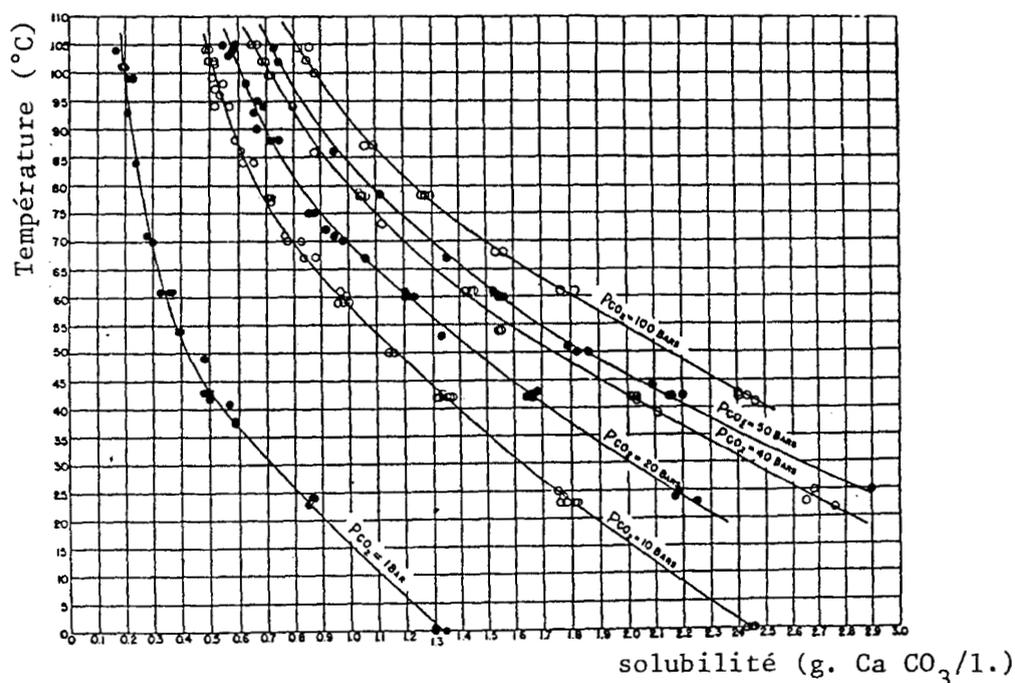


Figure 2.9 : rôle de la température sur la calcite dans un système CO₂ - H₂O. D'après MILLER [36]

A titre d'exemple, l'eau à 0°C en équilibre avec la pression atmosphérique partielle de CO₂ peut dissoudre 0,081g/l de CaCO₃ soit deux fois plus grand qu'avec une température de 25°C [50]. Finalement FREAR et JOHNSTON [18] ont montré que la solubilité de CaCO₃ à une température de 25°C et des PCO₂ variant de 3.510⁻⁴ à 10 bars est approximativement proportionnelle à la pression partielle de CO₂ utilisée. Cette proportionalité tombe en défaut à des températures plus élevées. Des températures assez élevées (supérieures à 400°C peuvent, par contre, augmenter la solubilité de la calcite.

2.4.5. - INFLUENCE DE LA PRESSION HYDROSTATIQUE

Un des paramètres principaux permettant la dissolution et la recristallisation des roches carbonatées est l'état de déformation du réseau cristallin. Plus l'agrégat est sollicité par une pression hydrostatique, plus la solu-

bilité est forte (fig. 2.10). Ce phénomène connu du temps de GIBBS [19] sous le nom de dissolution sous contrainte (pression - solution) conduit à la naissance des stylotites [32].

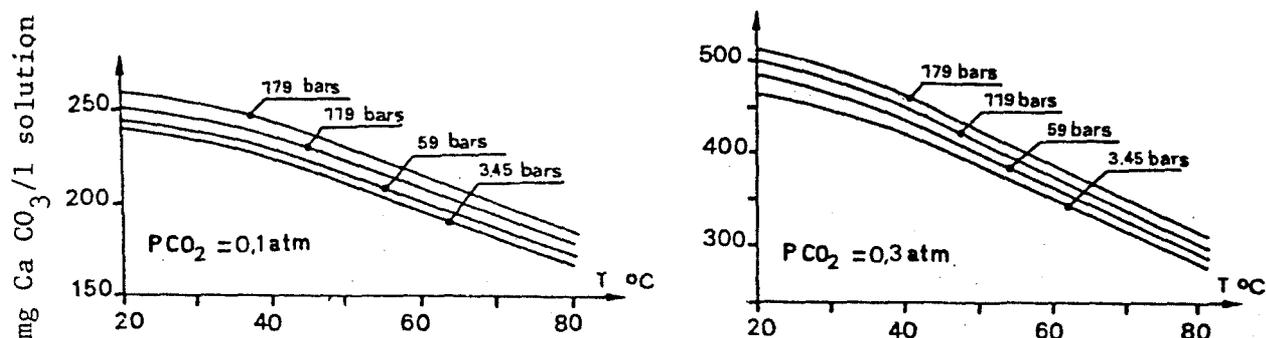


Figure 2.10 : Variation de la solubilité en fonction de la pression de la température et de la pression partielle de CO₂. D'après Sippel et Glover [45]

2.5) Prise en compte du chargement non hydrostatique

Des nombreuses tentatives de formulation de la théorie de l'équilibre thermodynamique des solides non-hydrostatiquement chargés ont soulevé depuis l'époque de GIBBS des apparentes sources de divergences. Deux voies de développement peuvent être retenues :

- . les théories de thermostatiques non-hydrostatiques,
- . les théories de l'équilibre des phases non-hydrostatiques.

L'objectif des théories thermostatiques est de définir une base thermodynamique applicable aux théories rhéologiques de déformation des corps solides et de décrire la stabilité. Des multiples tentatives ont été faites afin d'étendre ces théories aux types de comportement rhéologiques siège des processus irréversibles tel que, par exemple, le phénomène de fluage.

Du point de vue "géomécanique", ces théories thermostatiques sont de grand intérêt, naturellement dans la mesure où les lois rhéologiques couplées avec les équations dynamiques ou statiques d'un milieu continu fournissent une méthode plus directe à l'analyse, par exemple, de la distribution des contraintes et de la déformation des solides.

Cependant, pour discuter du comportement des solides arbitrairement chargés dans lesquels des transformations de phases (recristallisation, par exemple) peuvent prendre naissance. De tels processus ne peuvent être purement fournis par la théorie thermostatique. Il fallait donc faire appel aux théories d'équilibre d'une phase solide non-hydrostatiquement chargée. Le développement de cette théorie, initialement abordée par GIBBS, fait surgir par la suite un problème majeur, celui de la formulation d'une énergie libre de GIBBS. Cette quantité très utile pour la considération de l'équilibre d'une phase n'a pas été soulevée par les théories thermostatiques où COLMAN et NOL [10] définissent simplement une énergie libre d'HELMHOLTZ ; cette dernière n'est pas entourée par les difficultés des problèmes conceptuels qui interviennent dans l'écriture de l'énergie libre de GIBBS pour des corps non hydrostatiquement chargés. C'est donc cette formulation d'énergie qui est la base des divergences entre les différentes contributions que nous passerons en revue par la suite en s'inspirant fortement d'une vue critique donnée par KAMB [26].

2.5.1. - RAPPEL THERMODYNAMIQUE

A. PREMIER PRINCIPE

Dans tout processus thermodynamique, l'accroissement élémentaire de l'énergie totale (l'énergie interne U , plus l'énergie cinétique K , du mouvement macroscopique plus l'énergie potentielle E du même mouvement) se compose de la somme du travail mécanique élémentaire δW reçu ou fourni par le corps et du retrait ou de l'apport élémentaire de chaleur δQ . Cette loi de conservation de l'énergie s'écrit, pour un système fermé évoluant d'un état A à un état B :

$$(2.19) \quad du + dK + dE = \delta W + \delta Q$$

En général, les termes dK et dE sont inclus dans la quantité dU de l'énergie interne globale du système :

$$\text{soit :} \quad U_B - U_A = \Delta W + \Delta Q$$

ou encore,

$$(2.20) \quad dU = \delta W + \delta Q$$

Rappelons que, dans l'équation 2.20, seul la quantité U est une fonction d'état dans le sens qu'elle est indépendante du chemin de la transformation ; elle ne dépend en l'occurrence que de l'état initial et de l'état final du système. A l'opposé, les quantités W et Q dépendent du chemin parcouru par le système.

B. SECOND PRINCIPE

Il existe une fonction d'état S , nommée entropie ; dans tout processus thermodynamique, la variation de l'entropie est au moins égale à la variation de la quantité de chaleur rapportée à la température absolue.

$$(2.21) \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

cette égalité caractérise les processus réversibles.

Le deuxième principe de la thermodynamique établit en outre un sens de développement des processus irréversibles (appelés encore naturels ou spontanés), qui correspond à l'accroissement de l'entropie dans tout le système

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

En nous limitant aux processus réversibles, l'équation 2.21 nous permet de transcrire 2.20 sous la forme :

$$(2.22) \quad dU = \delta W + T dS$$

Considérons maintenant la fonction d'état F , appelée énergie libre, ou encore l'énergie libre d'HELMHOLTZ (nous reviendrons plus loin sur l'intérêt d'introduire cette fonction).

$$(2.23) \quad F = U - TS$$

Le produit TS est l'énergie fixée ou liée. Des équations 2.22 et 2.23, on obtient :

$$(2.24) \quad dF = \delta W - SdT$$

Cette équation et la relation 2.23 constituent des formes équivalentes du premier principe pour des processus réversibles d'un système fermé évoluant entre un état initial A et un état final B.

Or en thermodynamique chimique, on est amené à étudier des systèmes ouverts, c'est à dire susceptibles d'échanger de la matière avec le milieu extérieur. Nous supposons que, dans de tels systèmes, l'addition de la matière est réversible, et qu'il n'y a pas d'échange de chaleur ou du travail avec l'environnement. Ce processus réversible fait croître l'énergie interne du système d'une quantité proportionnelle à la "masse" de la matière échangée, par conséquent l'équation 2.20 devient pour un système ouvert :

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i n_i$$

soit

$$(2.25) \quad dU = TdS + \delta W + \sum_i \mu_i d n_i$$

(pour une transformation irréversible l'égalité doit être remplacée par <) où n_i est le nombre de moles du $i^{\text{ème}}$ constituant. Le paramètre μ_i introduit pour la première fois par GIBBS [19], désigne le potentiel chimique de la composante i échangée entre le système et le milieu environnant.

La validité de l'équation 2.25 est limitée uniquement aux processus réversibles. Il est implicite dans l'équation 2.25 que le système est parfaitement homogène ; cette homogénéité n'implique pas des nouvelles restrictions. En effet, pour définir le potentiel chimique (comme dans la définition du tenseur de contraintes) on peut toujours considérer un élément petit d'un système non uniforme que l'on suppose homogène. Moyennant cette hypothèse, la fonction du potentiel chimique d'une substance i s'écrit :

$$(2.26) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, v, n_j} \quad \text{avec } j \neq i$$

où S et v représentent respectivement l'entropie et le volume molaire, et n_j le nombre de moles de toutes les composantes excepté celui de la substance i .

C. REMARQUES

- 1) Dans les équations 2.20 et 2.25, le terme du travail élémentaire δW dépend du processus particulier en cours. Ce terme peut donc prendre des formes différentes, même si l'on suppose que l'état de contraintes est partout le même dans le système concerné (ce qui n'est pas d'ailleurs le cas dans le phénomène de cristallisation du matériau à la surface d'une solide chargé ou de la diffusion d'un soluté dans le même solide).

Pour une transformation réversible le terme δW peut s'exprimer éventuellement sous la forme $F_i dx_i$ (F_i étant la force généralisée et x_i le déplacement). La spécification de F_i et x_i dépendra du processus, en particulier dans un système de contraintes (solide chargé) dans lequel des réactions chimiques peuvent avoir lieu, on doit considérer le terme δW_c dû à la variation de l'état de déformation et du terme δW_c associé aux réactions chimiques [24].

2) En thermodynamique hydrostatique, en particulier pour discuter de l'équilibre d'un système sous certaines conditions, on introduit souvent des fonctions auxiliaires. Parmi ces potentiels thermodynamiques, on retrouve :

. L'énergie libre d'HELMHOLTZ

$$F = U - TS \quad \text{avec } T \text{ et } V \text{ deux variables indépendantes.}$$

. L'enthalpie

$$H = U + PV \quad \text{avec } P \text{ et } S \text{ indépendants.}$$

. L'énergie libre de GIBBS

$$G = H - TS \quad \text{où } T \text{ et } P \text{ sont deux paramètres indépendants.}$$

A l'équilibre, la fonction de GIBBS est minimum pour un système à température et à pression fixées. Une autre propriété importante de la fonction de GIBBS est que, dans n'importe quelle transformation à la fois isobare et isotherme, on a toujours l'égalité :

$$dG = \mu_i \, d n_i$$

d'où l'identité à température et à pression constantes.

$$(2.27) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (i \neq j)$$

En outre, dans un système sous pression hydrostatique, le potentiel chimique d'un constituant i est défini par l'une des relations équivalentes :

$$(2.28) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{S, v, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (i \neq j)$$

La fonction de GIBBS G et l'enthalpie H peuvent être généralisées à des systèmes non-hydrostatiques en adoptant à la place de la quantité $-PV$ un potentiel de travail approprié aux processus de l'évolution du système considéré. Parmi ces potentiels on trouve, à titre d'exemple, celui donné par THURSTON [42] sous la forme $V_0 \sigma_{ij} \epsilon_{ij}$, où σ_{ij} et ϵ_{ij} sont le tenseur de contraintes et de déformations respectivement, V_0 est le volume molaire du solide à l'état standard. Naturellement, de telles formes sont valables uniquement sous certaines conditions, telle que l'absence d'échange de matière entre les différentes phases d'un système. Malheureusement, comme on pouvait s'y attendre, l'écriture du potentiel n'est pas toujours facile ; pour éviter ces difficultés de formulations liées à la complexité des processus, on utilise bien souvent l'énergie libre d'HELMHOLTZ F à des situations non hydrostatiques.

2.5.2. - EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Avant d'aborder des applications spécifiques, principalement l'équilibre entre un solide chargé et sa solution, il est nécessaire d'introduire les concepts essentiels de l'équilibre thermodynamique. Un système est dit en équilibre thermo-

dynamique quand il n'y a aucune possibilité de changement spontané d'un état à un autre. Pour un système isolé, il découle du second principe que l'état d'équilibre de ce système est celui pour lequel l'entropie S est maximale. De ce critère, il en résulte donc que l'énergie interne U est minimum à condition qu'il n'y ait ni échange d'entropie, ni de matière avec le milieu environnant, et en l'absence de tout travail fourni au système par le milieu extérieur.

S'il fallait se limiter à ce niveau de généralité, il serait difficile d'appliquer ces notions thermodynamiques pour aborder des problèmes naturels. Il est donc nécessaire d'introduire des nouvelles restrictions. Ces restrictions ou conditions concernent essentiellement les types de processus macroscopiques ou de transformations qui ont besoin d'être considérées en des situations particulières.

En effet, pour rendre plus significatif le concept d'équilibre d'un système, il est d'intérêt de spécifier les types de processus pour lesquels un système peut, concevablement, s'écarter de son état d'équilibre. Dès lors que ces mécanismes sont bien connus, nous pourrions considérer le système comme étant à l'équilibre par rapport à ces processus. Un exemple qui illustre l'importance de la spécification des restrictions particulières est celui de la distinction entre un "équilibre absolu" et un "équilibre local". Un équilibre par rapport à un processus particulier est dit "équilibre partiel" [22].

Malheureusement le manque de spécifications précises et adéquates des problèmes pratiques a été souvent une source de divergences qui apparaissent dans les différentes contributions à l'études des problèmes non hydrostatiques notamment dans les théories de KAMB [26], Mac DONALD [33], VERHOOGEN [47] et GORANSON [20].

Dans un but de clarification PATERSON [42] associe à tout modèle qui représente ou idéalise le problème posé certains concepts qui doivent être pris en considération.

a) Hétérogénéité et homogénéité

Le problème d'homogénéité et d'hétérogénéité se pose quand on est en présence principalement de transformations hétérogènes telles que dissolution-cristallisation. Ce processus est local, il se produit à un site ou à des sites spécifiques (spécialement aux frontières ou à des interfaces) du corps considéré. Ce concept ne doit pas être confondu avec le concept d'équilibre homogène qui, lui, est considéré comme relatif à des systèmes multiphasés (équilibre entre différentes phases). Un tel équilibre peut être un équilibre par rapport à des processus homogènes telle que la diffusion d'un soluté dans les phases.

b) Mobilité et immobilité

La mobilité, propriété habituellement attribuée à des composants capables de se déplacer d'un point à un autre [31] implique très probablement que les vitesses de ces particules peuvent être significatives à l'échelle espace et temps. Ce concept de mobilité conduit à "l'altération" du réseau cristallin du corps solide donc à un nouvel état de contraintes.

2.5.3. - EQUILIBRE SOLIDE SOLUTION

GIBBS [19] fut le premier à étudié le problème d'équilibre thermodynamique d'un corps solide peu soluble non hydrostatiquement chargé en contact, sur

toutes les parties de sa surface, avec un fluide soumis à une pression. Sous l'influence de la différence entre les contraintes appliquées au solide et à la pression du fluide, de la matière se détache de la surface du solide et passe dans la phase fluide (liquide). A l'inverse, de la matière peut se déposer (recristallisation) à la surface du solide. GIBBS a montré que si deux phases sont en équilibre thermodynamique, la valeur du potentiel chimique μ d'une composante dans les différentes phases devrait être la même. Si μ est différent dans différentes phases, la matière est irréversiblement transférée à la phase ayant le plus faible potentiel.

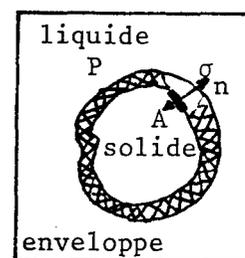
MODELE DE PATERSON

Considérons [42] un système constitué d'un solide soluble soumis à un état de contrainte σ_{ij} est en contact d'un fluide de pression P . L'ensemble est contenu dans un i,j réservoir adiabatique à parois rigides. La charge appliquée au corps solide est effectuée par l'intermédiaire d'une membrane (supposée perméable) qui enveloppe le solide. PATERSON assimile ce système à un système fermé et suppose les transformations que subit le système comme étant réversibles.

L'évolution de ce système vers l'état d'équilibre passe par les étapes suivantes :

Etape 1 :

Une faible quantité de matière (constituée de m moles) se détache de la surface du solide (site A) où la contrainte normale est à σ_n . Les m moles sont ensuite retirées du système ; cette étape fait diminuer l'énergie interne du système de la quantité $U_s m$ où U_s représente l'énergie interne molaire du solide à l'état chargé.^s



Etape 2 :

Figure 2
Modèle de PATERSON [42]

L'enveloppe de chargement est réajustée pour qu'elle soit de nouveau en contact avec la surface du solide. Ce déplacement normal à la surface du corps produit une variation de $-(\sigma_n - P) V_m$ de l'énergie potentielle de la membrane, V_m étant le volume molaire du solide chargé. Remarquons, toutefois, que ce procédé de déplacement pose des difficultés conceptuelles dans le cas où une partie de la surface chargée n'est pas normale aux axes principaux de contraintes dans le solide. Dans cette hypothèse, on doit tenir compte de l'existence d'une contrainte de cisaillement car celle-ci peut provoquer une dissolution dans le fluide environnant.

Etape 3 :

Pour que la masse du système soit conservée, une quantité de m moles de même solide est introduite et dispersée dans la solution au voisinage du site A. Cette étape accroît l'énergie interne du système de $U_1 m$, où U_1 désigne l'énergie interne molaire partielle du solide dans la solution.

Etape 4 :

Les m moles dissoutes dans la solution occupent un volume différent du volume qu'elles occupaient dans le solide. La variation de volume introduite $m(v_1 - v_s)$, a tendance à déplacer les frontières du système. Pour conserver la configuration initiale du système, une quantité de travail $P(v_1 - v_s) m$

doit être fournie au système. Cette étape établit le fait que le travail total fourni au système est nul.

Etape 5 :

Pour compenser les variations d'entropie $-S_m$ et S_1m qui accompagnent les étapes 1 et 3 (S_s et S_1 représentent l'entropie molairé du solide chargé et l'entropie molairé partielle du solide dans la solution), l'auteur rajoute au système une quantité de chaleur égale à $-T(S_1 - S_s)m$. Ainsi l'entropie du système reste inchangée.

Finalement, la variation totale de l'énergie interne du système pour une transformation reversible s'écrit d'après le premier principe

$$\Delta U = -U_s m - (\sigma_n - P) V_s m + U_1 m + P (V_1 - V_s) m - T(S_1 - S_s) m.$$

D'après les étapes 4 et 5, on a : $\Delta S = 0$ et $\Delta W = 0$ d'où le critère d'équilibre pour un système fermé $\Delta U = 0$,

$$-U_s m - (\sigma_n - P) m V_s + U_1 m + P (V_1 - V_s) m - T(S_1 - S_s) m = 0$$

ou encore, la quantité m étant arbitraire,

$$(2.29) \quad U_1 - TS_1 - P V_1 = U_s - TS_s + \sigma_n V_s$$

Les variations infinitésimales de la pression P_K du fluide ainsi que de l'état de contraintes dans le solide qui se produisent au cours de l'évolution du solide vers son état d'équilibre ont été négligées. Ceci est justifié par le fait que les quantités de travail dues à ces variations sont faibles comparées aux énergies dont nous avons tenu compte dans l'équation (2.29).

Le premier membre de l'équation (2.29) est égal en thermodynamique hydrostatique au potentiel chimique U_1 de la composante du solide dissoute dans la solution. Par conséquent, la condition d'équilibre entre un solide chargé et sa solution au voisinage du site A est donnée en tout point du solide par l'équation

$$\mu_1 = \mu_s$$

$$(2.30) \quad \mu_1 = U_s - T S_s + \sigma_n V_s$$

Ce résultat important dû à GIBBS [19], nous permet de calculer la solubilité du solide à un site donné en utilisant la relation entre le potentiel chimique et la solubilité; elle permet aussi de déterminer en particulier l'influence de l'état de contrainte sur la solubilité du solide.

COMMENTAIRES

- 1) Pour le modèle de PATERSON décrit ci-dessus, il n'est pas nécessaire d'envisager toutes les étapes de transformations pour démontrer enfin l'égalité de potentiels chimiques dans les phases liquides 1 et solide s.

A l'équilibre thermodynamique la fonction de GIBBS $G = F + PV$ est minimale dans toute transformation isotherme-isobare c'est à dire $dG = 0$.

Considérons une transformation où n moles du constituant i passe de la phase solide à la phase liquide

$$d n_i^s = - d n_i^l = - d n$$

les autres nombres de moles restant constants, alors

$$dG = \mu_i^s d n_i^s + \mu_i^l d n_i^l$$

à l'équilibre

$$d n (\mu_i^s - \mu_i^l) = 0$$

de là

$$\mu_i^s = \mu_i^l$$

Le potentiel chimique d'un constituant est le même dans les phases s et l .

- 2) Les relations (2.29) et (2.30) se rapportent uniquement à un équilibre local au voisinage du site considéré. La fonction μ_1 de l'équilibre local dans le fluide peut être différente au voisinage d'autres sites de la surface du solide où chacune des quantités du nombre de l'équation (2.29) et (2.30) est différente. Cette différence subsiste même si l'état de contraintes σ_{ij} est uniforme partout dans le solide. La contrainte normale σ_n varie avec l'orientation de la surface d'où la variation du potentiel chimique μ_1 . De là, il en résulte que la solubilité peut être différente à des différentes portions de la surface du solide. En outre, si la phase fluide (liquide) est continue un équilibre globale du système ne peut s'instaurer tant que la vitesse de diffusion reste significative à l'échelle temps et dimensions du solide.
- 3) Les quantités molaires U , S et v sont relatives au solide à l'état chargé, elles sont donc fonctions de σ_{ij} . En particulier l'énergie interne inclut l'énergie de déformation élastique avec la conséquence que l'énergie interne molaire est sensible à l'orientation de la structure du solide. PATERSON [42] remarque que si la contrainte normale σ_n est maintenue fixée pour des pressions variables du fluide, le potentiel chimique μ_1 du soluté dans le fluide reste inchangé. Cela implique que la solubilité (exprimée en fraction molaire) est indépendante de la pression du fluide si l'état de contraintes reste inchangé
- 4) Le problème de formulation de l'équation du potentiel chimique illustre clairement l'importance d'une expression correcte du terme δW de l'équation fondamentale de l'énergie (équation 2.20). Un aspect du présent problème est celui de la nature hétérogène des transformations qui accompagnent le phénomène de diffusion dû uniquement à la fixation ou le retrait de la matière (diffusion volumique exclue). Cet aspect est admis comme un phénomène qui déplace l'in-

terface solide-liquide, le travail dû à ce déplacement est donné par $\sigma_n V_s$ |42|. Par conséquent, l'auteur conclut qu'il est inutile de faire intervenir un potentiel contenant un terme de travail de type $V_o \epsilon_{ij} \sigma_{ij}$, (V_o est le volume molaire du solide à l'état libre de contrainte et ϵ_{ij} représente le tenseur de déformation) car l'énergie de déformation élastique est déjà incluse dans l'énergie interne du système (remarque 3).

2.5.4. - MODÈLE DE GIBBS-KAMB

La théorie de GIBBS |19| qui va suivre a été reprise par de nombreux auteurs. GORANSON rejette cette théorie et formule un modèle qui s'écarte notablement de celui de GIBBS. VERHOOGEN, critique le travail de GORANSON et développe sa propre théorie ; à son tour MAC DONALD abandonne le modèle de ce dernier et revient à la théorie originale de GIBBS.

La théorie thermodynamique d'un corps solide sous contrainte non hydrostatique, développée par GIBBS, relative aux cristaux élastiques sous une déformation infinitésimale a été développée en détail sur de nombreux exemples d'importance pratique, le plus souvent dans des situations de contrainte uniaxiale.

La théorie de GIBBS |19| traite de l'équilibre entre un solide et un fluide en contact avec les différentes parties de la surface du corps solide. Dans un fluide de pression P_K en contact avec une portion de la surface du solide où l'énergie libre d'HELMHOLTZ du solide immédiatement adjacent à la surface est F , le potentiel chimique μ_K de la composante du solide dissoute dans le fluide est, à l'équilibre :

$$(2.31) \quad \mu_K = VP_K + F$$

où V désigne le volume molaire spécifique du solide. Rappelons que ce résultat est applicable à un solide à propriétés élastiques. KAMB |27| dans son application de l'équation 2.3.1 à un solide linéairement élastique sous une déformation infinitésimale réécrit cette équation sous la forme :

$$(2.32) \quad \mu_K = \mu_o + VP_K + \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} V_o$$

où μ_o est une constante, V_o volume spécifique du solide à l'état libre de contrainte (état de référence).

L'application de cette dernière formulation à un solide hydrostatiquement chargé et à un solide non hydrostatiquement chargé (la pression du fluide est la même dans les deux cas) montre que le potentiel chimique d'une composante du second solide μ_K est plus élevé que celui du premier $\mu(P_K)$

$$\mu_K - \mu(P_K) \geq 0$$

enfin la théorie de GIBBS a été généralisée et appliquée par KAMB |27| à des solides anisotropes (cristal hexagonal ou rhomboédrique) afin de prédire l'effet des contraintes non hydrostatiques sur les orientations privilégiées d'un cristal.

2.5.5. - MODÈLE DE GORANSON

Une situation spécifique telle que celle considérée par GIBBS n'est pas envisagée dans le présent modèle. Pour GORANSON |21| l'énergie libre de GIBBS, pour un solide arbitrairement chargé, s'écrit pour un processus isotherme :

$$(2.33) \quad \begin{aligned} \mu &= F - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} V_o \\ &= \mu_o - \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} V_o \end{aligned}$$

Pour donner une application directe ces équations considérées valables pour un solide élastique isotrope GORANSON considère le modèle suivant |20|.

Un solide idéal (soluté) est en équilibre avec une solution saturée pour une température T et une pression hydrostatique P. Si le solide est soumis à une contrainte uniaxiale compressive X (considérée positive), alors les potentiels thermodynamiques des faces chargées et non chargées ne sont pas égaux, l'auteur ajoute que le système ne peut atteindre son état d'équilibre tant que le solide demeure sous cette configuration de chargement.

Naturellement, pour résoudre le problème, l'auteur procède hypothétiquement à une subdivision du système qui l'amène aux résultats suivants :

$$(2.34) \quad \frac{d \text{Log } a_2}{d X} = \frac{M}{\rho RT} \quad \text{pour une face chargée}$$

$$(2.35) \quad \frac{d \text{Log } a_2}{d X} = \frac{MX}{\rho ER T} \quad \text{pour une face non chargée}$$

avec a_2 : Activité du soluté (solide)

M : Masse molaire

ρ : Masse volumique du solide

T : Température absolue

E : Module d'Young

Les équations 2.34 et 2.35 s'écrivent encore |26|

pour le potentiel chimique μ_3 correspondant à la face du solide chargée

$$(2.36) \quad \frac{d \mu_3}{d \sigma} = V_0$$

tandis que pour le potentiel chimique ($\mu_1 = \mu_2$) correspondant aux faces non chargées

$$(2.37) \quad \frac{d \mu_1}{d \sigma} = \frac{V_0 \sigma}{E}$$

Ces équations 2.36 et 2.37 ne dérivent en aucune façon des équations 2.33 lesquelles d'ailleurs ne font pas, a fortiori, une distinction entre les faces chargées et les faces libres de contraintes. Toujours à propos de l'établissement des équations 2.36 et 2.37, GORANSON [20] s'appuie sur des théories déjà établies ; Malheureusement, la consultation des différentes théories dont il fait référence ne donnent aucune justification à la dérivation de ces équations. Cependant, KAMB [26] remarque que les équations 2.36 et 2.37 sont les termes du plus faible ordre, obtenu par différentiation de l'équation 2.32 par rapport à la contrainte appropriée. Le même auteur ajoute que les équations de GORANSON ne peuvent être étendues à une situation générale de contrainte, ni même à des matériaux anisotropes.

2.5.6. - MODÈLE DE VERHOOGEN

A son tour, VERHOOGEN [47] rejette la théorie précédente émise par GORANSON, et met en cause la formulation de l'énergie libre de GIBBS telle qu'elle est définie par GORANSON [21] équation 2.38 pour un solide non hydrostatiquement chargé.

$$(2.38) \quad G = U - TS - \frac{1}{\rho_0} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \quad , \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

où ρ_0 désigne la masse volumique du solide à l'état de référence.

L'équation 2.38 apparaît conduire [47] à quelques difficultés. D'une part, 2.38 ne se réduit pas, dans le cas d'un solide sous pression hydrostatique, à la relation universellement admise

$$(2.39) \quad G = U - TS + pV$$

En effet, appliquée à une telle situation, l'équation 2.38 s'écrit [47] :

$$(2.40) \quad G = U - TS + P (V - V_0)$$

Cette équation diffère de l'équation 2.39 par un terme variable PV_0 . [47] l'équation 2.38 suggère que l'énergie libre est fonction de la déformation. Or, l'énergie libre d'un corps complètement indéformable, si elle existe, serait indépendante des contraintes appliquées. En outre à l'aide

de l'équation $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = V_i$ et $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j}$, ($i \neq j$), la variation

de l'énergie libre de GIBBS, à température constante, d'une substance sous pression hydrostatique est [47] :

$$(2.41) \quad dG = V dp$$

Cette énergie reste valable pour un corps déformable ou non déformable. KHLESTOV [28] a montré que l'expression utilisée par VERHOOGEN

$\left(\frac{\partial u_i}{\partial p}\right) = V_i$ n'est pas, du point de vue mathématique, toujours rigoureuse. Finalement, puisque le problème est toujours celui d'une formulation correcte de l'énergie libre de GIBBS, les incompatibilités du modèle de GORANSON conduisent VERHOOGEN à abandonner cette théorie et à développer une nouvelle théorie.

Cette théorie est applicable uniquement à des corps solides élastiques et isotropes. Elle donne la distribution du potentiel chimique en tout point d'un solide non-hydrostatiquement chargé :

$$(2.42) \quad \mu = U - TS + \bar{P} V - A X V_0$$

avec :

$$A = |(\epsilon_{11} - \epsilon_{22})^2 + (\epsilon_{22} - \epsilon_{33})^2 + (\epsilon_{33} - \epsilon_{11})^2|^{1/2}$$

$$X = \frac{1}{3} |(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2|^{1/2}$$

$$\bar{P} = \frac{1}{3} |P_1 + P_2 + P_3|$$

S désigne l'entropie du solide à l'état chargé.

L'équation 2.42 peut s'écrire sous la forme :

$$\mu = F + V \bar{P} - S_{ij} e_{ij} V_0$$

ou encore :

$$(2.43) \quad \mu = \mu_0 + \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} V_0 + V \bar{P} - S_{ij} e_{ij} V_0$$

avec

$$S_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \text{trace}(\sigma_{ij}) \cdot \delta_{ij}$$

$$e_{ij} = \epsilon_{ij} - \frac{1}{3} \text{trace}(\epsilon_{ij}) \cdot \delta_{ij}$$

S_{ij} et e_{ij} représentent respectivement le tenseur déviatorique de contrainte

et le tenseur déviatorique de déformation.

En substituant les expressions :

$$a) \quad S_{ij} = \bar{P} \cdot \delta_{ij} + \sigma_{ij}$$

$$(2.44) \quad b) \quad e_{ij} = -\frac{1}{3} \epsilon_{KK} \cdot \delta_{ij} + \epsilon_{ij}$$

$$c) \quad V = V_0 (1 + \epsilon_{ii})$$

dans l'équation 2.43, on obtient :

$$(2.45) \quad \mu = \mu_0 + V_0 \bar{P} - \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} V_0$$

Finalement, MAC DONALD [34] critique la théorie de VERHOOGEN et retourne à la formulation originale de GIBBS. Il applique l'équation suivante du potentiel chimique d'un solide sous contraintes non hydrostatiques qui s'écrit selon KAMB [26]

$$(2.46) \quad \mu = \mu_0 - \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} V_0$$

2.5.7. COMPARAISONS

Une simple comparaison des équations 2.32, 2.33, 2.45 et 2.46 révèle que :

- 1°) La théorie de MAC DONALD [34] est identique à celle de GORANSON [20]. Par contre la théorie de VERHOOGEN [47] diffère de ces deux dernières uniquement par l'addition du terme $V_0 \bar{P}$, qui, en raison de son indépendance de l'orientation du solide par rapport à un champ de contraintes donné, n'a aucun effet sur un cristal donné.
- 2°) Un autre point commun à ces trois théories qui est radicalement opposé à celui de GIBBS - KAMB, est la définition de la fonction potentiel chimique. Pour la théorie GIBBS-KAMB, l'équilibre entre un solide et le fluide est un équilibre local, c'est-à-dire que le potentiel chimique d'équilibre, de la composante dissoute adjacente au solide, varie sur toute la surface de solide même si celui-ci est dans un état de contrainte homogène. Par contre, les trois autres théories concernées attribuent le potentiel chimique au solide en entier quelque soit la configuration du solide.
- 3°) La quantité d'énergie de déformation, dans la théorie de GIBBS-KAMB (équ. 2.32), porte un signe plus au lieu d'un signe moins dans les autres théories. En outre dans cette première théorie, les effets du terme d'énergie sont modifiés par le terme VP_K ; cette valeur, tout comme celle de l'énergie, varie avec l'orientation du solide en raison de la variation du volume spécifique d'un

solide élastique (anisotrope) soumis à un champ de contrainte non hydrostatique.

Une meilleure comparaison entre la théorie de GIBBS-KAMB et celle de GORANSON-VERHOOGEN-MAC DONALD peut être obtenue en appliquant ces différentes théories à des solides cristallins pour lesquels la relation générale contrainte-déformation est :

$$\epsilon_{ij} = C_{ijkl} \sigma_{kl}$$

C_{ijkl} désigne le tenseur d'élasticité dans un repère quelconque.

Ainsi en coordonnées principales et en fonction des pressions principales, l'équation 2.32 s'écrit, en tirant profit de (2.44.c) et de la relation contrainte-déformation, comme suit :

$$\mu_K = \mu_0 + V_0 \left(P_K - \frac{P_K^2}{2K} \right) + \frac{1}{2} C_{ij} (P_i - P_K) (P_j - P_K) V_0$$

ou encore

$$\mu_K = \mu(P_K) + \frac{1}{2} C_{ij} (P_i - P_K) (P_j - P_K) V_0$$

où $\mu(P_K)$ est le potentiel du cristal sous pression hydrostatique P_K et $\frac{1}{K} = C_{iijj}$ désigne la compressibilité volumique du milieu.

Le potentiel chimique $\mu(P_K)$ est indépendant de l'orientation du solide, seul le dernier terme de cette équation peut avoir un effet sur la stabilité de l'orientation du solide.

A cette dernière équation correspond cette donnée par les théories de GORANSON-VERHOOGEN-MAC DONALD :

$$\mu = \mu' - \frac{1}{2} C_{ij} P_i P_j V_0$$

où μ' est une constante indépendante de l'orientation du solide (sa valeur diffère d'une théorie à une autre). La théorie de GIBBS KAMB a tendance à donner des prédictions sur l'orientation-stabilité du solide. Cette tendance s'oppose aux théories envisagées par les théories de GORANSON-VERHOOGEN-MAC DONALD où ils supposent $P_K = 0$ dans cette avant dernière équation.

2.6) Applications

2.6.1. - DISSOLUTION SOUS CONTRAINTES - MODELES

Presque tous les modèles théoriques qui traitent le processus de dissolution sous contrainte (pressure-solution) comme étant un phénomène responsable de la cimentation des roches calcaires font appel le plus souvent à des lois empiriques pour tenter d'expliquer les mécanismes de dissolution. Pour établir les équations dynamiques qui gouvernent la dissolution d'un soluté à partir des joints grains et sa redéposition sur des surfaces libres, WEYL [49] considère que ces mécanismes sont dûs à l'existence des gradients de concentration qui suivent la loi de FICK : $J = - D \cdot \nabla C$. Cependant, la justification thermodynamique de ce concept de dissolution sous contrainte n'a jamais été clairement établi, bien que ce phénomène ne contredit aucun principe thermodynamique. Si les différentes théories dont nous venons de critiquer leur domaine de validité présentent encore des divergences non négligeables, elles sont en parfait accord sur le fait que la migration des composantes chimiques a lieu sous l'effet des gradients du potentiel chimique plutôt que les gradients de concentration. En effet le long des surfaces de contact des grains, le potentiel chimique résulte d'une part des variations de contraintes dans la zone de contact, et d'autre part de la variation locale de l'énergie libre d'HELMHOLTZ du solide. Un autre facteur essentiel qui conduit aussi à l'altération des sédiments est celui du transfert des matériaux dissous par écoulement au travers des roches calcaires. Ce processus fera l'objet du paragraphe suivant.

Le phénomène de "dissolution sous contrainte", comme son nom l'indique, résulte de l'application d'un état de contrainte dont l'effet provoque en outre un transfert de matière minérale d'une zone à une autre zone, et dont la dimension en l'absence d'écoulement de fluide à travers l'échantillon, ne dépasse pas la taille du grain. Ainsi il n'y a pas une grande variation du point de vue composition chimique.

A l'opposé, la compaction des matériaux fait naître des différences appréciables de contraintes. Les surfaces de contact des grains sont comprimées alors que les frontières en contact avec les pores sont peu ou non chargées. Nous pouvons par conséquent imaginer que les zones adjacentes au contact peuvent se dissoudre. Le matériau dissout provoque une sursaturation du fluide du pore environnant, et produit ainsi une redéposition de cette matière sur les surfaces libres. Ce processus conduit naturellement à une réduction de la porosité et de la perméabilité de la roche.

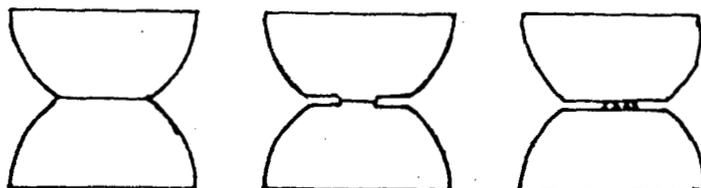
Cependant, des complications apparaissent lorsque que l'on essaie d'étudier en détail le processus de dissolution sous contrainte. En effet, comme les parties comprimées sont la plupart en contact entre elles ou non avec le fluide du pore, il est difficile d'imaginer comment ce matériau peut se dissoudre. Pour donner une explication à ce processus, nous envisageons les deux mécanismes suivants :

MODELE DE BATHURST

BATHURST [2] suppose que la cimentation d'un réseau poreux, matérialisé par des grains sphériques en contact, est réalisée par la dissolution des zones

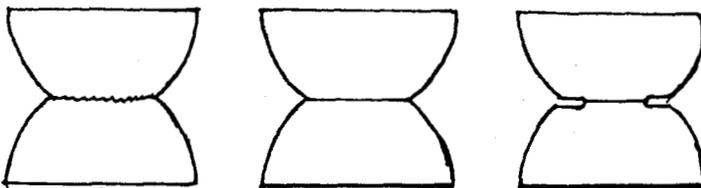
immédiatement proches des surfaces de liaison où il existe des faibles contraintes de cisaillement. Ce mécanisme évolue selon les étapes suivantes :

1°) Deux grains en contact baignent dans une solution aqueuse en l'absence d'un film aqueux intergranulaire ; la dissolution se produit aux extrêmités du joint grain (figure 2.11.a)



a

2°) Sous l'effet des contraintes mécaniques, la dissolution affecte la périphérie de la surface de contact. Cette dernière diminue progressivement alors que les contraintes à la surface augmentent (figure 2.11.b).



d

b

c

3°) Le contact est très réduit, les contraintes sont élevées ; il y a écrasement (figure 2.11.c).

4°) Les petites particules brisées se dissolvent ; une nouvelle surface de contact plus importante qu'initialement s'établit (figure 2.11.d).

5°) Un contact des deux grains s'établit en l'absence d'une couche fluide entre ces derniers (figure 2.11.e).

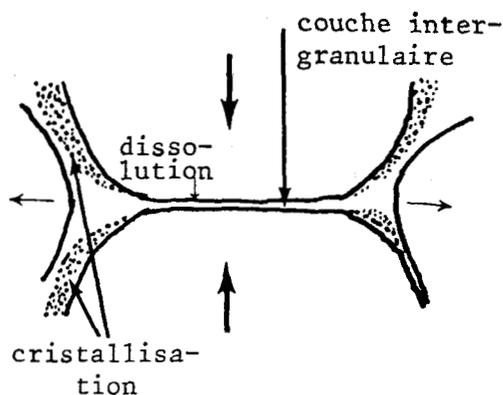
6°) Le processus se renouvelle et s'arrête dès que l'état de contraintes n'est plus suffisante pour redégenerer une dissolution (figure 2.11.f).

Figure 2.11 : Etapes de dissolution des grains en absence d'une couche liquide intergranulaire. D'après BATHURST | 2 |.

MODELE DE WEYL

Dans le modèle de WEYL, les grains sont séparés par une couche aqueuse fortement adsorbée. Ce film permet la dissolution à l'intérieur de contact intergranulaire en assurant la diffusion de la matière en solution. La matière dissoute est ensuite redéposée à la surface du pore

Figure 2.12 : Dissolution des grains en présence d'un film aqueux intergranulaire. D'après WEYL | 49 |.



INFLUENCE DES CONTRAINTES SUR LA SOLUBILITE

En conséquence de ces modèles, et si leurs mécanismes sont probables, la dissolution sous contrainte quant à elle ne peut avoir lieu que si trois conditions sont remplies. La vitesse de dissolution à la surface du contact ou aux alentours de celle-ci, aussi bien la vitesse de diffusion de la matière dis-

soute que la vitesse de recristallisation doivent être significatives par rapport à d'autres processus éventuels de compaction mécanique (telles que l'abrasion des grains et les déformations irréversibles (plastiques) du réseau cristallin). Si l'une de ces vitesses est assez faible alors la compaction purement mécanique peut prédominer le processus global de compaction. La dissolution sous contrainte exige par conséquent :

- une solubilité suffisante de matériau ;
- la solubilité doit augmenter par augmentation des contraintes ;
- la recristallisation doit avoir lieu sans être inhibée par les impuretés dissoutes.

Cependant, si l'on veut déterminer quantitativement l'effet des contraintes sur la solubilité, on se heurte à certaines difficultés.

Rappelons simplement que cette théorie a été traitée en introduisant à des modèles de dissolution la notion du potentiel chimique d'un soluté en solution :

$$\mu = \mu_0(P,T) + RT \text{ Log } \gamma C$$

où $\mu_0(P,T)$, R et T. gardent les mêmes définitions que précédemment, γ étant le coefficient d'activité du soluté en solution.

En appliquant cette équation à un solide soumis à un état de contrainte hétérogène entouré d'un fluide dans lequel il peut se dissoudre, on a :

$$\mu_0 + RT \text{ Log } \gamma C = F + \sigma V$$

Pour presque tous les auteurs σ est la contrainte normale à la surface solide-fluide. Cette identification est trop simpliste, et ce n'est probablement pas la contrainte normale σ_n qu'il faut prendre, mais il faut considérer l'énergie élastique de déformation totale, et donc tenir compte de l'état de déformation complet au voisinage du point considéré.

5) EVALUATION DES DIFFERENTS MODELES DE DISSOLUTION SOUS CONTRAINTE

Les calculs obtenus par DEBOER | 12 | relatifs à des matériaux poreux soumis à une contrainte lithostatique P et une pression hydrostatique p, montrent que le processus de dissolution sous contraintes qui s'amorce par une dissolution de la périphérie du joint grain, comme il a été proposé par BATHURST | 2 |, est très peu probable. Dans les matériaux sédimentaires sous pression, les contraintes sont concentrées au contact des grains. L'existence des contraintes, en dehors de cette zone, se produit dans des situations spécifiques. L'auteur conclut que le processus de dissolution sous contraintes présenté par BATHURST est trop lent pour qu'il soit effectif durant le phénomène de diagénèse.

Si le modèle de WEYL proche de celui de KINGERY donne une explication raisonnable au processus de dissolution sous contrainte ceci n'écarte pas le modèle de BATHURST. Cependant, son modèle cinétique adopté depuis par de nombreux auteurs notamment par RUTTER | 44 |, DURNEY | 15 | n'a jamais été expérimentalement établi. La principale difficulté avec ce modèle semi-empirique est issue de l'application de la loi de FICK. Cette loi est communément écrite (dans le

cas unidimensionnel)

$$J = D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

De cette équation, il en résulte que le gradient de concentration est la force motrice du processus de dissolution sous contrainte. Or, en l'absence de la gravité et d'autres forces volumiques, l'équilibre par rapport à un transfert possible d'une composante chimique exige que son potentiel chimique soit partout le même. Ceci reste valable même si l'état de contrainte est hétérogène [19]. En présence de gradient de pression ou de température, nous devons remplacer la loi de FICK par l'équation :

$$J = - M \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)$$

où M est une constante et μ le potentiel chimique de la substance en solution.

6) MODELE CINETIQUE DE WEYL et KINGERY

Selon KINGERY, un accroissement de pressions Δp exercé sur une partie provoque un accroissement de solubilité suivant l'équation :

$$(2.48) \quad \Delta C = C_o \left(\exp \frac{V \Delta P}{RT} - 1 \right)$$

où V_o et C_o désignent le volume molaire partiel du solide et la concentration d'équilibre respectivement.

Comme la distribution des contraintes dans la particule est non homogène, cette expression devient en remplaçant ΔP par $\alpha (P - p)$ [12].

$$\Delta C = C_o \left(\exp \frac{V \alpha (P - p)}{RT} - 1 \right)$$

où α est un facteur reliant les contraintes locales aux pressions lithostatique P et hydrostatique p.

Durant le processus de dissolution sous contrainte, la surface de contact croît progressivement en raison de la réduction de la valeur α .

La pression moyenne exercée sur la surface de contact (fig.2.13) s'écrit

$$\frac{(P - p) r}{2 (1 - \eta) h} \text{ avec } h \text{ petit.}$$

η étant la porosité du milieu.

L'équation 2.48 peut s'exprimer

par :

$$\Delta C = C_o \left(\exp \frac{V (P - p) r}{2 (1 - \eta) h RT} - 1 \right)$$

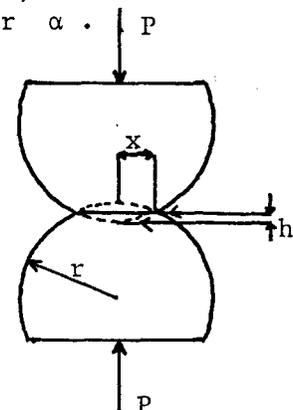


Figure 2.13 : Interprétation granulaire due à la dissolution de l'aire de contact. D'après KINGERY [29].

La différence de solubilité provoque une diffusion de flux de matière au travers de la couche adsorbée entre les deux grains. Il en résulte un accroissement de la concentration du fluide contenu dans l'espace poreux si le fluide devient sursaturé par rapport aux parties de la surface de contact les moins chargées, une cristallisation pourra avoir lieu en ces endroits. Le processus de dissolution sous contraintes s'effectue suivant les trois étapes successives : dissolution, diffusion et précipitation. En considérant le fluide du pore (eau) au repos, la réaction de diffusion est l'étape la plus lente, il s'ensuit que la vitesse de diffusion contrôle la vitesse globale du processus. Le flux de diffusion [12] des matériaux dissous au travers de la couche à frontière circulaire, sous l'influence de la variation de concentration ΔC , est égal à :

$$J = 4\pi D \cdot \Delta C$$

et (2.49)
$$\frac{dV}{dt} = \frac{\delta J}{\rho} = \frac{4\pi \delta D \Delta C}{\rho}$$

avec : δ : épaisseur de la couche aqueuse
 D : constante de diffusion
 V : volume du matériau déplacé
 ρ : masse volumique du matériau

et où
$$V = \pi x^2 dh = 2\pi r h dh$$

L'équation 2.49 s'écrit encore :

(2.50)
$$2\pi r h dh = \frac{4\pi \delta D C_o}{\rho} \left(\exp \frac{V(P-p) r}{2(1-\eta) h RT} - 1 \right) dt$$

En faisant l'approximation $e^\epsilon - 1 \approx \epsilon$ pour ϵ petit, l'équation 2.50 se simplifie en :

(2.51)
$$h dh = \frac{\delta D C_o}{\rho} - \frac{V(P-p)}{(1-\eta) h RT} dt$$

Si la quantité $(1-\eta)$ reste constante, l'intégration de l'équation précédente donne :

$$h^3 = 3 \frac{\delta D C_o V (P-p)}{\rho (1-\eta) RT} t$$

ou encore :

$$\frac{h}{r} = \left[\frac{3 \delta D C_o V (P-p)}{\rho (1-\eta) RT} \right]^{1/3} \cdot \frac{t^{1/3}}{r} = \frac{\Delta L}{L}$$

Cette équation montre que la vitesse de compaction décroît quand la taille du grain augmente ; ce résultat retrouvé par WEYL [49] est confirmé en milieu naturel. La solubilité a d'un petit cristal comparée à celle d'un

cristal de dimension plus grande a_{∞} est donnée par la relation de KELVIN

$$RT \text{Log} \frac{a}{a_{\infty}} = \frac{2\sigma}{r} V$$

avec V : volume molaire
 σ : tension de surface
 r : rayon de la particule sphérique

2.6.2 INFLUENCE DE L'ÉCOULEMENT : MODÈLE DE WEYL

Les résultats expérimentaux de BERNER [4] et WEYL [48] révèlent que la vitesse de dissolution des roches carbonatées, en l'occurrence du système $(\text{Ca CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O})$ est indépendante à la fois de la vitesse de dissociation des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} et de la vitesse de diffusion de ces entités à travers la solution. Par contre, la vitesse globale de dissolution est directement liée à la vitesse d'écoulement du fluide (non saturée en CO_2) à travers la roche calcaire.

Considérons donc une roche peu soluble dont les pores sont remplis de fluide. L'eau pénétrant dans cette roche commence par dissoudre le carbonate se trouvant à l'interface solide-liquide. Ce processus de dissolution ne progresse pas indéfiniment, il s'arrête quand l'eau de pénétration devient saturée. Cette distance d'altération dépend donc de la vitesse de saturation du fluide en mouvement dans la roche. Trois situations se présentent :

- a) Si la saturation est rapide alors seule la région de pénétration est altérée ;
- b) Dans le cas où la saturation est suffisamment lente, le processus de dissolution s'étend sur une distance importante comparée aux dimensions des grains ou des pores ;
- c) Une situation semblable aux deux précédentes se produit si l'eau de percolation est initialement sursaturée en calcite. Dans de tels cas, un équilibre tend à s'établir entre le fluide en mouvement et la roche d'où une précipitation, et de nouveau la distance de la recristallisation dépend de la vitesse de l'établissement de la saturation.

Une fois que l'équilibre de saturation est établie, la roche demeure naturellement altérée en raison de la variation de la solubilité due aux variations des paramètres physiques et chimiques de l'environnement.

1) SCHEMATISATION DE L'ÉCOULEMENT

La morphologie interne d'une roche calcaire laisse raisonnablement prévoir deux types d'écoulement. Cette infiltration se fait par l'intermédiaire des pores non fermés ou suivant des fractures. Ces deux cas de figures sont généralement, et pour des raisons mathématiques, assimilés respectivement à des capillaires cylindriques de section régulière et à des fissures à plans parallèles. L'étude de compressibilité (contrainte hydrostatique - variation de volume), chapitre 4, montre

que la craie testée est exempte de fissures au moins à l'échelle centimétrique. Par conséquent, nous n'envisageons ici que le cas d'un écoulement dans un capillaire cylindrique.

2) ÉCOULEMENT DANS UN CAPILLAIRE

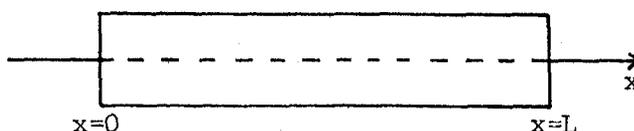
Rappelons tout d'abord que l'étape (4) des réactions chimiques présentée au chapitre 2 ne peut avoir lieu puisque la solution n'est pas en contact d'une phase gazeuse contenant du CO_2 .

Dans son étude théorique de la vitesse avec laquelle une solution devient saturée, que ce soit dans le cas d'un tube capillaire ou d'une fracture, WEYL suppose que la solubilité est indépendante de l'espace et du temps, et en particulier au niveau des parois des modèles d'écoulement pris en considération. Cela étant, la théorie qui sera présentée n'est valable que si la saturation est atteinte sur une distance faible comparée à la distance dans laquelle la solubilité varie d'une fraction appréciable.

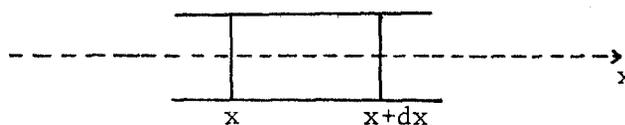
Pour toute composition particulière du fluide infiltré, une quantité bien définie de Ca CO_3 se dissout pour saturer la solution. Au cours de ce processus, la dissolution est assurée par la diffusion des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} ; cependant, nous pouvons traiter le problème comme s'il était constitué d'une seule composante de diffusion, en utilisant une constante moyenne de diffusion. Cette approche est valable tant que la présence de CO_2 est due exclusivement à la dissolution de la calcite.

a) Equation de la diffusion

Considérons un domaine D de section A et de longueur L dans lequel circule un liquide. L'écoulement se fait dans la direction des x croissants avec une vitesse u



Isolons une tranche verticale d'épaisseur dx faible comparée à la longueur L



La concentration du soluté à l'entrée et à la sortie de cet élément de volume $A dx$ est égale à C et $(C + \frac{\partial C}{\partial x} dx)$ unité de masse par unité de volume respectivement. La variation de masse M_E du soluté due à l'écoulement dans cette tranche est égale au flux entrant moins le flux sortant soit :

$$\frac{\partial M_E}{\partial t} = A u \left[C - \left(C + \frac{\partial C}{\partial x} dx \right) \right] = - A u \frac{\partial C}{\partial x} dx$$

Simultanément, il y a un transport de soluté dû à la diffusion dans la direction opposée du gradient de concentration. La variation de la masse du soluté dans l'élément de volume dû cette fois-ci à la diffusion est :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_E}{\partial t} &= - D A \left[\frac{\partial C}{\partial x} - \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \right) \right] \\ &= D A dx \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \end{aligned}$$

D étant la constante moyenne de diffusion.

La variation globale de la concentration qui est égale à la variation de masse par unité de volume due à l'écoulement et à la diffusion de la matière s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x}$$

ou encore en notation vectorielle ; avec $\vec{V} = \vec{V}(u, v, w)$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C - \vec{V} \cdot \nabla C.$$

ou encore :

$$(2.52) \quad \frac{DC}{Dt} - D \Delta C = 0$$

C'est l'équation de la diffusion appelée ainsi par analogie avec l'équation de la diffusion de la chaleur par conduction :

$$\frac{DT}{Dt} - \frac{\lambda}{\rho C_v} \Delta T = 0$$

avec T la température, λ la conductivité thermique, ρ la masse volumique du fluide et C_v chaleur spécifique.

A l'état stationnaire, la concentration C du soluté en tout point de l'espace est indépendante du paramètre temps, t, ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$) et l'équation (2.52) se réduit à :

$$(2.53) \quad D \Delta C - \vec{V} \cdot \nabla C = 0$$

b) Conditions aux limites

Nous supposons qu'à l'interface solide-liquide, la solution est saturée et dont la concentration C_s est indépendante de l'espace et du temps.

Dans le but de simplifier les conditions aux limites et rendre le problème plus général, nous introduisons la nouvelle variable C' sans dimension :

$$(2.54) \quad C' = 1 - \frac{C}{C_s}$$

L'équation 2.53 s'écrit en tirant profit de 2.54

$$(2.55) \quad D \Delta C' - \vec{V} \cdot \nabla C' = 0$$

Si la solution en contact avec la phase solide est toujours saturée, les conditions aux limites associées à l'équation 2.55 s'écrivent :

$$C' = 0 \quad \text{aux parois des pores}$$

$$C' = 1 \quad \text{à l'entrée de la formation soluble.}$$

c) Cas d'un capillaire circulaire

Considérons un écoulement laminaire permanent d'un fluide (eau), isovolume à viscosité μ et de masse volumique ρ , constantes, dans un tube de section circulaire.

Soit a le rayon et z l'axe du tube ; l'équation du mouvement en coordonnées cylindriques se réduit à :

$$\frac{\mu}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) = K$$

avec
$$K = \frac{dp}{dx}$$

K est une constante qui représente la chute de pression motrice par unité de longueur. La vitesse $w(r)$ est donnée en tout point par :

$$w(r) = - \frac{a^2 - r^2}{4\mu} \left(\frac{dP}{dz} + \rho X \right)$$

X étant la composante de gravité dans la direction du capillaire. En faisant intervenir la vitesse moyenne $\bar{w} = - \frac{a^2}{8\mu} \left(\frac{dP}{dz} + \rho X \right)$ l'équation précédente s'écrit :

$$(2.56) \quad w(r) = 2 \bar{w} \left[1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right].$$

l'équation 2.55 s'écrit, en coordonnées cylindriques :

$$(2.57) \quad D \left(\frac{\partial^2 C'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C'}{\partial r} + \frac{\partial^2 C'}{\partial z^2} \right) = 2 \bar{w} \left[1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right] \frac{\partial C'}{\partial z}.$$

Supposons que le capillaire s'étend de moins l'infini à plus l'infini. Pour z négatif, la concentration de la solution est nulle, et pour z positif la concentration à la paroi du tube cylindrique ($r = a$) est celle de la saturation. Nous pouvons maintenant définir complètement le problème par le système :

$$(2.58) \quad \left\{ \begin{array}{l} D \left(\frac{\partial^2 C'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C'}{\partial r} + \frac{\partial^2 C'}{\partial z^2} \right) = 2 \frac{\bar{w}}{a^2} \left[1 - \left(\frac{r^2}{a^2} \right) \right] \frac{\partial C'}{\partial z} \\ C' = 1 \quad \text{pour } z < 0 \\ C' = 0 \quad \text{pour } r = a \text{ et } z > 0 \end{array} \right.$$

La résolution de ce système est obtenue dans deux cas particuliers :

- a) le transfert par diffusion suivant la direction z est faible comparée à la vitesse d'écoulement dans le capillaire, ce qui revient à négliger le terme $\frac{\partial^2 C'}{\partial z^2}$ du système (2.58)
- b) la vitesse d'écoulement est négligeable devant celle du transfert par diffusion.

Dans le premier cas, la solution du problème a été donnée par NUSSELT [39]

$$(2.59) \quad C' = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \left(\exp - b_i D z / \bar{w} a^2 \right) R_i \left(\frac{r}{a} \right)$$

avec

$$R_i = 1 - b_i \frac{r^2}{2a^2} + \frac{r^4}{4a^4} \left(\frac{b_i^2}{4} + \frac{b_i}{2} \right) \dots$$

Les trois premières valeurs de ces coefficients sont :

$$A_0 = 1.477 ; A_1 = - 0.810 ; A_2 = 0.385$$

$$b_0 = 3.657 ; b_1 = 22.3 ; b_2 = 53$$

la concentration C ainsi déterminée converge très rapidement quand z croît en raison de l'accroissement rapide du coefficient b_i . Cette dernière peut s'écrire en introduisant la concentration moyenne \bar{C}' à la place de C' .

$$(2.60) \quad \bar{C}' = \sum_i^{\infty} B_i \exp (- b_i D z / \bar{w} a^2).$$

avec

$$B_0 = 0.819 ; B_1 = 0.0976 ; B_2 = 0.019$$

La solution de (2.58) dans le cas où la vitesse d'écoulement est

négligeable devant celle de la diffusion, est donnée par CARSLAW et JAEGER | 9 |

$$(2.61) \quad C' = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0(r a_n/a)}{a_n J_1(a_n)} \exp(-a_n z/a)$$

avec (J_0, J_1) : fonctions de BESSEL

a_n : la nième racine positive de J_0

La concentration \bar{C}' est donnée par :

$$(2.62) \quad \bar{C}' = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp(-a_n z/a)$$

$$C_n = 2. \left(\frac{2}{a_n} \right)^4$$

avec $C_1 = 0.957$; $C_2 = 0.034$; $C_3 = 0.006$

$a_1 = 2.40$; $a_2 = 5.52$; $a_3 = 8.65$

Le premier terme des séries de la solution générale de l'équation différentielle 2.57 est, en utilisant la concentration moyenne :

$$(2.63) \quad \bar{C}' = 0,67 \exp - \left[\sqrt{\left(\frac{\bar{w}}{D} \right)^2 + \left(\frac{2}{a} \right)^2} - \frac{\bar{w}}{D} \right] z$$

Le paramètre le plus important dans cette expression est le rapport $\frac{\bar{w}a}{2D}$. Si $\frac{\bar{w}a}{2D} > 1$, l'équation 2.63 prend la forme de la solution 2.60 pour des grandes vitesses d'écoulement. Si ce rapport est petit devant l'unité, le transport par diffusion est à contribution dominante et le solution est donnée par l'équation 2.62.

COMMENTAIRE

A partir de ces résultats théoriques, il est intéressant de comparer les distances obtenues, dans les deux cas particuliers d'écoulement, au terme desquelles la solution atteint 90 % de la valeur de saturation. Dans ce cas, seul le premier terme de \bar{C}' est important. Cette distance d'altération serait approximativement le double si la saturation est de l'ordre de 99 %. Sur le tableau 2.1 sont représentées les valeurs de la distance obtenue par les deux écoulements au travers d'un capillaire de rayon a .

nature de l'écoulement	distance l
écoulement rapide $\bar{w} \frac{a}{D} \gg 1$	$0,572 \bar{w} \frac{a^2}{D}$
vitesse de diffusion importante $\bar{w} \frac{a}{D} \ll 1$	$0,96 a$
cas général	$\sqrt{(0,6 \frac{\bar{w}}{D})^2 + (\frac{2}{a})^2} - 6 \frac{\bar{w}}{D}$

Tableau 2.1 : Distance de pénétration d'un fluide en mouvement atteignant 90 % de la saturation. D'après WEYL [48]

Ces résultats théoriques supposent que :

- (1) La vitesse de dissolution dépend uniquement de la vitesse de diffusion au loin de l'interface solide-liquide ;
- (2) L'écoulement est laminaire ;
- (3) La solubilité est indépendante de l'espace et du temps.

Ces conditions ne sont rigoureusement propres au milieu poreux naturel. La solubilité, par exemple, peut varier d'un point à un autre de la surface du grain. La concentration C_s de saturation, supposée constante, varie donc en fonction de z . En outre, l'équation 2.53 suppose l'établissement de l'état stationnaire ($\frac{\partial C}{\partial t} \equiv 0$), cela implique que la variation de concentration et la distance d'altération dont elle en dépend sont indépendantes du temps. Or, ce paramètre est un facteur très important dans la déformation des roches solubles où le phénomène de dissolution-cristallisation sous contraintes joue un rôle essentiel.

Généralement, on suppose que dans un milieu naturel l'écoulement des eaux de pluie s'effectue par gravitation suivant des capillaires parallèles et de forme cylindrique. En réalité, les pores n'ont pas cette géométrie, la section non seulement varie d'un capillaire à un autre, mais aussi est irrégulière. Les pores sont interconnectés entre eux et suivent un chemin plus compliqué que celui envisagé. Par conséquent, la vitesse moyenne dépend de l'inclinaison θ (par rapport à la verticale) suivant la relation :

$$\bar{w} = - \frac{a^2}{8\mu} \rho g \cos \theta$$

où g représente l'accélération gravitationnelle.

La figure 2.14 représente la distance de pénétration l (pour une saturation de l'ordre de 90 %) en fonction du rayon a du capillaire pour des dif-

férentes inclinaisons | 48|.

Nous remarquons (fig. 2.14) que pour un capillaire vertical ($\theta = 0^\circ$), la distance l est pratiquement nulle pour des rayons inférieurs à 0,02 mm. Tandis qu'un capillaire de rayon égal à 0,025 mm permet une pénétration de 1 mm environ. Ainsi, en milieu naturel où les vitesses d'écoulement sont très faibles, pour obtenir des distances de pénétration assez significatives au bout desquelles l'eau de l'écoulement est saturée à 90 %, il faut des capillaires de rayon très important. Or, de tels capillaires sont très rares en milieu naturel, le modèle de WEYL ne peut donc être utilisé que pour donner uniquement des ordres de grandeurs de la distance l .

Dans le cas de la craie, par exemple, et sous les conditions normales, les eaux de pores sont souvent en saturation quasi-permanente ; il faut donc s'attendre à des distances de pénétration très faibles comparées à celles obtenues par WEYL.

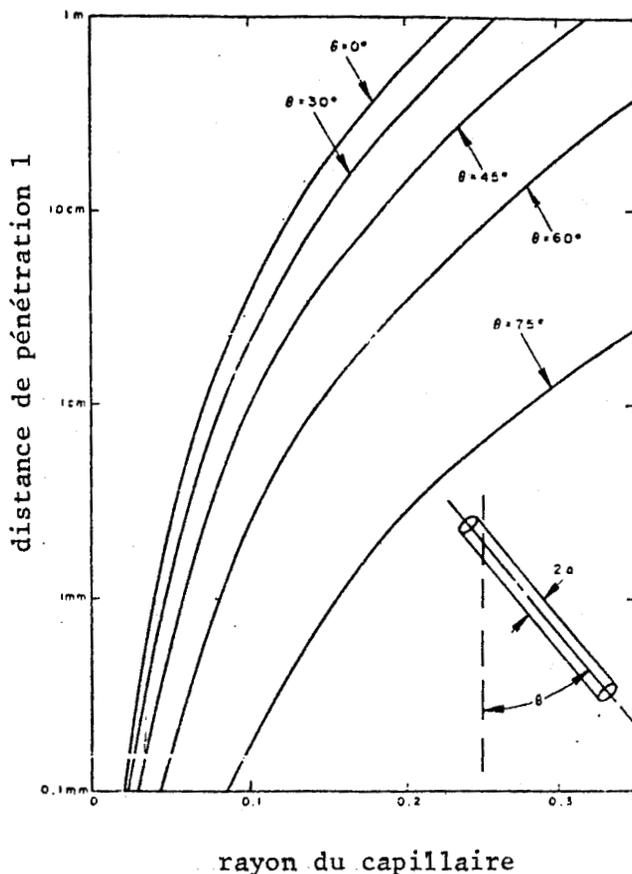


Figure 2.14 : Variation de la distance de pénétration en fonction du rayon du capillaire. D'après WEYL | 48|

2.6.3. MODÈLE DE DOBROVOLSKY.

Le modèle de WEYL que nous venons de présenter adopte une géométrie bien particulière. Cette approximation pose du point de vue vérification expérimentale des difficultés majeures. Il serait donc très important de s'intéresser à l'effet d'infiltration du fluide dans un milieu en tant qu'ensemble plutôt que dans des géométries idéalisées ; et, plus on s'approche du contexte naturel, meilleure est la précision.

Des progrès significatifs ont été réalisés dans cet axe notamment par DOBROVOLSKY |13|

a) Position de problème

L'étude présentée par DOBROVOLSKY |13| découle de la nature hydrothermale des solutions de fluorure implantées dans des sédiments déjà fermés et sub-séquent une fixation de fluore sous la forme de fluorite durant l'infiltration des solutions dans des roches carbonatées. Cette distribution du fluorite dans des roches en milieu naturel est déterminée en tout instant par la diffusion et les facteurs hydrodynamiques et cinétiques. Des nouvelles étapes de minéralisation peuvent se développer par un déplacement de la zone de lessivage de l'arrière frontière (par rapport à la direction d'infiltration) de la minéralisation déjà existante.

b) Hypothèses

Dans son étude du phénomène de dissolution-cristallisation de ce milieu naturel, l'auteur avance les hypothèses suivantes :

- 1 - Le solvant capable de dissoudre du Ca F_2 se déplace avec une vitesse constante v .
- 2 - La dissolution se fait dans un milieu isotherme où la température varie de 100°C à 150°C .
- 3 - La surface spécifique de fluorite soluble est considérée comme étant constante jusqu'à sa disparition brutale quand la dissolution est complète.
- 4 - La variation de la concentration de la solution au cours du temps est nulle ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$).

1) Schématisation des conditions naturelles.

Une solution "neutre" vient s'infiltrer dans une couche poreuse isotrope et semi-infinie, d'épaisseur $y = 1$. L'écoulement se fait avec une vitesse constante v suivant la direction x . Au cours de cet écoulement, le transfert de la matière le long de l'axe x n'est assurée à la fois par convection et diffusion et le long de l'axe y par une diffusion très lente |13|. La variation de la concentration suivant l'axe z est supposée nulle.

2) Modèle Mathématique

L'équation du bilan instantané de matière pour l'écoulement d'un fluide s'écrit :

$$(2.64) \quad D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial g}{\partial t} = \eta \frac{\partial C}{\partial t}$$

avec

- C : concentration de la composante minérale dissoute à l'instant t, g/cm³.
- g : concentration d'une même composante dans la phase solide à l'instant t, g/cm³.
- D : coefficient de diffusion moléculaire, cm²/s.
- D* : coefficient de diffusion convective, cm²/s.
- v : vitesse d'écoulement, cm/s.
- η : porosité du milieu calcaire.

Le terme $\frac{\partial g}{\partial t}$ représente la vitesse de déposition de la substance minérale, JENSEN [25] a montré que la vitesse de cristallisation du fluorure de calcium est proportionnelle à la sursaturation ΔC de la solution dont elle est le siège d'où :

$$(2.65) \quad \frac{\partial g}{\partial t} = K s \Delta C$$

K : constante de la vitesse de cristallisation, cm/s
s : surface spécifique, cm⁻¹.

Les auteurs supposent que l'accroissement de la masse de substance cristallisée sous les conditions naturelles est dû principalement à l'accroissement privilégié du cristal. Loin de l'équilibre, nous pouvons écrire :

$$(2.66) \quad \frac{\partial g}{\partial t} = \gamma C$$

avec $\gamma = k s = \text{constante}$.

La constante k est une fonction de la température. Pour éliminer cette nouvelle variable, nous supposons que le processus est isotherme. ALBUL [1] considère que, dans des sédiments sièges d'un écoulement hydrothermique, il est possible de négliger (dans les zones d'échange eau-roche) la vitesse de transfert par diffusion le long de l'axe x devant le transfert par convection ($D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$). Dans le cas d'un état stationnaire (l'éq. 2.64), se réduit à :

$$(2.67) \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \gamma C = 0$$

2) Conditions aux limites

La cristallisation du fluorure à partir des solutions s'amorce à partir du plan $x = 0$ où la concentration de la solution pénétrante est égale à C_0 . Les grès situés en-dessous de la frontière inférieure de la couche considérée sont épuisés de carbonate ciment et deviennent plus perméables que la couche elle-même. La concentration à la frontière précitée est nulle. Quant à la frontière supérieure de la couche située le long de l'axe x , elle sera considérée comme une paroi imperméable ; d'où la condition $(\frac{\partial C}{\partial y})_{y=0} = 0$.

Finalement le modèle de DOBROVOLSKY s'écrit :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \gamma C = 0$$

$$C(0, y) = C_0$$

$$C(x, \pm 1) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial y}(x, 0) = 0$$

(2.68)

En raison de la symétrie du problème, la solution sera donnée dans le domaine $(-1 < y < 0)$.

Pour résoudre le problème, nous introduisons la nouvelle fonction | 13 |

$$C' = C \exp\left(\frac{\gamma x}{v}\right)$$

(2.69)

L'équation 2.67 devient alors :

$$D \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} = v \frac{\partial C'}{\partial x}$$

(2.70)

D'après CARSLAW et JAEGER | 9 |, la solution de 2.70, associée aux conditions limites du problème 2.68, peut s'écrire sous forme d'une série infinie. Si on se limite au premier terme de cette série, on a :

$$C \approx \frac{4 C_0}{\pi} \exp(-vx) \cos \frac{\pi}{21} y$$

(2.71)

avec

$$v = \frac{\gamma}{v} + \frac{\pi^2 D}{4v1}$$

En intégrant 2.66 de 0 à t et en utilisant l'équation 2.71 et la condition initiale, $g(x, y, 0) = 0$, nous obtenons :

$$g = \frac{4 \gamma C_0 t}{\pi} \exp(-vx) \cos \frac{\pi}{21} y$$

(2.72)

soit encore :

$$g = g_{\max} \exp(-vx) \cos \frac{\Pi}{2l} y, \text{ avec } g_{\max} = \frac{4 \gamma c_0 t}{\Pi}$$

où g_{\max} désigne la concentration maximale de fluorure dans la plan $x = 0$

3) Profils de concentration

De l'expression 2.68, nous obtenons l'équation des lignes de concentration permanente qui s'écrivent pour $(0 < g < g_{\max})$:

$$(2.73) \quad x = \frac{1}{v} \text{Log} \left(\frac{g_{\max}}{g} \cos \frac{\Pi}{2l} y \right).$$

Les paramètres initiaux utilisés par DOBROVOLSKY | 13 | pour la détermination des profils théoriques de concentration (équ. 2.73) sont présentés dans le tableau 2.2 suivant :

l cm	g_{\max} g/cm ³ (%)	θ cm/s	D cm ² /s	γ s ⁻¹
10 ³	0.75 (30)	10 ⁻³	10 ⁻⁵	0.4 10 ⁻⁷

Tableau 2.2 : Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des concentrations théoriques du fluorure contenu dans du grès. D'après DOBROVOLSKY | 13 |

Les valeurs de l et g_{\max} figurant dans ce tableau sont des données appropriées au milieu naturel étudié. Tandis que celle de γ est déduite des résultats expérimentaux de JENSEN | 25 |.

La figure 2.14 ci-dessous représente les profils de concentration théoriques, lesquels sont en parfait accord avec les données naturelles du milieu. Toutefois, remarquent les auteurs qu'à des vitesses d'écoulement de 10⁻² cm/s et 10⁻⁴ cm/s, les profils théoriques de concentration révèlent une mauvaise convergence avec les zones naturelles. Les mêmes auteurs se sont trouvés devant l'impossibilité d'avancer des explications à ces divergences.

L'autre avantage du modèle mathématique proposé est la possibilité d'évaluer la période du temps nécessaire à la formation minérale des fluorures

$$t = \frac{g_{\max} \Pi}{4 \gamma C_0}$$

à titre d'exemple [13] la formation de $0,75 \text{ g/cm}^3$ de fluorite s'évalue sur un intervalle de temps de 10 mille ans à 30 mille ans pour deux séries de sursaturation, et de mille à trois mille ans pour dix sursaturations.

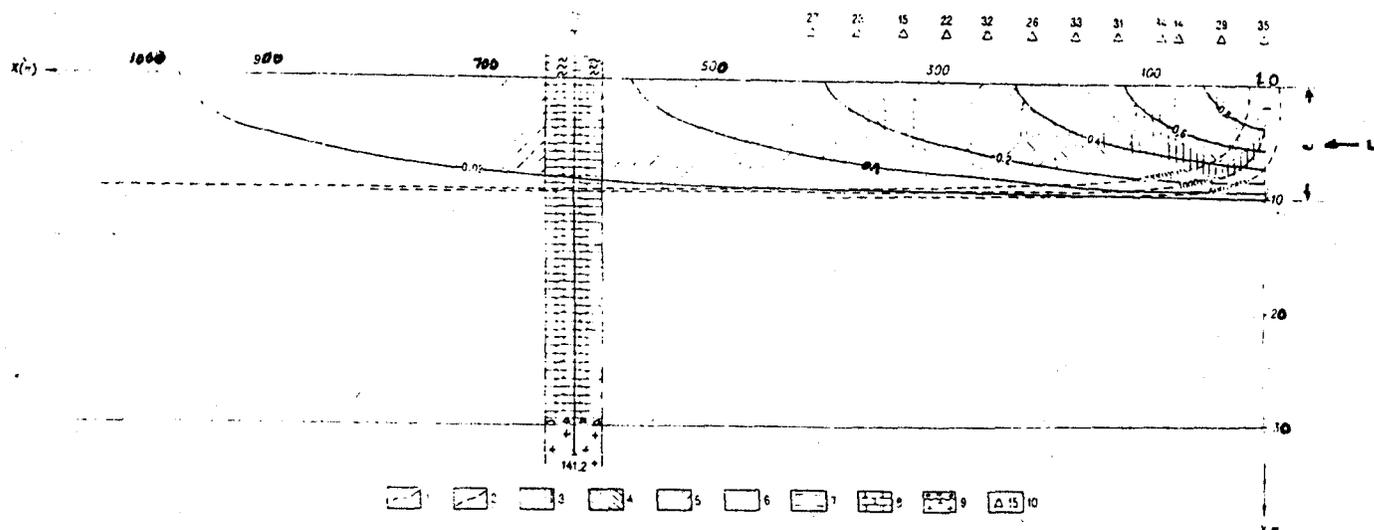


Figure 2.15 : Distribution des profils de concentration $\frac{g}{g_{max}}$ du fluorine dans un champ de grès. D'après DOBROVOLSKI [13].

CONCLUSIONS

Les profils de concentration calculés théoriquement correspondent à peu près aux zones de concentration du champ considéré. Ceci montre une fois que les grandeurs des paramètres physico-chimiques sont connues, qu'on peut évaluer le développement des zones de concentration. Le modèle proposé par DOBROVOLSKY [13] semble décrire la dynamique du processus géochimique du milieu étudié.

Chapitre 3

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

DU FLUAGE TRIAXIAL

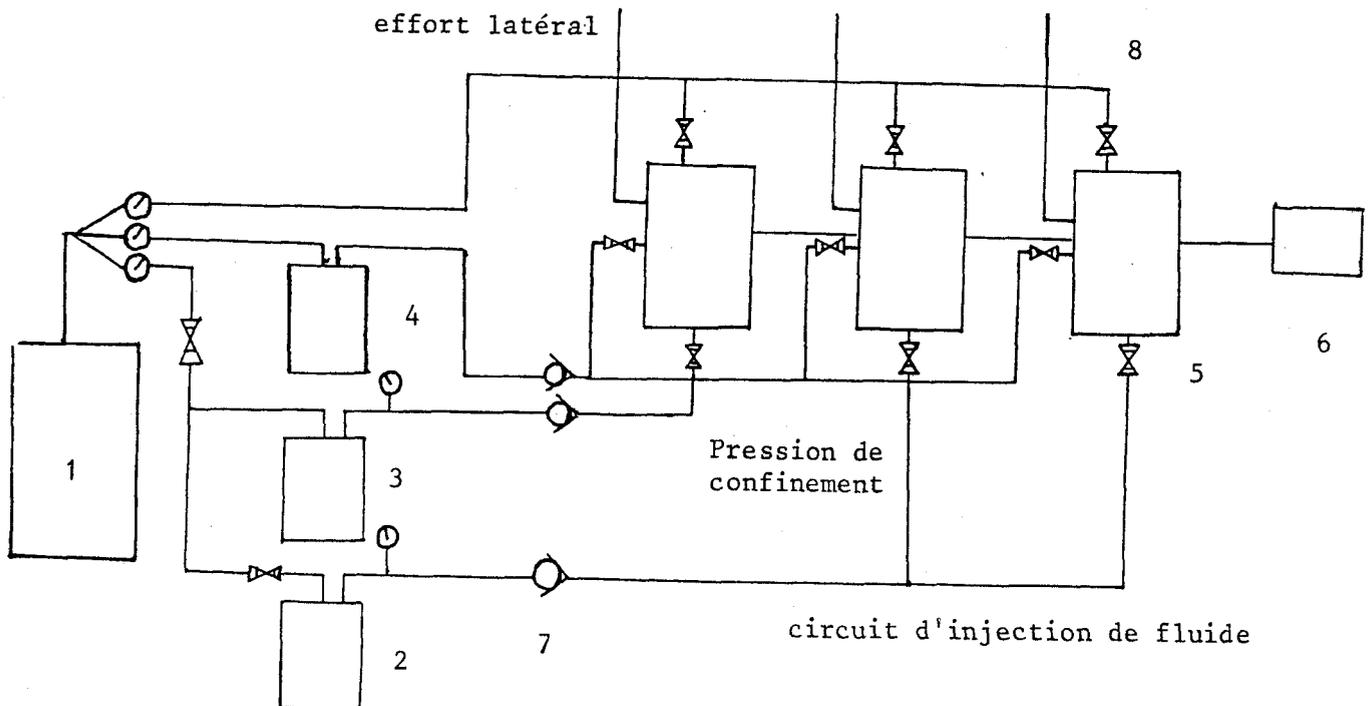
3.1) Introduction

L'étude des lois de comportement des matériaux fragiles, en particulier des roches calcaires très poreuses, nécessite des moyens d'investigation de plus en plus fiables qui permettent une meilleure connaissance du comportement des matériaux en question. L'étude du fluage (application d'un état de contrainte fixe dans le temps) sous des états de contraintes triaxiaux en intégrant l'influence de certains facteurs caractéristiques du milieu naturel sur le comportement des roches calcaires, nous a conduit à concevoir et à mettre au point une cellule de fluage triaxial. Ces cellules de fluage dans leur conception sont autonomes, c'est à dire qu'elles ne nécessitent aucun bâti de chargement. Les pressions axiales et de confinement sont limitées à 200bars.

Le banc d'essai de fluage triaxial installé actuellement dans le Laboratoire se compose principalement (Figure 3.1) :

- D'un générateur de pression (bouteille d'azote) de pression maximale égale à 200 bars et de mano-détendeurs.
- De deux séparateurs de fluides (eau et alcool) de percolation et un séparateur d'huile qui fournit la pression latérale appliquée à l'échantillon.
- D'une série de trois cellules fixées sur une table métallique.
- D'une chaîne de mesure des déformations.
- De capillaires pour la mesure des débits.

Figure 3.1 : Banc d'essai de fluage triaxial



- 1 bouteille d'azote (200 bars)
- 2,3,4 séparateurs azote-fluide (eau, alcool, huile)
- 5 cellule de fluage
- 6 chaîne de mesure
- 7 clapet anti-retour
- 8 capillaire

3.2) Cellule triaxiale

La figure 3.2 représente une coupe longitudinale de la cellule triaxiale que nous avons conçue.

Fabriquée en acier inoxydable, elle présente comme toute cellule triaxiale trois parties principales :

- 1) Un corps central (1) possédant sur la surface latérale deux passages électriques (2) et une arrivée d'huile (3) (pression latérale) fournie par un séparateur. Cette pression est réglée par un mano-détendeur et maintenue constante durant les différents paliers de chargement. L'huile ne pénètre évidemment pas dans l'échantillon qui est protégé par un enrobage parfaitement étanche ; une deuxiè-

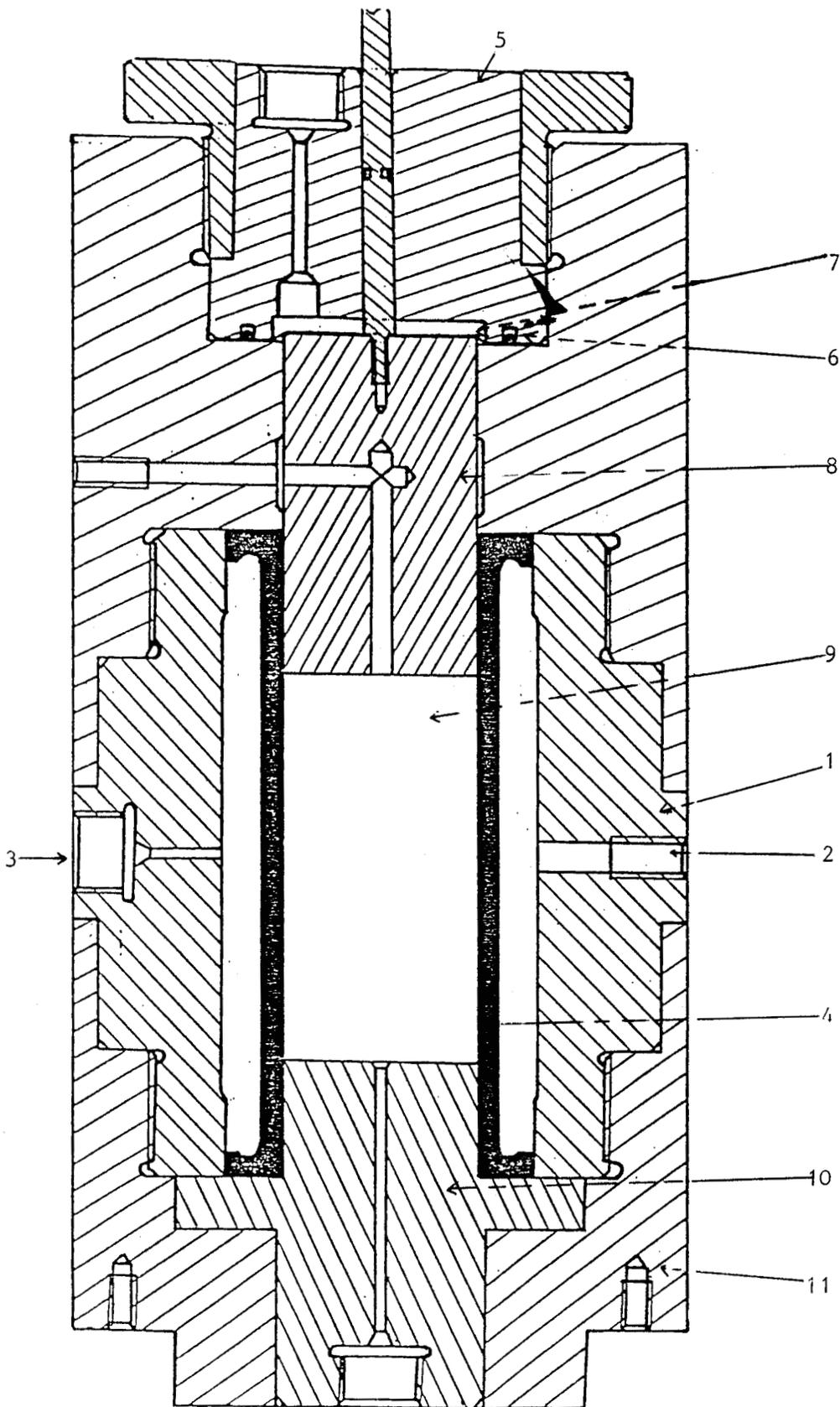


Figure 3.2 : Coupe longitudinale de la cellule triaxiale

me protection est assurée au moyen d'une jaquette souple fabriquée en silastène (4) (voir paragraphe 3.6). Cette jaquette assure la transmission de la pression latérale et l'étanchéité totale de la cellule par sa forme particulière à lèvres.

- 2) Un couvercle (5) vient se visser sur la partie supérieure du corps. Il est constitué de deux étages séparés par membrane (6) en caoutchouc dont le rôle est d'assurer l'étanchéité sur la pression axiale. L'étage du haut (7) reçoit au moyen d'un gaz une pression axiale, laquelle est appliquée par l'intermédiaire de la membrane à un piston mobile (8) qui occupe l'espace compris entre la membrane et la base supérieure de l'éprouvette (9).
- 3) Un piston inférieur (10) fixe est relié au corps par l'intermédiaire d'une partie filtée (11) sur lequel vient se reposer l'échantillon.

Les parties principales, comme le montre la coupe (fig. 3.2), sont centrées et sont vissées les unes dans les autres. Ce système simple d'alignement et de fermeture a été une source de nombreux ennuis dans la campagne d'essai. La réalisation très soignée au niveau des filetages n'a pas laissé de jeu suffisant pour rattraper les défauts de surfaces si bien que les microbavures ont conduit à des grippages d'acier inoxydable. Il serait important dans une éventuelle extension du nombre de cellule de prévoir soit plus de jeu au niveau du filetage, soit une fermeture par boulons.

L'injection du fluide s'effectue par la base de la cellule, ce fluide est récupéré après avoir traversé l'éprouvette, au milieu du piston supérieur par une rainure sur la partie femelle. La sortie est reliée à un tube capillaire (de diamètre égale à 1 millimètre) permettant la mesure de perméabilité au cours de l'histoire de l'essai.

3.3) Circuit de chargement

Nous disposons à cet égard d'un générateur de pression nominale égale à 200 bars (bouteille d'azote). La sortie de la bouteille, reliée à un tube, se ramifie en 3 voies correspondant chacune à la pression axiale, latérale et d'injection. A l'entrée de chaque voie est installé un mano-détendeur, qui permet le choix et la mise en pression des différentes cellules. La génération de pression en fluide se fait par l'intermédiaire de trois séparateurs dont une coupe longitudinale est donnée par la figure 3.3. En aval du séparateur d'injection d'eau est placé un manomètre de précision indiquant la pression de percolation effective. Nous estimons, dans ce cas, que la perte de charge dans le tuyau d'écoulement est nulle en raison des faibles débits. Au delà de chaque séparateur, et à l'amont des cellules est inséré un clapet anti-retour. Ceci permet dans le cas d'un cisaillement de la jaquette, par suite d'erreur de chargement, d'éviter d'une part un mélange huile-fluide d'injection, et d'autre part de protéger les mano-détenteurs contre une remontée de ce mélange dans les tuyauteries.

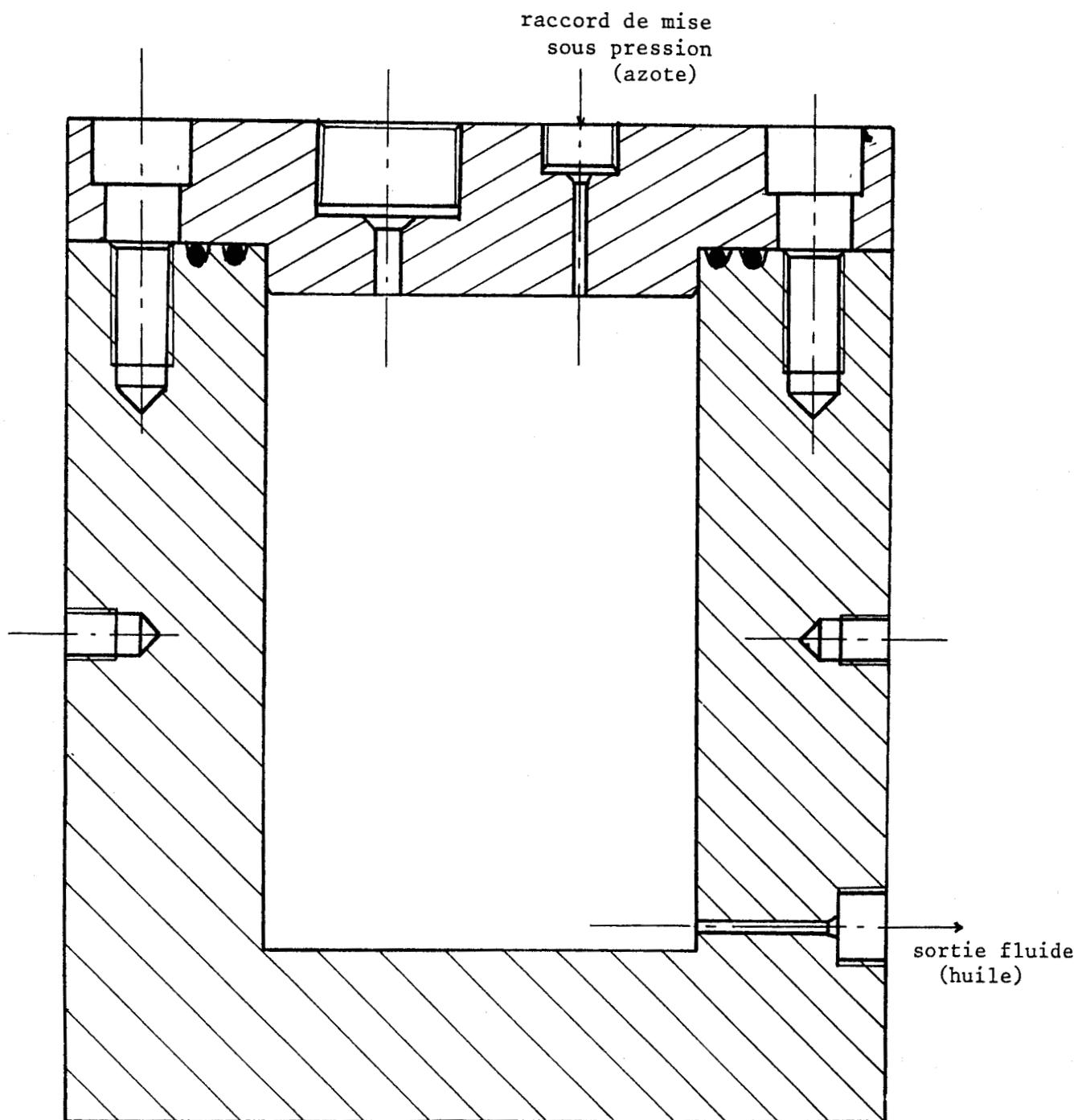


Figure 3.3 : Coupe longitudinale du séparateur (azote-huile)

3.4) Eprouvette et collage de jauge

3.4.1. PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES.

Tous les échantillons destinés aux essais de fluage triaxial ont pratiquement les mêmes dimensions (environ 36 millimètres de diamètre (d) et 78 millimètres de longueur (l)). Le choix de l'élanement, c'est à dire du rapport $\frac{l}{d} \approx 2$, a été fait en fonction des conditions suivantes : ne pas avoir un élanement trop faible afin d'obtenir une zone de contrainte uniforme intéressante.

Les bases de l'éprouvette ont été rectifiées de manière à obtenir des sections bien parallèles. La surface latérale a subi un polissage au moyen d'un papier abrasif dans le but de réduire au minimum certains défauts de surface dus au carottage, surtout au niveau des surfaces destinées à l'emplacement des jauges.

3.4.2. INSTALLATION DES JAUGES.

C'est l'opération la plus délicate car elle conditionne la réussite de l'essai tout entier. Tout échec conduit à une perte énorme en temps et en produits très coûteux. Il est donc indispensable que les étapes qui vont suivre soient réalisées en prenant toutes les précautions possibles.

Etape 1

Afin d'obtenir un collage efficace sur la surface de la roche qui est dans notre cas très poreuse, il est nécessaire de réaliser une sous couche d'adhérence. Cette sous couche est faite par application sur l'aire de collage (environ le double de la surface de la jauge utilisée) de colle (strain gage cement PC-12 KYOWA). Pour accélérer l'opération de polymérisation, l'éprouvette est étuvée à 80°C pendant 20 minutes environ.

Etape 2

L'enduit a une raideur supérieure à celle de la craie. Aussi pour qu'il ne perturbe pas le champ de déformation (cisaillement provoquant un décollement), et afin que les signaux de jauges indiquent la déformation réelle de l'échantillon, il est nécessaire de réduire l'épaisseur de la sous couche d'adhérence sans toutefois atteindre la structure. Cette opération très délicate est faite manuellement au papier abrasif. Après cela, on trace très légèrement sur la surface de collage deux axes perpendiculaires passant par le point à étudier. L'un de ces axes sera dans la direction de la mesure de déformation.

Etape 3

Après avoir effectué un dépoussiérage des aires de collage, l'on procède au collage des jauges selon la méthode préconisée par VISHAY MICROMESURES | |. Les jauges utilisées (de longueur active égale à 6 millimètres) seront sans pattes de sortie ; les fils de connexion seront soudés directement sur la jauge. La colle utilisée est une colle au métyl-2-cyanoacrylate qui polymérise presque instantanément (VISHAY-MICROMESURES-M 200).

Etape 4

Dans les premiers essais de fluage, nous avons soudé directement aux jauges, des câbles de faible résistance ($0,38\Omega/m$) afin d'éviter le phénomène de désensibilisation des mesures, et de nous dispenser de corriger les mesures à chaque essai. Cependant, là aussi, nous n'avons pas pu exploiter certaines mesures. En effet, les liaisons directes de ces câbles gainés de gros diamètre ($\varnothing 0,3mm$) constitués de fils torsadés ont provoqué des ruptures au niveau de la soudure. En outre, ces conducteurs qui relient les jauges à l'instrument de mesure traversent la jaquette en silastène laquelle est soumise à une pression d'huile (pression latérale). Malheureusement, cette huile percole lentement entre la gaine du fil et les brins, et arrive dans l'échantillon à tester ce qui rend inexploitable un essai de fluage long.

Pour éviter ces risques, nous avons choisi un fil émaillé en polyimide et dont le diamètre est plus faible ($\varnothing=2/100mm$) comparé à celui du câble. Ce fil sert d'intermédiaire entre les jauges et l'extérieur de la jaquette où arrivent de nouveau les câbles qu'on avait utilisés auparavant. La résistance de ces fils ($0,9\Omega/m$) est, par contre, plus importante que celle des câbles. C'est la raison pour laquelle ces fils doivent avoir les longueurs les plus faibles possibles afin de ne pas désensibiliser les mesures.

Etape 5

Au cours des essais de fluage, nous avons été confrontés à d'énormes problèmes d'isolement dus aux conditions d'environnement très difficiles, notamment lors de l'injection d'eau sous pression dans la structure. Ainsi nous avons été amenés, en fonction des conditions opératoires, à sélectionner les moyens de protection les plus efficaces contre l'humidité.

Dans ce qui suit, nous décrivons les procédés et les produits que nous avons adopté pour l'enrobage.

- Une première couche de M coat D (VISHAY MICROMESURES) couvre toute la surface latérale de la structure y compris les jauges. Excellent isolant le M coat D sèche en 30 minutes ; les propriétés définitives s'obtiennent en 24 heures à $20^{\circ} C$.
- Une deuxième couche de M coat B (VISHAY MICROMESURES) est appliquée à la première et sur une distance courte (1 centimètre environ) des fils en partant des points de soudure de la jauge. Ce produit sèche en 1 heure à la température ambiante.
- Une troisième couche de M coat G (VISHAY MICROMESURES) après une période de 24 heures de polymérisation à la température ambiante ; une dernière protection est assurée par M coat B. Cet enrobage peut surtout résister aux effets de l'eau, des huiles.

3.4.3. PASSAGE AU TRAVERS DE LA JAQUETTE

Un bobinage des fils fins autour de l'échantillon avant leur passage à travers la jaquette par un trou commun s'est avéré néfaste. En effet, un contact entre les différents fils, au niveau de l'éprouvette et de la jaquette, sous pres-

sion forte fait dénuder sinon cisailier les fils par effet de compression. Pour éliminer ce risque, nous avons percé des passages à travers la jaquette au-dessus des points de soudure de chaque jauge, évitant ainsi un passage commun à tous les fils. L'échantillon est mis en place, on tire les fils au maximum et on vient reboucher les trous par application d'un silicone (GB₂ - VISHAY MICROMESURES). A l'extérieur de la capote, les câbles de mesure viennent se souder aux fils émaillés. Cette soudure est protégée par le silicone précité.

3.5) Mesure de déformation

3.5.1. COMPARETEURS.

La mesure de déformations globales de l'éprouvette se fait à l'aide d'un comparateur de précision 1/1000mm, placé sur chaque cellule, et qui repère l'enfoncement du piston.

3.5.2. CHAINE DE MESURE DE DÉFORMATIONS

Pour suivre les déformations locales, on dispose d'une chaîne de mesure extensométrique à 20 voies (système 4000 VISHAY-MICROMESURES). Il s'agit d'une chaîne d'acquisition sur laquelle sont montées en un quart de pont les jauges extensométriques ; cet instrument est lié par une interface à un ordinateur HP 9825

3.6) Exécution de la jaquette

Moulée en silastène, la jaquette a pour rôle de protéger les éprouvettes et d'asservir grâce à sa grande souplesse la transmission intégrale de la pression de confinement. Sa forme particulière à lèvres garantit l'étanchéité totale de la cellule triaxiale. L'appareillage ainsi que la préparation de ces gaines ont été exécutés au sein du Laboratoire.

3.6.1. DESCRIPTION DU MOULE

Le moule (Fig. 3.4) utilisé pour la préparation de la jaquette est usiné en aluminium ; il se compose des éléments suivants :

- Le corps de la gaine est matérialisé par un espace figurant entre les deux cylindres coulissants (1) et (2).
- Un cylindre extérieur (3) maintient fixe celui du milieu par une seule vis (4).

Initialement ces deux derniers constituaient une pièce unique. L'idée de séparation a été introduite à la suite des difficultés de démoulage, qui se traduisaient souvent par les coupures des lèvres au cours du rabattement de celles-ci vers l'intérieur de la jaquette. Cependant, bien que cette séparation

offre plus d'accès à l'opération de rabattement, elle fait naître un autre ennui. Il s'agit de l'infiltration sous vide du silastène entre les deux cylindres et dont le frottement engendre au démoulage le même type de problème mais avec une acuité nettement diminuée. Un remède à cela consiste à remplir cet espace par une graisse épaisse, en prenant garde de ne pas polluer les parois devant contenir le silastène.

- Deux couvercles ferment la cellule tout en permettant le centrage de toutes les pièces. Le couvercle supérieur (5) est muni de deux petits trous permettant l'expansion du silastène au moment de l'étuvage.
- Un cône sera fixé, lors du remplissage, à la base supérieure du noyau. Il permet un écoulement régulier le long de ce dernier. Un recouvrement intégral de la surface latérale du cône, associé à un débit faible de silastène faciliteront l'éclatement des bulles d'air encore présentes dans le mélange.

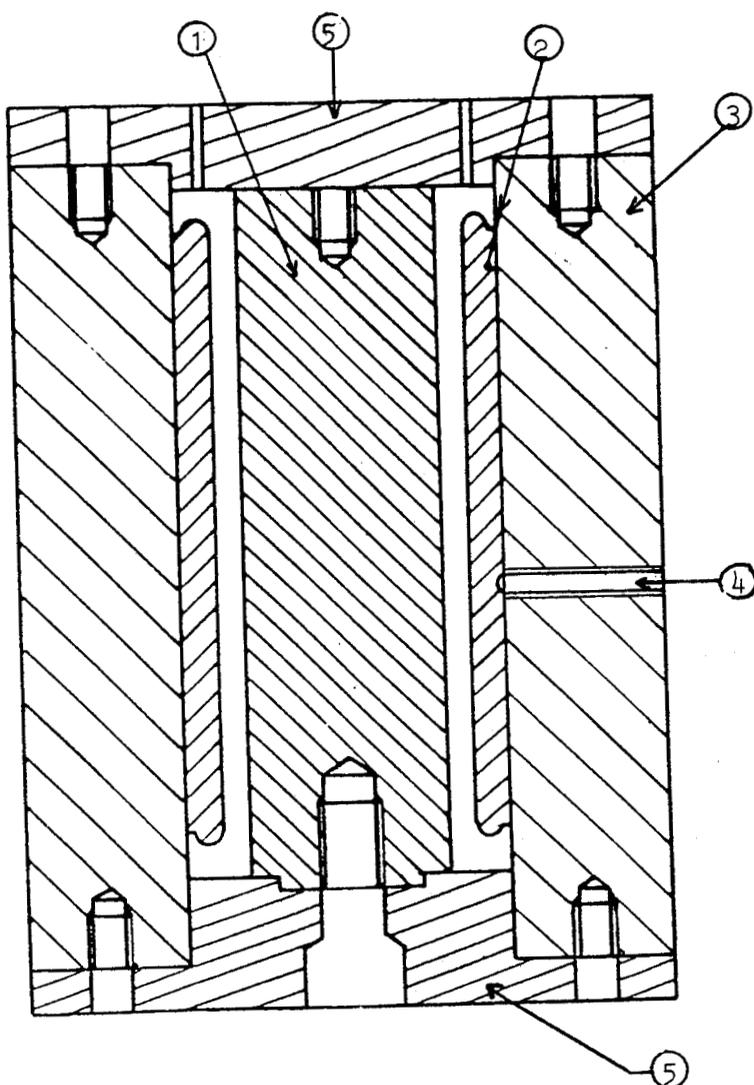


Figure 3.4 : Moule de silastène (coupe longitudinale)

3.6.2. PRÉPARATION DU SILASTÈNE

Le silastène s'obtient par un mélange de quatre produits (Société Chimique de la Courneuve) dont les proportions en pourcentage de la masse totale utilisée sont :

RTV	147 A	58%
RTV	147 B	8%
RTV	148 A	25%
huile	47 V	9%

La quantité d'huile sert à fluidifier le mélange ; elle doit être respectée. Un mélange trop fluide gonfle davantage ; lors de l'étuvage, l'excès de silastène s'évacue par les deux trous aménagés dans le couvercle supérieur, ce qui rend par conséquent la jaquette beaucoup plus fragile au démoulage. Un excès d'huile peut aussi prolonger longtemps la polymérisation du silastène. Enfin une quantité plus faible que celle indiquée rend la jaquette plus raide.

Le mélange est homogénéisé dans un récipient large et parfaitement nettoyé et dégraissé à l'aide du trichlo-éthylène.

3.6.3. DÉGAZAGE

L'homogénéisation enrichit fortement le mélange en bulles d'air. Il est donc nécessaire dans un premier temps de procéder à un "prédégazage" dont l'intérêt est double : (1) Le récipient large offre une surface libre de silastène plus importante que celle dans l'ampoule de transvasement, ce qui permet un dégazage rapide ;

(2) Le nettoyage de l'ampoule est très délicat ; il faut donc éviter de faire le dégazage en entier dans celle-ci afin d'obtenir une surface réduite de souillage due à l'émulsion du silastène. Le temps de prédégazage durera environ 30 minutes.

3.6.4. COULÉE DU SILASTÈNE

La coulée du silastène est assurée par le dispositif décrit par la figure 3.5.

Ce dispositif se compose essentiellement d'un circuit de dégazage dans lequel vient s'insérer une ampoule montée sur une cloche à vide, sous laquelle est placée le moule. Le mélange transvasé dans l'ampoule doit être dégazé de nouveau durant trois quart d'heure. Au moyen d'un robinet souple (), on impose un écoulement permanent mais lent afin de permettre l'explosion des dernières bulles d'air. Le moule, rigoureusement fermé, est placé ensuite dans une étuve à 80°C pendant six heures environ.

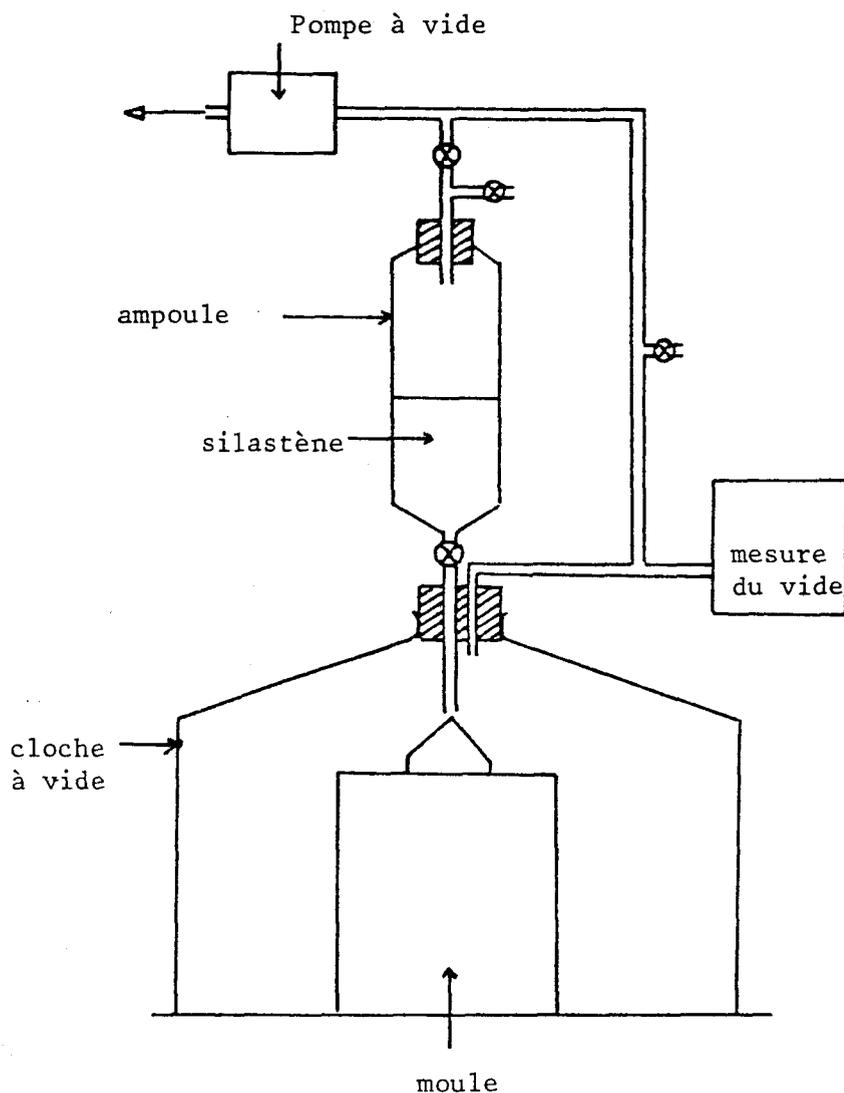


Figure 3.5 : Dispositif de la coulée du silastène

3.6.5. NETTOYAGE

Le nettoyage de l'ampoule doit être fait immédiatement après son usage avec du Toluène. Une attente favorise la polymérisation du silastène et rend de ce fait le nettoyage très difficile. Quant aux éléments du moule et le récipient, ils doivent être dégraissés à l'aide du trichlo-étylène.

Chapitre 4

FLUAGE SOUS CONTRAINTE HYDROSTATIQUE

L'étude de la stabilité des gros ouvrages (barrages, tunnels, forages ...) dans des matériaux fragiles que sont les roches nécessite entre autre connaissance celle du comportement élastique limite du matériau. Le sujet n'est pas aisé, le milieu est discontinu, hétérogène, poreux et facilement altérable ; il est sensible à des nombreux paramètres. Parmi les facteurs essentiels qui interviennent dans la déformation des roches, on distingue les contraintes mécaniques, la température, le temps et la présence d'un liquide (eau) interstitiel dont l'influence est à la fois mécanique (effet polaire conduisant à la rupture; dans nos essais l'eau est sous pression atmosphérique), chimique (dissolution - recristallisation) et chimico-mécanique (dissolution privilégiée du squelette rocheux selon les contraintes locales : effet RIEKE). Dans nos essais de laboratoire, nous avons essayé d'étudier, exceptée la température, l'influence de ces paramètres sur le comportement des roches sèches et saturées en eau sous contrainte isotrope. La reproductivité de ces expériences montrent qu'une craie saturée se déforme élastiquement pour des pressions allant jusqu'à 12MPa tandis que les craies sèches testées voient leur comportement élastique s'étendre à une pression légèrement inférieure à 20MPa. Il est donc tout à fait raisonnable d'imputer la différence dans le comportement au rôle joué par l'eau. Nous avons ensuite essayé d'élaborer des équations de fluage. Dans le cas d'une craie saturée, il semble bien que la relation de type $A \sigma^\alpha t^m$ décrive le comportement de la roche. Le manque d'essais sur de la craie sèche ne nous a pas permis de définir une loi rhéologique qui semblait être a priori de la forme $\text{Log} (\gamma t + 1)$.

4.1) Courbes pression - Variation de volume

4.1.1. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Pour des raisons purement technologiques, toutes nos expériences ont porté généralement sur des échantillons de dimensions voisines de celles utilisées pour les essais de fluage triaxial.

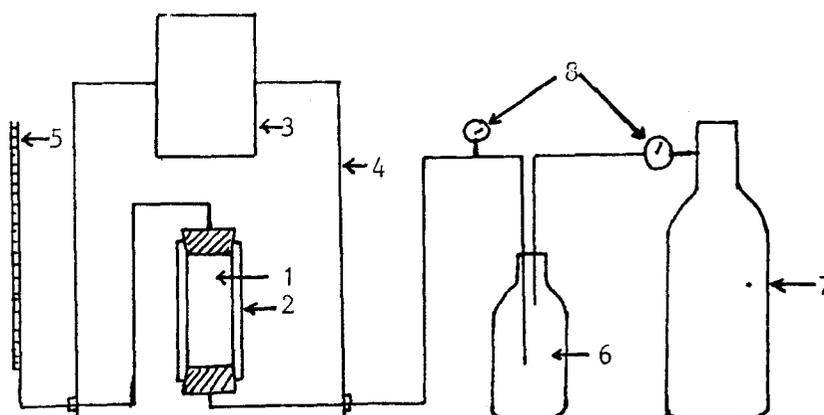
Les éprouvettes ont été taillées perpendiculairement à la stratification ce qui permet de restreindre le nombre de paramètres géologiques à considérer, l'influence de l'orientation des efforts étant alors éliminée. La mesure de déformation volumique locale est réalisée par l'emplacement des jauges suivant deux directions privilégiées : une direction parallèle à l'axe de l'éprouvette, et une direction perpendiculaire à cet axe. Les deux jauges, longitudinale et transversale, se trouvent donc dans un même plan de révolution (plan de stratification), on enregistre deux mesures dans deux plans différents. Enfin le mode de préparation et de protection des échantillons sont conformes à celles définies au chapitre III.

Pour ces essais de compressibilité, nous disposons au Laboratoire d'une presse hydraulique "LOS SYSTEM" 250T., et d'une cellule triaxiale "SOIL TEST" d'une capacité de l'ordre de 600 bars.

A chaque essai de compressibilité et de fluage, nous avons placé dans la cellule deux éprouvettes de même taille dont l'une est sèche, l'autre est préalablement étuvée à 60°C (limite imposée pour la protection des jauges) et saturée, sous vide, d'eau distillée durant plusieurs heures. L'échantillon saturé, en plus de l'enrobage par enduits, est protégé par une gaine en silastène laquelle assure en outre l'alignement de deux embases coniques placées de part et d'autre de l'échantillon. Ces deux embases communiquent au travers de la cellule triaxiale avec un dispositif permettant, suivant le type d'essai, le maintien de la saturation ou le drainage de l'échantillon au cours de l'essai (Figure 4.1). Ce circuit d'alimentation nous a posé d'énormes difficultés : problème de frottement échantillon-embases ; ce phénomène se traduit souvent par une destabilisation du champ de déformation qui apparaît dès la mise en charge de la cellule (pour vaincre ces frottements, il serait intéressant, dans l'avenir, d'insérer des pastilles en "téflon" au niveau échantillon-embases) ; problèmes relatifs à l'étanchéité au niveau des passages du circuit à travers la cellule, ce qui nous a contraint à réduire les périodes de fluage.

- 1 Eprouvette (craie)
- 2 Enveloppe(silastène)
- 3 Piston
- 4 Cellule
- 5 Capillaire
- 6 Séparateur
- 7 Bouteille d'azote (200 bars)
- 8 Manodétendeur

Figure 4.1 : Dispositif expérimental du fluage isotrope



Après l'emplacement des éprouvettes, la cellule est placée entre les deux plateaux de presse où elle sera remplie d'huile, la régulation de la pression est assurée par l'asservissement du piston qui ferme la cellule.

La montée en charge est effectuée d'une façon automatique en choisissant la vitesse de déplacement du vérin. Pour un essai de fluage par exemple, le maintien d'une charge fixe sur le piston permet de maintenir une valeur constante de la pression qui règne à l'intérieur de la cellule.

4.1.2. RÉSULTATS

Tous les essais de compressibilité ont été conduits sous une vitesse montée en charge constante

Dans un essai de compressibilité isotrope, on enregistre en fonction de la pression les déformations locales suivant les deux directions mentionnées auparavant, ainsi nous pouvons déduire la variation de volume

$\frac{\Delta V}{V} = 2\varepsilon_t + \varepsilon_1$ où ε_t et ε_1 désignent respectivement la déformation transversale et la déformation longitudinale. Cette variation de volume peut être interprétée comme étant due, d'une part à la déformation (élastique ou plastique) de la matrice rocheuse, et d'autre part à fermeture des fissures si elles existent.

Ne s'intéressant qu'à l'étude du comportement de la roche dans son domaine élastique, des expériences préliminaires figure 4.2 révèlent que les courbes Pression-Variation de volume ($P = f(\frac{\Delta V}{V})$) présentent, aussi bien dans le cas d'une roche saturée que dans le cas d'une roche sèche, deux phases : une partie linéaire suivie d'une partie où les déformations croissent plus rapidement [14] [16] Cette deuxième phase débute généralement pour une pression légèrement inférieure à 20MPa, Pression qu'on évitera, désormais, d'atteindre dans les essais de compressibilité.

Revenons maintenant à la partie linéaire.

Toutes nos expériences, comme le montrent clairement les figures 4.3 et 4.4, indiquent qu'une déformation linéaire apparaît dès le début de la mise sous contrainte hydrostatique. Ce comportement identique aux deux types d'échantillon se prolonge jusqu'à une contrainte isotrope qui se situe entre 15MPa et 20MPa. Toutefois on remarque à partir d'une pression voisine de 12MPa un léger infléchissement des pentes relatives à la déformation des échantillons saturés. Ceci peut être imputé à l'effet de l'eau (nous reviendrons au paragraphe 4.2.3. sur le rôle que peut jouer une solution aqueuse sur le comportement).

4.1.3. INTERPRÉTATION DES COURBES

Les courbes contrainte hydrostatique-variation de volume sont parfaitement linéaires et de pente identique dès l'origine. La craie étudiée est donc exempte de fissures aplaties au moins à l'échelle centimétrique de l'éprouvette.

Cependant ceci n'exclut pas l'amorce d'une fissuration à partir de certaines géométries de pores. Les mesures de variations de volumes prises en des différents plans perpendiculaires au plan de stratification sont sensiblement égales, ceci tend à montrer que la craie testée est homogène.

Enfin, la comparaison de la déformation transversale et la déformation longitudinale révèlent une légère anisotropie liée au processus de formation de la matrice rocheuse. Cette légère anisotropie n'a pu être expliquée par l'étude de la microstructure car elle est vraiment très faible. [23].

Les essais de compressibilité permettent en outre de dissocier la déformation élastique (partie linéaire) de la matrice, de celle liée aux grandes déformations de la roche.

En supposant que la craie est isotrope, l'équation de la phase linéaire (figures 4.2, 4.3 et 4.4) s'écrit :

$$(4.1) \quad P = \frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{\Delta V}{V}$$

où encore :

$$P = K \frac{\Delta V}{V} \quad \text{avec} \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$$

E, ν et K désignent le module d'élasticité, coefficient de Poisson et le coefficient de compressibilité respectivement. Les valeurs de la pente K ainsi obtenues sont sensiblement égales :

$$K_{4.2} = 4810^2 \text{ MPa}$$

$$K_{4.3} = 4610^2 \text{ MPa}$$

$$K_{4.4} = 4810^2 \text{ MPa}$$

4.2) Essais de fluage

Poursuivant la comparaison entre le comportement d'une craie sèche et d'une craie saturée en eau ; nous avons procédé durant des essais de compressibilité sous contrainte isotrope, à des essais de fluage sous pression de confinement de 4MPa, 8MPa, 10MPa, 12MPa et 15MPa. Au cours de ces essais, le passage d'un palier de pression à un autre s'effectue avec une vitesse de montée en charge rigoureusement identique.

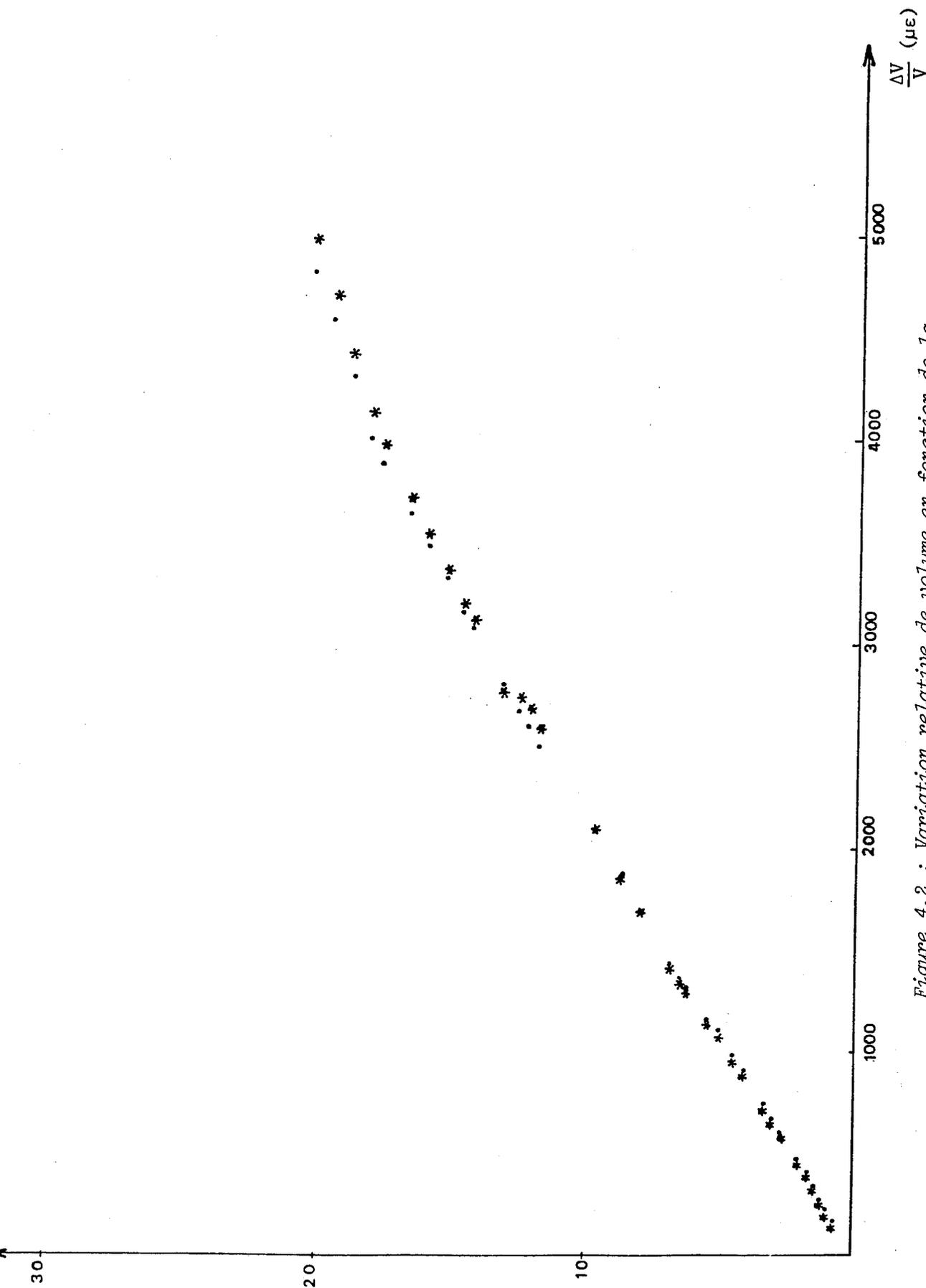
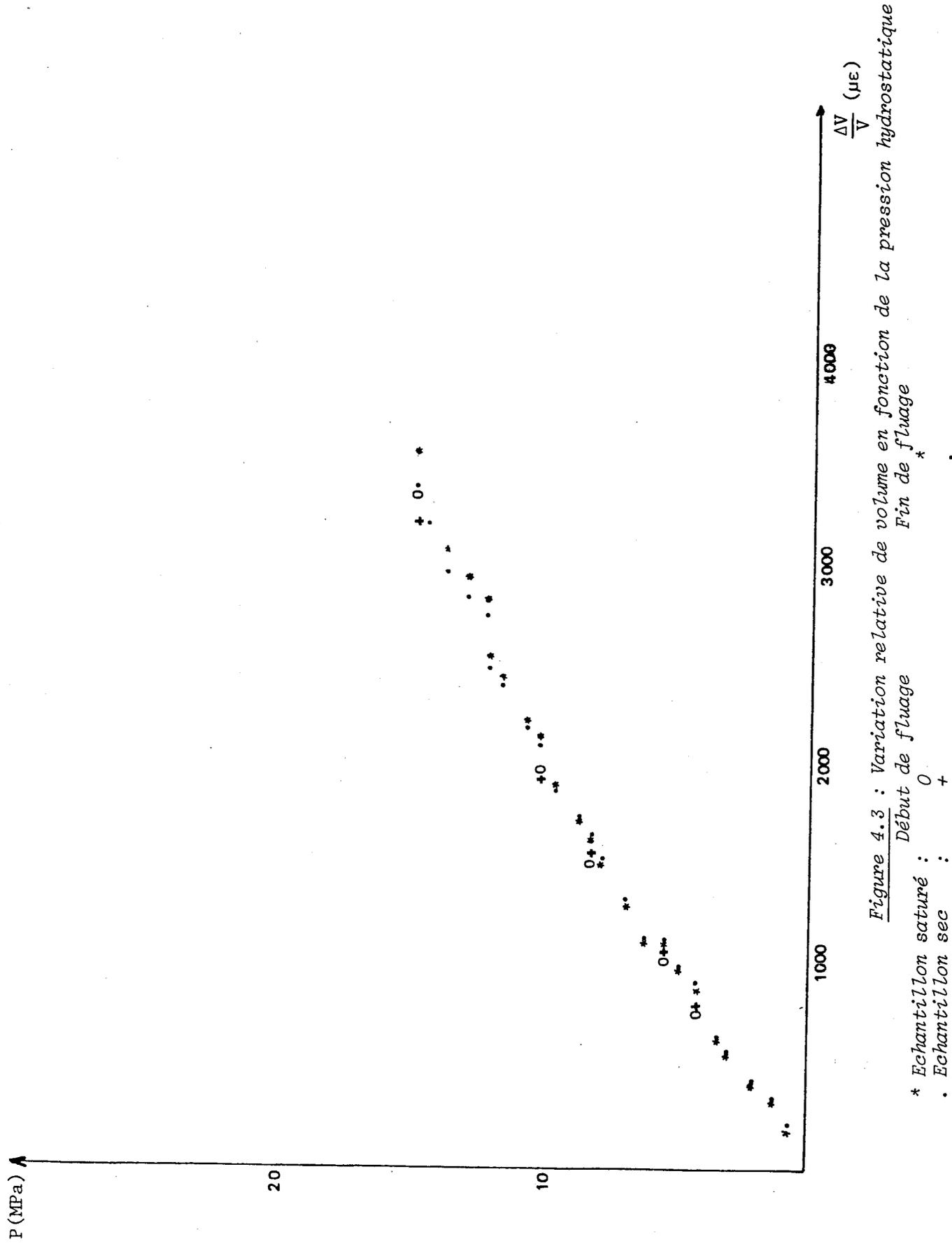


Figure 4.2 : Variation relative de volume en fonction de la pression hydrostatique

* Echantillon saturé
. Echantillon sec



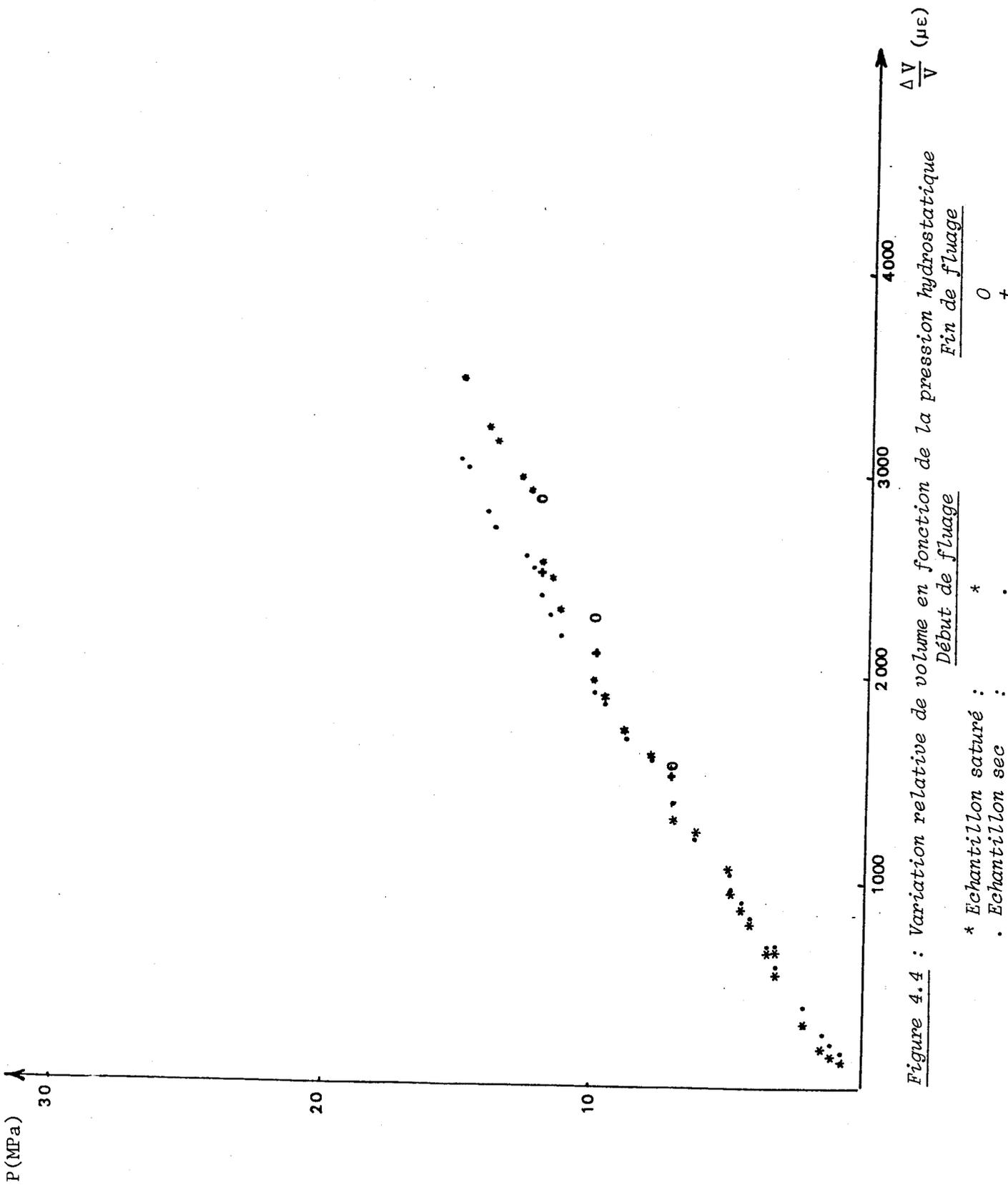


Figure 4.4 : Variation relative de volume en fonction de la pression hydrostatique

* Echantillon saturé :
 . Echantillon sec

Début de fluage

Fin de fluage

0 +

Durant ces essais de fluage, il nous a été parfois difficile de maintenir la pression de confinement au niveau désiré, des fluctuations particulièrement importantes de celle-ci ont entraîné au cours du fluage des perturbations notables au niveau du champ de déformation ce qui a rendu inexploitable certains essais. En outre, par crainte de fuite, la majorité de nos essais de fluage ont du être de durée relativement courte (inférieure ou égale à 48 heures).

4.2.1. PRÉSENTATION ET DESCRIPTION DES COURBES

Rappelons que notre but est d'éviter la phase de grande déformation sous contrainte isotrope | 14 | , | 16 | qui confère à la roche une plasticité apparente indiquant une modification de la structure microscopique. Pour conserver la structure de celle-ci et rester par conséquent dans le domaine visco-élastique, nous nous sommes naturellement basés sur la linéarité des courbes de déformation volumique relative et la réversibilité presque totale des déformations au cours de la décharge.

Les déformations observées de la craie étudiée, au cours du fluage, dues à un tenseur isotrope de contrainte, nous ont conduit à tracer en diagramme Log-Log les variations $\frac{\Delta V}{V} - \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_0$ correspond à la variation de volume au début du fluage. Sur chacune des figures 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9, nous avons présenté deux courbes qui correspondent aux déformations d'une craie sèche et d'une craie saturée en eau distillée. Leur allure fait apparaître deux comportements différents.

A) CRAIE SECHE

- 1°) Toutes les courbes de fluage commencent par une partie rapide dont l'amplitude augmente sensiblement en fonction de la contrainte hydrostatique. Cette phase non linéaire apparaît immédiatement après l'application de la pression ; elle représente les premiers instants de fluage et s'étend sur une période de dix minutes environ. La charge n'étant pas appliquée brutalement, l'allure des courbes dans cette zone est très peu représentative du comportement réel en fluage.
- 2°) Après cette période, on note une décélération des variations de déformation. Pour des pressions isotropes allant jusqu'à 8MPa, la vitesse de déformation s'atténue rapidement et devient sensiblement nulle, le fluage est pratiquement asymptotique au terme de quarante huit heures environ.

B) CRAIE SATURÉE EN EAU DISTILLÉE

L'évolution des déformations volumiques de la craie saturée est beaucoup plus importante que celle de la craie sèche. Toutes les courbes de fluage des échantillons saturés se situent nettement au-dessus des courbes de fluage à sec. Là encore on distingue deux phases :

- 1°) Une partie concave analogue à celle observée pour la craie sèche avec les mêmes remarques ;
- 2°) Contrairement à la craie sèche, les déformations volumiques, dans une deuxième étape continuent à croître dans le temps. Le fluage ne semble pas tendre vers une valeur asymptotique. Ce phénomène est d'autant plus activé que la pression de confinement est plus élevée.

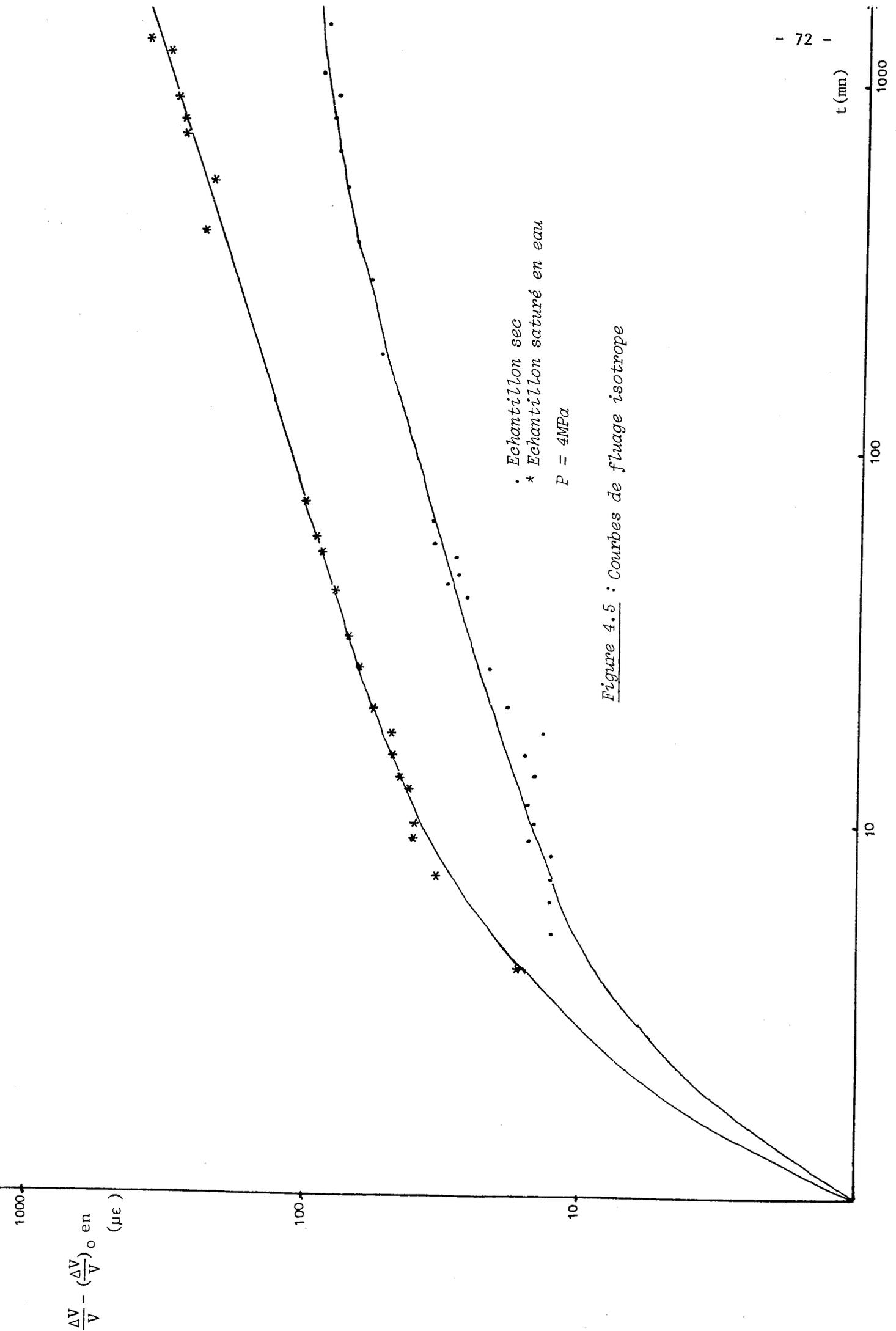
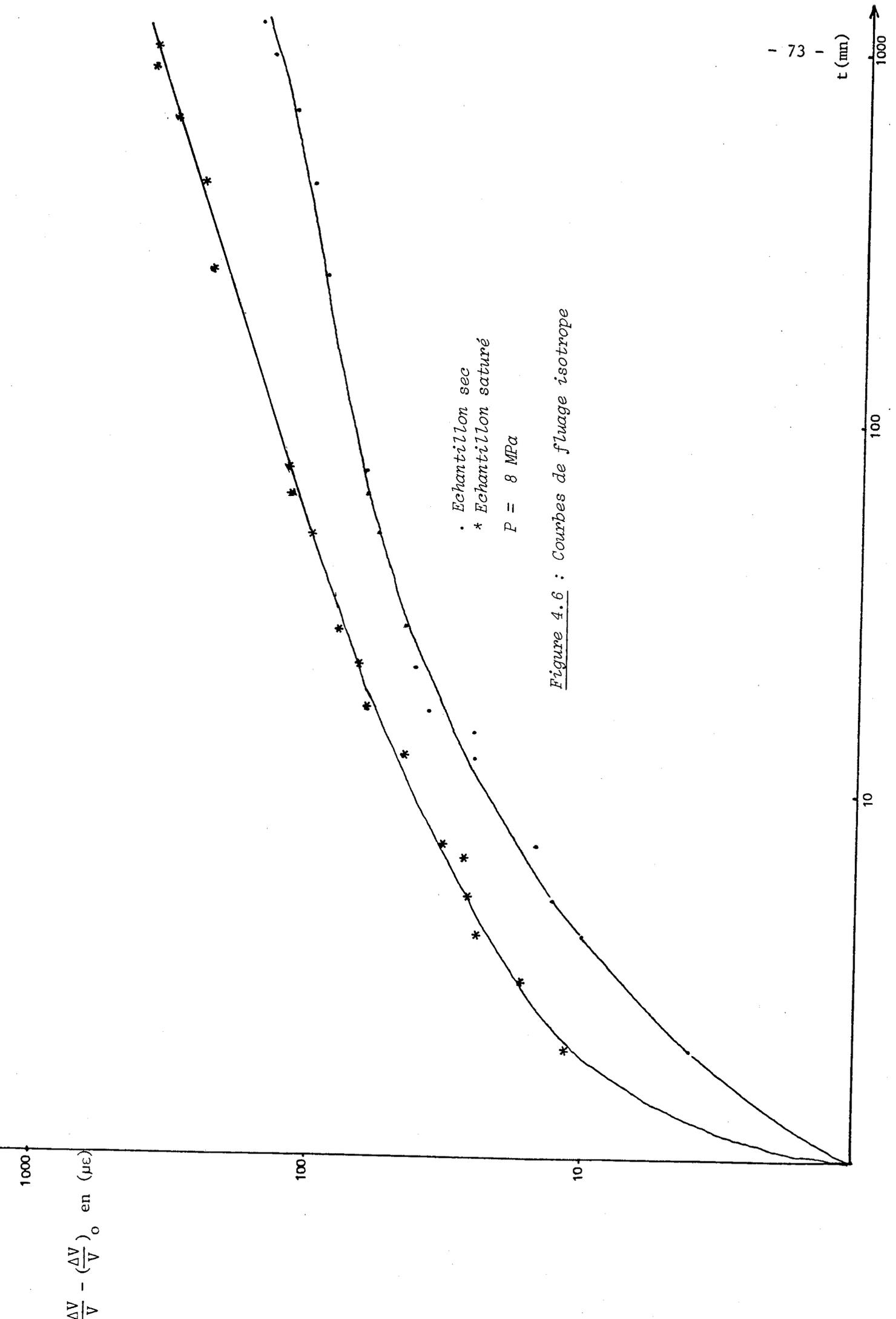


Figure 4.5 : Courbes de fluage isotrope



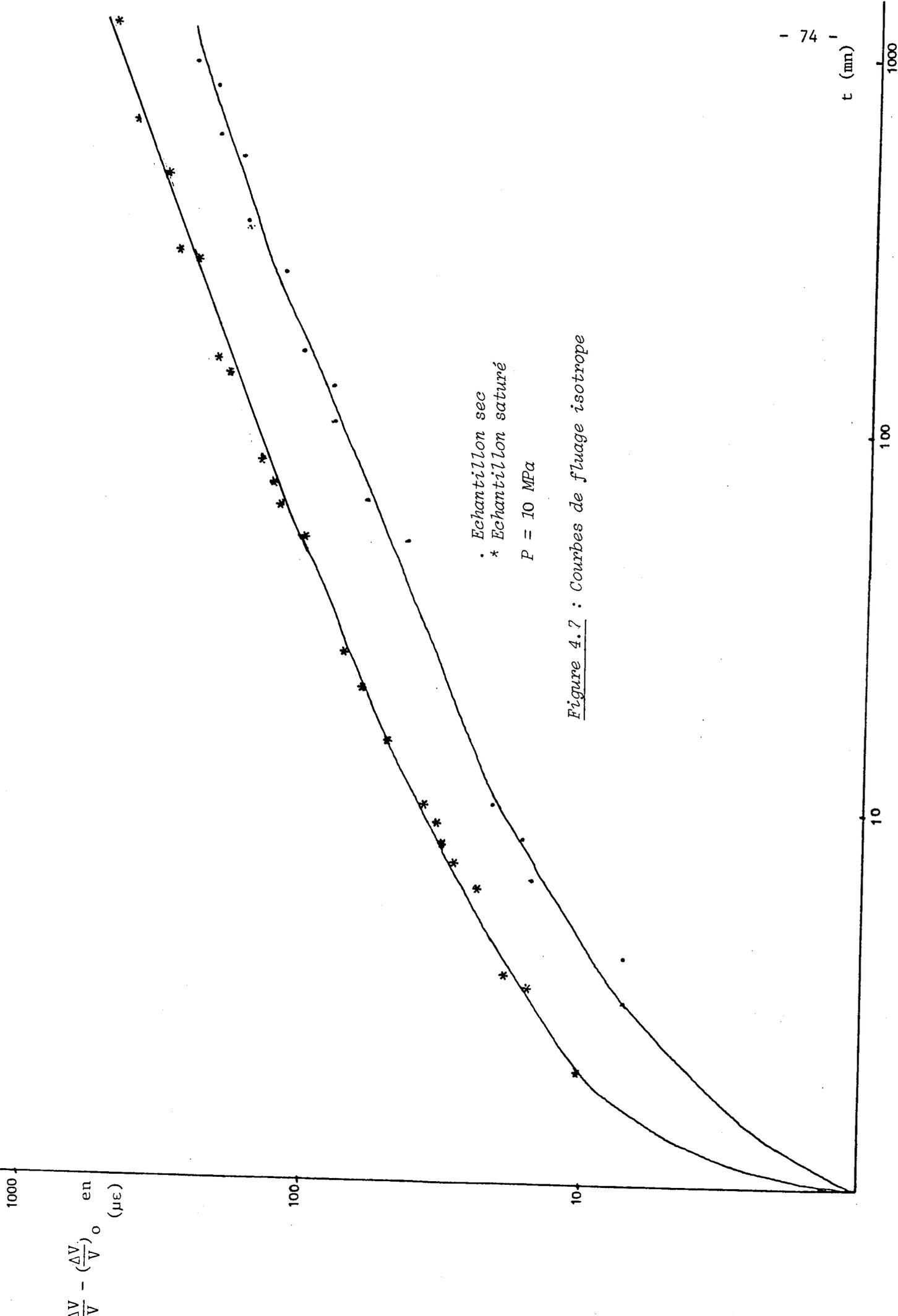


Figure 4.7 : Courbes de fluage isotrope

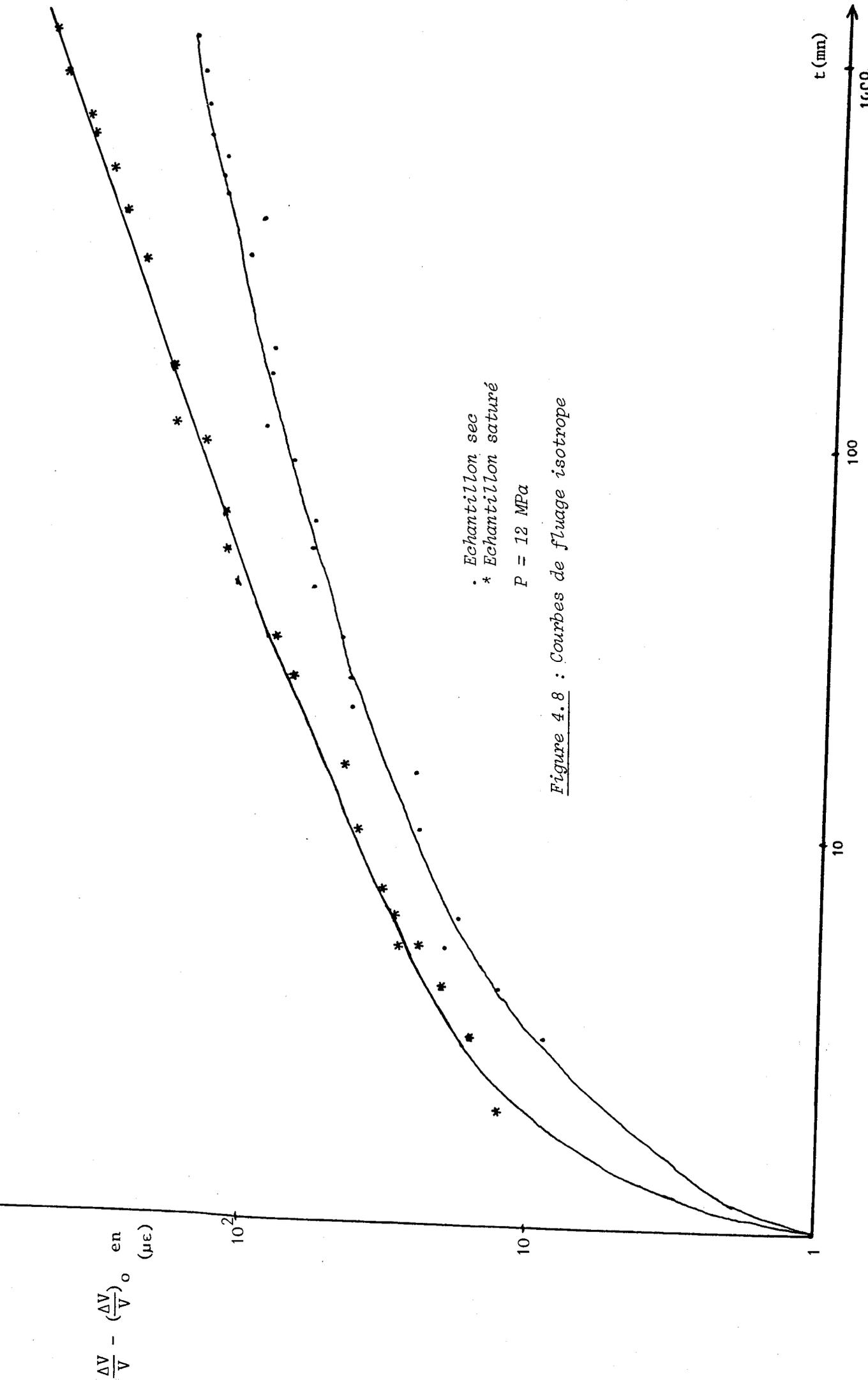


Figure 4.8 : Courbes de fluage isotrope

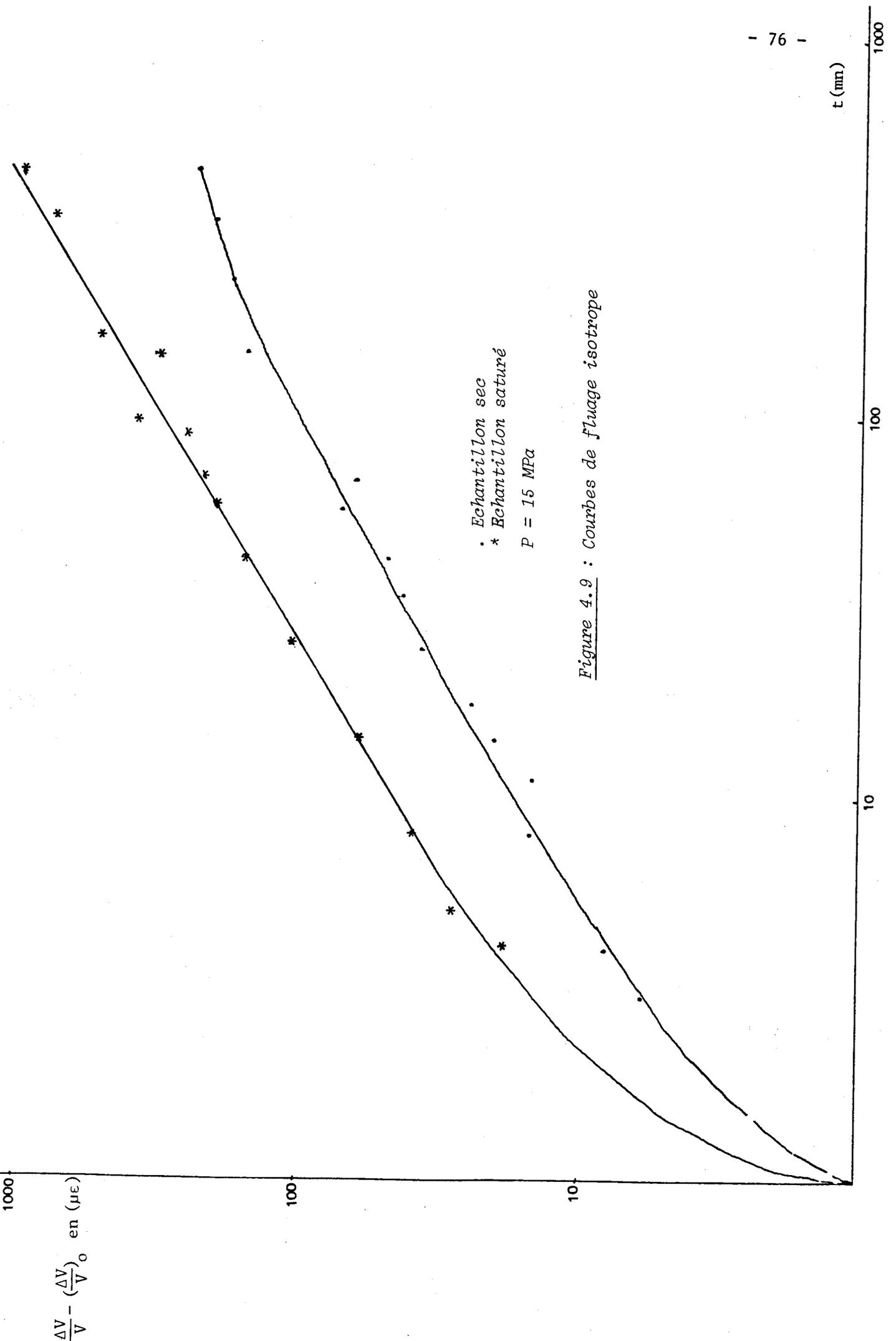


Figure 4.9 : Courbes de fluage isotrope

4.2.2. LOIS EMPIRIQUES DE FLUAGE

Nous avons essayé, d'après les déformations observées de décrire une loi de fluage répondant au comportement des deux roches (saturée et sèche). Malheureusement le peu d'essais qui ont été réalisés sur la craie sèche ne nous permet pas de définir une loi de fluage qui semblait être a priori de la forme $\text{Log}(\gamma t + 1)$. Pour la craie saturée, nous avons tenté une relation en puissance de type

$$(4.1) \quad \frac{\Delta V}{V} - \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_0 = A p^\alpha t^m$$

et une loi logarithme de forme :

$$\frac{\Delta V}{V} - \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_0 = A \text{Log} (1 + \gamma t)$$

où A est un facteur rendant les équations homogènes. La première loi semble approcher le mieux le comportement de la craie saturée en eau.

DETERMINATION DE m

Pour déterminer le paramètre m, nous nous placerons en un point, de la courbe de fluage, le plus éloigné dans le temps où nous estimons que les effets de la déformation initiale $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_0$ liée à la technique d'essai sont pratiquement négligeables. Le tableau 4.1 donne la valeur de la pente de la courbe de fluage en diagramme Log - Log pour un palier de pression donnée :

P (MPa)	4	8	10	12	15	Echantillons
m	0,44	0,49	0,54	0,65		5 saturé
m	0,45	0,47	0,51	0,52	0,8	15c saturé

Tableau 4.1 : Variation de pente en fonction de la pression hydrostatique

Ce tableau montre que la valeur de m est en moyenne égale à 0,5 pour des pressions isotropes allant jusqu'à 12MPa au delà de cette pression le fluage devient très accéléré ; notons que la pression de 12MPa est la limite du comportement élastique de la craie saturée. Nous remarquons enfin que la valeur de m est différente de celle donnée par le modèle de KINGERY où $m = \frac{1}{3}$.

DETERMINATION DE α

Pour déterminer la variation des courbes de fluage en fonction de la contrainte isotrope appliquée à l'échantillon, nous avons tracé en diagramme log-log un réseau de courbes donnant l'évolution $\frac{\Delta V}{V}$ en fonction de la contrainte hydrostatique pour un temps fixé (Figure 4.10).

τ (mm)	50	100	200	300	400	700	1000
α	0,21	0,45	0,45	0,59	0,72	0,77	0,89

Tableau 4.2 : Variation de l'exposant α en fonction du temps.

Le fluage, comme l'indiquent les valeurs de α (Tableau 4.2), s'accélère au cours du temps ; ceci peut être dû à l'action du processus de dissolution-cristallisation sous contrainte. Nous reviendrons sur cette remarque au paragraphe 4.4.1.

4.3) Porosimétrie au mercure

La structure de la craie est déterminée par les relations entre les grains de la matrice solide, mais aussi par la configuration des vides et pores.

Nous essayons maintenant de connaître la modification de la structure des roches saturées en eau et sèches après déformation, en examinant la taille du vide et la porosité globale de ces roches calcaires. La technique utilisée est la porosimétrie au mercure avec deux cycles d'injection | 14|, |46|.

4.3.1. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS A L'ÉTAT NATUREL

Avant les essais de fluage, nous avons conservé des échantillons prélevés de part et d'autre des deux bases de l'éprouvette. La connaissance de la porosité par classe ramenée à la porosité globale de l'échantillon témoin permet de déceler les variations de porosité mais surtout l'évolution du spectre. A priori, la craie n'est pas un matériau homogène, c'est pourquoi nous avons pris soin de tester des petits échantillons prélevés en différents endroits, et de multiplier le nombre d'essais. En annexe sont présentées les courbes par échantillons ainsi que les courbes moyennes déterminées en faisant la somme des masses de chaque témoin.

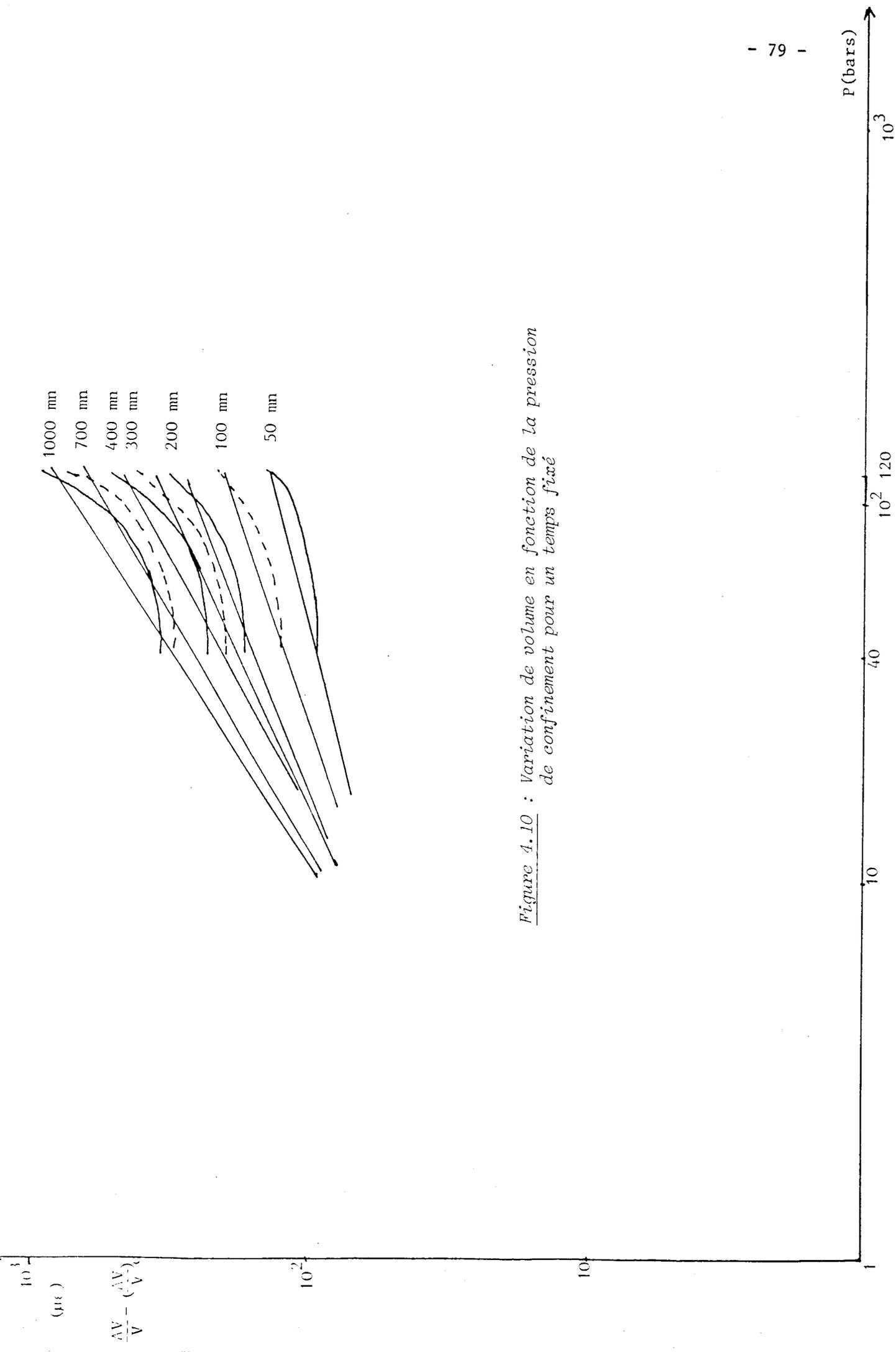


Figure 4.10 : Variation de volume en fonction de la pression de confinement pour un temps fixé

L'analyse des résultats de porosimétrie obtenus pour des témoins provenant de même échantillon que celui testé, ainsi que la comparaison des différents échantillons, montrent que la porosité globale est relativement dispersée. L'hétérogénéité est plus marquée lorsque l'on passe d'un échantillon à un autre comme le prouve le tableau 4.3 suivant :

Echantillon à l'état naturel	Porosité (%) premier cycle	Porosité (%) deuxième cycle	Porosité piégée (%)
1 A.	44,07	25,23	42,75
	45,73	27,18	40,56
15C	45,33	28,30	37,56
	47,72	30,70	35,66
5	41,50	22,99	44,59
	41,92	25,85	38,33
	41,67	23,08	44,59
22	41,34	21,95	46,90
	40,77	25,04	38,58

Tableau 4.3 : Porosité globale des roches à l'état naturel

Une meilleure comparaison de la porosité des différents témoins appartenant au même échantillon peut être obtenue par traçage des histogrammes donnant la porosité par classe ramenée à la porosité globale (figures 4.12, 4.13, 4.14 et 4.15 pour les premiers cycles, et 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 pour les seconds cycles).

La superposition de différentes courbes par échantillon permet de constater que dans le cas des échantillons 1A, 15C et 22, on a un bon recouvrement des spectres relatifs à la première montée en pression (premier cycle), figure 4.13 par exemple. La répartition est reproductible. On retrouve ces mêmes remarques pour 1A et 22 dans la deuxième montée en pression. Par contre, cette reproductibilité est un peu moins bonne pour 15C et 5 (annexe).

Pour tirer une meilleure connaissance de la porosité de la roche à l'échelle de l'éprouvette, nous avons tracé les mêmes histogrammes en faisant la moyenne de ces courbes. Figures 4.20 et 4.21 Ceci nous amène à conclure que les courbes moyennes de pour cent de porosité sont représentatives des variations

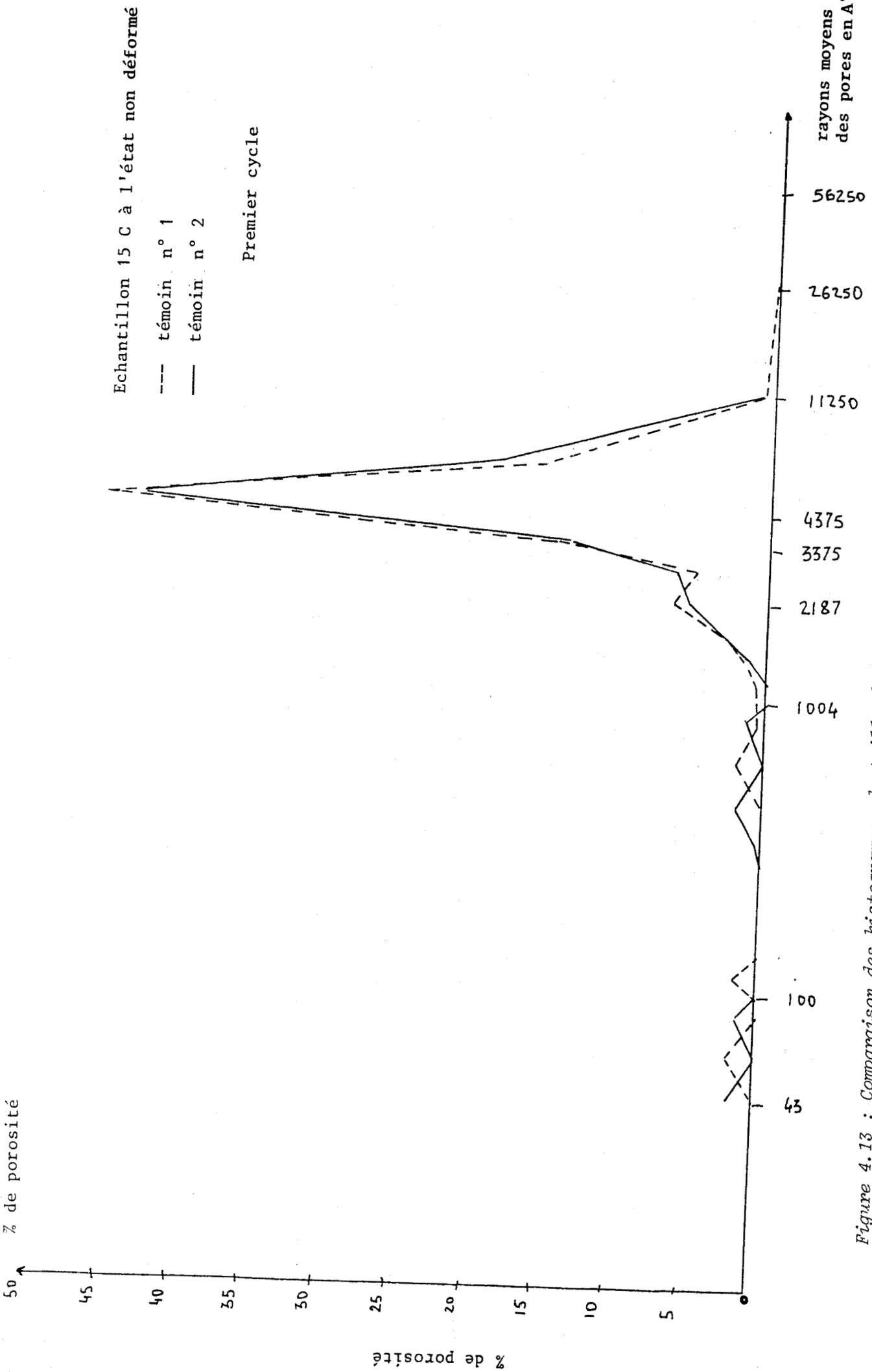


Figure 4.13 : Comparaison des histogrammes de taille des vides de deux échantillons prélevés d'une même carotte de craie.

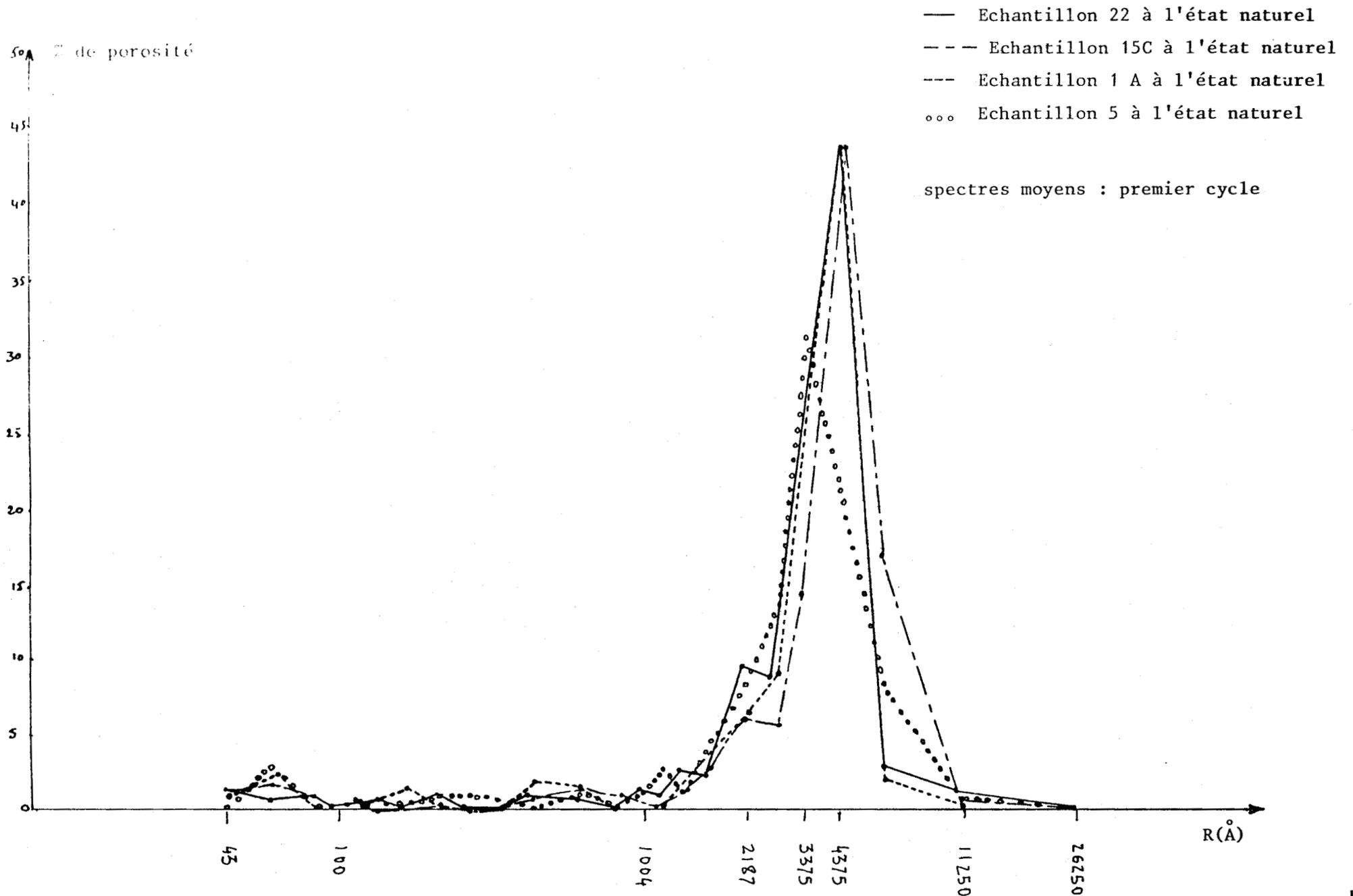


Figure 4.20 : Comparaison des histogrammes de taille des vides obtenus pour des différentes carottes de craie.

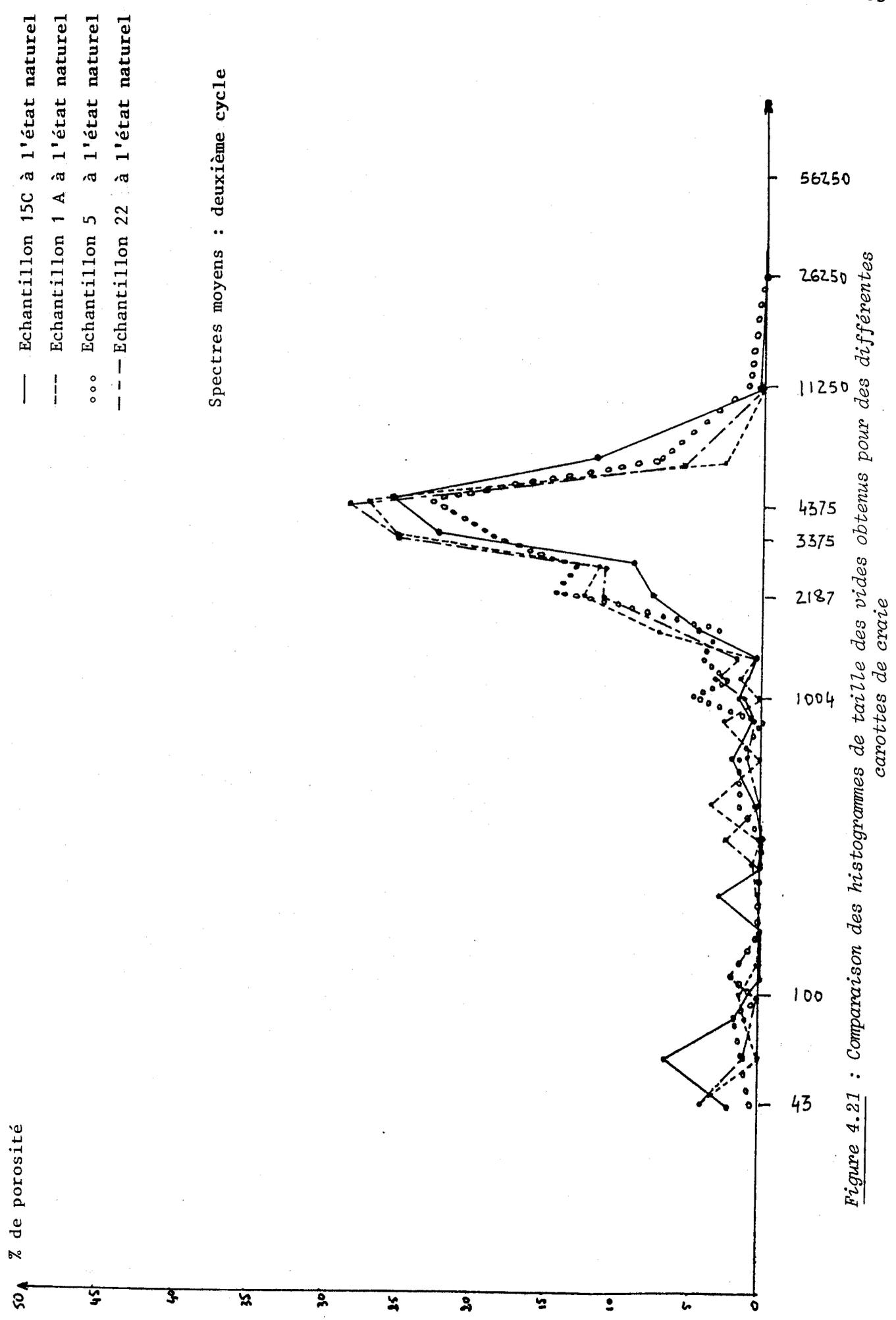


Figure 4.21 : Comparaison des histogrammes de taille des vides obtenus pour des différentes carottes de craie

de structure de la roche en question. Ces échantillons testés montrent que la craie étudiée est à peu près homogène à l'échelle centimétrique. Ces résultats confirment de nouveau la bonne reproductibilité des essais de compressibilité.

4.3.2. EFFET DE LA COMPACTION MÉCANIQUE - ESSAI À SEC

L'étude de l'échantillon sec après déformation montre une nette diminution de la porosité globale moyenne, une diminution qui s'accroît dans le cas des roches saturées après essai (Tableau 4.4).

	Porosité moyenne (%) à l'état naturel			Porosité moyenne (%) après essai à sec			Porosité moyenne (%) après essai saturé en eau		
	premier cycle	deuxième cycle	porosité piégée (%)	premier cycle	deuxième cycle	porosité piégée (%)	premier cycle	deuxième cycle	porosité piégée (%)
1A	44,87	26,82	40,22	39,93	25,69	35,65			
15 C	46,48	30,62	34,12	44,27	28,44	35,75	43,69	27,77	36,43
5	41,79	25,88	38,07				38,19	23,14	39,41
22	41,09	23,96	41,68	40,65	25,69	36,79			

Tableau 4.4 : Porosité globale des mêmes roches après essai (sec et saturé en eau)

Si on compare les histogrammes de la porosité par classe ramenée à la porosité globale obtenus pour les courbes moyennes des échantillons témoins (état naturel) à ceux obtenus pour des échantillons déformés à sec (fig. 4.22) par exemple, on constate que :

- le spectre garde la même allure dans les deux types de roches déformées ou non ;
- une évolution du spectre vers les petits pores (fig. 4.22, 4.23 et 4.24).

Ces observations tendent à prouver qu'au cours du fluage des échantillons secs, les gros vides ont tendance à diminuer, parallèlement les rayons moyens des petits pores augmentent relativement. Remarquons que l'échantillon n'est pas parfaitement sec lors de son emplacement dans la cellule car il se trouve en contact avec l'atmosphère au moment de sa protection et de la mise en place ; l'humidité bien que faible peut jouer un rôle à ce stade.

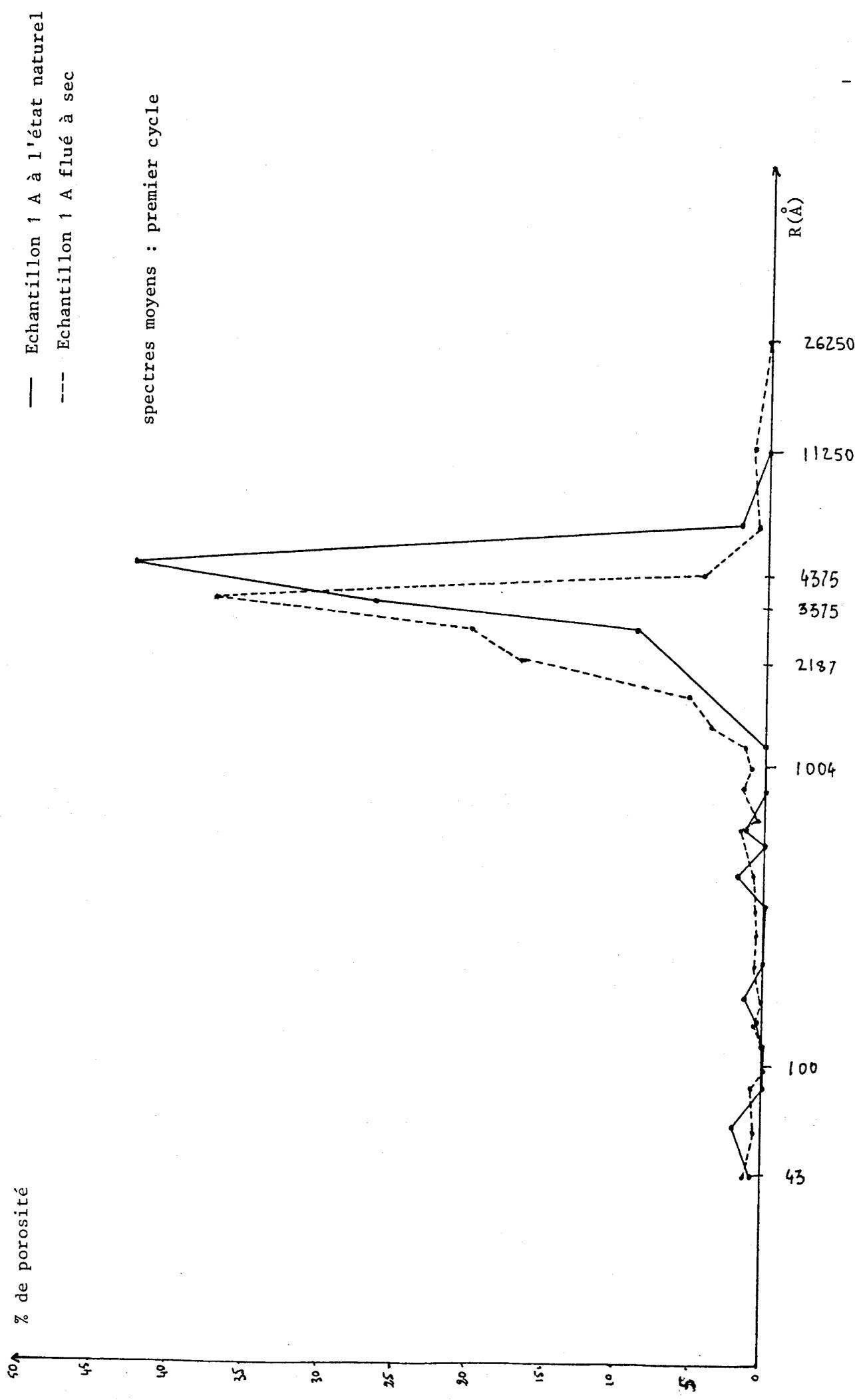


Figure 4.22 : Déplacement de l'histogramme de taille des vides d'un échantillon flué à sec par rapport à l'histogramme du même échantillon non déformé.

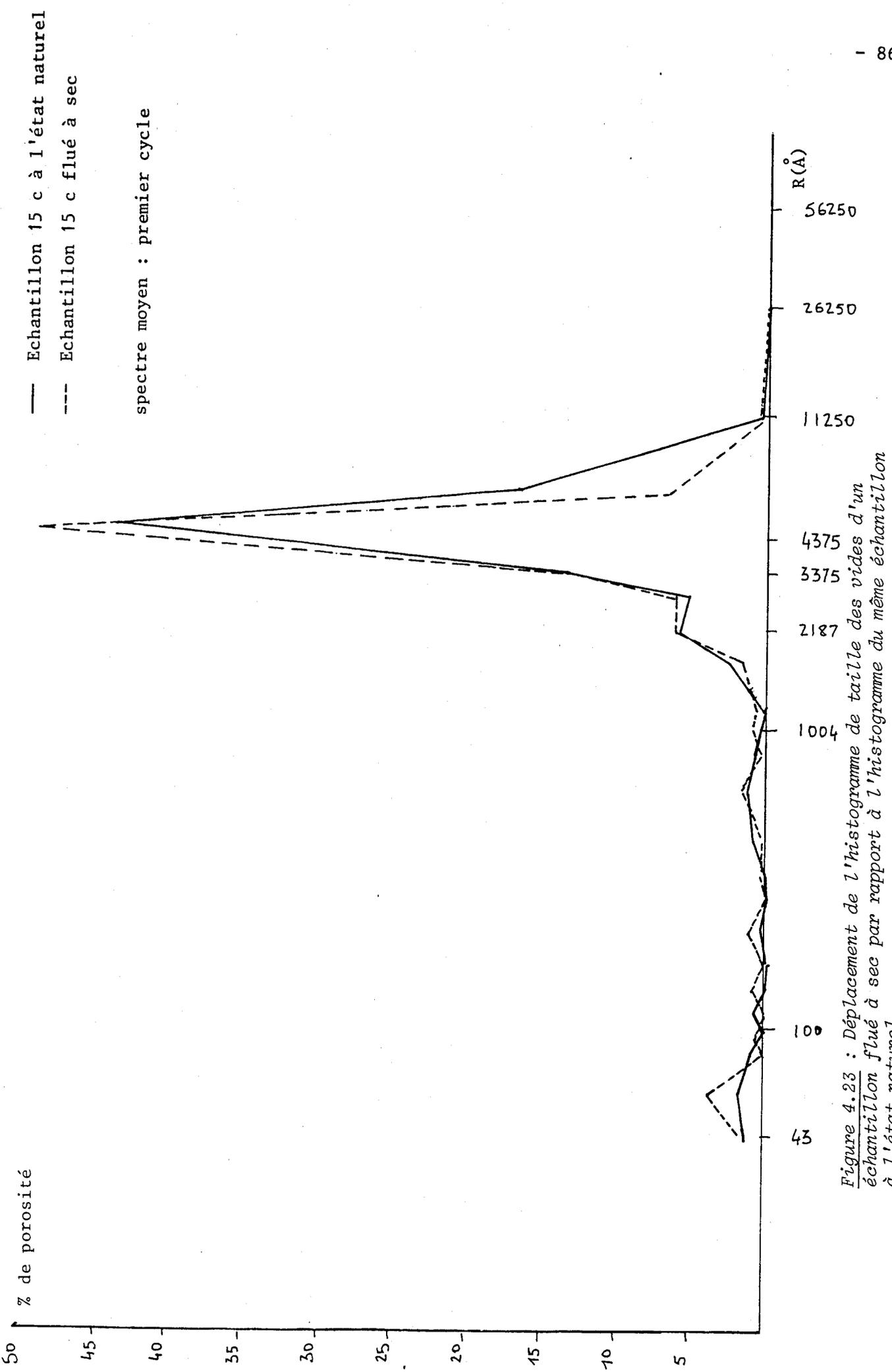


Figure 4.23 : Déplacement de l'histogramme de taille des vides d'un échantillon flué à sec par rapport à l'histogramme du même échantillon à l'état naturel.

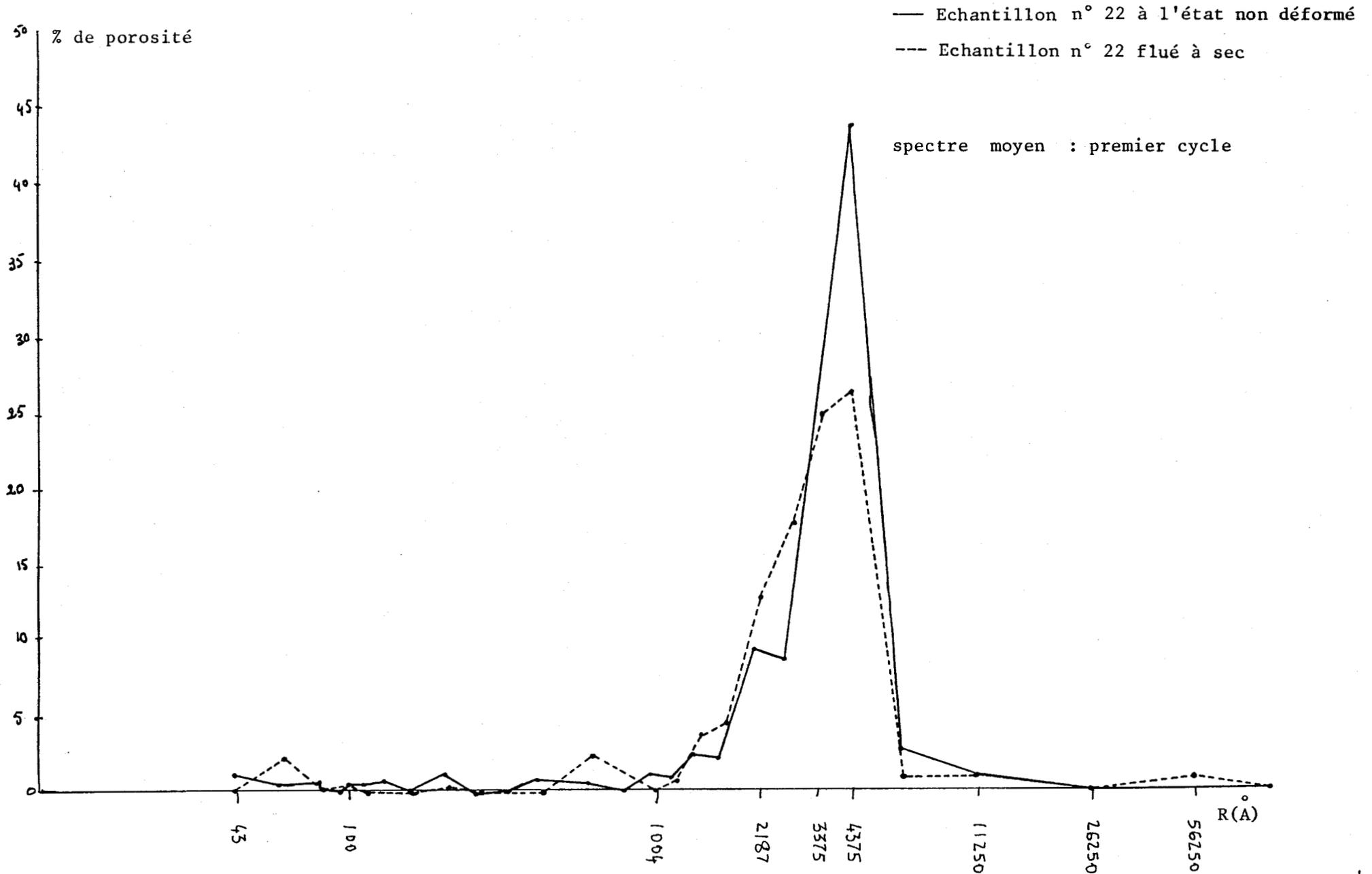


Figure 4.24 : Déplacement de l'histogramme de taille des vides d'un échantillon flué à sec par rapport à l'histogramme du même échantillon non déformé

4.3.3. EFFET DE L'EAU

Là aussi, nous avons testé plusieurs échantillons prélevés en des différents endroits, sauf au voisinage immédiat des bases de l'éprouvette où on peut craindre les effets de frettage dûs à la technique de l'essai.

Le traçage des histogrammes des courbes moyennes en pour cent de porosité, montre que les spectres ont les mêmes allures que ceux obtenus aussi bien dans le cas d'une roche à l'état naturel que d'une roche déformée à sec. En outre, le spectre continue à progresser vers les pores à petits rayons moyens. Ce décalage par rapport à celui obtenu à sec (fig. 4.25, 4.26) est imputable à la présence de l'eau dont le rôle peut être mécanique ou chimique ou les deux effets combinés. La première hypothèse est obtenue à des contraintes élevées qui conduisent la rupture des joints grains ; or, dans nos essais, nous avons évité ce mécanisme. Il reste donc à examiner le rôle chimique de l'eau qui se traduit par le processus de dissolution-recristallisation sous contrainte.

4.4) Interpretation

4.4.1. MODÉLISATION

La texture des craies est généralement constituée par un empilement de grains reliés par des "ponts", [14], [16], [46]. Les paramètres tels que taille de grain, forme, distribution spatiale, surface commune à deux grains adjacents varient dans la roche. Remarquons toutefois que la taille moyenne des grains est de l'ordre du micron. L'étude du processus de dissolution revêt par conséquent un caractère très complexe car l'hétérogénéité conditionne l'état de contraintes et donc le phénomène de dissolution-cristallisation.

Pour des raisons de simplification dans la modélisation, nous supposons que les grains sont assimilés à des cylindres (Problème plan) dont l'empilement est décrit par la figure 4.27. Les grains sont en contact sur un segment d'ouverture 2α . Pour simuler le chargement, on applique des charges identiques sur les segments de contact des grains que l'on a enlevés. Ces charges seront supposées normales et uniformes. Avec ce modèle, nous nous proposons de déterminer l'énergie élastique par unité de volume sur l'arc AB, car le potentiel chimique est proportionnel à cette énergie. Bien entendu, les conditions aux limites du problème (charges appliquées) sont mal posées mais, puisque α est petit, nous pouvons considérer que la distribution de contrainte obtenue le long de AB approche la réalité, ceci en vertu du principe de Saint-Venant (les résultantes sont identiques).

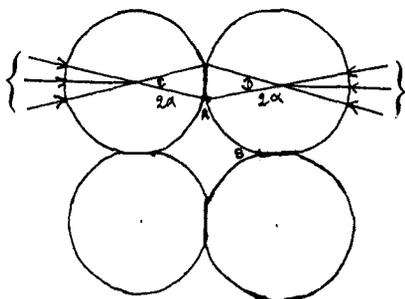


Figure 4.27 : Modèle d'empilement des grains

La technique de calcul utilisée est une méthode numérique appelée méthode des discontinuités de déplacement [11]. S'apparentant aux méthodes intégrales, cette technique numérique recherche l'influence, en tout point d'un milieu infini plan, d'une discontinuité uniforme de déplacement sur un segment de droite, discontinuités qui sont les inconnues auxiliaires du problème. Le programme utilisé est celui du Laboratoire de Mécanique des Matériaux Fragiles [30].

4.4.2. RÉSULTATS

L'énergie élastique s'écrit par unité de volume :

$$W_e = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}$$

Soit, en déformation plane $\varepsilon_{i3} = 0$, $i = 1, 2, 3$

$$W_e = \frac{1}{2} (\sigma_{11} \varepsilon_{11} + \sigma_{22} \varepsilon_{22} + 2\sigma_{12} \varepsilon_{12})$$

avec :

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{E} \sigma_{11} - \nu (\sigma_{22} + \nu (\sigma_{11} + \sigma_{22}))$$

$$= \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{11} (1 - \nu) - \nu \sigma_{22}$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{22} (1 - \nu) - \nu \sigma_{11}$$

$$\varepsilon_{12} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{12}$$

et

$$(4.2) \quad \frac{2E}{1 + \nu} W_e = (1 - \nu) (\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2) - 2\nu \sigma_{11} \sigma_{22} + \sigma_{12}^2$$

Nous avons donc calculé numériquement la distribution de l'énergie élastique (eq. 4.2) sur l'arc AB de la figure 4.27. Dans un milieu poreux naturel les joints grains sont soumis à des contraintes hétérogènes ; cette distribution est due principalement à la forme granulaire de ces particules. Nous supposons, néanmoins, que si le modèle décrit par la figure 4.27 est soumis à une contrainte maintenue parfaitement homogène, alors les joints grains sont eux soumis à une contrainte uniforme. Moyennant cette "hypothèse", nous avons présenté en diagramme semi-logarithmique la distribution de l'énergie élastique de déformation en fonction de l'angle α égal à $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{10}$ figure 4.28.

La confrontation des courbes de fluage sous contrainte isotrope obtenues pour une craie sèche et une craie saturée en eau distillée met en évidence l'effet de l'eau sur le comportement de la craie. L'action de l'eau sur la craie peut être chimique ou mécanique.

EFFET CHIMIQUE

L'interprétation des courbes de fluage dans l'eau doit s'appuyer sur les relations qui peuvent exister entre l'état de dissolution et l'état de contraintes tant au niveau du solide que du liquide.

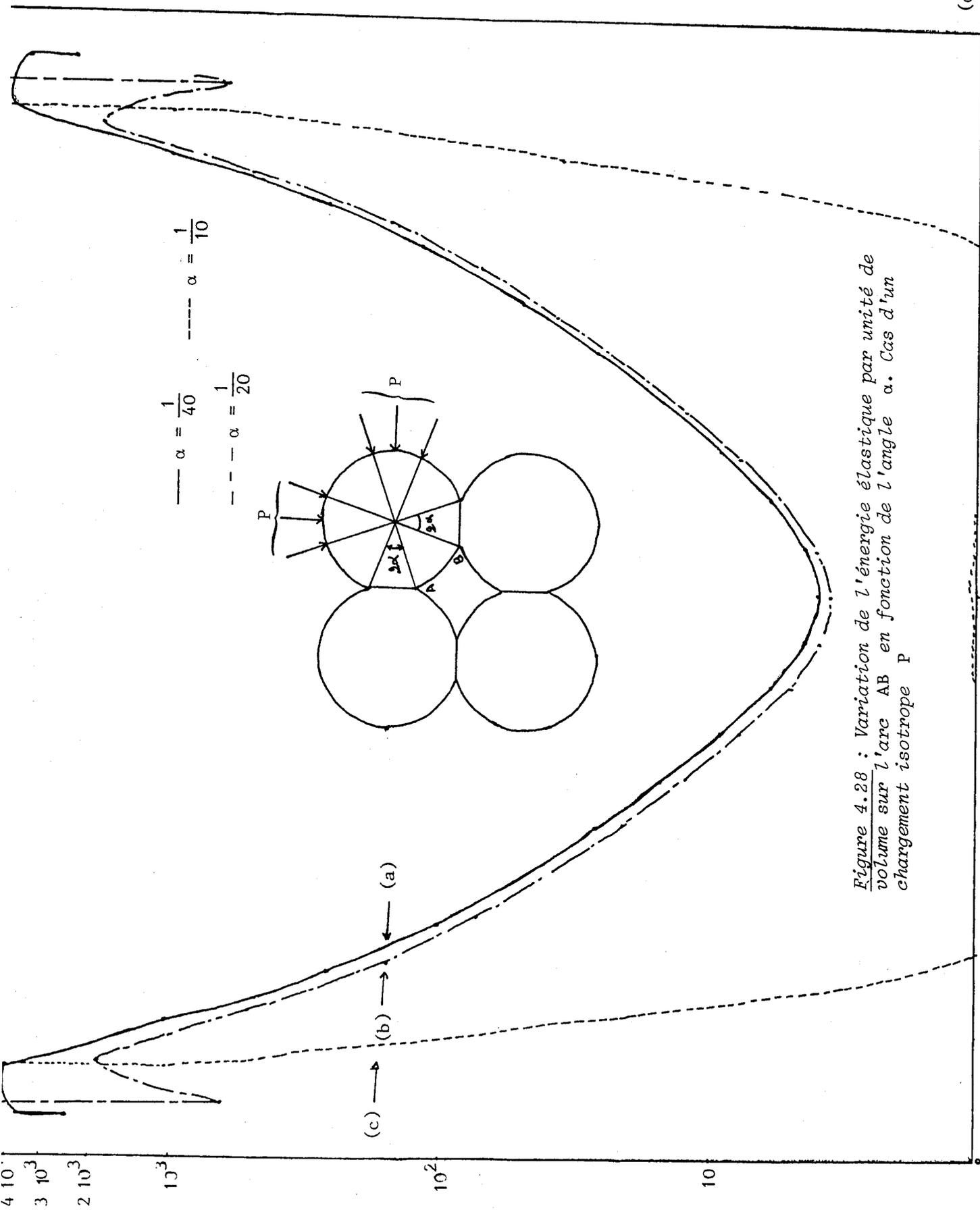


Figure 4.28 : Variation de l'énergie élastique par unité de volume sur l'arc AB en fonction de l'angle α . Cas d'un chargement isotrope P

La relation thermodynamique qui lie le potentiel chimique à la concentration du soluté d'un matériau en contact d'un fluide chimiquement actif (craie - eau) de pression P s'écrit :

$$\begin{aligned} \mu - \mu_0 &= P V + \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} V_0 \\ &= R T \text{ Log } \gamma C \end{aligned}$$

Dans notre cas de figure la pression de fluide interstitiel est faible comparée à la charge que subit les joints grains. Nous supposons donc nulle la pression du fluide.

Des équations précédentes, on obtient :

$$R T \text{ Log } \gamma C = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} = W_e$$

où σ_{ij} et ϵ_{ij} représentent l'état complet de contrainte et le champ de déformation en un point de la surface du pore. La concentration d'un constituant chimique du solide varie exponentiellement en fonction du potentiel chimique μ c'est à dire de l'énergie élastique W_e . Plus les contraintes sont élevées plus la solubilité du solide en solution augmente rapidement.

Le calcul précédent (fig. 4.28. a) relatif à une liaison courte entre les grains montre que l'énergie élastique est maximum au voisinage immédiat du segment de contact de deux grains (fig. 4.29). Cette énergie passe par un minimum en un point P appartenant à la paroi du pore.

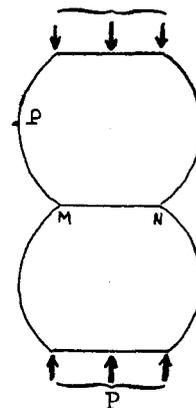


Figure 4.29 : Contact initial de deux grains à l'instant de chargement

La différence d'énergie crée un gradient de potentiel chimique. En raison de ce gradient, une dissolution du solide pourra prendre naissance en des zones soumises à une forte énergie élastique. Ce mécanisme de dissolution sera moins élevé en des endroits (voisinage de P) soumis à des énergies élastiques plus faibles où une recristallisation pourra avoir lieu.

En se référant aux résultats numériques et à la théorie du potentiel chimique "local", la dissolution, en l'absence d'une couche aqueuse intergranulaire, affecte en premier lieu les extrémités du joint grain où le potentiel chimique est le plus élevé (fig. 4.30).

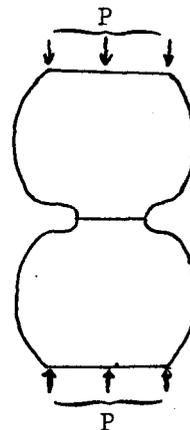


Figure 4.30 : La dissolution sous contraintes affecte la zone périphérique du contact des deux grains où l'énergie élastique est la plus élevée

Si la charge appliquée est isotrope (fig. 4.28 a), le détachement de la matière s'effectue d'une manière symétrique.

Au cours du retrait de la matière, et sous l'effet des contraintes mécaniques, le segment de contact diminue progressivement et le contact se transforme en un petit pilier. En conséquence les contraintes appliquées à ce segment augmentent. La distribution de l'énergie élastique à la surface libre reste toujours maximale aux extrémités grain - grain (fig. 4.28 b). Parallèlement, et en raison de l'accroissement de la quantité de la matière dissoute, la concentration de l'eau de pore augmente sensiblement.

Le contact devient de plus en plus faible, les contraintes sont élevées (fig. 4.28 c). Quand la surface de contact ne supporte plus l'état de contrainte qui lui est imposé, il y a écrasement et les particules se dissolvent dans la solution (fig. 4.31). Un nouveau segment de contact de longueur plus élevée qu'initialement s'établit entre les grains adjacents (fig. 4.32).

Si la solubilité du solide dans le fluide est faible (ce qui est le cas pour la calcite), le simple processus de dissolution ne suffit pas à assurer la modification de la structure de la craie que nous avons observée précédemment.

En effet, la solution est vite saturée, et il faut qu'il y ait un transfert de matière par diffusion de matière dans le fluide immobile avec recristallisation associée en des endroits où l'énergie de déformation est la plus faible (zones en pointillé sur les figures 4.31 et 4.32).

Naturellement, ce processus de dissolution - recristallisation se renouvelle et s'arrête dès que l'état de contrainte sera insuffisant pour déclencher à nouveau ces mécanismes. Notons toutefois qu'il est difficile de décrire complètement ce processus car on se trouve en conditions évolutives : les contraintes, la longueur du segment de contact et les rayons de courbures des grains évoluent simultanément. La complexité du problème est grande.

EFFET MECANIQUE

La présence d'une solution aqueuse au niveau des joints grains tend à affaiblir voir rompre (à des contraintes élevées) les points de liaison intergranulaires. BOOZER et AL [6] avaient attribué cet affaiblissement à l'interaction entre l'eau et les surfaces des grains. Selon les auteurs, cette interaction (dans le cas de la calcite) conduit à une réduction de l'énergie de surface ce qui induit une baisse des caractéristiques mécaniques du matériau.

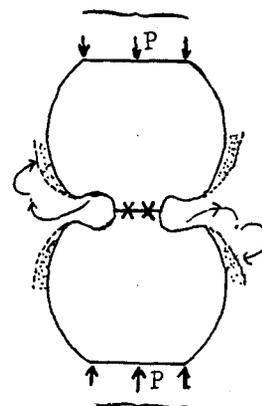


Figure 4.31 : Dissolution accélérée avec rupture du segment de contact due à l'importance des contraintes à ce niveau

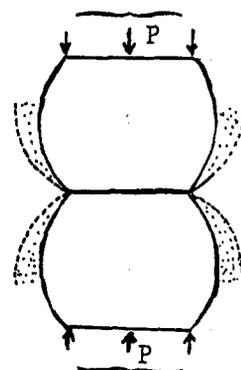


Figure 4.32 : Retablissement du contact des deux grains avec l'apparition des zones de cristallisation (en pointillé).

Chapitre 5

FLUAGE TRIAXIAL SOUS FAIBLE DEVIATEUR

La difficulté principale que rencontre l'expérimentateur dans ses tentatives d'établir un rapprochement entre le milieu naturel et le Laboratoire est celle de reporter, de façon sûre, les conditions intégrales du contexte naturel au Laboratoire. De ce fait, le chercheur se trouve en face de résultats dispersés. Cette dispersion est d'autant plus grande qu'on s'intéresse à une propriété plus fine d'un matériau poreux tel que la craie.

En ce qui concerne les sédiments calcaires "in situ", l'ensemble de la roche (squelette, pores, ...) est soumis à un tenseur de contraintes σ que l'on décompose souvent en :

- Pression géostatique σ_1 (équivalent au poids des terres $\rho g z$)
- Pression de confinement $f = \sigma_2 = \sigma_3$ (supposée uniforme et évaluée dans l'hypothèse élastique à $\frac{\nu}{1-\nu} \sigma_1$), |37|.

En outre, le matériau poreux renferme un fluide interstitiel sous une pression p . La matrice rocheuse est donc soumise aux contraintes effectives $(\sigma_{ij})_{\text{eff}} = \sigma_{ij} - p \delta_{ij}$, ($i, j = 1, 2, 3$). Ce concept de pression effective est d'ailleurs discutable dans le cas de roches peu poreuses.

Pour simuler ces conditions naturelles, nous avons entrepris des essais de fluage triaxiaux classiques. Dans ces expériences, nous étudions le comportement de la roche, craie, et nous nous proposons d'en déduire une loi de fluage due à :

- un faible déviateur,
- l'effet de l'eau,
- un écoulement de fluide (eau distillée)

Notre attention s'est portée plus sur l'effet qualitatif de l'écoulement que sur le rôle du déviateur ; nous avons ausculté par la méthode de porosité à mercure la variation de structure de l'échantillon percolé. Malheureusement, la

longue durée de ces expériences ne nous a pas permis d'employer d'autres liquides tels que les alcools pour éliminer les phénomènes de dissolution, des solutions acides pour augmenter la dissolution ou basiques pour favoriser la recristallisation.

5.1) Procédure de l'essai

Le dispositif expérimental du fluage triaxial est celui décrit au chapitre 3. Dans la mise au point, nous avons été confrontés à de multiples difficultés, principalement causées par des défauts d'étanchéité qui jouent un rôle important dans des essais de longue durée. Ainsi de nombreux essais n'ont pu être exploités. Faute de temps, certaines expériences concernant l'influence d'un liquide neutre du point de vue chimique n'ont pu être réalisées. Nous nous sommes donc limités à des essais drainés afin d'essayer de mettre en évidence le rôle de l'écoulement de fluide (eau distillée) sur le comportement de la craie.

L'étude des déformations a été faite finement par jauges d'extensométrie. L'emplacement des jauges est le suivant : trois jauges verticales alignées, dont deux sont installées proches des bases de l'éprouvette, la troisième est placée au milieu de celle-ci, une quatrième jauge circonférentielle est située dans le même plan médian de l'éprouvette. Les conditions de préparation et protection sont définies au chapitre 3.

Après un étuvage à une température de l'ordre de 60°C, les échantillons subissent un dégazage de vingt quatre heures environ, au terme desquelles ils sont saturés en eau distillée sous vide pendant vingt quatre heures. Les éprouvettes sont ensuite logées dans les cellules triaxiales. Au cours de l'essai, apparaissent d'autres types de difficultés liées aux fluctuations thermiques, ce qui donne :

- Une variation des différentes pressions (axiale et confinement) ;
- Une variation de pression d'injection. Celle-ci d'ailleurs est maintenue faible (4 bars au maximum) afin de ne pas trop modifier l'état de contrainte effectif entre les faces d'injection et de sortie de fluide.

Ces perturbations affectent énormément les mesures par jauge (montage en un quart de pont non compensé). Leurs effets sont d'autant plus apparents que l'état de contrainte appliqué à l'échantillon est faible, ce qui a rendu inexploitable nos mesures à ce niveau. Les coefficients de dilatation linéaire entre 20°C et 100°C sont :

- calcaires durs : $89 \cdot 10^{-7} / \text{C}^{\circ}$
- calcaires tendres : $25 \cdot 10^{-7} / \text{C}^{\circ}$.

Ces chiffres suffisent à montrer qu'une température constante est nécessaire. Nous avons malheureusement travaillé dans une salle où la température variait dans l'année.

Pendant l'histoire de l'essai, le même échantillon subit une succession de paliers à pression non hydrostatique. Nous ferons l'hypothèse suivante :

- si un échantillon se trouve soumis directement (sans étapes intermédiaires de paliers de pression) au même état final de contrainte que le premier, leurs comportements seraient approximativement identiques, ce qui suppose que le matériau n'a pas d'effet de mémoire.

5.2) Présentation des résultats

Deux bons résultats de longue durée ont pu être accomplis. Le fluage a été mesuré toutes les minutes pendant les deux premières heures, puis tous les jours pendant la durée de l'expérience. Comme précédemment (chapitre IV) nous avons tracé en diagramme Log-Log les variations $\epsilon - \epsilon_0$ en fonction du temps ; ϵ_0 représente la déformation qui suit instantanément l'application rapide de la charge.

Sur presque chacune des figures 5.1 à 5.7, relatives à l'essai avec percolation, nous avons tracé un réseau de courbes qui correspond :

- à la déformation transversale mesurée au milieu de l'échantillon ;
- à la déformation longitudinale prise du côté sortie eau (trait plein)
- à la déformation longitudinale mesurée au milieu de l'échantillon (trait en pointillé).

Le décolage de la jauge placée du côté entrée eau, ne nous a pas permis, malheureusement, de suivre le comportement à ce niveau.

Les figures 5.8, 5.9 et 5.10 représentent, elles, la déformation longitudinale de l'échantillon saturé en eau.

5.2.1. DESCRIPTION DE L'ALLURE DES COURBES

Une simple comparaison des allures des différentes courbes met en évidence deux comportements différents, celui de la craie avec écoulement, et de la craie saturée sans écoulement.

A) CRAIE AVEC PERCOLATION D'EAU

Sur chaque courbe de fluage apparaissent trois zones :

- 1) Une première zone rapide apparaît immédiatement après l'application en charge. Dans cette zone, la vitesse de fluage décroît rapidement. L'amplitude de cette partie courbe augmente par augmentation de l'état de contrainte externe. Toutefois, sur certaines figures 5.3 et 5.4 par exemple, les amplitudes sont inversées ; ceci s'explique principalement par un décalage de l'origine du temps. Cette première zone représente donc le comportement du matériau dans les premières minutes de fluage triaxial ;
- 2) Après cette courte période de déformation initiale, on voit apparaître une nouvelle phase où la vitesse de fluage $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$ diminue fortement et devient quasiment nulle sur une période voisine de 120 minutes. Visiblement la déformation suivant l'axe de l'éprouvette est nulle. Or, au cours de cette même période, on note une nette accélération de la déformation circonférencielle. Une question se pose donc :

ce palier asymptotique représente-t-il le comportement réel de l'échantillon ?

Le manque d'essais ne permet pas de répondre à cette question. Si la reproductivité de ce phénomène pour chaque palier de pression est observé uniquement

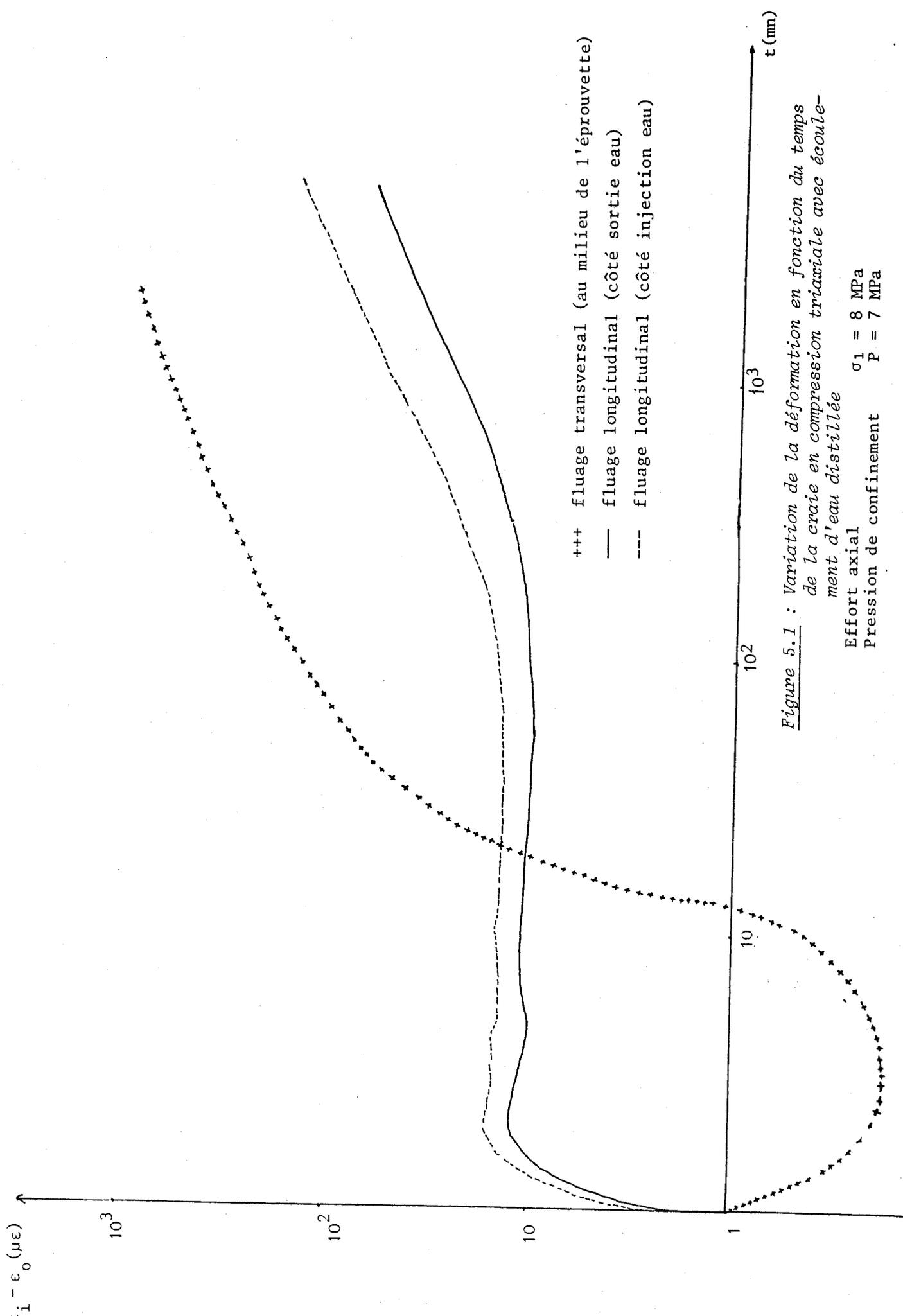


Figure 5.1 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie en compression triaxiale avec écoulement d'eau distillée

Effort axial $\sigma_1 = 8$ MPa
Pression de confinement P = 7 MPa

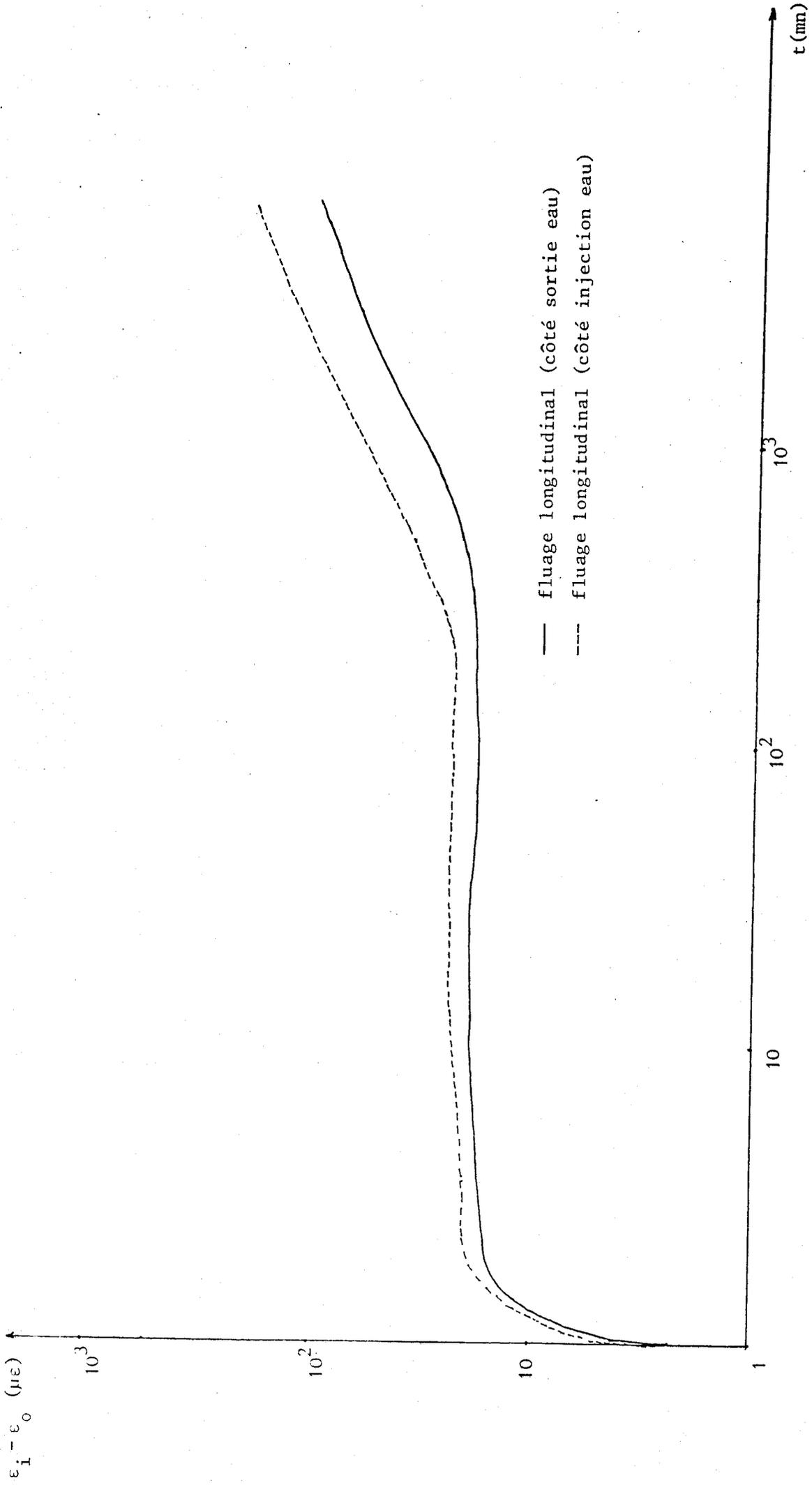
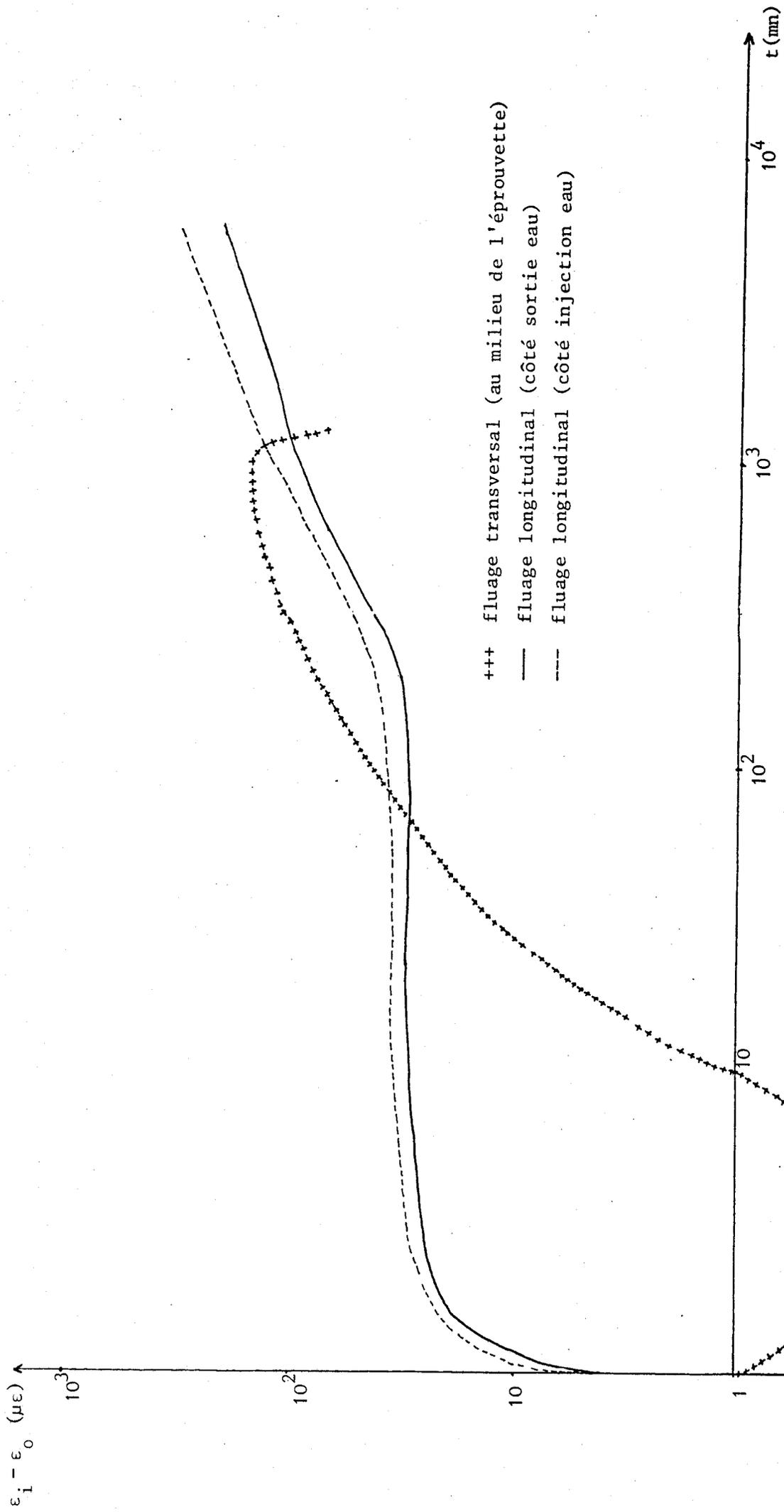


Figure 5.2 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie en compression triaxiale avec écoulement d'eau distillée

Effort axial $\sigma_1 = 9$ MPa
 Pression de confinement $P = 8$ MPa



- +++ fluage transversal (au milieu de l'éprouvette)
- fluage longitudinal (côté sortie eau)
- fluage longitudinal (côté injection eau)

Figure 5.3 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie en compression triaxiale avec écoulement d'eau

Effort axial $\sigma_1 = 10 \text{ MPa}$
 Pression de confinement $P = 9 \text{ MPa}$

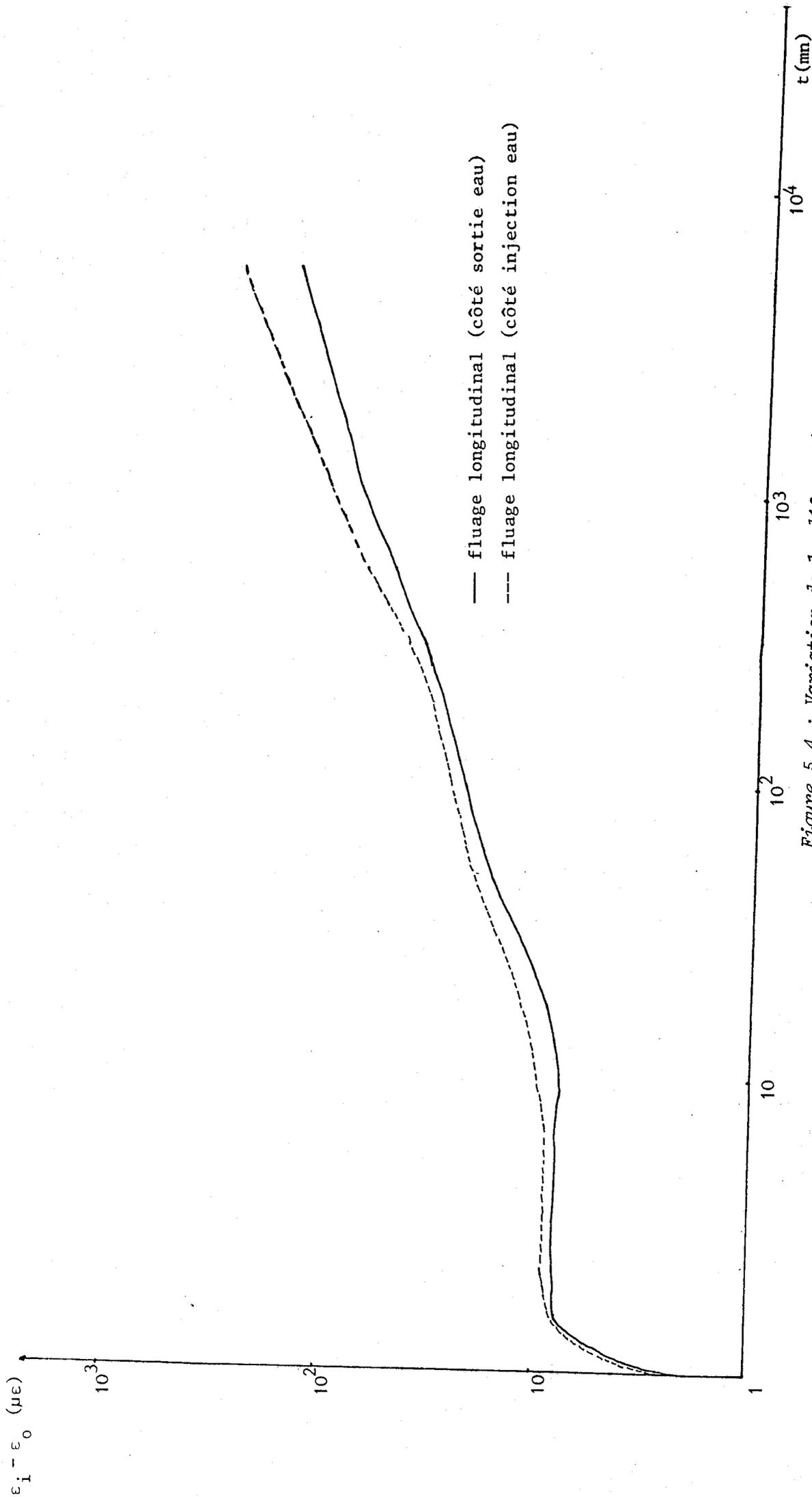


Figure 5.4 : Variation de la déformation en fonction du temps
 de la craie en compression triaxiale avec écoule-
 ment d'eau

Effort axial $\sigma_1 = 11$ MPa
 Pression de confinement $P = 10$ MPa



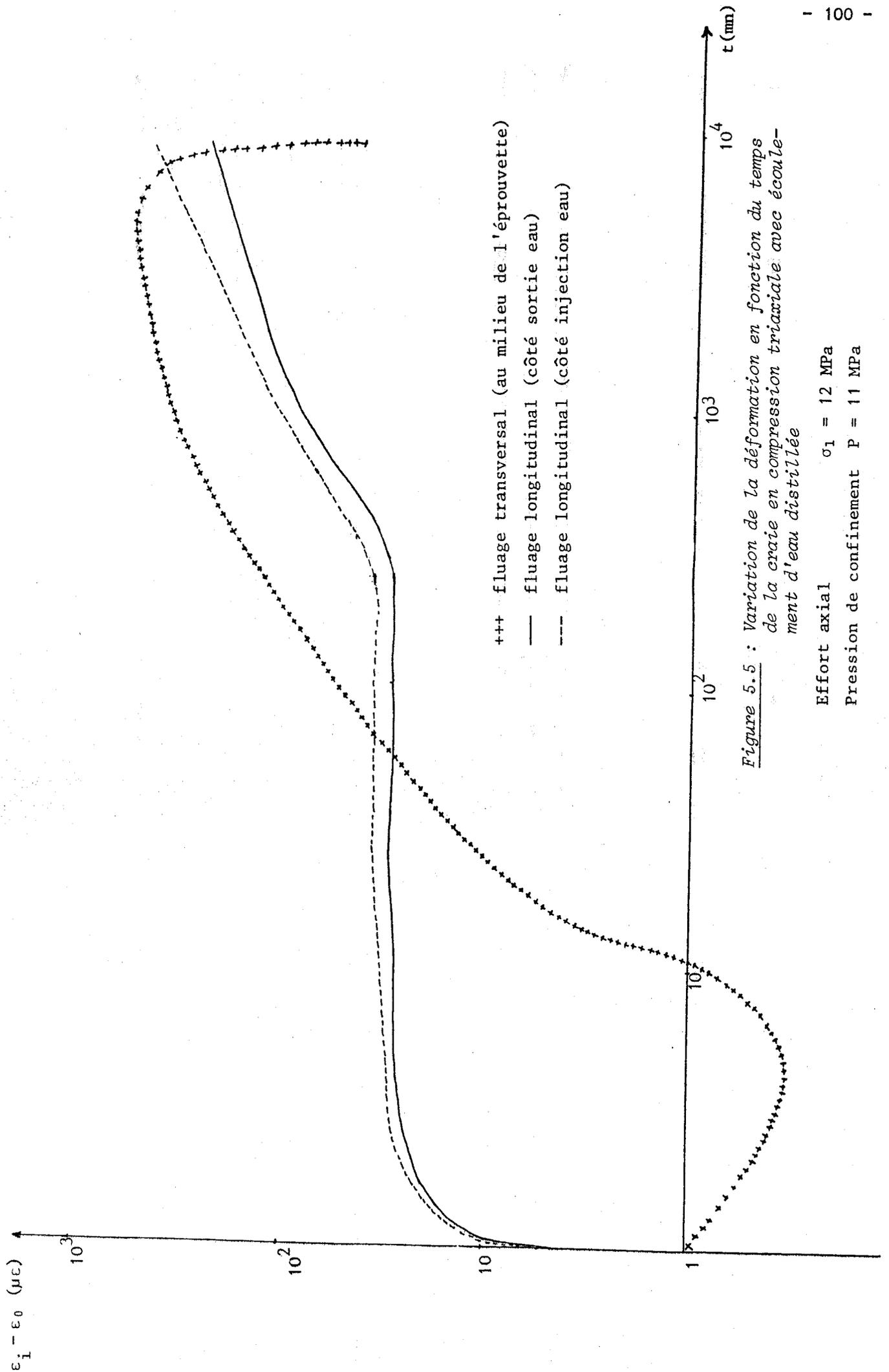


Figure 5.5 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie en compression triaxiale avec écoulement d'eau distillée

Effort axial $\sigma_1 = 12$ MPa
 Pression de confinement $P = 11$ MPa

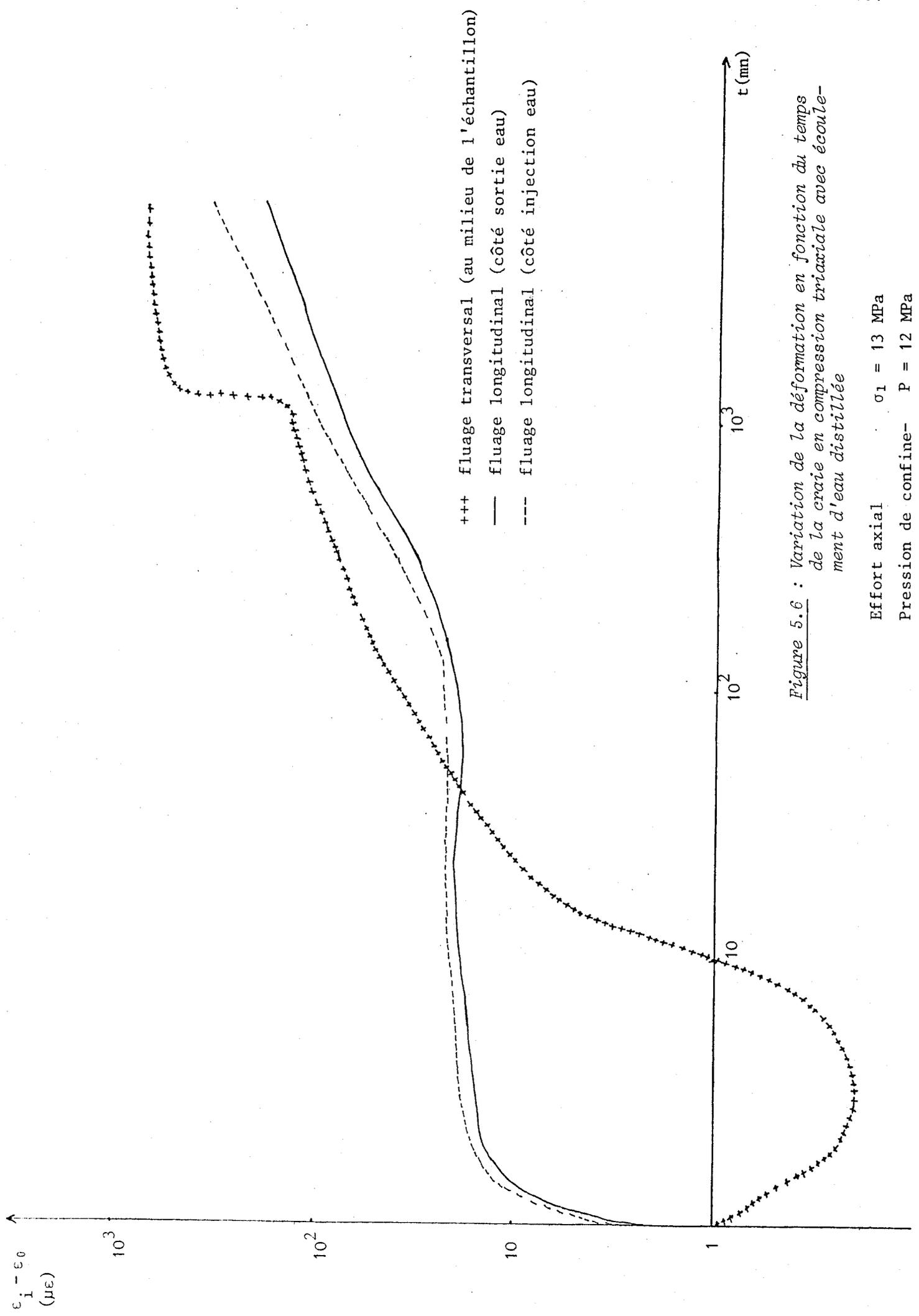


Figure 5.6 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie en compression triaxiale avec écoulement d'eau distillée

Effort axial $\sigma_1 = 13$ MPa
Pression de confinement $P = 12$ MPa

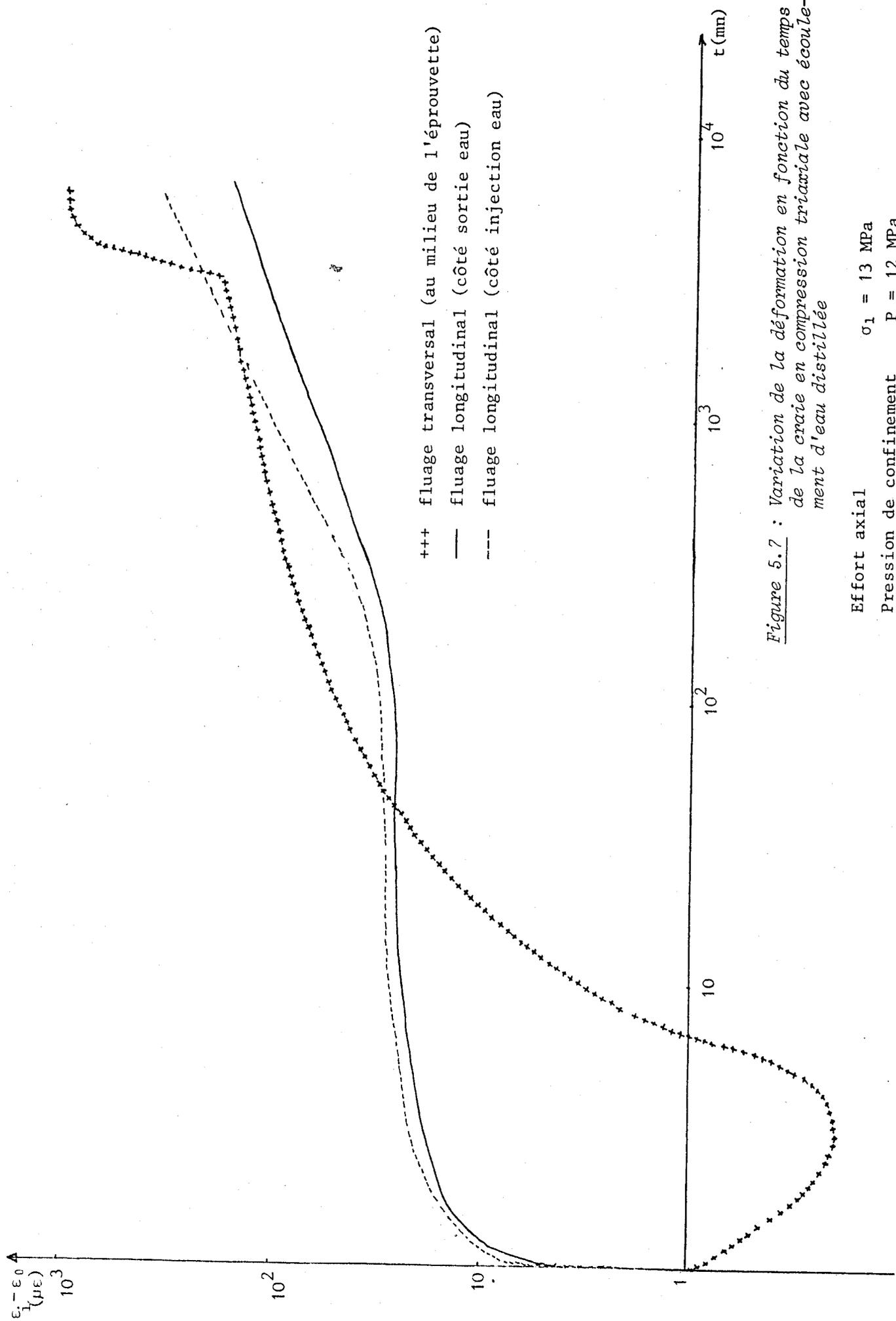


Figure 5.7 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie en compression triaxiale avec écoulement d'eau distillée

Effort axial $\sigma_1 = 13$ MPa
Pression de confinement $P = 12$ MPa

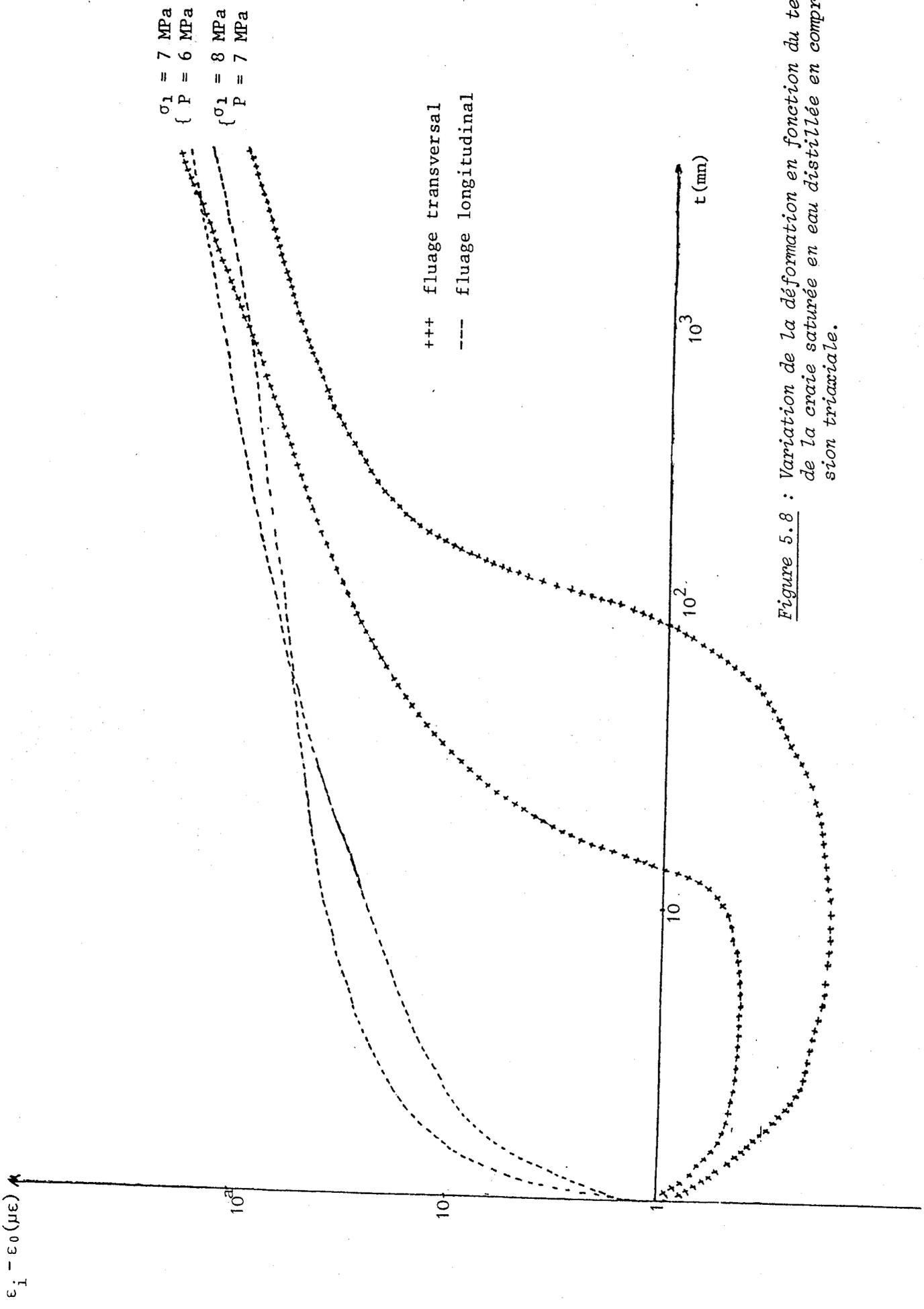


Figure 5.8 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie saturée en eau distillée en compression triaxiale.

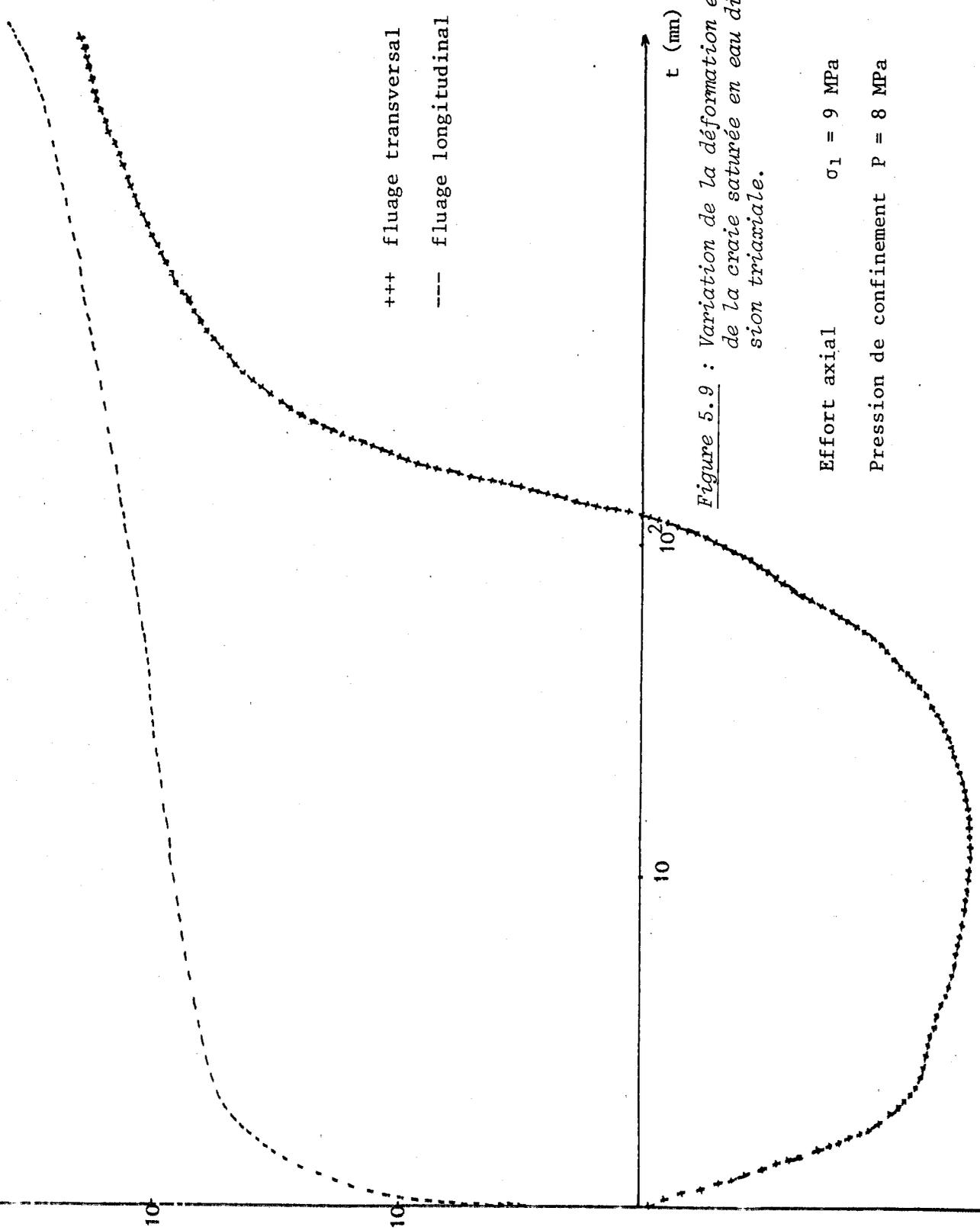


Figure 5.9 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie saturée en eau distillée, en compression triaxiale.

Effort axial $\sigma_1 = 9$ MPa
Pression de confinement $P = 8$ MPa

fluage longitudinal



Figure 5.10 : Variation de la déformation en fonction du temps de la craie saturée en eau distillée en compression axiale.

Effort axial $\sigma_1 = 10$ MPa
Pression de confinement $P = 9$ MPa

dans le cas de la roche avec percolation, il serait trop simpliste pourtant de le lier à l'écoulement dont l'effet devrait accélérer le fluage. Il reste donc une hypothèse qui peut expliquer ce comportement, celle du frottement du piston supérieur avec le corps de la cellule.

- 3) Une troisième phase au cours de laquelle on observe une réaccélération de la vitesse de fluage. Parallèlement, la déformation circonférencielle s'atténue progressivement. Des variations de déformations brutales dans le temps indiquent probablement l'amorce des plans de rupture dans l'éprouvette. La double allure (longitudinale et transversale) est d'autant activée que le palier de pression non hydrostatique est plus élevé. Dans le diagramme Log-Log, les courbes de fluage sont des droites et, ceci, quelque soit la pression appliquée P.

Ces trois stades que nous venons de décrire sont reproduits au centre de l'échantillon et à la base du côté sortie du fluide. Cependant, nous pouvons remarquer que dans la zone trois, les pentes ne sont pas identiques.

B) ECHANTILLON SATURÉ SANS ÉCOULEMENT

Comme dans le cas avec écoulement de fluide, on peut distinguer trois stades :

Stade 1 : Une partie courbe quasi identique à celle obtenue pour la craie percolée avec de l'eau, avec les mêmes remarques.

Stade 2 : Dans cette zone, la vitesse de fluage est faible mais ne semble pas tendre vers zéro. Il est significatif de remarquer ici l'absence du palier rencontré dans le cas avec écoulement.

Stade 3 : Cette troisième phase marque une légère réaccélération du fluage dont l'amplitude est fonction croissante de l'état de contrainte externe appliqué à l'éprouvette. La courbe de la figure 5.8 se prolonge en une droite à l'encontre des figures 5.9 et 5.10 où l'accélération de la vitesse de fluage donne une forme d'autant plus concave des courbes que la pression P augmente.

Enfin, le fluage transversal, aussi bien pour une craie percolée que saturée, commence par une phase de dilatance qui suit l'application en charge. Cette phase s'atténue très vite, puis elle est suivie d'une phase de contraction très accélérée. Les premiers instants de cette phase montrent clairement qu'au début, le fluage transversal est plus important que le fluage longitudinal. Ensuite, le fluage longitudinal commence à augmenter.

5.2.2. LOIS EMPIRIQUES DE FLUAGE

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé une loi de fluage qui décrit le comportement de la craie saturée en eau distillée et soumise à une contrainte isotrope. Rappelons que cette loi est de type :

$$\left(\frac{\Delta V}{V} \right)_c - \left(\frac{\Delta V}{V} \right)_o = A p^\alpha t^m$$

Naturellement, dans le cas de fluage triaxial, les conditions aux limites en contraintes imposées à l'échantillon ne sont plus les mêmes. Le déviateur doit donc influencer le comportement de la roche. Moyennant cette hypothèse, nous avons essayé de généraliser l'équation 4.1.

L'ensemble de la roche est soumise à un tenseur de contraintes qu'on a l'habitude de décomposer en :

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_s + \bar{S}$$

où $\bar{\sigma}_s$ est le tenseur sphérique

$$\sigma_s = \frac{1}{3} \text{trace} (\sigma_{ij}) \cdot \bar{I} \quad (\bar{I}, \text{ tenseur unité et trace } \sigma_{ij} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 3\sigma_m)$$

et \bar{S} , le tenseur déviatorique de composante

$$S_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \text{trace} \bar{\sigma} \cdot \delta_{ij} \quad (\delta_{ij}, \text{ symbole de Kronecker})$$

Dans le cas d'une compression triaxiale, on a :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_m & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_m & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_m \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_1 - \sigma_m & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 - \sigma_m & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 - \sigma_m \end{pmatrix}$$

Par analogie à l'équation 4.1, nous pouvons écrire une loi de fluage triaxial de type :

$$(5.1) \quad \epsilon_{ij} - \epsilon_{i0} = A \sigma_m^\alpha t^m + B (\sigma_i - \sigma_m)^\beta t^n \quad \text{avec } i = 1, 2, 3$$

où ϵ_{i0} représente la déformation instantanée qui suit immédiatement la mise en charge de l'éprouvette. Les paramètres A, B, α , β , m et n sont indépendants du temps.

Dans les conditions de nos essais, nous avons (les compressions étant considérées positives) : $\sigma_2 = \sigma_3 = +P$ et $\sigma_m = \frac{\sigma_1 + 2P}{3}$. L'équation 5.1 se transcrit alors en :

$$(5.2) \quad \epsilon_1 - \epsilon_{10} = A \left(\frac{\sigma_1 + 2P}{3} \right)^\alpha t^m + B \left(\sigma_1 - \frac{\sigma_1 + 2P}{3} \right)^\beta t^n$$

pour le fluage longitudinal.

DETERMINATION DES PENTES

La loi de fluage intrinsèque (éq. 5.1) relève de l'état combiné des contraintes σ_m et $(\sigma_i - \sigma_m)$. La séparation de l'effet de ces deux états de contraintes demande de très nombreux essais de longue durée où l'on doit faire varier le déviateur pour pouvoir déterminer statistiquement les différents paramètres de la loi proposée.

Cependant, en procédant de la même façon qu'au chapitre 4, nous avons calculé les différentes valeurs de la pente relative aux courbes de fluage longitudinal et transversal dont la forme des lois utilisées sont respectivement $\epsilon_1 - \epsilon_{10} = K t^\gamma$ et $K' t^\lambda$ où K, K', γ et λ sont des constantes. Les résultats figurant dans les tableaux 5.1 et 5.2 correspondent respectivement à un échantillon avec écoulement et un échantillon saturé en eau distillée.

Effort axial σ_1 (MPa)	Pression latérale P (MPa)	γ_i (jauge verticale centrale)	γ_s (jauge verticale du côté sortie eau)	γ_t (jauge circon- férentielle)
8	7	0,42	0,33	0,30
9	8	0,44	0,41	-
10	9	0,47	0,38	0,22
11	10	0,56	0,43	-
12	11	0,64	0,58	0,24
13	12	0,59	0,42	0,31
14	13	0,70	0,47	0,39

Tableau 5.1 : Détermination expérimentale des pentes des courbes de fluage d'un échantillon avec écoulement d'eau distillée.

En présence d'écoulement d'eau, la vitesse du fluage varie d'un point à un autre. En effet, les valeurs du tableau 5.1 montrent clairement, qu'à chaque palier de pression, la pente relative à la courbe de fluage longitudinal correspondant à une jauge placée au milieu de l'éprouvette est supérieure à celle donnée par une jauge placée du côté sortie eau. Ceci montre l'influence non négligeable de l'écoulement sur le comportement de la craie. Par conséquent, et pour que la loi 5.2 soit "rhéologiquement" représentative, on doit faire intervenir la vitesse de l'écoulement du fluide d'eau. Ce problème est très complexe dans la mesure où

l'on est en présence, comme nous le montrerons plus tard, d'un phénomène de dissolution-cristallisation sous contraintes.

En effet, une simple comparaison des résultats des tableaux 5.1 et 5.2 montre que le fluage relatif à un échantillon saturé est moins important que pour un échantillon avec injection. Ceci ne peut être expliqué que par un processus de dissolution qui, en présence d'écoulement, s'accompagne d'un transfert de matière associé à une recristallisation de celle-ci.

Effort axial σ_1 (MPa)	Pression latérale P (MPa)	λ_1 (jauge longitu- dinale)	λ_t (jauge trans- versale)
7	6	0,31	0,25
8	7	0,33	0,31
9	8	0,40	0,32
10	9	0,42	-

Tableau 5.2 : Détermination expérimentale des pentes des courbes de fluage d'un échantillon saturé en eau distillée.

Notons toutefois que les valeurs des pentes des courbes de fluage transversal sont peu différentes de celles données dans le tableau 4.1.

Dans la direction transversale, la contrainte déviatorique est égale à $\frac{\sigma_1 - P}{3}$, c'est à dire très faible devant la contrainte déviatorique dans la direction longitudinale $\frac{\sigma_1 + 2p}{3}$. On peut donc considérer que l'on doit retrouver dans la direction transversale les lois trouvées au chapitre 4.

5.3) Effet de l'écoulement sur la porosité et la perméabilité

La diminution de la perméabilité, au cours du temps, peut être attribuée soit à une baisse dans la porosité globale de l'éprouvette, soit à une diminution de la taille des capillaires. Cet effet peut être imputable soit au mécanisme de dissolution puis recristallisation, soit au processus de compaction mécanique ou encore à l'effet conjugué de ces deux phénomènes.

5.3.1. POROSITÉ

Comme nous l'avons fait jusqu'ici, nous avons testé les deux échantillons pris aux deux bases de l'échantillon à l'état initial non déformé, sur une hauteur de 5 mm environ. Les résultats figurent dans le tableau 5.3

		porosité 1e cycle	porosité 2e cycle	Volume piégé
échantillon initial non déformé	côté entrée eau	38,44	22,94	40,40
	côté sortie eau	40,57	25,64	36,80
échantillon flué	côté entrée eau	36,34	17,92	50,60
	zone centrale	35,35	22,80	35,50
	côté sortie eau	33,96	19,10	43,70

Tableau 5.3 : Variation de la porosité d'une roche avant et après essai avec écoulement d'eau.

Nous remarquons toujours la dispersion dans les valeurs de porosité, par contre la comparaison de la porosité par classe ramenée à la porosité globale montre qu'il y a un bon recouvrement des spectres relatifs au premier cycle d'injection de mercure (Fig. 5.11). Le recouvrement des seconds cycles est moins bon (Fig. 5.12), ces résultats avaient déjà été obtenus au chapitre précédent.

VARIATION DE POROSITE

L'analyse porosimétrique de l'échantillon flué avec percolation en eau distillée conduit aux résultats reportés dans le tableau 5.3. Deux remarques importantes peuvent être tirées :

- 1) La porosité globale diminue. Elle passe de 38,44 % à 36,34% du côté entrée d'eau et de 40,57 % à 33,96 % du côté sortie d'eau.
- 2) Les variations de porosité sont plus importantes du côté sortie que du côté injection, et ceci de façon très nette. Notons que ce phénomène est en apparence contradiction avec le fait que le fluage est plus important du côté injection que du côté sortie d'eau.

Ce phénomène ne peut s'expliquer que par un transfert de matière dans le sens de l'écoulement qui diminue la porosité de façon sensible du côté de la sortie d'eau. Nous reviendrons plus loin sur cette remarque fondamentale.

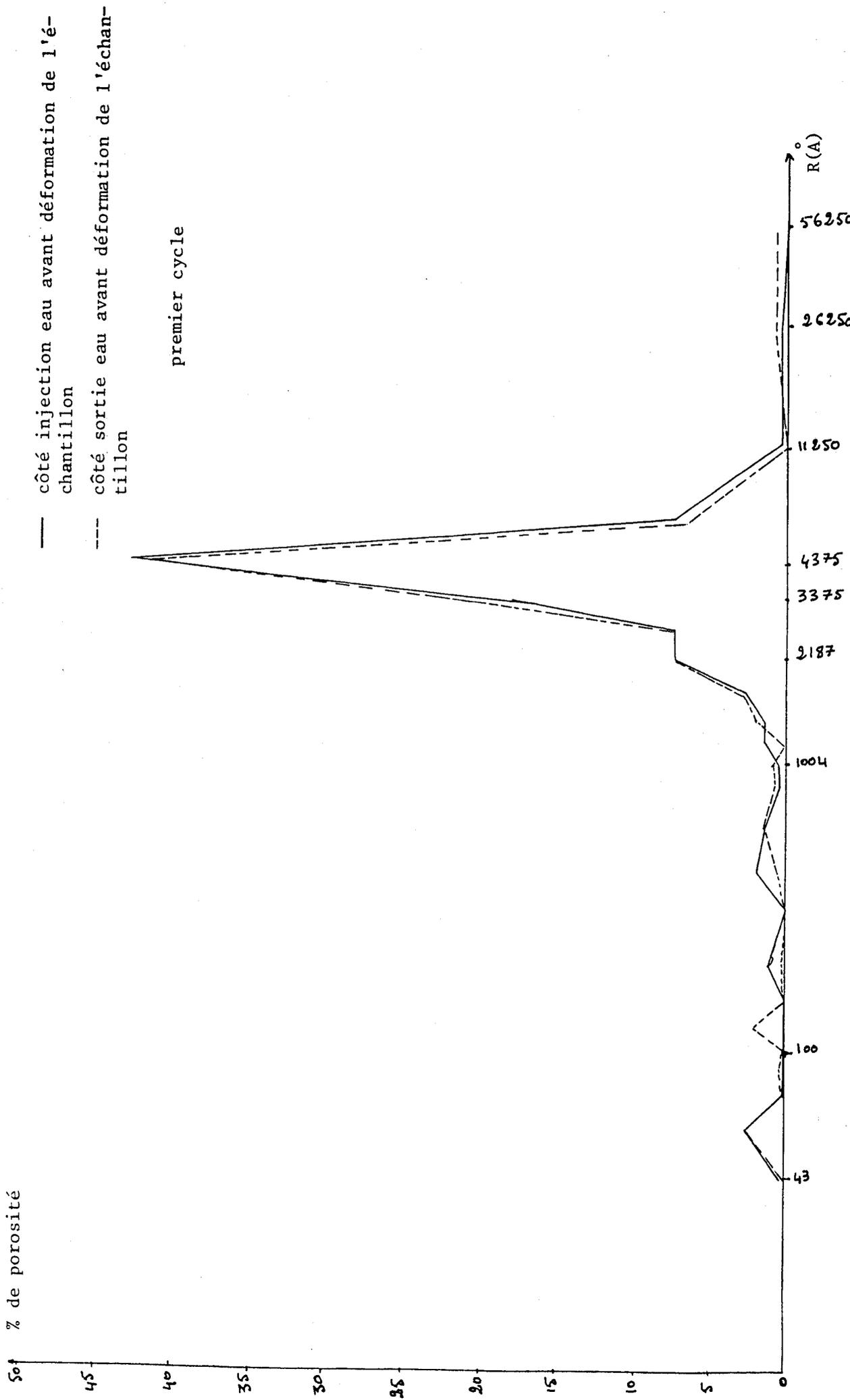


Figure 5.11 : Spectre de la distribution du pourcentage de porosité de la craie (échantillon n° 2) en fonction du rayon moyen R d'entrée de pore.

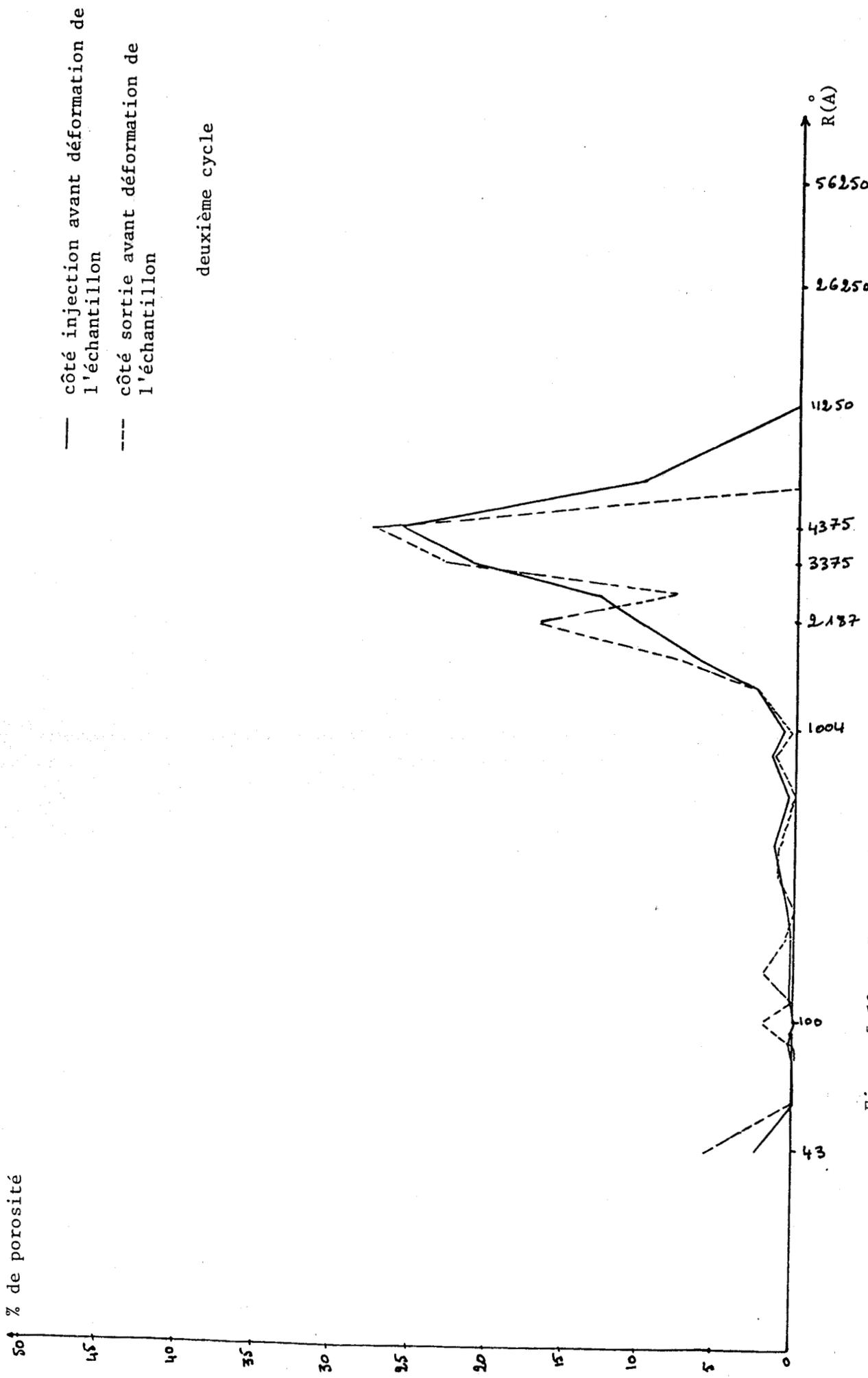


Figure 5.12 : Spectre de la distribution du pourcentage de porosité de la craie (échantillon n° 2) en fonction du rayon moyen R d'entrée de pore.

HISTOGRAMMES DE TAILLE DES VIDES

Les figures 5.13, 5.14 et 5.15 représentent les variations relatives des tailles de vides entre l'état initial et l'état déformé respectivement du côté injection, au centre de l'éprouvette et du côté sortie d'eau. Les conclusions que nous avons tirées au chapitre 4, à savoir un décalage relatif du spectre vers les petits pores, sont cette fois ci nettement moins significatives.

Prenons par exemple le côté sortie eau (Fig. 5.15), les spectres sont parfaitement superposables alors que la porosité passe de 40,50 % à 33,90 % . Ceci met clairement en évidence que tous les vides se ferment de façon identique. Le spectre de la porosité en pour cent, de la base de l'échantillon immédiatement adjacent à la pénétration d'eau distillée, (Fig. 5.16) garde, lui, la même allure que le spectre témoin à l'état non déformé, mais avec un léger décalage vers des petits pores d'intervalles très réduits. Enfin dans la partie centrale de l'éprouvette, le spectre est relativement identique à ceux obtenus du côté entrée et sortie eau de l'échantillon dans son état référentiel. Là aussi les variations relatives des rayons des pores sont pratiquement identiques. L'analyse de la modification de structure de l'échantillon saturé après déformation n'a pu être faite en raison d'une erreur de manipulation.

5.3.2. PERMÉABILITÉ

L'écoulement des fluides en milieu poreux est régi, dans le cas du régime laminaire, par la loi de DARCY. Celle-ci s'écrit par exemple :

$$\vec{u} = - \bar{K} \cdot \text{grad} \vec{P}$$

avec \bar{K} tenseur de perméabilité et P pression motrice. Dans le cas de distribution de vides isotropes et d'écoulement selon une direction x , la loi précédente se simplifie en :

$$\vec{u} = - K \cdot \text{grad} \vec{P}$$

ou encore :

$$u_x = - K \frac{dP}{dx}$$

K est exprimé en m/s.

Cette loi n'est valable que dans la mesure où il n'y a pas d'interaction entre le fluide et la roche, qu'il n'y a qu'un fluide en présence et que le milieu n'est pas microfissuré.

Dans le cas de la craie, il y a modification de structure comme nous venons de le montrer par les essais de porosité (chapitre 4) ; par conséquent la perméabilité K doit varier dans le temps.

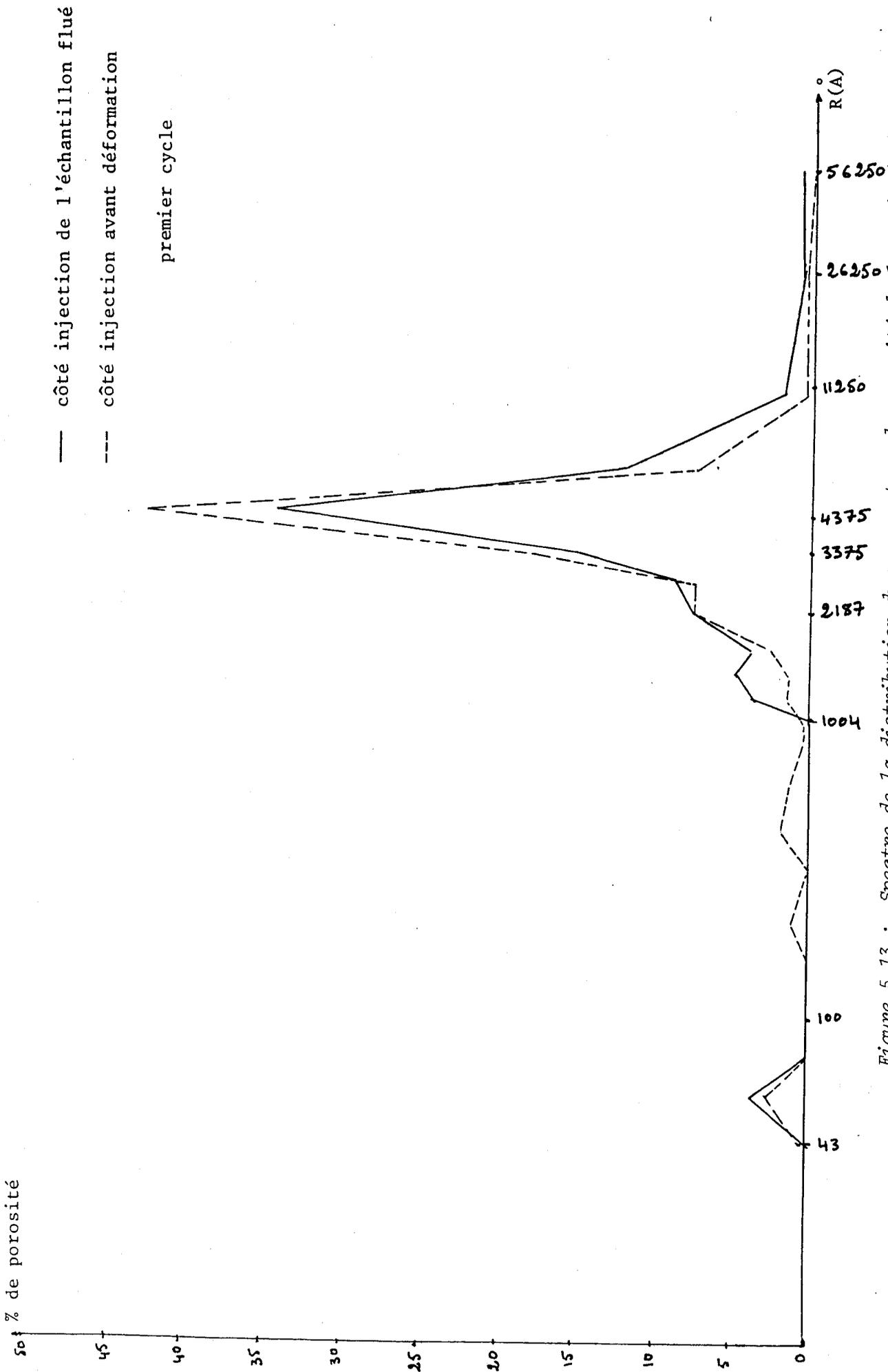


Figure 5.13 : Spectre de la distribution du pourcentage de porosité de la craie (échantillon n° 2) avec écoulement d'eau distillée en fonction du rayon moyen R d'entrée de pore.

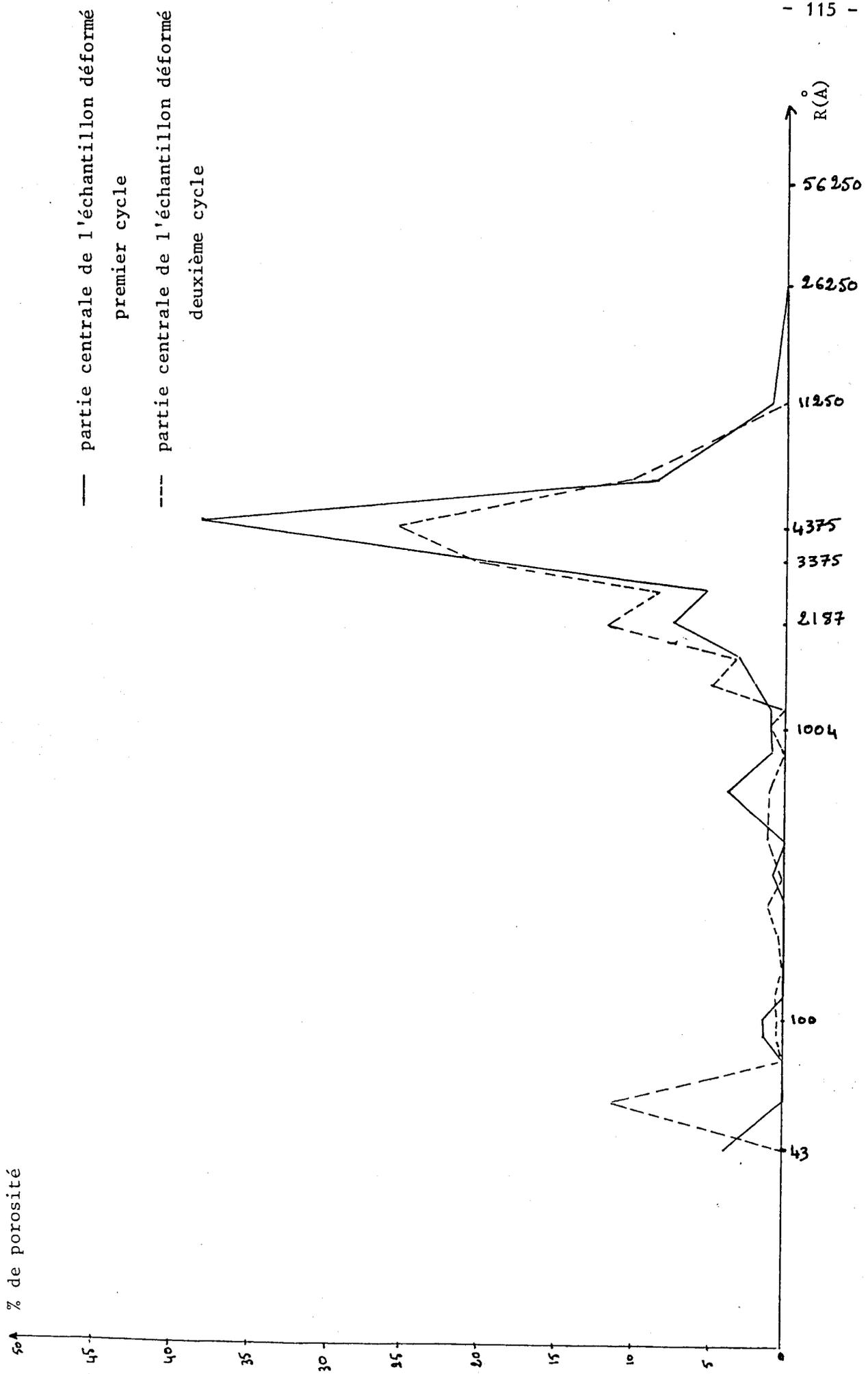


Figure 5.14 : Spectre de la distribution du pourcentage de porosité de la craie (échantillon n°2) en fonction du rayon moyen R d'entrée de pore.

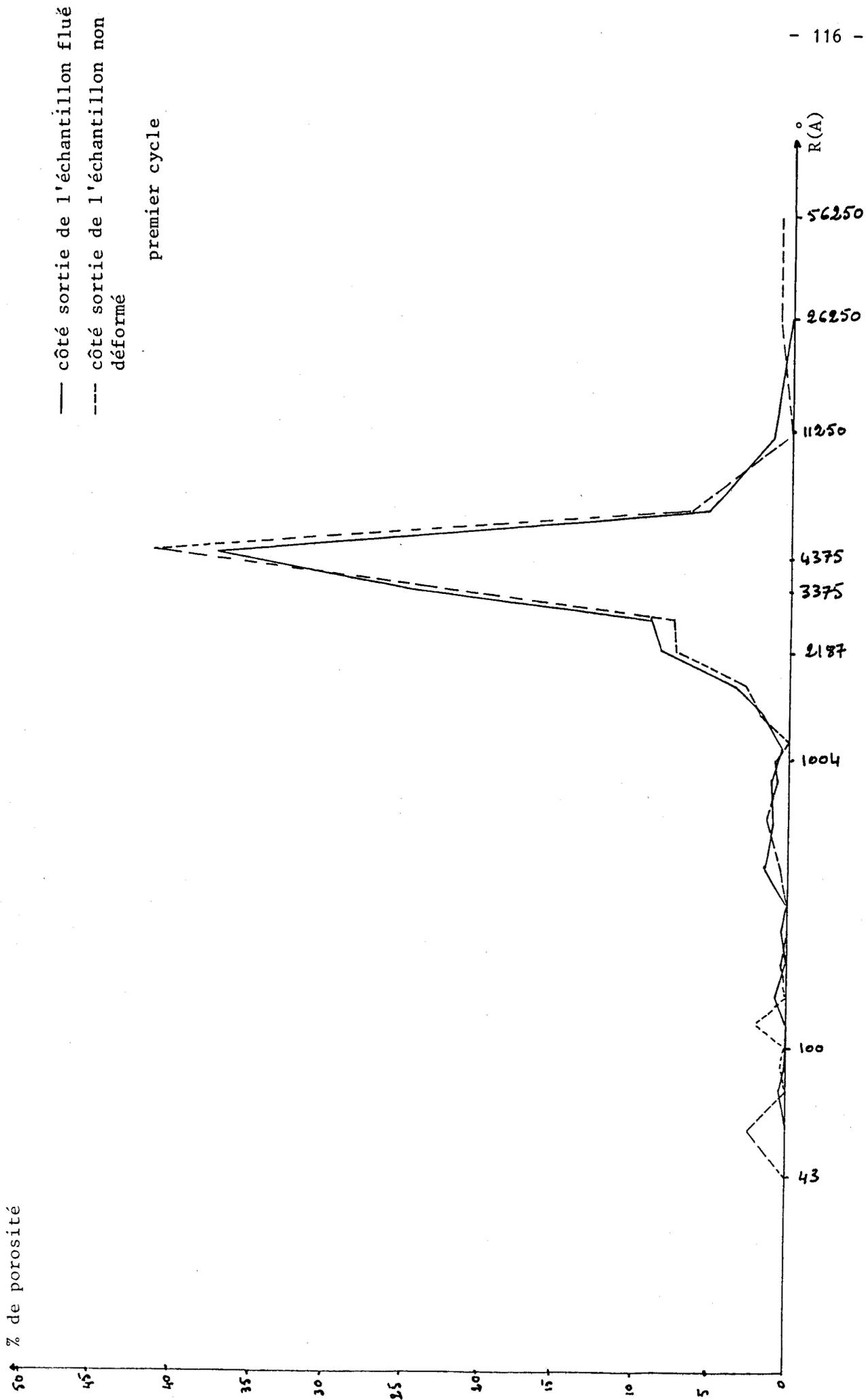


Figure 5.15 : spectre de la distribution du pourcentage de porosité de la craie (échantillon n°2) en fonction du rayon moyen R d'entrée de pore.

MESURE DE LA PERMEABILITE

Par la différence de pression entre les deux bases de l'éprouvette, l'eau s'écoule à travers le milieu poreux de la carotte sous charge. En mesurant le temps d'écoulement entre deux graduations sur le tube capillaire, on obtient la perméabilité à l'eau de l'éprouvette

$$K = \frac{\Delta l}{\Delta P} \cdot \frac{s \cdot \Delta h}{S \cdot \Delta t}$$

avec :

- Δl : longueur de l'éprouvette
- Δh : variation de la hauteur d'eau dans le capillaire
- $\Delta P = P_i$: pression d'injection
- S : section de l'éprouvette
- s : section du capillaire
- Δt : temps écoulé entre deux graduations

RESULTATS

Les mesures de perméabilité ont été faites sur deux éprouvettes. Une chute importante de la pression de confinement, due à une fuite d'huile, nous a contraint après une courte durée de fluage d'arrêter l'un des essais. Les résultats de perméabilité sont donnés dans le tableau 5.4.

Pression d'injection P_i (MPa)	0,26	0,23	0,20	0,21	0,32	0,40
(σ_1, P_c)	(6,5)	7,60	8,70	9,80	11,10	12,11
(K, t)	0,36 à t = 0	0,35 à t = 0	0,42 à t = 0	0,45 à t = 0	0,17 à t = 0	0,098 à t = 0
(10^{-8} m/s)	0,27 après 24h	0,36 après 24h 0,46 après 48h	0,39 après 3h	0,15 après 48h	0,16 après 18h 0,06 après 46h	0,099 après 26h 0,093 après 48h

TABEAU 5.4.a : Variation de la perméabilité au cours de l'essai.

P_i (MPa)	0,30	0,30	0,30
(σ_1, P_c) (MPa)	(5,4)	(6,5)	(7,6)
K , t	0,37 à t = 0	0,30 à t = 0	0,25 à t = 0
10^{-8} m/s	0,32 après 24h	0,29 après 24h 0,26 après 48h	0,11 après 30h

TABLEAU 5.4.b : Variation de la perméabilité en fonction du temps

ECHANTILLON 9A

Bien qu'il nous ait été difficile de garder une pression d'injection constante (en raison de la fluctuation de la température d'essai), les variations de la perméabilité au cours du temps et pour un état de contrainte donné sont relativement significatives. On enregistre si l'on excepte le cas particulier du palier (7 MPa - 6 MPa), un décroissement de la perméabilité au cours du temps.

5.3.3. RELATION PERMÉABILITÉ - POROSITÉ

Le fait que la perméabilité diminue au cours du temps, laisse supposer une modification de la structure macroscopique du milieu poreux. La morphologie, donc la porosité, doit jouer un rôle important sur la perméabilité de la roche. En faisant l'approximation que le milieu poreux est équivalent à un faisceau de capillaires, la loi de Poiseuille donnant le débit q d'un fluide à travers un tube cylindrique de rayon R et de longueur l s'écrit :

$$q = \frac{\pi R^4}{8} \frac{\Delta P}{\mu l}$$

avec μ , la viscosité du fluide.

Pour une éprouvette contenant n capillaires parallèles par unité de surface, le débit sera :

$$Q = nq = \frac{S\eta}{\pi R^2} q$$

où η et S désignent respectivement la porosité et la section de l'éprouvette. Par comparaison à la loi Darcy, la perméabilité de l'éprouvette est donnée par :

$$K = \eta \frac{R^2}{8}$$

Il est évident que le fluide ne se déplace pas en ligne droite mais suivant un chemin moyen l_m , plus long que la longueur l de l'éprouvette. WYLLIE | 7 | avait montré que la perméabilité d'un tel modèle peut s'exprimer sous la forme :

$$K = \frac{\eta R^2}{8} \cdot \frac{1}{\tau}$$

où $\tau = \left(\frac{l_m}{l}\right)^2$ est la tortuosité du milieu poreux.

A partir de ces relations, BOUSQUIE | 7 | a montré que l'on pouvait théoriquement déterminer la perméabilité à partir des histogrammes de taille des vides. Nous avons également programmé la méthode, ce qui nous permet de comparer l'évolution de la perméabilité mesurée avec l'évolution de la porosité.

RESULTATS COMPARATIFS

		K (expérimental) m/s	K (théorique) 2e cycle
Echantillon à l'état naturel	côté entrée eau		11,0 10 ⁻⁹
	côté sortie eau	4,9 10 ⁻⁹	9,8 10 ⁻⁹
Echantillon flué	côté entrée eau		8,35 10 ⁻⁹
	côté sortie eau	1,5 10 ⁻⁹	7,55 10 ⁻⁹

Tableau 5.5 :

Variation de la perméabilité expérimentale et théorique de l'échantillon avant et après déformation.

En pratique, on se trouve devant deux possibilités pour effectuer la détermination de la perméabilité K :

- La première consiste à prendre en compte la première courbe d'injection de mercure, ce qui est équivalent à donner à la porosité piégée le même rôle, lors de l'écoulement, qu'aux accès de cette porosité. Ceci revient à remplacer schématiquement les capillaires de rayon r avec des élargissements importants par des capillaires de même rayon r mais sans élargissement, ayant le même volume total.
- La seconde méthode consiste à prendre en considération la deuxième courbe d'injection de mercure, cela signifie que la porosité piégée ne contribue pas à l'écoulement et donc à remplacer l'ensemble des pores par leurs seuls accès. Si la taille des élargissements est nettement plus importante que celle de leurs accès, cette deuxième méthode semble plus raisonnable que la première, puisque ce sont les accès aux pores qui vont régler le débit d'après la loi de Poiseuille. C'est pourquoi nous tenons compte dans le tableau 5.5 que de la perméabilité calculée théoriquement à partir du deuxième cycle d'injection de mercure.

La valeur expérimentale de la perméabilité de l'échantillon dans son état initial passe de 4,9 10⁻⁹ m/s à 1,5 10⁻⁹ m/s à la fin de l'essai de fluage. La variation de la perméabilité, calculée théoriquement, est beaucoup moins importante. Cette différence est due en partie aux méthodes de mesure. La pénétration de mercure dans l'échantillon se fait d'une manière globale alors que l'écoulement se fait suivant des directions plus ou moins privilégiées. Nous remarquons toutefois que la perméabilité de la craie ainsi testée varie dans un rapport allant de 2 à 5 quand on passe des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques, ce qui montre que le dépouillement à partir des spectres de porosité donne d'excellentes indications sur les valeurs de la perméabilité.

5.3.4. DISCUSSION

Conformément au raisonnement adopté au cas de fluage hydrostatique, nous supposons par analogie à l'état de contraintes non hydrostatique externe appliqué à l'éprouvette que les grains, qui constituent la roche, sont soumis au même état de contrainte externe, c'est-à-dire une charge P qui représente l'effort axial et une charge Q représentant la pression de confinement.

Nous avons, comme précédemment, calculé la distribution de l'énergie élastique w_e sur l'arc AB de la figure 4.27 pour des charges variant dans un rapport de $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$ et pour un angle α égal à $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{10}$ (Fig. 5.16). Nous remarquons que cette énergie est toujours maximum aux extrémités de ces segments, mais d'autant plus importante du côté de la charge la plus élevée, ce qui était attendu.

Dans les essais de fluage triaxial, nous avons associé au déviateur le rôle que peut jouer un fluide chimiquement actif (eau) sur le comportement de la craie. Deux cas ont été envisagés:

1) ESSAI DE FLUAGE AVEC ECOULEMENT

En se reportant aux figures 5.1 à 5.7, nous observons que le fluage est nettement plus important du côté pénétration que du côté sortie eau. La réduction de l'espace poreux doit donc évoluer dans le même sens que la déformation. Paradoxalement, l'étude de la modification de structure de l'échantillon testé révèle que les variations de la porosité globale sont plus importantes du côté sortie eau que du côté injection tableau 5.3. Ces résultats expérimentaux ne peuvent être justifiés que par un transfert de matière par convection.

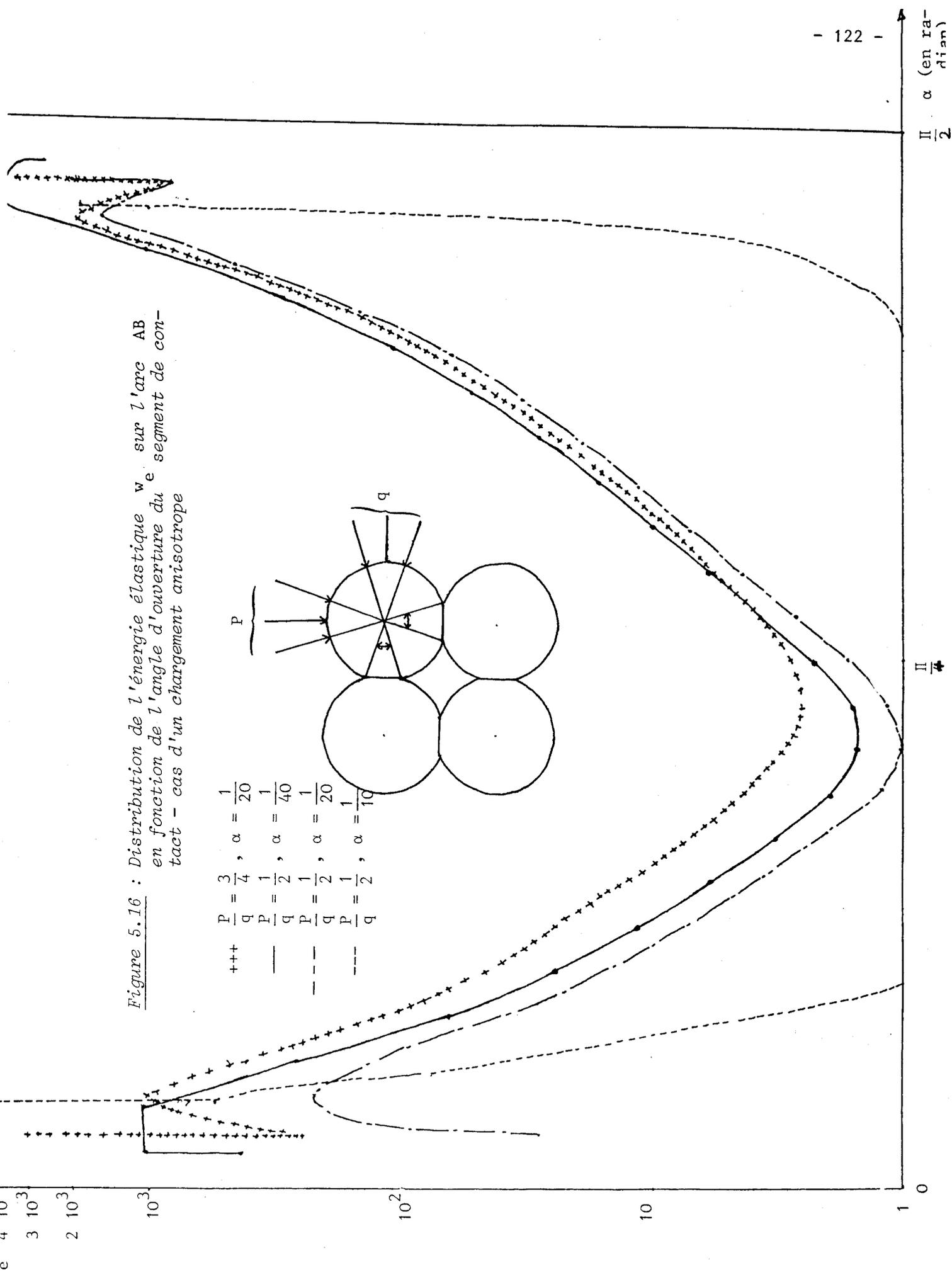
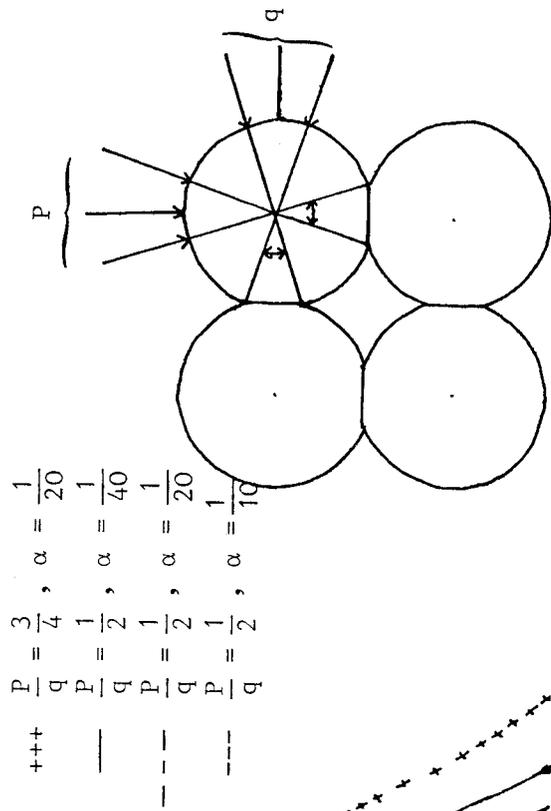
Avant les essais de fluage, les échantillons avaient été saturés en eau distillée. Nous faisons l'hypothèse que les concentrations des eaux immobiles des pores sont celles de la saturation et égales à une constante C_0 qu'on supposera uniforme partout dans le milieu poreux.

Au démarrage de l'essai, l'eau distillée de concentration nulle pénètre dans l'échantillon et se déplace sous l'effet du gradient de pression établi entre les deux bases de l'éprouvette. A sa pénétration, le liquide fait balayer les eaux de pores provoquant ainsi une diminution de la concentration C des substances dissoutes donc une augmentation du gradient de concentration. L'eau commence, alors, par dissoudre de la matière (carbonate) se trouvant à l'interface grain-eau. C'est cette vitesse de dissolution qui va contrôler le comportement de la roche.

Nos expériences montrent que le fluage longitudinal est plus important du côté injection que du côté sortie eau. Ce résultat peut être lié à la vitesse de dissolution à ces niveaux.

A l'entrée de l'éprouvette, la concentration des espèces dissoutes décroît et la vitesse de dissolution croît. Cette vitesse est activée d'une part par le renouvellement d'eau en raison de la diminution de la concentration C (éq. 2.11 et 2.12), et d'autre part, par l'état de contrainte auquel sont soumis les joints de grains. Pour un débit fixé, la vitesse de dissolution est maximum du

Figure 5.16 : Distribution de l'énergie élastique w_e sur l'arc AB en fonction de l'angle d'ouverture du segment de contact - cas d'un chargement anisotrope



$\frac{\alpha}{2}$ (en radian)

$\frac{\alpha}{4}$

côté injection, elle diminue ensuite progressivement dans le sens de l'écoulement. Ce processus conduit naturellement à ce que les déformations locales s'atténuent de proche en proche suivant le sens de l'écoulement.

Les variations de la porosité globale sont plus élevées du côté sortie eau que du côté injection. Ce résultat inverse par rapport à celui du fluage se comprend aisément si on considère que la matière dissoute du côté injection, où la vitesse de dissolution est maximale est véhiculée par convection. Comme l'échantillon se trouve initialement saturé, ce processus de dissolution ne peut se prolonger sur toute la longueur de l'éprouvette. L'afflux de matière fait que les eaux de pores sont très vite saturées après une courte pénétration d'eau (Fig. 2.14). Par conséquent et dans des essais de longue durée, une recristallisation pourra avoir lieu d'où les variations de porosité que nous avons observées au cours de ces essais de fluage.

Cette réduction de la porosité globale de l'échantillon due au phénomène de cimentation des pores explique en partie la baisse de la perméabilité du milieu poreux durant la période d'essai. Cette réduction peut être aussi attribuée à d'autres facteurs :

- L'élimination ou la création d'un chemin privilégié d'écoulement suffit à modifier nettement la perméabilité ;
- Le phénomène de compaction mécanique peut conduire au même résultat.

2) ESSAI SATURE

Pour des raisons de manipulation, nous n'avons pas pu étudier la modification de la structure de l'échantillon après essai. Néanmoins, la comparaison des courbes de fluage pour des essais saturés avec celles du fluage avec injection d'eau montre que dans le premier cas le fluage s'accélère $\log(\epsilon - \epsilon_0)$ n'est plus linéaire à $\log t$ alors que dans le deuxième cas, les courbes sont presque des droites. L'écoulement a tendance à stabiliser le fluage surtout du côté injection. Ceci peut être attribué à l'importance du processus de dissolution-recristallisation sous contrainte avec écoulement.

A ce stade, il est difficile de distinguer l'effet de l'écoulement et de celui de l'état de contrainte sur la dissolution. Notons que les étapes de dissolution sont semblables à celles envisagées au chapitre 4. Cette dissolution est toutefois plus activée du côté où l'énergie de déformation est plus élevée, c'est-à-dire du côté de la charge la plus élevée (Fig, 5.12). La vitesse globale de dissolution est activée par l'effet double de l'écoulement et de la distribution du potentiel chimique le long de la surface libre des pores.

Conclusion

L'étude rhéologique des matériaux fragiles que sont les calcaires à différentes échelles s'inscrit dans un cadre très vaste et complexe. Cette étude peut être envisagée grâce à une meilleure connaissance de l'influence des paramètres physicochimiques du milieu environnant. Comme il est très difficile techniquement de reproduire au laboratoire les conditions originales du milieu naturel, on se limite souvent à des facteurs dont le rôle semble gouverner le comportement des matériaux.

L'étude bibliographique concernant les lois de comportement des matériaux poreux en particulier des craies, montre que l'altération de ces roches est due essentiellement au processus de dissolution-recristallisation sous contrainte.

Les cinétiques de la dissolution de la calcite en solution aqueuse révèle que la vitesse globale de la dissolution ne dépend ni de la vitesse de dissociation à l'interface solide-liquide, ni de la vitesse de diffusion des espèces dissoutes à travers la solution. Par contre, la vitesse de la dissolution dépend de la vitesse de transfert par convection de ces matériaux au loin du solide. La dissolution est contrôlée par la vitesse de l'écoulement et non par la réactivité des grains.

Ces mécanismes de dissolution que nous venons de citer peuvent être affectés par d'autres facteurs caractérisant le milieu environnant. Parmi eux, nous citerons ceux qui ont retenu l'attention de nombreux chercheurs : le pH, les impuretés chimiques, la pression partielle de dioxyde de carbone et l'état de contrainte auquel est soumis le solide. Du point de vue des applications au Génie Civil (perturbation des champs de contraintes par création d'un ouvrage)

C'est ce dernier paramètre qui semble le plus intéressant dans le cas des craies. Une portion du solide chargée est plus soluble qu'une portion non chargée du même solide. Il existe donc une corrélation étroite entre la solubilité de la roche et l'état de contrainte qui lui est imposé. Cette corrélation est la traduction de la possibilité d'échange de la matière par interaction entre la phase solide et la phase liquide.

Bien qu'il ne soit pas nouveau, ce concept de dissolution - recristallisation sous contrainte a fait l'objet de plusieurs théories. GIBBS [19] fut le premier à introduire la notion du potentiel chimique. A présent, il y a deux théories qui demeurent diamétralement opposées :

celle de GORANSON-VERHOOGEN-Mc DONALD et celle de GIBBS-KAMB.

Selon la première, théorie du potentiel chimique "absolu", la valeur du potentiel chimique d'un solide non hydrostatiquement chargé est la même dans tout le solide et en tout point de sa surface en contact avec le fluide. Cette théorie est basée sur la supposition qu'un solide non hydrostatiquement chargé est caractérisé par l'énergie libre de GIBBS. Celle-ci décrit la phase comme un ensemble, sans tenir compte des possibilités d'échange de matière entre les différentes portions de la surface différemment orientées par rapport au champ de contrainte.

Pour la deuxième théorie, basée sur le concept d'équilibre entre un solide et un fluide, le potentiel chimique d'un solide non hydrostatiquement chargé a des différentes valeurs en différentes portions de la surface, suivant leurs orientations par rapport au champ de contraintes. Cette théorie est appelée théorie du potentiel chimique "local".

Ces différentes théories ont été testées expérimentalement [40] sur un tube cristallin de "halite" placé dans une solution saturée est soumis à une contrainte uniaxial σ_1 . Les résultats obtenus semblent en accord avec la théorie du potentiel chimique "local". Cependant, si certaines expériences semblent confirmer la théorie dite "locale", le concept du potentiel chimique "absolu" ne peut être complètement écarté. En effet, il existe [35] deux types de phases de transition :

- une phase non cohérente accomplie par une diffusion des particules à travers la frontière d'interphase.
- une phase cohérente accomplie par un déplacement collectif est simultanée de la structure originale du cristal.

La théorie dite du potentiel chimique "local" est applicable uniquement aux transitions non cohérentes. Tandis que la théorie du potentiel chimique "absolu" est applicable aux transitions dites cohérentes. Ce problème a été étudié en détail par OSTAPENKO [41]. Notons toutefois que dans l'application de la relation du potentiel chimique, certains auteurs considèrent uniquement la contrainte normale. Nous avons vu (paragraphe 4.4.1.) que c'est l'énergie élastique w_e qui doit être prise en compte.

Les théories thermodynamiques ne peuvent, à elles seules, expliquer ou même prédire les variations macroscopiques d'une surface ayant subi le processus de dissolution-recristallisation, même si on connaît exactement l'état de contrainte en chaque point de cette surface.

La dissolution d'un solide en contact d'un fluide dépend à la fois de la distribution du potentiel chimique à la surface de ce solide et du processus de diffusion des solutés et de leur transfert par écoulement à travers le milieu poreux. De nombreux modèles [49] traitant le processus de dissolution sous contrainte ont été basés sur des lois semi-empiriques, telles que la loi $J = -D \cdot \nabla C$. Cette relation, appelée improprement la vitesse de diffusion représente le flux de la matière dissoute au travers de la solution immédiatement adjacente au solide. Elle ne tient donc pas des conditions aux frontières du solide chargé. Or, nous avons vu que, dans de telle configuration, c'est le gradient du potentiel chimique qui est la force motrice locale à la paroi. Il convient donc de tenir compte de ces conditions aux limites.

L'autre processus important dans l'altération des roches carbonatées est celui du transport de la matière par convection grâce au mouvement du fluide.

L'équation du bilan instantané de matière pour l'écoulement d'un fluide s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \nabla C = D \Delta C$$

C étant la concentration

v la vitesse de l'écoulement

D le coefficient de diffusion

L'altération du milieu poreux due à ce transfert de matière dépend naturellement de la distance au bout de laquelle l'eau pénétrant dans la roche devient saturée. Cette distance est contrôlée par la vitesse du transport du soluté au loin de l'interface solide-liquide. Pour un écoulement laminaire dans un capillaire circulaire de rayon a , la solution est saturée à 90 % après une distance de pénétration égale à $0,572 \bar{w} a^2/D$, ou \bar{w} est la vitesse moyenne du fluide, D constante de diffusion [48]. Dans les conditions normales, les eaux se trouvant dans les roches sont souvent saturées par rapport au carbonate de calcium (\bar{w} et a sont très petits). L'altération due à l'écoulement a lieu uniquement sur de très faibles pénétration d'eau.

Nous avons essayé d'étudier le rôle du processus de dissolution-cristallisation sous contraintes hydrostatiques et triaxiales sur le comportement de la craie. L'étude expérimentale, malgré ses défauts, nous a permis d'observer quelques traits particuliers du comportement d'une roche sèche ou saturée.

Dans les essais de compressibilité et de fluage sous contrainte isotrope, nous nous sommes limités au domaine visco-élastique qui confère à la roche une réversibilité quasi-totale des déformations. Ceci permet de préser-

ver la structure de la roche et d'en étudier les modifications éventuelles dues à la présence du fluide (eau). L'allure de la courbe (droite) pression - variation volumique relative montre que la craie étudiée est exempte de fissures aplaties (à l'échelle centimétrique) et homogène. Elle a permis en outre de distinguer la déformation élastique (partie linéaire) de la roche de celle liée aux grandes déformations (partie courbe). Notons que la pression de 12 MPa est la limite du comportement élastique pour une craie saturée et de 15 MPa pour une craie sèche.

Au travers des essais du fluage sous contrainte hydrostatique, nous distinguons deux comportements différents :

CRAIE SECHE

- une première phase au cours de laquelle la vitesse de fluage $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$ s'atténue rapidement ;
- dans un deuxième stade, la vitesse devient presque nulle. Le fluage est pratiquement asymptotique.

Selon plusieurs auteurs, ce comportement semble suivre une loi de type $\epsilon - \epsilon_0 = \log(\gamma t + 1)$. Le manque d'essais ne nous a pas permis d'établir cette loi empirique.

CRAIE SATURÉE

De part le premier stade dont l'amplitude est plus importante que celle obtenue pour une craie sèche, l'allure des courbes saturées se distingue nettement de celle des précédentes. On remarque notamment :

- une décélération de la vitesse du fluage, mais d'une façon beaucoup moins importante de celle observée dans la déformation d'une craie sèche ;
- le fluage, à l'encontre de la craie sèche, ne semble pas devenir asymptotique.

La loi de fluage que nous avons pu déterminer est $\frac{\Delta V}{V} - \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^0 = A \sigma^\alpha t^m$ avec m approximativement égale à 0,5. Cette différence ne peut être attribuée qu'à la présence d'eau dont l'influence peut être chimique (dissolution-cristallisation) ou mécanique (effet polaire).

L'étude de la modification de structure de deux types de roche révèle que les variations de la porosité globale sont plus importantes dans une craie saturée que dans une craie sèche.

Une meilleure distinction de la modification de la structure est mise en évidence par l'étude du spectre de la porosité par classe ramenée à la porosité globale. Celle-ci révèle que le spectre relatif à la craie saturée est plus décalé vers les pores à petits rayons moyens que celui d'une craie sèche.

Pour interpréter ces résultats, nous nous sommes mis à considérer l'effet chimique de l'eau, en l'occurrence le processus de dissolution-recristallisation sous contrainte ; ce qui nous a amené tout naturellement à envisager un modèle de dissolution sous contrainte (paragraphe 4.4.1) qui reprend les idées de BATHURST.

Bien qu'il soit très difficile de vérifier expérimentalement ce modèle, le calcul montre que la dissolution affecte en premier lieu la périphérie de la zone de contact où l'énergie élastique est maximale. Par contre, une recrystallisation pourra s'effectuer aux endroits où ces énergies sont minimales. Ce modèle ne néglige en rien l'effet probable d'une action mécanique de la solution aqueuse. Une compaction peut aussi conduire à ces différences de comportement. Cependant

cette dernière nécessite des contraintes élevées, c'est pourquoi nous considérons que cette action mécanique est relativement faible comparée à l'action chimique de l'eau.

Nous avons aussi effectué des essais de fluage triaxial sous faible déviateur. Des expériences de longue durée ont été réalisées sur de la craie avec injection d'une part, et sur de la craie saturée en eau distillée d'autre part. Dans cette étude, nous nous sommes attachés plus particulièrement à connaître l'influence de l'écoulement sur le comportement du milieu plutôt que de chercher des lois rhéologiques qui demandent un nombre d'essais plus important que ce que nous avons pu faire. Malheureusement, ce problème de grande importance du point de vue Génie Civil reste très mal connu sinon inexistant bibliographiquement parlant. Nos résultats restent donc sans confrontation avec d'autres.

Bien que nos essais aient été peu nombreux, la comparaison des courbes de fluage avec saturation aux courbes de fluage avec écoulement révèle néanmoins certaines différences.

Les courbes du fluage longitudinal se distinguent nettement des courbes du fluage transversal.

En ce qui concerne le fluage longitudinal qui correspond à un échantillon avec écoulement d'eau, on distingue généralement, après une déformation initiale ϵ_0 , trois stades :

- un stade où la vitesse de fluage diminue fortement ;
- cette période très courte est suivie par un deuxième stage où la vitesse de fluage est presque nulle. La déformation n'évolue pratiquement pas. Ce comportement reproduit le long de l'essai ne peut être facilement attribué à l'effet de l'écoulement, car ce phénomène n'a jamais été observé dans le cas du fluage transversal ;
- dans un troisième stade, on observe une réaccélération de la vitesse de fluage qui tend à se stabiliser.

Enfin, nous remarquons que le fluage longitudinal diminue progressivement dans le sens de l'écoulement. Quant au fluage transversal, il présente, lui, un début plus accéléré que le fluage longitudinal, puis s'atténue fortement.

Pour ce qui concerne le fluage longitudinal d'un échantillon, on note :

- un premier stade analogue à celui du fluage longitudinal ;
- un deuxième stade où la vitesse $\dot{\epsilon}$ est faible ;
- un troisième stade qui marque la réactivation de la vitesse de fluage. Les déformations ne sont pas linéaires en t .

Au vu de ce comportement en fluage de la roche avec écoulement, on pourrait s'attendre a priori, à ce que la réduction du volume poreux soit plus important du côté injection que du côté sortie eau. Or, l'étude de la modification de structure de la roche concernée, révèle que les variations de la porosité globale sont plus importantes du côté sortie eau que du côté injection. Nous avons vu que ces résultats ne peuvent être justifiés que par un transfert de matière qui semble un processus. A sa pénétration dans l'échantillon, l'eau à concentration nulle initiale fait diminuer la concentration du soluté ; le gradient de concentration augmente par le renouvellement d'eau, ce qui en résulte une dissolution accélérée dont la vitesse est encore activée par la distribution de l'énergie de déformation au niveau de l'interface solide-liquide. Ce transfert de matière tend à sursaturer les eaux de pores au fur et à mesure que l'eau pénètre dans l'échantillon. Cette sursaturation serait atteinte après une courte distance d'écoulement dans la roche. La réduction de la perméabilité au cours du temps laisse penser qu'une recristallisation a lieu au fur et à mesure de l'écoulement.

Les résultats de nos travaux sur la déformation des roches par dissolution-cristallisation sous contrainte montrent qu'il est possible de réaliser expérimentalement ce fluage. Les essais de porosité mettent en évidence le rôle du fluide dans la modification de la structure du milieu testé. Cependant un problème important reste posé : celui du calcul de la quantité de la matière transférée et la distance de transfert.

Il serait également intéressant de vérifier nos résultats sur des périodes longues de fluage (de l'ordre de l'année), ce qui permettrait d'établir des lois de fluage fiables, applicables au calcul des déformations différées autour d'ouvrages souterrains dans la craie.

ANNEXE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL - MODE OPERATOIRE

L'appareil utilisé est un porosimètre à mercure type Carlo-Erba qui autorise une gamme de pression d'injection allant de 1 bar à 2000 bars en fonctionnement automatique. Ceci permet de déterminer théoriquement le volume partiel des pores dont le rayon d'accès est compris entre 7,5 et 0,0037 μ (37 Å).

L'échantillon testé est étuvé pendant au moins 24 heures à 100° C et placé dans un dilatomètre qui se termine par un capillaire de diamètre constant.

L'ensemble inséré dans le circuit de remplissage est soumis à un vide durant 20 minutes. Le dilatomètre est ensuite rempli de mercure.

Après, le dilatomètre est introduit dans la cellule du porosimètre. Celui-ci étant en fonctionnement, on enregistre automatiquement un diagramme reliant l'enfoncement du mercure dans le capillaire et la pression régnant dans la cellule de l'appareil. L'échantillon est soumis à un cycle complet d'injection de retrait de mercure.

Un programme de dépouillement permet essentiellement de tracer l'histogramme de la porosité en pourcent en fonction des rayons moyens des pores d'entrée.

Par cette technique et l'étude de la structure de la roche dans son état naturel et après déformation, nous avons tenté de mettre en évidence l'altération que subit le milieu poreux essentiellement en présence d'un fluide. Cette étude n'est pas aisée du fait qu'on ne teste jamais le même échantillon. C'est la raison pour laquelle nous avons toujours multiplié les analyses pour avoir le maximum de connaissances sur la morphologie de la craie étudiée. C'est donc l'anisotropie de la structure du milieu qui est en cause d'où la dispersion des résultats obtenus. Bien que ces dispersions sont faibles à l'échelle centimétrique de l'échantillon, nous sommes restés prudent quant à l'interprétation de ces résultats qui présentent un grand intérêt pour comprendre le rôle que joue un paramètre mécanique (contrainte) ou chimique (dissolution-cristallisation) sur le comportement de roche au cours de l'essai.

Les mesures de porosimétrie au mercure nous permettent, grâce à la réalisation de cycles complets, d'obtenir certains paramètres qui quantifient la géométrie du milieu poreux : tels que les rayons moyens d'accès des pores mais surtout l'analyse de l'hystérésis entre injection et retrait, ce qui permet de connaître les modifications apportées à la roche et d'affiner par la suite l'interprétation. Naturellement, il reste après le premier cycle une quantité de mercure emprisonnée définitivement dans la roche par rupture de substance liquide dans les étranglements du milieu poreux. Des observations confrontées à ces résultats ont conduit à un modèle schématique du milieu comme étant constitué de capillaires interconnectant des pores de rayons supérieurs à ceux de leurs accès. Le mercure se trouve donc piégé dans ces gros pores.

Cette porosité "piégée" joue un rôle déterminant dans l'écoulement des fluides (eaux, hydrocarbures ...) au travers des roches. C'est ce lieu qui, en partie, détermine la perméabilité en eau du milieu ; c'est aussi le lieu du phénomène de dissolution-cristallisation des substances dissoutes lequel processus confère une nouvelle structure de la roche.

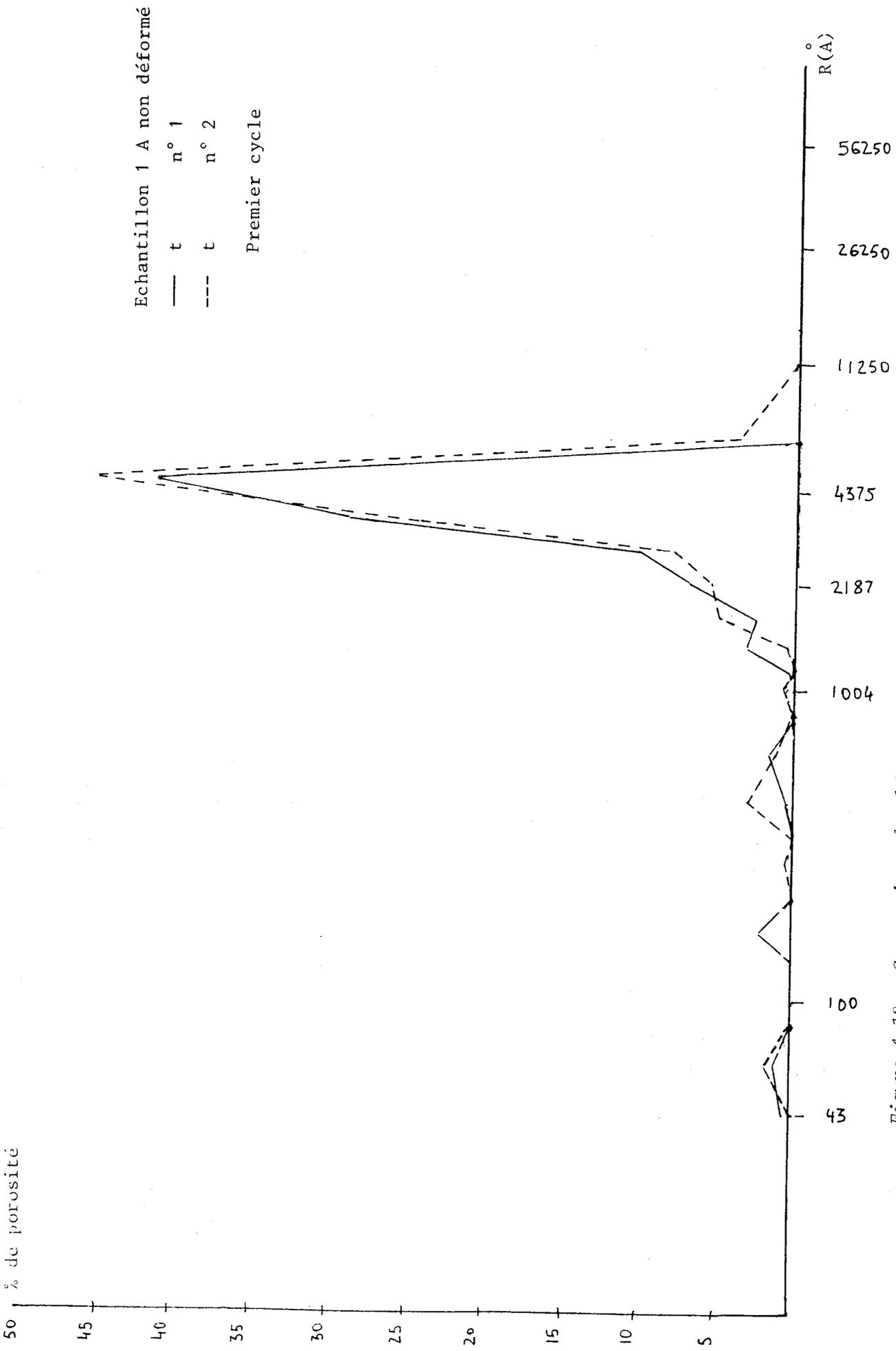


Figure 4.12 : Comparaison des histogrammes de taille des vides de deux terrains prélevés d'une même carotte de craie.

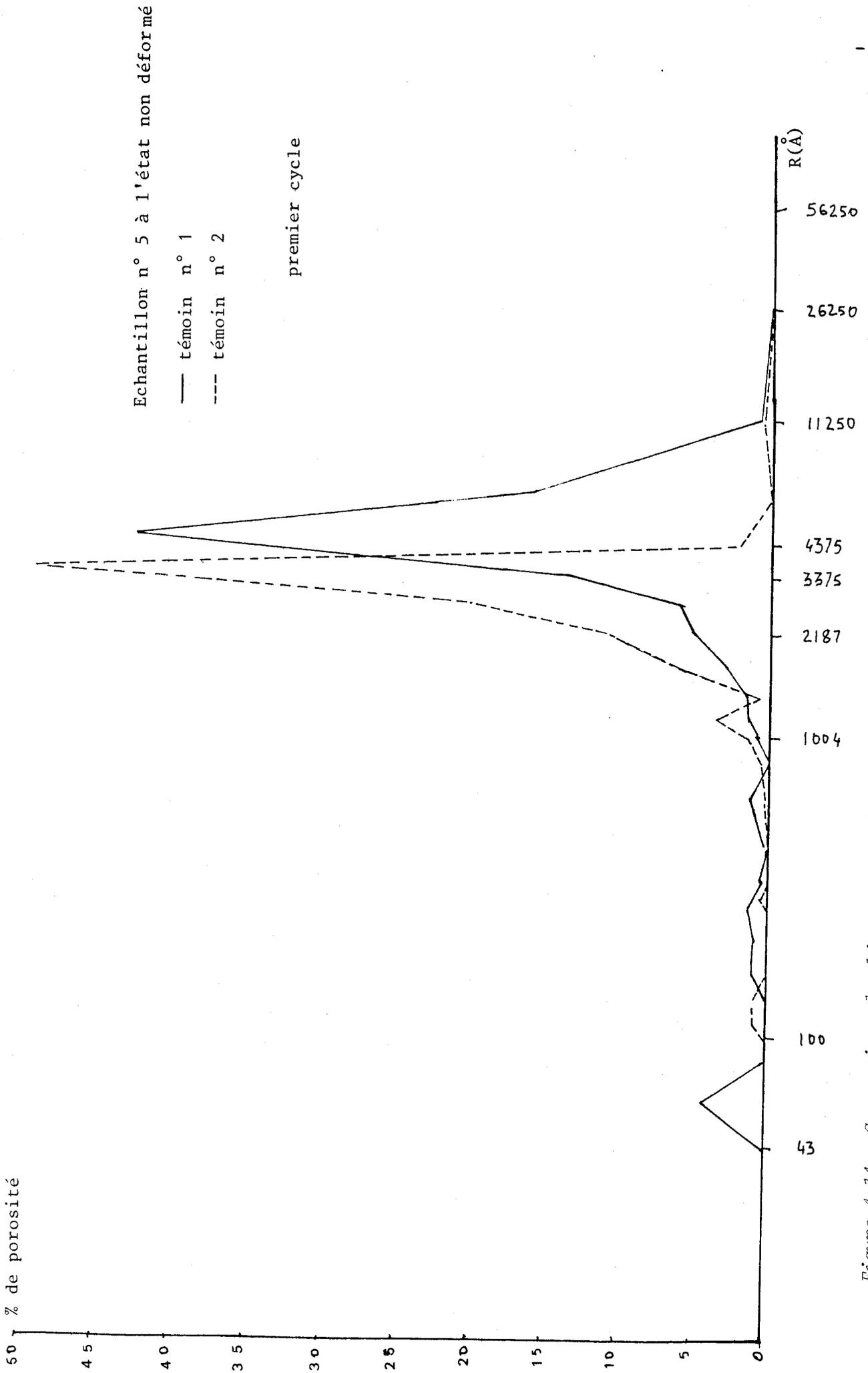


Figure 4.14 : Comparaison des histogrammes de taille des vides de deux échantillons prélevés d'une même carotte de craté.

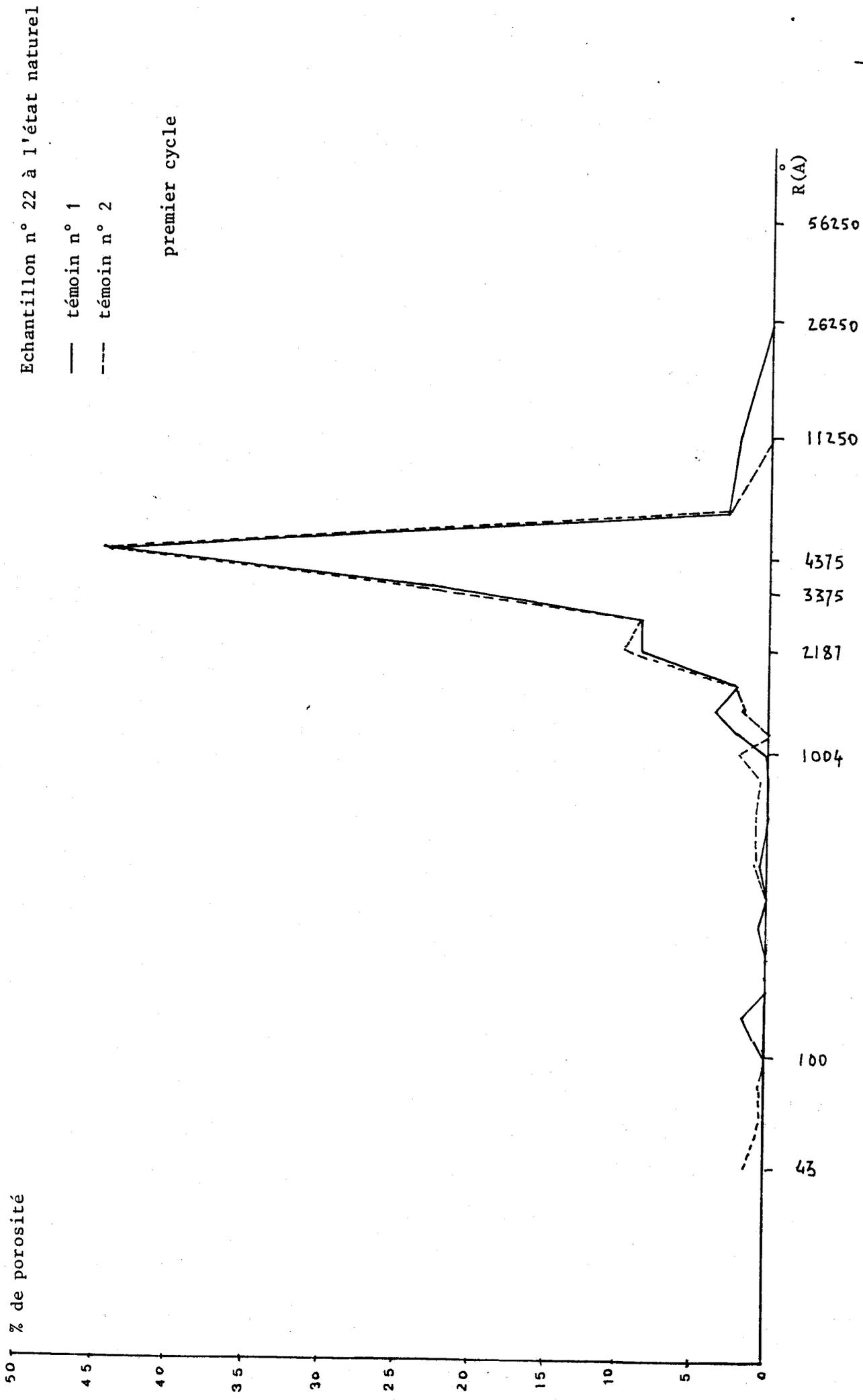


Figure 4.15 : Comparaison des histogrammes de taille des vides de deux échantillons prélevés d'une même carotte de craie.

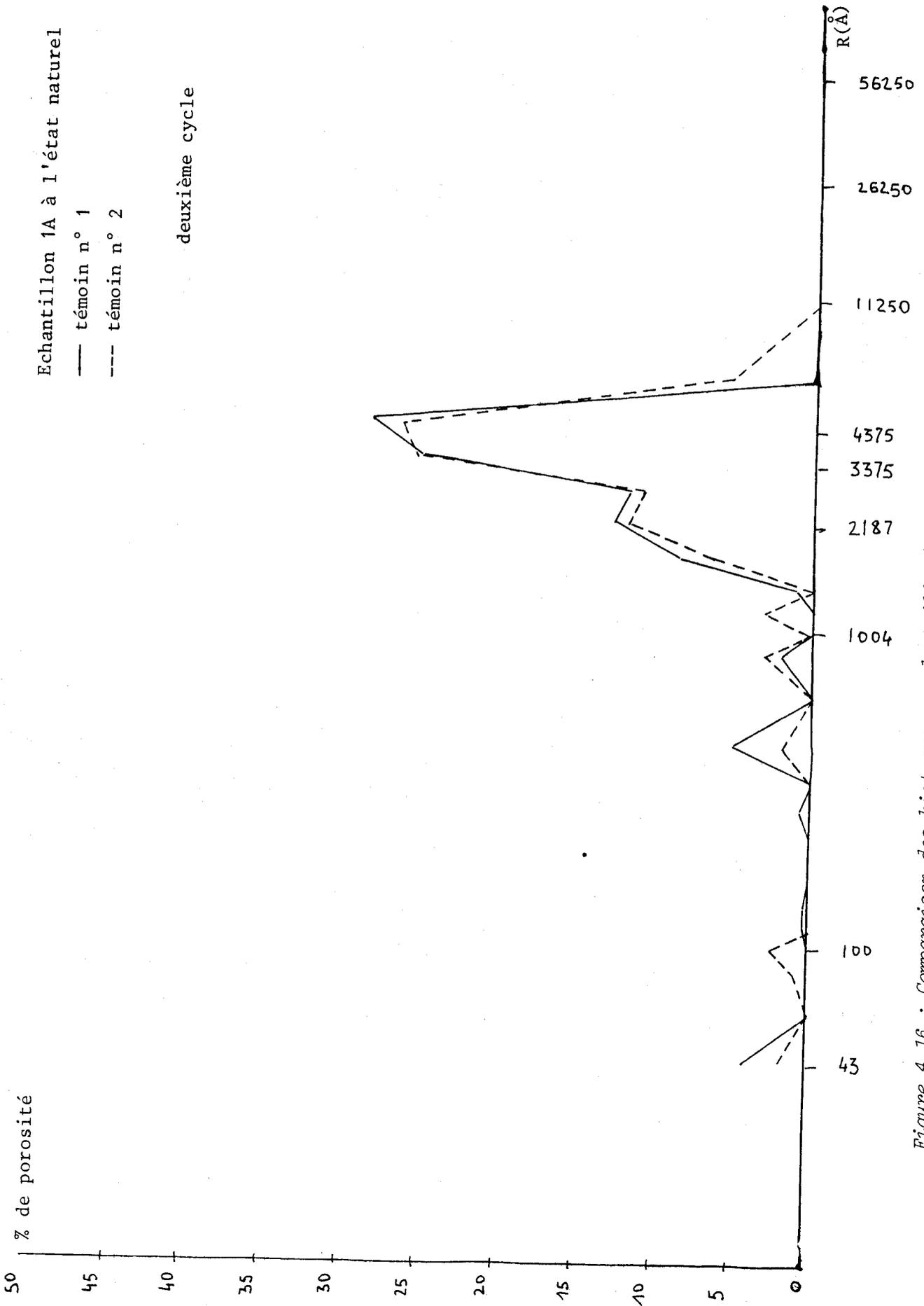


Figure 4.16 : Comparaison des histogrammes de taille des vides de deux échantillons prélevés d'une même carotte de craie.

Echantillon 15C à l'état non déformé

- témoin n° 1
- témoin n° 2

deuxième cycle

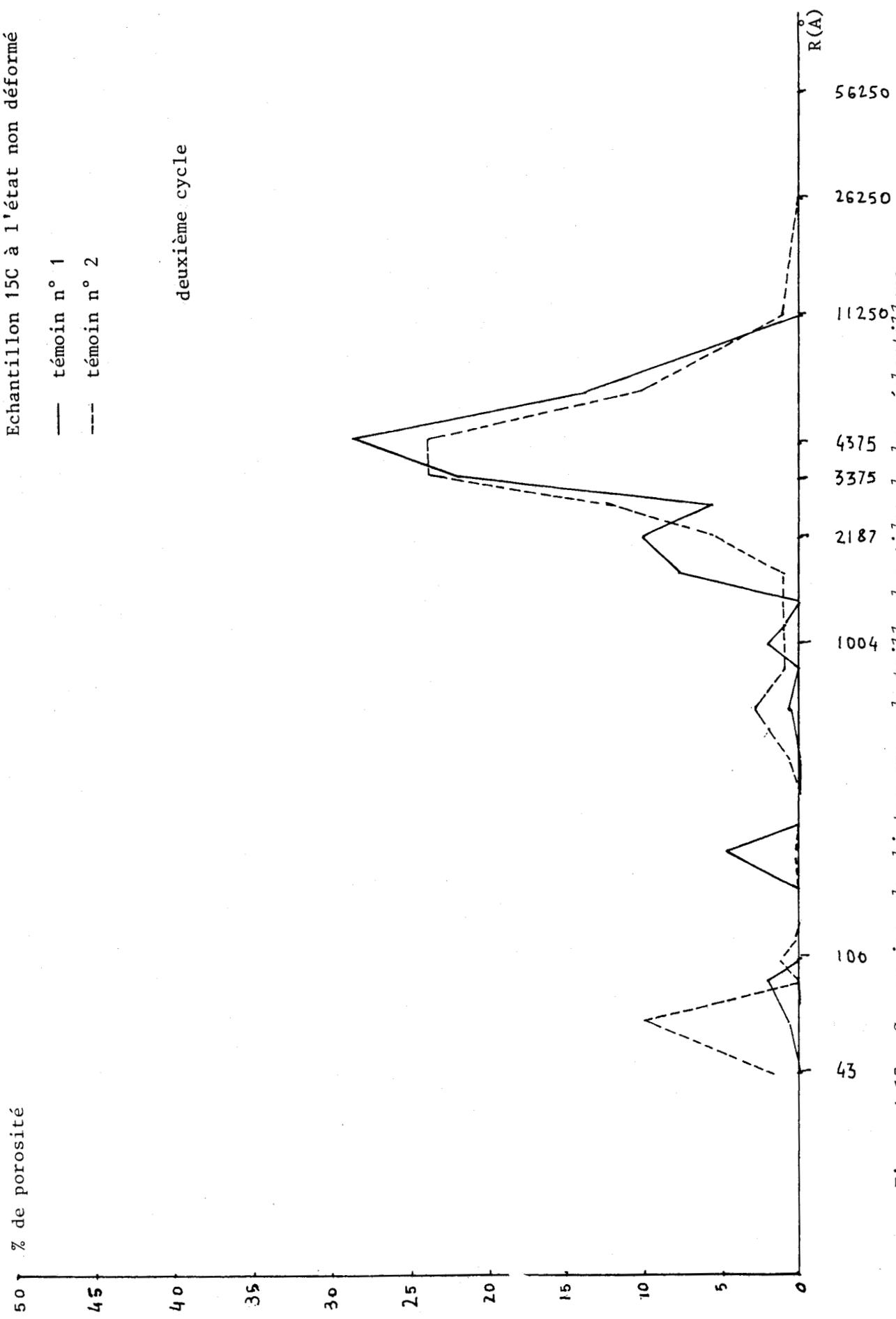


Figure 4.17 : Comparaison des histogrammes de taille des vides de deux échantillons prélevés d'une même carotte de craie

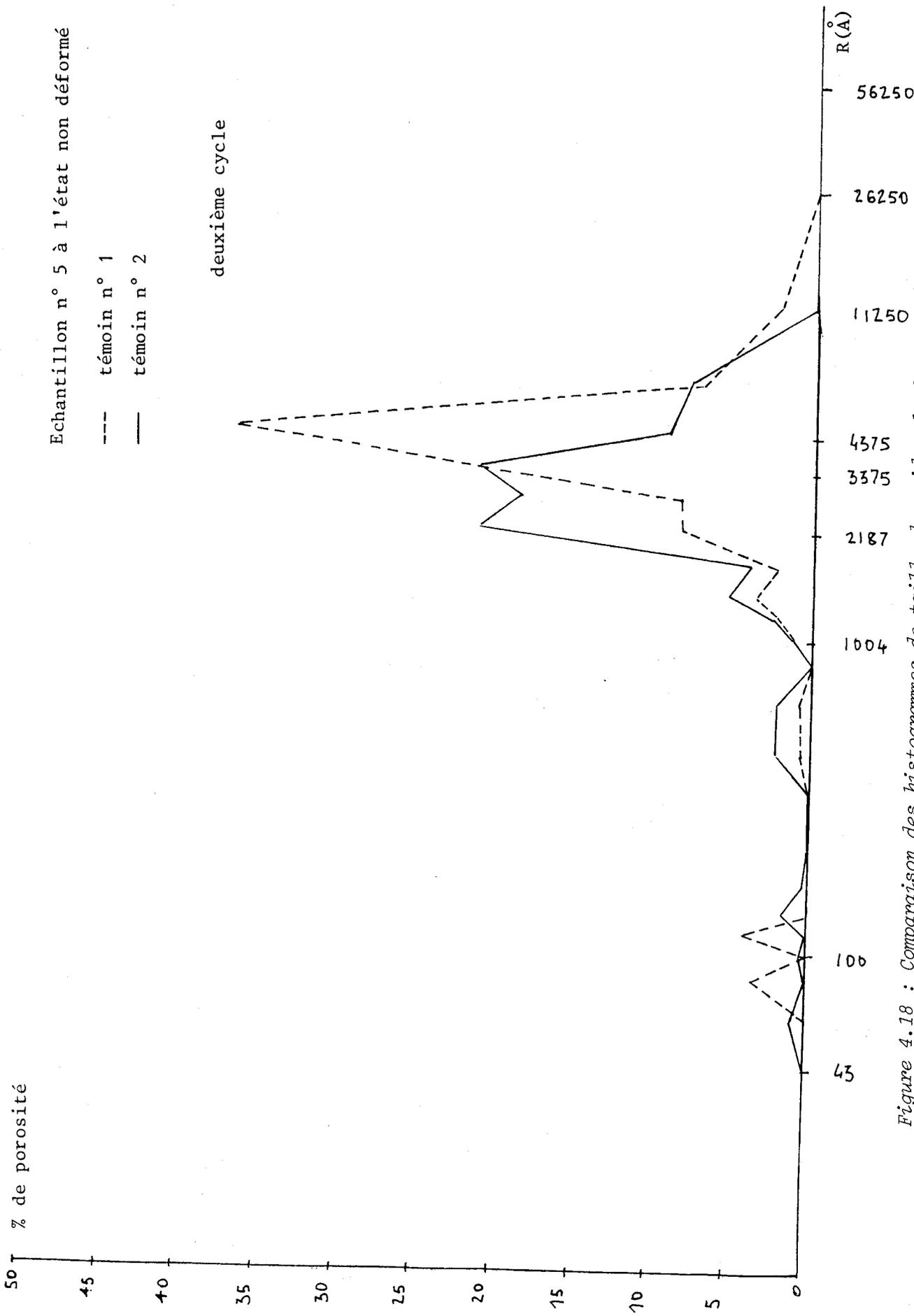


Figure 4.18 : Comparaison des histogrammes de taille des vides de deux échantillons prélevés d'une même carotte de craie

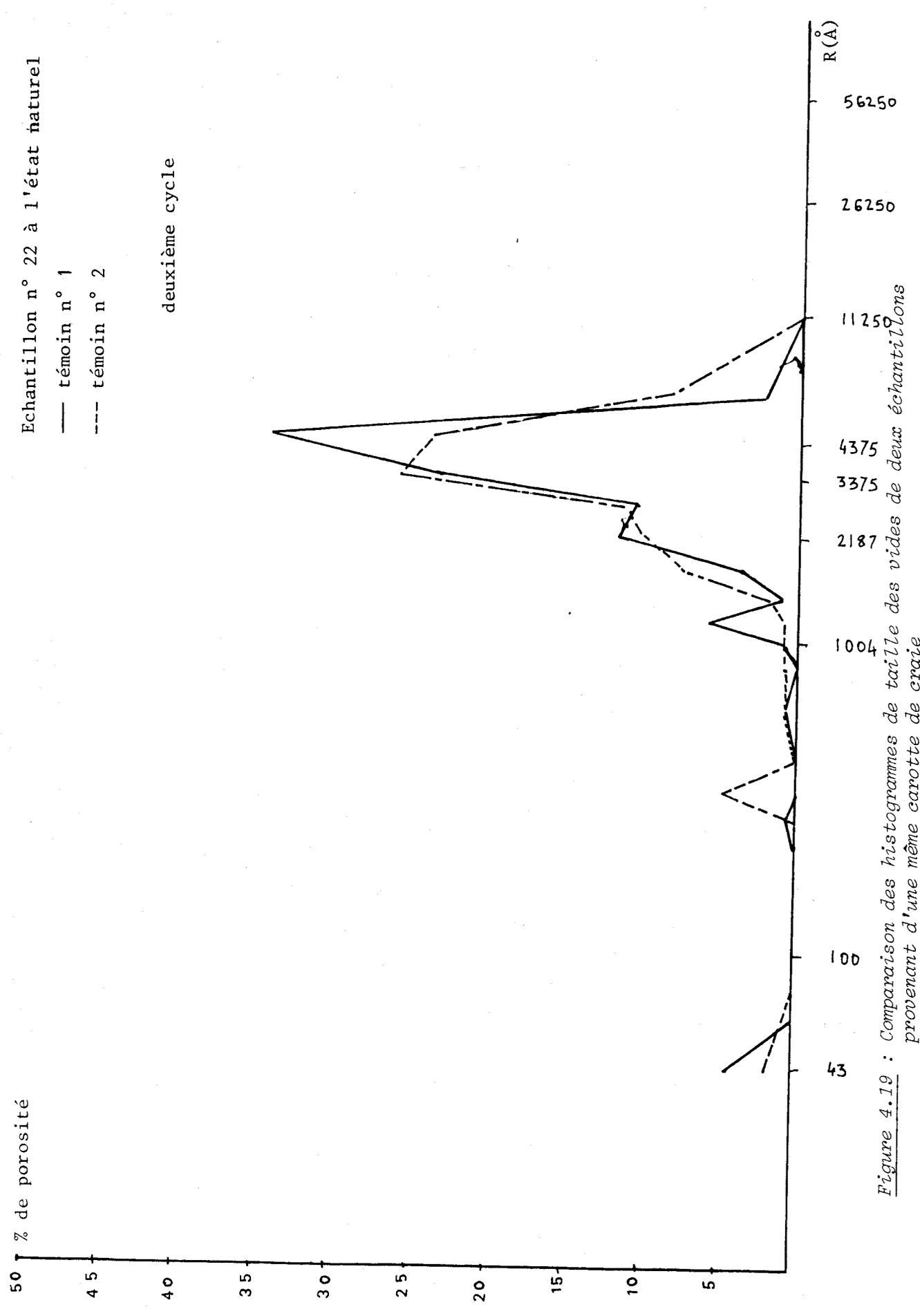


Figure 4.19 : Comparaison des histogrammes de taille des vides de deux échantillons provenant d'une même carotte de craie

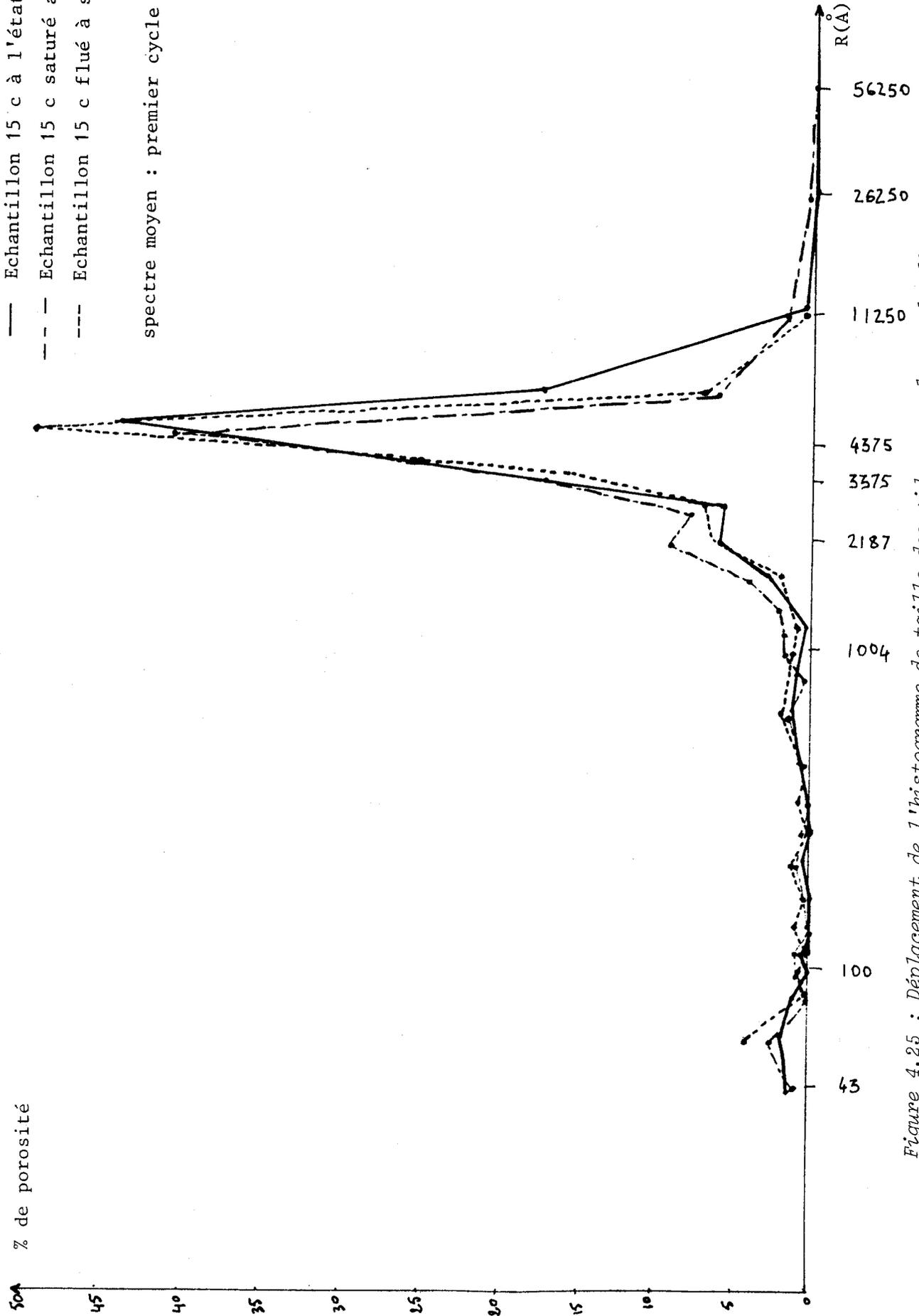


Figure 4.25 : Déplacement de l'histogramme de taille des vides vers la gauche d'un échantillon saturé par rapport aux spectres de même échantillon flué à sec et de l'échantillon non déformé

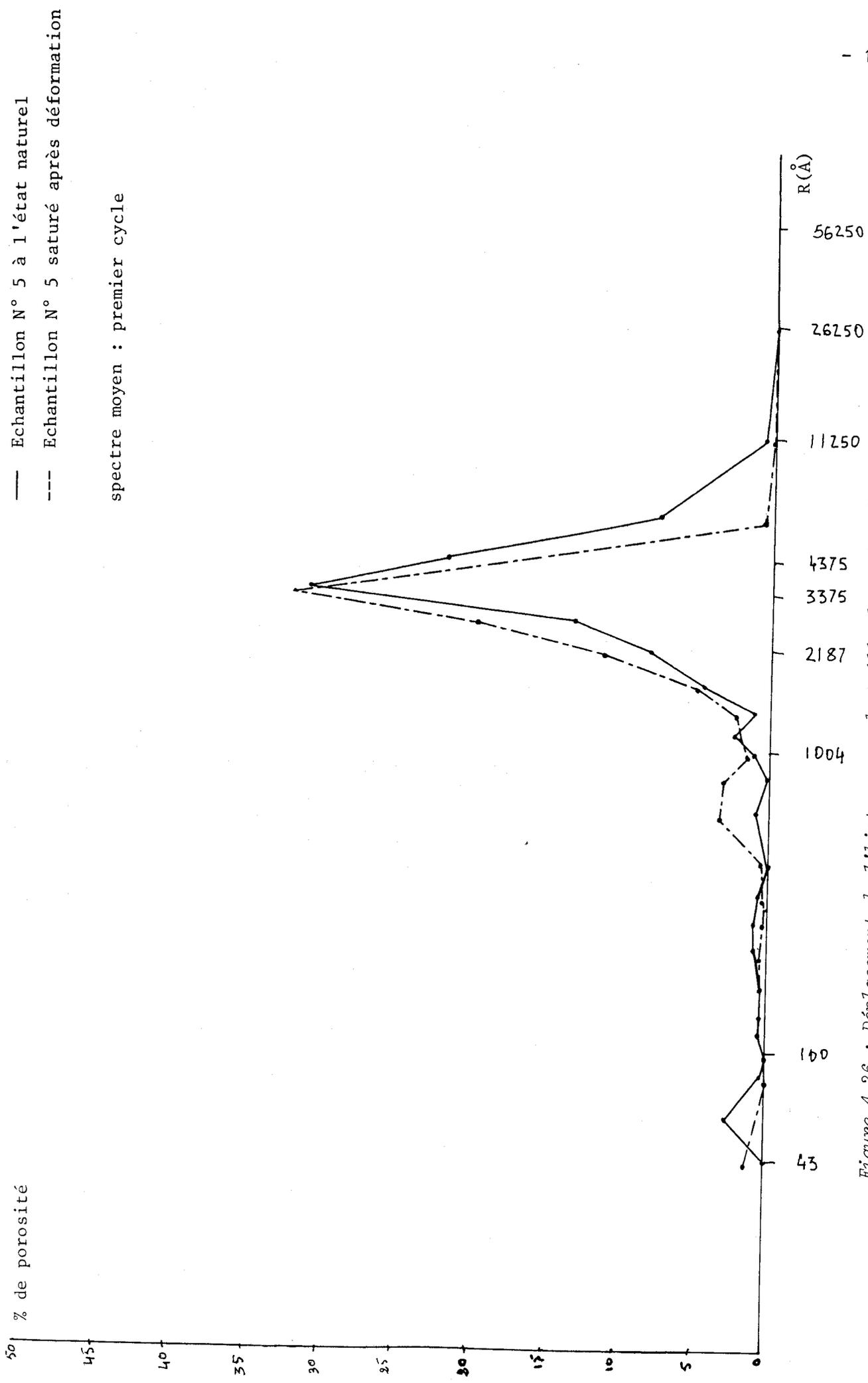


Figure 4.26 : Déplacement de l'histogramme de taille des vides d'un échantillon saturé après déformation par rapport à l'histogramme du même échantillon à l'état non déformé.

Bibliographie

- | 1 | ALBUL S.P. (1967) - Evaluation by comparison of molecular diffusion and mechanical transfer of ore components during unidimensional. *Izv. V Vrov, "Geol. i Razv."*, 12, 92-96.
- | 2 | BATHURST R.C.G. (1958) - Diagenetic fabrics in some British diagenetic limestones. *Liverpool and Manchester Géol. J.* 2, p. 11-36
- | 3 | BERNER R.A. et MORSE J.W. (1974) - Dissolution Kinetics of calcium carbonate in sea water ; IV. Theory of calcite dissolution : *Am. Jour. Sci.*, V. 274, p. 108-134.
- | 4 | BERNER R.A. () - Rate control mineral dissolution under earth surface conditions. *Am. J. Sci.*, V. 278, p. 1235-1252.
- | 5 | BERNER R.A. (1980) - Crystallization and dissolution Kinetics of Ca CO₃ in sea water. *Colloque du groupe d'étude des systèmes carbonatés. Bordeaux.*
- | 6 | BOOZER G.H., HILLER K.H. et SERDENGETI S. (1962) - Effect of pore fluids on the deformation behaviour of rocks subjected to triaxial compression. Proc. symp. *Rock Mech.*, 5 th., Univ. Minnesota. Minneapolis. Minn., p. 579-625.
- | 7 | BOUSQUIE P. (1979) - Texture et porosité de roches calcaires. Relations avec perméabilité, ascension capillaire, géolité et conductivité thermique. *Thèse de Doct. Ing., Paris VI.*
- | 8 | CAILLEU P., DRAGONE D., ESCLAMADON J., GIROU A., HUMBERT L., ROQUES H. et SELIER E. (1980) - Crystallisation en milieu libre poreux, dissolution et pression-dissolution : Principaux résultats expérimentaux. *Colloque du groupe d'étude des systèmes carbonatés. Bordeaux.*
- | 9 | CARSLAW H.S. et JAEFER J.C. (1964) - Conduction of heat in solids. 487 pp. *Moscow, Nauka (Russian trans.)*
- | 10 | COLMAN B.D. et NOLL W. (1959) - On the Thermostatics of continuous media, *Arch. Rational Mech. Anal.*, 4, p. 97-128.
- | 11 | CROUCH S.L. () - Solution of plane elasticity problems by the displacement discontinuity method. *Int. J. Num. Math. in Eng.*, 10, p. 301-343.
- | 12 | DEBOER R.B. (1975) - Influence of pore solutions on rock strength, with emphasis on pressure solution. *Ph. D. Thesis, State Univ. of Utrecht. Utrecht, Netherlands.*

- [13] DOBROVOLSKY E.V. et LYAIKO V.I. () - Dynamique model of formation of flu-
orite mineralisation lerrigenous, *Rocks*
- [14] DOREMUS C. (1978) - Les craies du Nord de la France. Corrélations entre la
lithostratigraphie, la microstructure et les propriétés mécaniques. *Thèse de*
3e cycle, U.S.T. Lille.
- [15] DURNEY D.W. (1976) - Pressure solution on crystallization deformation -
Phil. trans. R. Soc. Lond. A. V. 283, p. 229-240.
- [16] DUTHOIT B. et HAZEBROUCK R. (1976) - Propriétés mécaniques de craies. Rela-
tions avec leur microstructure. Rôle de l'environnement. *Thèse de 3e cycle,*
U.S.T. Lille.
- [17] ESCLAMADON J. (1980) - Influence de l'écoulement et des contraintes mécani-
ques sur la dissolution de la calcite. Approche expérimentale de la pression
dissolution. *Thèse de Docteur Ingénieur, Bordeaux.*
- [18] FREAR G.L. et JOHNSTON J. (1929) - The solubility of calcium in certain
aqueous solutions at 25°C : jour. *Am. chemical Soc., V. 51, p. 2082-2093.*
- [19] GIBBS J.W. (1906) - On the equilibrium of heterogeneous substances, in Collec-
ted works of J. Willard Gibbs, *Yale Univ. Press., New Haven, conn.*
- [20] GORANSON R.W. (1940) - "Flow" in stressed solids : an interpretation, *Bull.*
Geol. Soc. Am., 51, 1023-1033.
- [21] GORANSON R.W. (1930) - Thermodynamics relations in multicomponent systems,
Cornegie Inst. Wash. Publ. 408, p. 329.
- [22] HANYGA A. (1971) - Nonhydrostatic Thermodynamics, *Acta Geophys. Pal., 19,*
p. 249-275.
- [23] HENRY J.P. (1978) - Mécanique linéaire de la rupture appliquée à l'étude de la
fissuration et de la fracture des roches calcaires. *Thèse d'Etat, U.S.T. Lille.*
- [24] IDA Y. (1969) - Thermodynamic theory of non hydrostatically stressed solid.
involving finite strain, *J. Geophys. Res., 74 (12), p. 3208-3218.*
- [25] JENSEN A.T. (1937) - Über die Ausscheidung von calcium - fluorid ans übersät-
tigten Lösungen. *Zc. physik. chem. 180, p. 93-116.*
- [26] KAMB W.B. (1961) - The thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed
solids, *J. Geophys. Res., 66 (1), p. 259-271.*
- [27] KAMB W.B. (1959) - Theory of preferred crystal orientation deve-
loped by crystallization under stress. *J. Geol., 67, p. 153-170.*
- [28] KHLESTOV V.V. (1969) - The significance of non hydrostatic stresses in
methamorphism. Problems of petrology and genetic mineralogy. t. 1, "NAUKA",
Moscow.
- [29] KINGERY W.D. (1959) - Sintering in the presence of a liquid phase.
in : Kinetics of high - temperature processes - Kingery W.P., (ed.).
The technical press of MIT and J. WILEY and sons (N. York) and chapman and
Hall, London, p. 187-194.
- [30] LEBLANC A. (1980) - Calcul de facteur d'intensité de contrainte dans un dis-
que et un anneau chargés diamétralement avec fissures symétriques dans le
plan de chargement. *Thèse de Docteur-Ingénieur, U.S.T. Lille.*

- [31] LI J.C. M., ORIANI R.A. et DARKEN L.S. (1966) - The Thermodynamics of stressed solids, *Z. Phys. Chem.*, 49 (314), p. 271-290.
- [32] MC CLAY K. R. (1977) - Pressure - Solution and Cable creep in rocks and minerals : a review. *J. Geol. Soc. Lond.* 134, p. 57-70.
- [33] MC DONALD G.J.F. (1957) - Thermodynamics of solids under nonhydrostatic stress with geologic application. *Amer. J. Sci.*, 255, p. 266-281.
- [34] MC DONALD G.J.F. (1960) - Orientation of anisotropic minerals in a stressed field. *Geol. Soc. Am. Mem.* 79, p. 1-8.
- [35] MC LELLAN A.G. (1968) - The Chemical potential in the thermodynamic system under nonhydrostatic stresses. *Proc. Roy. Soc. A*, V. 307, NO. 1488
- [36] MILLER J.P. (1952) - A Portion of the system calcium carbonate - carbon dioxide-water, with geological implications : *Am. J. Sci.*, V. 250, p. 161-203.
- [37] MORLIER P. (1964) - Etude expérimentale de la déformation des roches. *Revue de l'Institut Français du Pétrole et annales des combustibles liquides*. V. 9. N° 10, p. 1113-1147.
- [38] NIELSEN A.E. (1964) - Kinetics of precipitation ; *New York Macmillan*, p. 151.
- [39] NUSSELT W. (1910) - Die abhängigkeit der wärmeübergangszahle von der Rhrlänge : *eitsr. Ver. Deutscher Ingenieure*, V. 54, p. 1154.
- [40] OSTAPENKO G.T., KOVALEVSKIY A.N. et KHITAROV N.I. (1972) - Experimental test on the Theory of "absolute chemical potential of nonhydrostatically stressed solid. *Doklady Akad. Nank S.S.S.R.*, t. 203, N° 2.
- [41] OSTAPENKO G.T. (1974) - Coherent and complex coherent - non-coherent phase transitions under nonhydrostatic stress. *Geokhimiya*, N° 3.
- [42] PATERSON M.S. (1973) - Non hydrostatic thermodynamics and its geologic application. *Rev. Geophys. Space phys.* II, p. 355-389
- [43] PLUMMER L.N., WIGLEY T.M.L. et PARKHURST D.L. (1978) - Mecanism of calcite dissolution in CO₂ - water ststels. *Am. J. Sci.*, V. 278, p. 179-216.
- [44] RUTTER E.H. (1976) - The Kinetics of rock deformation by pressure-solution. *Phil. trans. R. Soc.*, A. 283, p. 203-219.
- [45] SIPPEL R.F. et GOLVER E.D. (1964) - The solution alteration of carbonate rocks, the effet of temperature and pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 28, p. 1401-1417.
- [46] TALLON J.P. (1976) - Influence de la texture sur certaines propriétés géotechniques des craies franches. *Colloque Franc. Geol. Ing. Rouen*, 5-6 Juin.
- [47] VERHOOGEN J. (1951) - The chimecal potential of a stressed solid, *trans. Am. Geophys. Union*, 32, p. 251-258.
- [48] WEYL P.K. (1958) - The solution kinetics of calcite. *J. Geol.* 66, p. 163-176.
- [49] WEYL P.K. (1959) - Pressure solution and force of crystallization a phenomenological Theory., *J. Geophys. Res.* 64, p. 2001-2025.
- [50] WILLIAMS J.E. (1949) - Chemical weat hering at low temperatures : *Geochim. Cosmochim. Acta*. Rev., V. 39, p. 129-135.

