HAL
open science

Rôle du transport particulaire lié à la déstructuration de gypses poreux dans le développement de cavités de dissolution

Imen Zaier

To cite this version:

Imen Zaier. Rôle du transport particulaire lié à la déstructuration de gypses poreux dans le développement de cavités de dissolution. Ingénierie de l'environnement. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLM064 . tel-03739757

HAL Id: tel-03739757

https://pastel.hal.science/tel-03739757

Submitted on 28 Jul 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

Rôle du transport particulaire lié à la déstructuration de gypses poreux dans le développement de cavités de dissolution

Soutenue par

Imen ZAIER
Le 15 février 2021

École doctorale n°398

Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Spécialité

Géosciences et géoingénierie

Composition du jury :

Stéphanie ROSSANO — *Présidente*
Professeur des universités
Directrice Lab. Géomatériaux et Environnement
Université Gustave Eiffel

Michel QUINTARD — *Rapporteur*
Directeur de recherche, CNRS
Institut mécanique des Fluides de Toulouse

Yu Jun CUI — *Rapporteur*
Professeur – Ecole des Ponts ParisTech
Laboratoire Navier/Géotechnique (CERMES)

Nicolas FLIPO — *Examinateur*
Maître de recherche - HDR
Centre de Géosciences, Mines-ParisTech

Arnaud CHARMOILLE — *Co-encadrant*
Ingénieur de recherche
Responsable unité ESEG - Ineris

Farid LAOUAFA — *Directeur de thèse*
Directeur de recherche, HDR – Ineris

Joël BILLIOTTE — *Directeur de thèse*
Maître de recherche – Mines ParisTech

MINES ParisTech | PSL

Remerciements

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le centre Géosciences ARMINES-Mines-ParisTech et la Direction Risque Sols et Sous-Sol de l'Ineris qui a assuré son financement et sa gestion administrative.

Je voudrais commencer par remercier tout le personnel du centre Géosciences Mines-Paristech qui m'a accueilli et en particulier l'ensemble de l'équipe de Géologie de l'Ingénieur et Géomécanique que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années et demi de thèse. Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à toute l'équipe DRS de l'Ineris avec laquelle j'ai eu la chance d'interagir à nombreuses reprises. Je garderai de très nombreux souvenirs riches d'apprentissage et de rencontres marquantes au sein de ces deux équipes. Quel plaisir de se retrouver entouré de cette chaleur et de cette passion pour la transmission du savoir. J'espère pouvoir poursuivre ces échanges avec vous pour de nombreuses années à venir.

Merci à l'école doctorale ED398 et à son secrétaire, Véronique Lachasse, qui s'est toujours montrée disponible et à l'écoute concernant les multiples questions que j'ai pu lui poser à propos des démarches administratives.

Je voudrais exprimer ma gratitude aux membres de mon jury d'avoir accepter de faire partie de ce jury et de juger mon travail. Cet hommage s'adresse tout d'abord au présidente du jury Stéphanie Rossano, Professeur des universités et directrice du Laboratoire Géomatériaux et Environnement de l'université Gustave Eiffel, et aux deux rapporteurs, Michel Quintard, directeur de Recherche au CNRS et Yu Jun Cui, Professeur à l'école des Ponts ParisTech. Je remercie aussi Nicolas Flipo, maître de recherche, HDR au centre géosciences Mines-ParisTech d'accepter de participer au jury en tant qu'examinateur et Charles Kreziak, référent génie civil de la SGP de sa participation en tant qu'invité.

Je tiens à exprimer mon immense reconnaissance à mon directeur de thèse au centre Géosciences Mines-Paristech, Joël Billiotte, pour son aide précieuse et sa disponibilité au quotidien tout au long de la thèse. Sa grande curiosité, la clarté de ses explications et sa rigueur scientifique m'ont été très bénéfiques dans tous les aspects

que traitent cette thèse : théorie, expérimentation et modélisation. Mais plus que tout, c'est sa passion pour la conception et la réalisation d'expériences scientifiques et la richesse des discussions que nous avons eu durant ces années de thèse qui auront rendu cette collaboration aussi agréable et d'où sortait une multitude d'idées et de nouvelles expériences à réaliser. C'est un grand honneur d'avoir eu cette occasion de travailler avec Joël et je lui suis reconnaissante pour sa gentillesse et la patience qu'il a su déployer, notamment lors des phases de rédaction, sans laquelle je n'aurais pas eu le courage et la confiance nécessaire pour bien effectuer et finaliser mes travaux de doctorat.

Je voudrais faire part de ma gratitude également à mon directeur de thèse à l'Ineris, Farid Laouafa, pour la confiance qu'il m'a accordé et les précieux conseils qu'il m'a fourni pour réorienter mon travail dans une voie plus intéressante. Son calme et son ouverture d'esprit m'ont offert beaucoup de discussions utiles et un soutien solide pendant les moments les plus stressantes. Un immense merci pour toutes ces qualités scientifiques et humaines.

J'ai eu la grande chance de parcourir ce chemin (parfois périlleux) de la thèse en étant également encadré à l'Ineris par Arnaud Charmoille. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec lui et j'espère pouvoir garder en moi quelque chose de sa manière de gérer, d'administrer et d'organiser les choses. Sans lui, cette thèse n'aurait simplement jamais eu lieu. J'ai particulièrement apprécié son encadrement fait de disponibilité et de bonne humeur. J'ai beaucoup appris à travers ses connaissances, ses idées et ses remarques pertinentes. Il a su rendre mes visites à l'Ineris agréables et enrichissantes en me faisant participer à des séminaires internes, aux formations de l'équipe et surtout aux réunions mensuelles de l'unité ESEG qui m'ont permis de suivre et d'explorer les projets en cours et ont contribué plus que je ne saurai l'exprimer à me faire découvrir et apprécier le travail de la recherche dans un cadre industriel.

Je tiens à remercier Laurent De Windt du centre Géosciences Mines-ParisTech qui m'a prodigué de nombreux conseils et qui s'est impliqué et intéressé aux problématiques traitées dans la partie modélisation géochimique de cette mémoire, en apportant son engouement caractéristique et son expertise dans la géochimie des eaux naturelles. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance d'avoir accepter, malgré les circonstances particulière, de me faire apprendre à distance le logiciel CHESS pendant la période de confinement et de consacrer du temps à répondre au mieux à mes différentes questions. Je tiens aussi à remercier le personnel de l'équipe DRS de l'Ineris que j'ai sollicité ou qui sont intervenues, de manière ponctuelle ou occasionnelle à fournir des idées, des données de terrain ou des références bibliographiques. Je pense ainsi à Xavier Daupley, Philippe Gombert, Amelie Lecomte, Zbigniew Pokryszka, Stephane Lafortune, Jean-Bernard Kazmierczak, Zady Ouraga

et Sanka Rupasinghe.

Je remercie également à tous les membres de l'équipe des moyens expérimentaux dirigé par Jacques Schleifer. En premier lieu Yasmina Harbaoui qui a toujours été présente pour effectuer, avec rigueur, diligence et enthousiasme, une mesure, parfois inédite, un dosage ou une intervention au labo. Les techniciens de la Halle d'essais qui ont répondu à toutes les demandes de préparation. Christine Franke, responsable de la caractérisation de la phase solide, qui a toujours traité en priorité mes demandes d'analyses DRX et mis à disposition ses moyens analytiques. Sans eux, aucune des expériences réalisées au cours de cette thèse n'aurait été possible.

Il me reste encore à remercier tous les autres thésards au sein de l'équipe GIG du centre Géosciences, notamment Mejda qui m'a montré qu'une thèse ça passait aussi par des pauses café, des journées "bien remplies" de moments uniques et forts, permettant de prendre tous les matins le chemin du labo de bonne humeur. Je pense aussi à Houssem et Firas et à mes discussions courtes mais amusante avec Elodie à l'Ineris, une entraide quotidienne entre thésards et des liens d'amitiés qui résistent à long terme. Des remerciements bien évidemment aux enseignants-chercheurs du labo Murad, Isabelle, Laura, Faouzi, Hedi et à tous les thésards dont j'ai croisé la route au cours de ces années et avec lesquelles j'ai pu travailler, rire et échanger. Je pense à Mouhamad, Paule, Aurélien, Sara, Haffsa, Dac et tant d'autres. Tous ont contribué à leur manière au bon déroulement de cette aventure.

Une pensée pour tous les amis extérieurs au labo qui m'ont permis de me détendre les soirs et les week-ends. Ils sont trop nombreux pour les citer tous, mais je dois remercier en particulier ma deuxième famille à Paris : Khalil, Khaled, Dorra, Aicha et les deux Cyrine d'avoir toujours été là quand j'en ai le plus besoin et d'être toujours à l'écoute quand je parle de ma thèse, alors que le sujet est bien éloigné de leur domaine d'activité. Je pense aussi à Meriem et à nos longues conversations téléphoniques qui m'ont apporté un soutien moral plus que précieux pour franchir la ligne d'arrivée.

Merci à mes parents, à ma soeur Emira, à mon frère Aymen, à ma belle sœur et mon beau frère pour leur amour profond, leur support et leur soutien inconditionnel, Je ne serai jamais allé là où j'en suis sans vous tous. Un spécial dédicace aux petites Lilia et Yasmine qui ont une place particulière dans mon cœur et j'espère qu'elles seront fières de leur tantine !

Et enfin, je dédie cette thèse à mon cher Yahia, qui m'a toujours donné la force de continuer avec son amour et sa patience, ses encouragements incessantes et son soutien indéfectible. Merci pour ton amour généreux, merci pour les aventures inoubliables, les rires et les fous rires qui marquent notre quotidien. J'ai hâte de passer le reste de ma vie à tes côtés...

Table des matières

Liste des figures viii

Liste des tableaux xvi

Introduction générale 3

I Etat de l'art 14

1 Cadre géologique 16
1.1 Lithostratigraphie générale de la zone d'étude 17
1.2 Formation et composition du gypse 20
1.3 Caractérisation des échantillons de gypse 22

2 Quelques aspects théoriques 27
2.1 Équilibre chimique 27
2.1.1 Influence de la température et la pression sur la solubilité . . 33
2.1.2 Interaction des ions dans la solution 35
2.2 La cinétique de dissolution 37
2.2.1 Caractérisation du taux de dissolution en solution aqueuse . . 37
2.2.2 Influence de la température sur la cinétique de dissolution . . 41

II Quantification expérimentale de la dissolution de gypses 43

3 Méthodes de mesure et suivi de la dissolution 45
3.1 Mesure du taux de dissolution 49
3.2 Relation concentration-conductivité 50
3.2.1 Protocole expérimental 56
3.2.2 Validation de l'étalonnage conductivité-concentration par modélisation 65
3.3 Synthèse 78

4 Détermination des paramètres de la loi cinétique de dissolution 80
4.1 Notions de base et conséquences expérimentales de la cinétique "mixte" 84
4.2 Utilisation des disques tournants 86
4.2.1 Méthodes d'analyses et d'interprétation des données 88
4.2.2 Effet de la température 92
4.2.3 Influence de l'hétérogénéité de la surface 93
4.2.4 Influence de la porosité sur le taux de dissolution 99
4.2.5 Effet d'ions communs sur le taux de dissolution : cas eau courante 101
4.2.6 Comparaison des résultats issus de la méthode des disques tournants non conventionnelle et ceux provenant de la littérature 102
4.3 Caractérisation de la cinétique de dissolution proche de l'équilibre . 103
4.3.1 Essais en batch 104
4.3.2 Analyse et synthèse des résultats 105
4.4 Synthèse 110

5 Etude du transport particulaire induit par la dissolution du gypse 113
5.1 Essai de lessivage d'un plan incliné 115
5.2 Essais de lessivage contrôlé de surfaces immergées dans un canal d'écoulement 118
5.2.1 Observations binoculaires de la surface dissoute 124
5.2.2 Observations binoculaires et minéralogie des particules collectées 134
5.3 Synthèse 136

III Modélisation hydrogéochimique de la dissolution de gypses in situ 138

6 Étude de l'influence de la minéralogie de gypses sur leur cinétique de dissolution in situ par modélisation 140
6.1 Étude paramétrique à l'équilibre thermodynamique 141
6.2 Étude cinétique 145
6.2.1 Solution initiale : eau pure 147
6.2.2 Solution initiale : eau courante 151
6.3 Synthèse 159

7 Applications à la zone d'étude 161
7.1 Diagnostic et modélisation hydrogéochimique des analyses de la zone d'étude 162
7.2 Investigations des processus de dissolution affectant le sous-sol du Bois de la Tussion 172
7.3 Synthèse 181

Conclusion générale et perspectives **186**

Bibliographie **196**

Liste des figures

1 Le gypse : une ressource industrielle polyvalente 3

2 La carrière de gypse de Mazan - Vaucluse (350 m de hauteur et 25 km de pistes) : a) détail du front Nord où l'épaisseur des couches de gypse est particulièrement développée, b) affleurement à rigoles de dissolution dans du gypse oligocène [source Pierre Thomas 2016] . . 4

3 Modèle géologique au droit des zones de dissolution des Marnes et Caillasses d'après Toulemont (1974) [127] modifié par Charmoille (2013) [24]. Les flèches indiquent le sens d'écoulement de la nappe. 5

4 Photographies d'effondrement des cavités souterraines liées au gypse : a) La Grotte Optimiste, la plus grande du monde, située dans l'Oblast de Ternopil en Ukraine (Source viago.ca) ; b) fontis observé près de Madrid, dans le centre de l'Espagne (source Wikipédia) ; c) une doline récente au sud de Sivas en Turquie [37] ; d) un effondrement de 10 m de diamètre et 5.5 m de profondeur observé en 1997 dans la ville Ripon au Royaume-Uni (source Tony Waltham) 6

5 Photo et coupe schématique d'un vide souterrain reconnu en 1975 sous la gare de Paris-Nord [125, 126] 7

6 a) Périmètre exposé au risque de dissolution du gypse en région Île-de-France (source : IGC) ; b) des effondrements propagés à la surface dans la commune de Sevran située dans la banlieue nord de Paris (source IGC et Ineris) 7

7 Relation entre l'épaisseur des marnes et caillasses et la puissance cumulée des vides de dissolution du gypse (Région Nord-Est de Paris). Toulemont, 1974 [127] 9

8 Mécanisme de déstabilisation d'une cavité en lien avec a) la variation de charge hydraulique induite par le pompage d'une nappe captive ; b) la modification du gradient d'écoulement et l'entrainement des matériaux remplissage provoquant l'apparition d'un vide franc et la rupture des terrains [24] 11

9 Schémas représentant la propagation du vide jusqu'à la surface par rupture de l'écran imperméable de la nappe sus-jacente. Le vide proche de l'autocomblement continue sa progression vers la surface grâce aux processus d'érosion et de suffosion qui se mettent en place [25] 11

1.1 Localisation de la zone d'étude le long du tracé de la future ligne 16 du métro du Grand Paris Express [113] 16

1.2 Log stratigraphique synthétique des formations géologiques de la zone d'étude (d'après Egal *et al.* (2017) [46] modifié par Zaier *et al.* (2021) [135]) 18

1.3 Modèle géologique conceptuel de la commune de Sevran à partir de la base de données de sondages réalisés par le Cerema, afin de préciser les épaisseurs respectives des différentes couches et de définir le fonctionnement hydrogéologique de la zone d'étude. (par Egal *et al.* (2017) [46]) 19

1.4 La solubilité des principaux minéraux évaporitiques [36] 20

1.5 Différents faciès de gypse en région parisienne : a) carotte de gypse albastroïde (Marnes et Caillasses, Île-de-France) (Source Cerema) ; b)gypse saccharoïde d'Île de France (Collection la maison Deyrolle) ; c) Cristal de gypse dit "fer de lance" (Collection minéralogique Ineris), d) gypse pied d'alouette extrait des anciennes carrières de Crégy-lès-Meaux (Jean-Claude Lehir, 2010) 21

1.6 Disposition des niveaux gypseux au sein de l'horizon des Marnes et Caillasses - Profil géologique nord-sud traversant le département Seine Saint-Denis [125] 22

1.7 Les différents échantillons de gypse utilisés 24

1.8 Observations des gypses échantillonnés par le microscope numérique Dino-Lite 25

2.1 Solubilité du gypse dans l'eau à 25°C : (4) calculé et $(1-3)$ mesurés dans certaines conditions expérimentales : (1) les grains de gypse de taille < 1 μm influence la solubilité ; (2) absence de l'influence de la taille des grains $(10-500$ μm) sur la solubilité ; (3) dissolution d'une surface plane de gypse similaire à la surface naturelle au voisinage de l'équilibre thermodynamique (d'après Lebedev et Kosorukov (2017) [79]) 31

2.2 Distribution des valeurs de la solubilité du gypse sur la base de données de 17 études réalisées avec des grains de gypse de taille $10-500$ μm (d'après Lebedev et Kosorukov (2017) [79]) 32

2.3 La solubilité du gypse dans la littérature (par Shen *et al.* (2019) [114] 34

2.4 Températures de transition gypse $\rightleftharpoons$ anhydrite dans des solutions salines (d'après Marshall et Slusher (1966) [89]) 35
2.5 La solubilité du gypse à 25°C a) dans l'eau salée (d'après Bock, 1961 [15]) ; b) dans divers mélanges de saumure en fonction de la force ionique (d'après Katz (1981) [64]) 36
2.6 Illustration de la dissolution du gypse [30] 39
2.7 Variation globale théorique de la dissolution loin et proche de l'équilibre. $\Delta\mu$ est le changement global du potentiel chimique d'énergie libre de la réaction de dissolution. Les points noirs représentent la dissolution globale du minéral. Les points blancs représentent la variation du taux de dissolution pour une surface plate exempte de défauts (dissolution par germination de trous). La ligne continue représente la variation du taux de dissolution selon la théorie des états de transition [77] 41

3.1 Courbe d'étalonnage d'une électrode spécifique calcium 47
3.2 Constante de dissolution du gypse (pK) en fonction de la température selon différentes bases de données thermodynamiques 53
3.3 Constante de dissolution du complexe $CaSO_4^0$ (pK) en fonction de la température selon différentes bases de données thermodynamiques . 54
3.4 Relation entre la conductivité et la molalité du gypse à différentes température (T= 10, 15, 20 et 25°C) 57
3.5 Relation entre la concentration molaire de gypse dissout et la conductivité : cas eau pure & eau courante (T= 25°C) 60
3.6 Vérification de la loi de Kohlrausch dans l'eau pure et l'eau courante 62
3.7 Représentation d'une compensation de température linéaire et non linéaire (Barron et Ashton (2013) [9]) 63
3.8 Relation entre la concentration molaire de gypse dissout et la conductivité électrique mesurée avec ou sans compensation de température non linéaire (nLF 25°C) : T=25, 20, 15 et 10°C 64
3.9 Évolution de la conductivité avec et sans prise en compte du complexe $CaSO_4^\circ$ (base THERMODDEM) 66
3.10 Comparaison entre les différentes méthodes de compensation de la température sur la plage $0-90\%$ de saturation relative (base THERMODDEM, T= 20°C (nLF 25°C)) 67
3.11 Comparaison des conductivités électriques calculés avec Aqion et les résultats de CHESS (base WATEQ4F - formalisme d'Appelo) 68
3.12 Valeurs de la conductivité électrique calculées par différents formalismes à partir des résultats de CHESS (base WATEQ4F, T= 20°C (nLF 25°C)) 69

3.13 Variation de la conductivité avec différentes bases de données géochimiques à 20°C (nLF 25°C) 69
3.14 Variation du coefficient d'activité du calcium en fonction de la pseudo constante d'équilibre du gypse $K_s^{'} = K_s - IS$ (a : échelle linéaire, b : échelle logarithmique) 71
3.15 Erreur relative des concentrations de l'ion calcium et du complexe $CaSO_4^0$ calculées avec l'approximation pour diverses valeurs de la constante d'équilibre du gypse, K_s, et du complexe $CaSO_4^0$, K_f, à 25°C 72
3.16 Évolution de C_{ref} en fonction de la température à partir des valeurs calculées de la solubilité et comparaison avec les données expérimentales 74
3.17 Variation de la conductivité en fonction de la masse de gypse ajoutée avec différentes compositions initiale de l'eau courante (THERMODDEM, T=20°C (nLF 25°C)) 76
3.18 Calcul de la conductivité avec différentes bases de données géochimiques à 20°C (nLF 25°C) 77

4.1 Représentation du sens d'écoulement à la surface d'un disque rotatif : a) vue en plan ; b) vue latérale. Photo de Levich(1962) [83] 81
4.2 Représentation graphique de la cinétique mixte : la ligne continue représente schématiquement les taux de dissociation, τ_d, en fonction de C_s et les lignes en pointillées a, b et c représentent les taux de diffusion, τ_t, en fonction de C_b. Sur la figure R désigne le taux de dissolution total et C_{eq} la concentration d'équilibre (d'après Jeschke *et al.* (2001) [62]) 85
4.3 Schéma de principe du dispositif expérimental de disque tournant . 87
4.4 Évolution de la conductivité en fonction du temps pour le gypse albastroïde ($\omega = 100$ tr.min^{-1} ; T=15°C). L'ajustement global conduit à $k = 0,165$ mmol.m^{-2}.s^{-1} ($28,28$ mg.m^{-2}.s^{-1}) et $n = 1,05$ 89
4.5 Évolution de la conductivité en fonction du temps pour le gypse albastroïde ($\omega = 100$ tr.min^{-1} ; T=15°C). La méthode d'interprétation par un ajustement de la dérivée donne $k = 0,16$ mmol.m^{-2}.s^{-1} ($29,35$ mg.m^{-2}.s^{-1}) et $n = 1,03$ 90
4.6 Évolution des coefficients de dissolution expérimentaux en fonction de la vitesse de rotation ω : a) gypse albastroïde ; b) gypse saccharoïde II 91
4.7 Diagramme d'Arrhenius pour $\omega = 50$ tr.min^{-1} : 1) gypse albastroïde ($E_a = 34,7$ KJ.mol^{-1}, $R^2 = 0,95$), 2) gypse saccharoïde II ($E_a = 32,13$ KJ.mol^{-1}, $R^2 = 0,99$) et gypse matriciel I ($E_a = 44,26$ KJ.mol^{-1}, $R^2 = 0,96$) 93

4.8 Les profils du taux de récession en fonction de ω avec et sans polissage pour les faciès du gypse à texture homogène et hétérogène : a) saccharoïde I (Vaujours) b) matriciel I c) sacharoïde II d) albastroïde 95
4.9 Deux disques de gypse matriciel I avec différentes rugosités de surface initiales 96
4.10 Évolution du taux de dissolution en fonction de la vitesse de rotation (rad.s^{-1}) pour des conditions conventionnelles et non conventionnelles (gypse albastroïde, T= 15°C) 99
4.11 Évolution de l'exposant de la vitesse de rotation tout au long de l'expérience des disques tournants pour le gypse matriciel I (initialement poli et non poli) à T= 20° 100
4.12 Observations en fin d'expériences de disques tournants : a) dendrite millimétrique sous la surface d'un disque albastroïde b)gel sur la surface d'un disque saccharoïde II 103
4.13 Schéma de l'essai en batch 104
4.14 Évolution de la conductivité électrique lors d'un essai en batch (gypse saccharoïde I, T= 20°C) 105
4.15 log-log du taux de dissolution en fonction de $(1 - C_{rel})$: a) albastroïde b) matriciel I c) saccharoïde I d) saccharoïde II. La ligne en trait plein représente l'ajustement de la cinétique de dissolution loin de l'équilibre, la ligne pointillée celui proche de l'équilibre avec une saturation relative de transition proche de 94% 106
4.16 Représentation log-log du taux de dissolution en fonction de $(1 - C_{rel})$ en utilisant des cristaux de gypse de fer de lance et un ajout de particules de silice ou d'argile 108
4.17 Comportement des paramètres de la loi cinétique et de C_{trans} aux petites variations de C_{ref} pour le gypse matriciel I 109
4.18 Modélisation numérique d'un flux de dissolution en fonction du temps d'un système gypse-eau avec une simple ou une double cinétique (d'après Guo *et al.* (2016) [54]) 110

5.1 Principe de l'essai de lessivage à un débit constant (1 cm^3.s^{-1}) et état final d'une surface quasi-verticale du gypse après une durée de 5 jours (7×15 cm^2) 115
5.2 a) Ecoulement d'eau sur une surface plane quasi-verticale d'un bloc de gypse ; b) récipient de collecte des insolubles 116
5.3 Observation du bloc de gypse après dissolution ($+67h$) : a) partie gypse pur, b) concentration des insolubles et c) formation des crêtes creusées par l'écoulement 117

5.4 Surface d'un bloc de gypse saccharoïde ($4 \times 2 \times 1,2$ cm^3) après 7 jours d'immersion (v$\approx 10^{-2}$ m.s^{-1}) 119
5.5 Vues d'un même pilier dans la carrière abandonnée de Roquevaire (Bouches-du-Rhône- 13) avec deux niveaux d'ennoyage différent (en 1996 et en 2010) ©Ineris 119
5.6 a) Configuration 3D d'un système pilier-écoulement eau pure (dimensions $5 \times 5 \times 5$ m ; vitesse v= 10^{-6} m.s^{-1}) b) modélisation de la dissolution pendant 30 ans d'un pilier de gypse ($5 \times 5 \times 5$ m^3) ennoyé d'une carrière souterraine (v$\approx 10^{-2}$ m.s^{-1}) (par Guo *et al.* (2016) [54]) 120
5.7 a) bloc de gypse entièrement noyé et circulation d'une faible vitesse d'eau, de 10^{-3} à 10^{-2} m.s^{-1} ; b) vue de dessus 121
5.8 Vue en coupe et vue avant du bloc de gypse 121
5.9 Observations des blocs du gypse après dissolution : a) saccharoïde II, b) saccharoïde III, c) matriciel II 123
5.10 Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse saccharoïde I : a) des surfaces brillantes avec une mise en relief des plans de clivage, b) dissolution régressive produit peu d'insoluble (tâches jaunes sur la surface) 124
5.11 Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse saccharoïde II : a) des marques de stries jaunes, b) un petit amas d'insoluble non affecté par la dissolution 125
5.12 Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse saccharoïde III : a) des surfaces brillantes avec une mise en relief des plans de clivage, b) couche d'insolubles non affectée par la dissolution 126
5.13 Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse albastroïde impur : a) mise en relief des parties riches en insolubles b) léger relief en raison de l'accrochage des insolubles sur la face de la plage de gypse en cours de dissolution 127
5.14 Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse matriciel : a) mise en relief de la matrice carbonatée (matriciel I), b) grains de gypse recouverts par une couche d'insolubles et mis en évidence par une récession de la matrice à dominance argileuse lors de la dissolution (matriciel II) 129
5.15 Observations binoculaires des grains piégés des blocs du gypse saccharoïde et albastroïde impur 134
5.16 Observations binoculaires des grains piégés des blocs du gypse matriciel 135

6.1 Influence a) du gypse sur la dissolution de la calcite et b) de la calcite sur la masse du gypse dissout en système ouvert et fermé 145

6.2 Effet de la dolomite désordonnée avec une cinétique rapide sur la composition de la solution et la dissolution du gypse (durée 12 jours). Les courbes en pointillés présentent l'évolution avec prise en compte uniquement du gypse 149
6.3 a) Influence d'une cinétique lente de la dolomite désordonnée au bout de 12 jours, b) différence des concentrations par rapport à une cinétique rapide de la dolomite 150
6.4 Évolution du taux de dissolution en fonction du pH pour les minéraux carbonatés étudiés par Chou *et al* (1989) [26] 153
6.5 Gypse et dolomite en cinétique avec l'eau courante : a) système fermé et b) système ouvert 154
6.6 Transformation dolomite-calcite en système fermé sur : a) 100 jours et b) 100 ans 156

7.1 Carte piézométrique de la nappe des Marnes-et-Caillasses pour le relevé d'avril 2019 avec mention des niveaux piézométriques [51] 162
7.2 Modélisation des concentrations avec un transfert entre les deux aquifères des Marnes et Caillasses et de Saint-Ouen par une ouverture dans la couche imperméable : a) localisation des horizons gypseux des Marnes et Caillasses et de la couche imperméable des sables de Beauchamps b) simulation après 100 ans de la distribution spatiale de la concentration relative en gypse dissout d'après Laouafa (2019) [75]) 168
7.3 Évolution du taux de récession en fonction de l'indice de saturation du système étudié pour chacun des faciès de gypse 171
7.4 Localisation et contexte géographique du Bois de la Tussion (source Google Earth ©et Charmoille *et al.* (2011) [22] 172
7.5 Position des différents aquifères par rapport aux formations gypsifères de Bois de la Tussion (Charmoille *et al.*, 2011 [22]) 173
7.6 Comparaison des surfaces piézométriques en 2009 (bleu) et 1999 (rouge) et localisation des piézomètres (source : Ineris) 174
7.7 Représentation schématique des côtes piézométriques relevées dans les aquifères des marnes infra-gypseuses (MIG) et du calcaire de Saint-Ouen (SO), en fonction de leur abscisse Lambert 175
7.8 Indice de saturation vis-à-vis du gypse en fonction de la concentration en sulfate des analyses de l'aquifère MIG et du SO pour les quatre campagnes de prélèvements 177
7.9 Conductivité électrique mesurée et calculée en fonction des indices de saturations pour l'ensemble des mesures des piézomètres du bois de la Tussion (Juillet 2009) 178

7.10 Conductivité électrique et rapport molaire calcium/sulfate en fonction de la concentration en sulfate pour l'ensemble des mesures du bois de la Tussion (Juillet 2009) 178
7.11 Représentation spatiale à l'échelle de la zone du Bois de la Tussion des concentrations en SO_4^{2-} ($mg.L^{-1}$) 179
7.12 Relation entre les concentrations en calcium et sulfate de différents piézomètres dans le bois de la Tussion (campagne de prélèvement juillet 2009) 179
7.13 Relation entre les concentrations en calcium et bicarbonates de différents piézomètres dans le bois de la Tussion (campagne de prélèvement juillet 2009) 180
7.14 Relation entre les concentrations en calcium et magnésium de différents piézomètres dans le bois de la Tussion (campagne de prélèvement juillet 2009) 180
7.15 Évolution du taux de récession effectif en fonction des indices de saturation des différents prélèvements dans la Bois de la Tussion (aquifère des marnes infra-gypseuses) 181
A1 Observations binoculaires de la surface du gypse matriciel lors des essais de lessivage 193

Liste des tableaux

1.1 Caractéristiques minéralogiques et pétrophysiques des échantillons de gypse étudiés 24

2.1 La solubilité du gypse à T=25°C dans la littérature 30

2.2 Valeurs de la solubilité de quelques minéraux carbonatés et évaporitiques (T=25°C) 32

3.1 Coefficients de l'expression analytique de la constante d'équilibre thermodynamique du complexe $CaSO_4^0$ en fonction de la température absolue T[K] 52

3.2 Valeurs des constantes thermodynamiques du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ de différentes bases de constantes thermodynamiques 53

3.3 Coefficients des expressions de la conductivité électrique et de la viscosité de l'eau en fonction de la température 64

3.4 Comparaison de la solubilité du gypse avec et sans la formation du complexe $CaSO_4^\circ$ à 25°C 66

3.5 Comparaison entre les différentes valeurs de la conductivité à l'équilibre à T=20°C (nLF 25°C) avec différents formalismes 68

3.6 Comparaison la conductivité à l'équilibre calculée avec les différentes bases thermodynamiques et la mesure expérimentale à 20°C (nLF 25°C) 70

3.7 Coefficients de l'approximation polynomiale quantifiant la relation entre le coefficient d'activité du calcium, γ, et la pseudo constante d'équilibre du gypse $K_s^{'} = K_s - IS$ 71

3.8 Composition de l'eau courante de Fontainebleau d'après une analyse chimique au laboratoire et des analyses de terrain 75

3.9 Comparaison des différentes valeurs de la conductivité initiale et à l'équilibre en fonction de la composition chimique initiale de l'eau courante (T= 20°C, base THERMODDEM) 77

4.1 Valeurs des paramètres de dissolution à l'eau pure déterminées à partir des données de dissolution à deux température (15 et 20°C) . . . 92

4.2 Énergies d'activation de la dissolution du gypse dans l'eau rapportées dans la littérature 92
4.3 Effet des insolubles sur la cinétique de dissolution pour le gypse matriciel I 96
4.4 Ensemble des paramètres de dissolution à l'eau pure en utilisant un ajustement linéaire (T= 15°C) 97
4.5 Ensemble des paramètres de dissolution à l'eau pure en utilisant un ajustement par la fonction puissance (T= 15°C) 97
4.6 Synthèses de l'influence sur le taux de dissolution des paramètres pétrophysiques des gypses étudiés 100
4.7 Valeurs des paramètres de dissolution à l'eau courante définies par les données de dissolution à T= 15°C 101
4.8 Résumé des résultats des essais en batch (T= 20°C) 107

5.1 Synthèse des observations de la surface du bloc et du flux particulaire après dissolution 130
5.2 Bilan de masse a) du bloc de gypse et b) des grains collectés après dissolution à différentes vitesses 132
5.3 Valeurs des taux de récession avec et sans prise en compte de la teneur en insolubles (τ_r et τ_{r_0} respectivement) et estimation de la valeur sécuritaire 133
5.4 Analyse minéralogique semi-quantitative des grains collectés par DRX. Les quantités faibles inférieures à 10% sont présentées par o (quelques traces), + $(0-5\%)$ et ++ $(5-10\%)$ 135

6.1 Indices de saturation des minéraux potentiellement présents sous forme d'insolubles dans les gypses de la zone d'étude (système ouvert ; $PCO_2 = 0,0004$ atm) 143
6.2 Influence calcite-dolomite/magnésite à l'équilibre thermodynamique exprimé en mmol.L^{-1} et mg.L^{-1} (système ouvert ; $PCO_2 = 0,0004$ atm) 144
6.3 Analyses des solutions en contact avec du gypse saccharoïde dans l'eau pure 147
6.4 Résultats des simulations chimiques avec et sans prise en compte de la cinétique de la dolomite désordonnée ($k_d = k_{gypse}$) et de la calcite 148
6.5 Résultats des simulations chimiques avec une cinétique lente pour la dolomite ($k_d = 4 \times 10^{-7}$ mol.m^{-2}.s^{-1} ; $t = 3$ jours) 150
6.6 Analyse des simulations chimiques en prenant comme solution initiale, l'analyse de la solution saturée à 87% en gypse 151

6.7 Analyses au laboratoire des solutions du gypse saccharoïde dans l'eau courante 152
6.8 Ions non communs au gypse des solutions à l'eau pure 152
6.9 Effet de la dolomite désordonnée en cinétique pour des temps longs (100 jours) dans l'eau courante 154
6.10 Effet de la dolomite désordonnée et d'une cinétique de précipitation de la calcite pour des temps longs (100 jours) dans l'eau de robinet . 155
6.11 Comparaison des résultats des simulations géochimiques en fonction de la PCO_2 avec ceux de l'analyse au laboratoire de solution de dissolution avec l'eau courante 157
6.12 Analyse des simulations chimiques en prenant comme solution initiale, l'analyse d'une solution saturée à 90% en gypse dans l'eau courante . 158
6.13 Influence d'une eau calcique bicarbonatée sur la quantité d'ions calcium et sulfate à l'équilibre 159

7.1 Résultat des analyses chimiques aux cinq points de prélèvement de la zone d'étude 163
7.2 Valeurs des indices de saturation potentiellement présents dans les cinq points de prélèvement (T= 13°C) 164
7.3 Résultat des analyses chimiques aux cinq points de prélèvement en imposant une valeur de la PCO_2 égale à $0,014$ atm 164
7.4 Résultat des simulations chimiques du système 6139−MC avec différentes conditions initiales 165
7.5 Justification des fortes concentrations en sulfate du système 6141−MC par simulation géochimique sur 10 et 100 ans (T= 13°C, $PCO_2 = 0,014$ atm) 166
7.6 Résultats de modélisation des systèmes sous saturées en gypse avec des concentrations en sulfate initiales variables (PCO_2=0,014 atm, T= 13°C) 168
7.7 Résultats de modélisation des systèmes carbonatée avec des concentrations en sulfate initiales variables (durée 10 ans, T= 13°C) 169
7.8 Valeurs du taux de dissolution, τ, et du taux de récession, τ_r, en fonction du faciès de gypse aux différents IS des systèmes étudiés . . 171

Liste des symboles

Acronymes

CG	Calcaire Grossier
IS	Indice de saturation
MC	Marnes et Caillasses
MIG	Marnes infra-gypseuses
MMG	Masses et Marnes de gypse
SB	Sable de Beauchamp
SO	Saint Ouen

Notions grecques

α	Coefficient de la compensation de la température [°C^{-1}]
δ	Épaisseur de la couche limite [m]
λ_m	Conductivité molaire [S.m^{-2}.mol^{-1}]
λ_m^0	Conductivité molaire à la limite de la dilution infinie [S.m^{-2}.mol^{-1}]
Ω	Facteur pré-exponentiel [mol.m^{-2}.s^{-1}]
ω	Vitesse de rotation [rad.s^{-1}] ou [tr.min^{-1}]
ϕ	Porosité [%]
ρ	Masse volumique de la phase solide [kg.m^{-3}]
ρ_{app}	Masse volumique apparente sèche [kg.m^{-3}]
σ	Conductivité électrique [S.m^{-1}]
σ_{ref}	Conductivité électrique de référence [S.m^{-1}]
σ_{rel}	Conductivité électrique relative [-]

τ Taux de dissolution [mol.m^{-2}.s^{-1}] ou [kg.m^{-2}.s^{-1}]

τ_0 Coefficient de dissolution à vitesse nulle [mol.m^{-2}.s^{-1}] ou [kg.m^{-2}.s^{-1}]

τ_d Taux de dissociation [mol.m^{-2}.s^{-1}] ou [kg.m^{-2}.s^{-1}]

τ_r Taux de récession dépendant de la porosité et de la teneur en insolubles du minéral [m.s^{-1}]

τ_t Taux de diffusion [mol.m^{-2}.s^{-1}] ou [kg.m^{-2}.s^{-1}]

τ_{r_0} Taux de récession dépendant de la porosité du minéral [m.s^{-1}]

φ Facteur de correction du coefficient d'activité [-]

ϑ Viscosité [m^2.s^{-1}]

Ψ, κ Coefficients de l'expression de la conductivité en fonction de la température (EN 27888) [-]

ξ Constante de l'expression du coefficient d'activité avec la formule de Davies [-]

ΔG^0 Variation de l'enthalpie standard de réaction[J.mol^{-1}]

ΔH^0 Variation de l'enthalpie de réaction [J.K^{-1}]

ΔS^0 Variation de l'entropie de réaction [J.K^{-1}]

ΔV^0 Variation du volume molaire partiel [m^3.mol^{-1}]

ϵ_i^η Facteur de la loi cinétique employée dans le logiciel CHESS [-]

Notions latines

k_s Coefficient de dissociation [mol.m^{-2}.s^{-1}] ou [kg.m^{-2}.s^{-1}]

k Coefficient de dissolution [mol.m^{-2}.s^{-1}] ou [kg.m^{-2}.s^{-1}]

k_t Coefficient du transport des éspèces en solution [mol.m^{-2}.s^{-1}] ou [kg.m^{-2}.s^{-1}]

a,b Constantes de la loi de Kohlraush [-]

i Ion [-]

z Nombre de charge de l'ion [-]

t_{fix} Offset de temps [s]

n Ordre de la loi cinétique [-]

t Temps [s]

t_i Teneur en insolubles [%]

v	Vitesse d'écoulement [m.s^{-1}]
$\mathcal{A}$,$\mathcal{B}$	Coefficients de la conductivité molaire proposées par McCleskey *et al.* (2012) [94] [-]
C_{ref}	Concentration à l'équilibre [mol.L^{-1}]
C_{rel}	Concentration relative [-]
C	Concentration réelle des espèces dissoutes [mol.L^{-1}]
K	Constante d'équilibre thermodynamique [-]
K_f	Constante d'équilibre thermodynamique du complexe $CaSO_4^0$ [-]
K_s	Constante d'équilibre thermodynamique du gypse [-]
K_p	Constante d'équilibre thermodynamique fonction de la pression [-]
K_{p_0}	Constante d'équilibre thermodynamique à une pression P$= 0,1$ MPa [-]
K_0	Constante d'équilibre thermodynamique à une température de rèfèrence [-]
D	Constante de diffusion [m^2.s^{-1}]
F	Constante de Faraday [C.mol^{-1}]
B	Constante de la loi de Debye-Hûckel limitée [-]
R	Constante des gaz parfaits [J.mol^{-1}.K^{-1}]
I	Force ionique [mol.L^{-1}]
M	Masse molaire [kg.mol^{-1}]
P	Pression [Pa] ou [atm]
PCO_2	Pression partielle de CO_2 [Pa] ou [atm]
Q	Produit ionique [-]
K_s'	Pseudo constante d'équilibre thermodynamique du gypse [-]
S	Surface du gypse exposée à la dissolution [m^2]
S_v	Surface volumique du minéral [m^2.L^{-1}]
S_v	Surface volumique du minéral [m^2.L^{-1}.K^{-1}]
T	Température [°C] ou [K]
T_{ref}	Température de référence [°C] ou [K]
V	Volume de la solution [m^3]
E_a	Énergie d'activation [J.mol^{-1}]

Introduction générale

Les roches sulfatées sont largement réparties dans le monde et recouvrent près de 25% de la surface continentale mondiale [50]. Dans la croûte terrestre, les minéraux les plus abondants formant ces roches sont le gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$) et les minéraux de sulfate de calcium apparentés, tels que la bassanite ($CaSO_4$, $\frac{1}{2}H_2O$) et l'anhydrite ($CaSO_4$). La France est un des premiers producteurs de gypse dans le monde et ses réserves en sulfate de calcium sont très importantes. Les plus gros gisements en France se trouvent dans le Bassin parisien où ils produisent les deux tiers du gypse exploité [107]. L'exploitation intensive du gypse et d'anhydrite depuis plusieurs siècles en France est principalement destinée à la fabrication du plâtre et du ciment [93, 91] mais les autres possibilités d'utilisation de ces substances sont nombreuses comme la céramique, les engrais agricoles ou encore de l'industrie médicale et dentaire (figure 1).

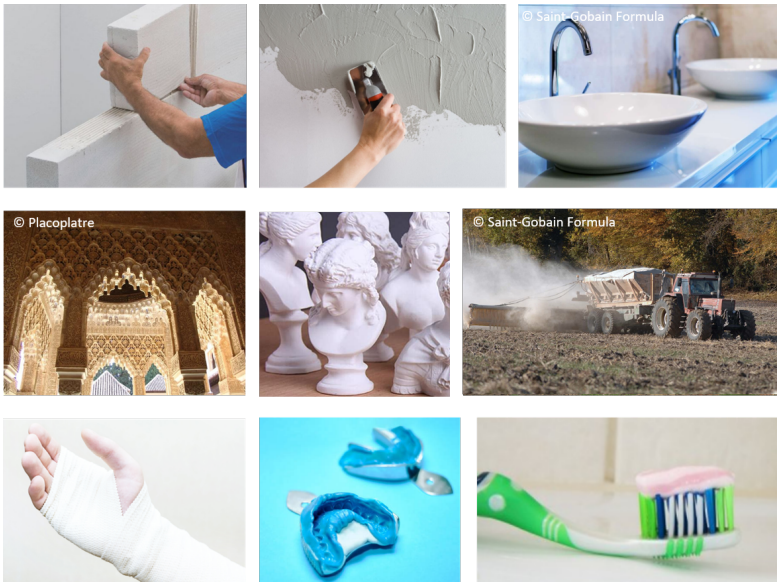


Figure 1 – Le gypse : une ressource industrielle polyvalente

Klimchouk *et al.* [70] ont listé plus de 35 pays et régions présentant des affleurements de gypse. Cependant, l'occurrence des formations gypsifères, principalement

sédimentaires, à la surface reste limitée à l'échelle mondiale. Cette rareté apparente à l'affleurement peut s'expliquer par la résistance relativement faible du gypse (une roche tendre et soluble) à tous les processus d'érosion et diagénétiques, plutôt que par la présence limitée de dépôts de roches sulfatés [96]. Les dépôts de gypse et d'anhydrite favorisent la création de nombreuses cavités souterraines et de reliefs superficiels particuliers et parfois très spectaculaires, en relation avec leur caractère soluble. Ceux-ci sont particulièrement nombreux en Russie, en Ukraine et aux États-Unis [70, 2]. Des dépressions cryokarstiques (permafrost) en relation avec le gypse se développent également dans le pergélisol, principalement dans les régions canadiennes et celles du nord-ouest de la Russie [108]. Les dépôts sédimentaires de gypse peuvent atteindre plusieurs centaines de mètres d'épaisseur dans certaines formations géologiques comme c'est le cas des gypses de la carrière Siniat à Mazan - Vaucluse d'âge Priabonien (Ludien), contemporains de ceux du Bassin parisien, et qui présentent une épaisseur importante liée à une forte subsidence locale [128]. C'est l'une des plus grandes carrières d'Europe qui atteint une profondeur de 250 m (figure 2).

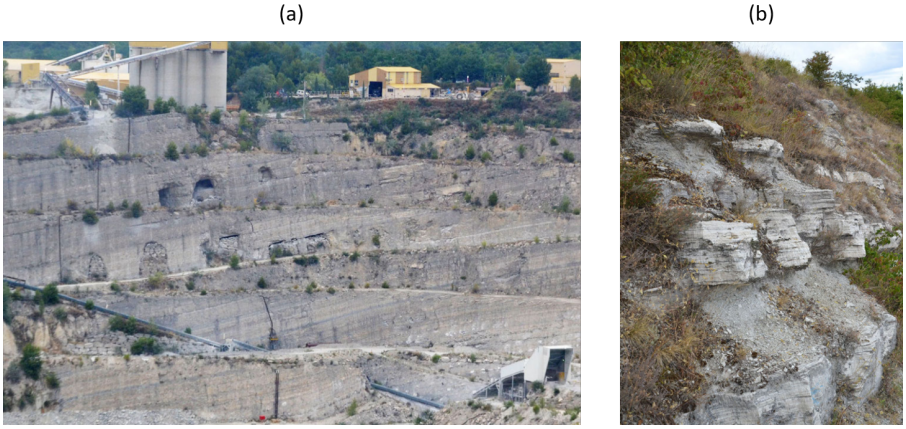


Figure 2 – La carrière de gypse de Mazan - Vaucluse (350 m de hauteur et 25 km de pistes) : a) détail du front Nord où l'épaisseur des couches de gypse est particulièrement développée, b) affleurement à rigoles de dissolution dans du gypse oligocène [source Pierre Thomas 2016]

L'épaisseur des dépôts de gypse (et d'anhydrite) sédimentaires dans la plupart des relevés stratigraphiques est généralement très inférieure à 100 m. Ces dépôts se présentent sous forme de couches stratiformes régulières ou sous forme de lentilles. La plupart des faciès gypseux se classent en deux familles distincts sans relation apparente : la première est essentiellement albastroïde et la seconde est principalement saccharoïde. Cependant, cette classification succincte en deux groupes cache une grande diversité pétrographique, en fonction de la taille des cristaux et des

grains [126]. Outre le gypse "fer de lance" composé de macro-cristaux maclés présents dans certains niveaux marneux ou dolomitiques, les roches gypseuses contiennent des éléments insolubles essentiellement co-sédimentés, ou co-précipités avec le gypse lors de sa sédimentation ou résultant de son évolution diagénétique et épigénétique [81]. Ces processus sont généralement longs à l'échelle des temps géologiques. Ils aboutissent à la création de faibles quantités d'insolubles, contrairement aux cas des insolubles présents dans des gypses associés à des nappes de charriage ou des bourrages d'origine tectonique qui peuvent modifier considérablement les diverses propriétés pétrographiques, pétrophysiques et mécaniques du gypse [73, 90, 58].

En plus de son extraction industrielle, une dissolution naturelle du gypse peut se développer au contact des eaux souterraines. La figure 3 illustre la dissolution de gypse dans les marnes et caillasses du Lutétien en région parisienne qui se développe dans le sens de l'écoulement des eaux souterraines vers le centre de subsidence occupé par des bancs de gypse massif. Cette dissolution induit une perte de matière solide générant la création des vides souterrains de dimensions plus au moins importantes qui en cas d'effondrement peuvent se répercuter en surface et induire des désordres de type affaissement et fontis [125, 121, 34, 25].

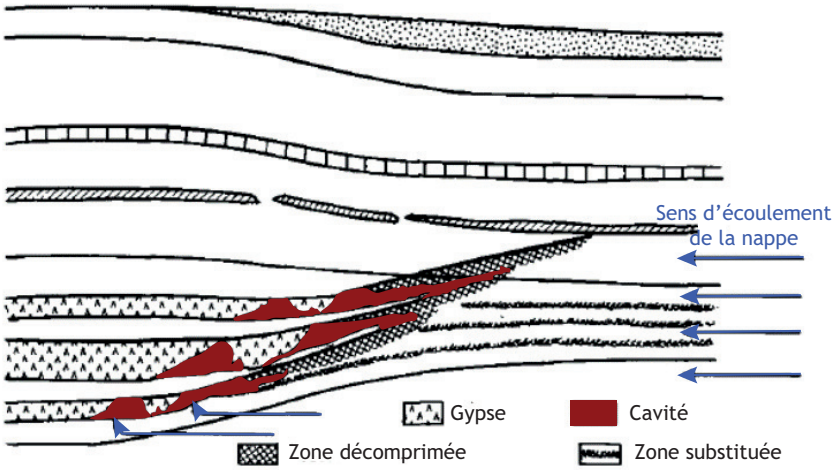


Figure 3 – Modèle géologique au droit des zones de dissolution des Marnes et Caillasses d'après Toulemont (1974) [127] modifié par Charmoille (2013) [24]. Les flèches indiquent le sens d'écoulement de la nappe.

Dans ce contexte, des déformations de terrains lentes et progressives peuvent être observées dans les zones décomprimées du sous-sol mais plus fréquemment des effondrements localisés. Ce type de désordre se caractérise par des extensions horizontales de fontis d'ordre plurimétrique qui peuvent atteindre une dizaine voire plusieurs dizaines de mètres dans certains contextes géologiques particuliers, notamment lorsque les terrains de recouvrement sont très déformables. Le gypse est ainsi

à l'origine de nombreux paysages karstiques dans certaines régions du monde. La figure 4 présente quelques exemples de différents pays. La plus grande cavité de gypse au monde est la Grotte Optimiste, située en Ukraine, (figure 4) avec une longueur cumulée de 214 km [68]. Dans les zones du Bassin parisien, où le sous-sol est riche en gypse (figure 6a), un des évènements emblématiques est la découverte, en 1975, d'un vide sous la gare du Nord située à Paris. Ce vide a été le résultat de la migration d'un effondrement d'une cavité au travers des roches de couverture depuis les terrains éocènes. Ce vide a probablement été induit par les pompages industriels d'eaux souterraines pendant plus d'un siècle (figure 5).

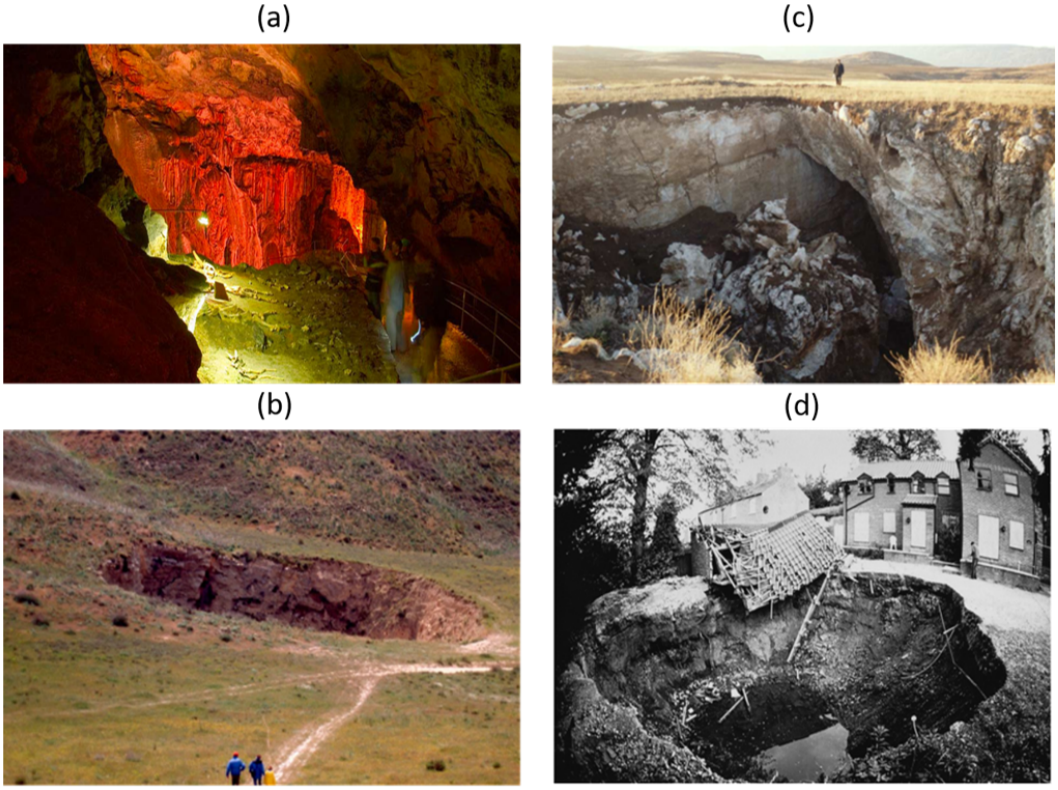


Figure 4 – Photographies d'effondrement des cavités souterraines liées au gypse : a) La Grotte Optimiste, la plus grande du monde, située dans l'Oblast de Ternopil en Ukraine (Source viago.ca) ; b) fontis observé près de Madrid, dans le centre de l'Espagne (source Wikipédia) ; c) une doline récente au sud de Sivas en Turquie [37] ; d) un effondrement de 10 m de diamètre et 5.5 m de profondeur observé en 1997 dans la ville Ripon au Royaume-Uni (source Tony Waltham)

Ceci indique que d'importantes perturbations anthropiques générées par des pompages industriels, des rabattements de nappe et des aménagements hydrauliques [21, 69] peuvent contribuer à la déstabilisation d'une cavité préexistante suite à la modification de la pression hydraulique. Les mécanismes de dissolution naturelle

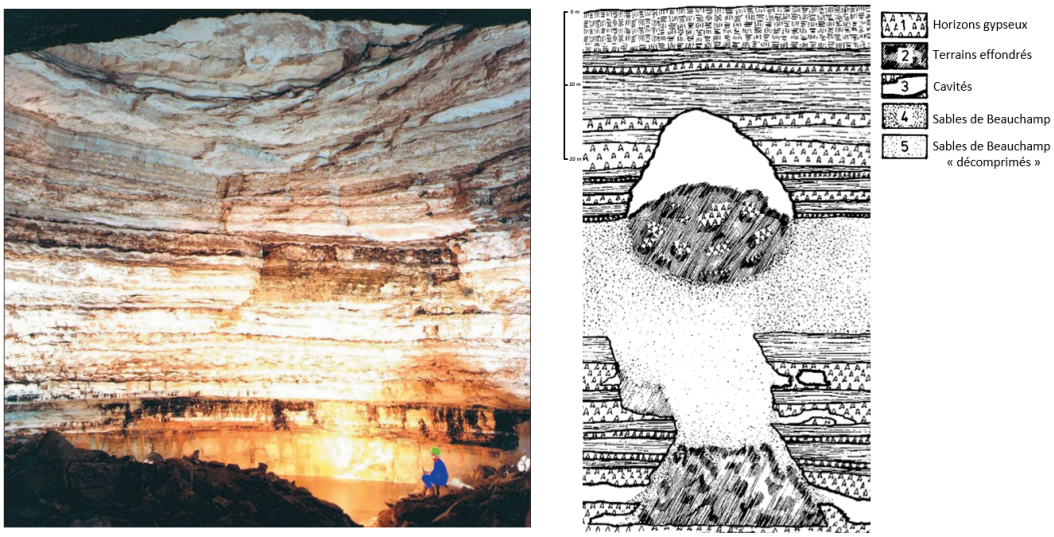


Figure 5 – Photo et coupe schématique d'un vide souterrain reconnu en 1975 sous la gare de Paris-Nord [125, 126]

du gypse dans le sous-sol sont toujours actifs en Île-de-France et par conséquence ils peuvent avoir un impact sur les populations et les infrastructures (figure 6b). Des perturbations induites par des travaux, en particulier ceux souterrains, peuvent accélérer la dissolution et avoir un effet déclencheur de désordres à partir de zones perturbées ou décomprimées générées par des dissolutions actives antérieures.

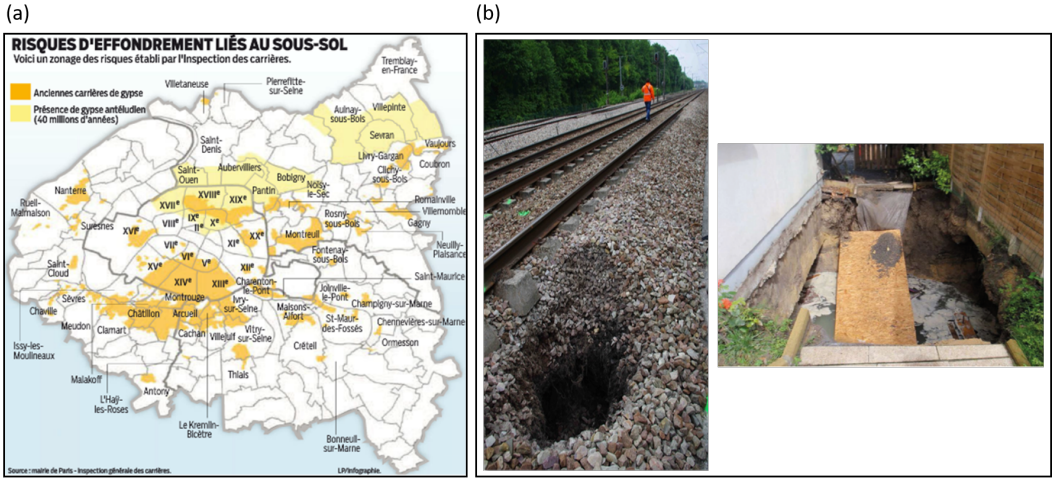


Figure 6 – a) Périmètre exposé au risque de dissolution du gypse en région Île-de-France (source : IGC) ; b) des effondrements propagés à la surface dans la commune de Sevran située dans la banlieue nord de Paris (source IGC et Ineris)

Dans l'objectif d'améliorer la prévention des risques en surface dans les régions où du gypse est présent en profondeur, il est important d'avoir une bonne connaissance

des mécanismes de dissolution du gypse et de quantifier les variables intervenant dans les interactions eau-gypse qui sont moteurs du développement de la dissolution.

Identification et caractérisation de la dissolution naturelle du gypse dans le sous-sol

Pour qu'un processus de dissolution se développe, il faut que le fluide en contact avec la phase solide soluble, le gypse en l'occurrence, soit sous-saturé. Ceci peut se manifester dans différents contextes géologiques.

A partir d'un traitement statistique d'un grand nombre de mesures issues de la partie Nord-Est de la région parisienne, Toulemont en 1974 [127] a montré l'existence d'une concordance entre l'épaisseur de la formation lutétienne (notamment les marnes et caillasses) et sa composante gypseuse qui est affectée par la dissolution. En conséquence, une épaisseur des marnes et caillasses supérieure à 35 m pourrait présenter jusqu'à 15 m des gypses cumulés qui représentent un potentiel de création de vide important (figure 7). La dispersion observée des rapports d'épaisseurs reflète les difficultés rencontrées lors de l'évaluation de la répartition du gypse dans ces formations lutétiennes dues à des accidents de sédimentation ou des données de sondage approximatives. La répartition du gypse dans ces formations dépend aussi du lessivage, de la réduction du gypse par dissolution et du foisonnement non négligeable des marnes décomprimés (30 à 40%) à la suite de la dissolution des niveaux gypseux.

Des travaux d'expertise sur la prévention des risques liés à la dissolution in situ dans différentes régions du territoire français sont réalisés par la direction sol et sous-sol de l'Ineris depuis plusieurs années. Ces travaux reposent principalement sur l'identification de la dissolution naturelle du gypse dans le sous-sol par le relevé des désordres de surface, l'identification des vides ou des zones décomprimés (karst ou montée de fontis) à partir de l'analyse des relevés de sondage et des suivis géochimiques et hydrogéologiques des eaux souterraines présentes et/ou en contact avec les formations gypsifères.

Un outil d'analyse pour identifier une zone de dissolution active est de déterminer l'indice de saturation de l'eau souterraine vis-à-vis du gypse. Il se base sur sa concentration en sulfates qui constitue un traceur naturel de la dissolution du gypse et qui devrait être comprise entre 1400 et 1450 mg/L pour un état d'équilibre avec le gypse d'après des analyses hydrochimiques en laboratoire [23]. Des modèles hydrogéochimiques sont en cours de développement. Leur objectif à terme est d'évaluer les risques en surface associés à l'évolution de la dissolution naturelle du gypse dans le sous-sol. Cependant la fiabilité de la caractérisation des processus de dissolution repose essentiellement sur l'adéquation des lois cinétiques utilisées vis-à-vis des

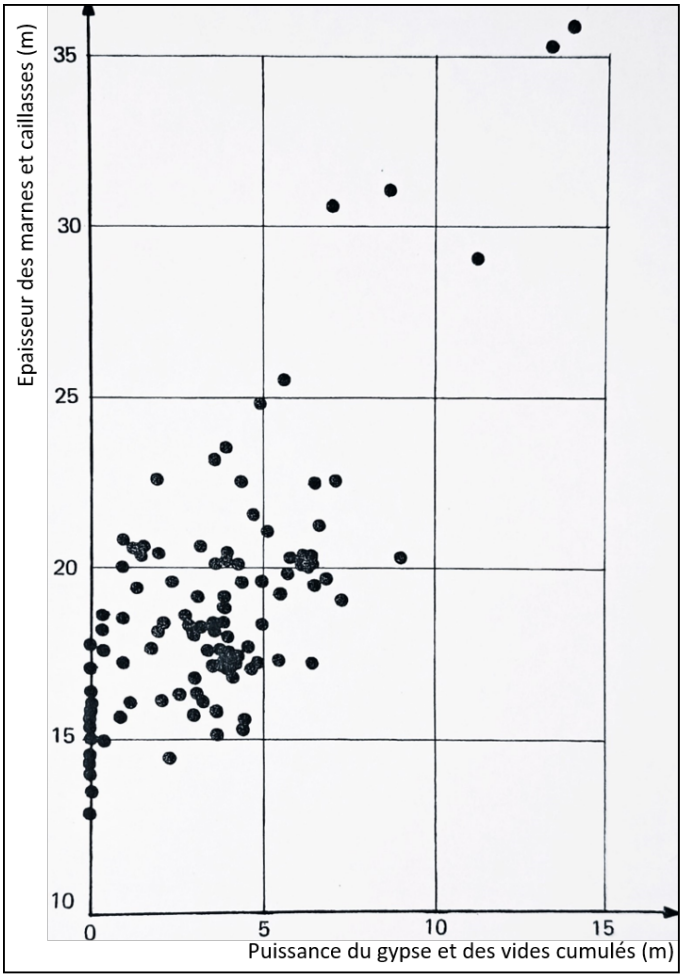


Figure 7 – Relation entre l'épaisseur des marnes et caillasses et la puissance cumulée des vides de dissolution du gypse (Région Nord-Est de Paris). Toulemont, 1974 [127]

conditions d'écoulement locales et les spécificités du gypse naturel considéré. L'essentiel des connaissances sur la cinétique de dissolution du gypse provient d'études de laboratoire et le plus souvent au niveau de l'interface minéral gypse solution. L'utilisation de ces connaissances à l'échelle in situ nécessite plusieurs changements d'échelle dont tout d'abord celui de l'état de la surface générée par la dissolution. Les gypses naturels se présentent sous des aspects variés et complexes en raison la modification de la géométrie de la surface induite par le développement d'une rugosité. Ce paramètre affecte non seulement la morphologie de la phase solide soluble et la texture de la roche, mais il favorise une perturbation de l'écoulement ce qui engendre une variation de la vitesse de dissolution. Si certaines avancées ont été effectuées récemment, elles utilisent un facteur de rugosité qui n'est pas quantifiable à partir des propriétés du gypse considéré [31]. La caractérisation directe d'une ci-

nétique de dissolution à l'échelle d'un échantillon de gypse est possible dans des conditions expérimentales rigoureuses pour interpréter les mesures. De telles caractérisations ont mis en évidence une forte influence de la texture, de la composition et même de la qualité cristalline du gypse étudié.

Dans les formations gypsifères du sous-sol de la zone d'étude, le gypse présente de nombreux faciès avec des textures et des compositions minéralogiques différentes. Cette diversité qui influence la cinétique de dissolution est à l'origine de ces travaux de recherche pour déterminer une loi cinétique tenant compte du faciès et permettant ainsi de fiabiliser la modélisation de l'évolution de la dissolution naturelle d'une zone avec des conditions hydrogéologiques naturelles ou perturbées par la création d'un ouvrage.

Transport particulaire : moteur de l'intensification de la formation des cavités de dissolution

Généralement, le processus de dissolution naturelle du gypse dans le sous-sol est un phénomène lent mais sa cinétique est difficilement quantifiable. Ce processus peut conduire, en cas d'une évolution ultime et brusque, à la formation de cavités de dissolution associées à la création de désordres lorsqu'ils interagissent avec la surface du sol ou une structure de surface ou souterraine. Très souvent, la cavité de dissolution résulte d'une perturbation hydraulique ou mécanique "brutale" d'origine anthropique ou hydroclimatique, telle que des prélèvements intensifs d'une nappe captive par pompage induisant une diminution de la pression hydraulique et une rupture des terrains sus-jacents (figure 8a), ou des infiltrations d'eaux pluviales pouvant provoquer un décolmatage de cavités formées antérieurement puis comblées par des dépôts sédimentaires liés à des effondrements locaux ou à la circulation d'eau souterraine [124, 125]. Dans toutes ces configurations, les conséquences de modification de l'écoulement dans la cavité ou dans la zone soluble résultent d'abord d'une mise en mouvement de particules plutôt que d'une solubilisation importante du gypse au niveau des parois de la cavité.

Le mécanisme de déstabilisation d'une cavité par dissolution intervient dans deux configurations. La première où la mise en solution d'un ciment ou d'une matrice gypseuse peut affaiblir mécaniquement une formation et conduire à une rupture brutale. Cette configuration que l'on retrouve dans des formations gypseuses à fortes teneurs d'insolubles ne sera pas considérée dans nos travaux. La seconde où la dissolution partielle d'un gypse même sans impuretés peut conduire à un détachement de grains qui peuvent être mobilisés par l'écoulement. Cette configuration qui s'applique à des formations pauvres en insolubles sera l'objet de nos travaux. Le flux de particules induit peut augmenter de façon importante le développement d'une cavité par

rapport à la seule prise en compte de la dissolution et contribuer par la suite à sa déstabilisation, par l'évolution progressive du vide franc (figure 8b). Le faciès saccharoïde qui est très courant dans le Bassin parisien est, à priori, favorable pour le développement d'un tel flux particulaire du fait de sa texture composée de cristaux de gypse jointifs mais possédant une porosité significative, jusqu'à 15%, propice à une dissolution préférentielle au niveau des joints entre les grains.

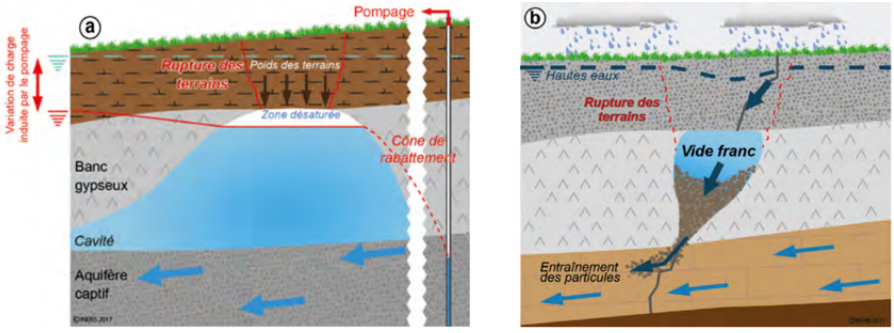


Figure 8 – Mécanisme de déstabilisation d'une cavité en lien avec a) la variation de charge hydraulique induite par le pompage d'une nappe captive ; b) la modification du gradient d'écoulement et l'entrainement des matériaux remplissage provoquant l'apparition d'un vide franc et la rupture des terrains [24]

Cet enchainement va provoquer progressivement :

- un entrainement, par l'eau, des matériaux effondrés au sein du réseau "karstique"(processus d'érosion et de suffusion) ;
- une augmentation du volume disponible ;
- une progression de la cavité, accentuée par le drainage de l'eau souterraine par le vide (figure 9).

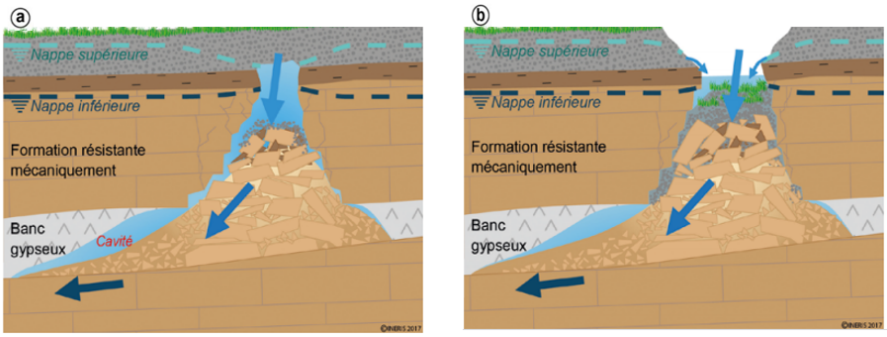


Figure 9 – Schémas représentant la propagation du vide jusqu'à la surface par rupture de l'écran imperméable de la nappe sus-jacente. Le vide proche de l'autocomblement continue sa progression vers la surface grâce aux processus d'érosion et de suffosion qui se mettent en place [25]

Problématique et plan du manuscrit

L'objectif principal de ces travaux de recherche est d'apporter des éléments de compréhension des processus de dissolution de gypses naturels avec des textures différentes et impliquant des teneurs en insolubles variées. Les échantillons de gypse étudiés sont représentatifs des formations gypseuses du périmètre de reconnaissance du projet du Grand Paris Express dans le nord-est parisien, un secteur connu par sa forte densité de population, d'où une urbanisation importante qui génère un surcroît des enjeux d'infrastructures.

Ce travail de thèse a trois objectifs principaux qui visent à :

- évaluer la variabilité du taux de dissolution d'un gypse naturel et plus généralement de la cinétique de dissolution en fonction de la texture qui elle-même définit une rugosité de surface influençant la dissolution ;
- quantifier le rôle respectif du transport des particules et de la dissolution dans la création des cavités dans les horizons gypseux ;
- quantifier l'influence de la composition d'eaux naturelles et la minéralogie des insolubles présents dans un gypse naturel sur sa dissolution.

Différents protocoles expérimentaux ont été établis afin de quantifier les paramètres contrôlant les phénomènes à étudier, notamment la dissolution et le transport particulaire. L'objectif ici est de proposer un modèle décrivant le taux de perte de masse suivant ces deux mécanismes en fonction du faciès et de la teneur des insolubles.

Pendant la caractérisation de ce modèle et après sa quantification, un grand nombre de questions portant sur la dissolution peuvent alors être abordées : Quel est l'effet de la température sur la cinétique ? Quelle est l'influence de la composition initiale de la solution ? Qu'advient-il de la composition chimique de la solution (concentration en sulfate) et de son état de saturation vis-à-vis du gypse, en tenant compte de la présence des insolubles ?

Les questions posées ci-dessus seront abordées sous un angle particulier, à savoir confronter des analyses géochimiques d'eaux (proches d'eaux naturelles) pendant et à la fin des expériences et à des simulations géochimiques afin de transposer les résultats de laboratoire aux conditions in situ.

Ce mémoire de thèse comporte trois parties :

La partie 1 est consacrée à la présentation du cadre géologique de l'exposé, d'un état de l'art des mécanismes de dissolution et celui du gypse en particulier. Elle comprend deux chapitres. Le chapitre 1 présente les formations de gypses de l'Eocène dans leur environnement géologique et géographique de la zone d'étude et il exposera ensuite les caractéristiques des échantillons de gypse étudiés. Le chapitre 2 exposera

sur la base d'une étude de la littérature, les fondements théoriques du processus de la dissolution du gypse et les bases chimiques nécessaires pour formuler sa cinétique de dissolution.

La partie 2 est consacrée à la caractérisation expérimentale des deux processus de dissolution présentés ci-avant et objet de notre étude. Elle comprend trois chapitres. Les chapitres 3 et 4 détaillent les techniques expérimentales définies et mises en œuvre dans des configurations distinctes, et les résultats obtenus qui permettent de formuler une loi cinétique caractérisant le taux de perte de masse par dissolution en fonction du faciès et de la teneur en insolubles ainsi que leur caractéristiques texturales et pétrophysiques. Le chapitre 5 s'intéresse à l'évaluation de la quantité de particules libérées par la dissolution du gypse. Sur la base des résultats détaillés, l'impact du transport particulaire sur la formation des cavités de dissolution est évalué.

La partie 3 comprend deux chapitres. Le chapitre 6 utilise les résultats obtenus dans les chapitres 4 et 5 pour étudier l'influence de la minéralogie des insolubles présents dans un gypse naturel à partir de modélisations géochimiques. Le chapitre 7 utilise les résultats de campagnes de reconnaissance et de suivi hydrogéochimiques de la zone d'étude pour analyser l'évolution du processus de dissolution in situ à partir des résultats obtenus.

Nous rappellerons enfin dans une conclusion générale les principaux résultats de ces travaux de recherche et nous proposerons des perspectives pour de futures recherches.

Première partie

Etat de l'art

Chapitre 1

Cadre géologique

Ce travail de thèse s'intègre dans le cadre des travaux de recherche menés au profit du projet du Grand Paris Express. La zone d'étude se situe dans le département de la Seine-St-Denis où il y aura la construction de la nouvelle ligne 16 (figure 1.1). Son tracé traverse des secteurs connus pour présenter des risques liés à la dissolution du gypse et leurs effets sur le bâti et ouvrages en surface. Les résultats de notre recherche pourront alors être exploités par la Société du Grand Paris (SGP), notamment dans la prévention des phénomènes de dissolution du gypse et l'adaptation des travaux souterrains dans les zones à risques. Dans ce but, la SGP a mis à notre disposition des échantillons de sondages de reconnaissance réalisés pour les études d'avant-projet du tronçon compris entre les futures stations de Sevran-Beaudottes et Sevran-Livry.

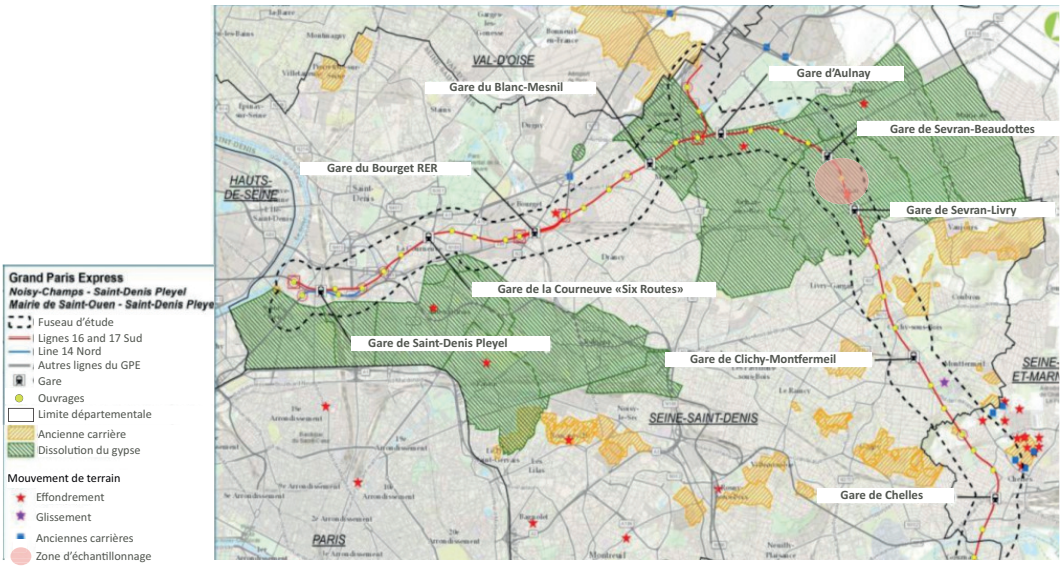


Figure 1.1 – Localisation de la zone d'étude le long du tracé de la future ligne 16 du métro du Grand Paris Express [113]

La lithologie et la structure du sous-sol de la zone d'étude sont bien connues grâce à des reconnaissances ciblées à partir de forages et diagraphies exécutées pour la détection des cavités ou des zones très déstructurées au sein des marnes et caillasses lutétiennes et des masses et marnes du gypse [46]. Les reconnaissances géologiques et hydrogéologiques ont permis, malgré la complexité de la prospection, de distinguer des zones à risques à l'échelle du tracé.

Ce chapitre détaille les données géologiques et hydrogéologiques du site issues des reconnaissances actuellement disponibles et plus généralement des problématiques liées à la dissolution potentielle du gypse. La nature et la description des différents faciès de gypse présents dans ces formations sont abordées dans une synthèse géologique effectuée à partir des anciennes études du territoire et de celle des carottes de sondage du Grand Paris Express. Enfin, une caractérisation pétrographique et pétrophysique des gypses échantillonnés et utilisés dans cette étude est présentée.

1.1 Lithostratigraphie générale de la zone d'étude

Le tronçon de la ligne 16 du Grand Paris Express est implanté sous la Plaine de France et sous le plateau de Clichy-Montfermeil, dans la série sédimentaire tertiaire du bassin de Paris, plus précisément au sein des formations de l'Eocène (Lutétien, Bartonien et Priabonien ou Ludien). L'Yprésien (Eocène inférieur) est situé à une profondeur importante et il n'est donc pas concerné par le projet (figure 1.2). Ces horizons sont recouvertes en surface par des formations quaternaires naturelles (alluvions anciennes et modernes) ou anthropiques (remblais).

Dans le sous-sol parisien, les dépôts gypseux sont majoritairement présents dans deux formations de l'Eocène (figure 1.2) : 1) les masses et marnes du gypse du Priabonien (Ludien) (37 Ma - 34 Ma) au niveau de laquelle les "masses" gypseuses stratiformes et continues sont bien conservées avec une épaisseur maximale de 20 mètres environ (1ère masse de gypse) à moins de 10 mètres voire d'un mètre d'épaisseur environ pour les 2ème, 3ème et 4ème masses de gypse, 2) les marnes et caillasses du Lutétien (46 Ma - 40 Ma) où le gypse est présent sous des formes de couches géologiques plus au moins régulières ou lenticulaires puisqu'ils n'ont pas subi de déformations tectoniques importantes comme c'est le cas sur les communes de Sevran et Livry-Gargan [46]. Cependant, ces dépôts ont été érodés ou dissouts et ils ne représentent aujourd'hui qu'une partie de la formation initiale. Lorsque les couches géologiques ont subi une forte déformation tectonique, comme pour les dépôts du Trias dans les Alpes, les formations de gypse présentent alors une géométrie très complexe, sous forme de couches étirées et discontinues, étroitement associées à d'autres types de roches (calcaires, dolomites, schistes ...) [25].

Les données recueillies [122, 125, 22, 24] indiquent de fortes variations de l'épais-

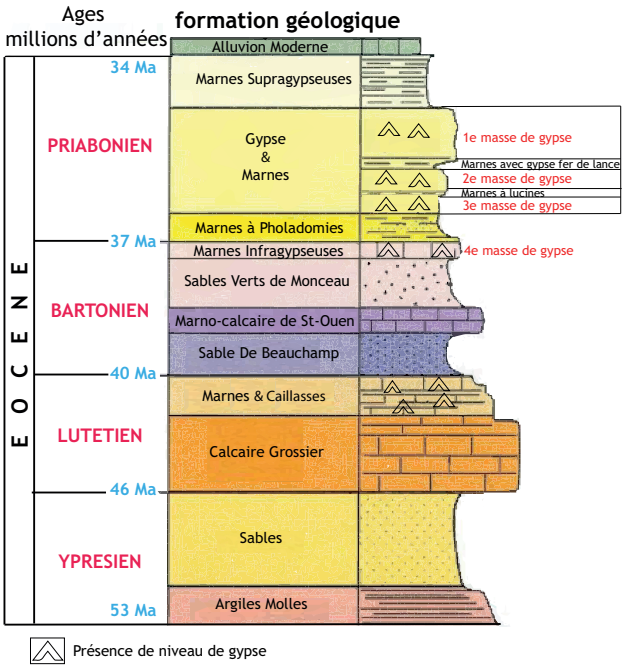


Figure 1.2 – Log stratigraphique synthétique des formations géologiques de la zone d'étude (d'après Egal *et al.* (2017) [46] modifié par Zaier *et al.* (2021) [135])

seur des bancs gypseux. Ce changement est principalement dû à la réduction progressive des masses de gypse par des processus post-sédimentation : la dissolution et l'érosion. Par exemple, dans les communes de Sevran, Tremblay et Villepinte, les niveaux au-dessus des marnes infra-gypseuses ont tous été érodés et, par conséquent, seules les 3ème et 4ème masses de gypse persistent dans certaines zones. Dans d'autres zones, toutes les masses de gypse du Priabonien ont disparu et le calcaire de St-Ouen se trouve en proche surface avec un faible recouvrement de formations superficielles [123, 121]. En conséquence, la connaissance de l'épaisseur des niveaux gypseux enregistrés à partir de l'ensemble des données de forage de la SGP permettrait de mieux rendre compte de cette variabilité. Celles-ci ne sont disponibles que pour certains tronçons, dont celui de la zone d'étude (figure 7.1).

Ces horizons gypseux sont susceptibles d'être affectés par de la dissolution par l'eau souterraine en circulation et qui ne serait pas saturée par rapport aux ions calcium Ca^{2+} et sulfates SO_4^{2-} qui constituent le gypse. Cette dissolution peut mettre en cause la stabilité des terrains de recouvrement suite au développement de cavités ou des déformations au sein des couches [127].

La succession des niveaux perméables et peu perméables rend délicate la délimitation des différents aquifères. Trois aquifères sont identifiés dans la zone d'étude illustrée dans la figure 1.2. Le plus superficiel est un aquifère de surface libre dit des Marnes Infragypseuses qui draine les 3ème et 4ème masses de gypse, le second

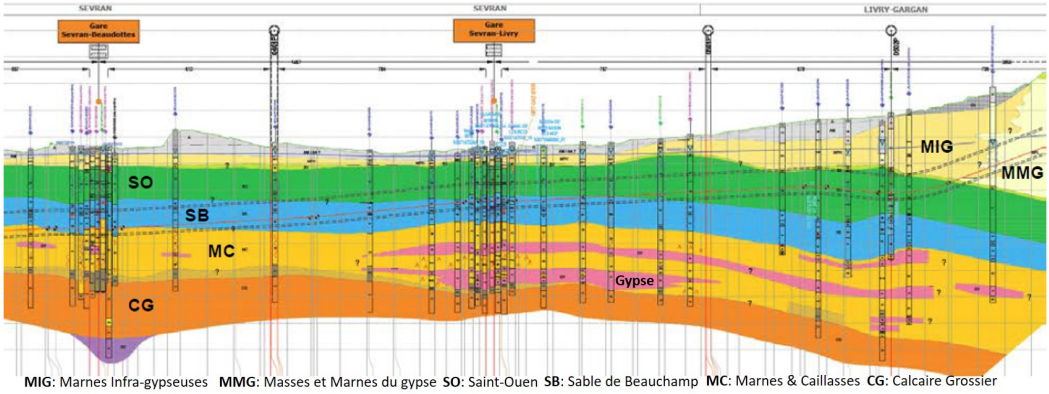


Figure 1.3 – Modèle géologique conceptuel de la commune de Sevran à partir de la base de données de sondages réalisés par le Cerema, afin de préciser les épaisseurs respectives des différentes couches et de définir le fonctionnement hydrogéologique de la zone d'étude. (par Egal *et al.* (2017) [46])

est l'aquifère du Marno-Calcaire de St-Ouen qui est limité à sa base par l'horizon peu perméable des Sables de Beauchamp, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-5} m/s, et en son sommet par les sables verts de Monceau. Cet aquifère est captif à l'extrémité Est de Sevran. Notons qu'il est difficile de le différencier de celui des Marnes Infragypseuses car ils sont généralement confondus ou non discriminés. Le plus profond est l'aquifère des Marnes et Caillasses, considéré comme captif sur l'ensemble de la zone d'étude et qui présente un fort potentiel de dissolution du gypse Lutétien sur les communes de Sevran et d'Aulnay, ainsi que dans l'ensemble de la région parisienne [22, 24]. Il est important de noter que les limites verticales de ces différents aquifères ne sont pas franches. En effet, les niveaux géologiques concernés ont des faciès très hétérogènes aussi bien latéralement que verticalement. Une inter-stratification est observée avec des niveaux de faibles épaisseurs de sables, marnes et carbonates qui constituent autant d'aquifères aux propriétés hydrauliques très hétérogènes. Ajouté à ceci, la déstructuration induite par la dissolution du gypse qui a pu créer des zones très perméables (chenaux karstiques ou zones décomprimées) qui sont des lieux d'écoulements préférentiels au sein d'un même aquifère mais également des zones de communication possibles entre les différents aquifères par exemple à la faveur de zones de remontée de fontis.

Les problématiques spécifiques posées par des déstructurations et/ou des désordres peuvent être liées soit à la dissolution du gypse préservé en raison de la modification des équilibres hydro-chimiques au cours de l'exploitation de l'infrastructure ou des travaux souterrains, soit à la présence des zones décomprimées ou de vides déjà existants (cavités souterraines) créés par dissolution dans le passé. Ainsi dans certaines zones, l'évolution de la dissolution de lentilles et de bancs gypseux paraît avoir at-

teint un seuil critique, vu les différents effondrements survenus ces dernières années (voir figure 6b).

1.2 Formation et composition du gypse

Le gypse, de composition chimique $CaSO_4$, $2H_2O$ est un minéral qui possède deux molécules d'eau intégrées dans son réseau cristallin. Il s'agit d'un des minéraux dits évaporitiques, c'est-à-dire formés directement par précipitation à partir d'une saumure qui se concentre par évaporation. Il s'agit d'un minéral tendre avec une dureté de 2 sur l'échelle de Mohs, comprenant dix degrés, et une densité structurale égale à $2,32$. Ce minéral est le moins soluble relativement aux autres minéraux évaporitiques (figure 1.4) et il est le plus représenté dans les formations géologiques avec généralement de l'anhydrite, $CaSO_4$, et parfois de la halite, NaCl, en proportions variables.

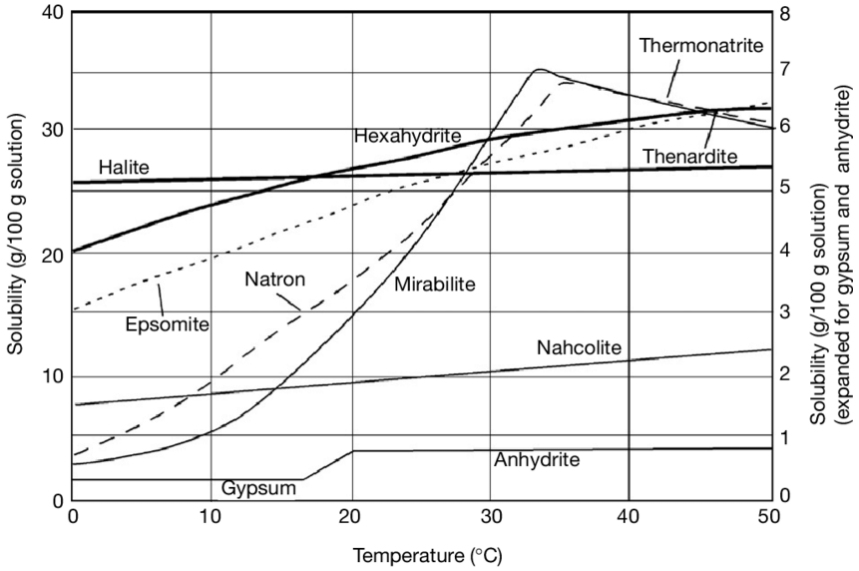


Figure 1.4 – La solubilité des principaux minéraux évaporitiques [36]

Le gypse est aussi une roche dont la phase minérale est principalement constituée par le minéral éponyme. Elle peut se former dans des environnements hydrothermaux par l'oxydation des sulfures qui produisent du gypse avec la calcite, mais en faibles quantités. Il peut aussi se former au sein de formations superficielles meubles et déformables (argile, sable) suite à l'évaporation d'une nappe phréatique riche en sulfates et en calcium. Le gypse cristallise sous forme de cristaux lamellaires et plutôt circulaires dans la frange capillaire au-dessus de la nappe, au niveau où la saturation est atteinte. Ces cristaux peuvent s'imbriquer et former des amas connus sous le nom de rose des sables. Ils peuvent aussi former des niveaux continus bloquant

la circulation ascendante ou descendante de l'eau dans le sol ou cristalliser en surface et former alors des encroutements. Ces faciès de gypse sont généralement présents dans les déserts au bord d'un chott ou d'une sebkha, mais aussi au bord de lacs en climat chaud ou en pays semi-arides.

Le gypse est essentiellement présent dans des dépôts de roches sédimentaires résultantes d'une précipitation dans des mers peu profondes, des lagunes et des lacs salés [25]. Il peut aussi se former à partir d'anhydrite qui, en milieu humide ou en contact avec des eaux souterraines, absorbe l'eau et se transforme en gypse. Il peut aussi être cristallisé comme produit de réactions géochimiques lors de l'évolution diagenétique.

Les roches gypseuses peuvent se présenter sous différents faciès. Ces faciès dépendent de la formation des cristaux de gypse et de l'évolution géologique des formations. La forme de ces faciès tourne autour de deux pôles distincts sans relation apparente : le premier est principalement albastroïde à l'aspect blanc laiteux compact (figure 1.5a), et le second est essentiellement saccharoïde avec un aspect de sucre cristallisé (figure 1.5b). Cependant, cette réduction en deux groupes masque une grande diversité pétrographique, en fonction de la structure cristalline et de la taille des grains [125]. Outre les cristaux lenticulaires et les rares cristaux maclés comme le gypse "fer de lance" présents dans certains niveaux dolomitiques (figure 1.5c) ainsi que le gypse dit « pied d'alouette » disposé en chevrons et incluant des impuretés (figure 1.5d), les roches gypseuses sont souvent associées à des matériaux insolubles, comme des éléments détritiques (sables fins, argiles) apportés par l'eau alimentant la zone d'évaporation, des carbonates coprécipités, ou résultant de leur histoire diagénétique et épigénétique [81]. Cela peut considérablement affecter les diverses propriétés du gypse en fonction des conditions de précipitation/recristallisation et de la teneur en résidus insolubles [90]. Parmi ces propriétés, on citera la porosité du faciès, sa résistance mécanique, sa couleur (translucide, blanche, grise à noire, jaunâtre à jaune miel, brune...) et sa texture (grain fin, grain grossier, cristalline...).

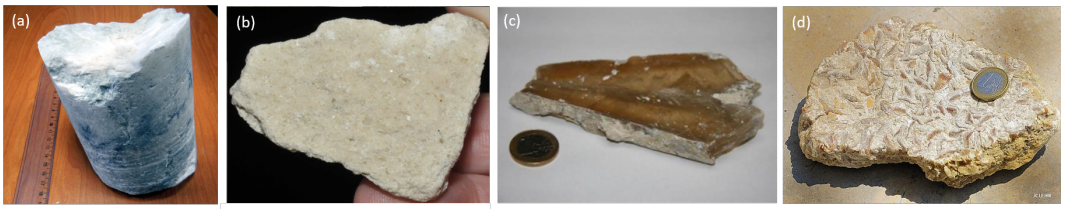


Figure 1.5 – Différents faciès de gypse en région parisienne : a) carotte de gypse albastroïde (Marnes et Caillasses, Île-de-France) (Source Cerema) ; b)gypse saccharoïde d'Île de France (Collection la maison Deyrolle) ; c) Cristal de gypse dit "fer de lance" (Collection minéralogique Ineris), d) gypse pied d'alouette extrait des anciennes carrières de Crégy-lès-Meaux (Jean-Claude Lehir, 2010)

Une représentation schématique des couches de gypse dans les Marnes et Caillasses le long d'un profil Nord-Sud dans le département Seine-Saint-Denis a été présentée par Toulemont en 1987 [125]. Elle permet de visualiser des cuvettes synclinales où l'épaisseur cumulée de gypse albastroïde peut être importante (Sevran) tandis que de petits dépôts, présents préférentiellement sur les bords, seraient constitués par du gypse saccharoïde. Des études récentes [74, 71] ont établi que la nature de ces dépôts correspond plutôt à de la calcite formée par substitution lors de la dissolution du gypse et que le gypse saccharoïde se situe principalement dans les masses et marnes du gypse du Priabonien (Ludien) et dans les marnes infra-gypseuses.

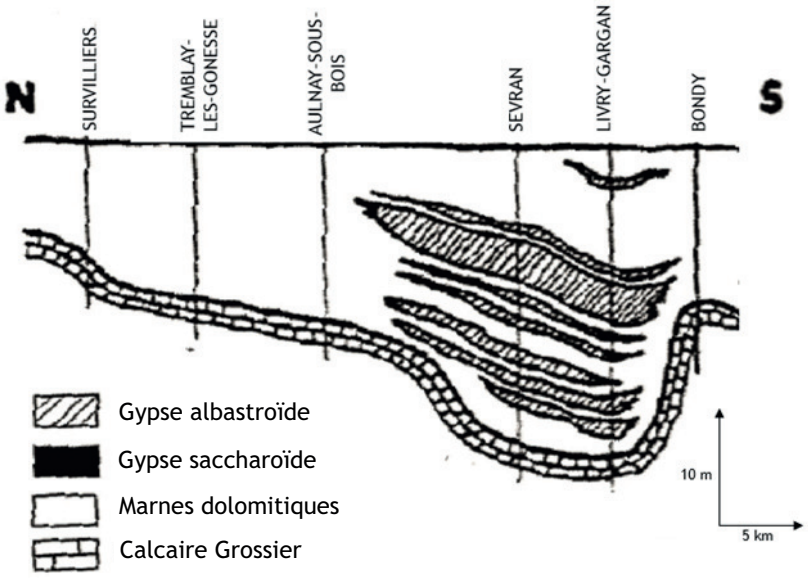


Figure 1.6 – Disposition des niveaux gypseux au sein de l'horizon des Marnes et Caillasses - Profil géologique nord-sud traversant le département Seine Saint-Denis [125]

1.3 Caractérisation des échantillons de gypse

Les études expérimentales ont été réalisées au Centre de Géosciences Mines ParisTech situé à Fontainebleau. Les échantillons de gypse utilisés sont représentatifs des formations gypseuses du périmètre de reconnaissance du projet du Grand Paris Express (figure 1.1), plus particulièrement dans les fosses de Saint-Denis (Sevran-Livry). Ils ont été prélevés sur des carottes de la campagne de reconnaissance de la ligne 16 du Grand Paris Express stockées dans la carothèque de la Société du Grand Paris (SGP) qui nous en a autorisé l'accès. Les carottes prélevées se différencient par leur texture, porosité et teneurs en insolubles, mais ils présentent tous à l'échelle décimétrique un aspect homogène, gage potentiel d'absence d'hétérogénéités à l'échelle

centimétrique des échantillons utilisés en laboratoire.

La figure 1.7 représente les différents faciès du gypse utilisés. La base d'étude constituée se compose de 6 échantillons représentant les trois types de faciès homogènes identifiés et communs lors de l'examen des carottes de la SGP : saccharoïde, matriciel et albastroïde. Pour chacun de ces faciès, il a été prélevé des échantillons présentant, d'après leur aspect visuel, des teneurs en insolubles ou impuretés différentes, sans que la répartition de ces insolubles se traduise par des hétérogénéités locales. En plus de ces échantillons, il a été inclus dans l'étude un gypse saccharoïde de référence prélevé dans la première masse de gypse où se situe la carrière souterraine de la société Placoplâtre située à Vaujours (93). Il présente une texture granulaire composée de grains cristallins de gypse d'une taille moyenne d'environ 110 ± 30 μm. Sa porosité est faible, de 4 à 6%. Ce gypse sera nommé saccharoïde I dans ce mémoire. Les six autres faciès de gypse, présentés respectivement sur la figure 1.7, ont été échantillonnés et prélevés dans la carothèque de la SGP. La classification et la caractérisation de ces échantillons ont été effectuées à partir d'observations visuelles et au microscope, de mesures de porosité par triple pesée et par porosimétrie au mercure. La base d'échantillons est constituée par :

- un gypse saccharoïde, dénommé saccharoïde II, contient des insolubles se présentant sous formes de lits très fins jaunâtres. Sa porosité est d'environ 12% ;
- un gypse saccharoïde, appelé saccharoïde III, contenant plus d'insolubles. Sa porosité est d'environ 8% ;
- un gypse à texture matricielle carbonato-argileuse de porosité d'environ 10%. Il sera dénommé gypse matriciel I dans la suite de ce document ;
- un gypse matriciel II de composition assez proche du gypse matriciel I mais plus poreux avec une porosité d'environ 16% ;
- un gypse blanc laiteux compact, de type albastroïde avec des macrocristaux de gypse. Sa porosité est inférieure à 1% ;
- un gypse albastroïde impur de couleur noire-grisâtre riche en argiles et de faible porosité d'environ 1 %.

Les faciès du gypse saccharoïde et matriciel sont situés dans les 3ème et 4ème masses de gypse et les faciès albastroïdes sont extraits des marnes et caillasses du Lutétien.

Les caractéristiques pétrographiques et pétrophysiques des différents faciès échantillonnés et étudiés sont résumées dans le tableau 1.1. La taille des grains a été déterminé à partir des observations de lames minces au MEB et de la surface d'échantillons avec un microscope numérique Dino-Lite, riche en fonctionnalités et de haute résolution (grossissement jusqu'à $\times 250$).

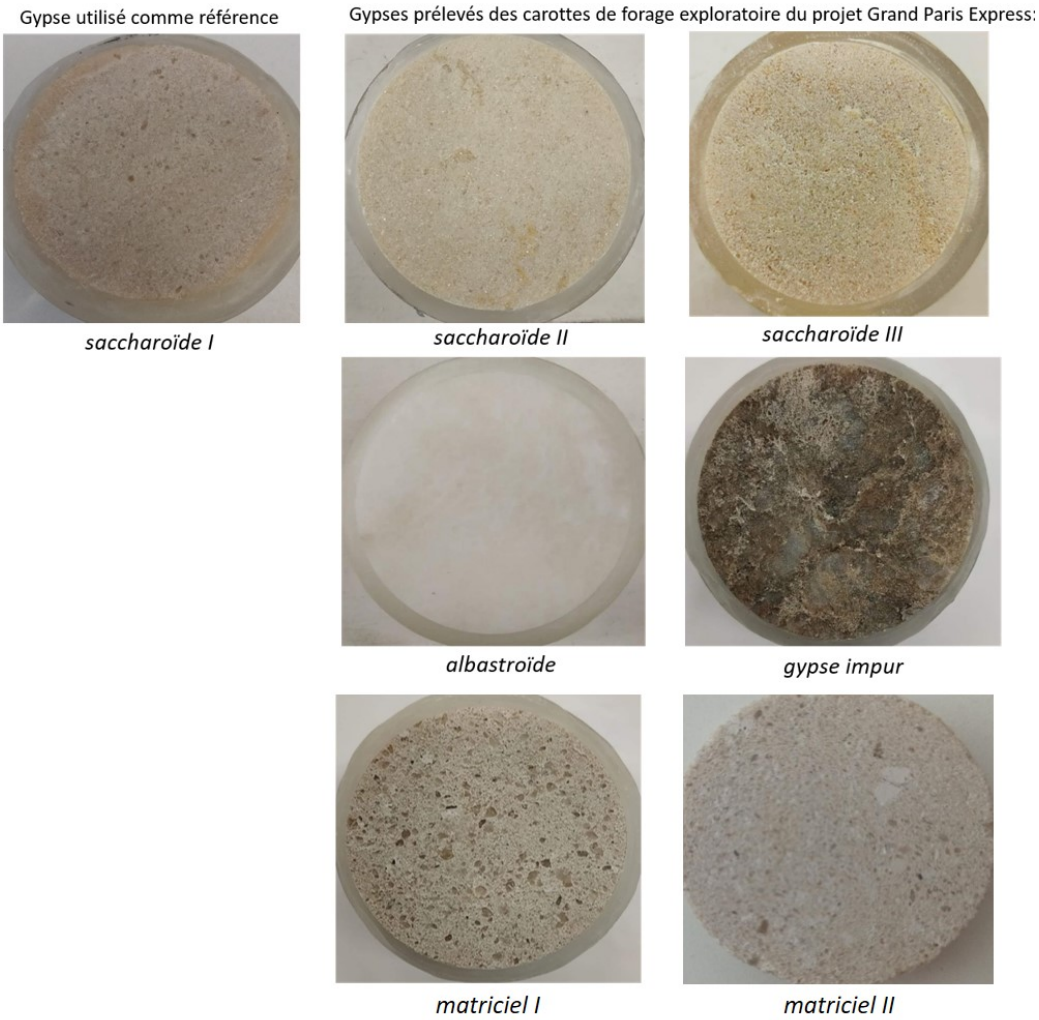


Figure 1.7 – Les différents échantillons de gypse utilisés

Echantillons de gypse	porosité (%)	taille des grains (μm)	teneur en insolubles (%)	minéraux insolubles (DRX)
saccharoïde I	6	80 - 140	1,4	quartz, calcite, calcaire magnésien, argiles...
saccharoïde II	12	120 - 300	11	quartz, calcite, calcaire magnésien, ferro-dolomite, ankérite...
saccharoïde III	8	150 - 510	5,4	quartz, calcite, calcaire magnésien, ferro-dolomite, argile...
matriciel I	17	140 - 1500	14	quartz, calcite, calcaire magnésien, ferro-dolomite, anhydrite...
matriciel II	25	150 - 1000	19	quartz, calcite, calcaire magnésien, ferro-dolomite...
albastroïde	<1	210 - 350	2,6	quartz, calcite, calcaire magnésien, ferro-dolomite, argile...
albastroïde impur	1	100 - 250	15	quartz, calcite, calcaire magnésien, ferro-dolomite...

Tableau 1.1 – Caractéristiques minéralogiques et pétrophysiques des échantillons de gypse étudiés

Les observations du gypse saccharoïde (figure 1.8) indiquent qu'il est composé généralement de grains de gypse de forme lenticullaire d'une longueur moyenne de 80 à 300 μm avec quelques gros grains d'une taille d'environ 500 μm identifiés dans le

gypse saccharoïde III. Le gypse albastroïde de texture compacte contient des plages centimétriques de cristaux de gypse pluri millimétriques dilacérés avec des petits cristaux d'anhydrite d'une taille de 100 à 350 μm allongés dans les plans de clivage des cristaux de gypse. Les insolubles présents dans le gypse albastroïde impur sont répartis à la limite des plages de gypse et il a été identifié principalement la présence de carbonates essentiellement sous forme de micrite et d'argiles. Pour le gypse à texture matricielle, il a été observé de très gros grains de gypse détritique de taille environ 750 à 1500 μm avec de nombreux petits grains de gypse recristallisés ou emballés dans une matrice micritique. Ces plages de micrite sont plus étendues dans le gypse matriciel I que le matriciel II.

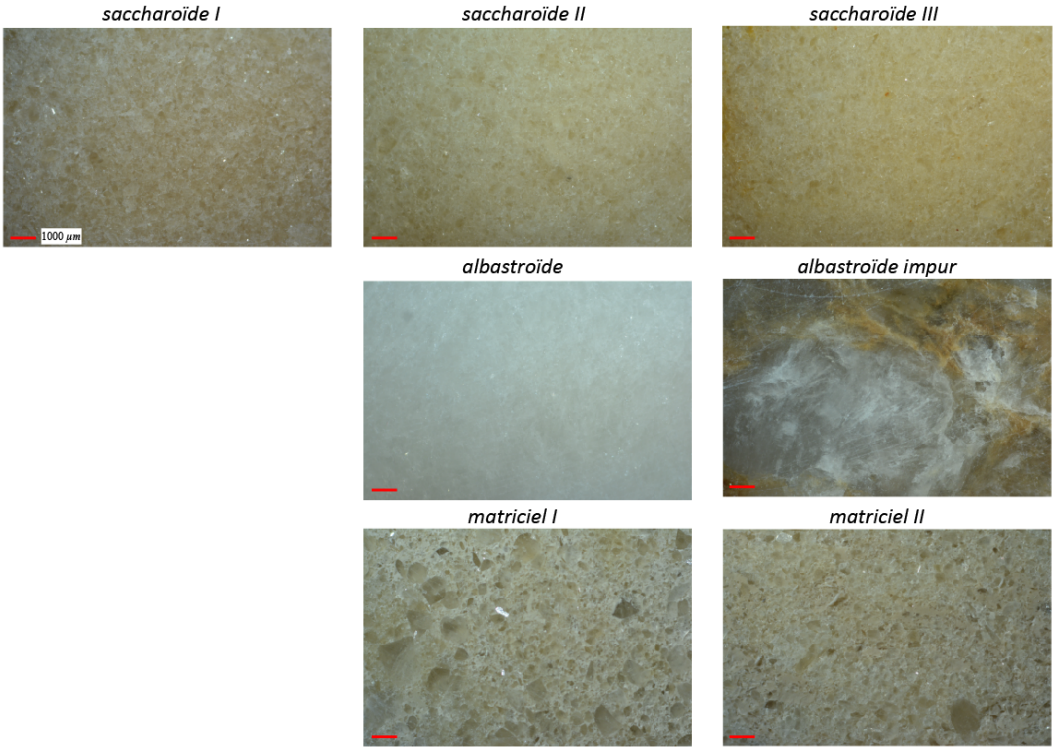


Figure 1.8 – Observations des gypses échantillonnés par le microscope numérique Dino-Lite

Les teneurs en insolubles ont été établies par pesée du résidu après dissolution d'un prélèvement de roche broyée. Ils sont présents en quantités importantes (> 10%) pour la plupart des gypses échantillonnés sauf pour les gypses saccharoïde I et III et le gypse albastroïde où leur teneur massique est inférieure à 5%. L'analyse minéralogique totale a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Ces insolubles sont composés généralement de quartz, calcite, calcaires magnésiens et ferro-dolomite avec des traces d'argiles pour le gypse saccharoïde I, d'ankérite pour le gypse saccharoïde II et d'anhydrite dans les gypses saccharoïde II et matriciel I.

L'influence de la minéralogie de ces insolubles sur la dissolution globale du gypse sera détaillée dans le chapitre 6 de la partie 3 de ce mémoire.

Les échantillons du gypse utilisés dans nos travaux de laboratoire se présentent sous différentes formes selon le type d'expériences. Ils ont été découpés en forme de disques d'un diamètre 5 cm et d'une épaisseur 1 cm pour la détermination du taux de dissolution au moyen de la méthode des disques tournants. Ces échantillons ont été transformés en poudre par un broyage manuel au pilon puis tamisés à sec pour l'évaluation du taux de dissolution en proche saturation par des essais en batch. Ceux employés dans les expériences de lessivage contrôlé ont été découpés sous forme de blocs de dimensions $6 \times 2 \times 2,5$ cm^3.

D'autres échantillons, sous forme concassés et/ou broyés, ont été utilisés lors des essais en batch. Ils ont été sélectionnés suivant un critère de pureté : un cristal de gypse en fer de lance parfaitement transparent (sélénite) et du gypse pied d'alouette. Ces échantillons proviennent des couches de marnes séparant les troisième et quatrième masses de gypse de la carrière de Cormeilles en Parisis et ils sont issus de la collection du centre Géosciences-Mines ParisTech.

Ainsi, le gypse peut se présenter avec des faciès très différents même sur un domaine d'étude restreint. Dans ces conditions, il est nécessaire d'établir une quantification de la cinétique de dissolution de ces différents faciès et leur sensibilité éventuelle au phénomène de lessivage et du transport particulaire afin de pouvoir réaliser des modélisations prédictives et fiables de l'évolution de la dissolution in-situ.

Chapitre 2

Quelques aspects théoriques

Ce chapitre présente les bases nécessaires pour décrire et quantifier les mécanismes de dissolution du gypse. L'équilibre chimique, l'influence des ions dans la solution aqueuse ainsi que la cinétique de dissolution et l'influence de la température sur les grandeurs caractérisant sa dissolution seront discutés.

2.1 Équilibre chimique

Le gypse résulte d'une précipitation à partir d'une solution contenant des ions calcium et sulfate lorsque celle-ci atteint une concentration critique dite concentration de saturation. Dans le cas d'une solution présentant la composition moyenne d'une eau de mer, il faut réduire de 80% la quantité du solvant pour atteindre cette concentration de saturation et provoquer une précipitation de gypse.

Une solution dont la concentration en ions calcium Ca^{2+} et sulfate SO_4^{2-} est plus faible que la concentration de saturation, dite sous-saturée. Lorsqu'on immerge du gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$) dans une telle solution, une réaction de dissociation du gypse se met en place. Cette réaction peut s'exprimer sous la forme suivante [125, 81] :

$$CaSO_4, 2H_2O_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 3H_2O$$

Le sens direct traduit une augmentation de concentration équimolaire des ions calcium et sulfate dans la solution, et aussi une diminution de la masse solide du gypse. Dans ces conditions, la réaction caractérise une solubilisation du gypse. Cette même réaction, considérée en sens inverse, caractérise la précipitation. Il en résulte que la concentration à saturation correspond à la limite de solubilité du gypse, dans le solvant, l'eau pure, et que, pour cette concentration limite, la stabilité du gypse résulte d'une égalité entre une réaction de dissociation et une réaction de précipitation ou de cristallisation.

La dissolution du gypse résulte d'une interaction entre les ions présents dans la solution et le minéral. Si la concentration définit la quantité d'ions présents et

disponibles pour une réaction, ici de dissolution, la capacité réactionnelle chimique effective de ces ions est moindre du fait de l'existence d'interactions entre les ions de la solution ou de conditions restrictives d'accès aux mécanismes réactionnels. De ce fait, les ions se comportent chimiquement comme s'ils étaient moins concentrées qu'ils ne le sont réellement (ou mesurés). Cette concentration effective, disponible pour les réactions, est appelée activité :

$$\text{activité}\, a_i = \text{concentration effective} \leq \text{concentration réelle}\, C_i$$

Elle se caractérise aussi par un coefficient d'activité adimensionnel, inférieur ou égal à l'unité, défini par le rapport de la concentration effective sur la concentration réelle :

$$\text{coefficient d'activité}\, \gamma_i = \frac{a_i}{C_i}$$

À de faibles concentrations ($C < 10^{-2}$ mol.L^{-1}), le coefficient d'activité γ_i de l'ion i est exprimée par la loi de Debye-Hückel limitée :

$$log_{10}\gamma_i = -Bz_i^2\sqrt{I} \tag{2.1}$$

Avec $B = 0,509$ à 25°C, z_i est le nombre de charge de l'ion i et I est la force ionique exprimée en mol.L^{-1} (ou en mol.kg^{-1}). Ainsi, lorsque la force ionique est très faible, la valeur du coefficient d'activité tend vers 1, traduisant que la solution se comporte de façon idéale [56, 95].

La force ionique quantifie les forces d'attraction et de répulsion entre les constituants d'une solution qui sont dominées par les forces créées par la charge des ions. Elle dépend donc de la charge des particules et de la composition ionique de la solution. La force ionique est d'autant plus importante que la solution est concentrée. Elle est définie comme suit [95] :

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1} C_i z_i^2 \tag{2.2}$$

Pour des concentrations en ions comprises entre 10^{-2} à 10^{-1} mol.L^{-1}, la loi de Debye-Hückel étendue est employée pour évaluer les coefficients d'activité :

$$log_{10}\gamma_i = -\frac{Bz_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \tag{2.3}$$

Pour des concentrations plus élevées, donc pour une force ionique très importante, d'autres formulations pour la détermination du coefficient d'activité ont été proposées dans la littérature [44]. Elles ne seront pas exposées car les valeurs des

concentrations dans le cas d'une dissolution in situ du gypse restent inférieures à $0,1$ mol.L^{-1}.

Dans un cadre de dilution infinie, les concentrations des solutés deviennent suffisamment faibles pour que les interactions entre les ions ou les molécules soient négligeables [8]. Ces solutions se comportent alors comme des solutions idéales pour lesquelles activités et concentrations sont identiques et donc la valeur des coefficients d'activité est égale à l'unité :

$$C_i \to 0$$
$$a_i = C_i$$
$$\gamma_i = 1$$

Généralement, les solutions réelles ne sont pas idéales et s'écartent d'autant plus de ce cadre que les concentrations sont élevées. En conséquence, pour quantifier les équilibres chimiques, les activités doivent être utilisées et non pas les concentrations.

L'équilibre d'un système réactionnel est défini par la loi d'action de masse. Pour une température, T [°C], et une pression, P (Pa), données, elle permet de définir une constante thermodynamique d'équilibre [33] qui n'est autre que le produit de solubilité dans le cas d'une réaction solide-solvant. Dans le cas du gypse, elle s'exprime par :

$$K(T) = \frac{aCa^{2+}.aSO_4^{2-}.a^2H_2O}{aCaSO_4, 2H_2O}$$

L'activité du gypse, supposé parfaitement cristallisé et sans impuretés, ainsi que celle de l'eau pure sont égales à l'unité, autrement dit, leur disponibilité et leur réactivité chimique ne sont pas limitées par les conditions de pression, de température et de concentration.

Le produit de solubilité du gypse prend alors en compte seulement l'activité des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-}. Son expression est la suivante :

$$K(T) = K_s = aCa^{2+}.aSO_4^{2-}$$

Cependant, cette expression n'exprime pas la solubilité totale du minéral [42]. En effet, une partie des ions calcium et sulfate produits par la dissociation du gypse se recombine par une réaction d'association pour former un complexe ionique anhydrite $CaSO_4^0$ qui va diminuer la quantité Ca^{2+} libre en solution [81]. Ceci entraine la dissolution d'une plus grande quantité de gypse afin de ramener la solution à saturation par rapport au gypse. La contribution de la formation du complexe $CaSO_4^0$ est importante pour la quantification de la solubilité du gypse (près d'un tiers) [120].

Elle peut être évaluée à partir de la constante d'équilibre de la réaction de formation de ce complexe :

$$Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4{}^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons CaSO_4^0$$
$$K_{f(CaSO_4^0)} = K_f = \frac{aCaSO_4^0}{aCa^{2+}.aSO_4^{2-}}$$

La solubilité du gypse est exprimée en moles par litre ou masse par unité de volume de solution (g.L^{-1}). Elle est parfois aussi exprimée en masse de sulfate de calcium dissout par unité de volume de solution (g.L^{-1}). Formellement, elle devrait être quantifiée en molalité, moles de gypse par kilogramme de solvant (molal). Dans le cas du gypse dont la solubilisation est associée à des eaux naturelles avec une minéralisation inférieure à 3 g.L^{-1}, l'écart entre la molalité (mol.kg^{-1} de solvant) et la concentration mol.L^{-1} est de l'ordre de 3 ‰. Cet écart étant faible, seules les concentrations exprimées en mol.L^{-1} seront utilisées, car la détermination théorique ou expérimentale de la masse volumique des solutions affecterait les valeurs déterminées d'une incertitude équivalente voire supérieure.

Les différentes valeurs de la solubilité du gypse rapportées dans la littérature (tableau 2.1) présentent une dispersion d'environ 10% ($14,6 - 16,1$ mmol.L^{-1}). Ceci est probablement dû aux conditions expérimentales variées et à l'utilisation ou la définition de données thermodynamiques différentes dans les calculs d'équilibre chimique.

Références	Solubilité (mmol.L^{-1})
Lebedev et Lekhov, 1989 [81]	14,6
Nakayama et Rasnick, 1967 [99]	14,7
Klimchouk, 1996 [67]	14,7
Liu et Nancollas, 1971 [85]	14,8
Lebedev, 2015 [80]	15,1
Marshall et Slusher, 1966 [89]	15,1
Sun, 2015 [118]	15,18
Christoffersen et Christoffersen , 1976 [27]	15,2
Jeschke, 2001 [62]	15,3
Azimi et Papangelakis, 2011 [5]	15,4
Raines et Dewers, 1997 [109]	15,8
Block et Waters, 1968 [12]	16,1

Tableau 2.1 – La solubilité du gypse à T=25°C dans la littérature

Lebedev et Kosorukov (2017) [79] ont établi, sur la base des données expérimentales à 25°C, une relation entre la solubilité et la taille grains de gypse. L'augmen-

tation de la solubilité des particules de gypse dans l'eau s'est avérée inversement proportionnelle à la taille de celles-ci (intervalle 1 de la figure 2.1) et la solubilité maximale est atteinte lorsque la taille des grains est inférieure à $0,2-0,5$ μm ($18,2$ mmol.L^{-1}). Une augmentation d'un ordre de grandeur de la taille des particules de gypse s'accompagne d'une diminution de 16% de la solubilité. Les expériences réalisées avec des grains de gypse de taille supérieure à 1 μm présentent des valeurs de solubilité relativement constantes dans des conditions expérimentales données (intervalle 2, figure 2.1). Ceci est confirmé par les valeurs de solubilité du gypse déterminées par Christoffersen et Christoffersen (1976) [27] comprises entre $15,2$ et $15,3$ mmol.L^{-1} à une température de 25°C avec des grains de gypse de taille $50-300$ μm.

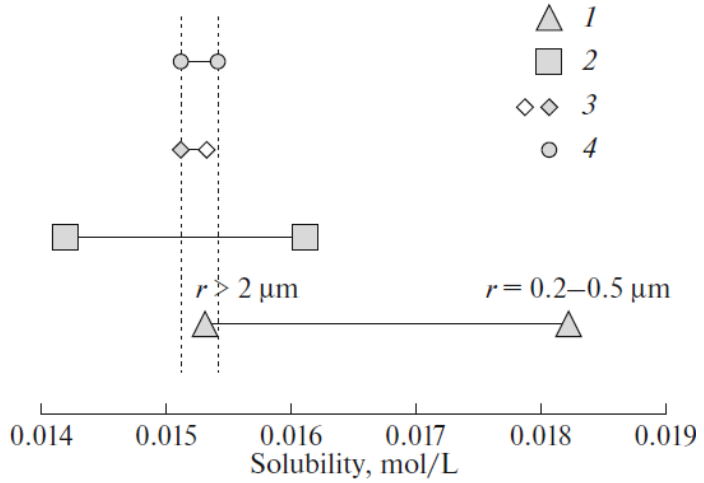


Figure 2.1 – Solubilité du gypse dans l'eau à 25°C : (4) calculé et $(1-3)$ mesurés dans certaines conditions expérimentales : (1) les grains de gypse de taille < 1 μm influence la solubilité ; (2) absence de l'influence de la taille des grains $(10-500$ μm) sur la solubilité ; (3) dissolution d'une surface plane de gypse similaire à la surface naturelle au voisinage de l'équilibre thermodynamique (d'après Lebedev et Kosorukov (2017) [79])

Dans la plupart des travaux scientifiques, seule une description quantitative des paramètres de l'expérience est fournie. Par conséquent, il est difficile de déterminer la dépendance de la solubilité du gypse à certaines caractéristiques particulières (géométrie de la cuve de réaction, vitesse d'agitation de la solution, préparation des particules de gypse etc.). Sur la base de données de 17 études réalisées avec des grains de gypse naturel ou synthétique de taille $10-500$ μm, Lebedev et Kosorukov (2017) [79] ont illustré la distribution des valeurs de la solubilité dans l'histogramme de la figure 2.2. Ainsi, la valeur moyenne est $15,3 \pm 0,45$ mmol.L^{-1} et les valeurs de solubilité les plus communes à 25°C se situent dans la plage $15,1-15,4$ mmol.L^{-1}.

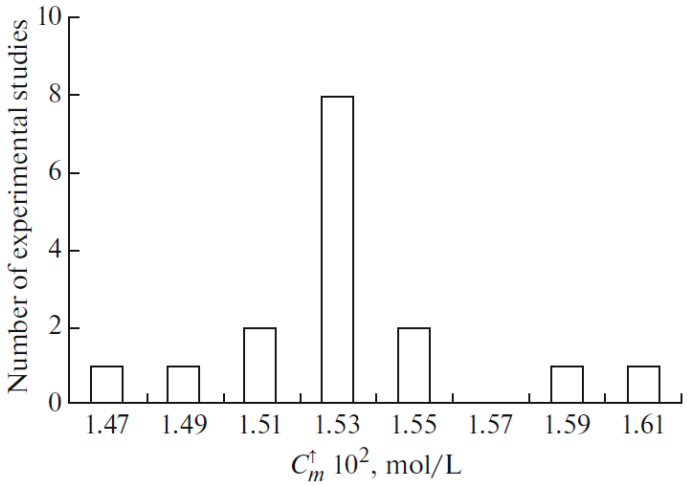


Figure 2.2 – Distribution des valeurs de la solubilité du gypse sur la base de données de 17 études réalisées avec des grains de gypse de taille $10 - 500$ μm (d'après Lebedev et Kosorukov (2017) [79])

Une comparaison de la solubilité du gypse, à 25°C, avec celle de carbonates et quelques minéraux évaporites est présentée dans le tableau 2.2. Ainsi, le gypse, comme l'anhydrite, présente une solubilité très supérieure à celle de la calcite et de la dolomite, même en considérant l'influence de la pression partielle de CO_2 pour ces dernières.

Minéral	Formule	Solubilité (mmol.L^{-1})	Solubilité (g.L^{-1})
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	0,03	0,0055
Calcite	$CaCO_3$	0,09	0,009
Anhydrite	$CaSO_4$	15,4 à 17	2,04 2,31
Gypse	$CaSO_4$, $2H_2O$	15,1 à 15,4	2,6 à 2,65
Halite	NaCl	6160	360

Tableau 2.2 – Valeurs de la solubilité de quelques minéraux carbonatés et évaporitiques (T=25°C)

D'un point de vue thermodynamique, il est possible de distinguer trois comportements différents pour une solution vis-à-vis du gypse en comparant le produit de solubilité (K_s) au produit ionique (Q), défini comme le produit de l'activité des ions de référence dans une solution aqueuse donnée. Le terme $log(Q/K_s)$ est défini comme l'indice de saturation (IS), qui détermine l'état de saturation du minéral. Ainsi si on a :

- $IS < 1$ la solution est sous-saturée : une réaction de dissolution s'établit jusqu'à atteindre l'équilibre.

- $IS = 0$ la solution est en équilibre avec le gypse.
- $IS > 1$ la solution est sur-saturée : une réaction de précipitation s'établit pour rétablir l'équilibre.

2.1.1 Influence de la température et la pression sur la solubilité

La solubilité en tant que caractéristique hydrochimique est généralement quantifiée pour une température standard de 25°C ou plus élevée pour des applications en réacteur.

Pour des applications hydrogéologiques en subsurface ou en environnement karstique, la température de l'eau se situe généralement entre 5 et 15°C. En l'absence de données quantifiées, il est possible de transposer les valeurs de solubilité en utilisant la loi de Van t'Hoff [15] qui définit une relation entre le produit de solubilité K_s et la température absolue T :

$$lnK_s = -\frac{\Delta G^0}{RT} \tag{2.4}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{2.5}$$

Avec ΔG^0, ΔH^0 et ΔS^0 étant respectivement les variations de l'enthalpie standard de réaction à pression constante, de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction et $R = 8.314$ J.mol^{-1}.K^{-1}, la constante des gaz parfaits. Il est alors possible d'établir une valeur de K_s pour une température T en insérant 2.5 dans 2.4, à condition que les autres quantités intervenant soient connues. En assimilant ΔG^0_T à $\Delta G^0_{T_{ref}}$ (T$_{ref}$ est la température absolue de référence, associée avec K_0), la relation de Van t'Hoff s'écrit comme suit :

$$\frac{lnK_s}{lnK_0} = \frac{\Delta H^0}{R}(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}) \tag{2.6}$$

L'influence de la température sur la solubilité du gypse a fait l'objet de nombreuses recherches [53, 5, 11, 45, 67, 84, 88, 110, 114, 134] compilant des données expérimentales de la littérature et des données de solubilité propres aux auteurs. La plupart des résultats rapportés concernent la plage de température de 0 à 160°C et ils présentent une bonne concordance entre eux (figure 2.3).

Il en résulte que sur un domaine de température étendu, la solubilité du gypse est non linéaire (figure 2.3). Entre 0° et 30°C ($273,15$ et $303,15$ K), gamme de température englobant la plupart des eaux naturelles, la solubilité du gypse varie quasiment linéairement (de $12,5$ à 15 mmol.L^{-1}) puis elle continue à augmenter avec la température jusqu'à atteindre un maximum se situant entre 40° et 50°C ($313,15$ et $323,15$ K) suivant les études considérées. Lorsque la température est supérieure à ce maximum, la solubilité du gypse diminue avec l'augmentation de la

température. De plus, au-delà d'une température de transition, le gypse va perdre ses molécules d'eau et se transformer en un autre minéral, l'anhydrite ($CaSO_4$) [72]. Cette température de transition est très discutée, car en raison d'une vitesse de transformation très lente en anhydrite, l'identification de la phase cristalline présente dans la solution est difficile. Elle varie entre 40 et 63°C ($313,5 - 320,4$ K) selon la plupart des auteurs [114]. La température de transition est également influencée par la salinité. En effet, Marshall et Slusher en 1966 [89] ont calculé le changement de la température de transition avec la force ionique (concentration de NaCl). Ils ont conclu un abaissement de la température de transition gypse $\rightleftharpoons$ anhydrite égale à 2°C par mole de NaCl par rapport à celle dans l'eau pure (figure 2.4). Cette température est de l'ordre de 20°C ($293,15$ K) dans le cas d'une saumure de NaCl saturée.

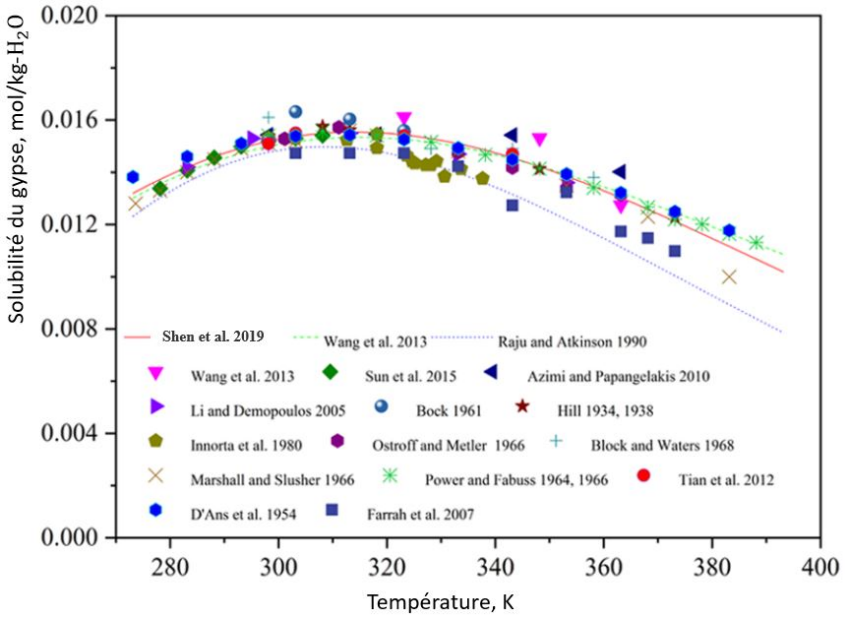


Figure 2.3 – La solubilité du gypse dans la littérature (par Shen *et al.* (2019) [114]

Outre la température, la solubilité du gypse et l'anhydrite augmente avec la pression [15, 13, 14]. Toutefois, l'augmentation de la solubilité avec la pression est plus élevée pour l'anhydrite que pour le gypse. Des données expérimentales issues de recherches antérieures suggèrent que l'effet de la pression sur la solubilité de l'anhydrite est 10 fois plus important que pour celle du gypse [67, 11]. Cet effet peut être estimé comme suit [97] :

$$ln(\frac{K_p}{K_p^0}) = -\frac{\Delta V^0(P - 0,1MPa)}{RT} \tag{2.7}$$

Avec ΔV^0 est la variation du volume molaire partiel ($cm^3.mol^{-1}$) supposé indépendante de la pression, K_p est la constante d'équilibre à la pression P en MPa et K_p^0

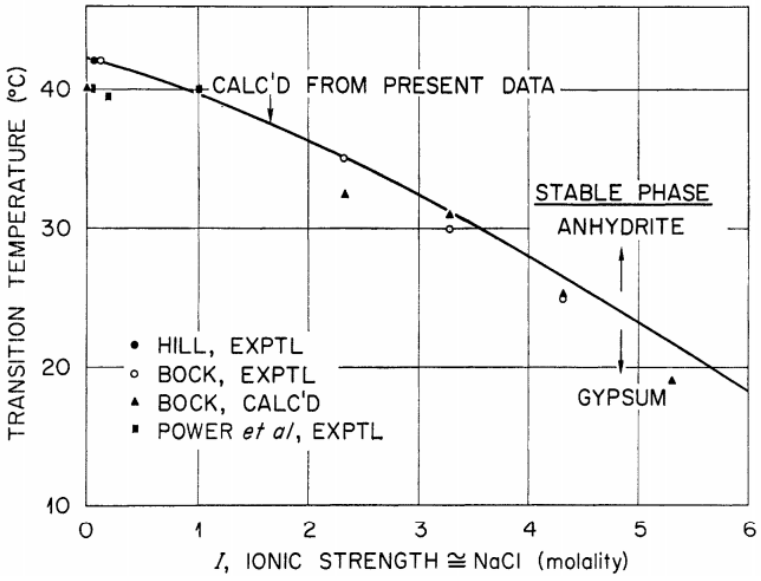


Figure 2.4 – Températures de transition gypse ⇌ anhydrite dans des solutions salines (d'après Marshall et Slusher (1966) [89])

est la constante d'équilibre à P= 0, 1 MPa. Par conséquent, la température de transition du gypse-anhydrite augmente lorsque le système est exposé à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Cette influence est négligeable pour des eaux souterraines en subsurface (< 100 m).

2.1.2 Interaction des ions dans la solution

L'augmentation des forces d'interactions a, par effet d'ion commun, une influence directe sur la solubilité du gypse. En effet, mis en contact avec une eau enrichie en calcium et/ou en sulfate issus de minéraux plus ou moins solubles que le gypse, la solubilité du gypse dans cette eau sera plus faible que dans de l'eau pure ou que dans une eau présentant les mêmes concentrations en calcium et sulfate équivalentes à une dissolution partielle de gypse [118, 131]. Cependant, elle augmentera en présence de sels ou de minéraux ne comportant pas d'ions en commun, Ca^{2+} ou SO_4^{2-}, avec le gypse.

Ainsi, la présence du chlorure de sodium dans l'eau peut augmenter la solubilité du gypse et de l'anhydrite jusqu'à 300% (figure 2.5a). Cette augmentation est d'environ 100% pour une eau ayant la même salinité que l'eau de mer [67]. La solubilité du gypse est très sensible à la force ionique. Katz *et al.* (1981) [64] ont déterminé une relation empirique qui lie la constante de solubilité pratique du gypse, K_s, à la force ionique, I, d'une solution comprise entre 3 et 13 mmol.L^{-1}, ce qui correspond à des saumures hypersalines dont la salinité varie de 2, 22 à 7, 38 mol.kg^{-1}. Cette relation, comme illustré par la figure 2.5b, est la suivante :

$$10^3 K_s = 5,498 - 0,3769I \tag{2.8}$$

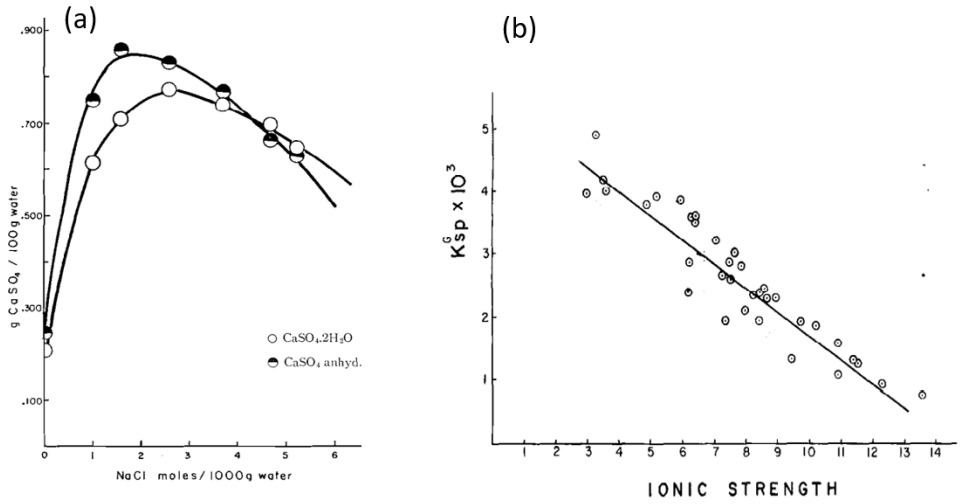


Figure 2.5 – La solubilité du gypse à 25°C a) dans l'eau salée (d'après Bock, 1961 [15]) ; b) dans divers mélanges de saumure en fonction de la force ionique (d'après Katz (1981) [64])

Le pH et la pression partielle de CO_2, dans le cas d'un système gypse-eau pure, n'ont pas d'influence sur la solubilité du gypse. En ajoutant à ce système la calcite, ces paramètres vont influencer indirectement la solubilité du gypse du fait de la variation des concentrations en calcium dans la solution liées à celles du pH ou de la pression partielle de CO_2 [116]. Cette influence va cependant être faible en raison du contraste de solubilité entre le gypse et la calcite (tableau 2.2).

Dans une eau naturelle en équilibre avec divers minéraux, les différents ions simples présents peuvent également s'apparier et former des ions ou espèces aqueuses complexes. Ainsi, l'activité des ions calcium Ca^{2+} et sulfate SO_4^{2-} dans le calcul du produit de solubilité pourra être très inférieure à la concentration globale en calcium et sulfate dans la solution à l'équilibre [125, 42] :

$$(Ca)_{total} = (Ca^{2+}) + (Ca(OH)^+) + (CaCO_3) + (CaMg(CO_3)_2) + etc.$$
$$(SO_4)_{total} = (SO_4^{2-}) + (CaSO_4) + (Mg(SO_4) + etc.$$

Ainsi, dans les conditions hydrodynamiques réelles, le mécanisme de dissolution s'avère complexe et il ne peut pas être entièrement décrit par les réactions d'équilibre qui caractérisent des états instantanés [125]. Il est alors nécessaire d'utiliser une approche cinétique afin de décrire l'évolution du système gypse-solution jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre.

2.2 La cinétique de dissolution

Dans la section précédente, la composition chimique du système a été étudiée d'un point de vue thermodynamique et à l'équilibre. La cinétique, de son côté, traite le mécanisme réactionnel du système et sa vitesse d'évolution vers l'état d'équilibre (vitesse de réaction).

2.2.1 Caractérisation du taux de dissolution en solution aqueuse

La caractérisation de la cinétique de dissolution est essentielle dans la détermination du taux de dissolution, τ. Ce paramètre dépend des concentrations en calcium et sulfate du cristal de gypse libérées dans la solution. Son unité est mol.m^{-2}.s^{-1} et en pratique, il est exprimé en g.m^{-2}.s^{-1} (M.L^{-2}.T^{-1}). En introduisant la masse volumique (M.L^{-3}), le phénomène de dissolution de la phase solide soluble peut se caractériser par une vitesse de dissolution qui permet de quantifier l'évolution temporelle de la dissolution. Cette vitesse est couramment appelé taux de récession, τ_r, et exprimée en nm.s^{-1}. Pour le cas de gypses naturels, ce taux de récession est calculé en utilisant la masse volumique apparente sèche de la roche, ρ_{app}, qui s'écrit en fonction de la masse volumique de la phase solide ($\rho = 2,32$ g.cm^{-3} pour le gypse minéral) et la porosité totale, ϕ, définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux :

$$\rho_{app} = \rho(1 - \phi) \tag{2.9}$$

La valeur du taux de dissolution est d'autant plus faible que la concentration de la solution en ions issus de la roche est importante et elle est nulle pour une concentration correspondant à la solubilité de la roche. Dans les cas les plus simples, le système sel gemme-eau pure par exemple, le taux de dissolution τ s'exprime par un modèle cinétique du premier ordre [43, 85, 1] sous la forme :

$$\tau = k(1 - C/C_{ref}) \tag{2.10}$$

avec C la concentration des espèces dissoutes, C_{ref} la concentration de ces espèces pour une solution en équilibre avec la roche et k un coefficient de dissolution de la roche dans le solvant (mol.m^{-2}.s^{-1}). Les équations du taux de dissolution peuvent également être exprimées en termes de produit d'activité ionique (Q) [61] par :

$$\tau = k(1 - Q/K_s) \tag{2.11}$$

Dans le cas du gypse, le phénomène de dissolution se révèle plus complexe. En effet, la dissociation du minéral induit un enrichissement en solutés de la solution en

contact du solide par l'effet combiné de la diffusion et de la convection (figure 2.6). Pour s'affranchir de l'influence de la géométrie de la surface solide, de la nature des insolubles ou du relief induit par ces derniers et de la composition de la solution, de nombreux travaux ont utilisé des conditions idéales (poudre, cristaux polis ou clivés de gypse naturel avec un critère de grande pureté) et très souvent de l'eau pure afin d'avoir pour seul effet la solubilité du minéral [67, 131]. Pour certains de ces travaux ou des approches plus générales, la cinétique de dissolution du gypse est supposé linéaire (cinétique d'ordre 1), comme pour des minéraux plus solubles tel que la halite (équation 2.10).

A une échelle globale, cette cinétique d'ordre 1 est mise en défaut par le fait que la dissolution peut se produire à l'intérieur des fines fissures d'un massif gypseux alors que suivant une telle cinétique, de l'eau qui s'écoulerait à travers une fissure se saturerait après une courte distance [60]. Ceci a été corrigé en considérant une cinétique non linéaire qui permet de reproduire l'évolution de fissures étendues dans des aquifères karstiques avec des conditions hydrogéologiques normales [104, 41, 40]. De même, une analyse rigoureuse des résultats expérimentaux à l'échelle locale définit aussi un modèle couplant les réactions en surface avec le transport des produits de dissociation depuis la surface du minéral jusqu'à la solution en trois étapes principales [30] :

- la mise en contact du gypse avec une solution sous-saturée d'un écoulement induit un phénomène de dissociation du gypse minéral en ions calcium (Ca^{2+}) et sulfate (SO_4^{2-}). Un modèle cinétique contrôlé par la réaction de dissociation suit en général une loi de puissance [30, 17] :

$$\tau_d = k_s(1 - C_s/C_{ref})^n \tag{2.12}$$

  Avec τ_d le taux de dissociation, k_s le coefficient de dissociation, i.e. de dissolution au niveau de l'interface solide-solution exprimée en mol.m^{-2}.s^{-1}, C_s la concentration des espèces dissoutes à la surface du solide, C_{ref} la concentration de la solution à la limite de solubilité et n exposant ou ordre de la cinétique supérieur à l'unité.

- Ensuite, un phénomène de transport de ces ions par diffusion moléculaire au travers d'une couche mince de fluide proche de la surface du minéral appelée couche limite [80]. Dans cette zone, les effets de viscosité induisent une variation de la vitesse, contrairement au domaine macroscopique où la vitesse est constante. L'épaisseur de la couche limite dépend donc de la viscosité du fluide, de la géométrie, de la rugosité de la surface et de la vitesse macroscopique. Cette dernière influence peut être quantifiée par le nombre de Reynolds qui permet de définir le régime d'écoulement interne à cette couche limite (laminaire,transition ou turbulent). Un modèle cinétique contrôlé par le transport

moléculaire s'exprime à partir du principe de la couche de diffusion et de la deuxième loi de Fick. Il est exprimé par l'équation de Nernst-Brunner [38] :

$$\tau_t = k_t(C_s - C_b)/C_{ref} \tag{2.13a}$$

$$k_t = \frac{D}{\delta} C_{ref} \tag{2.13b}$$

Avec τ_t le taux de diffusion, C_b la concentration des espèces en solution et k_t le coefficient du transport des espèces en solution dépend de l'épaisseur de la couche limite δ et D la constante de diffusion ($D = 0,9 \times 10^{-9}$ m^2.s^{-1} à 25°C) [10, 76, 30].

- Enfin, les ions sont advectés par l'écoulement et ils contribuent alors à l'évolution de la concentration de la solution en mouvement.

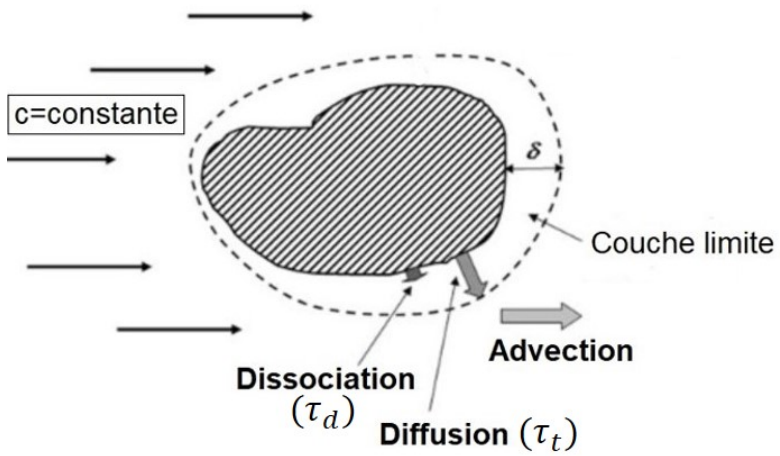


Figure 2.6 – Illustration de la dissolution du gypse [30]

Le taux effectif de dissolution du gypse τ peut être décrit avec un modèle de cinétique mixte réaction-transport obtenu à partir de la condition de conservation de masse à l'interface de la couche limite :

$$\tau = \tau_d = \tau_t \tag{2.14}$$

Pour des carbonates de calcium naturels, Svensson et Dreybrodt (1992) [119] et Eisenlohr *et al.* (1999) [47] ont mis en évidence une inhibition de la dissolution à des concentrations proches de l'équilibre ce qui réduit les taux de dissolution en fonction de la lithologie et de la composition chimique de la roche. Les taux de dissolution pour ces minéraux sont alors définis par une cinétique linéaire qui passe à une cinétique non linéaire à partir d'une certaine concentration de transition proche de l'équilibre. Dans le cas du gypse naturel, Jeschke *et al.* en 2001 [62] ont également

défini une double cinétique, caractérisée par deux domaines de concentration relative pour lesquels l'ordre de la réaction présente des valeurs n_1 et n_2 très différentes :

$$\tau_1 = k_{s_1}(1 - C_s/C_{ref})^{n_1} \quad pour \;\; C_s < 0,94C_{ref} \tag{2.15a}$$

$$\tau_2 = k_{s_2}(1 - C_s/C_{ref})^{n_2} \quad pour \;\; C_s \geq 0,94C_{ref} \tag{2.15b}$$

Si, pour le premier domaine, loin de la saturation, la valeur proposée de l'exposant n_1 par Jeschke *et al.* [62] est proche de 1 ($n_1 = 1,2 \pm 0.2$) et elle s'accorde bien avec les valeurs proposées dans la littérature [52, 10, 85, 57, 81, 115, 109] pour $C < 0,9C_{ref}$, celle de l'exposant n_2 pour le domaine proche de la saturation est très élevée ($n_2 = 4$ à $4,5$). Ceci pourrait correspond plus à une cinétique de germination contrôlant principalement la dissociation. Jeschke *et al.* [62] n'ont exposé que des cinétiques de dissociation ($\tau_2 << \tau_1$). Il est à noter que cette transition n'est pas observable pour un gypse cristallin très pur (sélénite). Ceci pourrait s'expliquer par l'absence d'impuretés solides pouvant faire office de germes de cristallisation ou des conditions expérimentales particulières (granulométrie très fine) qui pourraient augmenter le taux de précipitation sur les particules en suspension [133].

Dans ce contexte, Lasaga et Lüttge (2004) [77] ont mis en évidence le fait qu'au-delà d'une valeur critique de sous-saturation, le mécanisme de dissociation prend une forme plus complexe. Ils ont développé une loi du type TST (théorie des états de transition) qui permet d'extrapoler les taux de dissolution obtenus expérimentalement aux conditions très proches de l'équilibre. La figure 2.7 montre que pour une surface plate, exempte de défauts, la dissolution globale du minéral s'ajuste parfaitement avec la dissolution par germination de trous (les imperfections au niveau de la surface des cristaux de gypse) loin de l'équilibre. En revanche, proche de la saturation, la germination de trous perturbe complètement le taux de dissolution selon la théorie des états de transitions.

Ce mécanisme a été étudié par Fan et Teng en 2007 [48] et Pachon-Rodriguez *et al.* en 2011 [102] en utilisant la microscopie à force atomique (AFM) pour visualiser directement le comportement de la surface de cristaux de gypse en contact avec une solution aqueuse de gypse sous-saturée et d'analyser les vitesses de déplacement à l'échelle moléculaire dans l'ensemble du processus de dissolution. Ces observations ont mis en évidence le retrait de la surface des cristaux lors de la dissolution et l'importance du mouvement des marches atomiques dans la description de la cinétique de dissolution du gypse à fortes saturations.

Une autre étude récente réalisée par Stawski *et al.* (2016) [117] a mis en évidence la formation d'agrégats de quelques nanomètres avant la cristallisation du gypse qui pourraient, pour des conditions proches de la saturation, être présents aussi dans la couche limite et modifier le régime de diffusion dans celle-ci et ainsi justifier des

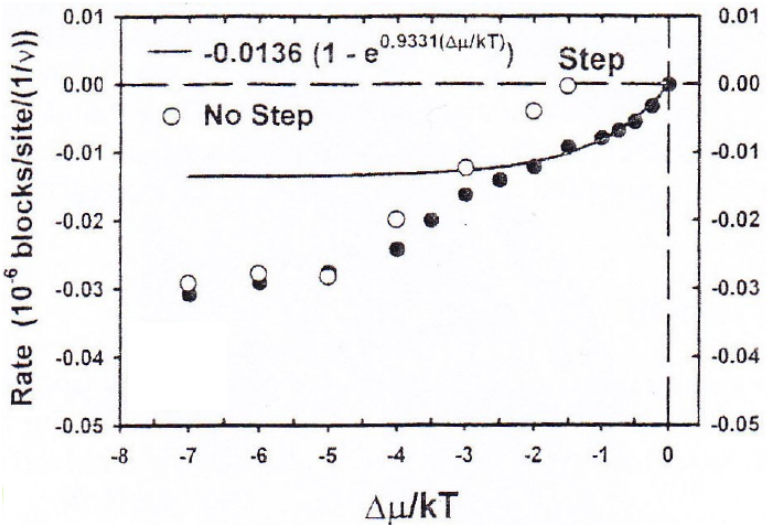


Figure 2.7 – Variation globale théorique de la dissolution loin et proche de l'équilibre. $\Delta\mu$ est le changement global du potentiel chimique d'énergie libre de la réaction de dissolution. Les points noirs représentent la dissolution globale du minéral. Les points blancs représentent la variation du taux de dissolution pour une surface plate exempte de défauts (dissolution par germination de trous). La ligne continue représente la variation du taux de dissolution selon la théorie des états de transition [77]

modifications du modèle cinétique non linéaire au voisinage de la saturation.

2.2.2 Influence de la température sur la cinétique de dissolution

Il était de notoriété générale que les réactions chimiques se produisent plus rapidement pour des températures plus élevées, parfois jusqu'à deux fois plus rapidement avec une augmentation de 10 degrés Celsius. Mais les raisons de ce comportement n'étaient pas clairement comprises et formalisées jusqu'à ce qu'en 1899, le chimiste suédois Svante Arrhenius (1859 – 1927) combine les concepts d'énergie d'activation et la loi de distribution de Boltzmann dans l'une des relations les plus importantes de la physico-chimie [81, 67, 131], connue comme la loi d'Arrhenius :

$$k = \Omega \times e^{-E_a/RT} \tag{2.16}$$

Avec Ω (mol.m^{-2}.s^{-1}) un facteur pré-exponentiel indépendant de la température, E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits ($8,314$ J.mol^{-1}.K^{-1}). Ainsi, dans le cas de la dissolution, une température élevée et une faible énergie d'activation favorisent des taux de dissolution plus élevées, et donc accélèrent la réaction. Comme ces termes interviennent sous la forme d'un exposant, leurs effets sur le taux de dissolution sont très significatifs.

Une forme plus pratique de la relation est obtenue en considérant le logarithme des deux membres de l'équation :

$$ln(k) = ln(\alpha) - E_a/RT \tag{2.17}$$

Bien que l'équation 2.16 décrive la vitesse de réaction, le temps n'est pas une variable explicite. Il convient donc de réorganiser l'équation 2.17 pour comparer la valeur du taux de dissolution à la température de référence, T_{ref} avec celles déterminées à différentes températures. L'équation déterminée, similaire à la relation de Van t'Hoff (équation 2.6), s'écrit comme suit :

$$ln(\frac{k_T}{k_{T_{ref}}}) = \frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}) \tag{2.18}$$

Dans ce chapitre, les fondements théoriques et descriptifs, sur la base de la littérature existante, permettant une quantification de la cinétique de dissolution du gypse naturel en solution aqueuse ont été introduits. Les éléments physico-chimiques essentiels intervenant dans le processus de dissolution y ont été également décrits. Les chapitres suivants seront consacrés à la description détaillée des techniques expérimentales et numériques utilisées et les résultats obtenus pour déterminer les paramètres d'une loi cinétique, en particulier le taux de dissolution, des différents faciès de gypse échantillonnés et évaluer le rôle de leur texture et de leur composition minéralogique, en particulier la teneur et la nature des insolubles.

Deuxième partie

Quantification expérimentale de la dissolution de gypses

Chapitre 3

Méthodes de mesure et suivi de la dissolution

La quantification de la cinétique de dissolution de gypses naturels nécessite de définir un protocole expérimental fiable afin que la détermination des paramètres de la loi cinétique définie ne soit liée qu'aux caractéristiques pétrographiques et texturales des échantillons de gypse sélectionnés.

Le principe de base d'une mesure de dissolution est d'évaluer la variation de masse de la phase solide, ou de soluté dans la solution, à l'issue d'une période pendant laquelle un échantillon est mis en contact avec une solution de composition initiale connue. Pour s'approcher d'une valeur intrinsèque, il faut que les conditions géométriques, physiques et chimiques soient stables, ou peu variables, pendant la durée de mise en contact. Du fait de la relation non linéaire entre le taux de dissolution et la concentration de la solution, l'évaluation du taux de dissolution à partir de l'accroissement de la concentration implique une minimisation de la durée de contact. En conséquence, les variations de masse de l'échantillon ou de composition de la solution seront faibles et cela nécessitera la mise en œuvre de techniques de mesure sensibles et précises.

Des études expérimentales antérieures sur la caractérisation du taux de dissolution du gypse menées par Porter *et al.* (2000) [106] reposent sur la mesure de la perte de masse d'échantillons immergés dans une solution de concentration définie et mis en rotation à une vitesse constante pendant une durée définie afin d'obtenir des conditions d'écoulement parfaitement contrôlées. Cette méthode gravimétrique, aussi simple qu'elle puisse paraître, s'avère très lourde et peu fiable dans le cas d'échantillons naturels présentant une porosité. L'évaluation de la variation de masse de l'échantillon doit s'effectuer avec un échantillon sec. Ceci implique que les échantillons doivent être séchés après chaque immersion afin d'éliminer la solution absorbée par capillarité. Dans le cas du gypse, ce séchage doit s'effectuer à basse

température de $50 - 55°C$, pour éviter une perte d'eau structurale du gypse et pendant plus de 24 heures. De plus, le séchage n'élimine que le solvant de la solution interstitielle et le soluté précipite dans la porosité. Cette imprécision de mesure peut cependant être corrigée, sous réserve de connaître la concentration de la solution interstitielle à l'issue de la mise en contact. De même, à la mise en contact avec la solution, l'échantillon doit aussi être dans un état sec. L'absorption de la solution par capillarité peut influencer la dissolution et perturber les conditions locales d'écoulement supposées parfaitement contrôlées. Si cette méthode gravimétrique est utilisable avec des échantillons très peu poreux et très solubles, elle s'avère peut adaptée dans le cas du gypse en raison d'une part de la nécessité d'éliminer la solution ayant rempli la porosité et d'autre part la très grande précision requise pour évaluer la masse solubilisée, qui est faible comparativement à celle de l'échantillon.

Pour résoudre ce problème et les limitations de la méthode gravimétrique, d'autres méthodes ont été proposées dans la littérature. Elles consistent à effectuer une quantification de la dissolution à partir d'une mesure de la variation de composition de la solution. La technique de mesure directe proposée par Lebedev et Lekhov (1989) [81] repose sur le prélèvement, à certains intervalles de temps, d'un échantillon de la solution uniformément agitée dans laquelle un disque de gypse est placé au fond du récipient. La détermination de la concentration en calcium du prélèvement et donc de la solution à l'instant de celui-ci est effectuée par titration. L'intensité de l'agitation de la solution diminue l'épaisseur de la couche limite de diffusion à l'interface solide-solution ce qui augmente le taux de transfert de masse à travers cette couche limite jusqu'à ce que le taux de dissolution ne soit contrôlé que par la cinétique de dissociation exprimée en fonction du produit d'activité ionique (équation 2.11). Une autre méthode proposée par Bolan *et al.* (1991) [16] consiste à ajouter un échantillon de gypse (disque ou poudre) dans un tube centrifuge placé dans un incubateur à secousses et d'analyser à divers intervalles de temps la solution pour déterminer les concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-}. Ces techniques de mesure directes sont efficaces pour l'étude de l'influence de la composition minéralogique du gypse minéral sur les paramètres de la dissolution mais elles définissent un taux de dissolution qui néglige l'influence du transport des réactifs et (ou) des produits de réaction entre la solution et la surface de réaction. La diminution du volume de la solution en contact avec la phase solide suite aux prélèvements successifs nécessite une correction qui peut être complexe en cas de cinétique fortement non linéaire.

Deux autres techniques de mesures indirectes sont fréquemment employées dans la littérature. La première, proposée par Barton et Wilde (1971) [10] et Raines et Dewers (1997) [109], repose sur le suivi de l'évolution de la composition d'une solution circulant en circuit fermé. Cette méthode utilise une électrode spécifique qui génère un potentiel électrique en relation avec la concentration en ions Ca^{2+} dans la

solution. En effet, la grande pureté minéralogique des gypses et la très faible concentration en calcite permet d'assimiler l'évolution de la concentration en ion calcium de la solution à celle de la mise en solution de molécules de gypse pendant la dissolution. La relation entre le potentiel électrique et la concentration en ions calcium est une relation linéaire en fonction du logarithme décimal de la concentration exprimée en ppm (figure 3.1). L'utilisation de cette méthode induit des contraintes liées au temps de réponse de l'électrode qui augmente lorsque la concentration en calcium diminue. De plus, l'électrode a une réponse proche de la théorie lorsque les mesures sont effectuées avec des solutions présentant des forces ioniques identiques. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter à la solution de mesure une solution d'ajustement de force ionique (ISA) pour réduire la marge erreur. Cependant, l'utilisation de cette solution va à ajouter à la solution de dissolution des ions qui peuvent influencer la dissolution du gypse. Enfin, il faut noter que le potentiel de l'électrode est proportionnel au logarithme de la concentration en gypse dissout. D'où un manque de sensibilité lorsque la concentration est proche de celle à saturation. L'utilisation de cette mesure est alors limitée à des valeurs de concentration éloignées de la saturation.

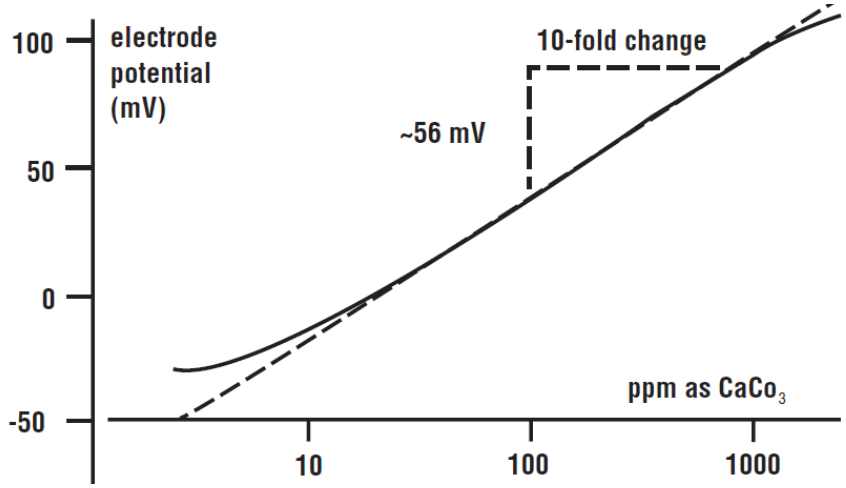


Figure 3.1 – Courbe d'étalonnage d'une électrode spécifique calcium

La seconde méthode consiste à suivre la perte de masse du gypse en effectuant des mesures de la conductivité électrique d'une solution circulant en circuit fermé. Elle est la plus utilisée dans la littérature [27, 86, 62, 78] car elle fournit un signal continu très régulier qui peut être dérivé pour déterminer l'évolution du taux de dissolution en fonction du temps ou de la concentration courante. Cette qualité de mesure fournit une caractérisation fine et précise de la cinétique de dissolution du gypse.

Ces techniques de mesure indirectes sont efficaces dans l'étude d'un système contrôlé par le transport moléculaire ou par une réaction couplée au transport mais

elles peuvent présenter des difficultés fondamentales liées au grand nombre de paramètres ajustés, à une précision insuffisante et à des hypothèses théoriques mal définies. Par exemple, Raines et Dewers en 1997 [109] ont déterminé une réaction cinétique de second ordre avec leur expérience de disques tournants et une analyse de la fiabilité de leur valeurs obtenues du taux de dissolution réalisée par Dreybrodt et Gabrovsek (2000) [41] a révélé l'existence de divergences d'opinions portant presque toutes sur des problèmes de procédures : traitement des données, y compris la justification de la forme des courbes cinétiques, l'influence du microrelief de la surface de dissolution sur l'épaisseur de la couche limite, l'estimation de la surface réactive, etc.

Il est évident que le taux de dissolution du gypse dépend de l'environnement dans lequel le gypse se trouve. En outre, même dans le cas d'études utilisant les mêmes équations cinétiques, les taux de dissolution dérivés des expériences peuvent varier considérablement selon les conditions d'écoulement (agitation, flux laminaire). Ainsi, Kemper *et al.* (1975) [65] ont déterminé les taux de dissolution du gypse dans une cellule d'écoulement contenant des couches de fragments de gypse. Il s'agit d'un dispositif couramment utilisé pour la mesure de la dissolution à partir de la mesure de la concentration à l'extrémité de la cellule en fonction du temps. Cependant, la concentration dans la cellule n'est ni stationnaire, ni uniforme au cours de l'expérience. Elle augmente à la fois avec le temps, en raison de la dissolution le long du flux, et avec l'espace, du début à la fin de la cellule. Par conséquent, le taux de dissolution ne peut être déduit de l'évolution de la concentration à la sortie de la cellule que par une procédure d'inversion dont la fiabilité sera fortement dépendante de celle des dérivées du signal mesuré.

Le dispositif de l'expérience batch est le plus commun des expériences de dissolution. Il se compose simplement d'un réacteur contenant un solvant fortement agité et dans lequel le solide est introduit sous forme de poudre et où il se dissout. Dans ce cas, la forme exacte de la phase solide varie selon la taille des grains de la poudre et le champ de vitesse d'écoulement dans le récipient peut être extrêmement complexe et non uniforme. Par conséquent, les conditions hydrodynamiques de l'expérience batch ne sont pas précisément connues pour que l'épaisseur de la couche limite de diffusion soit strictement connue. Elle doit alors être ajustée, ou supposé fixée par les conditions d'agitation. La méthode des disques tournants est une technique où la géométrie est suffisamment bien définie pour résoudre proprement les équations du flux massique. En effet, la dynamique d'un fluide au voisinage d'un disque tournant à une vitesse angulaire donnée dans un solvant dont l'axe de rotation est perpendiculaire à la surface plane a été étudiée et formalisée avec rigueur. L'épaisseur de la couche limite est indépendante du diamètre du disque et elle est uniquement contrôlée par la vitesse de rotation.

D'autres méthodes plus récentes se sont concentrées sur la caractérisation de la cinétique à l'échelle submicronique mesurée par microscopie à force atomique [39, 19, 136] et la technique d'interférométrie holographique [32]. Ces approches microscopiques ont pour avantage de mettre en évidence les mécanismes de réaction de surface à l'échelle moléculaire et elles peuvent fournir des informations sur les mécanismes de dissolution inaccessibles avec les techniques de mesure standard. Ces études ont permis de mettre en évidence les modifications topographiques des surfaces de gypse, mais elles quantifient généralement des taux de dissolution qui sont entre dix et 1000 fois inférieurs à ceux mesurés avec des poudres de gypse en suspension agitées [49]. La grande différence entre les deux méthodes réside dans le fait que les taux observés avec les techniques récentes concernent seulement la dissolution d'une surface monocristalline plane avec relativement peu de caractéristiques de surface visibles pour faciliter l'interprétation des données, alors que les taux de dissolution déterminés par la technique standard représentent la moyenne des constantes du taux de dissolution de tous les régimes de réaction des particules de gypse dans la solution. À plus grande échelle, les taux de dissolution et de précipitation peuvent être contraints par des limitations de transport induites par la quantité insuffisante de soluté disponible et leur flux à travers les matériaux poreux.

Cette analyse a conduit à utiliser la technique de mesure indirecte du suivi en continu de l'évolution de la composition de la solution par conductivité électrique. Les méthodes expérimentales choisies sont celles les plus employées dans les travaux de recherche antérieurs. L'utilisation des disques tournants et des essais en batch se sont révélés efficaces pour caractériser le processus de dissolution de gypses naturels et déterminer une vitesse de dissolution en fonction du type de faciès.

Avant d'exposer l'analyse des différents résultats du programme expérimental réalisé, nous exposerons la relation concentration-conductivité électrique déterminée expérimentalement à partir d'étalonnages effectués avec de l'eau pure et de l'eau courante. Cette relation sera validée numériquement par comparaison avec des résultats de modélisations hydrogéochimiques effectuées avec le logiciel Aqion Pro et le logiciel CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces), développé à Mines-ParisTech [130]. Ce logiciel sera aussi utilisé pour quantifier l'influence de la composition chimique de l'eau de la nappe et de la minéralogie de la zone d'étude qui seront exposées dans la partie 3 .

3.1 Mesure du taux de dissolution

Le taux de dissolution est déterminé à partir de la courbe de la concentration en fonction du temps $C(t)$. La concentration est solution de l'équation différentielle qui exprime l'égalité entre la masse solubilisée et l'enrichissement en soluté de la

solution :

$$\tau = \frac{V}{S}\frac{dC}{dt} \tag{3.1}$$

Avec V le volume de la solution dans laquelle est immergé l'échantillon du gypse, t le temps et S la surface de gypse exposée à la dissolution. Cette équation suppose un équilibre instantané de la concentration globale de la solution suite à l'apport de solutés par la surface de l'échantillon en contact avec la solution. Cette hypothèse est raisonnablement vérifiée dès lors que l'agitation de la solution est suffisante. Elle permet d'assurer que la mesure de la valeur de la grandeur physique par la sonde immergée dans la solution, sonde de conductivité en l'occurrence, est identique à celle qui caractérise la solution au contact de l'échantillon.

Pour une cinétique de dissolution linéaire ($n = 1$), l'équation 3.1 devient :

$$C(t) = C_{ref}(1 - \exp^{-\chi t}) \tag{3.2}$$

avec $\chi = \frac{S}{V}\frac{k}{C_{ref}}$ s'exprime en fonction du coefficient de dissolution, k (mol.m^{-2}.s^{-1}).

La durée de l'expérience dépend de la valeur de la surface S et du volume V de la solution. Dans l'expérience des disques tournants, la surface du disque est petite relativement au volume de la solution, ce qui nécessite de suivre l'évolution de la concentration pendant plusieurs jours pour atteindre la saturation. Pour les essais en batch, la surface S est très grande en raison du grand nombre de particules en suspension, même si leur taille est petite, ce qui implique une variation de la concentration beaucoup plus rapide, de l'ordre de quelques heures.

3.2 Relation concentration-conductivité

La relation entre la concentration en ions, mobiles et porteurs de charges électrique, et la capacité à conduire le courant électrique semble directe. C'est pourquoi la conductivité électrique d'une solution est une grandeur intéressante à mesurer pour déterminer l'évolution de sa composition globale.

En termes simples, la conductivité électrique est une mesure de la capacité d'une substance/solution à conduire un courant électrique. Ce courant électrique est transporté par les charges électriques associés aux ions, pour une solution, et il dépend des changements physico-chimiques qui se produisent dans celle-ci (concentration, température, nature spécifique des ions). La conductivité électrique correspondante à une masse de gypse ajoutée dans une solution peut être déterminée expérimentalement à l'aide d'un conductimètre ou numériquement à partir des concentrations de toutes les espèces en solution et de leurs activités. Son unité SI est le S.m^{-1} mais on utilise couramment le mS.cm^{-1} ou μS.cm^{-1}.

Pour une température donnée, la conductivité d'une solution idéale peut être calculée à partir des valeurs de la conductivité molaire à la limite de la dilution infinie λ_m^0 de ses constituants :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{m,i}^0 C_i \tag{3.3}$$

Dans le cas d'une solution réelle, la conductivité dépend toujours des valeurs de la conductivité molaire λ_m (S.m^2.mol^{-1}) de ses constituants, mais ces dernières dépendent elles-mêmes de la composition de la solution.

$$\sigma = \sum_i \lambda_{m,i} C_i \tag{3.4}$$

La multiplicité des réactions pour les différentes espèces et entre elles, ainsi que la non-linéarité du système rendent la détermination analytique de ces paramètres complexe et longue, sauf pour des systèmes simples [101]. Le progrès de l'informatique, dès la fin des années 60, a permis le développement de multiples codes de calcul et logiciels permettant aux géochimistes d'effectuer rapidement des calculs d'activités ioniques et des états de saturation à partir des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des réactions. Des logiciels matures et sophistiqués existent aujourd'hui, PHREEQC, Aqion et CHESS. Ils comprennent une interface graphique facilitant leur utilisation et ils ne nécessitent ni des ressources informatiques importantes ni un ordinateur puissant [3]. Ils se différencient par leur solveur interne et leur base thermodynamique qui compile la valeur de la constante d'équilibre de chaque réaction et sa variation en fonction de la température.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux logiciels de modélisation hydrogéochimique Aqion Pro qui est une interface développé par H. Kalka du logiciel PHREEQC de l' U.S.G.S (https://www.aqion.de) et CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) développé par l'équipe Hydrodynamique et Réactions du centre Géosciences de Mines-ParisTech (https://chess.geosciences.mines-paristech.fr/). Ces logiciels offrent une multitude de fonctionnalités. Parmi celles-ci, certaines d'intérêt pour notre étude qui sont le calcul de la conductivité électrique (Aqion Pro) et la détermination d'éléments chimiques présents dans une solution quelconque en fonction de la température avec la prise en compte des échanges ioniques (CHESS et Aqion Pro). CHESS permet de plus d'introduire une cinétique de dissolution /précipitation de phases minérales selon une loi de type :

$$\frac{dC}{dt} = kS_v(\epsilon_i)^\eta(\frac{Q}{K_s} - 1)^n \tag{3.5}$$

avec S_v la surface volumique du minéral (m^2.L^{-1}), $(\epsilon_i)^\eta$ un facteur traduisant la dépendance de la vitesse par rapport à l'activité de l'espèce i ($\eta > 0$: effet catalyseur, $\eta < 0$: effet inhibiteur) et n l'ordre de la réaction. Le terme $(\frac{Q}{K_s} - 1)$ exprime l'état

de saturation similaire à l'indice de saturation, IS (si Q<K_s : dissolution, si Q>K_s : précipitation).

Cette fonctionnalité sera utilisée pour l'étude de l'influence de la composition d'eaux naturelles et des insolubles sur la dissolution des gypses étudiés. Cette partie sera détaillée dans le chapitre 6 de la partie 3.

Aqion utilise le logiciel PHREEQC comme un solveur numérique interne et la base de données thermodynamiques employée est WATEQ4F. Elle compile la valeur de la constante d'équilibre pour chaque réaction et sa variation en fonction de la température. Cette variation est définie par une expression analytique fonction de la température absolue, T[K], dont l'expression pour le gypse, K_s, est la suivante :

$$log(K_s) = 68,2401 - \frac{3221,51}{T} - 25,0627 \times log(T) \tag{3.6}$$

La dépendance de la constante d'équilibre du complexe $CaSO_4^0$, K_f, en fonction de la température dans la base WATEQ4F est établie par la relation de Van t'Hoff. Elle est définie comme suit :

$$ln(\frac{K_f(T)}{K_f(T_{ref})}) = \frac{\Delta G^0}{R}(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}) \tag{3.7}$$

avec ΔG^0 la variation de l'enthalpie standard de la réaction égale à $6,9036$ KJ.mol^{-1}, T_{ref} la température absolue de référence [Kelvin] et R la constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1}). Une approximation polynômiale de cette relation permet d'obtenir l'expression analytique suivante :

$$log(K_f CaSO_4^0) = A_0 + A_1 T + \frac{A_2}{T} + A_3 log(T) + \frac{A_4}{T^2} + A_5 T^2 \tag{3.8}$$

Les valeurs des constantes A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 et A_5 sont présentées dans le tableau ci-dessous :

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
25,82678	0,011492	-845,51	-9,55548	1	-5,088 $\times 10^{-6}$

Tableau 3.1 – Coefficients de l'expression analytique de la constante d'équilibre thermodynamique du complexe $CaSO_4^0$ en fonction de la température absolue T[K]

Les bases de données associées à CHESS sont EQ3/6 et THERMODDEM. Celles-ci utilisent un ensemble de couples de valeurs (Température [°C] – Constante d'équilibre) pour définir l'influence de la température. Puis, le logiciel utilise une procédure interne d'interpolation polynomiale pour définir la valeur de chaque constante d'équilibre utilisée pour la température considérée. Une comparaison des constantes thermodynamiques du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ de ces bases et pour différentes températures est présentée dans le tableau 3.2.

Base	-log($K_{s(gypse)}$)	log($K_{f(CaSO_4^0)}$)
EQ3/6	4,53(0), **4.48**(25), 4,61(60)	2,07(0), **2,11**(25), 2,26(60)
WATEQ4F	4,62(0), **4,58**(25), 4,65(60)	2,19(0), **2,30**(25), 2,43(60)
THERMODDEM	4,66(0), **4,61**(25), 4,72(60)	2,29(0), **2,31**(25), 2,43(60)

Tableau 3.2 – Valeurs des constantes thermodynamiques du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ de différentes bases de constantes thermodynamiques

Pour une même réaction, ces différences entre les bases de données thermodynamiques peuvent générer de légères variations sur les valeurs des concentrations et des activités qui se répercutent ensuite sur les valeurs de la conductivité électrique calculée. La figure 3.2 présente la variation de la constante d'équilibre du gypse en fonction de la température pour les différentes bases. La formulation analytique de la base WATEQ4F par rapport à la température permet de calculer la valeur en tout point et de mieux affiner les résultats sur un domaine de température réduit.

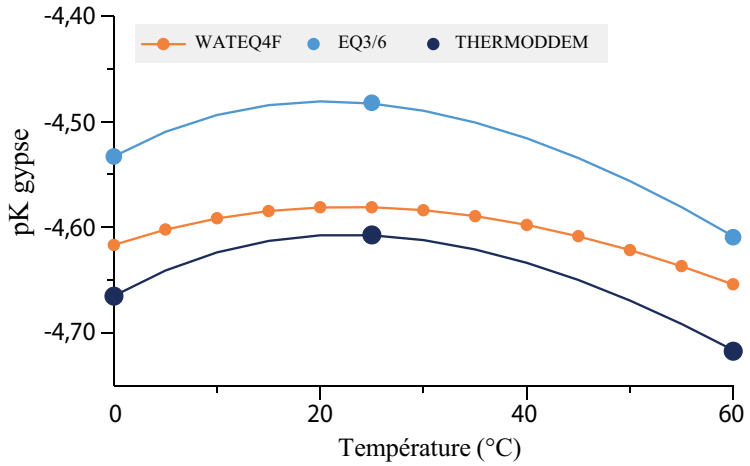


Figure 3.2 – Constante de dissolution du gypse (pK) en fonction de la température selon différentes bases de données thermodynamiques

La représentation des constantes thermodynamiques du complexe $CaSO_4^0$, K_f, en fonction de la température est plus complexe (figure 3.3). Sur l'intervalle de température compris entre 0 et 60°C, la constante thermodynamique du complexe $CaSO_4^0$ de la base WATEQ4F est très proche d'une variation linéaire avec la température. Pour les bases THERMODDEM et EQ3/6, l'interpolation de l'ensemble des points sur toute la gamme de température $0 - 300$°C conduit à une courbe parabolique. Dans la littérature, la valeur proposée par Barba *et al.* (1982) [6] à 25°C présente des écarts par rapport à celles proposées dans les bases étudiées. Une autre étude réalisée par Klepetsanis et Koutsoukos (1991) [66] présente une évolution linéaire de la constante thermodynamique du complexe $CaSO_4^0$ dans la plage de température 20 à 60°C avec une valeur de K_f égale à $2,31$ pour une température de 25°C, donc

identique à celle présente dans la base THERMODDEM, et égale à $2,29$ pour une température de 20°C, très proche de celle de la constante de la base WATEQ4F à la même température.

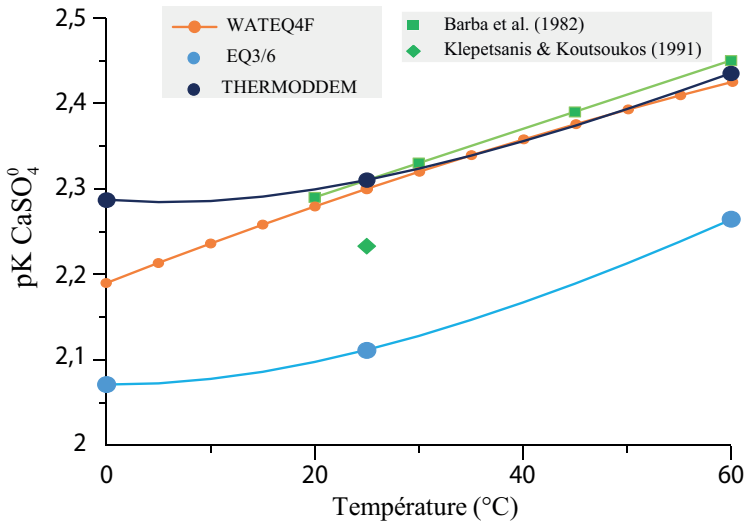


Figure 3.3 – Constante de dissolution du complexe $CaSO_4^0$ (pK) en fonction de la température selon différentes bases de données thermodynamiques

Étant donné que nos applications ne sont concernées que par le domaine de température $0 - 25$°C, la quasi constance de la constante thermodynamique du complexe $CaSO_4^0$ de la base THERMODDEM a été représentée par une expression analytique sous forme d'une relation linéaire :

$$log(K_{f(CaSO_4^0)}) = 0,0012T\,[K] + 1,967 \tag{3.9}$$

Du fait que le contenu et le format des bases de données sont ouverts, il est possible de transposer la constante d'équilibre d'une réaction spécifique et sa variation en fonction de la température d'une base à l'autre. Dans le cas de la dissolution du gypse dans l'eau pure, les différences entre les résultats ne sont alors liées qu'au moteur de calcul interne car les deux réactions dominantes sont celles de la dissociation du gypse et de la formation du complexe $CaSO_4^0$ et le nombre de réactions impliquées est réduit. Ceci est facilement réalisable manuellement.

A partir des résultats de la modélisation géochimique donnant les concentrations et les activités des différents ions de la solution, il est possible de calculer analytiquement une valeur de la conductivité électrique de la solution. Ce calcul a été effectué suivant l'approche utilisée par défaut dans le modèle géochimique Aqion fondée sur l'utilisation des coefficients de diffusion. Elle repose sur une relation entre la conductivité molaire à la limite de dilution infinie λ_m^0 de la solution et les valeurs du coefficient de diffusion D_i de chacun des ions i présent dans la solution.

$$\lambda_m^0 = (\frac{F^2}{RT}) \sum_i D_i z_i^2 \tag{3.10}$$

avec F la constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ Coulomb.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8,314$ J.mol^{-1}.K^{-1}) et z_i la charge électrique de l'ion i.

Les valeurs du coefficient de diffusion D (m^2.s^{-1}) des différents ions sont tabulées sur le site officiel de Aqion (www.aqion.de/site/194).

La valeur de la conductivité électrique est déterminée à partir de l'équation proposée par Appelo (2017) [4] qui a introduit le coefficient d'activité γ_i en tant que facteur de correction à l'équation 3.4 :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{m,i}^0 (\gamma_i)^{\varphi} C_i \tag{3.11}$$

$$\varphi = \begin{cases} \dfrac{0,6}{|z_i|^{0,5}} & \text{si } I \text{ (mol/L)} \leq 0,36|z_i| \\ \dfrac{\sqrt{I}}{|z_i|} & \text{sinon} \end{cases} \tag{3.12}$$

Deux autres méthodes de calcul proposées dans la littérature ont également été utilisées pour valider les résultats. Elles se différencient essentiellement par l'approche utilisée pour déterminer les conductivités molaires.

La méthode de Pawlowicz (2008)

L'expression de la conductivité électrique utilise la force ionique de la solution pour déterminer la conductivité molaire :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i(I) z_i C_i \tag{3.13}$$

$$\lambda_{m,i}(I) = \frac{\lambda_{m,i}^0}{1 + \varphi_i z_i \sqrt{I}} \tag{3.14}$$

avec C_i concentration de l'ion i (mol.L^{-1}), $\lambda_{m,i}(I)$ la conductivité molaire (μS.cm^{-1}) et φ_i un facteur de correction dépendant de la force ionique $\alpha_i \leq 1$.

Les valeurs de $\lambda_{m,i}^0$ en fonction de la température et celles du coefficient α_i pour les ions les plus courants sont disponibles dans la publication de Pawlowicz en 2008 [105].

La méthode McCleskey (2012)

Cette méthode propose d'exprimer la conductivité molaire $\lambda_{m,i}$ en fonction de la force ionique de la solution et de la conductivité molaire à dilution infinie comme suit :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{m,i}(I) C_i \tag{3.15}$$

$$\lambda_{m,i}(I) = \lambda^0_{m,i} - \frac{\mathcal{A}(T)\sqrt{I}}{1 + \mathcal{B}\sqrt{I}} \tag{3.16}$$

avec C_i concentration de l'ion i (mol.kg^{-1}) et $\lambda_{m,i}(I)$ la conductivité molaire (mS.kg.mol^{-1}.cm^{-1}). Les valeurs de la fonction $\mathcal{A}(T)$ et du coefficient $\mathcal{B}$ pour les principaux ions des eaux naturelles sont proposées par McCleskey *et al.* (2012) [94].

Avant d'exposer les résultats des modélisations géochimiques pour le calcul analytique de la conductivité électrique, nous allons présenter le protocole expérimental utilisé pour déterminer la relation d'étalonnage concentration-conductivité électrique du gypse dans l'eau pure et l'eau courante.

3.2.1 Protocole expérimental

Pour convertir les mesures de conductivité électrique en concentration, il a été utilisé une relation empirique définie à partir d'une courbe d'étalonnage expérimentale. Cette dernière a été établie à partir de la mesure de la conductivité électrique σ après des ajouts d'incréments de masse de poudre de gypse ultrapur $CaSO_4$,$2H_2O$ de l'ordre de 10 à 50 mg par ajout dans une quantité de solvant connue (V= 80 ml). Afin de s'affranchir de l'influence des variations de température, l'expérience a été réalisée avec un bécher thermostatique à double paroi en verre borosilicaté maintenue à une température contrôlée (10, 15, 20 et 25°C) et avec une agitation constante. De plus, une couverture du récipient contenant le solvant permettait de limiter la perte de masse du solvant par évaporation.

Les mesures ont été effectuées avec un conductimètre WTW 3620 et une cellule de mesure en graphite à 4 électrodes, TetraCon® 925, normale ou Low Volume incluant une sonde de température Pt100. Ce conductimètre permet un enregistrement automatique des mesures avec un intervalle de temps supérieur ou égale à une seconde. Chaque enregistrement, horodaté, comporte les valeurs mesurées de la conductivité et de la température. La mesure de température permet de compenser la mesure de conductivité électrique des variations de température. Ce conductimètre possède une précision de mesure élevée ($\pm 0,5\%$ de la valeur mesurée de la conductivité et $\pm 0,1\%$ de celle de la température).

Deux solvants ont été utilisés : de l'eau ultra-pure produite dans un laboratoire de chimie et de l'eau courante du réseau de distribution de Fontainebleau. La première se caractérise par une absence initiale d'ions et en particulier de calcium et de sulfate et donc une conductivité initiale très faible, inférieure à 2 μS.cm^{-1}. Cependant en raison du vieillissement de l'appareil de production, des conditions de transport et de conservation et de nettoyage des contenants expérimentaux utilisés, sa conductivité

initiale variait entre 10 et 30 μS.cm^{-1}. L'eau courante présente une conductivité initiale d'environ 550 μS.cm^{-1} ce qui traduit une composition ionique significative. Cette eau a été utilisée lors des expérimentations de lessivage contrôlé (chapitre 5) qui nécessitaient un débit important et continu, supérieur à celui de l'appareil de production d'eau pure. Elle provient de deux forages captant les eaux des nappes des alluvions et des calcaires de Champigny, du Lutétien et des sables de l'Yprésien. Le suivi des analyses réglementaires publiées par VEOLIA et les variations, faibles, de la mesure de sa conductivité au laboratoire valident une relative constante de sa composition ionique.

Après chaque ajout de gypse, la conductivité est mesurée jusqu'à ce que la masse ajoutée soit complètement dissoute et que la valeur de la conductivité soit stabilisée. Ce processus a été répété jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'augmentation de la conductivité mesurée et que des particules non dissoutes soient visibles dans la solution. En effet, la mesure de la conductivité avec du gypse en excès est indépendante de la masse non dissoute. Pour chaque température, cet essai a été répété à trois reprises afin d'améliorer la précision de la mesure. Les points expérimentaux montrent une relation quasi-linéaire (figure 3.4) ce qui permet, en première approximation, d'égaler les variations de la concentration relative $C_{rel} = C/C_{ref}$ à celles de la conductivité relative $\sigma_{rel} = \sigma/\sigma_{ref}$ avec σ_{ref} la valeur de la conductivité à la limite de saturation.

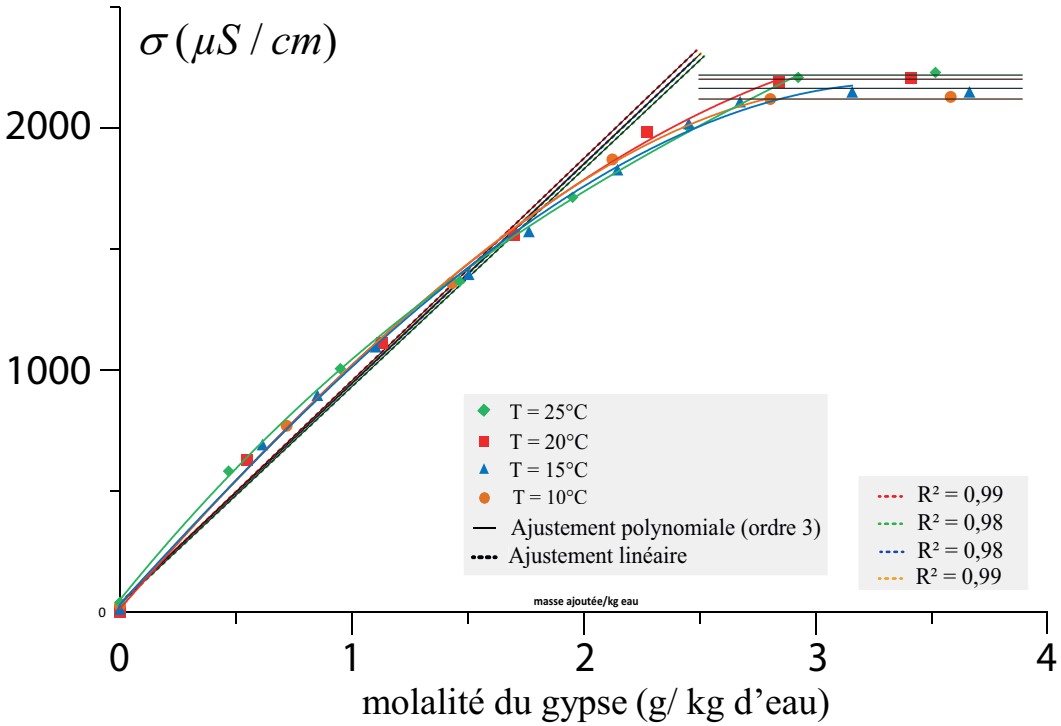


Figure 3.4 – Relation entre la conductivité et la molalité du gypse à différentes température (T= 10, 15, 20 et 25°C)

Dans ces conditions, l'évolution de la conductivité relative σ_{rel} [sans unité] peut-être définie par une relation similaire à celle décrivant celle de la concentration relative à partir de l'équation 3.1 comme suit :

$$\frac{dC_{rel}}{dt} = \frac{S}{VC_{ref}}\tau \tag{3.17}$$

$$= \frac{S}{VC_{ref}}k(1 - C_{rel})^n \tag{3.18}$$

$$= \frac{S}{VC_{ref}}k(1 - \sigma_{rel})^n \tag{3.19}$$

$$= \frac{d\sigma_{rel}}{dt} \tag{3.20}$$

Donc on en déduit la relation :

$$\chi = \frac{S}{VC_{ref}}k \tag{3.21}$$

χ est exprimée en s^{-1} et k est la valeur déterminée du coefficient de dissolution qui s'exprime en $mol.m^{-2}.s^{-1}$, unité du système international utilisée dans les modélisations géochimiques et aussi en fonction de la masse mise en solution par unité de surface et de temps ($g.m^{-2}.s^{-1}$), qui est l'unité usuelle d'évaluation de la dissolution naturelle in situ. En divisant ce coefficient par la masse volumique de la phase solide, ρ, il s'exprime alors en unité de vitesse et il est appelé taux de récession effectif, τ_r. Dans le cas d'un gypse naturel, il convient de tenir compte de la porosité de la roche et le taux de récession est calculé en utilisant la masse volumique apparente sèche, ρ_{app}, comme décrit dans l'équation 2.9. Il s'écrit alors comme suit :

$$\tau_{r_0} = \frac{k}{\rho_{app}} = \frac{k}{\rho(1 - \phi)} \tag{3.22}$$

Cette vitesse de récession est censée caractériser la vitesse maximale de déplacement de la surface d'une cavité de dissolution ou d'une lentille gypseuse au contact d'une nappe d'eau souterraine.

Lorsque la solution est sous-saturée, la conductivité électrique augmente à chaque ajout de gypse. A partir des valeurs connues de la masse molaire du gypse ultrapur, $M_{gypse} = 172,17$ $g.mol^{-1}$, et du volume de la solution, $V = 80$ ml, la masse cumulée de gypse ajouté peut être convertie en concentration, $mol.L^{-1}$. L'état sursaturé de la solution se caractérise par une valeur constante de la conductivité électrique mesurée à chaque ajout. Dans un graphe concentration vs conductivité électrique (figure 3.5), la concentration à l'équilibre C_{ref} est dépendante de l'interpolation choisie. Elle est déterminée par l'intersection de la courbe définie par les mesures dans le domaine sous-saturé avec la verticale $\sigma = \sigma_{ref}$. Dans le cas de l'eau pure, à 20°C, la valeur ainsi déterminée de la concentration à l'équilibre est égale à $15,9$ mmol/L. Dans le

cas de l'eau courante ayant une conductivité initiale de 529 μS.cm^{-1}, les valeurs de la conductivité et de la concentration à saturation sont respectivement égales à 2430 μS.cm^{-1} et $14,5$ mmol.L^{-1}.

A 25° et dans le domaine sous-saturé, les mesures expérimentales s'ajustent au mieux avec un polynôme de degré 3 avec C exprimée en mol/L et σ en μS.cm^{-1}. Les expressions analytiques pour les températures 10, 15 et 20°C sont les suivantes :

- T= 10°C

$$C = 4,15 \times 10^{-6}\sigma + 1,80 \times 10^{-9}\sigma^2 - 2,68 \times 10^{-13}\sigma^3 \tag{3.23}$$

- T= 15°C

$$C = 3,86 \times 10^{-6}\sigma + 2,04 \times 10^{-9}\sigma^2 - 2,27 \times 10^{-13}\sigma^3 \quad \text{: cas eau pure} \tag{3.24a}$$

$$C = -1,44 \times 10^{-7}\sigma + 4,12 \times 10^{-9}\sigma^2 - 6,50 \times 10^{-13}\sigma^3 - 0,00103 \quad \text{: cas eau courante} \tag{3.24b}$$

- T= 20°C

$$C = 4,35 \times 10^{-6}\sigma + 1,42 \times 10^{-9}\sigma^2 - 1,08 \times 10^{-13}\sigma^3 \quad \text{: cas eau pure} \tag{3.25a}$$

$$C = 4,4 \times 10^{-7}\sigma + 3,63 \times 10^{-9}\sigma^2 - 5,75 \times 10^{-13}\sigma^3 - 0,0012 \quad \text{: cas eau courante} \tag{3.25b}$$

La non linéarité de ces expressions d'étalonnage reliant la concentration à la conductivité électrique implique que les mesures de conductivité acquises lors d'une expérience de dissolution devront d'abord être converties en concentration en utilisant la relation d'étalonnage relative au solvant utilisé avant de procéder à leur traitement en vue de déterminer les caractéristiques de la cinétique, contrairement au cas de l'approximation linéaire avec laquelle ces caractéristiques peuvent être directement obtenues à partir du traitement des mesures de conductivité.

La valeur de C_{ref} présente une incertitude liée d'une part à l'extrapolation de la relation empirique d'ordre 3 et d'autre part à une moindre résolution au-delà de 2000 μS.cm^{-1}. En effet, le conductimètre utilisé possède un changement de gamme automatique afin d'effectuer des mesures entre 1 μS.cm^{-1} et 2 S.cm^{-1} avec les cellules utilisées. Dans le cas d'une expérience de dissolution, la conductivité de la solution varie entre 2 μS.cm^{-1} (eau ultrapure) et $2200 - 2300$ μS.cm^{-1} (solution saturée). Ainsi, lorsque la solution est loin de la saturation, donc la conductivité inférieure à 2000 μS.cm^{-1}, la résolution de la mesure est de 1 μS.cm^{-1} alors que proche de la saturation, quand la conductivité est supérieure à 2000 μS.cm^{-1}, la résolution de la mesure est 10 μS.cm^{-1}, ce qui correspond à une résolution de $0,4\%$ de la conductivité et donc de la concentration relative. Ce changement s'effectue à proximité de

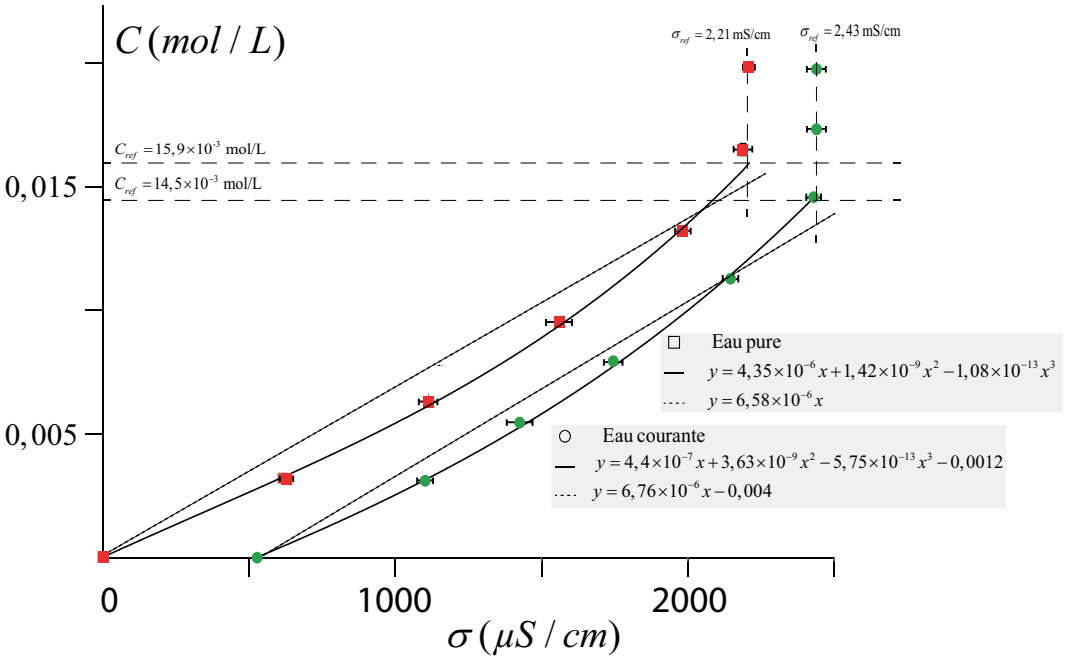


Figure 3.5 – Relation entre la concentration molaire de gypse dissout et la conductivité : cas eau pure & eau courante (T= 25°C)

la saturation (2230 μ S.cm^{-1} pour l'eau pure et 2490 μS.cm^{-1} pour l'eau courante). Pour des concentrations très proches de C_{ref}, l'augmentation de la conductivité est alors très lente, environ $0,5$ μS.cm^{-1} par heure. L'expérience est arrêtée lorsqu'il n'y a plus de variation de la mesure pendant 6 heures. La valeur de la concentration à saturation à 25°C déterminée par étalonnage est égale à $16 \pm 0,3$ mmol.L^{-1}. Elle est légèrement supérieure, mais comparable à la valeur communément proposée dans la littérature $C_{ref} = 15,3 \pm 0,5$ mmol.L^{-1} [27] soit environ $2,63$ g.L^{-1}. Ceci traduit l'incertitude sur la détermination de C_{ref}. Cette valeur plutôt élevée peut être liée à l'utilisation d'une poudre de gypse synthétique dont la très petite taille des grains favorise une sursaturation [79].

3.2.1.1 Validation de la loi de Kohlraush à faibles concentrations

La conductivité électrique, σ, d'une solution ionique diluée est proportionnelle à sa concentration C : $\sigma = \lambda_m \times C$. La constante de proportionnalité λ_m est appelée conductivité électrique molaire de la solution (Sm^2.mol^{-1}). Cependant, pour des électrolytes forts tels que les sels, les acides forts et les bases fortes qui se dissocient totalement en solution, λ_m n'est pas constante et diminue lorsque la concentration augmente. Il y a environ 140 ans, Friedrich Kohlrausch a déduit des données expérimentales la "loi de la racine carrée" valable pour de très faibles concentrations proches des conditions de dilution infinie, $C < 10$ mmol.L^{-1} :

$$\lambda_m = \lambda_m^0 - K\sqrt{C} \tag{3.26}$$

Avec λ_m^0 la conductivité molaire ionique extrapolée pour une dilution infinie et K une constante empirique dépendante de plusieurs facteurs dont la nature de l'électrolyte. Cette relation a été confirmée de façon théorique près d'un demi-siècle plus tard par Lars Onsager en s'appuyant sur la théorie de Debye–Hückel formalisant le comportement des ions en solution. Il en résulte la relation de Debye–Hückel-Onsager [7] :

$$\lambda_m = \lambda_m^0 - (a + b\lambda_m^0)\sqrt{C} \tag{3.27}$$

Avec a et b des constantes qui dépendent de la température, des charges des ions, de la constante diélectrique et de la viscosité du solvant.

Dans le domaine sous-saturé, les représentations des conductivités expérimentales en fonction de la racine carrée de la concentration correspondante aux ajouts de gypse sont très proches de droites, que ce soit pour l'eau pure ou pour l'eau courante (figure 3.6). Leurs ordonnées à l'origine définissent une valeur de la conductivité molaire à la limite de la dilution infinie pour les solvants considérés :

$$\lambda_m^0 = 23,9\ mS.m^2.mol^{-1} \quad \text{eau pure} \tag{3.28a}$$

$$\lambda_m^0 = 41,5\ mS.m^2.mol^{-1} \quad \text{eau courante} \tag{3.28b}$$

La loi de Kohlraush est raisonnablement respectée pour ces deux solvants. On constate que la conductivité molaire du gypse dans l'eau de pure est plus faible que celle dans l'eau courante. Ceci est cohérent avec le fait qu'en dilution infinie, les charges ne sont liées qu'aux ions en présence (concentrations très faibles) et que les interactions entre les ions sont d'autant plus fortes que la concentration augmente, ce qui réduit leur contribution à la conductivité électrique.

3.2.1.2 Compensation de la température

La conductivité des solutions aqueuses dépend non seulement de la concentration des solutés dans la solution mais aussi de la température qui influe fortement sur la mobilité des charges électriques. Pour que la mesure de la conductivité soit reliée seulement à la concentration des différents ions, l'appareil de conductivité doit compenser de l'effet de la température les mesures effectuées.

La compensation en température est effectuée automatiquement par le conductimètre suivant une relation non linéaire (EN 27888). Bien que la solution soit placée dans un récipient à température contrôlée (T= $10 - 20$°C), les mesures relevées sont celles équivalentes à une température de référence de 25°C. Cette compensation en

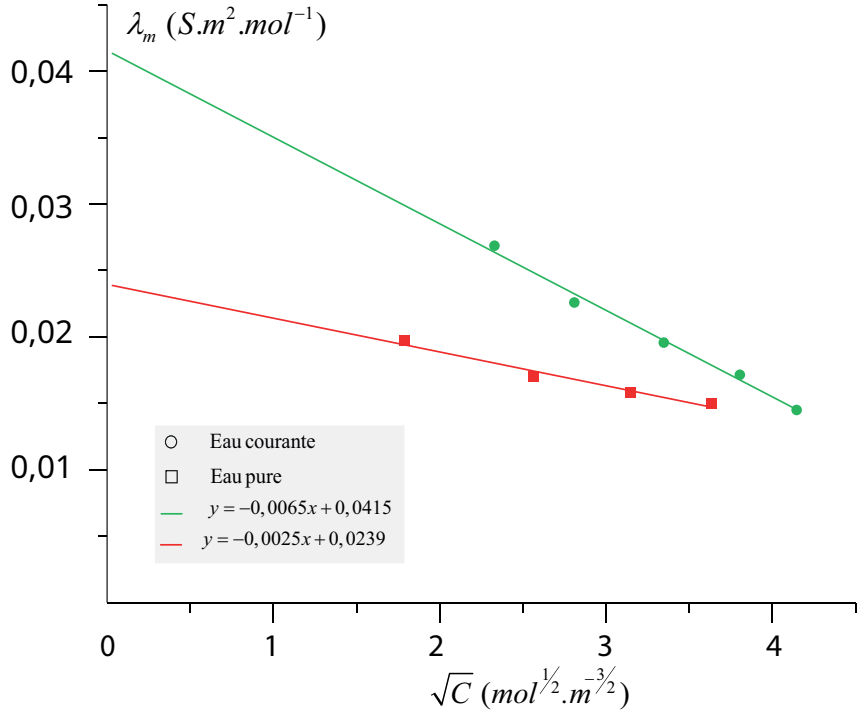


Figure 3.6 – Vérification de la loi de Kohlrausch dans l'eau pure et l'eau courante

température ne prend en compte que les variations des grandeurs physiques déterminant la conductivité électrique, mais pas les variations de composition de la solution liées aux propriétés géochimiques de ses constituants sensibles à la température. L'utilisation de mesures compensées de la température permet donc de comparer la conductivité de solutions avec différentes compositions mais dont la mesure a été faite à une température différente de celle de leurs analyses. C'est en particulier le cas pour les eaux souterraines. Dans notre cas, elle permet surtout de s'affranchir des variations de température, certes faibles, mais réelles entre chaque mesure.

La relation conductivité-température des eaux naturelles est généralement non linéaire. Toutefois, dans une plage de température (0-30°C) le degré de non-linéarité est relativement faible et une équation linéaire est couramment utilisée pour représenter cette dépendance [9] :

$$\sigma_{25} = \frac{\sigma_T}{1 + \alpha(T - 25)} \tag{3.29a}$$

$$\sigma_T = \sigma_{25}[1 + \alpha(T - 25)] \tag{3.29b}$$

avec σ_T la conductivité électrique à température T [°C], α un coefficient de la compensation de la température [°C^{-1}]. Les manuels sur les eaux souterraines citent souvent "une augmentation de 2% de la conductivité par 1°C d'augmentation de la température" [92, 55], ce qui se traduit par $\alpha = 0,02$ ou plus précisément $\alpha =$

$0,0191$ [105], alors que les géophysiciens utilisent généralement $\alpha = 0,025$ [87]. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que la valeur de la conductivité d'une solution à 20°C diffère d'environ 10% de celle à 25°C.

Lorsque l'hypothèse d'une relation linéaire conductivité-température n'est pas adéquate, un polynôme peut être appliqué pour améliorer la précision des résultats calculés (figure 3.7).

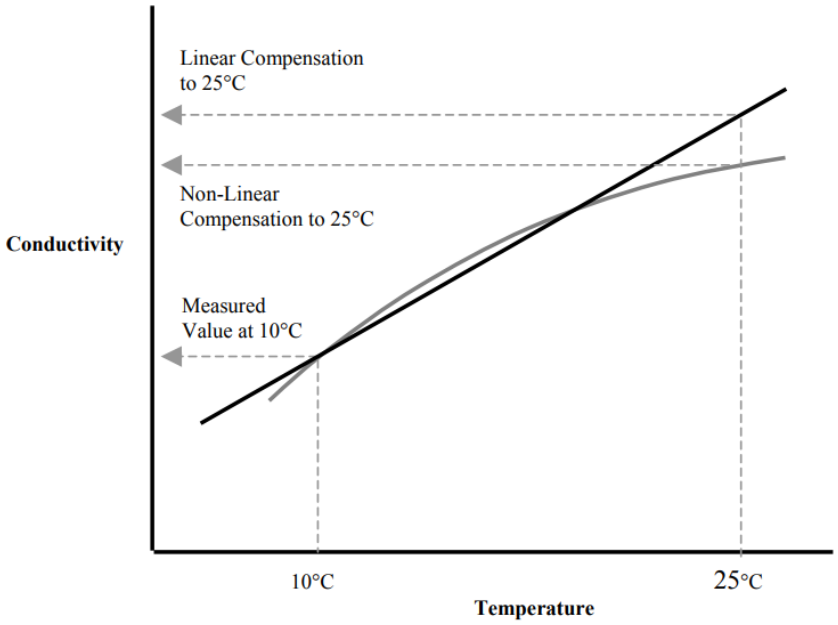


Figure 3.7 – Représentation d'une compensation de température linéaire et non linéaire (Barron et Ashton (2013) [9])

Cette figure montre que les deux formes de compensation, linéaire et non linéaire, de la température donnent des valeurs de conductivité différente à la température de référence, T_{ref}, généralement égale à 25°C. Il serait erroné de supposer que la compensation non linéaire de la température nLF25°C, donnerait des erreurs de mesure plus justes que la compensation linéaire. Ce ne sera le cas que si la compensation de la température prend en compte la variation de la conductivité de l'échantillon en fonction de la température.

Le modèle non linéaire (EN 27888) est défini à partir des relations physiques entre la conductivité électrique, les coefficients de diffusion et la viscosité de l'eau et de leurs variations en fonction de la température. Il en résulte la relation :

$$\sigma_{25} = 1,116 \times \left[(1-\Psi) + \Psi(\frac{\nu_T}{\nu_{20}})^{\kappa}\right]\sigma_T \tag{3.30}$$

$$\frac{\nu_T}{\nu_{20}} = C_1 + \exp(C_2 + \frac{C_3}{T + C_4}) \tag{3.31}$$

avec ν la viscosité de la solution et T la température de la solution à laquelle les mesurages ont été effectués [°C]. Les valeurs des constantes Ψ, κ, C_1, C_2, C_3 et C_4 sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Ψ	0,962144
κ	0,965078
C_1	-0,198058
C_2	-1,992186
C_3	231,17628
C_4	86,39123

Tableau 3.3 – Coefficients des expressions de la conductivité électrique et de la viscosité de l'eau en fonction de la température

Cette relation définit une valeur du coefficient de compensation de la température égale à $1,116$ pour une température de 20°C et de $1,428$ pour 10°C.

Des mesures d'étalonnage effectuées à 10°C avec et sans compensation non linéaire de la température (figure 3.8) illustrent le fort impact de la température sur les mesures si l'effet de celle-ci est négligé. Sans compensation de la température, la courbe est translatée à gauche et la valeur de la conductivité à saturation passe de 2130 μS.cm^{-1} à 1572 μS.cm^{-1}.

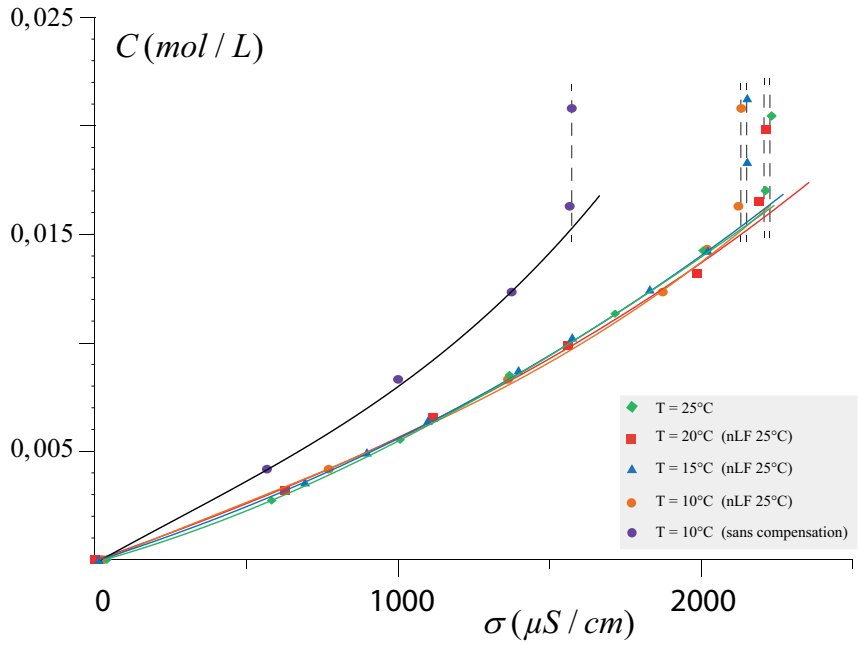


Figure 3.8 – Relation entre la concentration molaire de gypse dissout et la conductivité électrique mesurée avec ou sans compensation de température non linéaire (nLF 25°C) : T=25, 20, 15 et 10°C

Il est ainsi important d'avoir des mesures ramenées à la même référence afin

d'avoir une bonne cohérence entre les concentrations déterminées à différentes températures et ainsi associer les variations de conductivité électrique aux seules variations de concentration de la solution qui elles peuvent être dépendantes de la température.

Le calcul de la conductivité a été effectué à $T = 20°C$ à partir des résultats des logiciels de calcul géochimique (CHESS et Aqion) et les différents coefficients de compensation de température ont été appliqués aux valeurs expérimentales pour comparer leur influence sur la conductivité.

3.2.2 Validation de l'étalonnage conductivité-concentration par modélisation

L'étalonnage expérimental effectué à température contrôlée avec de l'eau pure et du gypse de synthèse constitue des conditions idéales où les concentrations des espèces en solution ne dépendent que des constantes d'équilibre thermodynamiques. Aussi ces données expérimentales ont d'abord été utilisées pour évaluer l'influence des constantes d'équilibre du gypse des différentes bases de données mentionnées dans la section 3.2 et utilisables avec les logiciels de modélisation. Leurs valeurs jouent indirectement sur la solubilité du gypse et la formation du complexe $CaSO_4^0$ et donc sur la conductivité électrique calculée par une solution donnée. On rappellera que la conductivité électrique sera fonction des contributions des ions porteurs de charge en solution et que pour une quantité de gypse solubilisé, leur concentration effective sera dépendante de celle du complexe $CaSO_4^0$ formé à partir des produits de dissociation du gypse.

En utilisant le logiciel CHESS, l'influence de la constante d'équilibre du complexe $CaSO_4^0$ sur la solubilité totale du gypse a été étudiée. Le calcul de la solubilité du gypse dans l'eau pure à 25°C avec et sans tenir compte de la formation du complexe $CaSO_4^0$ a été effectué avec chacune des bases thermodynamiques. Les résultats obtenus (tableau 3.4) montrent que la formation du complexe $CaSO_4^0$ induit une augmentation importante de la solubilité du gypse par rapport à la seule prise en compte d'une dissociation ionique quantifiée par le produit de solubilité. Cette augmentation est d'environ 50% avec les bases WATEQ4F et THERMODDEM et de 32% avec la base EQ3/6. En l'absence du complexe $CaSO_4^0$, la relation conductivité électrique-concentration serait linéaire (figure 3.9).

La température influence le calcul de la conductivité électrique par l'intermédiaire de la variation des constantes thermodynamiques en fonction de la température. Il en est de même avec les mesures expérimentales, mais celles-ci sont censées être réduites par la compensation de température du conductimètre. Pour évaluer l'effet de cette correction, il a été effectué un calcul de la conductivité électrique à partir des résultats d'une modélisation CHESS effectuée à T= 20°C avec la base

	Sans $CaSO_4^0$ (mmol/L)	Avec $CaSO_4^0$ (mmol/L)	Ecart
EQ3/6	12,78	16,84	32%
THERMODDEM	10,45	15,68	50%
WATEQ4F	11,03	16,26	47%

Tableau 3.4 – Comparaison de la solubilité du gypse avec et sans la formation du complexe $CaSO_4^0$ à 25°C

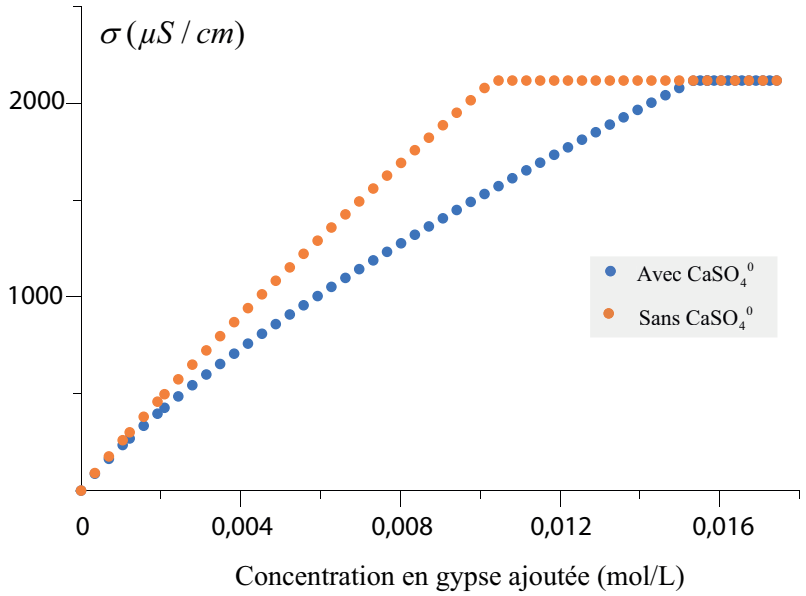


Figure 3.9 – Évolution de la conductivité avec et sans prise en compte du complexe $CaSO_4^0$ (base THERMODDEM)

THERMODDEM. Puis, les différentes méthodes de compensation de la température (voir section 3.2.1.2) à 25°C ont été appliquées aux valeurs calculées afin de les comparer aux valeurs expérimentales à 20°C déjà compensées de l'effet de la température ont été appliquées. Leur comparaison permet ainsi d'apprécier l'influence de la compensation sur la conductivité mesurée par rapport à la conductivité réelle (figure 3.10).

Les valeurs de la conductivité à T=20°C déterminées par la compensation non linéaire sont les plus proches des valeurs expérimentales sur l'intervalle de saturation relative avec un écart moyen de 4%.

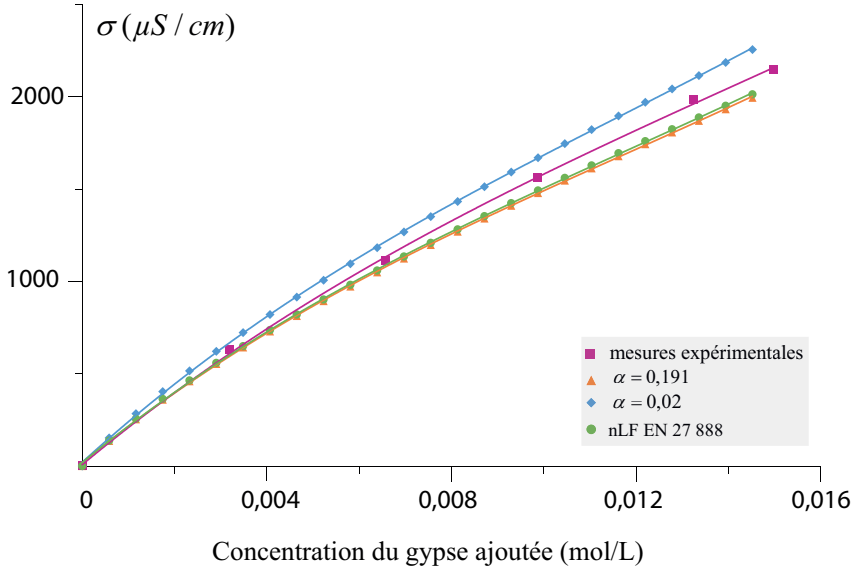


Figure 3.10 – Comparaison entre les différentes méthodes de compensation de la température sur la plage $0 - 90\%$ de saturation relative (base THERMODDEM, T= 20°C (nLF 25°C))

3.2.2.1 Validation de la courbe d'étalonnage dans l'eau pure

Le calcul de la conductivité a été effectué à partir des résultats des logiciels Aqion et CHESS et en appliquant les différentes formalismes présentés dans la section 3.2. L'approche utilisée par défaut dans Aqion permet de comparer les résultats calculés par les deux logiciels en utilisant les mêmes bases et le même formalisme. La base de données thermodynamiques employée est alors WATEQ4F et le calcul de la conductivité utilise l'approche de Appelo (2017) [4] utilisant les coefficients de diffusion. Ce calcul a été effectué de façon intégrée avec Aqion et avec un tableur en utilisant les valeurs de concentration et d'activité calculées avec CHESS. La figure 3.11 montre que dans la plage $0 - 90\%$ de saturation relative, les résultats avec les deux logiciels sont identiques.

La conductivité électrique a aussi été calculée à partir des résultats de CHESS en utilisant les méthodes de Pawlowicz (2008) et de McCleskey (2012), les valeurs obtenues proches de la saturation présentent de faibles différences (tableau 3.5). Cependant, le formalisme d'Appelo (2017), utilisant les coefficients de diffusion, présente un moindre écart sur l'ensemble de la courbe par rapport aux valeurs expérimentales (figure 3.12).

La figure 3.13 présente une comparaison des courbes de la conductivité électrique en fonction de la concentration du gypse ajoutée dans de l'eau pure déterminées expérimentalement à partir des données calculées à 20°C et numériquement en utilisant

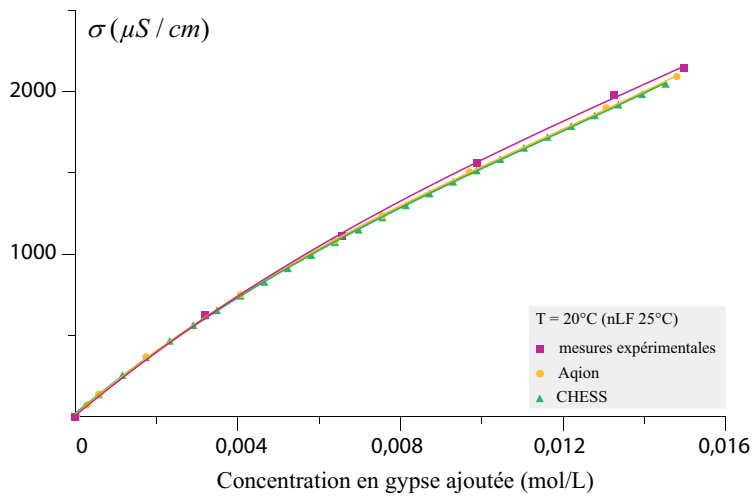


Figure 3.11 – Comparaison des conductivités électriques calculés avec Aqion et les résultats de CHESS (base WATEQ4F - formalisme d'Appelo)

	Conductivité à l'équilibre (μS.cm^{-1})	Ecart avec la mesure (%)
mesure expérimentale (20°C)	2210	-
méthode Appelo (2017)	2182	1
méthode McCleskey (2012)	2170	2
méthode Pawlowicz (2008)	2265	2

Tableau 3.5 – Comparaison entre les différentes valeurs de la conductivité à l'équilibre à T=20°C (nLF 25°C) avec différents formalismes

les bases de données WATEQ4F, EQ3/6 et THERMODDEM avec le logiciel CHESS. La masse totale de gypse ajouté, 2, 4 g, correspond à une saturation effective de 90% pour la température de 20°C considérée.

Avec les constantes de la base EQ3/6, la conductivité électrique calculée est beaucoup plus importante qu'avec les autres bases. Ceci traduit une concentration en ions chargés, principalement Ca^{2+} et SO_4^{2-} trop importante par rapport à celle du complexe $CaSO_4^0$. Proche de la saturation, les valeurs de la conductivité déterminées avec la base WATEQ4F sont les plus proches des valeurs expérimentales avec un écart égal à 1%. Globalement, la base WATEQ4F permet d'obtenir les plus faibles écarts, moins de 3%, entre les valeurs calculées de la conductivité et les valeurs expérimentales sur l'ensemble de la courbe. Quelle que soit la base utilisée, l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la masse de gypse ajoutée se formalise par un polynôme de degré 3 comme le traduisent les valeurs quasi-égales à l'unité du coefficient de détermination. Ceci confirme la forme polynomiale de degré 3 utilisée pour exprimer la relation expérimentale d'étalonnage (figure 3.5).

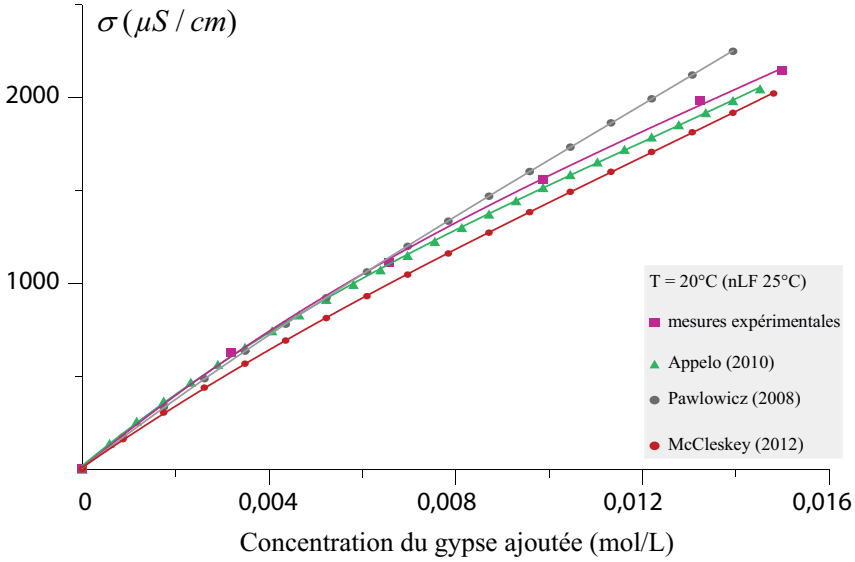


Figure 3.12 – Valeurs de la conductivité électrique calculées par différents formalismes à partir des résultats de CHESS (base WATEQ4F, T= 20°C (nLF 25°C))

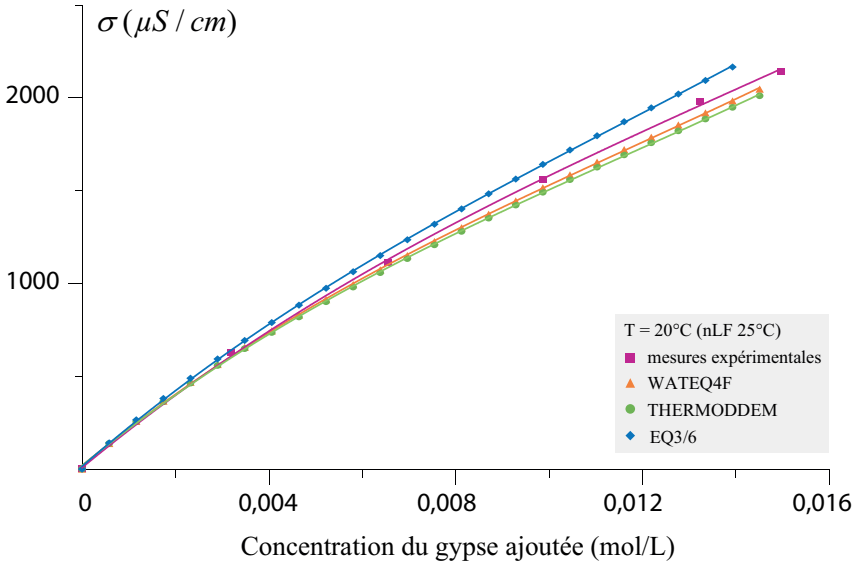


Figure 3.13 – Variation de la conductivité avec différentes bases de données géochimiques à 20°C (nLF 25°C)

L'influence de la température sur la constante thermodynamique du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ dans la base WATEQ4F sont définies par des expressions analytiques (équations 3.6 et 3.9) alors que CHESS utilise une relation polynomiale qui passe par les points définis pour chaque température (tableau 3.2).

Pour un système simple eau pure et gypse en excès, une méthode permettant de

	Conductivité à l'équilibre (μS.cm^{-1})	Ecart avec la mesure (%)
mesure d'étalonnage	2210	-
WATEQ4F	2182	1
EQ3/6	2180	1
THERMODDEM	2101	5

Tableau 3.6 – Comparaison la conductivité à l'équilibre calculée avec les différentes bases thermodynamiques et la mesure expérimentale à 20°C (nLF 25°C)

valider la base thermodynamique utilisée consiste à expliciter les expressions reliant les valeurs de concentration et d'activité du calcium en solution avec un couple de valeurs des constantes thermodynamiques du gypse K_s et du complexe $CaSO_4^0$, K_f.

En considérant une solution non saturée en gypse, son indice de saturation, IS, est définie par :

$$IS = \frac{2log((Ca^{2+})}{K_s} \tag{3.32}$$

La concentration en ion Ca^{2+} est alors égale à :

$$(Ca^{2+}) = \frac{10^{-K_s^{'}}}{\gamma} \tag{3.33}$$

Avec $K_s^{'} = Ks - IS$ une pseudo constante d'équilibre. L'intervalle de sous-saturation considéré est compris entre $0,1\%$ et 100%, soit IS variant de -3 à 0. Une relation implicite entre le coefficient d'activité du calcium dans la solution, γ, et la pseudo constante d'équilibre $K_s^{'}$ est définie en utilisant la formule de Davies :

$$log(\gamma) = -\xi z_i^2(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I) \tag{3.34}$$

Avec ξ une constante ($\frac{1,17}{ln(10)} \approx 0,508125$). Pour le système considéré, $z_i = 2$ et l'expression de la force ionique I se réduit à :

$$I = 4[Ca^{2+}] = 4 \times \frac{10^{-K_s^{'}}}{\gamma} \tag{3.35}$$

La figure 3.14 représente la relation entre le coefficient d'activité γ pour un intervalle de variation de $K_s^{'}$ entre 4 et 8.

Cette courbe peut être formalisée analytiquement en utilisant une approximation polynomiale de degré élevé. Du fait de l'apparente linéarité du début de la courbe en échelle logarithmique, l'approximation retenue est la somme d'un polynôme de degré 2 de variable log($K_s^{'}$) et d'un polynôme de degré 3 de variable $K_s^{'}$. Les valeurs des coefficients sont regroupées dans le tableau 3.7. Cette relation polynomiale P($K_s^{'}$) permet de recalculer une valeur du coefficient d'activité du calcium avec une erreur relative quasi-nulle, inférieure à $0,005\%$, sur l'intervalle de variation considéré.

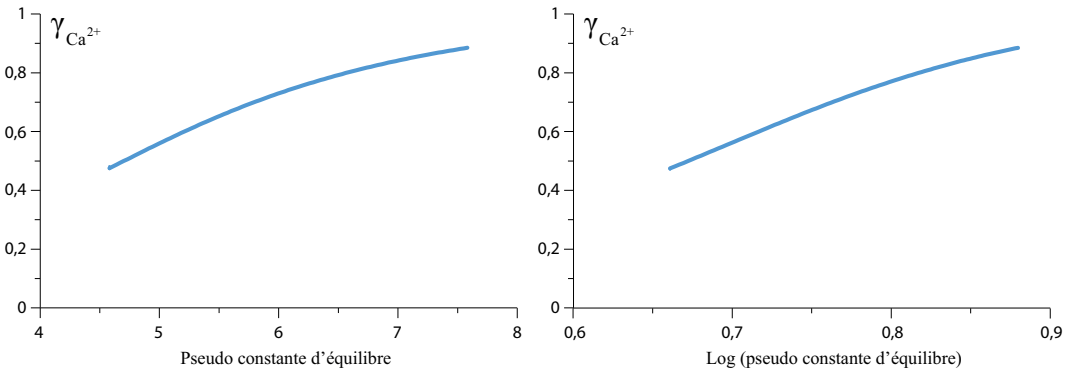


Figure 3.14 – Variation du coefficient d'activité du calcium en fonction de la pseudo constante d'équilibre du gypse $K_s^{'} = K_s - IS$ (a : échelle linéaire, b : échelle logarithmique)

Cte	$K_s^{'}$	$K_s^{'2}$	$K_s^{'3}$	Log($K_s^{'}$)	Log($K_s^{'}$)^2
60,1751653	-45,1708998	2,142768627	-0,080675075	0,00145669	232,596395

Tableau 3.7 – Coefficients de l'approximation polynomiale quantifiant la relation entre le coefficient d'activité du calcium, γ, et la pseudo constante d'équilibre du gypse $K_s^{'} = K_s - IS$

Du fait que la constante ξ de la formule de Davies (équation 3.34) est indépendante de la température, la relation déterminée 3.36 est applicable quelle que soit la température. L'influence de la température sur l'équilibre du système eau pure-gypse n'intervient que par la variation de la pseudo constante d'équilibre $K_s^{'}$. Donc l'expression proposée permet de quantifier directement la concentration en ion calcium pour une température donnée en l'écrivant sous la forme :

$$(Ca^{2+}) = \frac{10^{-K_s^{'}(T)}}{P(K_s^{'}(T))} \tag{3.36}$$

Pour évaluer la quantité totale de gypse dissout, il faut prendre en compte le complexe $CaSO_4^0$ dont la formation est définie par sa constante d'équilibre, K_f (voir section 2.1). Son expression se réduit alors à :

$$(CaSO_4^0) = \frac{10^{-K_s^{'}(T)}}{10^{-K_f(T)}} = 10^{(-K_s^{'}(T)+K_f(T))} \tag{3.37}$$

La quantité globale de gypse solubilisé (mol/L) est quantifiée par la somme de la concentration du calcium et du complexe $CaSO_4^0$ dans la solution. Elle est égale à :

$$(CaSO_4, 2H_2O) = 10^{(-K_s^{'}(T)+K_f(T))} + \frac{10^{-K_s^{'}(T)}}{P(K_s^{'}(T))} \tag{3.38}$$

Cette formule a été utilisée pour calculer un essai de titration à une température de 20°C, similaire à l'expérience d'étalonnage de la conductivité électrique

consistant en un ajout progressif de gypse pur dans de l'eau pure jusqu'à saturation en considérant des valeurs de la constante du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ des différentes bases utilisées (tableau 3.2). Pour chaque base, les valeurs déterminées par l'approximation ont été comparées à celles déterminées avec le logiciel CHESS. La figure 3.15 présente l'erreur relative pour la concentration en Ca^{2+} et celle du complexe $CaSO_4^0$ en fonction de l'indice de saturation. La figure 3.15d montre les résultats d'une base modifiée pour laquelle la valeur de la constante thermodynamique du gypse a été augmentée de $0,1$ par rapport à celle de WATEQ4F. Elle n'a pas une réelle signification physique mais elle a pour but de montrer la robustesse de l'approximation définie. Les erreurs relatives des concentrations recalculées sont très faibles. Ceci établit une détermination d'une courbe de titration du gypse dans l'eau pure en utilisant les expressions 3.36 et 3.38 avec l'expression polynomiale proposée $P(K_s(T) - IS)$ dès lors que les valeurs des constantes du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ sont fixées.

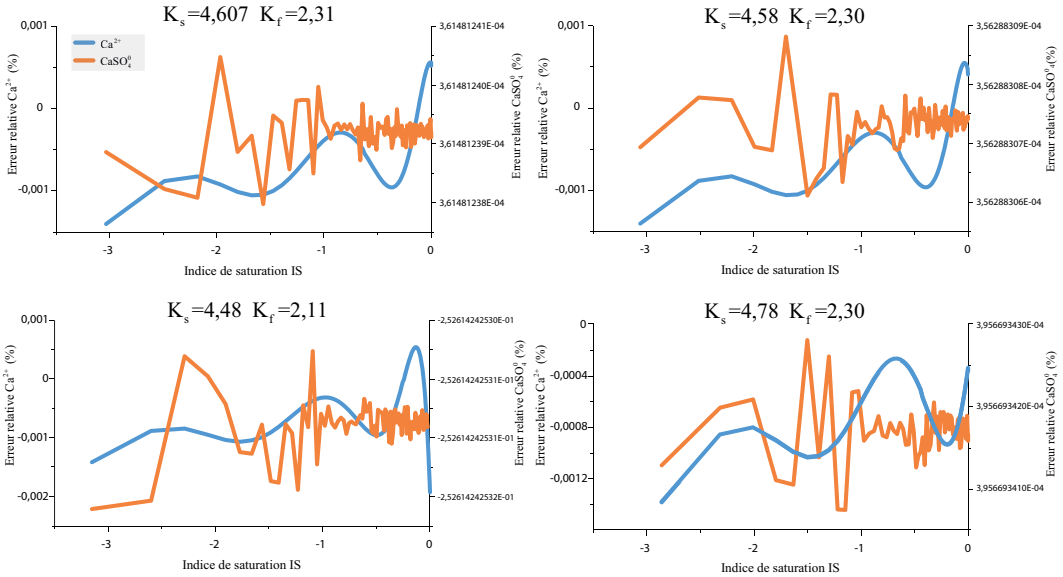


Figure 3.15 – Erreur relative des concentrations de l'ion calcium et du complexe $CaSO_4^0$ calculées avec l'approximation pour diverses valeurs de la constante d'équilibre du gypse, K_s, et du complexe $CaSO_4^0$, K_f, à 25°C

En posant $P(K_s(T) - IS)$ égal à $\gamma(IS)$, on déduit des équations 3.36 et 3.38 une relation reliant la concentration en ion calcium et la quantité de gypse solubilisé :

$$(Ca^{2+}) = \frac{\sqrt{1 + 4\left[\gamma(IS)\right]^2 10^{K_s}(CaSO_4, 2H_2O)} - 1}{2\left[\gamma(IS)\right]^2 10^{K_s}} \tag{3.39}$$

Il en est de même pour la concentration du complexe $CaSO_4^0$:

$$(CaSO_4^0) = \frac{1 + 2\left[\gamma(IS)\right]^2 10^{K_s}(CaSO_4, 2H_2O) - \sqrt{1 + 4\left[\gamma(IS)\right]^2 10^{K_s}(CaSO_4, 2H_2O)}}{2\left[\gamma(IS)\right]^2 10^{K_s}} \tag{3.40}$$

Le calcul analytique de la conductivité en fonction de la concentration en ion calcium dans la solution et de la température a été effectué avec l'approche basée sur les coefficients de diffusion (équation 3.11). Les résultats déterminées à partir des constantes d'équilibres du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ des bases WATEQ4F et THERMODDEM sont très proches avec une différence maximale de 2%. Cependant, les valeurs de la base WATEQ4F présentent une erreur moindre en proche saturation $(0,8\%)$ avec celles déterminées expérimentalement par étalonnage. Ainsi, cette base est la plus adéquate pour simuler les données expérimentales à 25°C avec $K_{s(gypse)} = 10^{-4,58}$ (equation 3.6) et $K_{f(CaSO_4^0)} = 10^{2,30}$ (equation 3.9).

Les expressions 3.39 et 3.40 permettent de calculer la solubilité du gypse en fonction de la température dès lors que les relations $K_{s(gypse)}(T)$ et $K_{f(CasO_4^0)}(T)$ sont connues. L'évolution de la concentration à saturation dans la gamme $5 - 40$°C déterminée avec la base WATEQ4F (figure 3.16) concorde bien les concentrations à saturation déterminées par les mesures d'étalonnage à 10, 15, 20 et 25°C. Ces valeurs sont très proches des valeurs de la solubilité trouvées dans la littérature (figure 2.3) et elles s'ajustent au mieux avec un polynôme de degré 3 avec C_{ref} exprimée en mol.L^{-1} et T en Kelvin :

$$C_{ref} = 1,06 \times 10^{-3}T - 1,71 \times 10^{-6}T^2 + 1,54 \times 10^{-11}T^3 - 0,148 \tag{3.41}$$

3.2.2.2 Validation de la courbe d'étalonnage dans l'eau courante

En raison de la présence initiale d'ions dans l'eau courante, dont certains communs avec ceux issus de la dissociation du gypse, il convient avant d'effectuer la même validation, de déterminer la composition initiale de l'eau courante et un état d'équilibre initial géochimique avant l'ajout de masses de gypse pour calculer une conductivité électrique correspondant à celles mesurées.

La composition chimique de l'eau courante de Fontainebleau a été déterminée à partir d'une analyse d'eau réalisée par le laboratoire Chrono-environnement de l'université de Bourgogne-Franche-Comté, à Besançon, et à partir des résultats publiés de l'analyse de terrain effectuée en mars 2020 par la société des eaux au point de captage. L'analyse du laboratoire a porté sur 11 éléments présentés dans le tableau 3.8. Pour obtenir un état d'équilibre initial stable, il a été procédé à quelques ajustements. Ainsi, pour utiliser le logiciel Aqion, l'alcalinité déterminée par l'analyse de

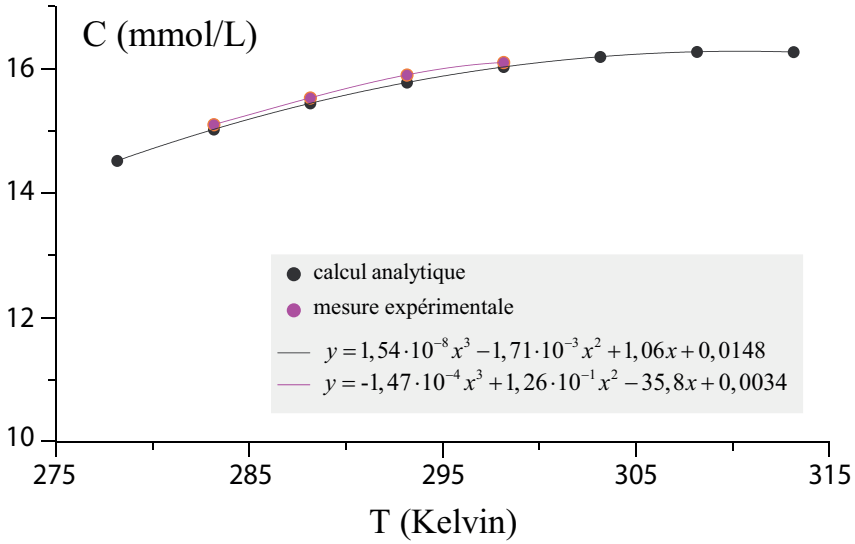


Figure 3.16 – Évolution de C_{ref} en fonction de la température à partir des valeurs calculées de la solubilité et comparaison avec les données expérimentales

terrain a été ajustée à la valeur de $4,91$ pour la température de 13°C et à $4,81$ pour la température de 25°C. Sa composition chimique finale calculée est présentée dans le tableau 3.8 pour les températures de 13° et 25°C. Les valeurs de la conductivité ont été calculées à partir des résultats de CHESS en utilisant les différentes bases de données thermodynamique utilisées pour la validation des mesures expérimentales dans l'eau pure (tableau 3.2).

La conductivité de l'eau courante mesurée avec le conductimètre avant le début de l'essai d'étalonnage, 529μS.cm^{-1}, est proche de la conductivité mesurée lors de l'analyse au laboratoire (558μS.cm^{-1}). Cependant, la composition de l'eau courante de l'analyse au laboratoire n'est peut-être pas très représentative de celle prélevée en raison de la précipitation potentielle d'une quantité de calcite présente dans la solution. Cette incertitude a pour origine un biais du protocole d'analyse qui a été identifié sur un premier lot d'échantillons. Ceux-ci ont été expédiés au laboratoire dans des flacons, à priori étanches, et totalement remplis en procédant à la mise en place du bouchon sous eau. Or, si pendant le transport ou la conservation des échantillons au laboratoire, une précipitation de calcite a lieu, la masse correspondante peut ne pas être prise en compte si l'analyse est seulement effectuée à partir d'un prélèvement de la solution du flacon. De même, comme le flacon est totalement rempli, il n'est pas possible de procéder à une récupération du précipité de calcite par ajout d'acide pour acidifier la solution sans perte de la solution initiale.

La quantité de calcite précipitée est inconnue et il existe un fort écart pour la valeur de sulfate ($20,8$ mg.L^{-1} pour l'analyse au laboratoire et $34,5$ mg.L^{-1} pour l'analyse de terrain) et des différences pour des ions inertes (chlorure, nitrates) qui

peuvent justifier l'écart par rapport à la conductivité électrique initiale (570 μS.cm^{-1} pour l'analyse de terrain). Enfin, une perturbation due au gaz carbonique dans le système peut également induire à une redistribution des espèces. En effet, le gaz carbonique gazeux, $CO_{2(g)}$, présente plusieurs transformations possibles lors de sa dissolution dans l'eau ($CO_{2(aq)}$; H_2CO_3 ; HCO_3^- ; CO_3^{2-}) qui affecte l'équilibre de la calcite et sa préservation en solution.

Pour concilier ces différences et incertitudes liées à la calcite, il est possible de considérer les valeurs de l'analyse au laboratoire, et celles de l'alcalinité et du calcium de l'analyse de terrain, puis d'ajuster l'alcalinité et/ou la température pour obtenir une composition initiale stable. La composition ainsi obtenue correspond à celle d'une eau dite de composition synthétique. Elle est présentée dans le tableau 3.8.

	T [°C]	σ μS/cm	PCO_2	HCO_3^- mg/L	Cl^- mg/L	NO_3^- mg/	SO_4^{-2} mg/L	Ca mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Na mg/L
Eau courante	25	558	0,006	275,7	17,1	21,2	21,4	93,86	2,09	4,08	8,51
Eau de Fontainebleau	13	560	0,01	310	25,1	27,1	34,5	115,3	2,6	5,7	11,6
	25	570	0,017	312	25,1	27,5	34,5	113	2,6	5,7	11,6
Eau de comp. synth.	25	501	0,005	**312**	17,1	21,2	21,4	**113**	2,09	4,08	8,51

Tableau 3.8 – Composition de l'eau courante de Fontainebleau d'après une analyse chimique au laboratoire et des analyses de terrain

Il subsiste des écarts entre les différentes analyses produites par le laboratoire et celle de terrain. Outre la différence de prélèvement, leur origine peut être due à un problème de qualité des mesures et notamment leur imprécision, jusqu'à quelques pour cents. En effet, les concentrations en cations sont déterminées par spectrométrie de masse (ICP-MS) capable de détecter les métaux et plusieurs non-métaux même pour des concentrations très faibles. Cette technique est plus précise que la chromatographie ionique employée pour la détermination des concentrations en anions qui peut être affectée par des imprécisions suite aux dilutions préalables aux mesures, comme par exemple dans le cas de sulfate. De plus, si les analyses sont effectuées à la chaine, la sélectivité de la colonne peut être modifiée.

Une mesure de la concentration en $CO_{2(g)}$ dissout et de la pression partielle PCO_2 de l'eau courante a été effectuée au laboratoire CatLab gaz-eau-roche à l'Ineris à Verneuil-en-Halatte . La valeur de PCO_2 déterminée, $0,006$ atm, est conforme à celle calculée par le logiciel CHESS. Cette valeur est supérieure à la PCO_2 atmosphérique qui est autour de $0,0004$ atm. Cette différence est indicatrice de la direction du flux gazeux ouvert sur l'atmosphère contenant de l'eau courante : de l'eau vers l'air. Dans les aquifères, la valeur de PCO_2 est souvent plus élevée, autour de $0,01$ atm (tableau 3.8).

Le pH de l'eau courante a été mesuré au laboratoire. Sa valeur, pH$= 7,6$, est

conforme à celle obtenue par modélisation CHESS. Cette grandeur est fortement conditionnée par l'équilibre de la calcite qui implique des variations liées entre le pH, l'alcalinité et la pression partielle de CO_2 suivant la relation :

$$\text{augmentation pH} \rightarrow \text{augmentation alcalinité} \rightarrow \text{diminution } CO_2$$

Pour étudier l'évolution de la conductivité électrique suite à des ajouts de masse de gypse dans de l'eau courante, il convient de déterminer une composition initiale stable aux conditions de la mesure (T= 20°C avec compensation non linéaire de la température nLF 25°C et un système ouvert ou semi-ouvert). Ceci a été effectué en considérant différentes compositions initiales stables et en calculant selon le formalisme des coefficients de diffusion l'évolution de la conductivité en fonction de la masse de gypse solubilisé à partir des résultats du logiciel CHESS. Par comparaison avec les données expérimentales, on se propose de déterminer la composition chimique de l'eau courante la plus proche de celle employée dans les expériences d'étalonnage.

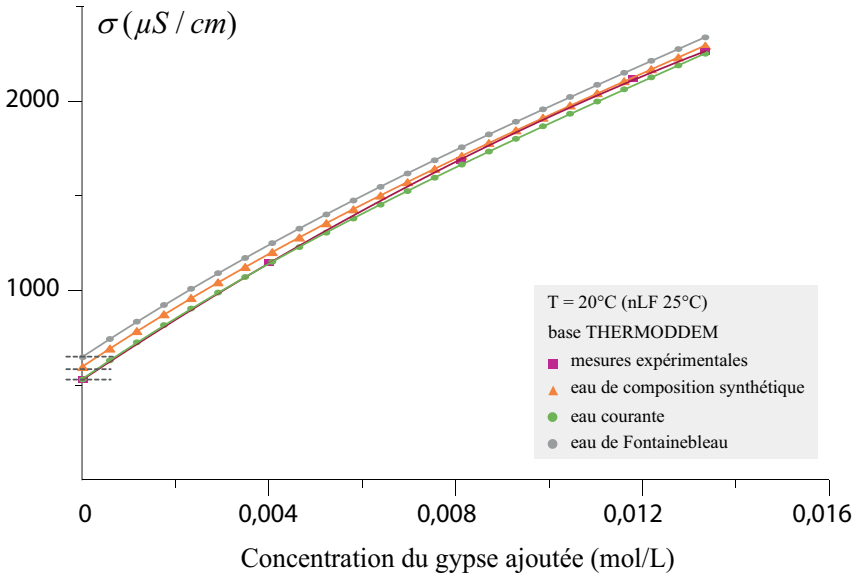


Figure 3.17 – Variation de la conductivité en fonction de la masse de gypse ajoutée avec différentes compositions initiale de l'eau courante (THERMODDEM, T=20°C (nLF 25°C))

La figure 3.17 montre que les courbes correspondant aux compositions de l'eau courante et de l'eau de composition synthétique sont beaucoup plus proches, dans la plage $0-90\%$ de saturation relative, de la courbe expérimentale que les autres compositions. Une comparaison des valeurs de la conductivité initiale et à l'équilibre calculées avec les valeurs expérimentales en fonction des différentes compositions chimiques a été effectuée (tableau 3.9). La valeur initiale qui a l'écart le plus faible

correspond à l'analyse de laboratoire de l'eau courante. Tandis que pour les valeurs à saturation, l'écart minimum correspond à l'eau de composition synthétique. En synthétisant les comparaisons des courbes d'évolution et des valeurs initiales et finales de la conductivité électrique, il a été choisi la composition de l'eau courante (ligne 1 du tableau 3.8) pour la suite de l'analyse de l'étalonnage par modélisation.

	$\sigma_{initiale}$ (μS.cm^{-1})	Ecart (%)	σ_{finale} (μS.cm^{-1})	Ecart (%)
Mesures d'étalonnage	529	-	2430	-
Eau courante	534	0,93	2390	1,6
Eau de Fontainebleau (analyse de terrain)	652	18	2458	1
Eau de composition synthétique	600	12	2419	0,4

Tableau 3.9 – Comparaison des différentes valeurs de la conductivité initiale et à l'équilibre en fonction de la composition chimique initiale de l'eau courante (T= 20°C, base THERMODDEM)

Pour de l'eau courante et à la température de 20°C, l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la base de données thermodynamiques utilisée (WATEQ4F et THERMODDEM) est présentée dans la figure 3.18.

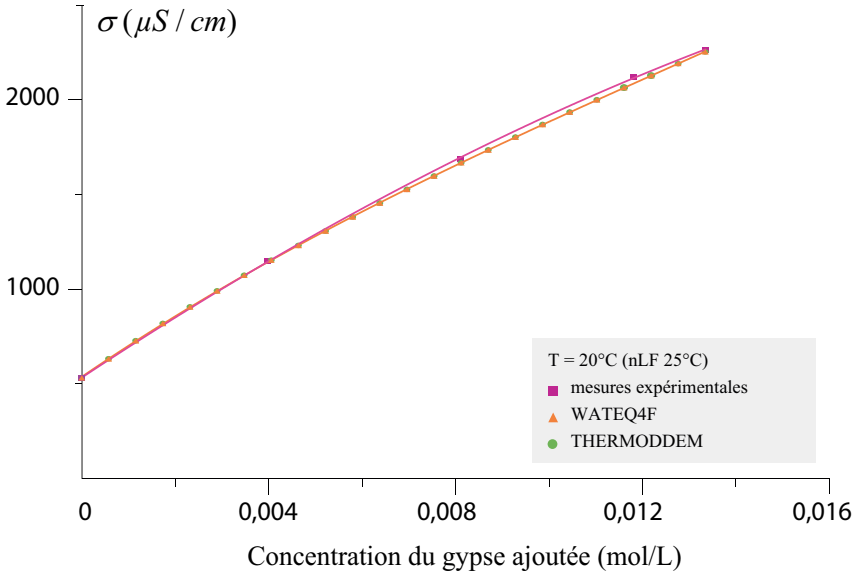


Figure 3.18 – Calcul de la conductivité avec différentes bases de données géochimiques à 20°C (nLF 25°C)

Une bonne approximation de la courbe d'étalonnage expérimentale est observée avec les deux bases avec un écart d'environ $0,2\%$ pour la valeur de conductivité initiale. Le calcul avec la base WATEQ4F donne la meilleure corrélation avec la courbe d'étalonnage avec un écart moindre que 1% sur l'intervalle de saturation

relative $0 - 90\%$ et de 1% au voisinage de la saturation.

Au-delà de ces écarts, on notera aussi la confirmation que l'évolution de la conductivité varie suivant un polynôme de degré 3 en fonction de la masse de gypse ajouté, ce qui valide la forme de l'expression analytique caractérisant les valeurs expérimentales. Il n'a pas été cherché à affiner la base thermodynamique, car il n'y pas lieu de remettre en cause les valeurs caractérisant les équilibres liées à la calcite ; les écarts résiduels observés doivent être attribués à l'incertitude de la composition initiale et des conditions expérimentales, en particulier les conditions d'échange avec l'atmosphère.

La validation de ces relations d'étalonnage a permis de fixer les valeurs des constantes d'équilibre du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ et leur dépendance avec la température dans le domaine $5 - 25°C$. L'exploitation de mesures de conductivités électriques s'effectuera en les transformant en mesures de concentration de gypse dissout avec les relations d'étalonnage polynomiales d'ordre 3 établies (voir section 3.2.1).

3.3 Synthèse

La quantification de l'évolution de la mise en solution du gypse dans la solution repose sur le suivi en continu de la conductivité électrique. L'enregistrement des mesures fournit un signal continu qui peut être dérivé pour déterminer l'évolution du taux de dissolution en fonction du temps ou de la concentration courante.

Une relation d'étalonnage entre la concentration molaire de gypse dissout et la conductivité électrique a été déterminée expérimentalement pour différentes température (10, 15, 20 et 25°C), avec de l'eau pure et de l'eau courante. Les mesures traduisent une relation non linéaire et s'ajustent au mieux avec un polynôme de degré 3. Les expressions déterminées pour chaque température seront utilisés pour convertir les mesures de la conductivité en concentration avant de procéder à la quantification des paramètres du modèle cinétique de la dissolution.

Pour valider ces relations d'étalonnage, un calcul numérique de la conductivité électrique a été effectué avec deux logiciels de modélisation hydrogéochimique, Aqion Pro et CHESS, qui se différencient par leur méthode de calcul et leur base thermodynamique. Quelles que soient les conditions initiales de la solution, les résultats confirment l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la masse du gypse ajoutée sous la forme d'un polynôme de degré 3. Globalement, le calcul numérique en utilisant le formalisme d'Appelo (2017) [4], basée sur les coefficients de diffusion, et la base thermodynamique WATEQ4F permet d'obtenir l'ajustement le plus proche par rapport aux valeurs expérimentales.

En considérant une pseudo constante d'équilibre du gypse, $K_s^{'} = K_s - IS$, et

la constante d'équilibre du complexe $CaSO_4^0$, K_f, nous avons déterminé par une approche analytique, basée sur la formule de Davies des activités, pour calculer directement les expressions de la concentration en ion calcium et la quantité du gypse solubilisé dans un système eau pure-gypse à une température donnée (équations 3.36 et 3.38). Cette approche analytique permet de déterminer l'évolution de la concentration en calcium et sulfate en fonction de la quantité de gypse dissout dans l'eau pure dès lors que les constantes d'équilibre du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ sont fixées.

Ce formalisme permet aussi de tracer directement une courbe de la solubilité du gypse dans l'eau pure en fonction de la température (figure 3.16) à partir des relations exprimant la dépendance des constantes d'équilibre du gypse et du complexe $CaSO_4^0$ avec la température. En utilisant les expressions de la base thermodynamique WATEQ4F, la courbe obtenue concorde bien avec les valeurs de la solubilité déduites de nos mesures d'étalonnage et avec celles de l'étude bibliographique [114]. Cette similitude traduit d'une part la cohérence de la base thermodynamique WATEQ4F qui sera ultérieurement utilisée et d'autre part la validation des expressions établies pour le calcul direct des activités des ions calcium et sulfate du système eau pure-gypse.

Chapitre 4

Détermination des paramètres de la loi cinétique de dissolution

Ce chapitre présente une détermination expérimentale des paramètres de la loi cinétique de dissolution des différents faciès de gypse présentés dans le chapitre 1 à partir du suivi de l'évolution de la conductivité électrique de la solution et leur dépendance aux conditions in situ, propres d'une part à la chimie des eaux souterraines et d'autre part à la nature de la roche. Pour la phase fluide, celles-ci ont été réduites à la température et sa composition. Pour la roche, nous avons considéré la texture, la porosité et la minéralogie du faciès ainsi que la rugosité de la surface exposée à la dissolution, elle-même caractéristique du faciès.

Cette évaluation des paramètres s'appuie sur le calcul du flux massique d'un disque tournant dans un solvant, dont l'axe de rotation est perpendiculaire à la surface plane et qui tourne à la vitesse constante angulaire ω. Les premiers travaux consacrés à l'étude hydrodynamique d'un tel système ont été présentés par von Kármán en 1921 [132] et Cochran en 1934 [28]. Ils ont considéré l'écoulement d'un fluide visqueux incompressible généré par un disque infini en rotation et développé des expressions analytiques du champ de vitesse du liquide. Ces expressions ont été utilisées en électrochimie hydrodynamique par Levich en 1962 [83] pour établir une expression analytique du courant traversant une solution à partir d'une électrode immergée en rotation, en corrélant la vitesse de rotation de l'électrode avec l'épaisseur de la couche limite, le coefficient de diffusion et la viscosité du fluide. Par la suite, de nombreuses études électrochimiques ont permis d'améliorer ces expressions [100].

Le frottement au niveau d'un disque en rotation assure un transfert de force de cisaillement vers le liquide et la vitesse dans le fluide varie en fonction de la distance par rapport au disque [111]. On distingue généralement deux zones sur la surface en rotation : une zone centrale (la zone de rotation), dans laquelle le fluide subit essentiellement la force centrifuge et qui est entraîné loin du noyau du disque, et une

zone extérieure dans laquelle le fluide amené au bord du disque par le frottement interne et la rotation est ejecté de la surface du disque [98]. Globalement, il en résulte, au niveau de la surface, un flux régulier du centre vers sa périphérie (voir figure 4.1).

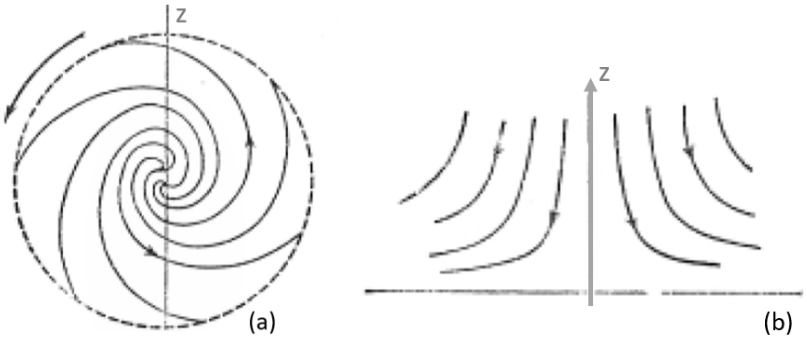


Figure 4.1 – Représentation du sens d'écoulement à la surface d'un disque rotatif : a) vue en plan ; b) vue latérale. Photo de Levich(1962) [83]

Du fait de l'adhésion, les molécules du liquide sont fixes à l'interface solide-solvant et les solutés diffusent vers la phase aqueuse au travers d'une couche limite de nature laminaire enveloppant le solide. L'influence de la dissolution sur l'écoulement macroscopique (advection) peut être représentée sous la forme d'un flux de solutés à partir de la surface de cette couche limite dans laquelle sont transportés les produits de dissociation depuis la surface minérale jusqu'à l'interface de la couche limite avec l'écoulement macroscopique. L'évaluation de ce transport est complexe en raison des forts gradients de vitesse générés par les effets de viscosité et des dimensions caractéristiques de la rugosité de la surface minérale vis-à-vis de son épaisseur. Dans le cas d'une couche limite laminaire pour laquelle les vitesses sont parallèles à la surface minérale, le transport des solutés suivant la normale à la direction d'écoulement peut se réduire à un phénomène de transport par diffusion, ce qui implique de négliger l'advection et la dispersion dans la couche limite. Cette approche permet une quantification du transport dans la couche limite à partir d'une identification de l'épaisseur de cette couche limite dite de diffusion δ lors d'expériences des disques tournants. Cette quantité est contrôlée par la vitesse de rotation et elle ne dépend pas des dimensions du disque [10, 31, 52]. Son épaisseur peut être calculée selon l'équation suivante proposée par Levich (1962) [83] :

$$\delta = 1,61\, D^{1/3} \vartheta^{1/6} \omega^{-1/2} \tag{4.1}$$

Avec D le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$), ω la vitesse de rotation ($rad.s^{-1}$) et ϑ la viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$). Dans cette configuration et les hypothèses qui sont faites, la variation de concentration permet de quantifier le transport dans la

couche limite permettant la détermination de la cinétique de dissociation à partir de la mesure du taux de dissolution effectif ou de quantifier ce dernier à partir de la cinétique de dissociation sous réserve d'une quantification du taux lié à la réaction de transport. Suivant la théorie de Levich [83], l'évolution du coefficient du transport en fonction de la vitesse de rotation se caractérise par un exposant $0,5$ selon l'équation suivante :

$$k_t = 0,62\, C_{ref} D^{2/3} \vartheta^{-1/6} \omega^{1/2} \tag{4.2}$$

Avec C_{ref} la concentration de la solution en roche dissoute à la limite de la solubilité. La quantification du taux de dissolution effectif peut être exacte, c'est-à-dire prenant en compte la rugosité de la surface minérale, les effets de la viscosité et l'ensemble des mécanismes de transport. Elle peut aussi être globale caractéristique d'une cinétique "mixte" transport-réaction de surface en imposant des conditions d'équivalence, c'est-à-dire des conditions définissant un taux de dissolution effectif à la limite du domaine d'écoulement macroscopique identique au taux de dissolution réel. Ces conditions d'équivalence peuvent conduire à imposer le mécanisme de transport et/ou l'épaisseur de la couche. Dans ce dernier cas, ceci revient à définir une couche de transport dont la physique et l'extension sont différentes de celle de la couche limite uniquement définie par l'écoulement macroscopique et la géométrie de la surface minérale et qui permet de déterminer une constante de vitesse de réaction empirique k pour chaque échantillon fonction de la réaction de surface et du transfert de masse à partir des lois décrites dans la section 2.2.1. Cette constante, k, différente de la constante de dissociation, k_s, englobe toutes les interactions solution-minéral et sa valeur varie de plusieurs ordres de grandeur selon la solubilité du minéral considéré.

Ainsi, la méthode des disques tournants est performante pour quantifier la vitesse de dissolution d'un gypse minéral dans une solution de concentration donnée sous des conditions hydrodynamiques connues. Cependant, cette méthode présente aussi quelques lacunes. La détermination du taux de dissolution en fonction de la saturation est très longue en raison du grand nombre d'expériences à conduire et du temps lié à la préparation des échantillons. De plus, pour les mesures proches de l'équilibre, c'est-à-dire supérieures à $0,9C_{ref}$, celles-ci présentent une faible précision étant donné que le taux de dissolution devient extrêmement faible. Enfin, la surface géométrique initiale, lisse et polie, peut présenter des irrégularités, des pores et des fissures pouvant aller de quelques nanomètres (nm) à plus de > 50 μm pour des macropores. Ces défauts initiaux de la surface peuvent être considérablement amplifiés par la dissolution et la nature de l'écoulement de la solution et ainsi modifier la surface. Par rapport à une surface plane idéalement lisse, le fluide en contact avec une surface réelle présentant des pores profonds densément répartis occupera

un volume plus important. Il en est de même si elle présente des rayures créées par le polissage. En pratique, ces effets sont négligés et la surface géométrique plane est toujours utilisée lors de l'interprétation. Une autre difficulté expérimentale concerne la détermination des taux de dissolution à fortes vitesses de rotation (au-delà de 200 tr.min^{-1}). Celles-ci engendrent des écoulements turbulents et instables en raison des interactions de l'écoulement centrifuge au niveau du disque et de celui généré par la rotation du porte-échantillon avec les parois du récipient. Ceci est particulièrement le cas lorsque le volume disponible de la solution en contact est limité.

Une expérience conventionnelle de disque tournant [62] consiste à déterminer le taux de dissolution à partir de l'évolution de la conductivité d'une solution initiale sous-saturée sur une durée bien définie. Cette méthode néglige toute influence de la rugosité naturelle et donc permet de déterminer k_t et l'ordre de la réaction de dissociation n. Par contre si on considère une rugosité initiale ou acquise, le transport devient très dominant d'où des valeurs de n proches de 1. Cette méthode présente aussi une incertitude liée à la mesure de la conductivité initiale et pendant les premiers instants de la mise en contact ainsi qu'aux écarts de température entre le disque et la solution.

Pour lever ces sources d'incertitude, nous avons choisi d'effectuer des expériences des disques tournants non conventionnelles qui permettent de suivre l'évolution "quasi-continue" de la conductivité sur une plus longue période de temps, et ce jusqu'à atteindre la saturation. Pour chaque échantillon, les paramètres, k et n, de la loi cinétique de dissolution ont été déterminés. A partir de l'analyse de leur variation en fonction de la rugosité et de la texture spécifique de chaque échantillon, les paramètres d'une loi cinétique plus représentatives des conditions in situ peuvent être ainsi définis. S'appliquant à un large domaine de concentration, ceux-ci correspondraient mieux à des conditions in-situ consécutives à des perturbations hydrogéologiques, naturelles (bordures de gisement, infiltration, drainance) ou anthropiques (rabattement de nappe, pompage ou influence d'un ouvrage souterrain). Il n'a pas été cherché à déterminer l'extension et les mécanismes de la couche de transport équivalente. Il sera considéré qu'elle est dominée par la diffusion et qu'elle présente des variations d'épaisseur qualitatives identiques à celle de la couche limite de l'écoulement. De ce fait elle sera dénommée couche limite dans la suite de ce mémoire.

Cette analyse a été complétée en considérant les résultats d'essais en batch qui permettent une évaluation plus fine de la cinétique lorsque la solution est proche de l'équilibre. Ceci correspondrait à l'échelle in situ à un écoulement lent d'un fluide interstitiel proche de la saturation qui circule dans une formation géologique avant une perturbation hydrogéologique. En reprenant le protocole décrit par Jeschke *et al.* en 2001 [62], cette méthode nous a permis de vérifier s'il y a un changement de

cinétique en proche saturation pour les différents faciès de gypse provenant de la zone d'étude et d'évaluer l'influence de la minéralogie de ces gypses sur les taux de dissolution. Dans ce protocole, la plus grande source d'incertitude pour la caractérisation des taux de dissolution est la surface effective de contact, A, de l'équation 3.1. En effet, l'essai en batch utilise des particules broyées ayant une certaine distribution granulométrique et l'estimation de la surface géométrique repose sur la forme des particules dont seule une taille équivalente est connue. La morphologie de chaque particule est inconnue. La différence du coefficient de dissolution déterminé avec les expériences des disques tournants et en batch peut atteindre un facteur de 3 à 4 [59]. La valeur du taux de dissolution elle-même peut être doublée si on considère que la forme des particules est cubique ou sphérique. En comparaison, toutes les autres erreurs (contrôle de la température, durée de l'essai ...) ont une influence beaucoup plus faible sur la détermination du taux de dissolution.

Les procédures expérimentales, le programme expérimental et l'interprétation des mesures sont présentés ci-après et les valeurs déterminées seront comparés à celles de la littérature et reliées aux caractéristiques des différents faciès de gypse étudiés.

4.1 Notions de base et conséquences expérimentales de la cinétique "mixte"

Le principe de la cinétique mixte est importante tant pour l'expérience des disques tournants que pour celle en batch. Le taux effectif de dissolution du gypse τ décrit par l'équation 2.14. Il en découle :

$$k_s(1 - \frac{C_s}{C_{ref}})^n = k_t(\frac{C_s - C_b}{C_{ref}}) \tag{4.3}$$

Pour le cas linéaire ($n = 1$), cette équation peut être résolue analytiquement comme suit :

$$\tau = \frac{k_s k_t}{k_s + k_t}(1 - \frac{C_b}{C_{ref}}) = k(1 - \frac{C_b}{C_{ref}}) \tag{4.4}$$

avec k le coefficient de dissolution global.

Pour un ordre de la cinétique supérieur à 1, l'équation 4.3 ne peut être résolue que numériquement ou graphiquement. Jeschke *et al.* (2001) [62] ont réalisé une représentation graphique de la cinétique mixte pour n= 2 (figure 4.2). La solution graphique du taux de dissolution, τ, est déterminée par l'intersection de la ligne continue, qui correspond au taux de dissolution τ_d (équation 2.12) en fonction de la concentration des espèces dissoutes à la surface, C_s, (normalisés) et les lignes en pointillés qui représentent les taux de diffusion τ_t (équation 2.13b) pour différents C_b

et k_t. Un changement de C_b entraine un déplacement parallèle des lignes pointillées de la ligne a à la ligne b (pente $k_t = 1$). Ainsi, pour une cinétique de dissociation donnée, le taux de dissolution global, τ, explore la courbe continue lorsque la concentration et la constante du transport diffusif, k_t, liée à l'épaisseur de la couche limite varient.

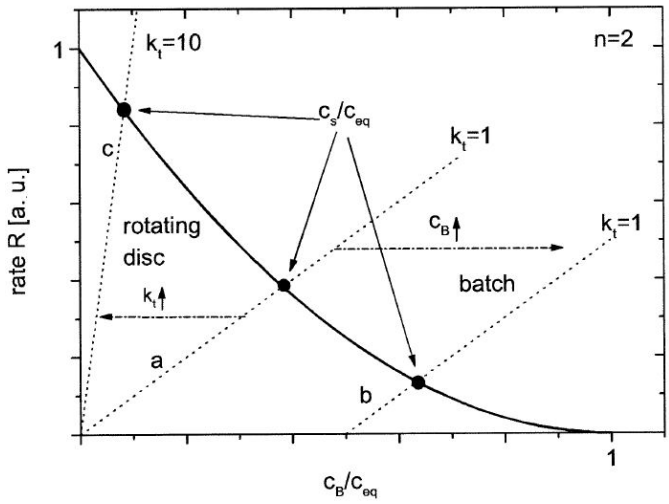


Figure 4.2 – Représentation graphique de la cinétique mixte : la ligne continue représente schématiquement les taux de dissociation, τ_d, en fonction de C_s et les lignes en pointillées a, b et c représentent les taux de diffusion, τ_t, en fonction de C_b. Sur la figure R désigne le taux de dissolution total et C_{eq} la concentration d'équilibre (d'après Jeschke *et al.* (2001) [62])

Pour évaluer la dissolution naturelle d'un faciès de gypse à partir de la cinétique du dissociation du minéral caractérisé par une cinétique de dissociation simple ou double (voir section 2.2.1), il convient d'évaluer le transport diffusif et surtout l'épaisseur de la couche limite qui dépend de la vitesse du fluide, qui est faible à très faible en conditions in-situ, hors influence anthropique.

Avec l'expérience des disques tournants, l'épaisseur de la couche limite de diffusion est modifiée en utilisant différentes vitesses de rotation. Il en résulte une modification de la constante du transport, k_t. La représentation graphique de la cinétique mixte effectuée par Jeschke *et al.* (2001) (figure 4.2) illuste la variation de la pente de k_t avec $C_b = 0$. Cette expérience permet de quantifier le transport diffusif dans le cas d'une surface parfaitement plane et sans tenir compte de la rugosité acquise par la surface par dissolution. Ce paramètre a été longuement étudiée et est supposé connu mais le but de notre étude consiste à quantifier le coefficient de dissolution en incluant les conditions de transport et de rugosité d'une surface de dissolution in-situ. Une caractérisation directe de cette rugosité étant très complexe, nous avons effectué une quantification globale du coefficient de dissolution avec une

expérience non conventionnelle de disques tournants.

Avec les essais en batch, la constante du transport k_t est constante (donnée par les conditions expérimentales) et la concentration C_b de la solution augmente pendant l'expérience (figure 4.2). Jeschke *et al.* (2001) [62] ont défini une double cinétique avec ces essais (équations 2.15a et 2.15b) avec deux régimes de dissolution différentes. Loin de la saturation, le taux de dissolution est une superposition du taux de dissociation et du taux de transport (cinétique mixte) et les constantes de dissolution k_{s_1} et k_t sont trouvées peu différentes. Proche de la saturation, le taux de dissolution devient contrôlé par la dissociation. Ce processus entièrement contrôlé en surface signifie que les ions sont transportés dans la solution à travers la couche limite de diffusion après leur formation à la surface ($C_s \approx C_b$). L'équation 4.3 peut être approchée comme suit :

$$\tau = k_{s_2}(1 - \frac{C_b}{C_{ref}})^n \tag{4.5}$$

4.2 Utilisation des disques tournants

La figure 4.3 présente le schéma de principe du dispositif expérimental de la méthode des disques tournants utilisé dans la présente étude. Le disque de gypse employé d'un diamètre 50 mm est initialement poli avec soin en utilisant des disques abrasifs de P400 à P2400 (grains/cm^2) avec une lubrification à l'alcool isopropyl pour éviter un endommagement de la surface par dissolution. Ce processus assure une surface lisse du disque sans irrégularités visibles à l'œil nu [18]. Le disque est serti avec de la paraffine dans un porte-échantillon en plexiglas afin que seule la basale du disque soit exposée à la dissolution. L'ensemble porte-échantillon-disque est fixé sur un agitateur rotatif tournant à une vitesse constante. La surface du disque est maintenue centrée à environ 2 cm en dessous de la surface d'un cristallisoir en acier inoxydable contenant 300 ml d'eau ultra pure ($\sigma \approx 2$ μS/cm), d'eau courante du réseau de distribution de Fontainebleau ou d'une solution dont la saturation en gypse est connue. Un bain-marie maintient le dispositif à une température constante et un couvercle en silicone permet de limiter l'évaporation de la solution et de conserver la masse du solvant. Ce couvercle comporte deux orifices permettant l'insertion de l'axe du moteur de rotation et de la sonde de conductivité. Avant de commencer l'expérience, l'ensemble porte-échantillon-disque est enveloppé dans un film imperméable et immergé dans le bain-marie à température constante pendant une heure afin d'avoir un écart réduit de température entre le disque et la solution au début des mesures et que l'ensemble disque porte-échantillon ne modifie pas la température de la solution.

Les mesures de la conductivité de la solution ont été enregistrées à intervalles

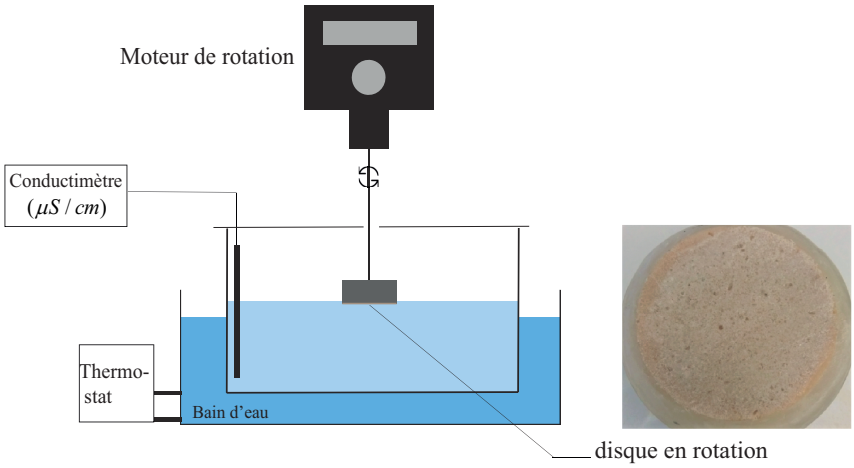


Figure 4.3 – Schéma de principe du dispositif expérimental de disque tournant

de temps constants jusqu'à ce que la concentration à saturation soit atteinte. Plusieurs expériences ont été réalisées pour chaque faciès de gypse (voir section 1.3) à différentes vitesses de rotation afin de quantifier le taux de dissolution effectif en fonction de la variation des caractéristiques de la couche limite. Comme la surface du disque évolue avec la dissolution, les conditions hydrodynamiques ne sont plus uniformes et stables et seul un taux global dissolution peut être évalué. L'évolution de la perte de masse de l'échantillon est apparue proportionnelle à la vitesse de rotation, autrement dit, liée à la surface apparente de l'échantillon par unité de temps. Les mesures ont aussi été interprétées classiquement, c'est-à-dire en considérant la racine carrée de la vitesse de rotation.

Pour que la mesure de la conductivité électrique σ soit représentative de la concentration de la solution au voisinage du disque, il est nécessaire qu'une agitation homogénéise la concentration de la solution. Cette agitation est induite par la rotation du disque et les concentrations de la solution sont exploitées à partir de la relation concentration-conductivité de la courbe d'étalonnage (voir section 3.2).

Des expériences complémentaires de solubilité ont été réalisées afin d'évaluer l'état de saturation de la solution à la fin de chaque expérience de disque tournant. La procédure expérimentale consiste à placer des fragments de chaque échantillon de gypse testé dans un flacon fermé de 25 ml contenant de l'eau pure. Pour s'assurer de la saturation de la solution du flacon, chaque flacon de référence a été agité pendant 24 heures puis conservé dans le bain-marie. La conductivité de chaque solution a été mesurée à plusieurs reprises avant et après décantation à $T = 15$ et 20°C. Ces mesures ont été utilisées pour définir la valeur de la concentration à saturation, ou plutôt de celle de la concentration de référence, lors des interprétations.

L'étude expérimentale réalisée a été conduite avec un faciès de gypse saccharoïde de référence (saccharoïde I) et 6 faciès de gypse prélevés des carottes de forage ex-

ploratoire du projet Grand Paris Express (figure 1.3). Les mesures de la conductivité ont été enregistrés à 6 vitesses de rotation (30, 50, 80, 100, 150 et 200 tr.min^{-1}) et à la température de 15°C, proche de celle in situ, et parfois celle de 20°C. Ces essais ont été répétés 2 et parfois 4 fois afin d'atténuer l'effet des erreurs aléatoires de mesures ou d'hétérogénéités mise en évidence par la dissolution. D'autres essais ont été effectués à une température plus faible (T=10°C) mais les résultats déduits de ces mesures ont présenté de fortes erreurs en raison de la durée de l'essai extrêmement longue, plus de 5 jours, ce qui rend difficile de préserver les conditions hydrodynamiques constantes et uniformes du système et qui engendre une forte incertitude sur la concentration à saturation. Pour cette raison et parce qu'ils n'ont pas été acquis pour l'ensemble des faciès et ces valeurs ne seront pas incluses dans l'analyse.

4.2.1 Méthodes d'analyses et d'interprétation des données

L'acquisition des données de la conductivité électrique de la solution de $C = 0$ à $C = C_{ref}$ par la méthode des disques tournants et la connaissance de la surface du disque A et du volume V de la solution permet de déterminer le coefficient de dissolution global, k, exprimé en mol.m^{-2}.s^{-1} (ou en g.m^{-2}.s^{-1} ou la vitesse de récession en m.s^{-1}) et l'ordre de la loi cinétique n (équation 3.20). Ceci a été réalisé par deux méthodes d'interprétation différentes : une globale et une locale.

La méthode d'interprétation globale consiste à ajuster les données expérimentales à la courbe théorique d'évolution de la conductivité en fonction du temps en utilisant une régression linéaire au sens des moindres carrés. Cette méthode d'interprétation utilise la solution analytique de la conductivité obtenue à partir de l'équation différentielle de la dissolution (équation 3.20). Un offset de temps t_{fix} a été introduit dans les conditions limites pour prendre en compte les incertitudes sur les conditions initiales lorsque la concentration n'est pas bien homogénéisée. Pour une valeur de conductivité donnée, t_{fix} permet d'utiliser, comme point d'ajustement initial, une valeur de faible concentration, C_{rel}, au lieu de la première mesure. L'expression de cette solution est la suivante :

$$t_{fix} = \frac{1-(1-C_{rel})^{n-1}}{\chi(n-1)(1-C_{rel})^{n-1}} \tag{4.6}$$

$$C_{th}(t) = C_{ref}[1-(\frac{1}{1+(t+t_{fix})(n-1)\chi})^{1/n-1}] \tag{4.7}$$

Un exemple d'ajustement des mesures de conductivité en fonction du temps dans une expérience des disques tournants est présenté sur la figure 4.4. Cette méthode donne un très bon ajustement, avec des écarts inférieurs à $0,2$ mmol.L^{-1} ce qui correspond à 3% de l'erreur relative maximale.

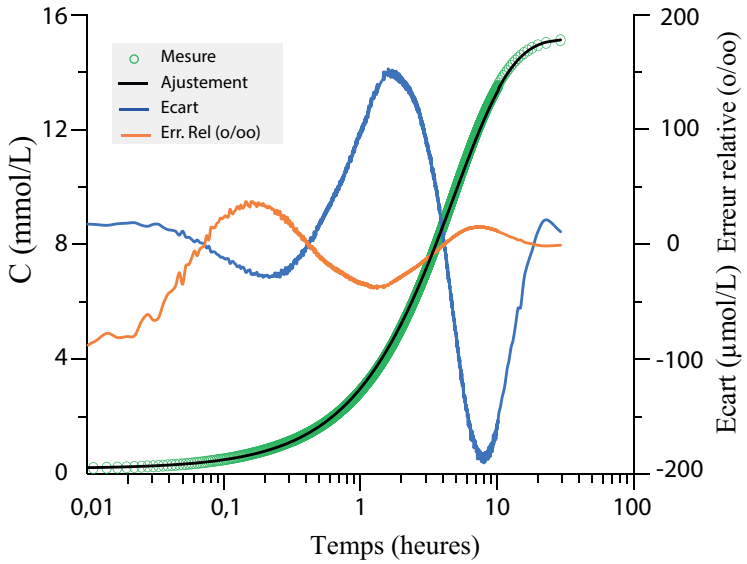


Figure 4.4 – Évolution de la conductivité en fonction du temps pour le gypse albastroïde ($\omega = 100$ tr.min^{-1} ; T=15°C). L'ajustement global conduit à $k = 0,165$ mmol.m^{-2}.s^{-1} ($28,28$ mg.m^{-2}.s^{-1}) et $n = 1,05$

La deuxième méthode d'interprétation consiste à obtenir les valeurs des coefficients de dissolution et l'ordre de la loi cinétique à partir de la dérivée temporelle de la concentration à différents instants suivant l'équation 3.20. Pour un temps donné, un ajustement parabolique local est effectué avec les mesures de la conductivité électrique afin de déterminer les coefficients d'une fonction polynomiale du second degré sur un intervalle centré sur le temps considéré. Ensuite, chaque valeur de la tangente à la courbe parabolique est assignée à celle de la dérivée de la conductivité et par la suite à la vitesse de dissolution, dC$/d$t. L'amplitude de l'intervalle de temps utilisé pour effectuer l'ajustement parabolique augmente en fonction du temps afin de réduire l'influence des oscillations parasites des mesures et d'améliorer la résolution. Une régression linéaire dans un repère $log - log$ du taux de dissolution dC_{rel}/dt en fonction de $(1 - C_{rel})$ permet de déterminer les paramètres de la loi cinétique (figure 4.5). Il est à noter que l'utilisation d'un faible nombre de points au voisinage de l'équilibre est liée à une moindre résolution de la mesure pour des conductivités supérieures à 2 mS/cm.

L'interprétation par les deux méthodes a fourni quasiment les mêmes résultats à 10^{-2} près. Ainsi, dans le cas du gypse albastroïde et pour une vitesse de rotation de 100 tr.min^{-1} et à une température de 15°C, l'interprétation utilisant un ajustement global a fourni $k = 0,165$ mmol.m^{-2}.s^{-1} ($28,28$ mg.m^{-2}.s^{-1}) et $n = 1,05$, tandis que celle utilisant un ajustement de la dérivée a fourni $k = 0,16$ mmol.m^{-2}.s^{-1} ($29,35$ mg.m^{-2}.s^{-1}) et $n = 1,03$. Cependant la méthode globale présente une plus grande

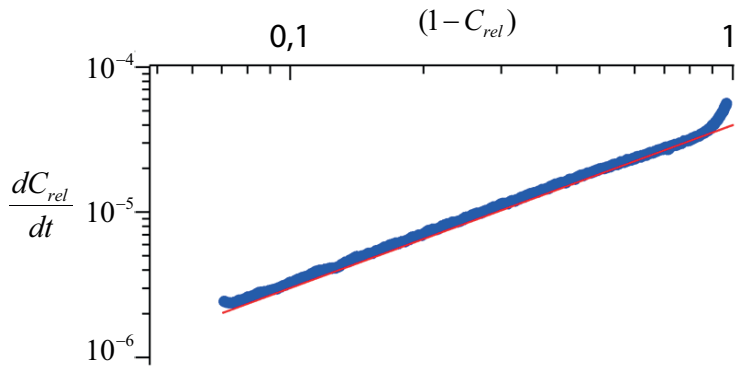


Figure 4.5 – Évolution de la conductivité en fonction du temps pour le gypse albastroïde ($\omega = 100$ tr.min^{-1} ; T=15°C). La méthode d'interprétation par un ajustement de la dérivée donne $k = 0,16$ mmol.m^{-2}.s^{-1} ($29,35$ mg.m^{-2}.s^{-1}) et $n = 1,03$

souplesse, puisque la détermination de C_{ref} peut être incluse dans la procédure de minimisation et qu'elle permet d'éliminer en partie l'incertitude sur le temps initial et les premières mesures en y incluant le paramètre t_{fix}. La méthode locale présente une très forte sensibilité aux temps court et aux temps longs en plus de celle liée à la valeur C_{ref}. Cette sensibilité a souvent réduit l'interprétation aux concentrations relatives comprises entre 5% et 90%, ce qui peut masquer un défaut de mesure ou un comportement spécifique en proche saturation.

L'évolution de la cinétique de dissolution à une vitesse de rotation donnée permet de définir, pour chaque faciès et pour la température considérée, une valeur intrinsèque du coefficient de dissolution à vitesse nulle dans l'eau ainsi que celle de l'ordre de la loi cinétique. La figure 4.6 présente une cartographie, établie avec de l'eau pure, de la vitesse de dissolution en fonction de la vitesse de rotation ω pour le gypse albastroïde et le gypse saccharoïde II aux températures de 15 et 20°C.

Les valeurs du coefficient de dissolution s'ordonnent, pour chaque température suivant une droite, dont l'intersection définit un coefficient de dissolution, τ_0, pour une valeur de convection et de concentration nulle ($v = 0$ et $C_b = 0$). La valeur de ce coefficient quantifie un flux réel minimisé car associée à une vitesse d'écoulement nulle, contrairement au coefficient de dissociation, k_s, introduit dans le chapitre 2 qui quantifie un flux réel maximisée car associé à une vitesse d'écoulement infinie qui éliminerait l'effet du terme de transport dans la couche limite.

Pour chaque faciès, les essais ont été multipliés afin de déterminer un intervalle d'incertitude. L'ensemble des résultats acquis est synthétisé dans le tableau 4.1. Les valeurs des taux de dissolution sont proches et elles augmentent avec la température. Les valeurs de l'ordre de la cinétique n montrent une dispersion autour d'une valeur moyenne $n = 1,12$ lorsque la température ou la vitesse de rotation varie.

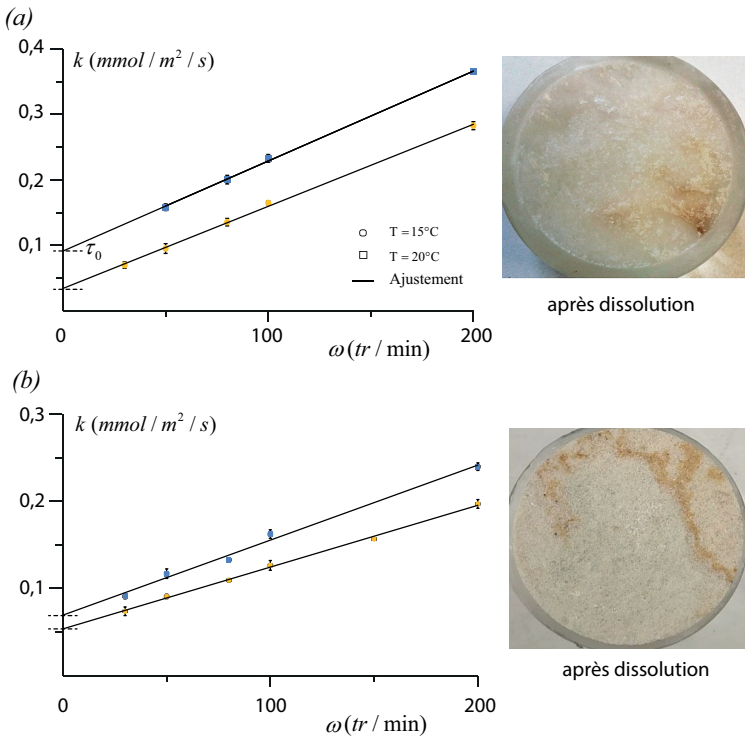


Figure 4.6 – Évolution des coefficients de dissolution expérimentaux en fonction de la vitesse de rotation ω : a) gypse albastroïde ; b) gypse saccharoïde II

Les incertitudes significatives des taux de dissolution sont dues à la différence des caractéristiques de la surface de l'échantillon entre des expériences successives. Ainsi, lors de la réalisation d'expériences sur un disque de gypse saccharoïde initialement poli mais contenant un patch d'insolubles, une rugosité macroscopique s'est développée pendant l'expérience et elle a perturbé fortement l'écoulement. Les données de cet essai n'ont pas pu être interprétées.

La différence des taux de de dissolution entre les faciès albastroïde et saccharoïde II s'explique par la mise en relief des plans de clivage à la surface du disque albastroïde après dissolution (figure 4.6a). Ces clivages impliquent une augmentation significative de la surface de contact par rapport à la surface projetée utilisée dans les calculs. De plus, le taux de dissolution est très différent suivant la génération des figures de dissolution sur la surface cristalline qui sont contrôlées par la saturation et l'orientation du cristal [29, 48]. Ainsi, pour le gypse albastroïde présentant de très grands cristaux, ces plans à fort taux de dissociation peuvent être plus facilement mis en évidence que dans le cas des petits cristaux jointifs du gypse saccharoïde.

Échantillon	Porosité (%)	T [°C]	τ_0 mmol/m^{2}s	τ_0 mg/m^{2}s	τ_{r_0} nm/s	Err. Rel. ± (%)	C_{ref} mmol/L	n	Err. Rel. ± (%)
albastroïde	<1	15	0,034	5,47	2,37	7	15,2	1,09	4
		20	0,091	14,5	6,27	6	15	1,12	6
albastroïde impur	1	15	0,049	8,75	3,81	9	15,5	1,04	4
		20	0,058	9,31	4,05	3	14,9	1,16	7
saccharoïde I	6	15	0,016	2,72	1,25	11	15,5	1,12	8
		20	0,017	2,87	1,32	16	14,9	1,16	3
saccharoïde II	12	15	0,053	9,61	4,71	9	15,6	1,13	8
		20	0,069	11,9	5,84	6	15,2	1,18	1
saccharoïde III	8	15	0,032	5,65	2,65	5	15,2	1,13	8
		20	0,035	5,91	6,77	1	15	1,09	4
matriciel I	17	15	0,026	4,93	2,36	5	15,9	1,19	7
		20	0,038	5,91	2,83	11	15,6	1,22	5
matriciel II	25	15	0,033	5,86	3,01	6	15,4	1,14	5
		20	0,041	6,89	3,59	5	15	1,08	5

Tableau 4.1 – Valeurs des paramètres de dissolution à l'eau pure déterminées à partir des données de dissolution à deux température (15 et 20°C)

4.2.2 Effet de la température

En utilisant des disques tournants, chacune des séries d'expériences de dissolution a permis de définir une valeur du taux de dissolution dans l'eau pure en fonction de la température pour une vitesse de rotation donnée. En considérant que le taux de dissolution dans l'eau pure est une vitesse de réaction, son évolution avec la température devrait suivre la loi d'Arrhenius comme exposé dans la section 2.2.2. La figure 4.7 présente les résultats obtenus pour le gypse albastroïde, saccharoïde II et matriciel I aux températures de 10, 15 et 20°C et pour une vitesse de rotation de 50 tr.min^{-1}. Les valeurs de l'énergie d'activation E_a et du facteur pré-exponentiel Ω sont déterminées à partir de l'équation 2.17 de la droite de régression du graphe $\log(k)$ vs l'inverse de la température absolue.

La valeur de l'énergie d'activation a un caractère plus intrinsèque que le facteur pré-exponentiel qui dépend fortement des conditions expérimentales. Les valeurs obtenues dans nos expériences pour 100 tr.min^{-1} sont en accord avec une grande partie des valeurs rapportées dans la littérature (tableau 4.2).

Taux de dissolution contrôlé par	Température [°C]	E_a (kJ.mol^{-1})	Référence
dissociation	0 - 40	15,5 - 29,7	Karshin et Grigoryan, 1970 [63]
dissociation-transport ou transport	5 - 25	46 - 42	Lebedev et Lekhov, 1989 [81]
	5 - 25	30 - 45	Lebedev, 2015 [80]
	5 - 23	45,2	James et Lupton, 1978 [57]
	10 - 30	40,2	Liu et Nancollas, 1971 [85]

Tableau 4.2 – Énergies d'activation de la dissolution du gypse dans l'eau rapportées dans la littérature

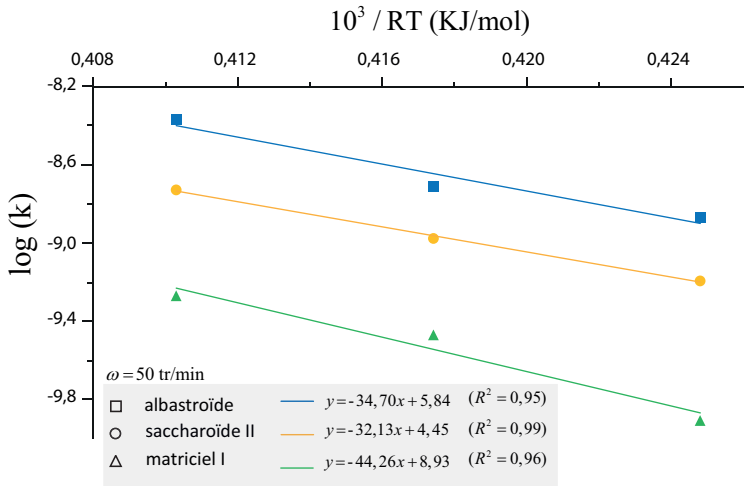


Figure 4.7 – Diagramme d'Arrhenius pour $\omega = 50$ tr.min^{-1} : 1) gypse albastroïde ($E_a = 34,7$ KJ.mol^{-1}, $R^2 = 0,95$), 2) gypse saccharoïde II ($E_a = 32,13$ KJ.mol^{-1}, $R^2 = 0,99$) et gypse matriciel I ($E_a = 44,26$ KJ.mol^{-1}, $R^2 = 0,96$)

En général, les énergies d'activation pour des taux de dissolution contrôlée par le transport sont inférieures à 20 kJ.mol^{-1} [20]. Par conséquent, les valeurs $E_a = 32,15 - 44,26$ kJ.mol^{-1} (figure 4.7) peuvent caractériser de manière très générale le taux de dissolution du gypse dans nos expériences comme étant contrôlé par une cinétique mixte réaction-transport.

Outre la quantification de l'énergie d'activation, l'équation de la droite de régression permet d'extrapoler le taux de dissolution en dehors de la plage de température mesurée. Ceci serait utilisable pour la prise en compte de l'impact d'un réchauffement important des eaux souterraines et des roches hôtes situées à proximité d'infrastructures souterraines avec un captage géothermique intégré pour évacuer les calories générées par la circulation.

4.2.3 Influence de l'hétérogénéité de la surface

Dans des conditions naturelles, en relation avec la texture de la roche une rugosité se crée lors de la récession de la surface pendant la dissolution. Les valeurs du taux de dissolution déterminées dans le tableau 4.1 ont été obtenues avec une surface de disque ayant un état initial parfaitement plan. Pour évaluer l'influence de l'hétérogénéité de la surface, il a été réalisé les mêmes expériences que les précédentes mais avec des disques ayant déjà une rugosité superficielle initiale acquise par dissolution lors d'une expérience de disque tournant non conventionnelle. L'idée sous-jacente est de déterminer un taux pratique plus représentatif des conditions in situ. Les expériences ont aussi été multipliées afin de déterminer une valeur de l'erreur relative du taux de dissolution associé à la rugosité réelle de la surface. Les

résultats obtenus sont plus ou moins reproductibles en relation avec la mise en évidence, par la dissolution, d'hétérogénéités d'une taille significative par rapport au diamètre du disque. Les courbes du taux de dissolution (mmol.m^{-2}.s^{-1}) en fonction de la vitesse de rotation ω obtenues avec des disques rugueux de quatre faciès de gypse (saccharoïde I, saccharoïde II, matriciel I et albastroïde) sont présentées dans la figure 4.8 pour une température de 15°C.

Pour le gypse à texture matricielle, les grains de gypse d'une taille moyenne de $0,5$ mm sont emballés dans une matrice fine constituée par de petits grains de calcite, gypse, quartz et des argiles. Pour un disque poli, la dissolution s'effectue préférentiellement au niveau de la surface des grains de gypse intersectés par la surface initiale. A l'issue d'une expérience de disque tournant, ceci a induit la formation de gros pores dans la surface initiale qui subsiste au niveau des insolubles contrairement aux autres échantillons testés (gypses saccharoïdes ou albastroïde) où une rugosité de faible amplitude se développe sur toute la surface et qui se conserve pendant la récession de celle-ci, hors présence de patches ou de lits d'insolubles. Lorsque ces derniers sont très fins (figure 4.8a), ils subissent une érosion pendant la durée de l'expérience sous l'effet du fluide entrainé par la rotation et leur relief relatif par rapport à la surface qui régresse reste constant.

Dans le cas du gypse matriciel, le relief n'est pas érodé et il reste inchangé. Étant composé de minéraux insolubles, il constitue une protection à la dissolution par un effet de revêtement.

Dans le cas des autres faciès, lorsque les amas d'insolubles sont plus massifs, ils vont subsister et présenter une surépaisseur qui ne suit pas la récession de la surface exposée à la dissolution. Ces masses non dissoutes localisées créent des perturbations significatives de l'écoulement qui induisent des écarts importants du taux de récession pour une vitesse de rotation donnée (figure 4.8b) comparativement à un disque poli ou un disque sans amas d'insolubles. Ces écarts se réduisent pour les valeurs du coefficient de dissolution de référence, c'est-à-dire à une vitesse de rotation nulle. Ceci est cohérent avec le fait qu'à vitesse nulle, la couche limite n'est, théoriquement, plus perturbée par l'écoulement et qu'elle est seulement influencée par la forme ou la morphologie de la surface qui globalement présente peu de différences entre une surface à récession constante et une surface avec amas d'insolubles.

Par conséquent, pour les gypses à texture homogène (gypses saccharoïdes et albastroïde pur) et les gypses à forte teneur en matériaux insolubles (gypse albastroïde impur et gypse matriciel), les valeurs du taux de récession issues des expériences non conventionnelles avec des disques polis seront représentatives de celle du taux de récession effectif de surfaces naturelles. Pour des gypses pouvant présenter des amas d'insolubles (gypse saccharoïde II et III, gypse albastroïde impur), les valeurs obtenues avec les disques polis sous-estimeront celles de surfaces naturelles.

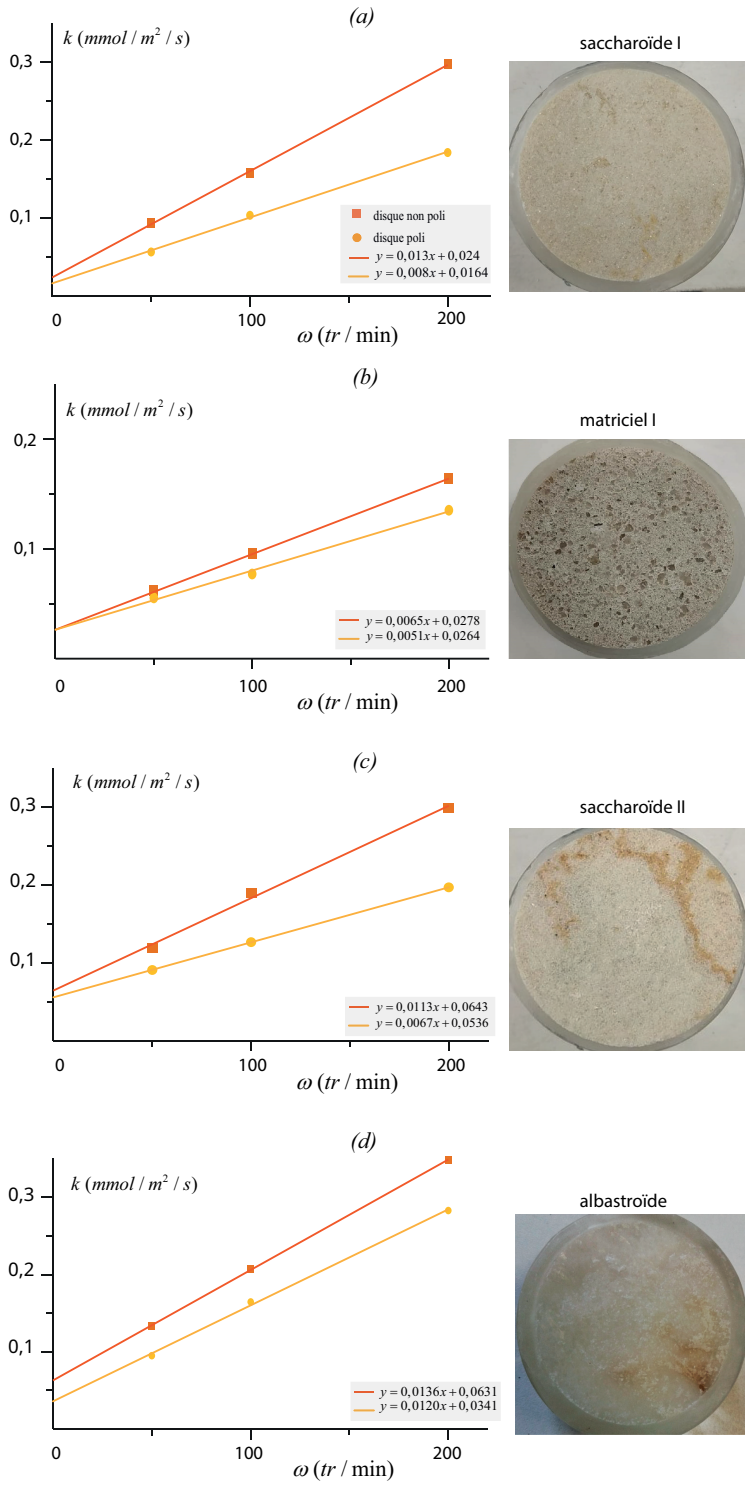


Figure 4.8 – Les profils du taux de récession en fonction de ω avec et sans polissage pour les faciès du gypse à texture homogène et hétérogène : a) saccharoïde I (Vaujours) b) matriciel I c) sacharoïde II d) albastroïde

Pour confirmer l'effet des matériaux insolubles sur la cinétique de dissolution, des expériences de disques tournants ont été réalisées avec des disques de gypse matriciel I ayant initialement une profonde rugosité (figure 4.9), c'est-à-dire que la totalité des grains de gypse superficiels avaient été dissouts et que la matrice en relief était partiellement érodée. Le coefficient de dissolution déterminé avec ces disques se révèle très inférieur à celui d'un disque poli ou d'un disque présentant initialement une rugosité superficielle (voir tableau 4.3). En effet, les insolubles forment un revêtement qui protège totalement les grains de gypse et qui ralentit considérablement la cinétique de dissolution. La dissolution n'est pas totalement bloquée, elle se poursuit par échange de soluté entre la solution libre et la surface des grains de gypse situés sous le revêtement au travers de la porosité de la matrice. Cette porosité peut évoluer par dissolution des petits grains de gypse la composant pouvant réduire sa résistance à l'érosion ou par érosion directe lorsqu'elle contient une part significative d'argiles.

Gypse matriciel I (état initial)	τ_0 (mmol.m^{-2}.s^{-1})	τ_0 (mg.m^{-2}.s^{-1})	effet des insolubles
poli	0,0286	4,927	
rugosité superficielle	0,0275	4,746	effet de rugosité
rugosité profonde	0,0140	2,411	effet de revêtement

Tableau 4.3 – Effet des insolubles sur la cinétique de dissolution pour le gypse matriciel I

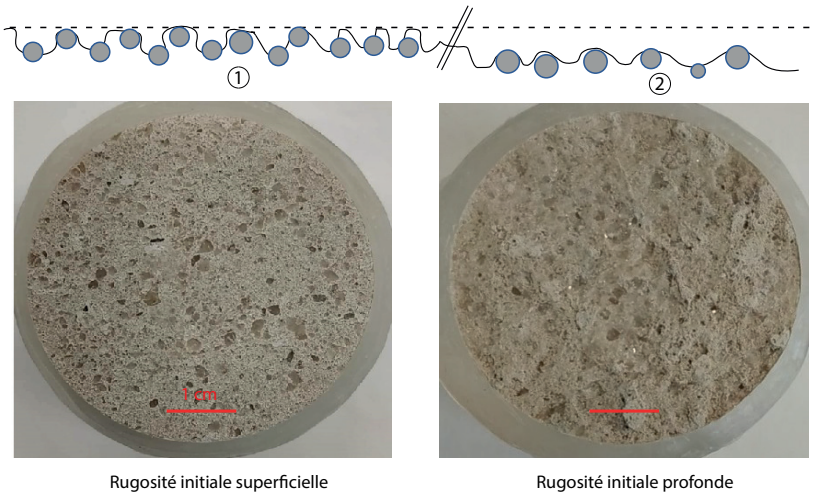


Figure 4.9 – Deux disques de gypse matriciel I avec différentes rugosités de surface initiales

Les tableaux 4.4 et 4.5 permettent de comparer les valeurs du coefficient de dissolution avec et sans polissage pour tous les faciès de gypse étudiés. Deux méthodes

d'ajustement différentes ont été employées pour déterminer les paramètres de dissolution : a) un ajustement linéaire sous la forme $k = \tau_0 + \beta_1\omega$ permet de déterminer le coefficient de dissolution, τ_0, à vitesse nulle et le coefficient directeur de la droite β_1 ; b) un ajustement par la fonction puissance sous la forme $k = \tau_0^{'} \times \omega^{\beta_2}$ qui détermine une constante associable au coefficient de dissolution intrinsèque $\tau_0^{'}$ et l'exposant β_2 de la vitesse de rotation avec ω en rad.s^{-1}. Sur l'ensemble des expériences, les valeurs déterminées sont proches mais elles présentent des variations qui sont fonction de la rugosité générée par la texture et la présence d'insolubles et leur quantité.

Échantillon de gypse		τ_0 mmol.m^{-2}.s^{-1}	τ_0 mg.m^{-2}.s^{-1}	Err. Rel ± (%)	Coefficient β_1
albastroïde	poli	0,0341	5,469	7	0,82
	non poli	0,0631	10,98	7	0,93
albastroïde impur	poli	0,0494	8,753	9	0,13
	non poli	0,0494	8,18	2	0,29
saccharoïde I (Vaujours)	poli	0,0164	2,722	11	0,55
	non poli	0,0240	4,69	2	0,88
saccharoïde II	poli	0,0536	9,615	9	0,45
	non poli	0,0643	11,05	8	0,76
saccharoïde III	poli	0,0323	5,653	5	0,41
	non poli	0,0373	6,53	6	0,6
matriciel I	poli	0,0264	4,927	5	0,32
	non poli	0,0245	4,74	6	0,44
matriciel II	poli	0,0328	5,859	6	0,4
	non poli	0,0349	6,07	1	0,75

Tableau 4.4 – Ensemble des paramètres de dissolution à l'eau pure en utilisant un ajustement linéaire (T= 15°C)

Échantillon de gypse		Exposant de ω	Err. Rel ± (%)	Param. intrinsèque $\tau_0^{'}$ (mmol.m^{-2}.s^{-1})
albastroïde	poli	0,78	2	0,0419
	non poli	0,69	4	0,0259
albastroïde impur	poli	0,32	2	0,0344
	non poli	0,5	2	0,0305
saccharoïde I (Vaujours)	poli	0,85	5	0,0139
	non poli	0,83	2	0,0232
saccharoïde II	poli	0,56	3	0,0354
	non poli	0,66	9	0,0396
saccharoïde III	poli	0,69	3	0,0200
	non poli	0,71	4	0,0250
matriciel I	poli	0,64	0,2	0,0184
	non poli	0,71	1	0,0190
matriciel II	poli	0,67	4	0,0206
	non poli	0,76	3	0,0279

Tableau 4.5 – Ensemble des paramètres de dissolution à l'eau pure en utilisant un ajustement par la fonction puissance (T= 15°C)

Cependant, l'évolution de la perte de masse apparait proportionnelle à la vitesse de rotation (figure 4.8), c'est à dire que la variation de la vitesse de rotation se traduit par une augmentation de la surface exposée à la dissolution et non pas par une variation de l'épaisseur de la couche limite qui selon la théorie d'une expérience conventionnelle de disques tournants est proportionnelle à $\omega^{-1/2}$ (équation 4.1). En interprétant les mesures de nos expériences sous la forme d'une puissance de la vitesse de rotation, les valeurs de l'exposant de la vitesse de rotation, ω, sont différentes de $0,5$ (tableau 4.5). Cette différence a pour origine un écart géométrique de la surface par rapport à la configuration idéale avec le développement d'une rugosité de surface par la dissolution au cours de l'expérience. Cette rugosité de surface perturbe l'épaisseur de la couche limite et l'écoulement du fluide. Lors d'expériences sur des disques saccharoïdes contenant des quantités importantes d'insolubles, il n'a pas été possible d'interpréter correctement les mesures en raison de l'apparition d'un important amas d'insolubles formant un relief à la surface du disque et qui a perturbé l'écoulement, contrairement aux autres faciès saccharoïdes étudiés où une récession globale de la surface plane pendant toute la dissolution s'effectue avec une rugosité uniforme et peu développée sur toute la surface.

Afin d'étudier l'effet du développement de la rugosité au cours de notre méthode de disque tournant non conventionnelle, il a été réalisé des expériences conventionnelles de disque tournant avec les différents échantillons du gypse sous des conditions contrôlées similaires à celles décrites par Jeschke *et al* en 2001 [62]. Ces expériences ont consisté à immerger un disque poli dans une solution avec une saturation relative en gypse d'environ 64% et à suivre l'évolution de la conductivité sur un court intervalle de temps défini par un petit accroissement de la conductivité de la solution (10 μS.cm^{-1}). Comme le montre la figure 4.10, l'évolution des valeurs du taux de dissolution obtenues en fonction de la vitesse de rotation à T= 15°C se caractérise par un exposant 0,5 (équation 4.2) conforme à la théorie de Levich (1962) [83]. A l'inverse, les résultats obtenus avec les conditions non conventionnelles de nos expériences des disques tournants se caractérisent par un exposant supérieur à $0,5$.

Cet écart est bien lié au développement d'une rugosité de surface pendant l'expérience non conventionnelle qui perturbe les conditions hydrodynamiques à l'interface fluide/gypse. Ceci implique que les résultats obtenus et présentés caractérisent plutôt la dissolution d'une paroi de cavité noyée du gypse considéré que le flux d'une couche limite dont l'épaisseur serait proportionnelle à la raciné carrée de la vitesse de rotation. En effet, pour une telle configuration in-situ, la surface en contact avec un écoulement souterrain présentera une rugosité naturelle dont l'origine sera liée aux interactions entre la texture, les insolubles de la roche gypseuse et l'écoulement similaire à celle acquise par la surface des disques à celle acquise par la surface des disques pendant nos expériences de disques tournants non conventionnelles.

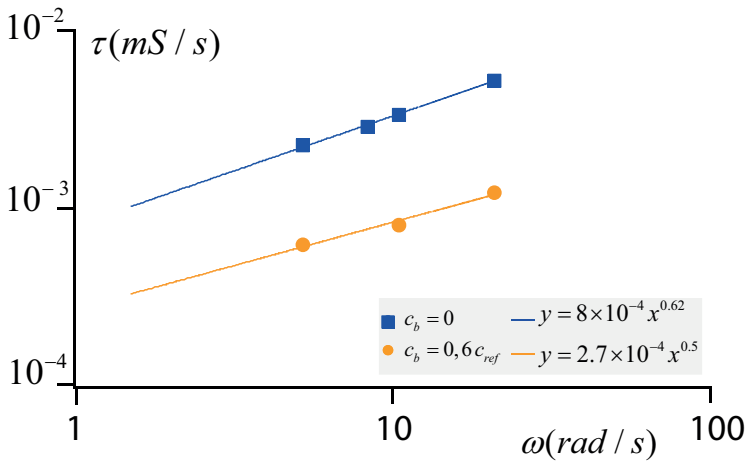


Figure 4.10 – Évolution du taux de dissolution en fonction de la vitesse de rotation (rad.s^{-1}) pour des conditions conventionnelles et non conventionnelles (gypse albastroïde, T= 15°C)

Le développement de la rugosité pendant nos expériences des disques tournants a été évalué à partir de l'évolution d'un exposant local sur un incrément de la conductivité (10 μS.cm^{-1}) pour différentes concentrations relatives comprises entre 15 et 80% pendant une expérience non conventionnelle. La figure 4.11 illustre bien la forte variation de l'exposant au cours de l'expérience avec un disque poli. Les valeurs de l'exposant le long d'une expérience avec un disque non poli sont plus importantes et plus proches de l'unité. Ceci traduit l'augmentation de la rugosité au cours du temps et son influence sur la cinétique mixte de dissolution avec une contrainte de transport plus importante que celle de dissociation.

4.2.4 Influence de la porosité sur le taux de dissolution

La porosité des différents des faciès de gypse étudiés peut avoir un impact sur les taux de dissolution. Cet effet est dominant seulement pour les gypses présentant de faibles teneurs en insolubles (<10%). Les gypses saccharoïdes ayant une porosité de 6 et 12% vont présenter une surface de contact potentielle plus grande que la simple section des grains, que pour le gypse albastroïde dont la porosité est de l'ordre de 1%. L'augmentation de la porosité semble avoir un effet antagoniste à celui des insolubles. La solution présente dans les pores peut augmenter légèrement le taux de dissolution (saccharoïde II et III), mais elle peut aussi maintenir une saturation plus élevée au niveau de la surface (saccharoïde I) par rapport à une surface compacte, comme celle du gypse albastroïde. Ces variations dépendent de la minéralogie des insolubles et de leur distribution sur la surface qui, bien que faible, augmentent la dissolution localement par effet de relief (amas d'insolubles). Pour

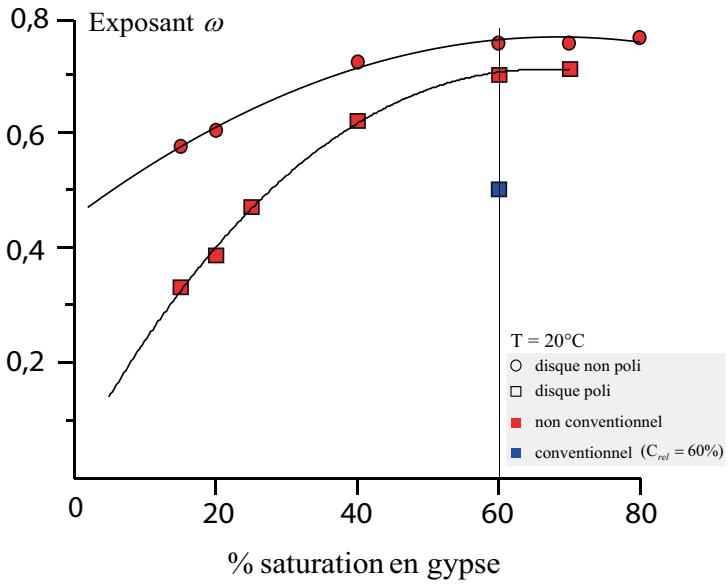


Figure 4.11 – Évolution de l'exposant de la vitesse de rotation tout au long de l'expérience des disques tournants pour le gypse matriciel I (initialement poli et non poli) à T= 20°

les gypses présentant de fortes teneurs en insolubles, l'effet des insolubles domine celui de la porosité, soit par un effet de relief (albastroïde impur) qui va accroitre la dissolution, soit par un effet de recouvrement (gypses matriciels) qui va ralentir considérablement le taux de dissolution.

Ainsi, la texture du faciès et la distribution spatiale des insolubles ont un effet significatif sur la cinétique de dissolution. Pour les différents faciès de gypse étudiés, une influence des différents paramètres pétrophysiques sur le taux de dissolution est synthétisée dans le tableau 4.6.

Teneur en insolubles (%)	Porosité (%)	Référence gypse	Tau de dissolution τ	Paramètre dominant	Texture
≤ 10	≤ 1	albastroïde			surface compacte
	>1	saccharoïde I	-	porosité/insolubles	forte saturation maintenue à la surface
		saccharoïde II & III	+	porosité/insolubles	augmentation de la surface de contact
			++	porosité/insolubles	effet relief (amas d'insolubles)
>10	≤ 1	albastroïde impur	+	insolubles	effet relief
	>1	matriciel I & II	-	insolubles	effet recouvrement

Tableau 4.6 – Synthèses de l'influence sur le taux de dissolution des paramètres pétrophysiques des gypses étudiés

4.2.5 Effet d'ions communs sur le taux de dissolution : cas eau courante

Les mêmes expériences de disques tournants avec et sans polissage ont été réalisées en utilisant comme solution initiale de l'eau courante du réseau de distribution de Fontainebleau relativement riche en minéraux dissouts (voir tableau 3.8) comparativement à l'eau pure. Ceci a été réalisé d'une part pour évaluer la part de la dissolution lors des expériences de lessivage à géométrie contrôlé qui ont été effectuées avec de l'eau courante et d'autre part pour se rapprocher des conditions in situ et évaluer un effet d'ions communs.

Globalement, pour les différents faciès du gypse étudiés, les valeurs des paramètres caractérisant la dissolution avec l'eau courante ($\tau_0 \approx 1$ à 5×10^{-2} mmol.m^{-2}.s^{-1} et n$= 1,16 \pm 0,07$) sont du même ordre de grandeur que celles avec l'eau pure. Cependant, le tableau 4.7 montre que les écarts des valeurs du taux de récession à vitesse nulle, τ_{r_0}, pour l'eau pure et pour l'eau courante dépendent de la texture et de la composition minéralogique du gypse. Ainsi, lorsque le gypse albastroïde, présentant de larges plages de cristaux de gypse, est mis en contact avec une eau riche en calcium, sa solubilité diminue d'environ 50 % par effet d'ions communs. Il en est de même pour la solubilité du gypse matriciel I, riches en insolubles carbonatés, dont la solubilité diminue d'environ 57 %. A l'inverse, pour les gypses contenant des teneurs négligeables en minéraux déjà présents dans l'eau courante ou non présents dans le solvant (argile, magnésium, fer etc.) comme pour le gypse saccharoïde ou le gypse albastroïde impur, le taux de récession présente une variation moins importante, d'environ 4 à 14%, selon la texture et la minéralogie du gypse considéré.

Échantillon gypse		τ_0 mmol/m^{2}s	τ_0 mg/m^{2}s	τ_{r_0} nm/s	Err. Rel ± (%)	Écart avec eau pure	n	Err. Rel ± (%)
albastroïde	poli	0,016	2,66	1,15	10	↓ 49 %	1,11	1
	non poli	0,025	5,28	2,29	7	↓ 60 %	1,1	1
albastroïde impur	poli	0,053	9,23	4,02	1	↑ 7 %	1,15	6
	non poli	0,051	9,20	4,01	7	↑ 4 %	1,14	5
saccharoïde II	poli	0,049	8,63	4,23	7	↓ 7 %	1,15	12
	non poli	0,055	10,46	5,12	10	↓ 14 %	1,15	3
saccharoïde III	poli	0,031	5,60	2,62	13	↓ 5 %	1,09	2
	non poli	0,041	7,64	3,58	7	↑ 11 %	1,1	5
matriciel I	poli	0,016	3,07	1,47	8	↓ 40 %	1,27	1
	non poli	0,013	2,90	1,39	5	↓ 53 %	1,2	8
matriciel II	poli	0,023	5,05	2,59	8	↓ 30 %	1,23	5
	non poli	0,027	4,63	2,37	3	↓ 22 %	1,22	7

Tableau 4.7 – Valeurs des paramètres de dissolution à l'eau courante définies par les données de dissolution à T= 15°C

Cette influence de la composition d'une eau naturelle et de la minéralogie des insolubles présents dans un gypse naturel sur la cinétique de dissolution sera étu-

diée et précisée dans la Partie 3 de ce mémoire en s'appuyant sur des simulations géochimiques.

4.2.6 Comparaison des résultats issus de la méthode des disques tournants non conventionnelle et ceux provenant de la littérature

La solubilité des échantillons de gypse naturel dans l'eau pure à 15° et 20°C est peu différente ($C_{ref} \approx 15,5 \pm 0,4$ mmol.L^{-1} à 15°C et $15,1 \pm 0,5$ mmol.L^{-1} à 20°C) et très proche de la valeur de référence rapportée dans l'analyse de la littérature réalisée par Christoffersen et Christoffersen (1976) [27] ($C_{ref} \approx 15$ mmol.L^{-1} à $25 \pm 0,1$°C). Ceci valide notre protocole expérimental par le fait que les expériences ont été menées dans des conditions similaires.

Les valeurs du coefficient de dissolution obtenus ($\tau_0 \approx 2$ à 9×10^{-2} mmol.m^{-2}.s^{-1}) et les valeurs du taux de récession ($\tau_{r_0} \approx 2$ à 11 nm.s^{-1}) sont faibles et représentatives du faciès et de conditions d'écoulement à faibles vitesses. La comparaison de nos résultats a été étendue à ceux de la littérature. Les travaux antérieurs confirment une cinétique linéaire ou quasi linéaire pour des concentrations relatives inférieures ou égales à 90% mais les taux de dissolution relevés présentent des divergences apparentes liées à des effets de diffusion et/ou de convection dues aux diverses conditions expérimentales utilisées. Colombani (2008) [30] a retrouvé une cohérence entre les résultats de la littérature en effectuant une correction pour prendre en compte les mêmes conditions hydrodynamiques. Elle consiste à considérer que toutes les expériences ont été influencées à la fois par la réaction chimique et le transport diffusif, et ce quel que soit le dispositif utilisé. Pour ce faire, il a effectué une analyse de la couche limite de diffusion afin d'égaliser la constante de dissolution k_s et la constante de transport k_t. Il a également considéré que la solubilité du gypse était connue, constante et égale à 15 mmol de gypse par kg (2 g de $CaSO_4$ par litre). Le taux de dissolution ainsi déterminé, $\tau_0 = 5 \pm 2 \times 10^{-2}$ mmol.m^{-2}.s^{-1}, concorde bien avec les valeurs qui ont été déterminées pour l'ensemble des faciès étudiés.

Il est à noter que pour ces études antérieures l'effet des insolubles sur la cinétique de dissolution est souvent négligé et que les échantillons de gypse utilisés ont un taux d'impuretés faible à très faible et qui ne dépasse pas quelques pourcents. Nos résultats définissent un facteur de correction du taux de dissolution en fonction de la rugosité spécifique et de la texture de l'échantillon. A faible vitesse d'écoulement, ce facteur est peu important et les taux de dissolution dépendent seulement de la taille des cristaux de gypse. En revanche, l'influence de la rugosité sur le taux de dissolution augmente avec la vitesse d'écoulement et il dépend alors fortement de la teneur et de la localisation des insolubles sur la surface exposée à la dissolution.

4.3 Caractérisation de la cinétique de dissolution proche de l'équilibre

La méthode des disques tournants permet de caractériser une cinétique de dissolution, mais elle présente une faible précision dans le domaine proche de l'équilibre, c'est-à-dire pour des saturations relatives supérieures à 90%, pour lesquelles le taux de dissolution devient extrêmement faible.

En fin des expériences de disques tournants non conventionnelles, il a été observé pour certains des disques de gypse et à la surface de la solution (figure 4.12) des éléments qui pourraient correspondre à des indices de recristallisation et/ou de sursaturation. Les mesures de solubilité réalisées sur les mêmes échantillons mentionnés ci-dessus montrent systématiquement que la conductivité électrique du flacon de référence est supérieure à la conductivité à la fin de l'expérience du disque tournant de $0,3$ à 1 % selon le faciès du gypse utilisé. Cet écart peut être dû à une sursaturation de la solution qui dans le cas du gypse est thermodynamiquement courante. En revanche, il ne peut pas être dû à la présence des insolubles car la mesure de la conductivité de la solution du flacon après décantation ou ultrafiltration était identique à celle de la solution agitée.

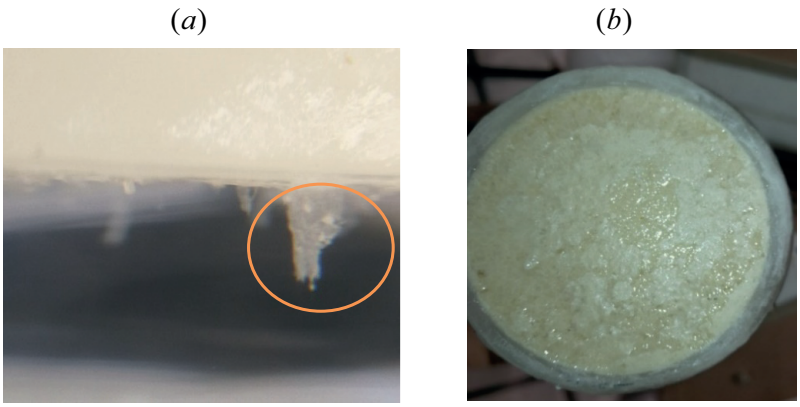


Figure 4.12 – Observations en fin d'expériences de disques tournants : a) dendrite millimétrique sous la surface d'un disque albastroïde b)gel sur la surface d'un disque saccharoïde II

Ceci nous a conduit à évaluer la cinétique de dissolution proche de l'équilibre en effectuant des essais en batch. Leur but est de vérifier s'il y a un changement significatif de la cinétique à proximité de la saturation, où il n'y a pas un arrêt de la dissolution mais un équilibre entre dissociation et cristallisation.

4.3.1 Essais en batch

Dans les essais en batch, les particules d'une taille de quelques centaines de microns sont réparties par agitation de manière homogène dans le solvant et maintenues en suspension. La surface exposée à la dissolution peut-être significativement augmentée en fonction de la taille et du nombre des particules et donc la durée de l'expérience peut être raccourcie. L'effet de la rugosité est alors négligeable et la dissolution est principalement contrôlée par la dissociation (voir section 4.1).

Pour déterminer la cinétique de dissolution proche de l'équilibre de la solution, le protocole suivant a été adopté (figure 4.13). Un bécher thermostatique à double paroi en verre borosilicaté est d'abord rempli avec 80 ml d'eau pure ou d'eau courante et recouvert par un parafilm® pour éviter une dérive de la concentration mesurée due à l'évaporation. Une fois que la température est stabilisée à 20°C, une quantité de particules de gypse broyé, entre 1 g et 3 g, avec diamètre équivalent compris entre 500 et 800 μm est ajoutée et maintenue en suspension par une agitation vigoureuse à l'aide d'un barreau magnétique. La conductivité de la solution est enregistrée chaque seconde jusqu'à ce qu'elle atteigne une stabilisation correspondant à un état d'équilibre de la dissolution.

Les échantillons utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les expériences de disques tournants. Deux autres faciès de gypses connus pour leurs critères de pureté appelés « fer de lance » et « pied d'alouette » ont été utilisés. Ils ont été prélevés dans la collection pétrographique du laboratoire de pétrophysique Mines-ParisTech.

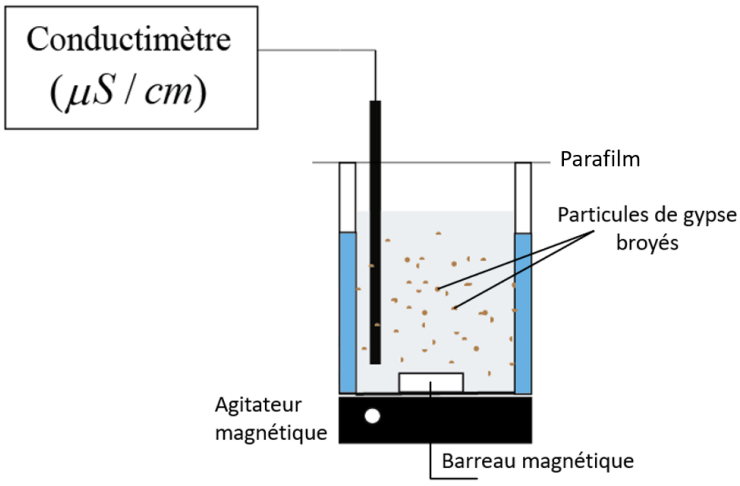


Figure 4.13 – Schéma de l'essai en batch

Pour les expériences de disque tournant présentées, la surface du disque exposée à la dissolution est d'environ $S_{disque} \approx 20$ cm^2. Dans le cas d'un échantillon broyé, en considérant pour une masse totale de $1,5$ g de particules sphériques ayant un diamètre moyen de 650 μm, la surface disponible est d'environ $S_{batch} \approx 70$ cm^2.

Ceci signifie que l'essai en batch devrait être environ quatre fois plus rapide que l'expérience des disques tournants.

L'évolution au cours du temps de la conductivité mesurée lors d'un essai en batch avec le gypse saccharoïde I de référence est représentée sur la figure 4.14. La conductivité augmente rapidement et elle atteint plus de 90% de la valeur d'équilibre en moins de 15 minutes, puis elle continue à croître lentement vers une valeur correspondant à l'équilibre, avec une variation d'environ 10 μS.cm^{-1} par heure. La valeur à l'équilibre est représentée par la ligne en pointillés.

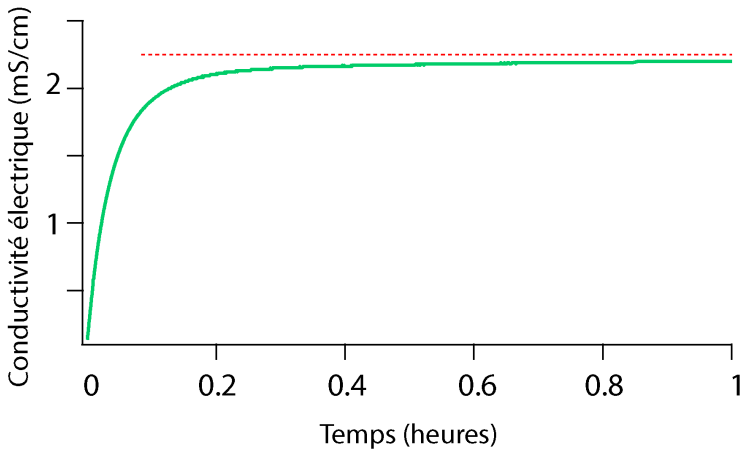


Figure 4.14 – Évolution de la conductivité électrique lors d'un essai en batch (gypse saccharoïde I, T= 20°C)

Les conditions hydrodynamiques de l'essai en batch ne sont pas parfaitement définies. Le taux de dissolution est fortement influencé par la morphologie des particules (écarts à la géométrie idéale, elle-même arbitraire) et il y a trop peu d'informations disponibles sur l'évolution des particules de gypse et de leur morphologie lors de la dissolution pour estimer leurs influences.

4.3.2 Analyse et synthèse des résultats

Afin de visualiser l'évolution du taux de dissolution qui est extrêmement faible lorsque la solution est proche de l'équilibre, une représentation log-log a été utilisée. Le taux de dissolution a été évalué par un ajustement du logarithme de la dérivée des concentrations en fonction du temps qui a été représentée en fonction du logarithme de (1-C_{rel}) suivant l'équation :

$$log(\frac{dC_{rel}}{dt}) = log(\chi_s) + nlog(1 - C_{rel}) \tag{4.8}$$

avec $\chi_s = \frac{A}{V}\frac{k_s}{C_{ref}}$ exprimée en s^{-1}.

L'ensemble des courbes obtenues pour les différents échantillons sont présentés sur la figure 4.15. Elles mettent clairement en évidence l'existence de deux régimes de dissolution. Pour les concentrations proches de l'équilibre, elles présentent également une variation linéaire mais avec une pente plus importante, définissant un ordre de la cinétique compris entre 2 et 3. L'intersection de ces deux droites définit une valeur de la concentration relative de transition qui est proche de 94% la saturation.

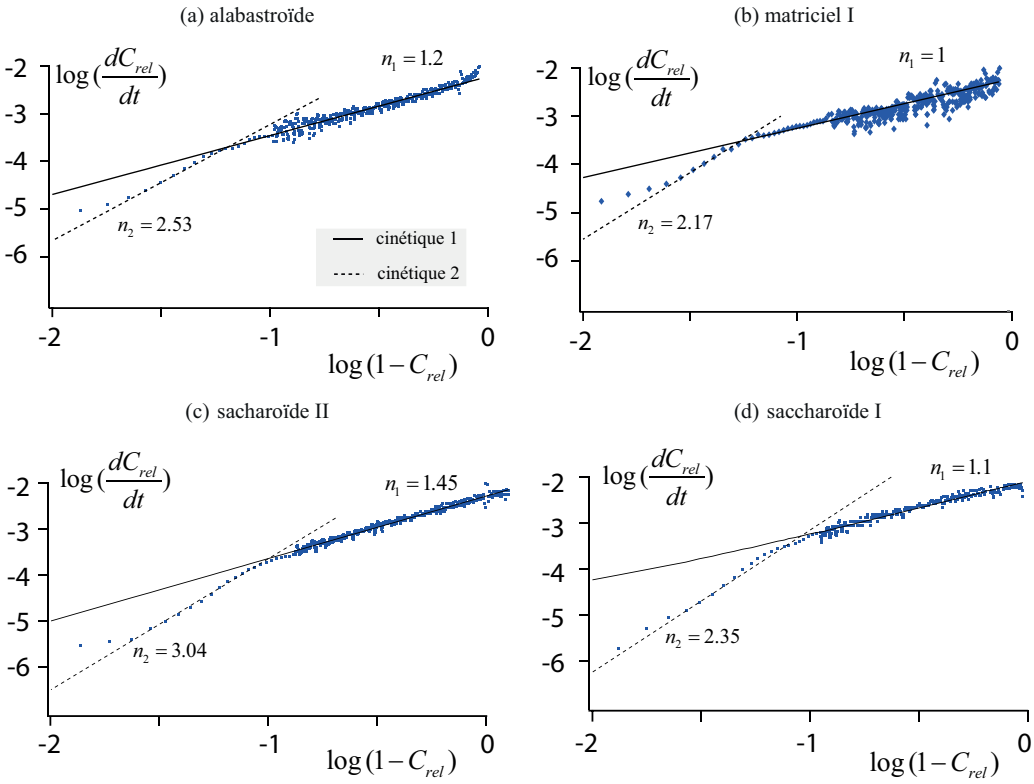


Figure 4.15 – log-log du taux de dissolution en fonction de $(1 - C_{rel})$: a) albastroïde b) matriciel I c) saccharoïde I d) saccharoïde II. La ligne en trait plein représente l'ajustement de la cinétique de dissolution loin de l'équilibre, la ligne pointillée celui proche de l'équilibre avec une saturation relative de transition proche de 94%

Les résultats regroupés dans le tableau 4.8 montrent que les taux de dissociation k_{s_1} loin de l'équilibre varient en fonction du faciès et ils sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés par Jeschke *et al.* (2001) [62] (10^{-4} mmol.cm^{-2}.s^{-1} pour C$_{rel}$ < 94% et 10^{-3} mmol.cm^{-2}.s−1 pour C$_{rel}$ > 94%). Les taux de dissolution proches de l'équilibre k_{s_2} sont environ 3 à 30 fois plus élevés que les valeurs de la première cinétique selon le faciès de gypse considéré. Ce comportement non-idéal proche de l'équilibre peut s'expliquer par une augmentation des impuretés solides

provenant de matériaux insolubles présents dans le gypse et la cristallinité du minéral. Pour les gypses étudiés, l'exposant de la seconde cinétique serait compris entre 2 et 3. Les essais en batch effectués par Jeschke *et al.* (2001) [62] avec un gypse synthétique suggèrent des taux de dissolution invariants dans toute la plage de saturation relative, ce qui confirme les différences peu marquées des taux de dissociation k_{s_1} et k_{s_2} pour le gypse fer de lance (tableau 4.8).

Échantillons broyés	Solution initiale	k_{s_1} mmol/m^{2}s	k_{s_1} g/m^{2}s	n_1	k_{s_2} mmol/m^{2}s	k_{s_2} g/m^{2}s	n_2
albastroïde	eau pure	2,12	0,365	1,19	72,4	12,46	2,53
	eau courante	1,22	0,209	1	13,2	2,26	1,58
impur	eau pure	1,45	0,249	1,02	42,8	7,37	2,46
	eau courante	1,17	0,202	1	34,1	5,87	2,02
saccharoïde II	eau pure	2,38	0,401	1,45	64,4	11,08	3,04
	eau courante	0,86	0,149	1	18,3	3,15	1,96
matriciel I	eau pure	1,34	0,230	1,04	39,8	6,85	2,17
	eau courante	0,74	0,127	1	12,9	2,21	1,78
fer de lance	eau pure	1,05	0,181	1,45	3,67	0,63	2,03
	eau courante	0,78	0,135	1,46	2,20	0,38	2,12
Pied d'alouette	eau pure	1,39	0,238	1,44	12,3	2,12	2,57

Tableau 4.8 – Résumé des résultats des essais en batch (T= 20°C)

Sur la figure 4.16 il apparaît que pour le gypse macro cristallin appelé "fer de lance", l'exposant de la seconde cinétique n_2 est inférieur à celui des autres échantillons testés car il contient peu d'impuretés. Sa spécificité est d'une part de présenter des plans cristallins parfaits et d'autre part de n'avoir aucune impureté et donc peu de noyaux de germination disponibles. Pour préciser si cette seconde cinétique était influencée par une germination se caractérisant par un ordre élevé, d'autres essais en batch ont été réalisés en utilisant des cristaux de gypse de fer de lance broyés avec des microparticules de silice (silice Dumont) ou d'argiles (illite) afin de déterminer si ces impuretés se comporteraient comme des germes de cristallisation et si elle pourrait diminuer la dissociation apparente du gypse à l'interface.

Cependant, les résultats obtenus ne montrent pas de changements significatifs de la cinétique de dissolution par l'ajout d'impuretés dans la solution. Cette absence de différence avec des impuretés minérales ajoutées conduit à écarter une influence de celles-ci, malgré leur taille de l'ordre de quelques micromètres. En conséquence, il conviendrait d'en rechercher l'origine à une échelle inférieure, soit au niveau de défauts du réseau cristallin en relation ou non avec des impuretés, soit à celles des agrégats de pré-cristallisation identifiés par Jeschke *et al.* [62].

La méthode d'interprétation utilisée pour caractériser la deuxième cinétique entraine un biais des résultats. Elle consiste à déterminer la pente des différents points de mesure et elle est donc fortement dépendante des différences de conductivité entre les points de mesure. Par conséquent, une courbe lissée doit être utilisée pour en dé-

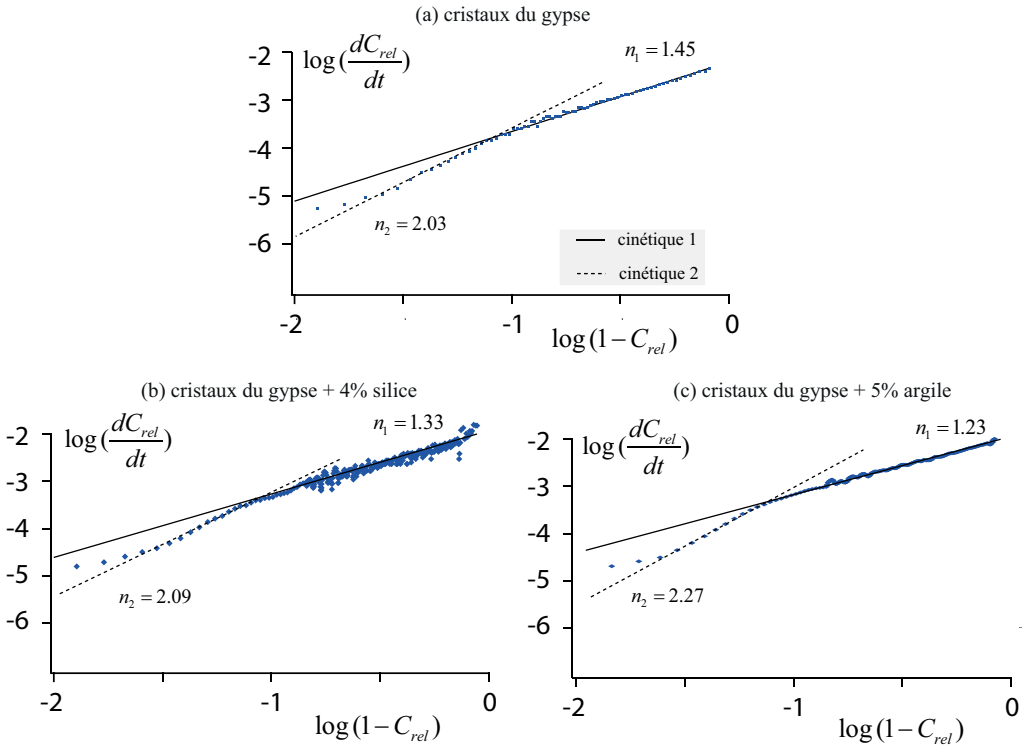


Figure 4.16 – Représentation log-log du taux de dissolution en fonction de $(1 - C_{rel})$ en utilisant des cristaux de gypse de fer de lance et un ajout de particules de silice ou d'argile

terminer la dérivée. L'erreur sur la pente n peut atteindre jusqu'à 30%, mais elle est inférieure à 1 point pour la concentration de transition.

On notera que les points situés vers la fin des courbes de la figure 4.13 ne sont pas alignés avec la droite d'ajustement. Ceci est lié à la faible résolution des mesures de la conductivité au-dessus d'une saturation relative de 99%. Il existe également une incertitude associée à la valeur finale de C_{ref} utilisée pour le calcul des concentrations relatives. Cette valeur varie en fonction du faciès et de la durée de l'essai. La valeur de conductivité est très proche des valeurs mesurées en fin d'expérience de disque tournant, avec un écart de quelques dizaines de μS.cm^{-1}. Il est alors possible de corriger les courbes en fixant la valeur de saturation. Cependant, Jeschke *et al.* (2002) [61] ont montré, à partir de simulations sur un ensemble de données virtuelles, que de petits écarts par rapport à la valeur réelle de C_{ref} pouvaient générer des différences significatives des paramètres k_s et n des équations empiriques de la double cinétique. Nous avons alors étudié cette influence en effectuant de faibles variations de 10 à 30 μS.cm^{-1} sur la valeur de conductivité correspondante à C_{ref}. La figure 4.17 illustre l'influence très importante de ces variations sur la valeur de

l'exposant n_2. Cet effet est moins important pour la détermination de la concentration relative de transition C_{trans}. L'influence sur la valeur de taux de dissolution, k_{s_2}, de la seconde cinétique est aussi très importante. Ainsi, il peut y avoir un biais potentiel dans la valeur de C_{ref} en raison d'une erreur dans les données ou les conditions expérimentales, ce qui implique une forte incertitude sur les paramètres d'une seconde cinétique qui caractérise la cinétique de dissociation du gypse.

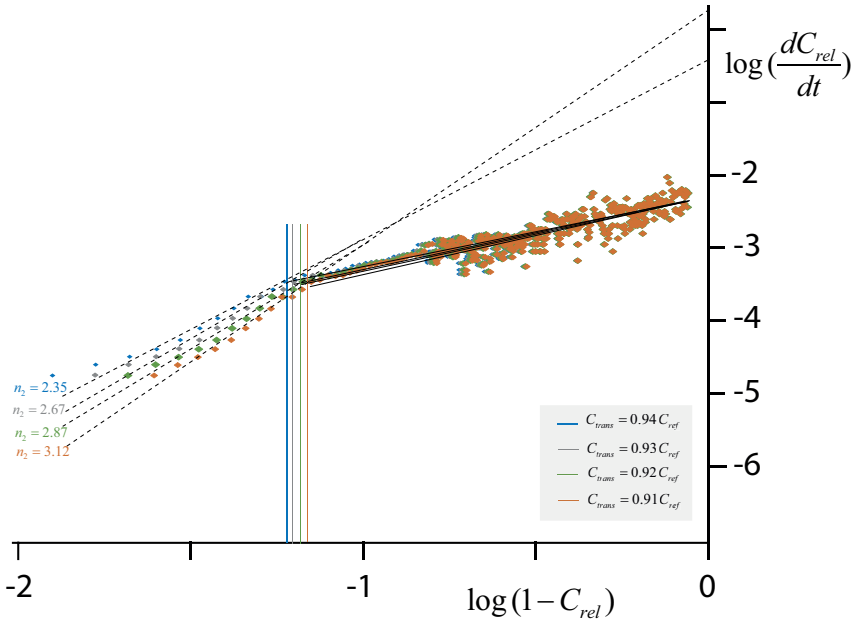


Figure 4.17 – Comportement des paramètres de la loi cinétique et de C_{trans} aux petites variations de C_{ref} pour le gypse matriciel I

Avec ces expériences, il n'a pas été possible d'établir une influence directe des insolubles, naturellement présents ou ajoutés dans la solution, pour expliquer une cinétique d'ordre élevé dans le domaine de concentration proche de la saturation. De plus, de nombreux facteurs affectant la précision des résultats expérimentaux ont été identifiés : les conditions de mesure (incertitude accrue des mesures liée au changement de gamme automatique), la définition de la concentration d'équilibre C_{ref} (théorique ou expérimentale) non affectée par les phénomènes de sursaturation et enfin les incertitudes d'une interprétation log-log des essais en batch. L'ensemble de ces facteurs d'incertitude réduit fortement la fiabilité d'une quantification d'une seconde cinétique proche de la saturation et il convient d'attribuer une forte incertitude aux valeurs présentées.

Un travail de modélisation numérique réalisé par Guo *et al* (2016) [54] a consisté à tester l'impact du choix du modèle cinétique de la dissociation sur le taux de dissolution. Ceci a été effectué à partir des données proposées par Jeschke *et al.*(2001) [62] et en choisissant chacune des cinétiques proposées comme cinétique de dissociation

sur tout le domaine de concentrations. Les résultats montrent que, sous l'effet d'un écoulement, la cinétique de dissociation a peu d'influence sur le taux de dissolution d'un système gypse-eau in situ (figure 4.18) et donc une prédominance de la condition de transport diffusif. En effet, proche de la saturation, même si la dissociation devient extrêmement lente en raison de la valeur élevée de l'exposant, le taux de dissolution associé au transport est lui aussi très faible.

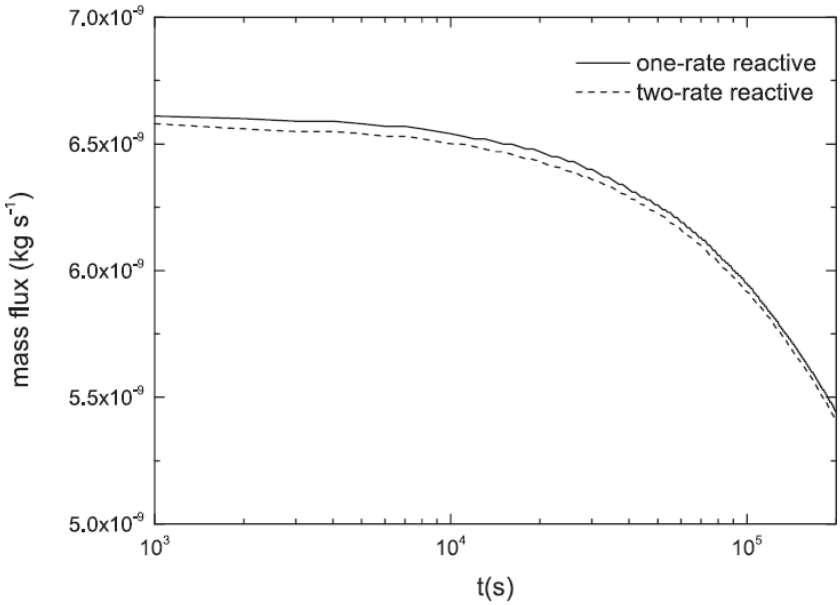


Figure 4.18 – Modélisation numérique d'un flux de dissolution en fonction du temps d'un système gypse-eau avec une simple ou une double cinétique (d'après Guo *et al.* (2016) [54])

4.4 Synthèse

Dans ce chapitre, une quantification des paramètres de la cinétique de dissolution a été réalisée pour les différents faciès de gypse à partir de la cinétique de dissociation du minéral (simple ou double) comme décrit dans la section 2.2.1. En général, pour évaluer la dissolution naturelle d'un faciès de gypse, il convient d'évaluer le transport diffusif (k_t) et surtout l'épaisseur de la couche limite qui dépend de la vitesse du fluide, qui est faible à très faible en conditions in-situ, hors influence anthropique, mais qui est aussi influencée par la rugosité acquise par la surface lors de la dissolution. Une caractérisation directe de cette rugosité étant très complexe, les résultats des expériences de disques tournants non conventionnelles apportent une quantification qui englobe tous ces paramètres. Les valeurs obtenues quantifient le flux de masse dissoute enrichissant le fluide en mouvement au contact de la sur-

face par l'intermédiaire d'un coefficient de dissolution à vitesse nulle τ_0. La pente de la relation linéaire des coefficients de dissolution expérimentaux en fonction de la vitesse de rotation ω caractérise indirectement la sensibilité du faciès à la vitesse d'écoulement. Une estimation plus précise de cette sensibilité sera fournie par des essais de lessivage contrôlé dans le chapitre 5.

La dépendance de la température et l'influence de la rugosité et de la porosité sur les taux de dissolution présentent toutes un intérêt. L'utilisation des disques tournants a permis de définir un facteur de correction en fonction de la rugosité spécifique et de la texture de chaque échantillon pour qu'ils soient plus représentatifs des conditions in situ (voir tableaux 4.7). Le gypse sacharoïde pur composé de cristaux de petite taille acquiert une rugosité de faible amplitude qui ne modifie pas le taux de récession. Le gypse albastroïde pur est quant à lui constitué de cristaux de grande taille qui acquièrent également une rugosité de faible amplitude présente une forte augmentation du taux de récession en raison d'une dissolution préférentielle le long de grands plans de clivage bien développés qui augmente la surface effective en contact avec la solution et qui présentent d'après la bibliographie [29, 48] un taux de dissociation plus important. La présence de matériaux insolubles a un effet inverse. Si leur teneur est faible et s'ils sont localisés (amas d'insolubles), ils forment des reliefs relatifs selon leur distribution sur la surface qui perturbent localement les conditions d'écoulement et augmentent la dissolution.

Si le taux d'insolubles est important, ces reliefs présentent une dimension importante et le taux de dissolution est légèrement réduit en raison de la diminution de la surface exposée à la dissolution. Mais lorsque des matériaux insolubles enrobent les grains de gypse, comme pour le gypse matriciel, une rugosité de grande amplitude a été observée et même si celle-ci est érodée, les insolubles subsistent à la surface des grains et le taux de dissolution est fortement réduit par un effet de revêtement.

L'impact de la porosité sur la dissolution est significatif seulement pour les gypses présentant de faibles teneurs en insolubles. L'augmentation de la porosité peut induire soit une augmentation de la surface de contact qui va légèrement accroître le taux de dissolution soit une sursaturation de la surface par la solution des pores qui va diminuer la dissolution. Cependant, cet effet est très influencé par la variation et la distribution des insolubles qui, même si présents en faibles quantités, peuvent créer des reliefs locaux et augmenter considérablement la dissolution. La présence des matériaux insolubles en fortes quantités réduit l'effet de la porosité et les résultats des disques tournants non conventionnelles englobent essentiellement l'effet de la rugosité et des insolubles.

Avec les essais en batch, les taux de dissolution ont été étudiés sur une large plage de concentrations (voir section 4.3), ce qui a permis d'évaluer le comportement pour une solution proche de l'équilibre où le processus est dominé par la dissociation

(équation 4.5) en raison de la forte agitation et de la petite taille des particules. L'analyse de l'ensemble des données a mis en évidence une double cinétique. La valeur de la concentration relative de transition pour les différents échantillons testés est apparue relativement constante et proche 94%. Ce comportement non-idéal à des concentrations élevées pourrait s'expliquer par l'augmentation des impuretés solides provenant de matériaux insolubles présents dans le gypse qui constitueraient des germes à partir desquels s'effectue la cristallisation du minéral. Cependant, les observations des essais en batch effectués avec des cristaux de gypse pur et l'ajout des impuretés micrométriques (silice ou argile) ne montrent pas d'effet sur la cinétique de dissolution. Donc son origine serait à rechercher à une échelle inférieure, soit à celle des défauts du réseau cristallin et des impuretés associées, soit à celle d'agrégats de pré-cristallisation. Si cette double cinétique a pu être mise en évidence dans des conditions où la dissociation est dominante, les paramètres caractérisant la seconde cinétique varient fortement pour de faibles variations de C_{ref}, ce qui peut présenter un biais lié à la valeur de la concentration en fin d'expérience (erreurs expérimentales et/ou de mesure). Ce biais introduit une très forte incertitude sur les valeurs déterminées dont les variations n'ont pu être reliées à la texture et aux caractéristiques des gypses étudiés.

Chapitre 5

Etude du transport particulaire induit par la dissolution du gypse

Dans le chapitre 4, nous avons présenté une analyse de la dissolution naturelle du gypse et sa variabilité en fonction de la température, de la rugosité, de l'hétérogénéité de la surface et de la texture en relation avec les insolubles présents dans la roche. Les vitesses de dissolution qui ont été déterminées sont globalement faibles. Ceci conduit à s'interroger si la dissolution naturelle peut ne pas être le seul processus responsable de la formation des cavités de dissolution sauf pour les sites particulièrement sensibles où des conditions hydrauliques très agressives existent.

Le présent chapitre a pour but d'étudier si un transport des particules extraites de la matrice gypseuse sous forme solide dans le fluide en contact peut contribuer à la croissance d'une cavité de dissolution. Cette phase solide transportée aurait pour origine des grains de gypse ou d'insolubles détachés par un phénomène de déstructuration et/ou d'érosion mécanique. Dans un phénomène d'érosion [25], le fluide en mouvement génère une force d'entraînement sur la phase solide qui peut induire un arrachement de grains lorsque celle-ci est supérieure à la cohésion du solide. Cette force d'entraînement définit aussi la taille des particules qui peuvent être transportées par l'écoulement. Dans le cas d'une surface de gypse naturelle, la dissolution de la phase soluble va réduire, voire annuler le volume de matière liant des particules, de gypse ou d'insolubles, à la phase solide globale, et donc faciliter le détachement de particules solides, même pour des vitesses très faibles lorsque la dissolution annule leur liaisons.

La dissolution peut conduire à une libération de grains suivant la texture de la roche, soit par une action localisée au niveau des joints de grains sur la surface de contact soit au niveau des pores interceptés par celle-ci. Dans ce mécanisme qui

concernerait à priori les gypses saccharoïdes, les particules libérées seraient des grains de gypse dont la masse enrichirait le fluide sans qu'ils soient totalement dissouts. La conjugaison de la dissolution et d'un tel mécanisme définirait une vitesse de récession plus importante.

La dissolution peut aussi faire disparaitre la phase soluble et ne laisser en contact avec le fluide que la phase insoluble. Si les insolubles sont dispersés dans la roche (faibles teneurs), les particules seront libérées au fur et à mesure de la dissolution du gypse. Si au contraire, les insolubles forment des amas ou s'ils se présentent sous forme continue, leur libération va dépendre de la résistance à l'érosion des reliefs formés par ces insolubles. Cette résistance peut être diminuée ou pas suivant la quantité de gypse incluse dans leur assemblage. Dans ces dernières configurations, la conjugaison de la dissolution et de la libération des insolubles peut définir un accroissement ou une diminution apparente de la dissolution suivant que les insolubles soient érodés ou non. Ce mécanisme fait que l'évolution du vide peut ne pas être proportionnelle avec la masse de gypse solubilisé mais être dépendante de la répartition et de l'érosion des insolubles.

Ces travaux ont pour objectif d'évaluer le flux et la nature des particules entrainées par le fluide et d'être en mesure d'évaluer la différence par rapport à la seule prise en compte de la dissolution. Nous aborderons le problème en effectuant des expériences de lessivage surfacique contrôlé par la vitesse et la géométrie de l'écoulement. Ces expériences permettent d'une part d'observer l'évolution de la surface mise en contact avec un écoulement d'eau continu dans le temps et d'autre part d'évaluer le flux de matière solide. Ces observations et évaluations seront suivies par des analyses de la quantité et la nature des insolubles afin de les relier éventuellement à la nature et aux caractéristiques du faciès des échantillons.

Pour mener à bien cette méthodologie, il convient de définir un protocole permettant d'atteindre l'ensemble des objectifs fixés. La figure 5.1 présente le principe de l'essai et l'état final d'une surface quasi-verticale de gypse de dimensions 7×15 cm^2 après une circulation d'eau à un débit constant, de 1 $cm^3.s^{-1}$, pendant 5 jours.

Si initialement le débit imposé permettait d'obtenir un écoulement de géométrie bien définie, très rapidement l'évolution de la surface modifie les conditions d'écoulement. L'état final de la surface présente une localisation de l'écoulement avec un creusement d'autant plus prononcé que la dissolution a réduit la largeur mouillée et donc augmenté le débit local. On observe aussi que la dissolution a créé des reliefs et des surcreusements localisées en relation avec la formation de reliefs locaux liés à des amas d'insolubles. Ces observations confirment que la réalisation d'une telle expérience n'est pas simple et qu'elle nécessite d'avoir une géométrie connue tout au long de l'expérience pour évaluer le flux par dissolution et de pouvoir piéger à l'exutoire toutes les particules y compris celles solubles.

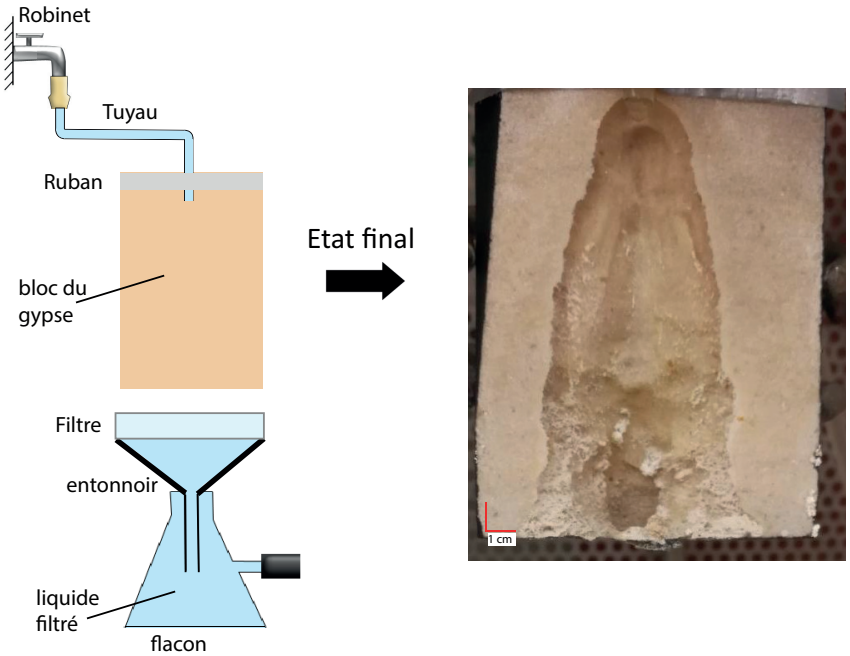


Figure 5.1 – Principe de l'essai de lessivage à un débit constant (1 $cm^3.s^{-1}$) et état final d'une surface quasi-verticale du gypse après une durée de 5 jours (7×15 cm^2)

Deux types d'expérimentations de lessivage avec des conditions initiales bien définies et une collecte des particules entrainées seront donc présentés. Les échantillons de gypse utilisés sont découpés sous forme de blocs rectangulaires comportant une surface exposée à l'écoulement bien définie. Les grains libérés lors de la dissolution des surfaces exposées sont collectés dans un piège. En fin d'expérience, la variation de masse du bloc utilisé ainsi que la masse de particules produites sont mesurées. Ces particules sont ensuite observées et analysées par DRX pour déterminer leur minéralogie. La taille des blocs et donc des surfaces exposées à l'écoulement sont différentes selon le type d'expériences.

5.1 Essai de lessivage d'un plan incliné

Cette expérience de lessivage consiste à faire écouler une lame d'eau avec un débit fixé sur une surface quasi verticale (80°) pour assurer un entrainement efficace des grains par l'écoulement. La surface exposée à l'écoulement a pour dimension 7×14 cm^2. Pour réaliser cette expérience, il a été choisi un gypse contenant plus d'insolubles que pour le premier essai afin de produire plus de particules (Figure 5.2a). La collecte des grains entrainés s'effectue en injectant le fluide ayant lessivé la surface à la base d'un bêcher contenant un solvant organochloré de densité supérieure à l'eau (d= $1,3 - 1,5$). Les particules sont censées se séparer du fluide pendant sa traver-

sée du solvant et s'y sédimenter (figure 5.2b). Les particules solides sédimentés, y compris celles de gypse, ne se dissolvent pas dans le solvant.

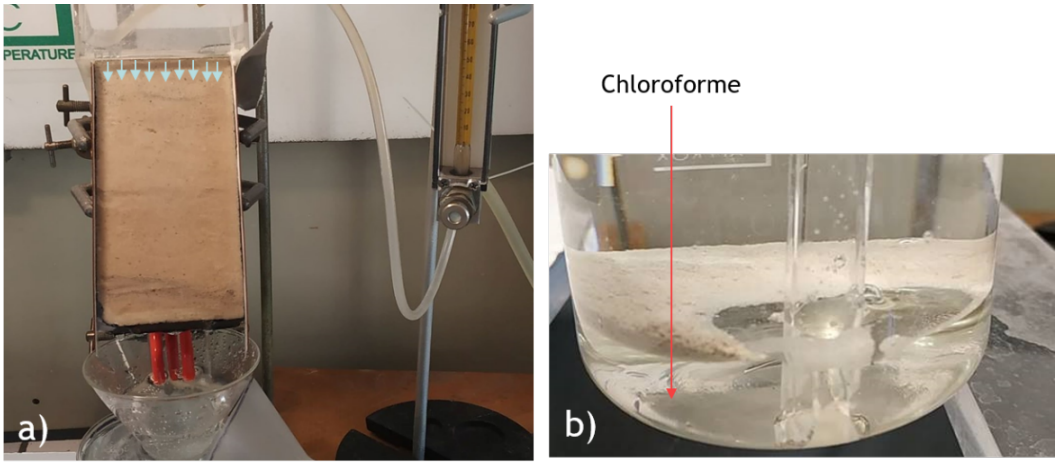


Figure 5.2 – a) Ecoulement d'eau sur une surface plane quasi-verticale d'un bloc de gypse ; b) récipient de collecte des insolubles

Après 3 jours d'écoulement d'eau courante avec un débit constant de 3 $cm^3.s^{-1}$, la surface présente une très importante évolution sous les effets de la dissolution et de l'érosion de la surface. Les observations de la surface finale sont synthétisées sur la figure 5.3. Elles montrent une forte hétérogénéité de l'évolution de la surface avec un conditionnement du trajet du flux par les insolubles mis en relief sur la zone de dissolution, mais aussi par une localisation de l'écoulement qui en raison du débit imposé ne peut plus mouiller toute la surface. Ainsi, le flux d'eau s'écoule suivant des lignes parallèles dans la partie centrale dont l'origine n'est plus fixée par la condition supérieure mais par la bande d'insolubles occupant les 2 centimètres supérieurs de l'échantillon.

Sur la surface dissoute, les observations à l'échelle macroscopique montrent des zones de gypse sans insolubles à aspect lisse avec une rugosité très faible équivalente à celle des disques tournants (Figure 5.3a). Aucun relief correspondant à un assemblage de grains de gypse qui pourrait être entrainé n'est visible. Seuls des grains individuels pourraient se détacher et être entrainés par l'écoulement, mais aucune lacune de grain n'a été observée. Les seuls reliefs observables correspondent à de petits amas d'insolubles qui protègent partiellement et retardent la dissolution du gypse sous-jacent suivant le principe des cheminées de fées. C'est seulement quand son soubassement de gypse est dissout qu'un amas d'insolubles peut se libérer. De plus la présence de ces soubassements sous les amas va concentrer l'écoulement dans les zones sans insolubles et y accentuer la dissolution, d'où les formes en cuvettes jointives entre les amas.

Dès qu'il y a présence d'insolubles, ceux-ci créent un macro relief avec le déve-

loppement de la dissolution (Figure 5.3b) qui peut s'isoler et se développer de façon dirigée par l'écoulement dévié par les insolubles. Cette orientation des reliefs d'insolubles est à l'origine de l'écoulement par filets, parallèles dans la partie centrale. Ces reliefs d'insolubles et ceux bordant les amplifications locales de la dissolution s'alignent transversalement suivant une direction parallèle à l'amas continu supérieur témoignant de la stratification in situ. Suivant cette direction les amas d'insolubles sont discontinus et donc ceci témoigne d'une érosion de ceux-ci au fur et à mesure de leur mise en relief dans les zone de plus grande vitesse d'écoulement et donc de dissolution.

Aux deux extrémités de la surface du bloc, la dissolution progressive du gypse a entraîné un creusement de la surface et la mise en relief d'amas d'insolubles continus et transverses à l'écoulement sous forme de crêtes. Celles se situant dans la partie inférieure ont totalement déporté l'écoulement vers le côté droit, alors que l'exutoire final se situe dans le coin inférieur gauche. Une vue rapprochée de ces crêtes (Figure 5.3c) met en évidence une texture très poreuse constituée par des carbonates qui incluaient de petits grains de gypse qui ont été dissouts.

Ainsi, il apparaît clairement qu'avec une telle expérience, il ne serait pas possible de quantifier ou de modéliser l'évolution de la surface de dissolution car elle est perturbée par la présence des insolubles et les concentrations de l'écoulement.

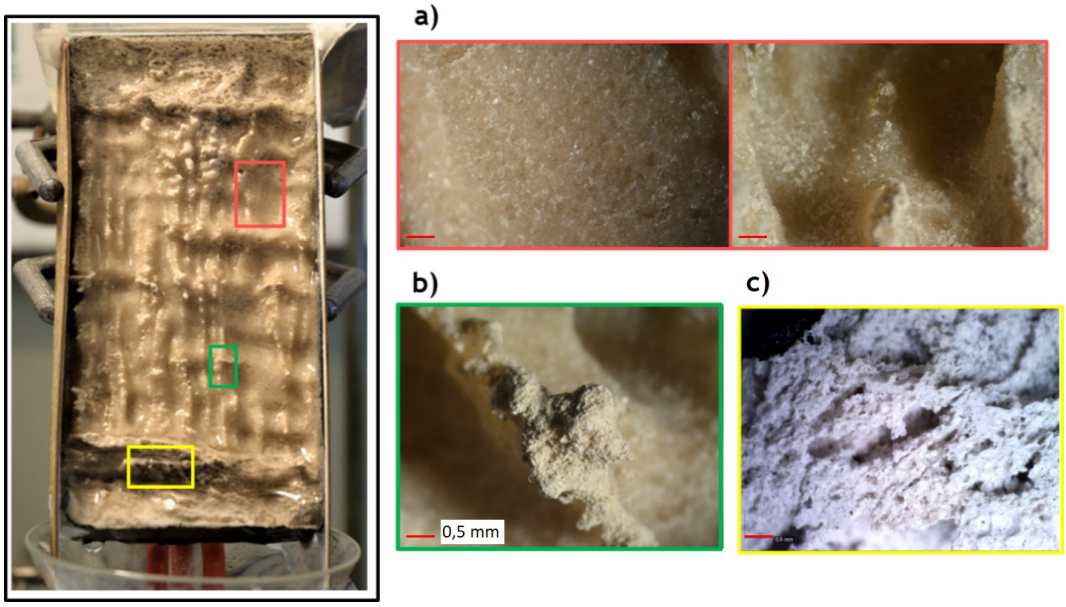


Figure 5.3 – Observation du bloc de gypse après dissolution ($+67h$) : a) partie gypse pur, b) concentration des insolubles et c) formation des crêtes creusées par l'écoulement

La collecte des particules entrainées et piégées dans le solvant organochloré a

montré qu'ils se composaient seulement de grains fins. La masse collectée dans le piège était seulement de $1,71$ g après séchage, ce qui présente une très faible masse par rapport à la masse totale dissoute qui a été de 140 g. Le piégeage des particules par le solvant a été manifestement très incomplet. Ceci peut s'expliquer par la faible épaisseur de solvant traversé par le fluide et la non dispersion du fluide dans le solvant. Donc de fait les particules sont seulement libérées dans l'eau surnageant au-dessus du solvant où elles vont soit sédimenter, soit être entrainées vers l'évacuation et donc perdues. Celles qui sédimentent s'accumulent à l'interface solvant–eau car en raison de leur faible masse, elles ne peuvent vaincre la tension interfaciale. Ces particules accumulées sont constamment remobilisées par le fluide et donc toutes les particules de gypse qui auraient pu être entraînées peuvent de solubiliser dans la solution surnageant le solvant.

L'analyse minéralogique par DRX des particules insolubles collectées a montré que celles-ci se composent à 90% de calcite, la part complémentaire se compose de dolomite et d'un peu de quartz.

Les enseignements de cette expérience montrent la complexité de l'évolution d'une surface naturelle de gypse par dissolution. Il est donc nécessaire de modifier la géométrie de l'écoulement pour avoir une évolution stable de la surface exposée à la dissolution. Une meilleure efficacité du piégeage des particules entrainées doit également être envisagée, en particulier en choisissant un autre solvant. Il faut noter que l'utilisation d'un solvant organochloré dans lequel le gypse était insoluble, plus dense que l'eau et formant deux phases séparées, générait de très grands volumes d'eau polluée car la solubilité des solvants utilisés, bien que faible, n'était pas nulle.

5.2 Essais de lessivage contrôlé de surfaces immergées dans un canal d'écoulement

L'expérience consiste à immerger entièrement un bloc de gypse dans un canal horizontal dans lequel l'eau courante circule à une faible vitesse constante, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} m.s^{-1}. Une expérience préliminaire réalisée avec un petit bloc de gypse saccharoïde de dimensions $4 \times 2 \times 1,2$ cm^3 avec une vitesse de circulation d'environ 10^{-2} m.s^{-1} et une durée d'une semaine a montré une modification de la surface externe du bloc et une érosion plus prononcée à l'amont et quasi-nulle à l'aval du bloc (Figure 5.4). Ces conditions de circulation se rapprochent de celles des observations faites par l'Ineris d'un pilier de gypse semi-immergé dans une carrière souterraine entre 1996 et 2010 (Figure 5.5).

Une modélisation de ce lessivage in-situ a été effectuée par Guo *et al.* (2016) [54] sous la forme d'un prisme de gypse de dimension $5 \times 5 \times 5$ m entièrement noyé dans de l'eau pure circulant en continu à la vitesse de 10^{-6} m.s^{-1} (Figure 5.6a). Après 30

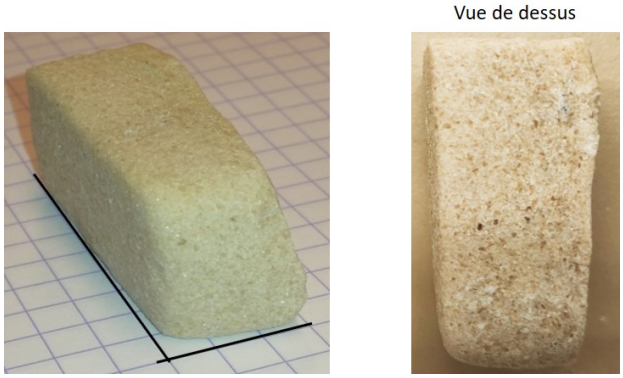


Figure 5.4 – Surface d'un bloc de gypse saccharoïde ($4 \times 2 \times 1,2$ cm^3) après 7 jours d'immersion (v$\approx 10^{-2}$ m.s^{-1})

ans de dissolution, le pilier présente une forme dissymétrique avec une face arrière peu affectée par la dissolution et présentant une dissolution plus importante au niveau des arêtes frontales (Figure 5.6b). L'analogie de forme entre la modélisation et l'expérience assure de la possibilité d'une évaluation numérique de l'écoulement et du flux liée à la seule dissolution et donc des conditions d'évolution de la surface relativement bien contrôlées.

Figure 5.5 – Vues d'un même pilier dans la carrière abandonnée de Roquevaire (Bouches-du-Rhône- 13) avec deux niveaux d'ennoyage différent (en 1996 et en 2010) ©Ineris

A l'issue de l'expérience, des grains détachés lors de la dissolution se sont accumulés au fond du canal, le long des bords du bloc. Ils n'ont pas été entrainés par l'écoulement en raison de la vitesse de circulation relativement faible, mais surtout parce que le bloc reposait sur le fond du canal. Il est difficile de collecter ces insolubles sédimentés et en cas de présence de grains de gypse, ceux-ci restent exposés à la dissolution pendant toute la durée de l'expérience. Ils peuvent alors totalement se dissoudre et ne pas pouvoir être comptabilisés dans le bilan de masse de particules.

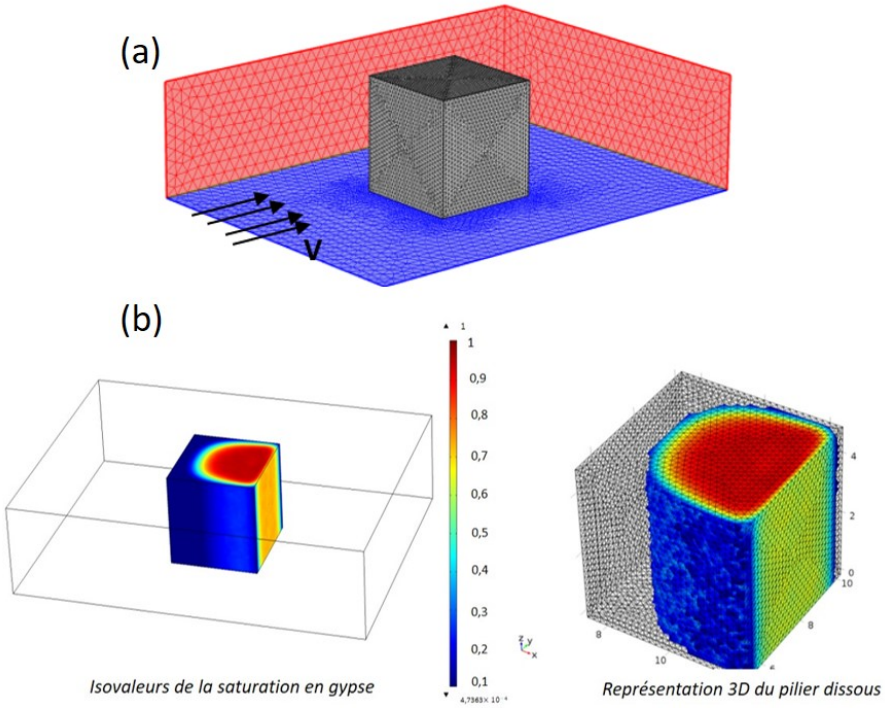


Figure 5.6 – a) Configuration 3D d'un système pilier-écoulement eau pure (dimensions $5 \times 5 \times 5$ m ; vitesse v= 10^{-6} m.s^{-1}) b) modélisation de la dissolution pendant 30 ans d'un pilier de gypse ($5 \times 5 \times 5$ m^3) ennoyé d'une carrière souterraine (v$\approx 10^{-2}$ m.s^{-1}) (par Guo *et al.* (2016) [54])

Afin de parfaire les conditions d'uniformité de l'écoulement et assurer une collecte optimale des particules libérées, plusieurs modifications ont été adjointes au canal d'écoulement (figure 5.7). Celui-ci se présente sous la forme d'une goulotte de largeur $7,8$ cm et d'une profondeur 4 cm, soit une section de $31,2$ cm^2 et d'une longueur de 51 cm. Un tuyau relié à l'eau courante assure un débit constant par l'intermédiaire d'une vanne de laminage. Ce tuyau alimente un bac communiquant avec l'amont du canal via une grille de répartition située à 4 cm de la limite amont du canal. Dans sa partie centrale, une fenêtre transparente permet une observation de la face latérale frontale soumise à la dissolution. A l'aval du canal, un déversoir, précédé lui aussi d'une grille de répartition située à 4 cm en amont maintien un niveau d'eau constant dans le canal. Afin que l'écoulement soit uniforme au niveau des faces soumises à la dissolution, l'échantillon se présente sous la forme d'un parallélépipède d'une longueur de 6 cm, d'une largeur d'environ 2 cm et d'une hauteur d'environ 3 cm. Dans sa partie inférieure sa largeur est réduite à 1 cm sur une hauteur de 5 mm (figure 5.8).

Un recouvrement avec de la résine epoxy délimite les surfaces exposées à la dissolution. Celles-ci se présentent sous forme d'une bande latérale d'une hauteur

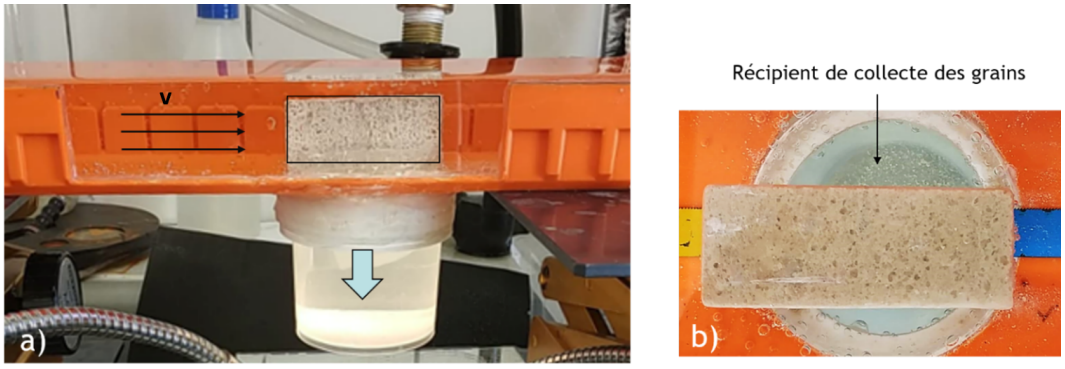


Figure 5.7 – a) bloc de gypse entièrement noyé et circulation d'une faible vitesse d'eau, de 10^{-3} à 10^{-2} m.s^{-1} ; b) vue de dessus

de 2 cm juste au-dessus de l'escarpement défini par la réduction de largeur formant le pied. Ce recouvrement de résine couvre donc la surface supérieure, les surfaces définissant le pied et la face arrière. Si la face avant était recouverte par la résine, cela constituerait une arête fixe à l'avant de chaque face latérale en contact avec le fluide pendant la mise en retrait de celles-ci par la dissolution. Ces arêtes fixes constituent alors une ligne qui limite la zone de l'écoulement, ce qui réduirait la vitesse et la dissolution sur les faces exposées.

Afin de maximiser l'action de l'écoulement sur les faces exposées, la face avant n'a pas été recouverte par la résine. Cette face est affectée par la dissolution, mais de façon moins intensive que les faces latérales en raison de la terminaison des lignes de courant sur sa surface. Le flux particulaire produit par cette face pourrait contribuer de façon partielle à celui issu des deux faces latérales.

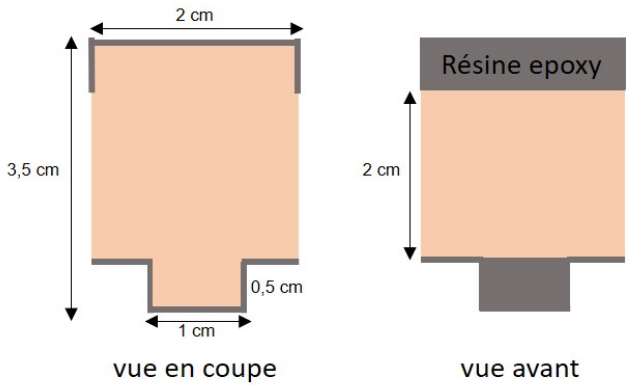


Figure 5.8 – Vue en coupe et vue avant du bloc de gypse

Pour collecter les particules libérées par la dissolution et l'écoulement, un dispositif a été placé sous le bloc immergé dans le canal en considérant qu'en raison des faibles vitesses imposées, elles sédimenteraient de façon verticale et qu'elles ne

seraient pas entrainées par l'écoulement. Cette assertion est partiellement vraie car la part des particules les plus fines sont difficiles à piéger. Le dispositif de collecte se présente sous la forme d'un récipient cylindrique d'un diamètre d'entrée $5,5$ cm fixé à la base du canal sous le bloc. Son axe se situe à 27 cm de la face amont du canal. Le bloc est placé de façon asymétrique, $+1$ cm vers l'avant et $+0,5$ cm vers l'arrière (figure 5.7b) afin de ne pas collecter la production de particules par la face avant ni celles de la zone proche de la face arrière où la dissolution peut être perturbée par le recouvrement de résine fixe de la face arrière. Ceci conduirait à multiplier les masses de particules collectées par $1,5$ pour les ramener à la surface latérale totale.

Afin de conserver les particules solubles de gypse libérées, ce récipient de collecte a été rempli par un fluide bloquant leur dissolution. Le solvant organochloré utilisé dans la première expérience (section 5.1) n'avait pas établi son efficacité en raison essentiellement de la tension interfaciale et de la mouillabilité des particules qui bloquaient leur traversée de l'interface eau-solvant. Il a été préféré alors pour cette expérience une solution saturée en gypse. Cette solution ne présente pas de contraintes environnementales et de sécurité contrairement aux solvants. Cependant, sa saturation diminue pendant la durée de l'expérience par échange diffusif, voire convectif, avec l'écoulement dans le canal.

Pour limiter cette décroissance de la saturation au niveau des particules collectées, il a été calculé une hauteur du piège de telle sorte que par simple diffusion, son degré de saturation varie de moins de 5% pendant une durée de 10 jours. Ce calcul et l'expérience ont conduit à un triplement de la hauteur du récipient par rapport à la vue présentée, soit $16,5$ cm. Pour prévenir une évolution trop rapide de la désaturation, un morceau de gypse albastroïde pur, c'est-à-dire ne produisant pas ou très peu de particules pendant sa dissolution, a été placé au fond du récipient. Enfin en cas de durée d'expériences importantes, c'est-à-dire supérieure à sept jours, mais finalement tous les 3 jours, il a été ajouté avec une fine pipette de la solution saturée afin de rétablir la saturation.

Un suivi optique des grains collectés pendant chaque expérience de lessivage a été effectué avec la prise d'une photographie toutes les 12 heures du fond du récipient de collecte. L'exploitation de ces vues de façon quantifiée et en continu s'est avéré peu fiable en raison de la faible production de particules, de leur dispersion sur le fond du récipient et des perturbations de leur répartition par les ajouts de solution saturée. Cependant, à partir de ces images enregistrées, deux phases de libération de grains ont pu être distinguées. La première phase se caractérise par la libération nulle ou très faible d'insolubles. Elle correspond à une période de dissolution des surfaces exposées à l'écoulement et initialement planes afin qu'elles présentent une récession suffisante pour mettre en relief des particules insolubles jusqu'à leur détachement ou leur érosion. Ensuite dans une seconde phase (au bout d'un jour pour les gypses

saccharoïdes et le gypse albastroïde impur et 2 jours pour les gypses matriciels), les grains semblent se détacher par paquets et tomber au fond du récipient.

Aussi, l'analyse et l'interprétation du flux de particules libérées et collectées ont été réalisées à partir d'un bilan de masse en fin de l'expérience et de leur observation. Pour cela la totalité des grains présents dans le récipient de collecte ont été récupérés par une filtration avec une membrane en nitrate de cellulose de $0,2$ µm. Une fois séchés, les particules récupérées ont été pesées, puis observés au macroscope (jusqu'à $\times 32$ fois) et/ou avec un microscope numérique Dino-Lite (jusqu'à $\times 250$ fois) pour déterminer leur granulométrie et ensuite analysés par DRX pour déterminer leur minéralogie. En raison des très faibles masses récupérées, la qualité et l'interprétation des diffractogrammes DRX n'étaient pas optimales, d'où une forte incertitude sur les valeurs des répartitions par type de minéraux.

Ces essais ont été réalisés avec 6 faciès de gypse de texture différente du même type que ceux utilisés pour les expériences précédentes provenant de la carrière de Vaujours et du sondage carotté du Grand Paris (section 1.3). Le gypse albastroïde pur n'a pas été considéré dans les analyses car il ne produit pas de particules. Deux vitesses d'écoulement limitées ont été considérées ($\approx 10^{-3}$ et 10^{-2} m.s^{-1}) pour éviter un entrainement trop important des grains les plus fins. La figure 5.9 présente la géométrie de quelques blocs des différents faciès gypses testés après une durée de circulation dissolution au bout d'une semaine (figure 5.9a et 5.9b). Pour le gypse matriciel pour lequel il a été mis en évidence une nette réduction de la cinétique de dissolution par effet de recouvrement des grains de gypse par la matrice (voir section 4.8), la durée de circulation a été portée à 21 jours. Une autre série réalisée à plus grande vitesse (au-delà de 10^{-2} m.s^{-1}) n'a pas été finalisée en raison d'un entraînement trop important des particules, y compris des plus grosses et de l'impossibilité de maintenir un état de saturation dans le récipient de collecte.

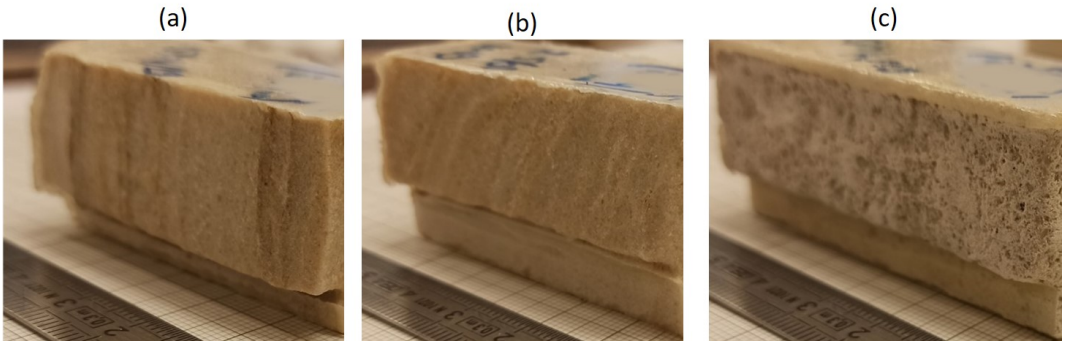


Figure 5.9 – Observations des blocs du gypse après dissolution : a) saccharoïde II, b) saccharoïde III, c) matriciel II

5.2.1 Observations binoculaires de la surface dissoute

Les observations à l'échelle macroscopique en fin d'expériences ont porté sur les différences de l'état de surface des différents faciès suite à la dissolution.

Pour le gypse saccharoïde, la surface dissoute est composée de petits grains brillants avec la mise en évidence des plans de clivage créée par la dissolution pour chaque grain (figure 5.10a). Les insolubles sont peu nombreux et ils se présentent visuellement sous forme de petits flocons jaunâtres. Ils sont localisés généralement au niveau de joints de grains et ils peuvent présenter des alignements discontinus (figure 5.10b). Ils ne forment pas de reliefs particuliers par rapport à la surface en récession. Donc ils ne peuvent pas modifier significativement la dissolution globale et leur libération ne s'effectue que lorsque la totalité du gypse à leur voisinage est dissoute.

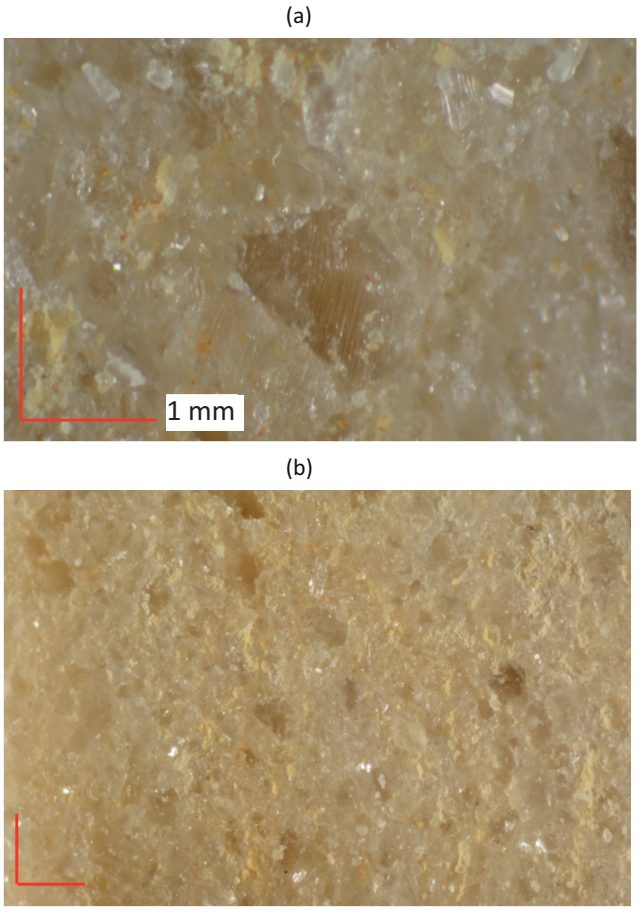


Figure 5.10 – Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse saccharoïde I : a) des surfaces brillantes avec une mise en relief des plans de clivage, b) dissolution régressive produit peu d'insoluble (tâches jaunes sur la surface)

Pour les gypses saccharoïdes II et III, la production d'insolubles a pu être quan-

tifiée, de l'ordre de $0,2$ g (v= $0,1$ cm.s^{-1}, t= 7 jours). Elle est en relation avec une teneur en insolubles plus importante. Ces insolubles plus nombreux en proportion se présentent soit sous la forme de lits continus parallèles (figures 5.11a et 5.12a) ou d'amas compacts très localisés d'une taille d'environ 1 mm (figures 5.11b et 5.12b). L'aspect floconneux et jaunâtres des lits continus est à associer d'après les analyses minéralogiques à de la micrite ferro-dolomitique et/ou des argiles magnésiennes, tandis que l'amas plus blanchâtre serait plus riche en calcite. Celui-ci formerait une matrice englobant des petits grains, à priori de gypse.

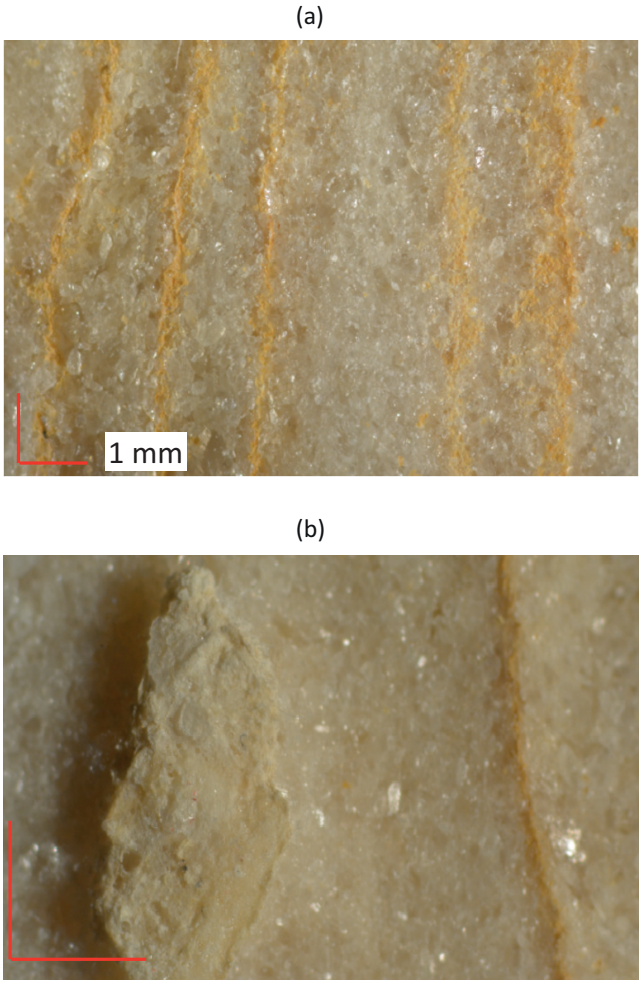


Figure 5.11 – Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse saccharoïde II : a) des marques de stries jaunes, b) un petit amas d'insoluble non affecté par la dissolution

Sous l'effet de la dissolution, ces lits continus forment de très légers reliefs avec une récession à peine marquée entre deux lits. Dans le cas de l'amas, son relief est nettement plus prononcé et sa surface sommitale est quasi-plane et proche du niveau de la surface initiale. Autour de cet amas, la récession est plus prononcée en

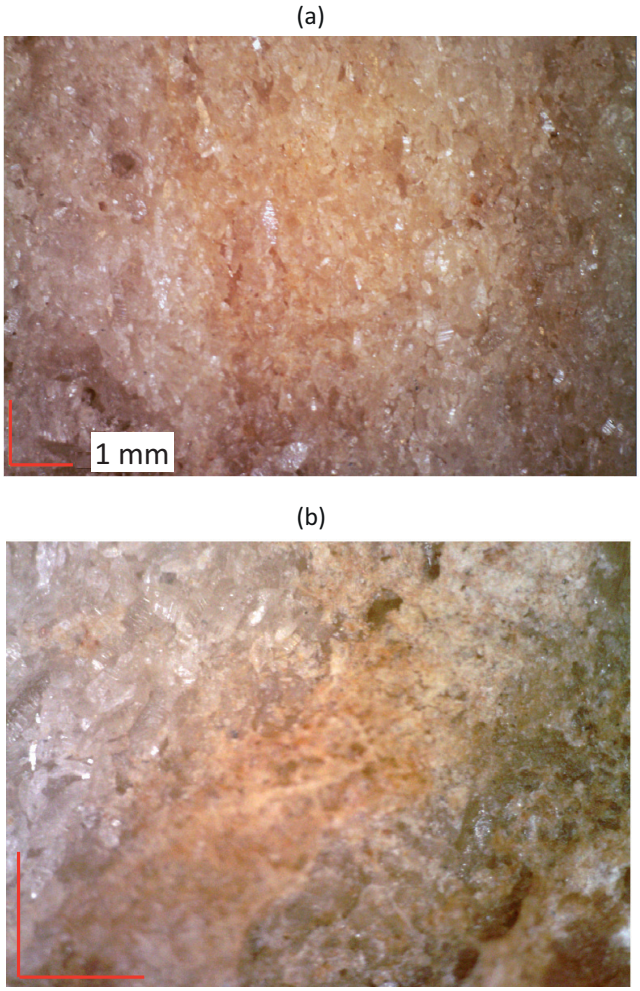


Figure 5.12 – Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse saccharoïde III : a) des surfaces brillantes avec une mise en relief des plans de clivage, b) couche d'insolubles non affectée par la dissolution

relation avec les zones d'accélération de l'écoulement dues au relief de cet amas d'insolubles. Les lits continus d'insolubles présentent une cohésion globale légèrement plus importante que lorsqu'ils se présentaient sous forme discontinue (saccharoïde I). Cependant la différence de reliefs reste limitée pour modifier significativement la dissolution et la production d'insolubles. En ce qui concerne les amas, ceux-ci sont très peu nombreux et leur présence a donc une influence limitée sur la dissolution. Par contre sur la durée de l'expérience ils ne contribuent pas à la production d'insolubles car la récession n'a pas été suffisante pour les libérer. Lorsque la récession sera suffisante pour les libérer, ils représenteront alors une contribution instantanée importante par rapport au flux de particules libérées par les lits continus. Globalement, ce flux de masse insolubles ne sera pas différent de celui qui serait défini à partir de la teneur en insolubles.

Le gypse albastroïde impur se caractérise par une teneur en insolubles plus élevée (15%) que celles des gypses saccharoïdes (1 à 11%). Ces insolubles créent alors des reliefs macroscopiques au cours de la dissolution qui résistent aussi à l'érosion induite par les vitesses d'écoulement imposées (figure 5.13a). On observe que ces reliefs présentent une texture alvéolaire témoignant de la présence de grains de gypse qui ont été dissouts. Il subsiste des grains de petite taille partiellement en relief dans le réseau d'insolubles. Certains apparaissent être des grains de gypse qui seront libérés lorsque le relief sera soit démantelé sous l'effet de la dissolution du gypse qu'il contient et/ou la dispersion des argiles présentes, soit globalement libérés du fait de la progression de la récession.

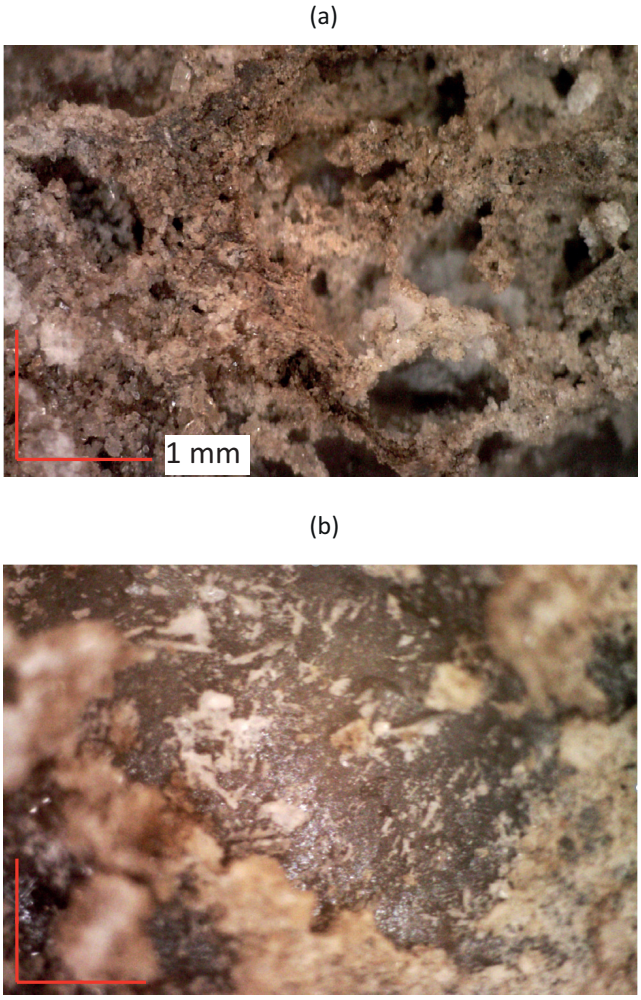


Figure 5.13 – Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse albastroïde impur : a) mise en relief des parties riches en insolubles b) léger relief en raison de l'accrochage des insolubles sur la face de la plage de gypse en cours de dissolution

Pour ce gypse albastroïde impur constitué de grandes plages de macro-cristaux de gypse, les insolubles sont localisés en bordures de ces plages et ils présentent

une épaisseur relativement faible. Aussi il est possible d'observer des lacunes correspondantes à des portions d'insolubles libérés. Il ne subsiste alors que les traces de l'accrochage des insolubles en léger relief sur la face de la plage de gypse en cours de dissolution (figure 5.13b).

La localisation des insolubles n'affecte pas la dissolution des cristaux de gypse et leur libération ne contribue pas significativement au flux de masse passant dans le fluide en mouvement par rapport à la simple prise en compte de la dissolution du gypse. De plus, l'observation des grains de gypse inclus dans les insolubles libérés n'apporte pas une quantité significative de gypse sous forme solide. Ces observations permettent d'assurer que le flux de particules libérés pendant la durée de l'expérience sera moindre que celui correspondant à la teneur en insolubles.

Pour les gypses à texture matricielle pour lesquels une matrice micritique ou argileuse enrobe les grains de gypse, la production des insolubles est peu importante (environ $0,2$ à $0,4$ g). A l'issue de la durée d'immersion dans le canal d'écoulement, ce faciès se caractérise, lorsque la matrice est micritique, par une conservation de la forme externe du bloc. La surface initiale subsiste sous la forme d'une texture très poreuse constituée de carbonates, a priori de la calcite, dans laquelle s'observe le fantôme de grains de gypse qui ont été dissouts à partir de leur section d'intersection avec le plan de taille de la surface exposée à l'écoulement (figure 5.14a). Il est possible d'observer au fond de ces cavités un résidu non dissout du grain pendant la durée de l'expérience. De même la texture très aérée de la matrice témoigne de la dissolution de petits grains de gypse inclus dans celle-ci. La forme des fantômes observés, que ce soit pour les grains de gypse principaux ou ceux inclus dans la matrice, ne permet pas une libération du grain qu'il contenait sous forme solide, et on peut exclure, en raison des résidus de grains observés, une libération après une réduction de leur taille par rapport à l'ensemble de leur périphérie. En conséquence, on peut en déduire que les grains de gypse disparus l'ont été très préférentiellement par dissolution.

Dans certaines zones, où la matrice est plus argileuse ou argileuse, on observe un retrait de celle-ci par rapport à la géométrie initiale. Elle subsiste en recouvrement de grains non intersectés par la taille du bloc et ces derniers apparaissent en relief du fait de l'érosion ou la dispersion de la matrice entre ces grains (figure 5.14b). Que ce soit dans le cas d'une matrice carbonatée subsistante ou d'une matrice argilo-carbonatée formant recouvrement, sa présence ralentit très fortement la dissolution des grains de gypse. Même en portant la durée d'expérience à 21 jours pour le gypse matriciel I, il n'a pu être observé une déstructuration de la matrice carbonatée. Pour le gypse matriciel II avec une matrice plus argileuse, celle-ci a été partiellement érodé ou dispersée, mais sans conduire à une production de matière solide significative.

C'est seulement en cas d'une matrice à dominance argileuse qu'il est possible d'envisager une libération de grains de gypse enrobés suite à la récession de la ma-

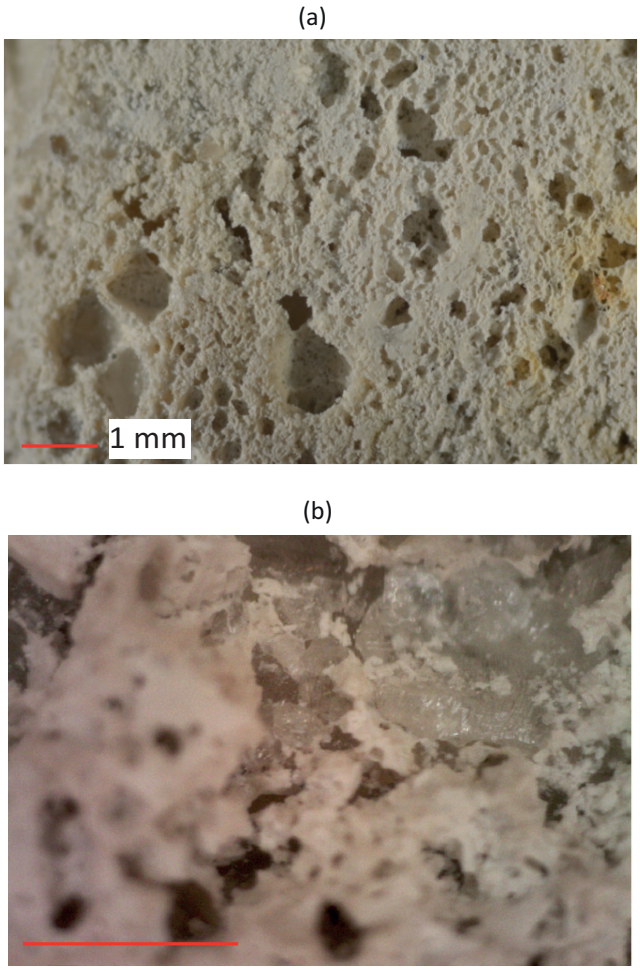


Figure 5.14 – Observations binoculaires de la surface dissoute du gypse matriciel : a) mise en relief de la matrice carbonatée (matriciel I), b) grains de gypse recouverts par une couche d'insolubles et mis en évidence par une récession de la matrice à dominance argileuse lors de la dissolution (matriciel II)

trice autour d'eux. Ce processus peut conduire à un flux de gypse passant dans la solution en phase solide. Dans le cas d'une matrice à dominante carbonatée, les particules libérées seront issues de la matrice et donc ne comprendront que marginalement des petits grains de gypse non dissouts inclus dans celle-ci. En conséquence pour un faciès à matrice carbonatée, le flux particulaire serait directement relié à la teneur en insolubles, mais avec une production très discontinue. Dans les deux configurations, il est possible d'évaluer une quantité de gypse apporté au fluide en phase solide, même si celle-ci sera très réduite dans le cas d'une matrice carbonatée. Il sera délicat de la traduire en flux car la durée nécessaire pour déstructurer la matrice n'a pas été déterminée par les expériences de durée limitée et elle est difficilement déterminable. Dans le cas de la matrice carbonatée, il est même possible d'envisager

le développement d'un volume important de la roche où ne subsiste que la matrice, ce qui nécessitera une longue durée en raison de la réduction de la vitesse de dissolution par effet de recouvrement. Du fait de sa texture très aérée et de la perte importante de masse solide par dissolution, de l'ordre de 70% pour les échantillons étudiés, cette matrice résiduelle peut présenter une instabilité de type mécanique avec une rupture et un effondrement qui peut conduire à la création instantané d'un vide franc.

Une synthèse des observations de la surface des différents blocs de gypses et du flux particulaire après dissolution est présentée dans le tableau 5.1.

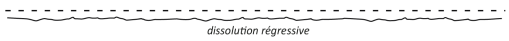
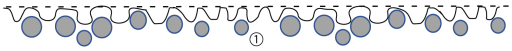
Bloc de gypse	observations	flux particulaire
saccharoïde I		+
saccharoïde II		++
saccharoïde III		++
albastroïde impur		+++
matriciel I (carbonatée)		+
matriciel II (argilo-carbonatée)		+++

Tableau 5.1 – Synthèse des observations de la surface du bloc et du flux particulaire après dissolution

La masse globale des grains collectés est peu importante par rapport à celle de la perte de masse globale. Pour l'ensemble des faciès, elle représente moins de 10% de celle-ci et elle est inférieure à celle de la teneur en insolubles des échantillons, t_i. Ceci traduit pour les gypses saccharoïdes une collecte incomplète des particules, en particulier des plus fines et pour le gypse albastroïde impur et les gypses matriciels une non libération des insolubles qui en raison de leur résistance à l'érosion ou de leur cohésion restent attachés au bloc.

A partir de la perte de masse globale et de la masse globale des particules collectés, il est possible de définir un coefficient de dissolution ($mg.m^{-2}.s^{-1}$) en rapportant ces masses à la surface des deux faces latérales par unité de temps (tableau 5.2a). Il a donc été calculé 3 coefficients de dissolution, un coefficient global en considérant la perte de masse, un quantifiant la dissolution en phase soluble à partir de la différence entre la perte de masse et la masse globale des particules et enfin un quantifiant le flux de particules. On notera que le coefficient global est égal à la somme des deux autres.

Pour la vitesse d'écoulement de 1 $cm.s^{-1}$, le rapport entre le coefficient de dis-

solution en phase soluble et celui déterminé par les disques tournants est proche de l'unité. Ceci traduit la dominance de la solubilisation dans la perte de masse globale. Le coefficient de dissolution déterminé par la méthode des disques tournants non conventionnelle, bien que censé représenter la valeur à vitesse nulle, est plus important que celui déterminé à une vitesse de 1 mm.s^{-1} par l'essai de lessivage. En effet, cette valeur quantifie la dissolution pour une surface de disque dont la rugosité acquise par la dissolution est fonction du faciès, mais pour laquelle l'érosion est forte en raison des vitesses de rotation utilisées. Ceci explique une meilleure représentativité pour la vitesse de 1 cm.s^{-1} par rapport aux valeurs à 1 mm.s^{-1}.

Pour la vitesse de 1 mm.s^{-1}, les valeurs des coefficients de dissolution sont inférieures d'environ 40% pour les gypses saccharoïdes pour lesquels on observe une récession continue. Cette diminution ne peut être formellement attribuée à une réduction de l'érosion des insolubles mis en relief ou celle de l'amplification locale de la dissolution par les reliefs créés par ceux-ci pour la vitesse de 1 cm.s^{-1}. Pour le gypse albastroïde impur et les gypses matriciels, les valeurs des coefficients de dissolution globaux ou en phase solide sont comparables pour les deux vitesses, ce qui traduit l'influence du relief uniforme créé par les insolubles et de sa résistance à l'érosion. L'équivalence avec la valeur déterminée par les disques tournants avec une surface rugueuse indique que la dissolution est fortement contrôlé par ces insolubles, soit sous forme de reliefs persistants soit sous forme de recouvrements.

Le rapport de la masse des grains collectés par rapport à la masse de perte totale pour tous les faciès de gypse étudié est inférieur à leurs teneurs en insolubles t_i (tableau 5.2b). Pour les gypses saccharoïdes et le gypse impur, ceci met en évidence la récession observée sur la surface lors de la dissolution avec une libération simple des grains insolubles. Pour les gypses à texture matricielle, ce rapport de masse traduit le détachement des matrices d'insolubles du bloc composées principalement d'insolubles avec quelques fins grains de gypse et il ne met pas en évidence la présence du gypse sous forme solide.

Les flux de masse solide observés et quantifiés sont souvent assimilables à la libération des insolubles présents dans la roche suite à une récession continue de la surface exposée à la dissolution, en particulier pour les gypses saccharoïdes, et il n'a pas été mis en évidence une quantité notable de particules de gypse parmi celles collectées. Aussi, la contribution de la libération des insolubles peut être quantifiée en incorporant la teneur en insolubles, t_i, dans le calcul du taux de récession. On rappelle que ce dernier est obtenu en convertissant le flux de masse par solubilisation en volume de roche global. Cette conversion s'effectue en divisant le coefficient de dissolution global, k, exprimé en mmol.m^{-2}.s^{-1} ou mg.m^{-2}.s^{-1} par la masse volumique apparente sèche de la roche. Ce qui signifie que l'on inclut une correction qui tient compte de la porosité (τ_{r_0}). On se propose donc d'y inclure aussi la teneur

(a)

Référence du gypse	t_i (%)	Vitesse (cm/s)	Durée (jours)	Surface (cm^2)	Perte de masse (g)	**A** k mg/m^2s	**C** $k_{soluble}$ mg/m^2s	**B** τ_0 mg/m^2s	**A/B**	**C/B**
saccharoïde I	1,4	0,1	5	24	3,60	3,47	-	-	-	-
saccharoïde II	11	0,1	7	24	7,18	4,95	4,82	8,6	0,6	0,58
		1	7	24	11,35	7,82	7,31	8,6	0,94	0,88
saccharoïde III	5,4	0,1	7	20	4,29	3,55	3,42	5,6	0,66	0,63
		1	7	36	15,44	7,01	6,71	5,6	1,30	1,24
albastroïde impur	15	0,1	5	24	3,99	3,85	3,60	9,2	0,43	0,40
		1	7	24	6,38	4,4	3,87	9,2	0,49	0,43
matriciel I	17	0,1	21	22	5,11	1,28	1,23	3,1	0,44	0,42
		1	13	18	4,21	2,08	2,01	3,1	0,72	0,69
matriciel II	25	0,1	6	18	3,19	3,43	3,20	5,1	0,70	0,65
		1	7	24	6,28	4,32	4,09	5,1	0,88	0,83

A = coefficient de dissolution à partir de la perte de masse

B = coefficient de dissolution disque tournant

C = coefficient de dissolution soluble à partir de la perte de masse – masse globale grains

E = perte de masse globale pondérée par le rapport de surface entre la longueur et l'ouverture du récipient

A/B : ou éventuellement **C/A**

(b)

Référence du gypse	t_i (%)	vitesse (cm/s)	Durée (jours)	Masse mesurée (g)	**E** masse globale (g)	**D** k_{solide} mg/m^2s	**D/C** (%)	Rapport de masse (%)
saccharoïde I	1,4	0,1	5	-	-	-	-	-
saccharoïde II	11	0,1	7	0,13	0,19	0,13	2,7	2,6
		1	7	0,5	0,74	0,51	7	6,5
saccharoïde III	5,4	0,1	7	0,12	0,17	0,14	4,1	4
		1	7	0,38	0,68	0,31	4,6	4,4
albastroïde impur	15	0,1	5	0,18	0,27	0,26	7,2	6,8
		1	7	0,51	0,77	0,53	13,7	12,1
matriciel I	17	0,1	21	0,13	0,19	0,05	4,1	3,7
		1	13	0,14	0,16	0,08	4	3,8
matriciel II	25	0,1	6	0,15	0,21	0,23	7,2	6,6
		1	7	0,23	0,35	0,24	5,9	5,6

D = coefficient de dissolution sous forme solide calculé à partir masse des grains globale

E = perte de masse globale pondérée par le rapport de surface entre la longueur du bloc et l'ouverture du récipient

D/C : rapport entre le coefficient de dissolution sous forme solide et le coefficient de dissolution soluble

Tableau 5.2 – Bilan de masse a) du bloc de gypse et b) des grains collectés après dissolution à différentes vitesses

massique en insolubles, t_i (%) pour l'évaluer :

$$\tau_r = \frac{\tau_{r_0}}{100 - t_i} \times 100 = \frac{k}{(100 - t_i) \times \rho_{app}} \times 100 \tag{5.1}$$

Ce taux de récession représente donc une valeur sécuritaire pour l'estimation de l'évolution d'une cavité dans des gypses saccharoïdes sous l'effet de la dissolution naturelle avec des vitesses d'écoulement inférieures à 1 $cm.s^{-1}$ pour laquelle elle a été

validée expérimentalement. Cette valeur de vitesse permet aussi de l'utiliser hors du champ immédiat d'une perturbation hydrogéologique créée de manière anthropique.

Pour les autres types de gypses contenant plus d'insolubles, la valeur définie par la méthode des disques tournants avec surface rugueuse est représentative des valeurs expérimentales de lessivage. Cependant en raison de la durée limitée des expériences, la récession créée par la dissolution n'a pas permis une libération complète des insolubles. L'utilisation de cette valeur du taux de récession pondéré par la teneur en insolubles peut être alors représentative d'une évolution à long terme avec un développement important du volume global dissout. Elle ne prend pas en compte l'influence de leur résistance à l'érosion. Il est proposé alors d'utiliser comme valeur sécuritaire la moyenne entre le taux défini par les disques tournants et celui pondéré par la teneur en insolubles.

Cependant dans le cas de gypses matriciels à matrice carbonatée, la mobilisation de la matrice d'insolubles peut intervenir de façon retardée et instantanée sous forme d'une instabilité mécanique. Aussi, il n'est pas possible de définir un flux de dissolution en phase solide continu lié à la production de particules en l'absence de caractérisation des propriétés de cette matrice résiduelle. La connaissance de ces grandeurs pourrait permettre une estimation d'un volume critique et donc d'une durée moyenne de libération des particules avec création d'un vide franc. En l'absence de ces grandeurs, il est proposé d'utiliser la valeur hors pondération par les insolubles comme valeur sécuritaire.

Échantillon de gypse	t_i (%)	Porosité (%)	Vitesse (cm/s)	τ_r (nm/s)	τ_{r_0} (nm/s)	Valeur sécuritaire	
						valeur	(nm/s)
saccharoïde I	1,4	6	0,1	1,40	1,40	τ_r	1,40
saccharoïde II	11	8	0,1	2,72	2,42	τ_r	2,72
			1	4,30	3,83	τ_r	4,30
saccharoïde III	5,4	8	0,1	1,76	1,66	τ_r	1,76
			1	6,16	5,83	τ_r	6,16
albastroïde impur	15	1	0,1	1,97	1,68	$(\tau_r+\tau_{r_0})/2$	1,82
			1	2,25	1,92	$(\tau_r+\tau_{r_0})/2$	2,08
matriciel I	17	10	0,1	0,74	0,61	τ_{r_0}	0,61
			1	1,20	0,99	τ_{r_0}	0,99
matriciel II	25	16	0,1	2,35	1,76	$(\tau_r+\tau_{r_0})/2$	2,05
			1	2,96	2,22	$(\tau_r+\tau_{r_0})/2$	2,59

Tableau 5.3 – Valeurs des taux de récession avec et sans prise en compte de la teneur en insolubles (τ_r et τ_{r_0} respectivement) et estimation de la valeur sécuritaire

5.2.2 Observations binoculaires et minéralogie des particules collectées

Des observations des grains détachés et collectés pour les différents blocs de gypse ont été effectuées avec un microscope numérique Dino-Lite afin de distinguer les espèces minérales associées et d'identifier si du gypse y était présent. Des photographies des grains piégés des gypses saccharoïdes et du gypse albastroïde impur sont présentées sur la figure 5.15. A partir des observations, il n'a pas été détecté une présence de gypse notable et significative. Les particules sont principalement composées de grains insolubles avec la présence de petits flocons qui correspondent à des fragments d'assemblage de cristaux de carbonates (calcite, calcite magnésienne et/ou ferro-dolomitique suivant la caractérisation minéralogique DRX).

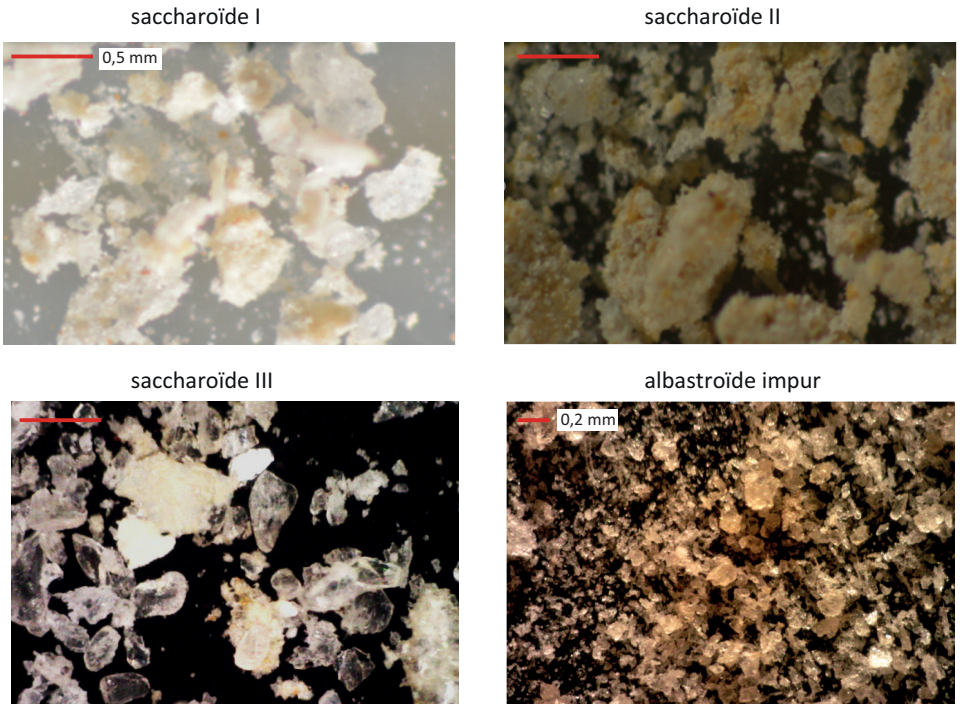


Figure 5.15 – Observations binoculaires des grains piégés des blocs du gypse saccharoïde et albastroïde impur

Pour les gypses à texture matricielle, les observations permettent d'identifier des fragments de la matrice à l'aspect blanchâtre qui ont été associés à une matrice de type micritique et la présence de petits grains dont certains de gypse tel que le grain plat présentant des clivages (figure 5.16), mais en faible proportion. Pour ce faciès, il faut rappeler qu'en raison de la cinétique extrêmement lente liée au recouvrement et au faible pouvoir érosif de l'écoulement, la durée des expériences a pu être insuffisante pour une collecte représentative d'un comportement in situ.

Une analyse minéralogique semi-quantitative par DRX des particules collectées

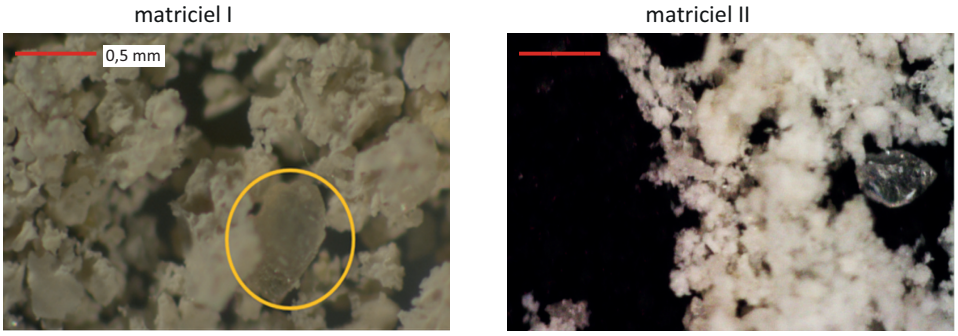


Figure 5.16 – Observations binoculaires des grains piégés des blocs du gypse matriciel

a été réalisée (tableau 5.4). En raison des faibles masses collectées, les incertitudes associées à ces analyses sont très importantes. De plus, la durée d'immersion dans la solution quasi-saturée du récipient de collecte puis le lavage après filtration pour l'éliminer ont pu modifier la proportion des minéraux présents du fait d'une dissolution de la calcite ou une précipitation de gypse en cas de lavage imparfait pendant le séchage.

Ces analyses mettent en évidence la présence de gypse libéré donc sous forme solide : environ 10% de la part transportée pour le saccharoïde II et l'albastroïde impur, 20% pour le saccharoïde III et 30% pour le gypse matriciel. La minéralogie des autres grains libérés est composée principalement de calcite, quartz, carbonates calciques et magnésiens (Fe) ou ferro-dolomitique et argiles plutôt du type magnésiennes avec des proportions variant suivant le faciès.

Référence du gypse	Analyse minéralogique des particules piégées (%)					
	Gypse	Calcite	Quartz	Dolomite	Carbonates calciques et magnésiens (Fe)	Argiles magnésiennes et autres
saccharoïde I	o	80	++	o	++	++
saccharoïde II	10	40	++	+	30	10
saccharoïde III	10	+	++	++	60	15
albastroïde impur	10	+	30	+	30	25
matriciel I	30	10	+	+	++	50
matriciel II	30	20	15	+	30	o

Tableau 5.4 – Analyse minéralogique semi-quantitative des grains collectés par DRX. Les quantités faibles inférieures à 10% sont présentées par o (quelques traces), + $(0-5\%)$ et ++ $(5-10\%)$

5.3 Synthèse

En conclusion, les masses de particules collectées se sont avérés faibles à très faibles par rapport aux pertes de masse totale et ce pour l'ensemble des faciès étudiés. Rapportées à la durée d'immersion dans le canal d'écoulement, celles-ci conduisent à des valeurs très faibles d'un flux particulaire, même en considérant que la libération de particules n'est effective qu'à partir d'une durée nécessaire pour mettre en relief les insolubles et permettre leur libération soit par érosion soit par déstructuration. La proportion de gypse dans les masses collectées est peu importante de 0 à 20% pour les gypses saccharoïdes et albastroïdes impurs, mais rapportée à la quantité de gypse solubilisé, ces quantités restent marginales. Dans le cas des gypses matriciels, il a été quantifié une proportion proche de 30%, mais aussi une production de particules très faible en raison de la conservation de la matrice même après dissolution des grains de gypse principaux. Les grains de gypse observés semblent issus de la libération de petits grains de gypse inclus dans la matrice.

Pour les faciès saccharoïdes, il n'a donc pas été mis en évidence une libération de grains de gypse par dissolution de leur l'assemblage au niveau des joints de grains. La dissolution induit une récession continue de la surface exposée à la dissolution avec une très légère mise en relief des insolubles qui peut être plus importante si ils se présentent sous forme continue ou d'amas localisés et cohérents. Dans ces conditions ils perturbent l'écoulement et ils peuvent amplifier localement la dissolution. Cependant en raison de la faible teneur en insolubles, cette influence n'est pas importante par rapport à la simple prise en compte du flux lié à la solubilisation du gypse. Il est en de même avec le gypse albastroïde impur qui présente une teneur en insolubles peu importante. On rappellera que pour le gypse albastroïde pur, la teneur en insolubles étant très réduit, il en sera donc aussi de même.

Seul le gypse à texture matricielle qui présente des teneurs en insolubles plus importantes a fourni une proportion de gypse significative, de l'ordre de 20 à 30% lors de l'analyse minéralogique des particules collectées. Ce gypse a été associé à une libération de petits grains de gypses inclus dans la matrice suite à la dissolution. Cependant en raison de la présence de cette matrice qui ralentit fortement la dissolution par effet de dissolution, les durées des expériences n'ont pas permis d'observer une déstructuration par dissolution ou une érosion de cette matrice, sauf si elle est à dominance argileuse. Dans le cas d'une matrice à dominante carbonatée, on peut concevoir une déstructuration mécanique brusque d'un volume important où ne subsiste que la matrice. Un tel scénario ne peut pas être quantifié par un flux particulaire continu additionnel à la dissolution.

Malgré un effort expérimental important, il n'a pu être mis en évidence et quantifié un flux de masse sous forme de particules qui s'ajouterait et augmenterait la cinétique de création d'une cavité par une simple solubilisation du gypse contenu dans

la formation gypsifère, en particulier pour les gypses saccharoïdes. Les expériences ont permis une évaluation directe du coefficient de dissolution global ($mg.m^{-2}.s^{-1}$). Ceux déterminés pour une vitesse d'écoulement de 1 $cm.s^{-1}$ sont comparables à ceux déterminés par les disques tournants. Il est donc proposé d'incorporer la contribution des particules libérées par le calcul d'un taux de récession à partir du taux de dissolution défini par les expériences de disques tournants et de la teneur en insolubles (équation 5.1).

Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par les disques tournants (tableau 5.3) car globalement les teneurs en insolubles sont faibles. Bien que calculées à partir d'un coefficient de dissolution à vitesse nulle, ces valeurs rejoignent celles déterminées avec une vitesse d'écoulement de 1 $cm.s^{-1}$. Pour les gypses saccharoïdes, les valeurs expérimentales mesurées avec une vitesse de 1 $mm.s^{-1}$ sont plus faibles d'environ 40%. Ceux-ci traduisent une légère accentuation locale de la dissolution en relation avec les reliefs développés par les insolubles avec l'augmentation de la vitesse. Pour le gypse albastroïde impur et les gypse matriciels, les écarts de valeurs pour les vitesses de 1 $mm.s^{-1}$ et 1 $cm.s^{-1}$ sont faibles, ceci est à mettre en relation avec la résistance à l'érosion des insolubles mis en relief et à leur déstructuration par dissolution. Pour le gypse matriciel à matrice carbonatée, cette différence est d'ailleurs quasi-nulle, malgré une durée d'expérience de près de 3 semaines.

En conclusion, les valeurs du taux de récession incorporant la teneur en insolubles et calculées à partir du taux de dissolution incorporent la contribution de la libération de particules par la dissolution et elles sont utilisables comme des valeurs sécuritaires dans la gamme des vitesses in-situ pour la simulation de la dissolution naturelle et hors du champ immédiat de perturbations liées à des ouvrages souterrains.

Troisième partie

Modélisation hydrogéochimique de la dissolution de gypses in situ

Chapitre 6

Étude de l'influence de la minéralogie de gypses sur leur cinétique de dissolution in situ par modélisation

Après avoir mis en évidence dans la partie 2 les deux processus potentiellement responsables de la formation des cavités de dissolution, la partie 3 de ce mémoire a pour but de modéliser les réactions d'échange d'ions du solide vers le fluide afin d'évaluer l'influence des minéraux les plus courants présents dans les gypses naturels sur leur dissolution et la composition des eaux à leur contact. Ces minéraux moins solubles que le gypse étaient considérés comme insolubles dans les expériences précédentes. Ils seront appelés de la même manière dans ces travaux de modélisation.

La prise en compte de lois cinétiques des différentes espèces minérales permettra de comparer les résultats de simulations géochimiques à des temps courts (t= 3 jours) avec les analyses des solutions en fin d'expériences des disques tournants réalisées avec de l'eau pure et de l'eau courante du réseau de distribution de Fontainebleau. Enfin, ces mêmes simulations mais pour des temps longs, plus représentatifs de conditions réelles in situ, seront confrontées à des analyses in situ de sites existants afin de comparer les concentrations en sulfates et les indices de saturation des minéraux potentiellement présent dans ces eaux et discuter la sensibilité à la dissolution de ces aquifères de prélèvement.

Les analyses minéralogiques des grains collectés lors des expériences de lessivages ont établi la présence de carbonates magnésiens pour tous les faciès de gypse étudiés. Bien que faible, la quantité mesurée écarte une contribution provenant du contenu d'inclusions fluides libérées par la dissolution du gypse qui n'ont été que rarement observées en microscope optique. De plus, les analyses des compositions chimiques

des solutions en fin d'expériences de disques tournants avec de l'eau pure, effectuées par le laboratoire Chrono-environnement de l'université Bourgogne-Franche-Comté à Besançon, indiquent la présence d'une faible quantité du magnésium ($\approx 0,5$ mg.L^{-1}) et celle de bicarbonates en quantité variable (de 15 à 30 mg.L^{-1}) selon le faciès de gypse considéré. Ces quantités traduiraient des réactions de solubilisation impliquant d'autres minéraux que le gypse.

Pour apprécier l'influence de tels insolubles contenant du magnésium, il a été considéré pour les modélisations géochimiques des deux minéraux : la dolomite $CaMg(CO_3)_2$ et la magnésite $MgCO_3$. Ces minéraux ont été préférés à des calcaires magnésiens sous la forme Ca_{1-x},$Mg_{1+x}(CO_3)_2$, car les constantes thermodynamiques des deux minéraux considérés sont disponibles dans la base thermodynamique et mieux définies que celles associées à un calcaire magnésien qui résulteraient d'une moyenne pondérée d'un mélange calcite dolomite. Que ce soit un calcaire magnésien, de la dolomite ou un mélange des deux, la solubilisation de ces insolubles enrichit la solution en magnésium, mais aussi en calcium qui est commun avec la solubilisation du gypse. Outre sa présence établie, mais rare dans la zone d'étude, la prise en compte de la magnésite définit une configuration sans ions communs avec le gypse lors de sa solubilisation.

Les modélisations géochimiques seront réalisées avec le logiciel CHESS et la base thermodynamique utilisée inclura les constantes WATEQ4F relatives à la dissolution du gypse, plus représentatives de nos mesures expérimentales (voir chapitre 3). Une étude à l'équilibre thermodynamique sera effectuée pour mettre en évidence l'effet de la présence des minéraux insolubles sur la solubilité du gypse. Elle sera suivie par une étude cinétique qui repose principalement sur la caractérisation de la cinétique de la dolomite en s'appuyant sur des analyses des solutions pendant et à la fin des disques tournants et sur l'identification des rôles de la dolomite et de la calcite en cinétique avec celle du gypse pour des temps longs, représentatifs des conditions in situ.

Les résultats des compositions chimiques seront présentés en mmol.L^{-1}, l'unité couramment utilisée par les géochimistes qui permet d'évaluer immédiatement le rapport entre les différentes entités chimiques présentes dans les solutions aqueuses. Ils seront aussi présentés en mg.L^{-1}, qui est l'unité utilisée dans les analyses des solutions en fin d'expériences des disques tournants et employée dans les rapports d'étude de l'Ineris.

6.1 Étude paramétrique à l'équilibre thermodynamique

Pour réaliser cette étude il a été considéré la configuration qui sera utilisée pour la modélisation cinétique des expériences de disques tournants. Sa définition sera

détaillée lors de la présentation de ces résultats. Seule la nature minéralogique des insolubles a été prise en compte et non leur éventuel rôle de recouvrement et de protection des grains de gypse vis-à-vis de la dissolution.

Le système considéré est composé d'un litre de solution, de 150 g de gypse solide y compris les insolubles. La concentration équivalente des insolubles a été fixée à 10 $g.L^{-1}$, valeur représentant environ 7% de la masse de gypse, soit une valeur proche de la teneur moyenne en insolubles déterminée pour les gypses saccharoïdes étudiés. Le système pourra être considéré comme fermé sans échange avec l'atmosphère avec une pression partielle de CO_2 d'environ $0,01$ atm ou ouvert sur l'atmosphère avec une pression partielle de CO_2 fixée à $PCO_2 = 0,0004$ atm. En présence de carbonates, calcite ou dolomite, l'échange avec le CO_2 atmosphérique a un effet tampon qui maintient la valeur du pH proche de 8.

Il a été choisi d'utiliser la constante d'équilibre de la dolomite désordonnée de la base thermodynamique plutôt que celle de la dolomite stricto-sensu, en considérant que la dolomite présente dans les faciès étudiés s'était formée dans des conditions de cristallisation non idéales et que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont distribués de manière aléatoire.

Une première modélisation avec le logiciel CHESS a été effectuée avec différentes compositions de la phase insoluble : absente, mono minérale, bi-minérale et enfin en présence de toutes les espèces. Afin de comparer les équilibres des espèces minérales considérées, la précipitation de toutes les espèces de la base a été bloquée, ce qui permet une détermination des indices de saturation, IS, de chaque espèce sans interaction entre elles. A l'équilibre thermodynamique, les indices de saturation des différents minéraux ont été comparés (tableau 6.1). Celui du gypse étant bien entendu toujours égal à zéro, il n'a donc pas été reporté dans ce tableau.

Lorsque les insolubles sont constitués uniquement de calcite (col. 2), son indice de saturation est nul, ce qui traduit que la solution est saturée en gypse et en équilibre avec la calcite en raison des échanges avec le CO_2 atmosphérique qui définissent la valeur du pH, $7,83$, du fait de la condition d'équilibre des bicarbonates.

Dans le cas d'insolubles uniquement dolomitiques (col. 3), la dissolution de la dolomite désordonnée libère du calcium, Ca^{2+}, dont la concentration définit une condition de sursaturation de la calcite, $IS_C = 1,12$. L'enrichissement en magnésium de la solution correspond à une sous-saturation par rapport à la magnésite, $IS_M = -0,05$.

Logiquement si les insolubles sont uniquement composés de magnésite (col. 4), les conditions à l'équilibre correspondent à une sursaturation de la calcite, $IS_C = 0,95$, et une sous-saturation en dolomite, avec un $IS_D = -0,1$, cf. la configuration Gypse-Dolomite, ci-dessus.

Pour des insolubles constitués de calcite et de dolomite (col. 5 et 6), la calcite sera

toujours en conditions d'équilibre du fait des échanges avec le CO_2 atmosphérique et le magnésium libéré définit des conditions de sursaturation pour la magnésite. Suivant la proportion relative de dolomite et de calcite, les concentrations en calcium et magnésium vont définir pour la dolomite, soit une sous-saturation (50% dolomite - 50% calcite (col. 5)), soit un équilibre (66% dolomite – 33% calcite (col. 6)).

Pour des insolubles constitués de dolomite et de magnésite (col. 8), la calcite sera en sursaturation car elle n'est pas limitée par la quantité de calcium provenant de la dissolution de gypse et par celle provenant de la dolomite en plus de la formation des carbonates provenant de l'échange avec le CO_2 atmosphérique, et de ceux de la dolomite et de la magnésite. De même, les ions calcium et magnésium provenant de la dissolution de la dolomite, combinés avec les ions carbonates, vont précipiter de la magnésite, le moins soluble des minéraux considérés. Pour le magnésium apporté par la dissolution de la magnésite, sa concentration, fixée par la solubilité de la magnésite (col. 7), est trop faible pour se combiner avec les ions calcium et précipiter de la dolomite.

	150 g/L Gypse	+10 g/L calcite (C)	+10 g/L dolomite (D)	+10 g/L magnésite (M)	+5 g/L +5 g/L C+D	+5 g/L +10 g/L C+D	+5 g/L +5 g/L C+M	+5 g/L +5 g/L D+M
pH	7	7,83	8,26	8,17	7,83	7,9	7,73	8,23
IS calcite	-	0	1,12	0,95	0	0	0	1,063
IS dolomite désord.	-	-	0	-0,1	-0,314	0	-1,063	0
IS magnésite natur.	-	-	-0,055	0	0,74	1,063	0	0

Tableau 6.1 – Indices de saturation des minéraux potentiellement présents sous forme d'insolubles dans les gypses de la zone d'étude (système ouvert ; $PCO_2 = 0,0004$ atm)

Le blocage de la précipitation dans les modélisations a permis de mettre en évidence les interactions entre les minéraux insolubles considérés. Pour évaluer ces interactions entre minéraux potentiellement présents dans le gypse (calcite, dolomite désordonnée, magnésite naturelle), il a été procédé à des modélisations sans blocage qui fournissent la composition des solutions à l'équilibre thermodynamique, ainsi que les masses dissoutes de chaque minéral. Pour ces modélisations, la contribution d'une espèce insoluble a été limitée à 1 $g.L^{-1}$. Une synthèse des principaux résultats obtenus en système ouvert est présentée dans le tableau 6.2 en $mmol.L^{-1}$ et $mg.L^{-1}$.

A l'équilibre thermodynamique avec le gypse en excès, les interactions entre les trois minéraux insolubles (calcite, dolomite désordonnée, magnésite naturelle) sont les suivantes :

- Calcite + dolomite désordonnée (col. 4) : la concentration en magnésium dans la solution sera plus importante que celle due à une simple dissolution de la dolomite (col. 4 vs col. 2). La comparaison des colonnes 1 et 2 indique

que la dolomite serait plus soluble que la calcite en système ouvert et qu'en conséquence pour un mélange (50% - 50%) de calcite et de dolomite (col. 4), la présence de la dolomite réduirait la dissolution de la calcite par effet d'ions communs.

- Calcite + magnésite naturelle (col. 5) : Les bicarbonates, HCO_3^-, libérés par la dissolution de la calcite réduisent la quantité de magnésite dissoute avec un effet de rétroaction se traduisant par une très légère diminution de la dissolution de la calcite.
- Calcite + dolomite + magnésite (col.6) : les concentrations en bicarbonates et magnésium sont quasi égales aux conditions de la dolomite seule (col. 2), c'est-à-dire fixées par l'équilibre de la dolomite. L'excès de magnésium libéré est totalement consommé par la précipitation de la magnésite.

	Calcite 9,99 mmol/L (1 g/L)	Dolomite 5,42 mmol/L (1 g/L)	Magnésite 12 mmol/L (1 g/L)	C+D	C+M	C+D+M
pH	8,22	8,44	8,09	8,48	8,27	8,44
Ca^{2+} (mmol/L)	0,58	0,49	-	0,19	0,46	0,49
Mg^{2+} (mmol/L)	-	0,49	0,41	0,9	0,19	0,49
HCO_3^- (mmol/L)	1,15	1,94	0,84	2,14	1,3	1,94
Ca^{2+} (mg/L)	23	19,7	-	7,7	18,6	19,7
Mg^{2+} (mg/L)	-	11,9	10	21,7	4,5	11,9
HCO_3^- (mg/L)	70	118,2	51,3	130,3	79,2	118,2
IS calcite	0	0	-	0	0	0
IS dolomite	-	0	0	0	-1,063	0
IS magnésite	-	0	-	0	0	0
masse dissoute mmol/L	m_C= 0,599	m_D= 0,54	m_M=0,42	m_D= 0,92 m_C=0	m_C=0,499 m_M =0,24	m_C=0 m_M=0 m_D=0,54
masse dissoute g/L	m_C= 0,06	m_D= 0,1	m_M=0,035	m_D= 0,17 m_C=0	m_C=0,05 m_M=0,02	m_C=0 m_M=0 m_D=0,1

Tableau 6.2 – Influence calcite-dolomite/magnésite à l'équilibre thermodynamique exprimé en mmol.L^{-1} et mg.L^{-1} (système ouvert ; $PCO_2 = 0,0004$ atm)

Ainsi, la dissolution de la dolomite augmente avec la quantité de calcium dans la solution. L'excès de calcium est attribué à la reconstitution de la stœchiométrie de la dolomite (un calcium pour un magnésium libéré) ce qui se traduit par une augmentation des concentrations en magnésium. Cette augmentation est plus significative avec la présence de gypse car il apporte plus de calcium que la calcite dont la dissolution est limitée par la quantité des bicarbonates provenant de la dolomite.

Pour un système ouvert sur l'atmosphère ($PCO_2 = 0,0004$ atm), la calcite est moins soluble, environ $0,06$ g.L^{-1} que pour un système fermé ($PCO_2 = 0,01$ atm ; pression partielle probable dans l'aquifère), environ $0,18$ g.L^{-1}, mais cela ne repré-

sente, en absolu, qu'une faible quantité de masse dissoute comparativement à celle liée à la dissolution du gypse. En présence de gypse, la solution atteint vite la saturation vis-à-vis de la calcite en raison du très important apport d'ion calcium résultant de la dissolution du gypse. En système ouvert, la quantité de calcite mise en solution est réduite d'environ $0,035$ g.L^{-1} soit environ 63% (figure 6.1a). Cet écart est moins important en système fermé, environ 43 %, en raison de la pression partielle de CO_2 et donc d'une influence limitée des ions bicarbonates. La quantité de calcite précipitée est définie par son équilibre et elle ne modifie que très marginalement la masse de gypse dissout dans l'eau pure avec un écart maximal de 2 % en système fermé du fait de la précipitation limitée de la calcite (figure 6.1b). Ainsi, la présence de la calcite, en tant qu'insoluble, ou en condition de sous-saturation dans la solution ne joue pas un rôle significatif sur la dissolution du gypse.

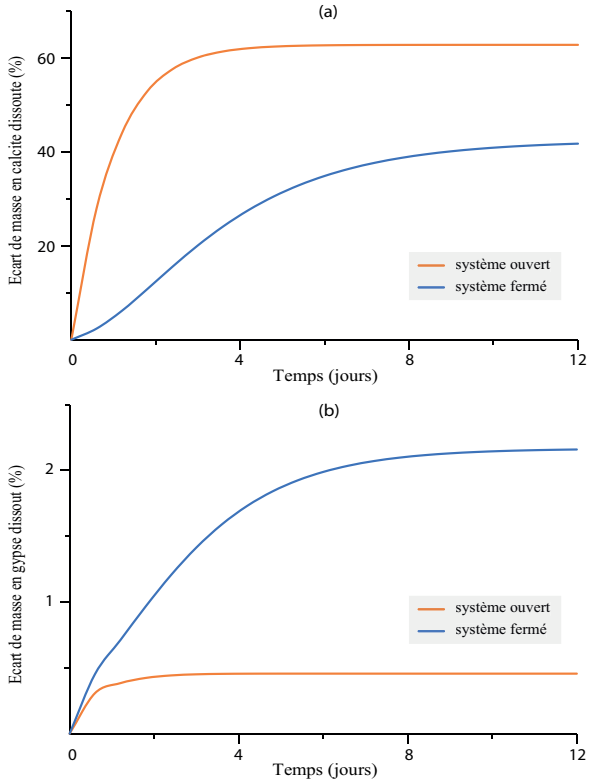


Figure 6.1 – Influence a) du gypse sur la dissolution de la calcite et b) de la calcite sur la masse du gypse dissout en système ouvert et fermé

6.2 Étude cinétique

Les modélisations à l'équilibre thermodynamique ont mis en évidence un rôle prépondérant de la dolomite en tant que fournisseur de magnésium et de calcium qui pouvait augmenter ou réduire la solubilisation des autres espèces insolubles,

comme dans le cas de l'association calcite dolomite. Ce comportement à la limite est différent du comportement réel. Pour approcher celui-ci, il convient d'étudier les mêmes systèmes mais en considérant des lois cinétiques pour la solubilisation et la précipitation des différentes espèces minérales.

La validation de cette étude cinétique s'appuie sur les analyses de solutions pendant et en fin d'expériences de disques tournants avec de l'eau pure et de l'eau courante. Celles-ci montrent, pour certains faciès, une augmentation de la concentration en magnésium. Il a été supposé que son origine avait pour unique source des insolubles de type dolomite, même si en réalité il s'agit plus de calcaires magnésiens ou de ferro-dolomite.

Pour effectuer les modélisations CHESS, il a été défini des lois cinétiques pour les phases minérales prises en compte exprimées en fonction du produit d'activité ionique (équation 2.11). Pour le gypse, les valeurs de la constante cinétique utilisées sont celles déterminées avec nos expériences des disques tournants à la température de 20°C (chapitre 4) pour le gypse saccharoïde II qui est le faciès plus répandu en région parisienne avec un ordre de la cinétique, n, égal à $1,2$ avec l'eau pure et $1,15$ avec l'eau courante. Même si les différences sont minimes, il a été distingué l'eau pure et l'eau courante en tant que solution initiale afin d'utiliser au mieux les résultats des analyses chimiques et de considérer une eau proche d'eaux naturelles. Les valeurs des constantes cinétiques sont les suivantes :

$$k = 7 \times 10^{-5} \text{mol.m}^2\text{.s}^{-1} \quad \text{pour l'eau pure}$$
$$k = 8 \times 10^{-5} \text{mol.m}^2\text{.s}^{-1} \quad \text{pour l'eau courante}$$

Afin de se rapprocher au mieux des conditions de nos expériences des disques tournants, les réactions de dissolution/précipitation seront simulées pour une durée de 3 jours avec une température fixée à 20°C. Le système est considéré ouvert sur l'atmosphère ($PCO_2 = 0,0004$ atm). Le volume de gypse considéré correspond à celui d'un disque de 5 cm de diamètre, similaire aux disques utilisés dans nos expériences, avec une surface de base exposée à la dissolution égale à $19,63$ cm^2. La masse de gypse étant égale à $45,5$ g, la valeur de la surface spécifique correspondante est égale à :

$$S_{sp} = 4,31 \times 10^{-5}\,\text{m}^2\text{.g}^{-1}$$

Pour simplifier la modélisation de nos expériences avec le logiciel CHESS, nous avons considéré que la teneur en insolubles était égale à 7%, que ces insolubles étaient composés seulement de calcite et dolomite désordonnée avec une cinétique de dissolution ou de précipitation selon l'évolution du système et qu'ils avaient la même surface spécifique que celle du gypse.

6.2.1 Solution initiale : eau pure

Les analyses au laboratoire des solutions à 87% et à 100% de la saturation en gypse saccharoïde sont résumées dans le tableau 6.3. Elles seront prises comme référence pour l'étude cinétique.

(a) mmol.L^{-1}

Solution	σ (μS/cm)	pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	K^+ mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Na^+ mmol/L
87% saturation	1948	7,2	0,38	12,93	11,86	0,02	0,019	0,096
saturée en gypse	2169	7,3	0,46	14,97	13,84	0,021	0,023	0,134

(b) mg.L^{-1}

Solution	σ (μS/cm)	pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	K^+ mg/L	Mg^{2+} mg/L	Na^+ mg/L
87% saturation	1948	7,2	23,18	1242,25	475,26	0,80	0,47	2,21
saturée en gypse	2169	7,3	28,14	1437,96	554,82	0,81	0,57	3,07

Tableau 6.3 – Analyses des solutions en contact avec du gypse saccharoïde dans l'eau pure

Des modélisations de configurations simples avec la calcite maintenue en équilibre ont d'abord été effectuées. Elles avaient pour but de déterminer une valeur de la constante cinétique de la dolomite qui conduise à l'obtention d'une quantité de magnésium similaire à celle présente dans la solution saturée, $0,57$ mg.L^{-1}.

Pour la cinétique de la calcite il a été considéré la valeur déterminée par Chou *et al.* (1989) [26] pour sa constante cinétique :

$$k_{calcite} = 8,7 \times 10^{-7} \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \tag{6.1}$$

et un ordre de cinétique égal à l'unité.

6.2.1.1 Cinétique dolomite désordonnée = cinétique gypse

Une première configuration considère que la cinétique de la dolomite est identique à celle du gypse ce qui permet d'évaluer l'influence de la présence de la dolomite avec une cinétique rapide sur la composition de la solution. Pour la température de 20°C et en système ouvert, les résultats obtenus avec et sans prise en compte de la cinétique de la dolomite et de la calcite sont présentés dans le tableau 6.2.

La masse du gypse dissoute est égale à $2,71$ g.L^{-1} et elle est proche de la solubilité du gypse déterminée dans nos expériences à 10^{-2} près (figure 3.5). La stœchiométrie de la dolomite désordonnée étant de 1 calcium pour 1 magnésium, sa dissolution augmente la concentration de ces deux ions dans la solution avec une cinétique rapide qui tend vers un pseudo-équilibre avec le gypse en moins d'un jour. La condition d'équilibre avec la calcite qui présente une cinétique de précipitation lente consomme

du calcium de la solution, mais qui est rapidement compensé par une dissolution de la dolomite, ce qui conduit à un enrichissement continu de la solution en magnésium (cf. figure 6.2). De même, la précipitation de la calcite induit une augmentation de la dissolution du gypse et donc une augmentation des concentrations en sulfate par rapport à la seule prise en compte de la cinétique du gypse.

L'analyse de cette configuration simple illustre donc que la vitesse de dissolution de la dolomite désordonnée réelle est beaucoup moins rapide que celle du gypse. Elle serait d'environ trois ordres de grandeur plus faible que celle du gypse d'après la littérature (voir tableau 2.2).

(a) mmol.L^{-1}

Solution	Configuration	pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Gypse mol/L	Dolom. mol/L	Calcite mol/L
initiale	eau pure	7					0,813	0,027	0,049
finale	dolomite/calcite en équilibre	6,9	0,079	15,78	15,78	0	0,797	0,027	0,049
	dolomite/calcite en cinétique	8,2	1,54	15,92	16,19	0,5	0,797	0,026	0,05

(b) mg.L^{-1}

Solution	Configuration	pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	Gypse g/L	Dolom. g/L	Calcite g/L
initiale	eau pure	7					140	5	5
finale	dolomite/calcite en équilibre	6,9	4,86	1513	631,5	0	137,29	5	5
	dolomite/calcite en cinétique	8,2	93,9	1526,7	647,8	12,1	137,26	4,908	5,02

Tableau 6.4 – Résultats des simulations chimiques avec et sans prise en compte de la cinétique de la dolomite désordonnée ($k_d = k_{gypse}$) et de la calcite

6.2.1.2 Détermination de la cinétique de la dolomite désordonnée

En utilisant les valeurs et l'évolution des concentrations en magnésium et sulfate des solutions expérimentales, une valeur peut être déterminée pour les conditions de la dissolution du gypse saccharoïde dans de l'eau pure. Un tel ajustement, outre l'influence du gypse, inclurait aussi la non-connaissance de la forme et de la taille des grains et cristaux de dolomite qui conditionnent en particulier la valeur de sa surface réactive.

La concentration en magnésium mesurée avec une solution saturée en fin d'expérience pour du gypse saccharoïde et à la température de 20°C (tableau 6.3) a été utilisée pour quantifier la constante cinétique de la dolomite. En considérant une concentration finale égale à environ $0,023$ mmol.L^{-1} ($0,57$ mg.L^{-1}), la valeur de la constante cinétique de la dolomite désordonnée déterminée est égale à :

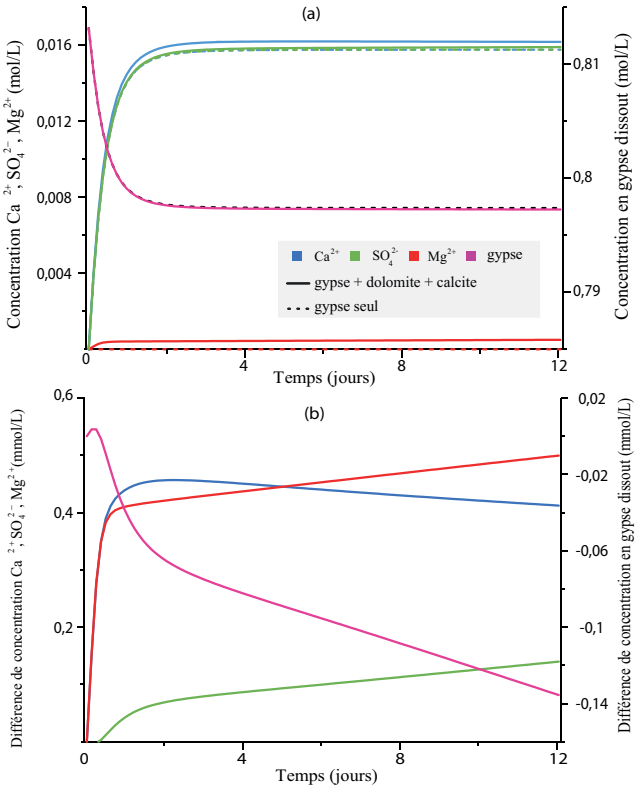


Figure 6.2 – Effet de la dolomite désordonnée avec une cinétique rapide sur la composition de la solution et la dissolution du gypse (durée 12 jours). Les courbes en pointillés présentent l'évolution avec prise en compte uniquement du gypse

$$k_d = 4 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol.m^{-2}.s^{-1}}$$

Les simulations géochimiques effectuées avec cette valeur conduisent, au bout de 3 jours, à des concentrations égales à $0,54$ mg.L^{-1} pour le magnésium et à 1508 mg.L^{-1} pour le sulfate (tableau 6.5). Ces valeurs concordent bien avec celles de l'analyse de la solution saturée en gypse en fin d'expérience, respectivement $0,57$ et 1438 mg.L^{-1}.

Bien que supérieure, cette valeur est assez proche de celle déterminée par Chou *et al* (1989) [26] ($k_d = 9 \times 10^{-8}$ mol.m^{-2}.s^{-1}) et de celle proposée par Palandri (2004) [103] dans une étude plus récente pour un système dit neutre ($k_d = 2,95 \times 10^{-8}$ mol.m^{-2}.s^{-1}).

L'évolution des concentrations en calcium, sulfate et magnésium est présentée sur la figure 6.3 sur une durée de 12 jours. L'influence de la dolomite désordonnée est alors négligeable à des temps courts en raison de sa cinétique de dissolution plus lente de deux ordres de grandeur que celle du gypse (figure 6.3b). La variation de masse de gypse dissout du fait de sa présence est très faible est d'environ 2%.

(a) mmol.L^{-1}

		pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Gypse mol/L	Dolom. mol/L	Calcite mol/L
CHESS	initial	7					0,813	0,027	0,049
	final	7,3	0,18	15,76	15,73	0,022	0,797	0,027	0,049
solution saturée en gypse		7,3	0,46	14,97	13,84	0,023	-	-	-

(b) mg.L^{-1}

		pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	Gypse g/L	Dolom. g/L	Calcite g/L
CHESS	initial	7					140	5	5
	final	7,3	10,8	1508	630	0,54	137,3	4,99	4,99
solution saturée en gypse		7,3	28,14	1437,96	554,82	0,57	-	-	-

Tableau 6.5 – Résultats des simulations chimiques avec une cinétique lente pour la dolomite ($k_d = 4 \times 10^{-7}$ mol.m^{-2}.s^{-1} ; $t = 3$ jours)

Néanmoins, on peut observer les mêmes évolutions des concentrations que dans le cas précédent, ce qui traduit que ces évolutions sont contrôlées par la cinétique de la calcite qui est plus lente d'un ordre de grandeur que celle utilisée pour la dolomite.

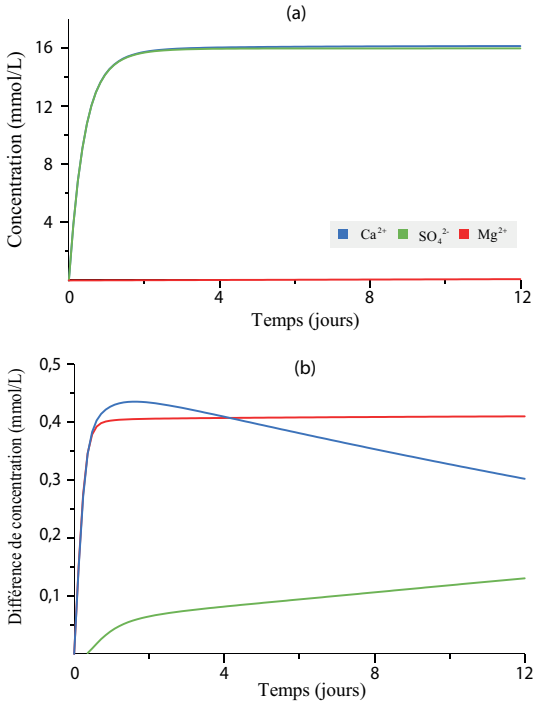


Figure 6.3 – a) Influence d'une cinétique lente de la dolomite désordonnée au bout de 12 jours, b) différence des concentrations par rapport à une cinétique rapide de la dolomite

Pour une température de 20°C et à partir d'une solution ayant la composition de celle mesurée à 87% de la saturation lors d'une expérience de disque tournant, il

a été utilisé plusieurs valeurs de la constante cinétique de la dolomite. Les résultats de la simulation, au bout d'un jour, montrent une bonne concordance avec ceux de l'analyse de la solution finale saturée en gypse (tableau 6.6) en utilisant la valeur rapportée dans la littérature [26], $k_d = 9 \times 10^{-8}$ mol.m^{-2}.s^{-1}. Cette valeur sera donc utilisée par la suite.

(a) mmol.L^{-1}

		pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Gypse mol/L	Dolom. mol/L	Calcite mol/L
CHESS	initial	7,2	0,38	12,93	11,86	0,019	0,813	0,027	0,049
	final (k_{d_1})	7,4	0,39	16,04	14,97	**0,027**	0,81	0,027	0,049
	final (k_{d_2})	7,25	0,38	16,04	14,97	**0,021**	0,81	0,027	0,049
	final (k_{d_3})	7,22	0,38	16,04	14,97	**0,020**	0,81	0,027	0,049
solution saturée en gypse		7,3	0,46	14,97	13,84	**0,023**	-	-	-

(b) mg.L^{-1}

		pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	Gypse g/L	Dolom. g/L	Calcite g/L
CHESS	initial	7,2	23,18	1242,25	475,26	0,47	140	5	5
	final (k_{d_1})	7,4	24,1	1538	599	**0,65**	139,47	4,99	4,99
	final (k_{d_2})	7,25	23,46	1538	599	**0,51**	139,47	4,99	4,99
	final (k_{d_3})	7,22	23,3	1538	599	**0,48**	139,47	4,99	4,99
solution saturée en gypse		7,3	28,14	1437,96	554,82	**0,57**	-	-	-

$k_{d_1} = 4 \times 10^{-7}$ mol.m^{-2}.s^{-1}
$k_{d_2} = 9 \times 10^{-8}$ mol.m^{-2}.s^{-1}
$k_{d_3} = 2,95 \times 10^{-8}$ mol.m^{-2}.s^{-1}

Tableau 6.6 – Analyse des simulations chimiques en prenant comme solution initiale, l'analyse de la solution saturée à 87% en gypse

Cette configuration avec une composition initiale de la solution relativement proche de la saturation ne prend pas en compte l'influence d'une cinétique de dissociation spécifique du gypse avec un ordre plus élevé en proche saturation qui influencerait la composition de la solution expérimentale saturée, mais rappelons que celle-ci n'a pas été mise en évidence avec les expériences de disques tournants.

6.2.2 Solution initiale : eau courante

Dans le cas de l'eau courante, les analyses au laboratoire, en mg.L^{-1} et en mmol.L^{-1}, de la solution saturée en gypse saccharoïde et à 90% de la saturation en gypse sont synthétisées dans le tableau 6.7.

Dans ces analyses, les quantités qui sont à priori invariantes pendant la dissolution de gypse, semblent varier au cours de l'expérience. Les concentrations en nitrates varient significativement alors que celles-ci ont une origine anthropique non liée à l'aquifère. Cette origine externe est confirmée par les analyses des solutions de dissolution avec de l'eau pure qui n'indiquent pas de présence des nitrates. Ces

(a) mmol.L^{-1}

	σ µS/cm	pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	K^+ mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Na^+ mmol/L	NO_3^- mmol/L	Cl^- mmol/L
solution 90 % saturation	2134	7,8	2,65	13	12,98	0,06	0,177	0,43	0,338	0,52
solution saturée en gypse	2276	7,6	1,76	14,9	14,54	0,063	0,177	0,4	0,345	0,67

(b) mg.L^{-1}

	σ µS/cm	pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	K^+ mg/L	Mg^{2+} mg/L	Na^+ mg/L	NO_3^- mg/L	Cl^- mg/L
solution 90 % saturation	2134	7,8	161,7	1249,8	520,5	2,33	4,3	9,87	20,96	18,54
solution saturée en gypse	2276	7,6	107,44	1431,8	582,88	2,47	4,31	9,37	21,39	23,92

Tableau 6.7 – Analyses au laboratoire des solutions du gypse saccharoïde dans l'eau courante

analyses présentent aussi une légère variation de la quantité de chlorures qui se libèreraient au cours de la dissolution alors qu'avec de l'eau pure, les analyses montrent uniquement une libération de sodium mais pas de chlorures. Les analyses des solutions obtenues avec de l'eau pure n'ont mis en évidence que des bicarbonates, du potassium, du magnésium et du sodium (tableau 6.8) ce qui peut donner une idée sur la nature et la quantité des ions inertes potentiellement libérés par le gypse.

Cette variation des ions inertes des solutions avec l'eau courante serait alors due à un problème de qualité des mesures (méthode de mesure cations/anions, erreur induite par les dilutions réalisées pour analyser les sulfate) qui a été détaillé dans la section 3.2.2.

	unité	saccharoïde II	matriciel I	albastroïde	albastroïde impur
HCO_3^-	mg/L	28,14	31,3	19,52	24,8
	mmol/L	0,46	0,51	0,32	0,4
K^+	mg/L	0,8	0,84	0,7	0,7
	mmol/L	0,02	0,021	0,018	0,018
Mg^{2+}	mg/L	0,57	1,18	0,3	0,6
	mmol/L	0,023	0,049	0,012	0,025
Na^+	mg/L	3	1,52	1,2	1,34
	mmol/L	0,13	0,066	0,052	0,058

Tableau 6.8 – Ions non communs au gypse des solutions à l'eau pure

Les analyses des modélisations ci-dessous ont pour objectif d'évaluer l'influence de l'interaction des cinétiques de la dolomite et de la calcite sur la dissolution du gypse. Cette interaction doit être précisée en considérant aussi l'influence des ions bicarbonates et leur relation avec la pression partielle de CO_2, système fermé ou

ouvert. Les valeurs utilisées de la constante cinétique de la calcite, k_c, et la dolomite, k_d, devraient être très proches de celles déterminées avec l'eau pure. Elles ont été définies à partir des données de Chou *et al* (1989) extraites de la figure 6.4 pour un pH égal à $7,6$ à 25°C (tableau 3.8) :

$$k_c = 8 \times 10^{-7} \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$
$$k_d = 7 \times 10^{-8} \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

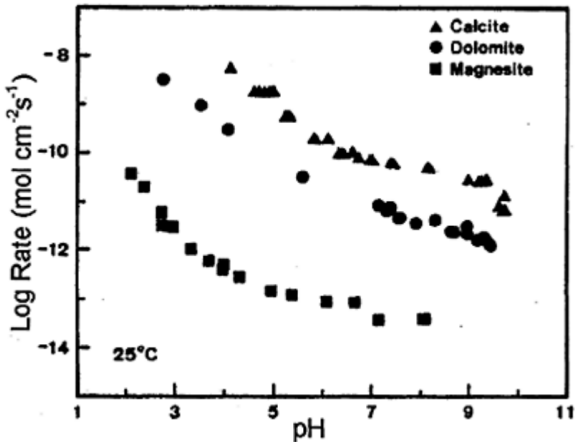


Figure 6.4 – Évolution du taux de dissolution en fonction du pH pour les minéraux carbonatés étudiés par Chou *et al* (1989) [26]

Deux configurations exposées ci-après ont été considérées.

6.2.2.1 Cinétique dolomite désordonnée/calcite en équilibre

En laboratoire, le rôle de la dolomite est négligeable car sa cinétique de dissolution est assez lente et la durée des expériences est courte ($t_{manip} = 3$ jours). Dans un système fermé, PCO_2 fixée à $0,01$ atm, et pour des durées plus longues (100 jours), la dissolution de la dolomite induit une augmentation de la quantité de magnésium d'environ 41% (tableau 6.9). Par contre, si l'on considère un système ouvert, PCO_2 égale à $0,0004$ atm, la concentration en magnésium diminue d'environ 87% du fait de la précipitation de la dolomite avec les ions bicarbonates et calcium présents en excès dans la solution. La figure 6.5b présente au quinzième jour un changement de l'évolution de la quantité de magnésium en système ouvert. Ce changement traduit une dissolution lente de la dolomite initialement présente qui continue à se produire même si le système atteint l'équilibre avec le gypse. Une fois que la composition du système présente un excès en magnésium par rapport à la dissolution dolomite,

celle-ci précipite et elle induit une diminution des quantités de magnésium, calcium et bicarbonates dans la solution.

(a) mmol.L^{-1}

Solution		durée (jours)	pH	PCO_2	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L
initiale	eau courante				4,52	0,22	2,34	0,17
finale	syst. fermé	100	7,4	0,01	5,3	15,26	17,5	0,29
	syst. ouvert	100	8,6	0,0004	3,5	15,3	17,3	0,02

(b) mg.L^{-1}

Solution		durée (jours)	pH	PCO_2	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L
initiale	eau courante	-	7,6	-	275,72	21,44	93,86	4,08
finale	syst. fermé	100	7,4	0,01	325,8	1464	700	6,9
	syst. ouvert	100	8,6	0,0004	216,5	1469	692	0,53

Tableau 6.9 – Effet de la dolomite désordonnée en cinétique pour des temps longs (100 jours) dans l'eau courante

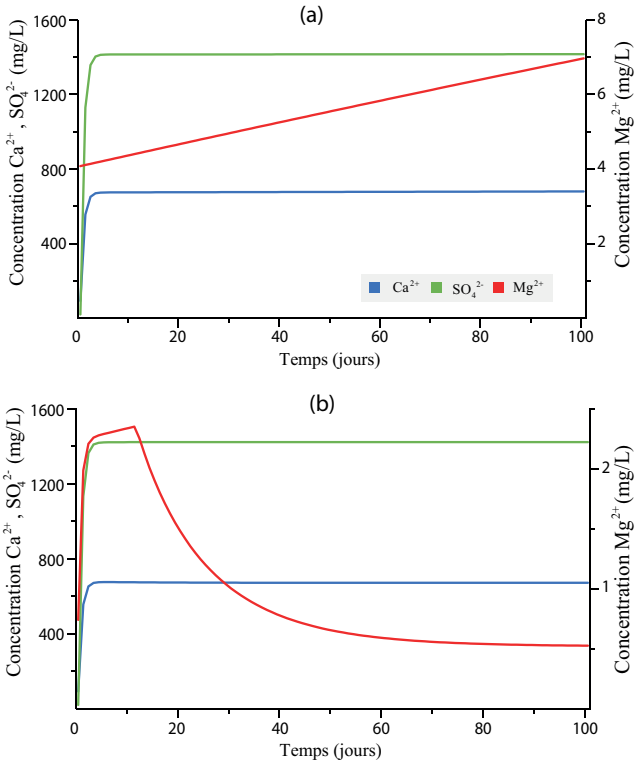


Figure 6.5 – Gypse et dolomite en cinétique avec l'eau courante : a) système fermé et b) système ouvert

6.2.2.2 Cinétique sur la dolomite/ Calcite en cinétique (précipitation)

Étant donné que la calcite est supposée être toujours en équilibre avec le gypse, nous avons considéré une cinétique de précipitation de la calcite pour étudier son influence sur l'évolution de la dolomite. La valeur de la constante cinétique de la précipitation a été fixée égale à celle en dissolution ($k_{calcite} = 8 \times 10^{-7}$ mol.m^{-2}.s^{-1}). Les simulations CHESS montrent que la transformation dolomite-calcite se produit et ce même si l'équilibre thermodynamique avec le gypse est atteint. En raison de la cinétique plus lente de la dolomite comparativement à celle du gypse, cette transformation n'est pas totale et elle perdure pour des durées très longues (tableau 6.10). A l'échelle du laboratoire, cette transformation est restreinte par les cinétiques plus lentes de la dolomite et de la calcite, et les insolubles potentiellement présents n'ont pas d'influence sur les mesures expérimentales.

(a) mmol.L^{-1}

Solution		durée (jours)	pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L
initiale		-	7,6	4,519	0,223	2,34	0,168
finale	syst. fermé	100	7,04	2,7	15,67	16,56	0,296
	syst. ouvert	100	7,7	0,47	15,97	15,95	0,288

(b) mg.L^{-1}

Solution		durée (jours)	pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L
initiale		-	7,6	275,7	21,4	93,9	4,1
finale	syst. fermé	100	7,04	163,8	1503,2	662,6	7,2
	syst. ouvert	100	7,7	28,9	1532,1	638,1	7

Tableau 6.10 – Effet de la dolomite désordonnée et d'une cinétique de précipitation de la calcite pour des temps longs (100 jours) dans l'eau de robinet

In situ, comme la durée du temps n'est pas limitée, le système peut continuer à évoluer même très lentement. La figure 6.6 montre que le système continue à évoluer même après une durée de 100 ans. La calcite précipite plus rapidement que ne se dissout la dolomite, essentiellement du fait des ions calcium apportés par la dissolution du gypse. Ceci se traduit par une évolution dissymétrique de la calcite et de la dolomite comme observée pour une durée de 100 jours (figure 6.6a). Pour une durée de 100 ans, la dissolution de la dolomite se poursuit et elle induit une augmentation de la concentration en calcium qui est compensée par une précipitation simultanée de la calcite. Cette compensation se traduit par une évolution symétrique des masses de calcite et de dolomite et une précipitation de la magnésite (figure 6.6b). Pour des durées géologiques, 10000 à quelques millions d'années, l'extrapolation de ce comportement symétrique conduirait à une transformation totale de la dolomite initialement présente en calcite.

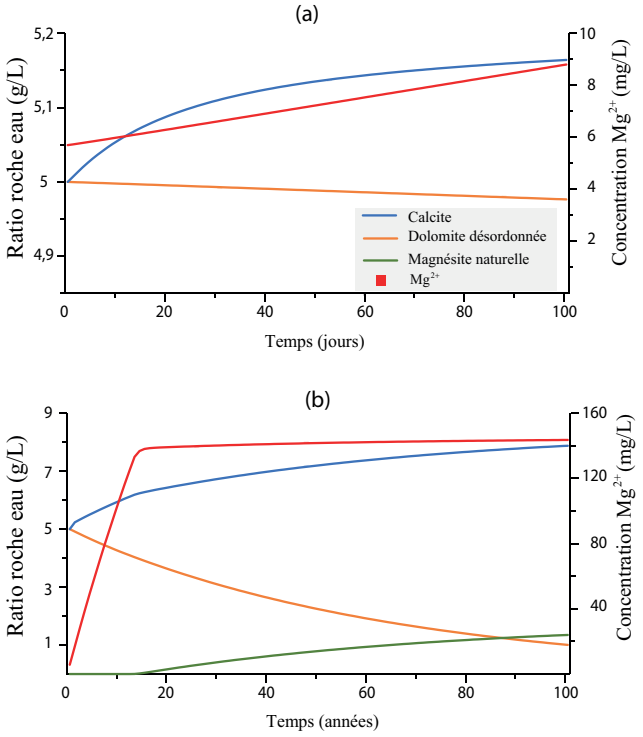


Figure 6.6 – Transformation dolomite-calcite en système fermé sur : a) 100 jours et b) 100 ans

Selon que la PCO_2 du système est faible ou forte, les valeurs du pH d'équilibre et celles des bicarbonates HCO_3^- résultant de la dissolution du gypse dans l'eau courante sont différentes. Ces différences sont la conséquence de l'activation du tampon CO_2/HCO_3^- qui s'établit dans un système ouvert à l'atmosphère [35]. En effet, le pouvoir tampon du système CO_2/HCO_3^- augmente considérablement afin de régulariser l'équilibre acido-basique suivant l'équation :

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

Pour des conditions in situ, si on considère un milieu superficiel avec un renouvellement rapide d'eau (proche du système ouvert), la réaction se déplace vers la gauche, une partie des H^+ ajoutés est tamponnée par les bicarbonates et donc la quantité d'H^+ diminue, le pH, augmente modérément et celle des bicarbonates diminue. Cependant, dans un milieu profond avec un renouvellement lent d'eau, la pression partielle de CO_2 augmente, proche d'un système fermé, et la réaction se déplace vers la droite. Les quantités d'H^+ et de HCO_3^- augmentent et il n'y a pas de mise en jeu particulière d'un système tampon donc pas de fixation du pH par formation d'acide carbonique.

A l'échelle du laboratoire, nous avons intégré aux données d'entrée des simulations la valeur de PCO_2 mesurée pour l'eau courante ($PCO_2 = 0,006$ atm). Les concentrations en bicarbonates de la solution saturée en gypse ont été corrigées avec le logiciel CHESS en imposant la même valeur de PCO_2 de la solution initiale afin d'éliminer un dégazage potentiel de CO_2 au cours de l'analyse. Pour une durée de 3 jours, similaire à celle des expériences, les résultats de ces simulations CHESS présentent des valeurs proches de celles des analyses des solutions saturées expérimentales (tableau 6.11) avec un écart moindre pour les concentrations en sulfate. L'écart des bicarbonates et du calcium est en relation avec la méconnaissance de la pression partielle du CO_2 de la solution finale et de la quantité de la calcite qui semble être précipitée avant l'analyse.

(a) mmol.L^{-1}

		durée (jours)	pH	PCO_2	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L
CHESS	initial		7,6	0,006	4,519	0,22	2,34	0,168
	final	3	7,6	0,006	4,2	15,3	17,2	0,171
solution saturée en gypse		3	7,6	0,006	**5,78**	14,9	14,54	0,177

(b) mg.L^{-1}

		durée (jours)	pH	PCO_2	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L
CHESS	initial	-	7,6	0,006	275,7	21,44	93,86	4,08
	final	3	7,6	0,006	256,7	1465,4	686,2	4,16
solution saturée en gypse		3	7,6	0,006	**352,8**	1431,8	582,88	4,31

Tableau 6.11 – Comparaison des résultats des simulations géochimiques en fonction de la PCO_2 avec ceux de l'analyse au laboratoire de solution de dissolution avec l'eau courante

En considérant la composition de la solution à 90% de saturation comme état initial avec une modification de la concentration en bicarbonates pour fixer le pH à $7,6$, la saturation est obtenue après une durée d'environ 24h, ce qui est comparable à celle observée pendant la mesure expérimentale. La composition finale de la simulation est très proche de celle de l'analyse de la solution saturée en gypse (tableau 6.12).

6.2.2.3 Influence de la concentration initiale en calcium sur la dissolution du gypse

Dans l'eau courante, la quantité initiale du calcium dans la solution induit une diminution de la quantité finale à l'équilibre par rapport à celle dans l'eau pure par effet d'ion commun. Ceci conduit à une modification de la quantité de sulfate à l'équilibre. En conséquence, une connaissance de la quantité du calcium initiale

(a) mmol.L^{-1}

		durée (jours)	pH	PCO_2	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L
CHESS	initial	-	7,6	0,006	5,16	13,01	12,98	0,17
	final	1	7,6	0,006	**5,1**	**16,29**	**16,19**	**0,17**
solution saturée en gypse		1	7,6	0,006	**5,78**	**14,9**	**14,54**	0,17

(b) mg.L^{-1}

		durée (jours)	pH	PCO_2	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L
CHESS	initial	-	7,6	0,006	314,1	1249,8	520,5	4,3
	final	1	7,6	0,006	**310,7**	**1561,8**	**646,1**	**4,32**
solution saturée en gypse		1	7,6	0,006	**352,8**	**1431,8**	**582,8**	**4,31**

Tableau 6.12 – Analyse des simulations chimiques en prenant comme solution initiale, l'analyse d'une solution saturée à 90% en gypse dans l'eau courante

dans la solution réduit l'incertitude sur la quantité finale de sulfate correspondante à la saturation.

Pour étudier l'influence d'une eau calcique bicarbonatée, nous avons effectué une simulation paramétrique avec des eaux de composition synthétique. Ces eaux sont composées de quantités plus au moins importantes de calcium et bicarbonates qui varient entre 100 et 300 mg.L^{-1} (tableau 6.13). Pour chacune de ces couples de valeurs, il a été déterminé les concentrations à l'équilibre en calcium et bicarbonates pour une température de 13°C et une pression partielle de CO_2 égale à $0,01$ atm. Ces dernières valeurs représentent des valeurs moyennes in situ de la zone d'étude. Ce premier équilibre s'accompagne souvent d'une précipitation de calcite modifiant les concentrations en calcium et bicarbonates, ainsi que le pH. Les valeurs de ces trois grandeurs ont ensuite été utilisées pour définir l'eau calcique bicarbonatée mise en contact avec le gypse.

En ajoutant du gypse, la réaction induit une augmentation significative de la quantité du calcium et donc une diminution des concentrations en sulfate à l'équilibre jusqu'à atteindre 1200 mg.L^{-1}. Ainsi, le gypse se dissout moins dans une eau calcique bicarbonatée et la concentration élevée en calcite augmente la dissymétrie molaire du calcium et du sulfate. Pour une condition de saturation vis-à-vis du gypse, le rapport molaire Ca^{2+}/SO_4^{2-} devient alors supérieur à 1.

Les fortes concentrations en calcium dans une eau carbonatée calcique favorisent la précipitation de la calcite lors de la dissolution du gypse. Dans la zone d'étude, la caractérisation réalisée par le Cerema de la composition des faciès gypseux des sondages de la SGP a identifié la présence de calcite sous une forme cristallisée similaire à celle du gypse saccharoïde et qui a été souvent confondue avec celui-ci [23]. Ceci pourrait être le résultat d'une substitution gypse-calcite induite par la présence d'une eau riche en calcium qui va dissoudre le gypse et induire la précipitation de la

calcite.

(a) mmol.L^{-1}

Condit. initiales		solution intiale				solution finale			
Ca^{2+} mmol/L	HCO_3^{2-} mmol/L	pH	Ca^{2+} mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	HCO_3^{2-} mmol/L	pH	Ca^{2+} mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	HCO_3^{2-} mmol/L
0,25	0,16	5,97	0	0	0,62	6,44	15,47	15,47	1,06
2,5	1,6	6,93	2,5	0	2,09	6,96	16,95	14,45	2,53
5	1,6	6,91	5	0	2,09	6,85	18,48	13,48	2,53
7,5	1,6	6,90	7,5	0	2,09	6,96	20,17	12,68	2,53
2,5	3,3	7,23	2,5	0	3,72	7,01	16,35	14,96	2,77
5	3,3	7,14	4,7	0	3,23	6,99	17,97	13,79	2,65
7,5	3,3	7,07	6,7	0	2,86	6,96	19,40	13,02	2,57
2,5	4,5	7,31	2,0	0	4,34	7,02	16,14	15,15	2,79
5	4,5	7,17	4,1	0	3,35	6,99	17,60	14,02	2,68
7,5	4,9	7,09	6,3	0	2,95	6,97	19,07	13,18	2,59

(b) mg.L^{-1}

Condit. initiales		solution intiale				solution finale			
Ca^{2+} mg/L	HCO_3^{2-} mg/L	pH	Ca^{2+} mg/L	SO_4^{2-} mg/L	HCO_3^{2-} mg/L	pH	Ca^{2+} mg/L	SO_4^{2-} mg/L	HCO_3^{2-} mg/L
10	10	5,97	0	0	37,56	6,44	620,21	1486,6	65,06
100	100	6,93	100	0	127,39	6,96	678,76	1387,2	154,56
200	100	6,91	200	0	127,34	6,96	739,97	1294,3	154,48
300	100	6,90	300	0	127,31	6,96	807,92	1217,4	154,43
100	200	7,23	100	0	227,1	7,01	654,73	1436	169,03
200	200	7,14	187,97	0	197,32	6,99	719,62	1323,6	161,86
300	200	7,07	270,20	0	174,68	6,96	777	1250,1	156,9
100	300	7,31	79,59	0	264,82	7,02	646,21	1454	170,14
200	300	7,17	165,64	0	204,28	6,99	704,82	1346	163,33
300	300	7,09	251,79	0	180,29	6,97	763,58	1256,6	157,97

Tableau 6.13 – Influence d'une eau calcique bicarbonatée sur la quantité d'ions calcium et sulfate à l'équilibre

6.3 Synthèse

Dans la première partie de ce chapitre, l'influence de la minéralogie des insolubles sur la dissolution du gypse a été étudiée. Pour cela, nous avons considéré trois minéraux insolubles principalement présents dans le gypse : la calcite, la dolomite désordonnée et la magnésite. Il n'a pas été considéré des minéraux accessoires tels que ceux contenant du strontium : célestine et strontianite. En raison de leur faible solubilité, leur influence sur la dissolution du gypse sera non significative, que ce soit directement en modifiant la concentration d'équilibre de sulfate, cas de la célestine, ou indirectement par l'intermédiaire des bicarbonates, cas de la strontianite.

L'étude paramétrique à l'équilibre thermodynamique indique que le gypse est un moteur de déstabilisation de la dolomite désordonnée. Les résultats des simula-

tions gypse-dolomite (tableau 6.1) traduisent une dissolution plus importante de la dolomite en présence du gypse que par rapport à des solutions n'en contenant pas. En effet, la présence du gypse dans la solution apporte plus de calcium et donc la stœchiométrie de la dolomite désordonnée qui doit avoir en permanence autant de calcium que de magnésium n'est plus respectée. La présence de la magnésite, peu soluble, ne peut compenser ce déséquilibre et le gypse favorise toujours la dissolution de la dolomite. Inversement, le rôle de la dolomite dans la déstabilisation du gypse reste marginal en raison des grandes quantités de calcium libéré par la dissolution du gypse.

En tenant compte des lois cinétiques de la calcite et de la dolomite désordonnée avec celle du gypse, il a été mis en évidence à l'échelle in situ une transformation de la dolomite initiale en calcite. Cette interaction dolomite-calcite continue à se produire, même si l'équilibre en gypse est atteint, jusqu'à une transformation totale de la dolomite. Ceci induit pour de longues durées un excès du magnésium présent et des concentrations en sulfate supérieur à 1500 mg.L^{-1} qui est la valeur déterminée à l'équilibre dans l'eau pure.

Il a été réalisé une analyse paramétrique avec des eaux calciques carbonatées synthétiques afin d'évaluer l'effet d'ion commun avec le gypse. Ainsi, l'analyse d'une eau saturée en gypse résultante de la dissolution par une eau calcique carbonatée indiquera une valeur de sulfate inférieure à 1500 mg.L^{-1} et pouvant atteindre 1200 mg.L^{-1} pour le cas le plus extrême. Ces configurations se caractérisent par un rapport molaire Ca^{2+}/SO_4^{2-} supérieur à 1. L'excès en calcium implique pour de longues durées une substitution partielle de la masse du gypse dissout par des cristaux de calcite formés par précipitation.

Ces deux analyses géochimiques, réalisées par simulation et qui prennent en compte la minéralogie des insolubles et l'effet d'ion commun des eaux au contact du gypse, établissent que la seule utilisation des concentrations en sulfate comme un traceur pour identifier les zones saturées en gypse n'est pas suffisante. Il est nécessaire d'utiliser les concentrations d'autres éléments, en particulier le magnésium et le calcium et surtout le rapport molaire Ca^{2+}/SO_4^{2-}, soit numériquement, soit par l'intermédiaire d'un graphe Ca^{2+} vs SO_4^{2-}.

Cette influence de la dolomite et des bicarbonates sera prise en compte dans le chapitre suivant pour interpréter les états de sursaturation ou sous saturation apparents d'analyses d'eaux issues de la zone d'étude.

Chapitre 7

Applications à la zone d'étude

Ce chapitre a pour objectif de transposer aux conditions in situ les résultats expérimentaux obtenus et ceux de l'étude de l'influence des minéraux présents dans le gypse et de la composition initiale de la solution sur la dissolution du gypse naturel. Des analyses d'eau de reconnaissance ont été relevées dans les travaux de recherche et d'expertise de l'Ineris sur l'évaluation de l'aléa mouvements de terrain lié aux phénomènes de dissolution des évaporites dans la zone d'étude comprise entre les futures stations de Sevran-Beaudottes et Sevran-Livry du métro du Grand Paris Express. Des simulations géochimiques réalisées avec le logiciel CHESS à partir de ces données vont permettre de répondre à une question particulièrement importante qui concerne le dépassement, dans certaines analyses d'eau, du simple critère d'une concentration en sulfate comprise entre 1400 et 1450 $mg.L^{-1}$, généralement utilisée comme référence pour classifier un système comme saturé en gypse et ainsi analyser la pertinence de ce critère [23].

Une seconde analyse s'appuyant sur le suivie d'une investigation hydrogéologique et hydrogéochimique du parc du Bois de la Tussion, situé dans le département Seine-Saint-Denis qui est affecté par un certain nombre d'effondrements en surface de type fontis sera exposée. Une campagne de reconnaissance du site effectuée par l'Ineris en 2009, en partenariat avec le département de Seine-Saint-Denis, a permis de récolter un grand ensemble de données et de développer une cartographie de l'aléa dans la partie du parc actuellement fermé du fait des processus de dissolution affectant le sous-sol. Ces données, et en particulier les analyses d'eau, seront utilisées pour effectuer des simulations hydrogéochimiques dans le but de mettre en évidence la connexion entre les aquifères et valider le fonctionnement du système de dissolution naturelle. Il est à noter que ces données comprennent des mesures de conductivité électrique qui elles aussi sont parfois utilisées comme critère d'évaluation de la saturation en gypse d'un système souterrain.

7.1 Diagnostic et modélisation hydrogéochimique des analyses de la zone d'étude

Dans le cadre de suivi de l'impact des travaux de la future ligne 16 du Grand Paris Express sur les aquifères et sur les processus de dissolution du gypse, l'Ineris et le Cerema ont mis en place, depuis septembre 2018, 11 piézomètres à l'échelle de la commune de Sevran [51]. La carte piézométrique obtenue depuis le relevé d'avril 2019 pour la nappes des marnes et caillasses est présentée sur la figure 7.1. Sur cette carte, les niveaux piézométriques mettent en évidence un sens d'écoulement de la nappe orientée du nord-est vers le sud-ouest. Notre étude se focalise sur cinq points de prélèvement en amont et aval de la zone d'étude encerclés en rouge sur la carte. Ils sont issues de la formation des marnes et caillasses, excepté le piézomètre 6142−SO qui est issu de la formation du calcaire de St Ouen, une formation aquifère située au-dessus de celle des marnes et caillasses (voir figure 1.2). Les relevés piézométriques de points situés plus vers l'aval présentent un intérêt en raison de leur concentration aberrante en sulfate, contradictoire avec un état de saturation du système.

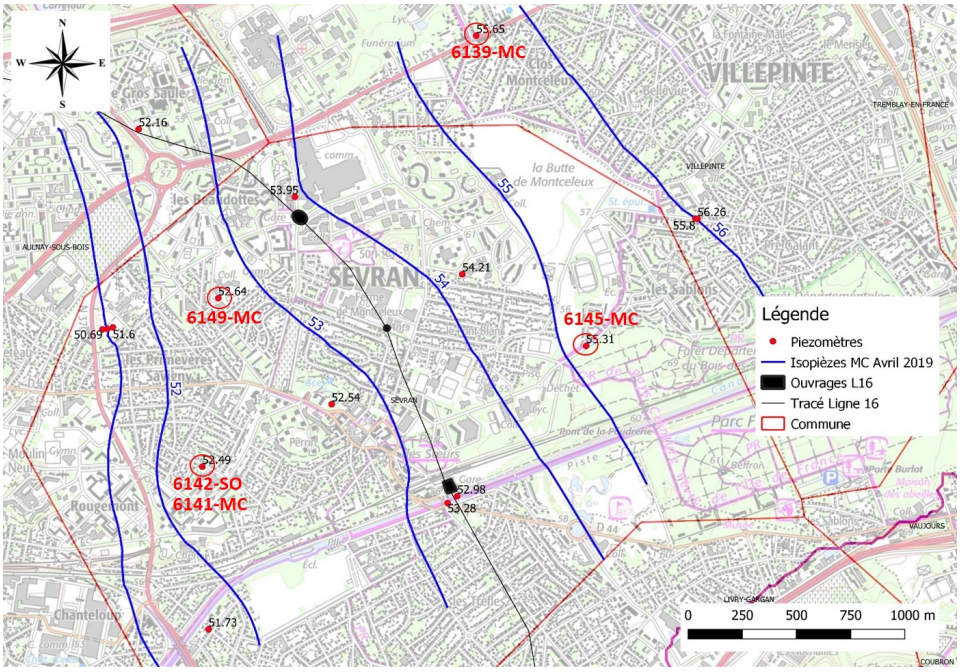


Figure 7.1 – Carte piézométrique de la nappe des Marnes-et-Caillasses pour le relevé d'avril 2019 avec mention des niveaux piézométriques [51]

Les résultats des analyses chimiques pour ces prélèvements sont présentés dans le tableau 7.1. Dans la sous-zone où se situent les prélèvements 6141−MC, 6149−MC et 6145−MC, la nappe en écoulement est à priori en équilibre avec le gypse. L'utilisation de la valeur de 1400 mg.L^{-1} de sulfate comme un critère global conduirait à

définir un état de sursaturation naturelle anormale du système 6141−MC. Les points d'analyses 6149−MC et 6145−MC ont des concentrations en sulfate très inférieures à cette valeur seuil du critère. Ils définiraient alors une sous-saturation apparente par rapport au gypse.

Le système 6139−MC, situé en amont de la zone d'étude, est sous-saturé en gypse. Son analyse chimique sera utilisée comme condition initiale lors des simulations chimiques pour justifier la classification des systèmes saturés. Le système 6142−SO, situé dans le marno-calcaire de Saint-Ouen, est également sous saturé en gypse mais il présente un rapport molaire calcium/sulfate élevé supérieur à l'unité. Ce point de prélèvement devrait présenter un intérêt pour évaluer d'éventuelles interactions entre les aquifères sur la composition chimique des eaux.

(a) mmol.L^{-1}

	pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	K^+ mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Na^+ mmol/L	NO_3^- mmol/L	Cl^- mmol/L	Sr^{2+} mmol/L
6141−MC	7,3	5,34	**18,84**	14,15	0,15	6,62	0,41	-	0,38	0,14
6149−MC	7,8	5,30	**14,47**	10,48	0,50	5,06	0,68	-	0,39	0,16
6145−MC	7,3	6,40	**12,91**	11,98	0,06	3,56	0,58	-	1,05	0,25
6139−MC	8,5	4,24	2,33	1,45	1,12	0,96	1,33	-	0,61	0,34
6142−SO	7,2	6,74	**6,43**	**7,54**	0,21	2,26	1,07	0,43	1,38	0,10

(b) mg.L^{-1}

	pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	K^+ mg/L	Mg^{2+} mg/L	Na^+ mg/L	NO_3^- mg/L	Cl^- mg/L	Sr^{2+} mg/L
6141−MC	7,3	325,7	**1810**	567	5,67	161	9,46	-	13,5	12
6149−MC	7,8	323,3	**1390**	420	19,7	123	15,7	-	14	14,3
6145−MC	7,3	390,4	**1240**	480	2,24	86,6	13,3	-	37,1	21,9
6139−MC	8,5	258,64	224	58,1	43,9	23,4	30,6	-	21,7	30
6142−SO	7,2	411,14	**618**	**302**	8,15	55	24,6	26,5	49	8,15

Tableau 7.1 – Résultat des analyses chimiques aux cinq points de prélèvement de la zone d'étude

Afin d'évaluer l'influence de la minéralogie, il a été déterminé avec le logiciel CHESS et la base thermodynamique issue de l'étude de l'étalonnage, les valeurs de la pression partielle de CO_2 et des indices de saturation, IS, des minéraux potentiellement présents dans la formation (tableau 7.2). Cette évaluation a été effectuée pour une température in situ égale à 13°C.

Les valeurs de PCO_2 des deux systèmes 6149−MC et 6139−MC, sursaturés en calcite sont très inférieures à celles généralement déterminées dans les eaux souterraines ($0,01 - 0,03$ atm) et plus proches de celle d'un système ouvert sur l'atmosphère. Ces faibles valeurs ont pour origine le fait qu'il est difficile de prélever des échantillons à une profondeur importante et sous pression d'eau sans laisser dégazer le système. Il s'en suit que la perte très rapide de CO_2 induit une précipitation de la calcite pour rétablir la perte d'équilibre crée. Une faible valeur de la pression

	PCO_2	IS Gypse	IS Calcite	IS Dolomite	IS Magnésite	IS Celestine	IS Strontianite
6141−MC	0,01	-0,06	0,45	-0,17	0,48	-0,02	-0,7
6149−MC	0,003	-0,22	0,89	0,72	0,93	0,03	-0,04
6145−MC	0,013	-0,16	0,52	-1,02	-0,45	0,2	-0,27
6139−MC	0,0006	-1,43	0,9	0,88	1,08	-0,008	1,16
6142−SO	0,015	-0,55	0,34	-0,6	0,18	-0,4	-0,69

Tableau 7.2 – Valeurs des indices de saturation potentiellement présents dans les cinq points de prélèvement (T= 13°C)

partielle de CO_2 peut avoir des causes naturelles, comme par exemple des eaux qui se mélangent, mais il est alors nécessaire que ces mélanges soient plus rapides que la cinétique de dissolution de la calcite pour qu'ils ne la ramènent pas à l'équilibre.

Une mesure récente de la valeur partielle du CO_2 réalisée par l'Ineris sur le piézomètre 6141−MC a été réalisée spécifiquement pour alimenter ce modèle. Une valeur égale à $0,014$ et une température égale à $13,3$°C ont été mesurées. Elles seront donc utilisées comme des valeurs par défaut dans les simulations géochimiques. Les compositions chimiques des systèmes étudiés, notamment les valeurs de pH et des bicarbonates, réajustées avec le logiciel CHESS avec cette valeur de PCO_2 sont présentées dans le tableau 7.3.

(a) mmol.L^{-1}

	pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	K^+ mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Na^+ mmol/L	NO_3^- mmol/L	Cl^- mmol/L	Sr^{2+} mmol/L
6141−MC	**7,2**	**5,98**	18,84	14,15	0,15	6,62	0,41	-	0,38	0,14
6149−MC	**7,2**	**5,9**	14,47	10,48	0,50	5,06	0,68	-	0,39	0,16
6145−MC	**7,3**	**7,04**	12,91	11,98	0,06	3,56	0,58	-	1,05	0,25
6139−MC	**7,2**	**4,9**	2,33	1,45	1,12	0,96	1,33	-	0,61	0,34
6142−SO	**7,3**	**7,4**	6,43	7,54	0,21	2,26	1,07	0,43	1,38	0,10

(b) mg.L^{-1}

	pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	K^+ mg/L	Mg^{2+} mg/L	Na^+ mg/L	NO_3^- mg/L	Cl^- mg/L	Sr^{2+} mg/L
6141−MC	**7,2**	**364,9**	1810	567	5,67	161	9,46	-	13,5	12
6149−MC	**7,2**	**363,2**	1390	420	19,7	123	15,7	-	14	14,3
6145−MC	**7,3**	**429,2**	1240	480	2,24	86,6	13,3	-	37,1	21,9
6139−MC	**7,2**	**298,9**	224	58,1	43,9	23,4	30,6	-	21,7	30
6142−SO	**7,3**	**450**	618	302	8,15	55	24,6	26,5	49	8,15

Tableau 7.3 – Résultat des analyses chimiques aux cinq points de prélèvement en imposant une valeur de la PCO_2 égale à $0,014$ atm

Les concentrations non négligeables en strontium présentes dans les analyses proviennent potentiellement de deux minéraux, soit du carbonate de strontium, strontianite, soit du sulfate de strontium, célestine, et qui ont donc été inclus dans les modélisations géochimiques. Le strontium est aussi présent dans le gypse du fait

de substitutions calcium/ strontium dans sa structure cristalline. Sa concentration dans une analyse d'eau est d'ailleurs considérée comme un indicateur de la quantité dissoute de gypse [112].

L'analyse correspondante au prélèvement 6139−MC, qui présente de faibles concentrations en calcium (58 mg.L^{-1}), contient une concentration importante en strontium (30 mg.L^{-1}) et en potassium (43, 9 mg.L^{-1}). La quantité de strontium serait dans ce cas liée à un équilibre avec de la célestine issue d'une co-précipitation initiale avec le gypse. La concentration en calcium est très faible, ce qui peut traduire une perte de la quantité des ions calcium initialement présents dans le système lors du dégazage. Pour rétablir cette quantité, une simulation géochimique a été effectuée en considérant comme condition initiale une concentration en gypse égale 2, 33 mmol.L^{-1} afin d'avoir autant de calcium que de sulfate dans la solution (tableau 7.4). L'origine de la quantité importante de potassium a été supposée anthropique et elle ne concerne pas les mécanismes réactionnels étudiés.

(a) mmol.L^{-1}

6139−MC	pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	K^+ mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	Na^+ mmol/L	Cl^- mmol/L	Sr^{2+} mmol/L
PCO_2 fixée	7,2	4,9	2,33	1,45	1,12	0,96	1,33	0,61	0,34
Ca^{2+} rétablit	7,2	5,2	2,33	2,33	1,12	0,96	1,33	0,61	0,34

(b) mg.L^{-1}

6139−MC	pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	K^+ mg/L	Mg^{2+} mg/L	Na^+ mg/L	Cl^- mg/L	Sr^{2+} mg/L
PCO_2 fixée	7,2	298,9	224	58,1	43,9	23,4	30,6	21,7	30
Ca^{2+} rétablit	7,2	317,2	224	93,4	43,9	23,4	30,6	21,7	30

Tableau 7.4 – Résultat des simulations chimiques du système 6139−MC avec différentes conditions initiales

Le système 6141−MC est saturé en gypse. Il contient une concentration en sulfate plus élevée que la valeur du critère de saturation (1810 mg.L^{-1}) et une importante concentration en magnésium (161 mg.L^{-1}). Ceci est peut-être dû à l'influence de la transformation calcite-dolomite à l'échelle de terrain sur la solubilité apparente du gypse (voir section 6.2.2). En effet, la dissolution de la dolomite apporte du calcium et du magnésium à la solution et du calcium précipite sous forme de calcite. La dolomite continuant à se dissoudre, ce déficit en calcium est compensé par un excès de sulfate pour satisfaire, à l'équilibre, la loi d'action de masse du gypse, d'où les fortes concentrations en sulfate observées. Pour valider que cet échantillon est réellement saturé en gypse, nous avons effectuées avec le logiciel CHESS des simulations cinétiques en prenant comme solution initiale le système 6139−MC avec une pression partielle de CO_2 égale à 0, 014 atm et les lois cinétiques utilisées dans le chapitre 6, qui incluent donc celle déterminée expérimentalement pour le gypse.

La modélisation représente un gypse avec des insolubles dolomitiques mis en contact avec cette eau sous-saturée infiltrée dans les marnes et caillasses. En considérant la transformation dolomite-calcite, l'état d'équilibre du système se caractérise par une forte concentration en sulfate, supérieure à 1900 mg.L^{-1}, et une quantité de calcium moindre que celle correspondant à un équilibre d'un gypse pur avec une eau pure ou faiblement carbonatée (tableau 7.5). Les résultats d'une modélisation cinétique sur 100 ans présentent des valeurs en calcium et magnésium proches du système 6141−MC situé à l'aval. Les concentrations en sulfate présentent des écarts plus importants, ainsi que le pH et la valeur des bicarbonates. Les écarts de ces deux derniers variables traduisent un biais forcé par l'équilibre CO_2/HCO_3^- du fait du pH plus acide dans le résultat de la simulation (pH≈ 7).

(a) mmol.L^{-1}

Solution		pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L
initiale	6139-MC (PCO_2=0,014 atm)	7,2	4,9	2,33	1,45	0,96
finale	10 ans	7,02	3,9	20,47	14,65	5,12
	100 ans	7,01	4,1	21,31	14,31	6,33
initiale	6139-MC rétablit en Ca^{2+}	7,2	5,2	2,33	2,33	0,96
finale	10 ans	7,02	41,3	19,84	14,80	5,14
	100 ans	7,01	40,4	20,94	14,55	6,4
6141−MC		7,2	5,98	18,84	14,15	6,62

(b) mg.L^{-1}

Solution		pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L
initiale	6139-MC (PCO_2=0,014 atm)	7,2	298,9	224	58,1	23,4
finale	10 ans	7,02	241,6	1965	586,5	124,4
	100 ans	7,01	248,8	2046	573,2	153,9
initiale	6139-MC rétablit en Ca^{2+}	7,2	317,2	224	93,4	23,4
finale	10 ans	7,02	252,1	1905	592,8	124,8
	100 ans	7,01	246,7	2011	582,7	156,6
6141−MC		7,2	364,9	1810	567	161

Tableau 7.5 – Justification des fortes concentrations en sulfate du système 6141−MC par simulation géochimique sur 10 et 100 ans (T= 13°C, $PCO_2 = 0,014$ atm)

L'excès en sulfate peut aussi être lié à une faible concentration en calcium initiale du système eau 6139−MC-Gypse (58 mg.L^{-1}). Les résultats des simulations géochimiques avec cette condition initiale donnent une concentration en sulfate encore plus élevée, supérieure à 1960 mg.L^{-1}, et une concentration en calcium peu différente de celle d'un équilibre dans l'eau pure (≈ 600 mg.L^{-1}) en raison de la faible concentration en calcium initial. Cependant, les résultats des simulations avec le système eau 6139−MC-Gypse rétabli en calcium diminue légèrement la concentration en sulfate et ils ne présentent pas une évolution significative sur la composition

chimique finale à l'équilibre. Cet excès du sulfate est à relier à une influence de la transformation dolomite-calcite dont une conséquence est d'augmenter la force ionique et donc de réduire la valeur des coefficients d'activité qui interviennent dans les équilibres. Les simulations qui prennent en compte de la dolomite désordonnée (un calcium pour un magnésium) induisent une augmentation plus importante des quantités de sulfate qu'avec des calcaires magnésiens effectivement présents in situ. En effet, leur stœchiométrie de x calcium pour $1+x$ magnésium va compenser l'effet de magnésium par l'apport de calcium et réduire alors la quantité du gypse dissout, et donc la concentration en sulfate.

Dans une hypothèse d'un équilibre de la nappe des marnes et caillasses avec le gypse, la sous saturation apparente des deux systèmes 6145−MC et 6149−MC pourrait résulter de la dissolution du gypse par une eau fortement calcique bicarbonatée, ainsi que l'a montré l'étude du chapitre 6. L'existence et l'origine d'une telle eau doivent être identifiées et elles seraient à rechercher dans des aquifères voisins.

La mise en contact du gypse avec une eau déjà carbonatée limite sa dissolution. L'eau du point d'analyse situé dans le calcaire de St-Ouen (prélèvement 6142−SO) de la zone étudiée présente une forte concentration en calcium (302 mg.L^{-1}) mais elle est aussi relativement chargée en sulfate (618 mg.L^{-1}). Cette quantité initiale de calcium devrait restreindre la quantité de sulfate solubilisée (tableau 7.7). Cette réduction est finalement faible en raison de la forte quantité de sulfate présente. Le rapport molaire calcium/sulfate important égal à $1,17$ montre que ce système SO correspond finalement à la mise en contact d'une eau partiellement saturée en gypse avec une eau d'un aquifère peu minéralisée et qui donc va évoluer vers l'équilibre du gypse avec cette eau. Il s'en suit que la composition de l'eau de l'aquifère du Saint-Ouen au point d'observation ne correspond pas à celle d'une eau en équilibre avec cet aquifère. Il pourrait être alimenté par celui des Marnes et Caillasses par drainance ou communication par une zone de plus forte perméabilité. Cette hypothèse déjà envisagée à l'occasion des travaux réalisés par l'Ineris avait été testée par un travail de modélisation numérique réalisé par Laouafa (2019) [75]. Les modélisations effectuées ont mis en évidence qu'une communication était possible entre ces deux aquifères à travers une partie conductrice dans la couche imperméable des sables de Beauchamp qui les sépare. Cette zone perturbée pourrait être induite par la remontée d'un fontis consécutive à une dissolution antérieure dans les horizons gypseux des marnes et caillasses. Les résultats d'une simulation pour une période de 100 ans sont présentés sur la figure 7.2. Ils indiquent un transfert d'eau sulfatée de l'aquifère des Marnes et Caillasses vers l'aquifère de Saint-Ouen au niveau de cette "ouverture" qui subsiste dans le temps et qui augmente les concentrations en sulfate de cet aquifère.

Nous avons effectué des simulations avec comme solution initiale les compositions de l'eau de Fontainebleau et celle du système 6139−MC de rapport Ca/SO_4 différents

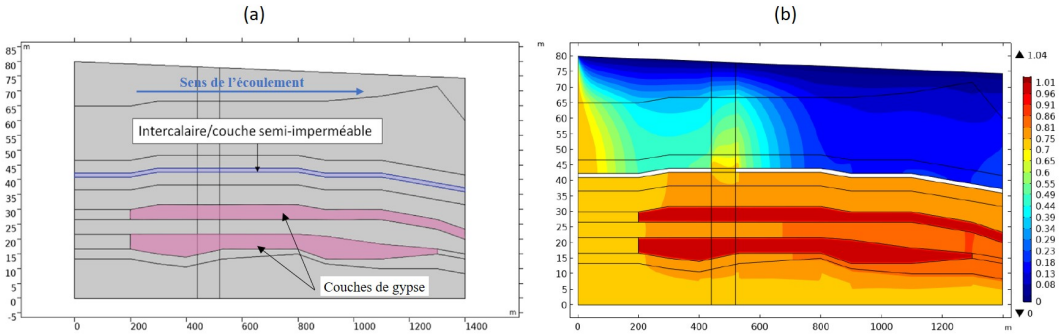


Figure 7.2 – Modélisation des concentrations avec un transfert entre les deux aquifères des Marnes et Caillasses et de Saint-Ouen par une ouverture dans la couche imperméable : a) localisation des horizons gypseux des Marnes et Caillasses et de la couche imperméable des sables de Beauchamps b) simulation après 100 ans de la distribution spatiale de la concentration relative en gypse dissout d'après Laouafa (2019) [75])

afin de rechercher une eau qui correspondrait à celle du Saint-Ouen non modifiée par une communication avec les marnes et caillasses. En imposant un indice de saturation du gypse IS= $-0,5$, proche de celui du système SO, l'eau de Fontainebleau qui est plus calcique et moins sulfatée que le système 6139−MC conduit à des concentrations en calcium et en sulfate proche du système SO avec un rapport molaire supérieur à 1.

(a) mmol.L^{-1}

Solution		pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	IS Gypse
eau de Fontainebleau	initiale	7,2	5,08	3,45	11,2	0,23	-1,90
	finale	7,3	5,73	5,56	8,08	0,23	-0,51
6139−MC	initiale	7,2	4,89	2,33	1,45	0,96	-1,38
	finale	7,2	5,56	7,47	6,59	0,96	-0,5
6142−SO		7,3	7,4	6,43	7,54	2,26	-0,55

(b) mg.L^{-1}

Solution		pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	IS Gypse
eau de Fontainebleau	initiale	7,2	310	34,5	115,3	5,7	-1,90
	finale	7,2	324	534,5	323,9	5,7	-0,51
6139−MC	initiale	7,2	298,9	224	58,1	23,4	-1,38
	finale	7,2	339	717,9	264,1	23,4	-0,5
6142−SO		7,3	450	618	302	55	-0,55

Tableau 7.6 – Résultats de modélisation des systèmes sous saturées en gypse avec des concentrations en sulfate initiales variables (PCO_2=0,014 atm, T= 13°C)

Un tel raisonnement dans le contexte hydrogéologique de la zone d'étude implique

que les systèmes 6145−MC et 6149−MC résultent soit d'un contact avec une eau provenant d'une formation gypseuse qui a transité par une formation carbonatée et qui y a été transformée ou soit avec une eau qui a circulé dans un milieu carbonaté avant d'interagir avec le gypse.

Une simulation avec le logiciel CHESS utilisant comme condition initiale la composition de l'eau de Fontainebleau qui présente de faibles concentrations en sulfate et des concentrations en calcium et bicarbonates plus ou moins importantes, a conduit à des concentrations finales en sulfate égales à 1409 mg.L^{-1} (tableau 7.7). Cette quantité augmente considérablement avec la prise en compte de la transformation dolomite-calcite et elle dépasse 1700 mg.L^{-1} à l'équilibre. Ce n'est qu'avec une eau riche en calcium et bicarbonates et ne contenant pas initialement de sulfate qu'il est possible d'obtenir des concentrations en sulfate à l'équilibre entre 1200 et 1400 mg.L^{-1}, comme celles des systèmes 6145−MC et 6149−MC, mais avec alors de fortes concentrations en calcium qui sont proches de 800 mg.L^{-1}.

(a) mmol.L^{-1}

		pH	HCO_3^- mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	SI Gypse
solution initiale	6142−SO	7,3	6,7	6,4	7,5	2,2	-0,53
solution finale	calcite/dolomite en équilibre	7,3	7,4	16	17,1	2,2	0
	calcite/dolomite en cinétique	7	4,1	19,8	15,1	6,3	0
solution initiale	eau de Fontainebleau	7,2	5,1	0,36	2,9	0,23	-1,88
solution finale	calcite/dolomite en équilibre	7	5,7	14,8	17,2	0,23	0
	calcite/dolomite en cinétique	7	3,9	18,1	15,5	4,4	0
solution initiale	eau calcique bicarbonatée	7,07	2,86	-	6,7	-	-
solution finale	calcite/dolomite en équilibre	6,94	3,5	12,8	19,5	0	0
	calcite/dolomite en cinétique	6,95	3,7	15,4	18,1	4,2	0

(b) mg.L^{-1}

		pH	HCO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	SI Gypse
solution initiale	6142−SO	7,3	411	618	302	55	-0,53
solution finale	calcite/dolomite en équilibre	7,3	450	1540	687	55	0
	calcite/dolomite en cinétique	7	250	1899	606	154	0
solution initiale	eau de Fontainebleau	7,2	310	34,5	115,3	5,7	-1,88
solution finale	calcite/dolomite en équilibre	7,2	350	1409	689	57	0
	calcite/dolomite en cinétique	7	243	1737	621	108	0
solution initiale	eau calcique bicarbonatée	7,07	174,68	-	270,2	-	-
solution finale	calcite/dolomite en équilibre	6,93	215	1229	783	0	0
	calcite/dolomite en cinétique	6,95	722	1483	734	103	0

Tableau 7.7 – Résultats de modélisation des systèmes carbonatée avec des concentrations en sulfate initiales variables (durée 10 ans, T= 13°C)

Ainsi, l'ensemble de ces simulations confirment l'influence de la quantité initiale de calcium et carbonates sur la dissolution du gypse et sur la composition finale d'une eau en équilibre avec le gypse. Mais elles ne peuvent justifier les faibles

concentrations en sulfate (< 1400 mg.L^{-1}) et en calcium (< 500 mg.L^{-1}) des deux systèmes 6145−MC et 6149−MC tout en étant supposés saturés en gypse. Aussi, il est plus réaliste de considérer que ces deux points ne sont pas à l'équilibre et que leur état de saturation traduit une dissolution active du gypse avec une eau calcique faiblement minéralisée. La composition chimique et le faible indice de saturation du gypse, environ $-1,43$, pour le 6139-MC caractérise un apport depuis un aquifère exempt de sulfate qui serait alors celui du calcaire grossier, mais pour lequel aucune information sur le site n'était disponible.

A partir des indices de saturation du gypse de chacun des points de prélèvement (tableau 7.2), il est possible d'évaluer un taux de dissolution effectif directement en fonction de l'indice de saturation, IS, en considérant la loi cinétique exprimée en fonction du produit d'activité ionique, Q, et de la constante de solubilité du gypse, K_s, comme suit :

$$\tau = \tau_0(1 - \frac{Q}{K_s})^n \tag{7.1}$$

$$= \tau_0(1 - 10^{IS})^n \tag{7.2}$$

Il a été considéré les valeurs moyennes des paramètres τ_0 et n des faciès de gypse étudiés (albastroïde, saccharoïde et matriciel) déterminés à partir de nos expériences des disques tournants non conventionnelles avec l'eau courante à la température de 15°C, proche des conditions in situ (tableau 4.7). Pour chaque faciès de gypse, il a été déterminé un intervalle de valeurs du taux de récession sécuritaire en fonction de la porosité, Φ, et de la teneur en insolubles, t_i, suivant la méthodologie développée dans le chapitre 5.

Les résultats présentés dans le tableau 7.8 indiquent une évolution globale du taux de dissolution inversement proportionnelle à l'état de saturation du système en raison des valeurs de l'exposant n proche de l'unité. Les valeurs du taux effectif varient en fonction du faciès et ils traduisent une dissolution active sur l'ensemble du site mais avec des valeurs de 7 à 8 fois plus faibles que celles définis par la mise en contact avec une eau pure ou faiblement minéralisée.

La variation de la valeur sécuritaire du taux de récession aux différents IS pour chaque faciès de gypse est illustrée dans la figure 7.3. L'ensemble des points présenté pour un IS donné caractérise la variation des taux de récession en fonction de la porosité et de la teneur des insolubles. Pour le gypse saccharoïde, la limite supérieure désigne la valeur sécuritaire pour une porosité de 12% et teneur en insolubles de 11% et la limite inférieure désigne celle pour une porosité de 4% et une teneur en insolubles de 1%. La valeur sécuritaire du gypse matriciel est environ 2 fois plus faible que celle du gypse saccharoïde dans le système sous-saturé 6139−MC en raison de l'effet de recouvrement par les impuretés qui ralentissent la cinétique de dissolution. La courbe du gypse albastroïde impur se situe dans le fuseau du gypse saccharoïde

et celle du gypse albastroïde se situe dans celui du gypse matriciel.

Faciès du gypse	Cond. initiales		Taux effectif	6141-MC IS=-0,06	6149-MC IS=-0,16	6145-MC IS=-0,16	6139-MC IS=-1,43	6142−SO IS=-0,55
	τ_0 (mmol.m^{-2}.s^{-1})	n						
saccharoïde $\phi = 4 - 12\%$ $t_i = 1 - 11\%$	0,048	1,12	τ (mmol.m^{-2}.s^{-1})	0,0048	0,0172	0,0129	0,0464	0,0334
			τ (mg.m^{-2}.s^{-1})	0,87	3,08	2,31	8,33	5,99
			Valeur sécuritaire (nm/s) $\tau_r = \tau_{r_0}/(1 - t_i)$	0,39-0,48	1,40-1,69	1,05-1,27	3,78-4,58	2,72-3,30
matriciel $\phi = 10 - 16$ % $t_i = 17 - 25\%$	0,02	1,21	τ (mmol.m^{-2}.s^{-1})	0,0017	0,0066	0,0048	0,0192	0,0135
			τ (mg.m^{-2}.s^{-1})	0,30	1,18	0,87	3,45	2,42
			Valeur sécuritaire (nm/s) $(\tau_r + \tau_{r_0})/2$	0,16-0,18	0,62-0,71	0,46-0,52	1,82-2,07	1,28-1,45
albastroïde $\phi = 0 - 1\%$	0,025	1,10	τ (mmol.m^{-2}.s^{-1})	0,0026	0,0091	0,0069	0,0242	0,0175
			τ (mg.m^{-2}.s^{-1})	0,53	1,84	1,39	4,87	3,53
			Valeur sécuritaire (nm/s) $\tau_{r_0} = \tau_0/(\rho(1 - \phi))$	0,232	0,80	0,61	2,12	1,54
albastroïde impur $\phi = 1$ % $t_i = 15\%$	0,051	1,14	τ (mmol.m^{-2}.s^{-1})	0,0050	0,0179	0,0134	0,0490	0,0351
			τ (mg.m^{-2}.s^{-1})	0,86	3,11	2,33	8,53	6,10
			Valeur sécuritaire (nm/s) $(\tau_r + \tau_{r_0})/2$	0,41	1,47	1,10	4,04	2,89

Tableau 7.8 – Valeurs du taux de dissolution, τ, et du taux de récession, τ_r, en fonction du faciès de gypse aux différents IS des systèmes étudiés

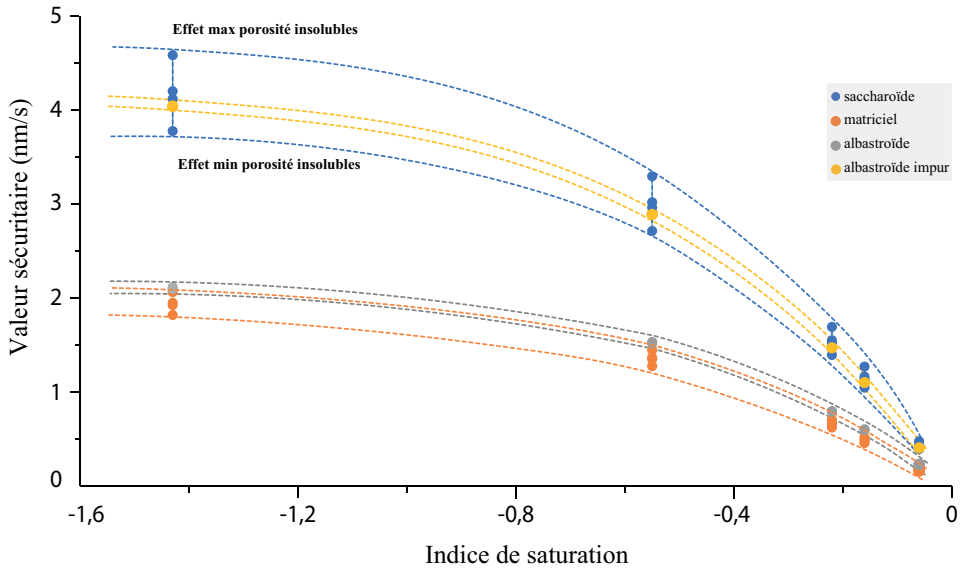


Figure 7.3 – Évolution du taux de récession en fonction de l'indice de saturation du système étudié pour chacun des faciès de gypse

7.2 Investigations des processus de dissolution affectant le sous-sol du Bois de la Tussion

Le bois de la Tussion, se situe sur la commune de Villepinte dans le département de Seine-Saint-Denis, un secteur fortement urbanisé de la région parisienne. Ce bois de 18, 6 ha est bordé dans sa partie sud par des voies SNCF et par le canal de l'Ourcq (figure 7.4) qui s'écoule d'est en ouest pour rejoindre Paris. Ce canal constitue le principal élément du réseau hydrographique de la zone d'étude.

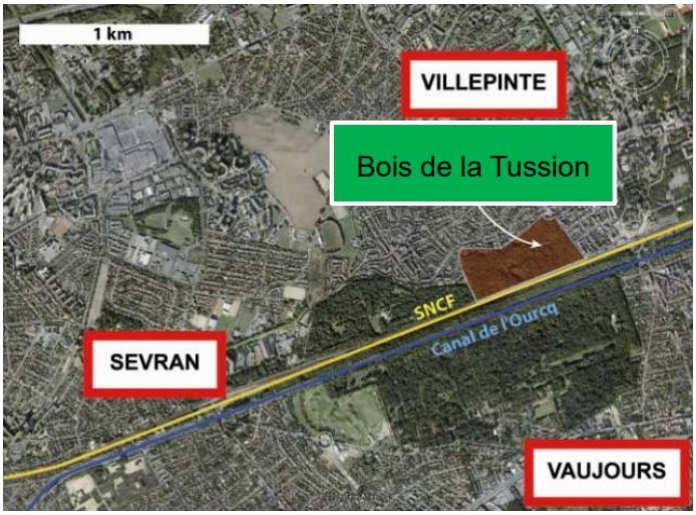


Figure 7.4 – Localisation et contexte géographique du Bois de la Tussion (source Google Earth ©et Charmoille *et al.* (2011) [22]

Le Bois de la Tussion est une zone verte qui constituait un parc accessible au public, mais suite à des effondrements de type fontis qui se sont déclenchés dans l'emprise du parc, cet accès public a été fermé. Des effondrements du même type ont aussi affecté les voies SNCF et le canal.

Le substratum géologique constituant le sous-sol du bois de la Tussion est constitué par des formations bartoniennes (marnes infra-gypseuses, marno-calcaire de Saint Ouen et sables de Beauchamp) et lutétiennes (marnes et caillasses et calcaire grossier) sous une couche quaternaire d'alluvions modernes. Ces horizons contiennent plusieurs niveaux gypseux reconnus par sondage et qui sont sensibles à la dissolution. Ils sont localisées principalement dans les niveaux du Bartonien supérieur (également dénommée Ludien) et ceux du Lutétien. Des sondages récents réalisés par l'inspection générale des carrières (IGC) en 2009 révèlent une épaisseur des Marnes infra-gypseuses de l'ordre de 12 m contenant des lentilles de gypse peu épaisses. Ils ont atteint le toit des Marnes et Caillasses, sous les sables de Beauchamp, à environ 15 à 16 m sous le niveau du canal de l'Ourcq. Il a été mis en évidence la présence de trois aquifères jusqu'à une profondeur de 50 mètres (figure 7.5. Le seul aquifère libre

est l'aquifère superficiel des marnes infra-gypseuses. Les aquifères de Saint Ouen et des marnes et caillasses sont captifs.

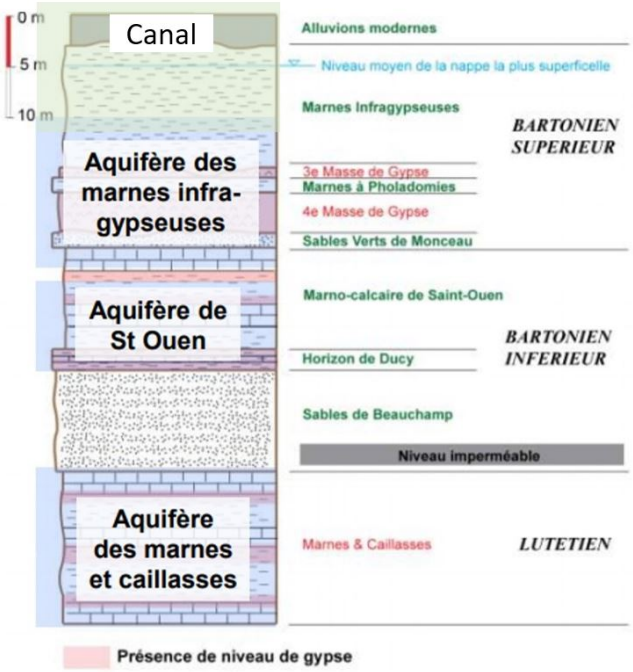


Figure 7.5 – Position des différents aquifères par rapport aux formations gypsifères de Bois de la Tussion (Charmoille *et al.*, 2011 [22])

L'aquifère des marnes et caillasses, le plus profond, joue un rôle prépondérant dans le processus de dissolution du gypse des formations bartoniennes. La charge hydraulique importante de cet aquifère influence celui de Saint-Ouen qui a un fort potentiel de dissolution du gypse. Ceci induit la création d'une charge imposée sous les sables Verts de Monceau (figure 7.5) et conduit à amener les eaux de cet aquifère au contact avec les marnes infra-gypseuses (4ème masse de gypse) et d'y induire des dissolutions significatives [82]. Ce mécanisme pourrait être également complété par des échanges avec les eaux d'infiltration de la surface.

La même année, l'Ineris a mis en place un dispositif d'instrumentation destiné à acquérir un ensemble de données hydrogéochimiques pour élaborer un schéma du fonctionnement hydrogéologique du sous-sol de ce bois. Les investigations hydrogéologiques et hydrochimiques ont été réalisées à partir d'un ensemble de 13 piézomètres représentées sur la figure 7.6. Les données acquises montrent que la morphologie globale de la surface piézomètrique de la nappe superficielle des marnes infra-gypseuses dans l'enceinte du bois de la Tussion est quasiment identique 10 ans après.

Une représentation graphique des côtes piézométriques (NGF) pendant l'année 2009 des deux aquifères instrumentés (Calcaire de Saint-Ouen et Marnes infra-gypseuses), en fonction de leurs abscisses en coordonnés Lambert met en évidence

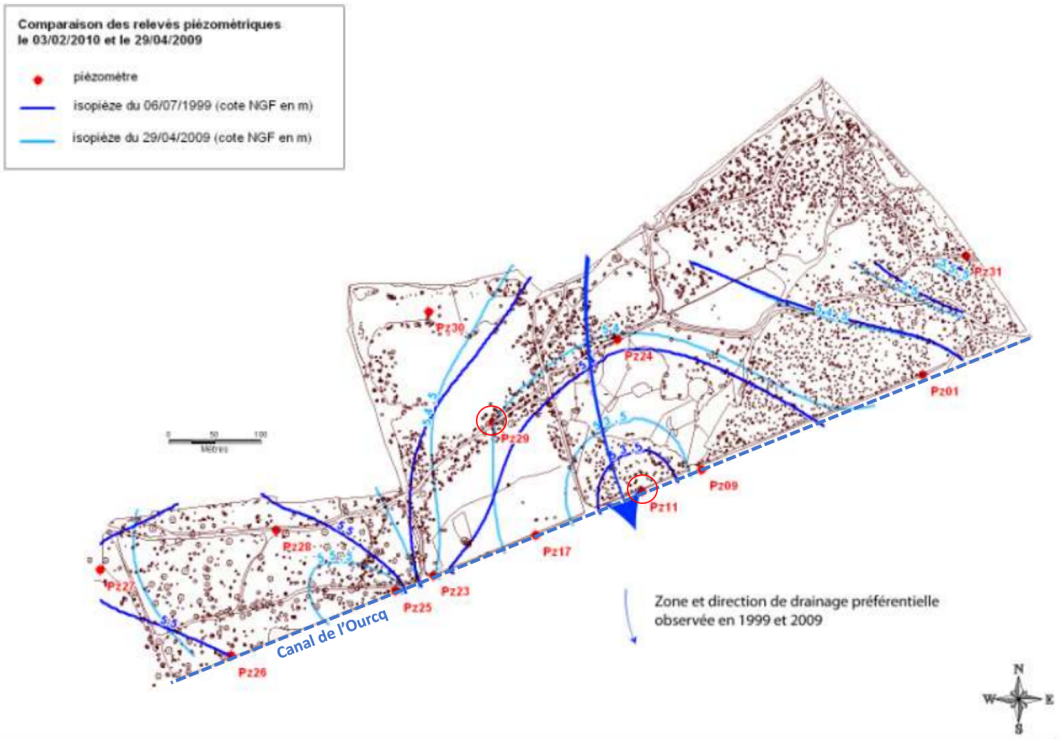


Figure 7.6 – Comparaison des surfaces piézométriques en 2009 (bleu) et 1999 (rouge) et localisation des piézomètres (source : Ineris)

l'existence d'un gradient de charge depuis le nord−nord-ouest vers le sud− sud-est du site (figure 7.7), soit suivant une direction normale à celle du canal de l'Ourcq avec une différence d'environ 2 mètres des niveaux piézométriques de la nappe des marnes infragypseuses entre les deux extrémités de la zone (figure 7.7). Le gradient hydraulique est d'environ $0,008$ suivant la direction de l'écoulement. Une mesure en continue du niveau piézométrique a été effectuée pour les deux piézomètres PZ29 et PZ11 développés dans l'aquifère des marnes infra-gypseuses. Ils sont identifiés avec un cercle rouge dans la figure 7.6.

La minéralisation globale de l'eau a été déterminée par la mesure de la conductivité électrique. Cette méthode est la plus rapide et économique pour identifier le développement d'un processus de dissolution de gypse, en considérant que celui-ci va fortement minéraliser l'eau de l'aquifère et donc modifier notablement sa conductivité électrique.

Les mesures en continu réalisées dans l'aquifère SO n'ont pas été prises en compte en raison de sa faible perméabilité, car la mesure de la conductivité électrique y est peu fiable suite à un renouvellement de l'eau pas assez important dans les piézomètres.

La minéralisation de l'aquifère des marnes infra-gypseuses est relativement constante

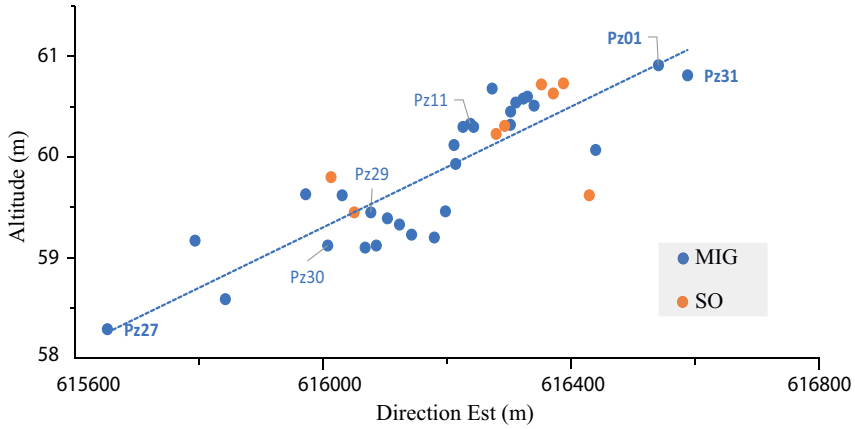


Figure 7.7 – Représentation schématique des côtes piézométriques relevées dans les aquifères des marnes infra-gypseuses (MIG) et du calcaire de Saint-Ouen (SO), en fonction de leur abscisse Lambert

dans le temps. Néanmoins, sur une durée d'une année, la conductivité électrique du PZ29 évolue de 1 à $1,5$ mS.cm^{-1}. Ceci témoigne d'une augmentation relativement importante de la composition chimique de l'eau indiquant une évolution, à l'amont de ce piézomètre, de la dissolution au sein de l'aquifère des marnes infra-gypseuses.

L'analyse piézométrique globale montre que l'aquifère superficiel des marnes infra-gypseuse alimente le canal. Cependant, il n'est pas exclu que des transferts depuis le canal vers l'aquifère des marnes infra-gypseuses existent si le battement de cette nappe amène son niveau piézométrique à un niveau comparable ou plus faible que celui du canal.

Les valeurs des indices de saturation vis-à-vis du gypse de l'ensemble des analyses disponibles ont été calculées avec le logiciel CHESS avec la base thermodynamique établie et utilisée pour la validation de la relation d'étalonnage. Un calcul similaire avait été auparavant réalisé à l'aide du module PHREEQC inclus dans le logiciel AquaChem5.1 (Schlumberger water services). L'évolution des indices de saturation en fonction de la concentration en sulfate est différente pour chaque date de prélèvement (figure 7.8). L'aquifère de Saint-Ouen a un potentiel de dissolution plus important de celui des marnes infra-gypseuses avec des indices de saturation comprises entre $-0,6$ et $-1,4$. Les eaux prélevées dans l'aquifère des marnes infra-gypseuses mettent en évidence une variabilité de leur état de saturation vis-à-vis du gypse. Elles sont soit en quasi-équilibre avec le gypse (IS entre $0,002$ et $0,05$) soit en sous-saturation (IS entre $-0,7$ et $-0,04$).

Les eaux prélevées en juillet 2009 présentent des valeurs de conductivités importantes : entre $1,84$ et $2,88$ mS.cm^{-1} et même jusqu'à $2,95$ mS.cm^{-1} en juillet 2010 (PZ01). Un nombre important de ces valeurs sont plus élevées que la valeur expérimentale correspondant à une dissolution du gypse dans l'eau courante du laboratoire

($\approx 2,2$ mS.cm^{-1}). En utilisant la même approche employée pour la validation de la relation d'étalonnage (formalisme d'Appelo (2017) [4]), les valeurs de la conductivité ont été calculées à partir des analyses chimiques des eaux prélevées. Les valeurs obtenues sont plus faibles que les mesures sur terrain (figure 7.9). La conductivité maximale est égale à environ $2,36$ mS.cm^{-1} et concorde bien avec nos résultats du laboratoire. Cet écart pour les plus fortes valeurs traduit un biais de la mesure sur le terrain par des eaux très turbides contenant des particules en suspension.

La figure 7.10 confirme l'augmentation de la conductivité avec les concentrations en sulfate. L'équilibre par rapport au gypse est atteint quand les concentrations en sulfate sont égales à environ 1400 mg.L^{-1}. Quand ils dépassent les 1400 mg.L^{-1}, les solutions deviennent sursaturées par rapport au gypse (IS gypse= $0,002$ à $0,05$). Les concentrations en sulfate dépassent les 1400 mg.L^{-1} pour les piézomètres PZ01, PZ27 et PZ30 situés aux extrémités nord-est et nord de la zone investiguée et elles sont plus faibles au centre ($<$ 900 mg.L^{-1} PZ26 et PZ29) comme présentées dans la figure 7.10. Le rapport molaire calcium/sulfate étant supérieur à 1 implique que ces eaux sont le résultat d'un transfert d'une eau bicarbonatée de l'aquifère de Saint-Ouen. Les différentes informations hydrogéologiques collectés par les précédentes études et les sondages [22] confirment cette hypothèse. La mise en évidence des différentes relations entre les aquifères a indiqué que l'aquifère des marnes et caillasses, le plus profond, joue un rôle prépondérant dans le processus de dissolution des masses du gypse des formations bartoniennes par l'intermédiaire de l'aquifère de Saint Ouen.

Les points très concentrés en sulfate sont associés aux zones de dissolution des lentilles gypseuses des marnes infra-gypseuses. La représentation spatiale des concentrations en sulfate des différents piézomètres (figure 7.11) permet de distinguer des zones à fortes concentration en sulfate (gros cercles) supérieures à 800 mg.L^{-1} qui témoignent d'une dissolution importante et peu active et des zones à faibles concentrations (petits cercles) comprise entre 350 et 800 mg.L^{-1} qui ont un potentiel de dissolution important vis-à-vis du gypse. L'évolution de ces concentrations indique alors une forte variabilité des processus de dissolution du gypse à l'échelle de la zone d'étude avec vers l'ouest et l'est une dissolution limitée alors que dans la partie centrale, les processus de dissolution semblent très actifs.

Les piézomètres situés au sud, proches de la rive droite du canal de l'Ourcq présentent des fluctuations de leur conductivité électrique au cours du temps et une eau plus minéralisée que les eaux des piézomètres éloignés du canal. Ceci est à mettre en relation avec la présence de gypse affleurant dans les terrains constituant la berge du canal et non avec une alimentation du canal par les aquifères. Ainsi, les fluctuations des mesures du piézomètre PZ01 (figure 7.10) sont parfois dues à l'influence des eaux venant du nord chargées par la dissolution des lentilles, et parfois

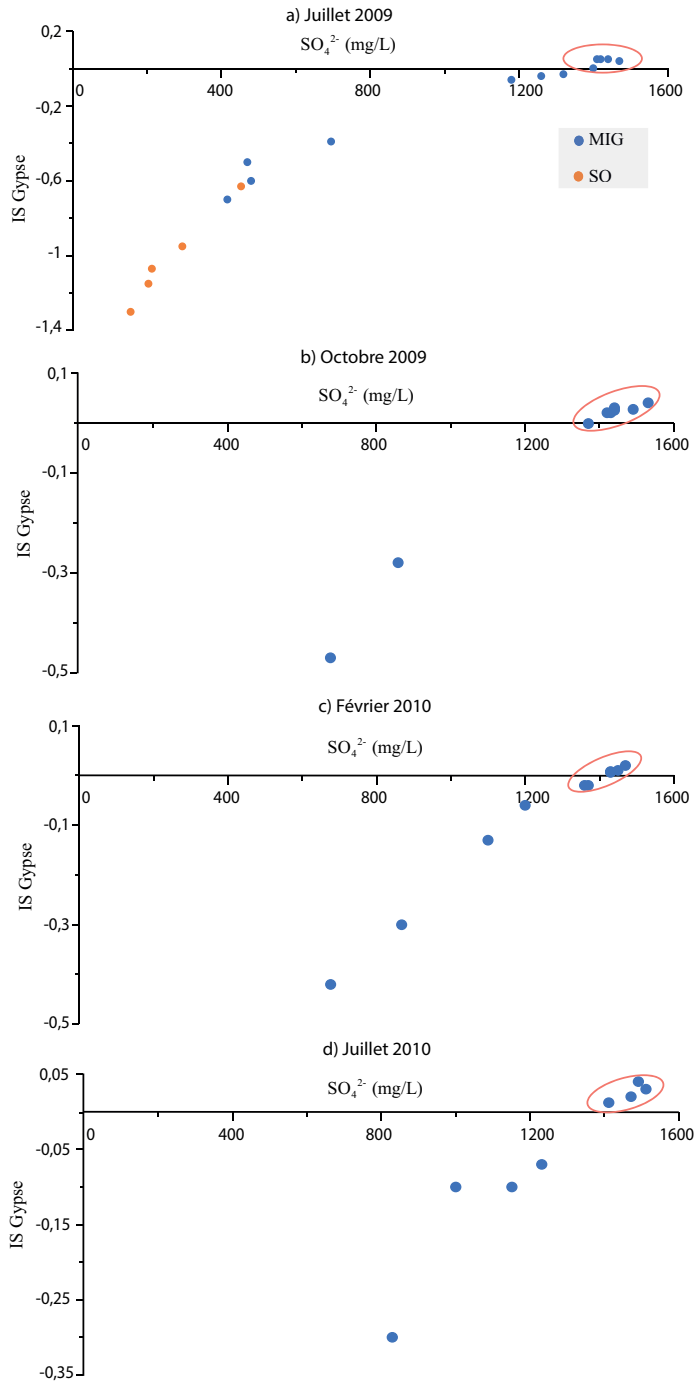


Figure 7.8 – Indice de saturation vis-à-vis du gypse en fonction de la concentration en sulfate des analyses de l'aquifère MIG et du SO pour les quatre campagnes de prélèvements

à celles des eaux venant du sud chargées en sulfate par la dissolution du gypse des berges. Ce changement d'influence est corrélé avec la position relative de la surface piézométrique de l'aquifère des marnes infra-gypseuses par rapport au niveau d'eau

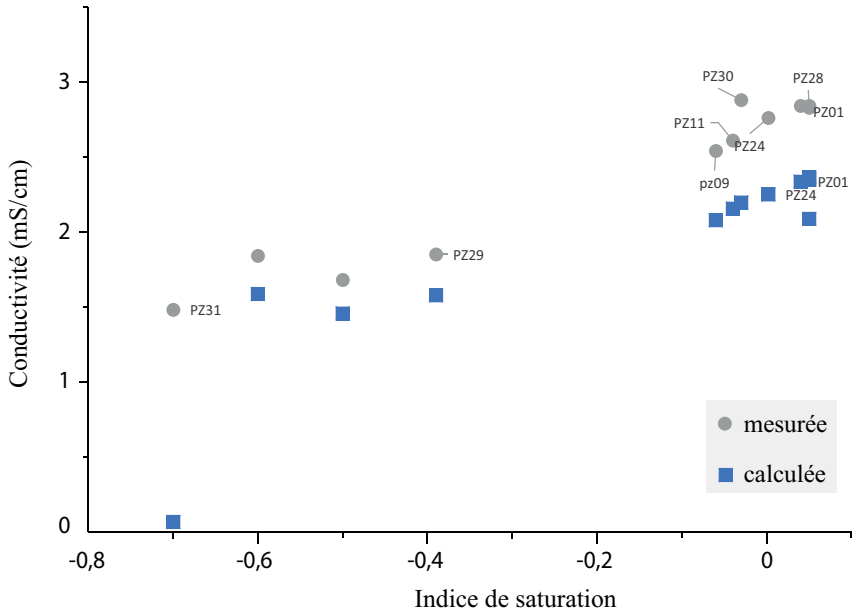


Figure 7.9 – Conductivité électrique mesurée et calculée en fonction des indices de saturations pour l'ensemble des mesures des piézomètres du bois de la Tussion (Juillet 2009)

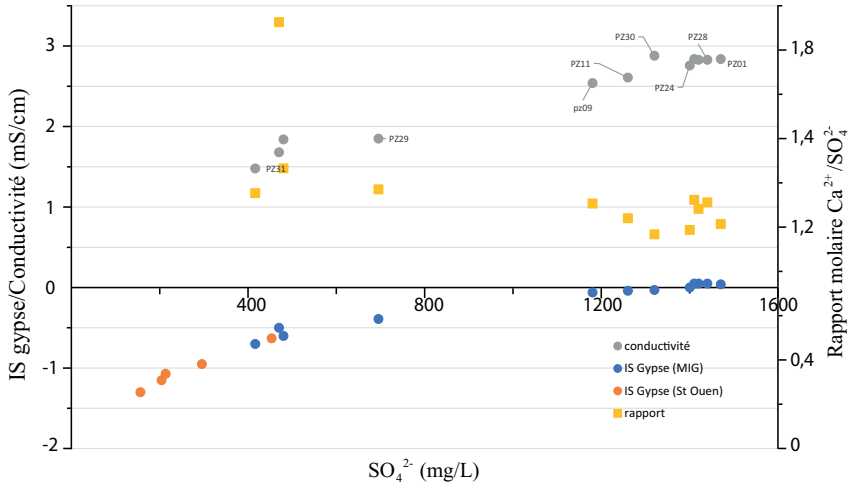


Figure 7.10 – Conductivité électrique et rapport molaire calcium/sulfate en fonction de la concentration en sulfate pour l'ensemble des mesures du bois de la Tussion (Juillet 2009)

du canal qui crée une inversion du sens des échanges nappe-canal et donc de la direction d'écoulement au niveau de ce piézomètre.

Les analyses chimiques montrent que les concentrations en calcium et sulfate augmentent de manière proportionnelle pour la majorité des points (figure 7.12). Ceci confirme que les principales sources de ces ions sont liées à une dissolution du

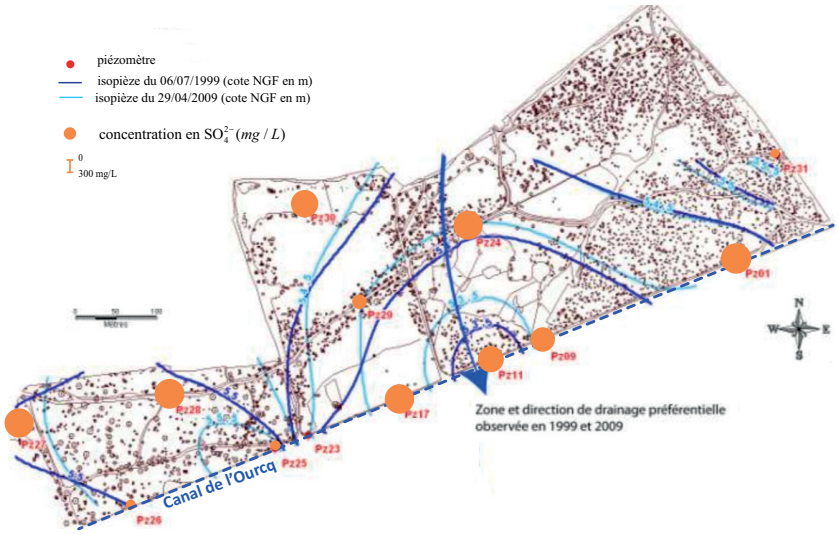


Figure 7.11 – Représentation spatiale à l'échelle de la zone du Bois de la Tussion des concentrations en SO_4^{2-} (mg.L^{-1})

gypse présent dans la formation aquifère. Il existe cependant un point encerclé en rouge dans la figure qui présente un excès de calcium. Pour évaluer une potentielle influence de l'équilibre de la calcite, il a été étudié l'évolution des bicarbonates dans le système.

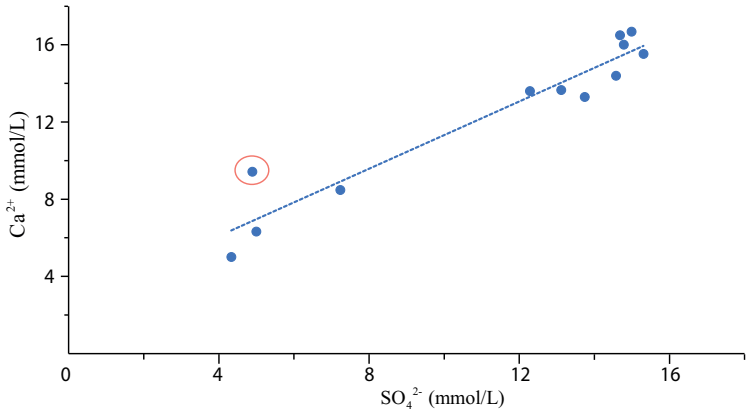


Figure 7.12 – Relation entre les concentrations en calcium et sulfate de différents piézomètres dans le bois de la Tussion (campagne de prélèvement juillet 2009)

La quasi-constance de la concentration en bicarbonates par rapport aux concentrations de calcium (figure 7.13) montre que l'ensemble des échantillons a vraisemblablement atteint une saturation en calcite.

L'influence de la dolomite a aussi été étudiée en évaluant l'existence d'une relation entre les concentrations en calcium et en magnésium des eaux. La figure 7.14 montre que les concentrations en magnésium sont faibles, entre $0,8$ et $2,8$ mmol.L^{-1}

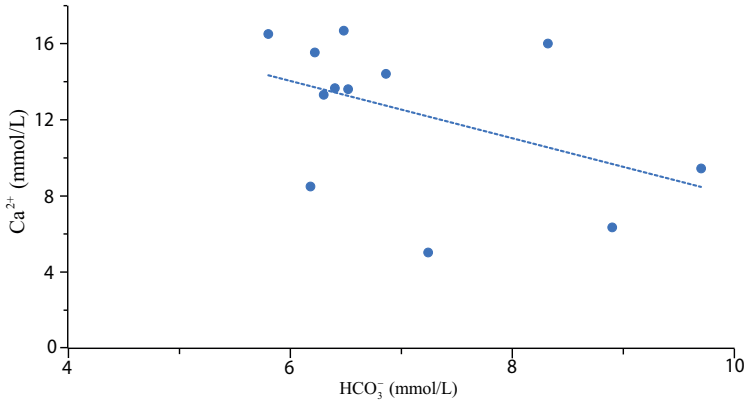


Figure 7.13 – Relation entre les concentrations en calcium et bicarbonates de différents piézomètres dans le bois de la Tussion (campagne de prélèvement juillet 2009)

(19, 44 et 68, 05 mg.L^{-1}). Aucune corrélation avec les concentrations en calcium n'apparaît. Ceci établit que la dolomite ne semble pas avoir une influence et il n'est donc pas utile de prendre en compte une transformation calcite-dolomite dans l'interprétation et la simulation géochimique des analyses.

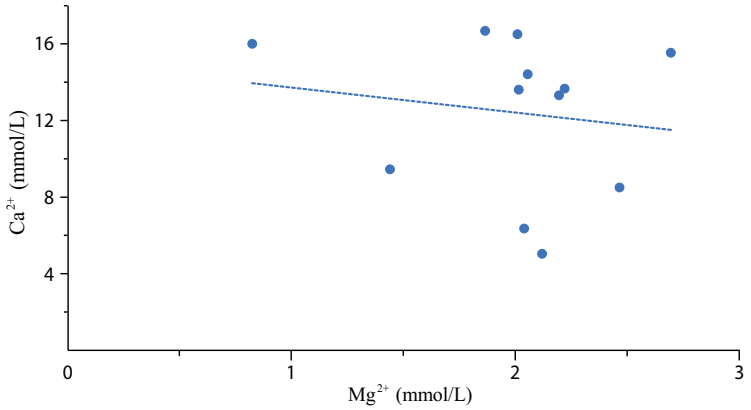


Figure 7.14 – Relation entre les concentrations en calcium et magnésium de différents piézomètres dans le bois de la Tussion (campagne de prélèvement juillet 2009)

Un taux de récession effectif a été évalué à partir des indices de saturation des différents prélèvements de l'aquifère des marnes infra-gypseuses. Il a été considéré les paramètres cinétiques des faciès du gypse saccharoïde et matriciel, les plus répandus dans ces horizons, déterminés avec l'eau de robinet et à une température de 15°C. Les résultats présentés sur la figure 7.15 indiquent une évolution quasi-linéaire des valeurs sécuritaires du taux de récession en fonction de l'état de saturation du système. Cette linéarité apparente est liée à la valeur de l'exposant n proche de l'unité.

Le gypse saccharoïde a des vitesses de récession environ 2 à 3 fois plus importantes que celles du gypse matriciel selon l'état de saturation du système, la porosité et la teneur en insolubles du faciès. L'influence de la porosité et des teneurs en insolubles du gypse matriciel sur le taux de récession n'est pas significative en raison de l'effet de recouvrement par la matrice argilo-carbonatée qui limite la cinétique de dissolution. Cependant, cet effet est sous-estimé pour de fortes vitesses d'écoulement car la matrice de protection pourrait ne pas résister et son détachement instantané modifierait la vitesse de récession.

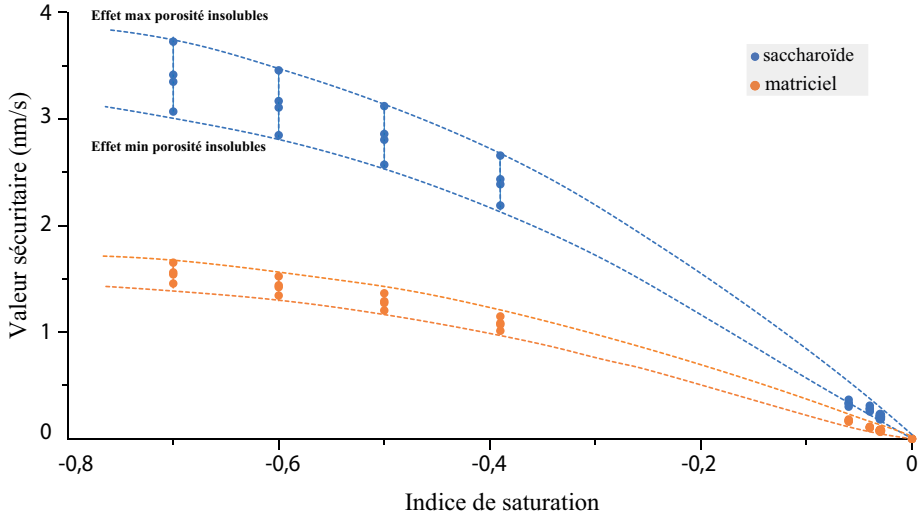


Figure 7.15 – Évolution du taux de récession effectif en fonction des indices de saturation des différents prélèvements dans la Bois de la Tussion (aquifère des marnes infra-gypseuses)

7.3 Synthèse

Dans ce chapitre, les connaissances acquises sur la dissolution des gypses étudiés ont été appliquées pour interpréter les données de reconnaissance acquises afin de quantifier l'aléa mouvements de terrain lié aux phénomènes de dissolution des évaporites sur deux sites du département de Seine-Saint-Denis.

Le premier site concerne la future ligne 16 du Grand Paris Express entre les stations de Sevran-Beaudottes et Sevran-Livry. Pour ce site, les analyses chimiques des eaux de 5 piézomètres ont été utilisées pour évaluer l'indice de saturation vis-à-vis du gypse de l'aquifère des marnes et caillasses. Le contexte hydrogéologique concordait avec une nappe en équilibre avec le gypse, mais les concentrations en sulfate des analyses présentaient des valeurs supérieures ou inférieures par rapport à une valeur seuil de 1450 mg.L^{-1} utilisé comme critère usuel. En associant les

fortes concentrations en magnésium (161 mg.L^{-1}) et en sulfate (1810 mg.L^{-1}) de l'analyse du prélèvement 6141−MC à l'influence d'insolubles de type dolomite, il a pu être établi que cette eau avait un indice de saturation du gypse légèrement négatif ($-0,06$). Du fait du mécanisme de la transformation dolomite-calcite identifié à partir de simulations géochimiques, il est donc possible qu'une eau présente une concentration en sulfate supérieure à la valeur seuil usuelle et qu'elle soit sous saturée vis-à-vis du gypse mais avec des taux de dissolution modestes.

De même, les concentrations en sulfate des prélèvements 6145−MC et 6149−MC, comprises entre 1200 et 1300 mg.L^{-1}, peuvent correspondre à un état d'équilibre avec le gypse, sous réserve que l'eau en contact soit initialement de type calcique bicarbonatée, avec une concentration en calcium proche de 300 mg.L^{-1}. Les simulations géochimiques spécifiques à ces eaux ont établi que cette situation se caractérisait par un rapport molaire calcium/sulfate supérieur à l'unité et proche de $1,17$. Une telle signature n'apparaît pas dans les analyses de ces prélèvements et donc ces deux prélèvements correspondent à un état de sous saturation marqué avec un indice de saturation égal respectivement à $-0,22$ et $-0,16$.

L'analyse des deux autres prélèvements 6139−MC et 6142−SO ont établi l'existence d'échanges réciproques entre l'aquifère des marnes et caillasses et celui de Saint Ouen. L'eau du Saint Ouen s'avère très chargée en sulfate suite à des interactions de l'eau de cet aquifère avec celle issue de celui des marnes et caillasses au travers d'une zone d'échange dans la couche imperméable des sables de Beauchamp les séparant. Inversement, l'eau du prélèvement 6139−MC présente un indice de saturation faible, égal à environ $-1,4$, traduisant un apport d'eau depuis un aquifère exempt de gypse tel que le calcaire grossier. Mais en raison des quantités importantes de sulfate pour ces deux prélèvements, il n'a pas été possible d'établir une composition d'une eau externe à l'aquifère des marnes et caillasses et qui l'alimenterait.

En utilisant d'une part l'indice de saturation de chacun des prélèvements, et les caractérisations expérimentales des gypses étudiés, il a pu être évalué pour chaque point une valeur du taux de récession effectif en fonction du faciès de gypse potentiellement présent. Ces valeurs permettent de quantifier l'état et l'avancée de la dissolution naturelle de gypses sur la zone d'étude.

Le second site, celui du Bois de la Tussion, utilisé comme parc de loisirs, a été fermé au public en 2009 suite à des affaissements de type fontis. Ces affaissements traduisent une dissolution naturelle de gypse dans l'aquifère des marnes infragypseuses qui est activé par le drainage de cette nappe par le canal de l'Ourcq longeant le site. En utilisant les analyses chimiques disponibles, les valeurs des indices de saturation vis-à-vis du gypse et des insolubles potentiellement présents (calcite, dolomite, magnésite) ont été réévaluées en utilisant la base de données thermodynamiques validée par nos mesures. Aucune signature identifiant l'influence des insolubles potentielle-

ment présents n'a pu être identifiée. La minéralisation de l'eau de cet aquifère par la dissolution du gypse se traduit par un alignement des mesures dans un diagramme calcium sulfate. Ceci est à mettre en relation avec le fait qu'il s'agit d'un aquifère superficiel et donc alimentée par des eaux d'infiltration peu minéralisée.

Un suivi extensif de la minéralisation de l'aquifère des marnes infra-gypseuses avait été réalisé par des mesures de la conductivité électrique. En utilisant la procédure d'évaluation développée pour la caractérisation de la relation d'étalonnage, les valeurs de conductivité électriques ont été recalculées pour l'ensemble des analyses d'eaux exploitables. Les mêmes tendances et corrélations avec l'indice de saturation que les mesures in situ ont été retrouvées, avec cependant un décalage, en particulier pour les points correspondant à un état saturé, voir sursaturé au vue des concentrations. Ce décalage et en particulier les mesures approchant les 3 $mS.cm^{-1}$ sont à rattacher à un biais des mesures de terrain en raison de la forte turbidité des prélèvements.

A partir des valeurs recalculées des indices de saturation, il a pu aussi être calculé des valeurs du taux de récession effectif pour les deux faciès les plus représentés dans les marnes infra-gypseuses : le gypse saccharoïde et le gypse matriciel. En raison du l'effet de recouvrement des grains par les insolubles du gypse matriciel, les valeurs du taux effectif du gypse matriciel sont globalement deux fois plus faibles que celles du gypse saccharoïde. Pour un même faciès, ces valeurs présentent, à indice de saturation fixé, un intervalle de variation fonction de la porosité et de la teneur en insolubles. Cet intervalle est plus important pour les gypses saccharoïdes, mais pour les deux faciès, il diminue lorsque l'indice de saturation augmente.

Conclusion générale
&
perspectives

L'objectif de ce travail de recherche était d'apporter une compréhension des processus impliqués dans la dissolution de gypses naturels en fonction de leurs caractéristiques pétrographiques et texturales. En fonction de celles-ci, ces processus peuvent se différencier de ceux du minéral gypse, supposé sans impuretés. La connaissance de ces interactions a pour but d'associer la spécificité de la dissolution d'une roche gypseuse aux composantes hydrodynamiques et chimiques intervenant dans le développement des cavités souterraines qui peuvent être à l'origine de désordres de type affaissement, fontis ou effondrements localisés. Cette recherche a pour origine une hypothèse émise à l'occasion d'expertises effectuées par la direction des risques sol et sous-sol de l'Ineris. Elle repose sur l'étude des gypses saccharoïdes, tels que ceux localisés dans les formations du Ludien sous le Grand Paris, qui pouvaient perdre leur cohésion suite à des infiltrations d'eaux et se désagréger en petits grains de gypse sous l'effet d'une faible sollicitation mécanique. C'est la raison pour laquelle un des objectifs était d'identifier et de quantifier un flux de matière particulaire induit lors de la dissolution. Ce flux s'ajouterait au flux de masse par dissolution et il augmenterait la croissance d'un vide de dissolution dans une formation gypsifère. Ce flux particulaire peut être constitué par des grains de gypse libérés par la dissolution et/ou une déstructuration, mais également par des particules non gypseuses représentant les autres minéraux présents. Ceux-ci correspondent à des impuretés (d'un point de vue chimique) par rapport au gypse minéral, $CaSO_4{,}2H_2O$, mais ils ont été dénommés insolubles car ils présentent une solubilité beaucoup plus faible que celle du gypse.

Cette double origine des particules constituant un tel flux nous a conduit à constituer une collection de gypses naturels se différenciant par leur texture et au sein d'une même texture par leur porosité et leur teneur en insolubles. Chaque gypse sélectionné présente aussi, à l'échelle centimétrique, celle de l'échantillon expérimental, un aspect "homogène" qui se conserve pendant la dissolution. Les échantillons de gypse de cette collection sont issus des formations gypseuses du périmètre de reconnaissance du Grand Paris Express, plus précisément dans le périmètre de Sevran-Livry dans le département de Seine-Saint-Denis. La collection a pu être constituée

grâce aux carottes fournies par la Société du Grand Paris. Les échantillons étudiés se répartissent en trois faciès différents : saccharoïde, albastroïde et matriciel.

Nous avons défini, validé et enfin utilisé différents protocoles expérimentaux afin de quantifier d'une part la variabilité du taux de dissolution selon le faciès de gypse et d'autre part le flux de particules libérées par érosion et/ou par la dissolution.

Il a d'abord été établi une relation d'étalonnage entre la conductivité électrique d'une solution à base d'eau pure ou d'eau courante et sa concentration en gypse dissout. Pour un système gypse-eau pure, les valeurs de la concentration à saturation du gypse minéral déterminées expérimentalement à partir des courbes d'étalonnage correspondent à la limite de solubilité du gypse. Les résultats obtenus à différentes températures, comprises entre 10 et 25°C sont respectivement 15,1, 15,53, 15,9 et 16,1 mol.L^{-1}. Ces valeurs correspondent bien à celles déduites la courbe de la solubilité moyenne en fonction de la température dans la littérature [114]. La relation obtenue entre la concentration et la conductivité électrique de la solution est non linéaire et s'exprime sous la forme d'un polynôme de degré 3 dont les valeurs des coefficients et notamment de l'exposant ont été validées analytiquement à l'aide du logiciel CHESS suivant le formalise d'Appelo [4]. En considérant le modèle d'activité de Davies, nous avons défini une expression analytique permettant d'évaluer directement les concentrations en calcium et en sulfate de la solution et donc celle de gypse solubilisé en fonction de l'indice de saturation et des valeurs des constantes d'équilibre du gypse, K_s, et du complexe $CaSO_4^0$, K_f, pour une température définie. Les courbes d'étalonnage expérimentales ont été étendues au système gypse-eau courante qui est proche d'une eau naturelle peu minéralisée. Ces relations ont aussi été validées analytiquement par modélisation hydrogéochimiques en utilisant les données relatives au gypse ($K_s = 10^{-4,58}$ et $K_f = 10^{-2,3}$ à 25°C) de la base thermodynamiques WATEQ4F [129].

Des expériences utilisant la méthode des disques tournants et des essais en batch nous ont permis de déterminer, pour chaque faciès et pour différentes températures, les valeurs des paramètres d'une loi cinétique de dissolution à partir de la mesure de la conductivité électrique de la solution. La méthode des disques tournants dont l'objectif est la détermination du taux de dissociation de la phase solide soluble a été étendue. Afin d'évaluer l'influence de la texture et des insolubles, nous avons défini une méthode non conventionnelle de disques tournants qui consistent à conduire l'expérience jusqu'à saturation complète de la solution. Ce protocole permet d'éliminer les incertitudes liées aux écarts des conditions initiales, en particulier de température, avec une mesure pendant une durée courte correspondant à un faible accroissement de la conductivité électrique, d'environ 10 μS.cm^{-1}. La détermination des paramètres suivant la théorie d'une cinétique mixte peut alors s'effectuer directement à partir de l'évolution de la concentration déduite des mesures de conductivité et

non pas par l'intermédiaire de l'évaluation d'une dérivée temporelle qui est source d'incertitude. Enfin la mesure jusqu'à saturation complète de la solution, d'une durée d'environ 2 à 3 jours, implique la solubilisation d'une quantité importante de matière qui modifie significativement la géométrie de la surface du disque. Cette modification se traduit par la création d'une rugosité de surface dont le développement et la nature spécifique propre à chaque faciès et échantillon étudié. L'existence de cette rugosité a pour conséquence que cette méthode non conventionnelle permet de quantifier un taux de dissolution effectif, déterminé à partir du flux sortant de la couche limite, et qui dépend des caractéristiques texturales et pétrophysiques de l'échantillon ce qui répond ainsi à l'objectif énoncé en début de cette conclusion.

A partir de l'évolution des paramètres de la cinétique de dissolution en fonction de la vitesse de rotation, nous avons quantifié un coefficient de dissolution purement diffusif à vitesse nulle, dont la valeur varie entre 2 et 9 $\times 10^{-2}$ mmol.m^{-2}.s^{-1}, selon le faciès du gypse et la température considérés. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature ramenées aux mêmes conditions hydrodynamiques par Colombani (2008) [30]. Les valeurs de l'ordre de la cinétique sont proches de l'unité avec une dispersion autour d'une valeur moyenne égale à $1,12$ lorsque la vitesse de rotation ou la température varie. Cet ordre se rapproche de l'unité quand la rugosité est importante et il est supérieur à la moyenne si la teneur en insolubles est réduite. Cependant, nous n'avons pas trouvé une corrélation directe entre l'ordre de la loi cinétique et la teneur en insolubles du faciès considéré.

Pour que le taux de dissolution effectif déterminé pour chaque faciès de gypse soit représentatif des conditions in situ pour lesquelles la surface de contact n'est pas parfaitement lisse, nous avons effectué une quantification de coefficient de dissolution à vitesse nulle en utilisant des disques présentant initialement une rugosité acquise par dissolution. Les valeurs du taux de dissolution effectif sont du même ordre de grandeur que celles déterminées avec des disques polis mais présentent des variations, comprises entre -18% et 56%, selon le faciès du gypse considéré. Ces écarts ont été analysés en fonction de la rugosité spécifique et de la porosité de chaque échantillon et une modulation a été définie pour que le taux de dissolution effectif déterminé à partir d'un disque poli soit plus représentatif des conditions in situ. Nous avons également constaté que pour les gypses albastroïdes pur, très peu poreux et avec des cristaux centimétriques, la surface effective en contact avec la solution est sous estimée en raison du développement des plans de clivage lors de la dissolution qui augmentent significativement les taux de récession, d'environ 50%, et que pour les gypses saccharoïdes pouvant présenter des amas d'insoluble, les taux de récession augmentent d'environ 13%. Cependant, nous n'avons pas pu interpréter les données des essais avec des disques qui ont développé des patchs d'insolubles trop importants, de quelques centimètres, car ils induisent de trop grandes perturbations

de l'écoulement à l'échelle du disque.

Nous avons également identifié un comportement antagoniste entre l'influence de la porosité et la teneur en insolubles sur la cinétique de dissolution. Pour tous les faciès de gypse étudiés, l'effet de la rugosité et des insolubles ont un rôle prépondérant sur le coefficient de dissolution. La présence des impuretés, même en faibles quantités, inférieures à 10%, peut réduire l'effet de la porosité. Leur présence en fortes quantités, supérieures 10%, forme des reliefs répartis sur la surface qui pour une distribution non continue peuvent induire une légère diminution d'environ 7% du taux de récession en réduisant la surface effective de matière soluble en contact avec la solution. Lorsque ces insolubles se situent aux limites des grains de gypse ou englobent les grains de gypse comme pour le gypse matriciel, la présence de ces insolubles et les reliefs qu'ils forment ont un effet de revêtement qui protège la surface de la dissolution et qui peuvent réduire de moitié la cinétique de dissolution.

Pour la méthode non conventionnelle utilisée, la qualité des mesures se dégrade lorsque l'en se rapproche de l'équilibre en raison de l'épaisseur de la couche limite induite par la rugosité qui reste importante. Nous avons donc réalisé des essais de dissolution de gypse en batch afin d'évaluer l'influence d'un changement de la cinétique de dissociation à l'approche de la saturation qui correspond en fait à un équilibre entre dissociation et cristallisation à la surface du solide. L'analyse de l'ensemble des mesures a mis en évidence une double cinétique. Pour les différents échantillons étudiés, la valeur de la concentration relative de transition entre ces deux cinétiques est apparue relativement uniforme et proche de 94%. Ce comportement spécifique à des concentrations élevées se caractérise surtout par une forte augmentation de l'ordre de la loi cinétique n, compris entre 2 et 3, qui se rapprochent de valeurs courantes pour une cinétique de germination. Cette double cinétique de dissociation avait déjà été mis en évidence par Jeschke *et al.* (2001) [62] qui l'expliquaient par des défauts et impuretés des cristaux de gypse.

L'ajout des microparticules de silice ou d'argile lors des essais en batch n'influence pas les valeurs des paramètres de la double cinétique. En conséquence, les insolubles présents dans les gypses étudiés influencent le taux de dissolution effectif en modifiant la couche limite par la rugosité et/ou par l'effet de recouvrement qu'ils induisent, mais ils ne modifient pas le taux de dissociation du gypse minéral. Nous avons constaté que les valeurs des paramètres de la seconde cinétique sont très sensibles à l'incertitude portant sur la concentration de la solution en fin d'essai en batch, C_{ref}, utilisée pour l'interprétation. Aussi, les valeurs déterminées par nos expériences sont donc très indicatives de celles d'une double cinétique de dissociation du gypse minéral.

La caractérisation de la dissolution par la méthode non conventionnelle des disques tournants et par les essais en batch a été effectuée avec de l'eau pure,

puis avec de l'eau courante du réseau de distribution de Fontainebleau, car celle-ci sera utilisée pour les expériences réalisées pour caractériser le flux particulaire. Les valeurs des taux de dissolution effectif sont légèrement inférieures en raison de la présence initiale d'ions dans la solution dont ceux du calcium et du sulfate commun avec le gypse, mais les relations avec la rugosité et la présence d'insolubles sont relativement identiques.

Nous avons ensuite évalué les rôles de l'érosion et du transport particulaire lié à la dissolution du gypse en réalisant des expériences avec une faible vitesse d'écoulement constante (10^{-3} à 10^{-2} m.s^{-1}) à la surface de blocs immergées dans un canal horizontal rempli d'eau. Les grains libérés lors de la dissolution des surfaces exposées ont été collectés par sédimentation dans une solution saturée en gypse. Nous avons déterminé la minéralogie de ces grains par des observations binoculaires et des analyses par DRX. Pour tous les blocs, le flux particulaire s'est révélé faible par rapport à la perte de masse totale dominée par la dissolution. Celle-ci conduit à une libération des grains d'insolubles et de seulement quelques grains de gypse qui résultent soit de l'érosion de grains faiblement liés aux autres soit d'une déstructuration de la matrice d'insolubles qui contient des grains de gypse. Pour les gypses à texture matricielle, la dissolution conserve la géométrie de la matrice d'insolubles une fois les grains de gypse dissous. En raison du ralentissement de la dissolution par effet de revêtement, la profondeur de pénétration de la dissolution est restée faible, même en augmentant la durée du lessivage. Aussi, nous n'avons pas observé une déstructuration brusque de cette matrice très poreuse, comme cela pourrait se produire in situ avec une dissolution affectant un volume important. Nous avons observé une érosion de la matrice lorsque celle-ci était principalement composée d'argiles.

Malgré les nombreux essais expérimentaux, les résultats n'ont pas mis en évidence un rôle d'entrainement ou de libération de grains du gypse par érosion pouvant s'ajouter à la dissolution suite à une déstructuration du matériau. Pour chaque faciès de gypse étudié, nous avons donc évalué un taux de récession qui tient compte de la libération de particules présentes dans l'échantillon par la dissolution, mis à part pour le gypse matriciel pour lequel il n'est pas possible de considérer un flux particulaire continu. Les valeurs des taux de dissolution global, et du flux particulaire varient en fonction de la vitesse d'écoulement. Les valeurs du taux de dissolution effectif déterminées pour la vitesse de 1 cm.s^{-1} présentent un écart de 5 à 50% par rapport à celles du taux de dissolution à vitesse nulle déterminées par la méthode non conventionnelle des disques tournants. Ces écarts sont beaucoup plus faibles par rapport à ceux déterminés avec les taux de dissolution effectifs pour la vitesse de $0,1$ cm.s^{-1}. Aussi, nous avons utilisé les valeurs du taux de récession avec et sans prise en compte de la teneur en insolubles, suivant leur résistante à l'érosion, pour déterminer des valeurs sécuritaires quantifiant la cinétique de dissolution naturelle des gypses

étudiés en fonction de leur caractéristiques pétrophysiques et pétrographique. Ces valeurs variant de 1 à 6 nm.s^{-1} pour une vitesse de 1 cm.s^{-1} maximisent le taux de dissolution naturel, in situ, et dans le champ lointain proche d'une perturbation hydrogéologique anthropique où les vitesses d'écoulement seraient inférieures à la vitesse expérimentale. Pour des vitesses d'écoulement supérieures qui correspondraient soit au champ immédiat d'une perturbation anthropique, soit à une circulation de type karstique, les forces de cisaillement plus importantes accentueraient l'influence de l'érosion et l'utilisation des valeurs définies seraient à évaluer en fonction de la sensibilité du faciès vis-à-vis de l'érosion.

Pour transposer ces résultats à des conditions in situ équivalente en termes de vitesses d'écoulement, nous avons évalué l'état de saturation de l'eau interstitielle au contact du gypse. Celui-ci peut se quantifier à partir de la composition chimique de l'eau qui résulte aussi de réactions d'équilibre avec l'ensemble des minéraux présents dans la formation gypsifère et/ou de l'aquifère dont est issue cette eau. Nous avons étudié l'influence des minéraux potentiellement présents dans le gypse (calcite, dolomite, magnésite) et la composition initiale de la solution, similaire à celle d'eaux naturelles, sur la cinétique de dissolution à partir de simulations géochimiques avec le logiciel CHESS. Une étude paramétrique à l'équilibre thermodynamique a montré que la calcite et la magnésite n'influencent pas la dissolution mais que le gypse favorise la dissolution de la dolomite. Autrement dit, la présence de calcium dans une solution est moteur de la déstabilisation de la dolomite. La prise en compte des lois cinétiques de dissolution des différents minéraux et de précipitation pour la calcite ont permis de reproduire la composition chimique des analyses des solutions à la fin des expériences de disques tournants, que ce soit avec de l'eau pure et avec de l'eau courante. A l'échelle du laboratoire, l'influence des minéraux potentiellement présents est négligeable en raison de leurs cinétiques extrêmement lentes par rapport à celle du gypse.

A partir des simulations géochimiques avec le logiciel CHESS à l'échelle des temps in situ, nous avons mis en évidence une transformation dolomite-calcite qui se produit lentement, même si l'équilibre thermodynamique avec le gypse est atteint. Ceci induit pour des durées très longues un excès en magnésium apporté par la dissolution de la dolomite et un déficit en calcium du fait de la précipitation de la calcite qui est compensée par une augmentation des concentrations en sulfate afin respecter la loi d'action de masse du gypse à l'équilibre. Les simulations géochimiques impliquant ce mécanisme ont défini des solutions présentant des concentrations en sulfate pouvant atteindre 1900 mg.L^{-1}, largement supérieures à la valeur généralement utilisée comme critère pour définir un état d'équilibre avec le gypse (environ 1450 mg.L^{-1}), et qui correspondraient à un état de sursaturation. Les solutions correspondant à ces conditions se caractérisent par des concentrations en magnésium importantes,

environ $120 - 160$ mg.L^{-1}. Des simulations géochimiques de la dissolution du gypse dans des eaux très calciques carbonatées synthétiques ont établi, à l'équilibre, une diminution des concentrations en sulfate pouvant atteindre 1200 mg.L^{-1} suite à un effet d'ion commun. Les solutions correspondant à ces conditions se caractérisent par un rapport molaire Ca^{2+}/SO_4^{2-} significativement supérieur à 1, pouvant atteindre $1,6$.

Une analyse approfondie des analyses chimiques de différents points de prélèvement pour deux sites localisés dans le département de Seine-Saint-Denis (Sevran et Bois de la Tussion) a démontré les limitations d'utilisation d'un critère simple, telles qu'une valeur seuil de la concentration en sulfate ou celle de la conductivité électrique pour caractériser l'état de saturation de l'eau d'un aquifère gypseux. Il convient d'utiliser au moins une seconde variable, comme le rapport molaire calcium/sulfate et/ou la concentration en magnésium. Ces variables supplémentaires permettent d'évaluer d'une part l'effet de la présence initiale de calcium en quantité importante et d'autre part l'influence d'insolubles dolomitiques. Ces deux effets que nous avons étudiés par modélisation conduisent respectivement à une minoration ou une majoration des quantités en sulfate à l'équilibre. La prise en compte de ces effets permet une évaluation plus fiable de l'indice de saturation d'un prélèvement d'eau vis-à-vis du gypse.

En utilisant la caractérisation du taux de dissolution effectif à partir des mesures par disques tournants et par lessivages contrôlés, nous avons établi une méthodologie pour évaluer une valeur du taux de récession effectif en fonction du faciès du gypse et ses caractéristiques pétrophysiques, porosité et teneur en insolubles, mesurées ou estimées. Cette méthodologie a été appliquées sur le périmètre de reconnaissance de la ligne 16 du Grand Paris Express à Sevran. Elle a permis de déterminer des taux de récession effectifs variant de $0,16$ à $4,58$ nm.s^{-1} qui sont associées à des indices de saturation des eaux souterraines compris entre $-0,06$ et $-1,43$.

Cette même méthodologie permettant de définir la valeur du taux de récession effectif en fonction de caractéristiques propres au gypse et des concentrations du fluide pourra être incorporée dans les modélisations développées par l'Ineris pour simuler le développement de vides souterrains par dissolution et évaluer l'aléa lié aux risques associés.

Perspectives

Les résultats obtenus ont permis de caractériser les flux liés à la solubilisation de gypses naturels en tenant compte de l'influence de leur texture, de leur porosité et des insolubles qu'ils contiennent sur ces flux. Plusieurs pistes de recherche mériteraient d'être approfondies.

Dans ce mémoire, une relation entre la texture (rugosité) et le taux de dissolution qui a été mise en évidence expérimentalement et exploitée pour interpréter les mesures des taux de dissolution acquises où, malgré plusieurs tentatives infructueuse, la rugosité observée n'a pu être quantifiée avec les scanners 3D auxquels il a été possible d'accéder. La première raison est la nature transparente des cristaux de gypse qui réfléchissent ou diffusent la lumière, mais qui peut être surmontée par un traitement matifiant de surface à condition d'accepter une dégradation de la rugosité locale. La seconde et principale raison est liée à des contraintes d'échelle et de la résolution nécessaire pour quantifier globalement une rugosité constituée par la superposition de celle de la surface dissoute de grains de petite taille, 20 à 500 μm, et de celle créée par des lacunes de grande taille correspondant à des grains totalement dissouts comme dans le cas de gypses matriciels (figure A1), ou celle créée par des amas d'insolubles comme dans le cas de gypses saccharoïdes.

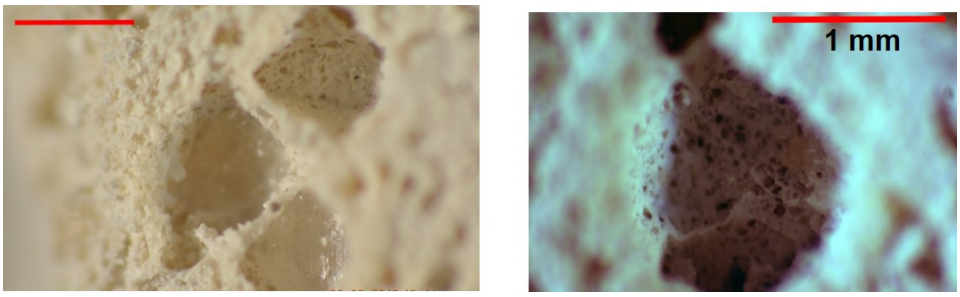


FIGURE A1 – Observations binoculaires de la surface du gypse matriciel lors des essais de lessivage

La réalisation de telles mesures permettrait d'accéder à une caractérisation de

cette rugosité pour d'une part quantifier des relations entre rugosité, dissolution et répartition des insolubles et d'autre part accéder à une évaluation de la couche limite définie par cette rugosité et ainsi relier une valeur du taux de dissolution effectif à partir du taux de dissociation du gypse minéral qui a déjà été étudié et caractérisé.

Le gypse est une roche présentant une solubilité relativement importante. En raison de la diffusion dans la couche limite, lors d'une mise en contact avec une solution partiellement saturée, la vitesse de récession est de l'ordre de quelques nanomètres par seconde, soit quelques dixièmes de millimètre par jour, pour des vitesses d'écoulement inférieures à 1 $cm.s^{-1}$. Dans le cas de gypses contenant beaucoup d'insolubles, comme les gypses matriciels, cette vitesse de récession est réduite par effet de revêtement. Il serait intéressant d'effectuer des essais de longues durées afin d'obtenir un volume important de matrice résiduelle après dissolution. Ceci permettrait d'étudier sa résistance à l'érosion pour définir un critère quantifiant sa résistance mécanique et ses propriétés hydrauliques. De telles caractérisations seraient utiles pour aborder le problème du transport de masse et de création de vides en milieu naturel en conséquence de deux mécanismes. Le premier mécanisme de suffosion permet une création des réseaux karstiques par l'entrainement de grains dans les fractures karstifiés des niveaux gypseux. Ce mécanisme concerne le domaine des fortes vitesses d'écoulement qui n'ont pas été incluses dans notre approche expérimentale. Le second mécanisme de dissolution au sein de la matrice poreuse de la structure gypseuse permet une création progressive d'un vide à partir d'un chemin d'écoulement d'une eau sous saturée renouvelée qui circule dans les ciments non gypseux reliant les grains de gypse matriciel. Ce second mécanisme est associé à des contrastes de perméabilité qui, sous fortes pressions hydrostatiques, se traduisent par des gradients de pression locaux importants générant des sollicitations à la roche partiellement dissoute ou la matrice résiduelle. Ces effets ne sont pas couverts par nos mesures et expériences réalisées à pression atmosphérique constante.

Les modélisations hydrogéochimiques réalisées ouvrent aussi de nombreuses perspectives. Elles pourraient être complétées en étudiant l'influence d'une calcite magnésienne sur la dissolution du gypse en fonction de la stœchiométrie calcium/magnésium de celle-ci. Dans le Bassin parisien, la présence de gypse dans des intercalaires marno-carbonatés et les interactions entre les différents aquifères nécessiteraient des investigations hydrogéochimiques complémentaires en identifiant l'évolution d'une eau provenant d'un milieu poreux carbonaté et son mélange avec une eau minéralisée par contact avec du gypse, afin de mieux interpréter une évolution spatiale et temporelle des analyses d'eaux. Il serait alors nécessaire d'interpréter ces données d'analyses à partir d'une modélisation couplant réactions géochimiques et processus hydrodynamiques de transport.

L'étude paramétrique réalisée pour évaluer l'influence d'eaux très calciques car-

bonatées sur la composition finale à l'équilibre avec le gypse a montré que sous certaines conditions, la dissolution du gypse s'accompagnait d'une précipitation de calcite qui a été rapprochée des observations de calcite à faciès saccharoïde rapportées par Charmoille et Kreziak (2019) [23]. De même la transformation dolomite-calcique s'accompagne elle aussi d'une précipitation de calcite associée à la dissolution du gypse. Il conviendrait d'approfondir l'étude des conditions conduisant à une précipitation de calcite associée à la dissolution du gypse. Pour mieux contraindre ces conditions, une analyse isotopique de ces calcites particulières permettrait de mieux définir leur âge de précipitation qui pourrait être lié aux périodes périglaciaires auxquelles sont attribuées une dissolution très intense des formations gypseuses. Les eaux d'infiltration et du proche sol étaient alors très froides, ce qui leur conféraient un fort pouvoir de solubilisation du CO_2, et donc de la calcite, et avec de fortes concentrations en calcium lors de leur mise en contact avec du gypse.

Il a été établi l'intérêt de prendre en compte les concentrations de plusieurs ions des analyses chimiques pour établir une évaluation précise de l'indice de saturation d'une eau en contact du gypse. Dans cette étude, il a surtout été utilisé les sulfates, le calcium et le magnésium ainsi que la conductivité électrique. Il a été relevé des concentrations importantes en strontium pouvant même correspondre à des conditions de saturation vis-à-vis de la strontianite. Cet élément est souvent cité comme un indicateur de dissolution en raison de l'existence de substitution avec le calcium dans les minéraux carbonatés et le gypse. Il serait intéressant dans un premier temps de revisiter les travaux portant sur le strontium et les évaporites, y compris ceux incluant l'analyse des isotopes du strontium pour établir l'origine des saumures ayant généré les dépôts de gypse de l'Eocène dans le Bassin parisien. Dans un second temps, il serait effectué des analyses chimiques et isotopiques du $87-Sr$ des eaux, du gypse et des minéraux carbonatés afin d'évaluer la fiabilité d'un traçage de la dissolution à partir des concentrations en strontium de la composition chimique des eaux.

Bibliographie

[1] Alkattan, M., Oelkers, E. H., Dandurand, J.-L., and Schott, J. (1997). Experimental studies of halite dissolution kinetics, the effect of saturation state and the presence of trace metals. *Chemical Geology*, 137(3-4) :201–219.

[2] Andrejchuk, V. and Klimchouk, A. (1996). Gypsum karst of the eastern-european plain. *International Journal of Speleology*, 25(3-4) :251–261.

[3] Appelo, C. and Postma, D. (2004). Solutions, minerals and equilibria. In *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, chapter 3, pages 45–85. CRC Press.

[4] Appelo, T. (2017). Solute transport solved with the nernst-planck equation for concrete pores with 'free' water and a double layer. *Cement and Concrete Research*, 101 :102–113.

[5] Azimi, G. and Papangelakis, V. G. (2011). Mechanism and kinetics of gypsum–anhydrite transformation in aqueous electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*, 108(1-2) :122–129.

[6] Barba, D., Brandani, V., and Di Giacomo, G. (1982). A thermodynamic model of CaSO4 solubility in multicomponent aqueous solutions. *The Chemical Engineering Journal*, 24 :191–200.

[7] Bard, A. J., Inzelt, G., and Scholz, F. (2008). *Elecrochemical Dictionary*. Springer, Verlag Berlin Heidelberg, Germany, XVII edition. 991p.

[8] Bardez, E. (2014). Solutions ioniques. In *Mini manuel de chimie générale : structure de la matière cours + exos*, chapter 1, pages 3–11. Dunod, Paris, France.

[9] Barron, J. J. and Ashton, C. (2013). The effect of temperature on conductivity measurement. Technical report, Reagecon Diagnostics Ltd, Shannon Free Zone, County Clare, Ireland. 5p.

[10] Barton, A. F. M. and Wilde, N. M. (1971). Dissolution rates of polycrystalline samples of gypsum and orthorhombic forms of calcium sulphate by a rotating disc method. *Transactions of the Faraday Society*, 67 :3590–3597.

[11] Berdugo, I., Romero, E., Saaltink, M., and Albis, M. (2008). On the behaviour of the Ca-SO4-H2O system. *Rev. acad. colomb. cienc.*, XXXII :545–557.

[12] Block, J. and Waters, O. B. (1968). Calcium sulfate-sodium sulfate-sodium chloride-water system at 25 deg. to 100 deg. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 13(3) :336–344.

[13] Blount, C. and Dickson, F. (1969). The solubility of anhydrite (CaSO4) in NaCl-H2O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33 :227–245.

[14] Blount, C. and Dickson, F. (1973). Gypsum-anhydrite equilibria in systems CaSO4-H2O and CaCO3-NaCl-H2O. *American Mineralogist*, 58 :323–331.

[15] Bock, E. (1961). On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25°C, 30°C, 40°C and 50°C. *Canadian Journal of Chemistry*, 39(9) :1746–1751.

[16] Bolan, N. S., Syers, J. K., and Sumner, M. E. (1991). Dissolution of various sources of gypsum in aqueous solutions and in soil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 57(4) :527–541.

[17] Brantley, S. L. (2010). Kinetics of mineral dissolution. In *Kinetics of Water-Rock Interaction*, chapter 5, pages 151–210. Springer.

[18] Bruckenstein, S., Sharkey, J. W., and Yip, J. Y. (1985). Effect of polishing with different size abrasives on the current response at a rotating disk electrode. *Analytical Chemistry*, 57(1) :368–371.

[19] Burgos-Cara, A., Putnis, C., Rodriguez-Navarro, C., and Ruiz-Agudo, E. (2016). Hydration effects on gypsum dissolution revealedby in situ nanoscale atomic force microscopy observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 179 :110–122.

[20] Casey, W. H. (1987). Heterogeneous kinetics and diffusion boundary layers : The example of reaction in a fracture. *Journal of Geophysical Research*, 92(B8) :8007–8013.

[21] Chardon, M. and Nicod, J. (1996). Gypsum karst of france. *International Journal of Speleology*, 25(3-4) :203–208.

[22] Charmoille, A. (2011). Etude des processus de dissolution affectant le sous-sol du bois de la tussion (Seine-Saint-Denis), evaluation de l'aléa et proposition de solutions d'aménagements adaptées. Technical report, Ineris, Verneuil-en-Halatte, France. 81p.

[23] Charmoille, A. and Kreziak, C. (2019). Caractérisation du système de dissolution du gypse lutétien à Sevran - premiers résultats. https://www.cfgi-geologie.fr/wp-content/uploads/2019/04/2019-02-07_6-CFGI-CFMR_Gypse-Sevran_07-02-19-Def.pdf.

[24] Charmoille, A., Lecomte, A., and Daupley, X. (2013). Evaluation de l'aléa mouvements de terrain lié à la dissolution du gypse sur les communes de sevran, villepinte et tremblay, seine-saint-denis, Île-de-france. Technical report, Ineris, Verneuil-en-Halatte, France. 65p.

[25] Charmoille, A., Lecomte, A., and Kreziak, C. (2018). Dissolution naturelle du gypse dans le sous-sol. Technical report, Ineris & Cerema, France. 38p.

[26] Chou, L., Garrels, R. M., and Roland, W. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78 :269–282.

[27] Christoffersen, J. and Christoffersen, M. (1976). The kinetics of dissolution of calcium sulphate dihydrate in water. *Journal of Crystal Growth*, 35(1) :79–88.

[28] Cochran, W. G. (1934). The flow due to a rotating disc. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 30 :365–375.

[29] Cohen, C., Berhanu, M., Derr, J., and Courrech du Pont, S. (2020). Buoyancy-driven dissolution of inclined blocks : Erosion rate and pattern formation. *Physical Review Fluids*, 5 :53802–53819.

[30] Colombani, J. (2008). Measurement of the pure dissolution rate constant of a mineral in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(23) :5634–5640.

[31] Colombani, J. (2012). Dissolution measurement free from mass transport. *Pure and Applied Chemistry*, 85(1) :61–70.

[32] Colombani, J. and Bert, J. (2007). Holographic interferometry study of the dissolution and diffusion of gypsum in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(8) :1913–1920.

[33] Dandurand, J.-L. and Schott, J. (1980). Remarques sur les conditions d'application de la loi d'action de masse à la détermination des paramètres thermodynamiques des minéraux à basse température. *Bull. Minéral.*, 103 :307–316.

[34] Daupley, X., Laouafa, F., Billiotte, J., and Quintard, M. (2016). La dissolution du gypse : quantifier les phénomènes. *Mines & Carrières société de l'industrie minérale*, pages 35–43.

[35] De Windt, L., Van der Lee, J., and Schmitt, J.-M. (2005). Modélisation en géochimie des eaux. concepts et applications aux problèmes d'environnement. *Techniques de l'Ingénieur AF6530*, pages 1–18.

[36] Deocampo, D. and Jones, B. (2014). Geochemistry of saline lakes. In *Treatise on Geochemistry : Second Edition*, chapter 7.13, pages 437–469. Elsevier, II edition.

[37] Doğan, U. and Özel, S. (2005). Gypsum karst and its evolution east of hafik (Sivas, Turkey). *Geomorphology*, 71 :373–388.

[38] Dokoumetzidis, A. and Macheras, P. (2006). A century of dissolution research : From noyes and whitney to the biopharmaceutics classification system. *International Journal of Pharmaceutics*, 321 :1–11.

[39] Dove, P. M. and Platt, F. M. (1996). Compatible real-time rates of mineral dissolution by Atomic Force Microscopy (AFM). *Chemical Geology*, 127(4) :331–338.

[40] Dreybrodt, W. (1996). Principles of Early Development of Karst Conduits Under Natural and Man-Made Conditions Revealed by Mathematical Analysis of Numerical Models. *Water Resources Research*, 32(9) :2923–2935.

[41] Dreybrodt, W. and Gabrovsek, F. (2000). Comments on : Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst by Michael A. Raines and Thomas A. Dewers in Chemical Geology 140, 29–48, 1997. *Chemical Geology*, 168 :169–172.

[42] Droubi, A., Fritz, B., and Tardy, Y. (1976). Equilibres entre minéraux et solutions : programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des sols et des doses optimales d'irrigation. *Cahiers O.R.S.T.O.M. : Série pédologie*, XIV(1) :26.

[43] Durie, R. and Jessen, F. (1964). Mechanism of the dissolution of salt in the formation of underground salt cavities. *Society of Petroleum Engineers*, 4(2) :183–190.

[44] Duroudier, J.-P. (2017). *La thermodynamique concrète*, volume 1. ISTE editions, London, UK. 262p.

[45] Dutrizac, J. (2002). Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions. *Hydrometallurgy*, 65 :109–135.

[46] Egal, E., Kreziak, c., Saitta, A., Marlinge, J., and Priol, G. (2017). Méthodologie de détection des zones déstructurées et des cavités dans les terrains gypseux parisiens le long de la ligne 16 du grand paris express. *Congrès International de l'AFTES*, pages 1–8.

[47] Eisenlohr, L., Meteva, K., Gabrovšek, F., and Dreybrodt, W. (1999). The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous H2O–CO2 solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7-8) :989–1001.

[48] Fan, C. and Teng, H. H. (2007). Surface behavior of gypsum during dissolution. *Chemical Geology*, 245(3-4) :242–253.

[49] Feng, P., Brand, A. S., Chen, L., and Bullard, J. W. (2017). In situ nanoscale observations of gypsum dissolution by digital holographic microscopy. *Chemical Geology*, 460 :25–36.

[50] Ford, D. and Williams, P. (2007). *Karst Hydrogeology and Geomorphology.* John Wiley and Sons, West Sussex, England. 576p.

[51] Gombert, P. (2020). Suivi du plut d'essai de sevran pour l'année 2020. Technical report, Ineris & Cerema, France. 13p.

[52] Gregory, D. P. and Riddiford, A. C. (1952). Transport to the surface of a rotating disc. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 3756–3764.

[53] Guillermin, R. (1973). *Précipitation du sulfate de calcium sur parois chaudes. Influence d'impuretés - Effets thermiques et hydrauliques.* PhD thesis, université Claude Bernard Lyon. 162p.

[54] Guo, J., Laouafa, F., and Quintard, M. (2016). A theoretical and numerical framework for modeling gypsum cavity dissolution : Modeling gypsum cavity dissolution. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 40(12) :1662–1689.

[55] Hem, J. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water.* US Geological Survey Water-Supply Paper 2254, University of Virginia, Charlottesville, USA, III edition. 263p.

[56] Infelta, P. and Graetzel, M. (2006). *Thermodynamique, Principes et Applications.* BrownWalker Press, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse. 484p.

[57] James, A. and Lupton, A. (1978). Gypsum and anhydrite in foundations of hydraulic structures. *Geotechnique*, 28(3) :249–272.

[58] Jaworska, J. (2012). Crystallization, alternation and recrystallization of sulphates. In *Advances in crystallization processes*, chapter 18, pages 465–490. Adam Mickiewicz University. Poland.

[59] Jeschke, A. A. (2002). *Lösungskinetik von Gips und Anhydrit.* PhD thesis, Universität Bremen. 110p.

[60] Jeschke, A. A. and Dreybrodt, W. (2002a). Dissolution rates of minerals and their relation to surface morphology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17) :3055–3062.

[61] Jeschke, A. A. and Dreybrodt, W. (2002b). Pitfalls in the determination of empirical dissolution rate equations of minerals from experimental data and a way out : An iterative procedure to find valid rate equations, applied to Ca-carbonates and -sulphates. *Chemical Geology*, 192(3-4) :183–194.

[62] Jeschke, A. A., Vosbeck, K., and Dreybrodt, W. (2001). Surface controlled dissolution rates of gypsum in aqueous solutions exhibit nonlinear dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1) :27–34.

[63] Karshin, V. and Grigoryan, V. (1970). Kinetics of gypsum dissolution in water. *Russ. J. Phys. Chem*, 44(5) :762–763.

[64] Katz, A., Starinsky, A., Taitel-Goldman, N., and Beyth, M. (1981). Slubilities of gypsum and halite in the dead sea and in its mixtures with seawater. *the Association for the Sciences of Limnology and Oceanography, Inc.*, 26 :709–716.

[65] Kemper, W., Olsen, J., and DeMooy, C. (1975). Dissolution rate of gypsum in flowing water. *Proceedings Soil Science Society of America*, 39(3) :458–463.

[66] Klepetsanis, P. G. and Koutsoukos, P. G. (1991). Spontaneous precipitation of calcium sulfate at conditions of sustained supersaturation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 143 :299–308.

[67] Klimchouk, A. (1996). Dissolution and conversions of gypsum and anhydrite. *International Journal of Speleology*, 25(3) :21–36.

[68] Klimchouk, A. (2012). Ukraine gypsum caves and karst. In *Gypsum caves*, pages 745–748. Ukrainian Institute of Speleology and Karstology.

[69] Klimchouk, A. and Andrejchouk, V. (1996). Environmental problems in gypsum karst terrains. *International Journal of Speleology*, 25(3-4) :145–156.

[70] Klimchouk, A., Forti, P., and Cooper, A. (1996). Gypsum karst of the world : a brief overview. *International Journal of Speleology*, 25 :159–181.

[71] Kreziak, C. and Dumont, E. (2018). Caractérisation des mécanismes de dissolution du gypse projet de recherche et de développement. Technical report, Cerema, Trappes, France.

[72] Krumgalz, B. (2018). Temperature dependence of mineral solubility in water. part 3. alkaline and alkaline earth sulfates. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 47 :023101.

[73] Labourguigne, P., Mégnien, C., and Rampon, G. (1972). *Etude de la répartition géographique du gypse antéludien et des risques engendrés par sa dissolution dans le nord-est de la région parisienne.* BRGM, Orleans, France. 175p.

[74] Lamé, A. (2013). *Modélisation hydrogéologique des aquifères de Paris et impacts des aménagements du sous-sol sur les écoulements souterrains.* PhD thesis, MinesParisTech, France. 212p.

[75] Laouafa, F. (2019). Modélisation du fonctionnement hydrochimique du sous-sol de la gare de sel (sevran livry, ligne 16 du grand paris express). Technical report, Ineris, France. 22p.

[76] Lasaga, A. (1998). *Kinetic Theory in the Earth Sciences.* Princeton University Press, Princeton. 822p.

[77] Lasaga, A. and Luttge, A. (2004). Mineralogical approaches to fundamental crystal dissolution kinetics - dissolution of an a3b structure. *European Journal of Mineralogy*, 16 :713–729.

[78] Lebedev, A. and Avilina, I. (2019). The kinetics of gypso anhydrites dissolution in water : Experimental studies. *Moscow University Geology Bulletin*, 74 :429–432.

[79] Lebedev, A. and Kosorukov, V. (2017). Gypsum solubility in water at 25°C. *Geochemistry International*, 55 :205–210.

[80] Lebedev, A. L. (2015). Kinetics of gypsum dissolution in water. *Geochemistry International*, 53(9) :811–824.

[81] Lebedev, A. L. and Lekhov, A. (1989). Dissolution kinetics of natural-gypsum in water at 5–25°C. *Lomonosov Moscow State University*, 27 :85–94.

[82] Lecomte, A., Charmoille, A., Daupley, X., and Gombert, P. (2012). Méthodologie d'évaluation de l'aléa mouvement de terrain résultant de la dissolution naturelle de gypse : exemple du bois de la tussion, seine-saint-denis, france. *Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'ingénieur*, pages 731–738.

[83] Levich, V. G. (1962). *Physiochemical Hydrodynamics.* Englewood Cliffs, N.J., United Kingdom, prentice-hall edition. 700p.

[84] Li, Z. and Demopoulos, G. P. (2005). Solubility of CaSO4 Phases in Aqueous HCl + CaCl2 Solutions from 283 K to 353 K. *J. Chem. Eng. Data*, 50 :1971–1982.

[85] Liu, S.-T. and Nancollas, G. (1971). The kinetics of dissolution of calcium sulfate dihydrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(8) :2311–2316.

[86] Liu, Z. (1997). Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H_2O-CO_2 solutions in turbulent flow : The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $H_zO + CO_2 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14) :11.

[87] Ma, R., Mcbratney, A., Whelan, B., Minasny, B., and Short, M. (2011). Comparing temperature correction models for soil electrical conductivity measurement. *Precision Agriculture*, 12 :55–66.

[88] Marshall, W. L. and Jones, E. V. (1966). Second Dissociation Constant of Sulfuric Acid from 25 to 350° Evaluated from Solubilities of Calcium Sulfate in Sulfuric Acid Solutions12. *The Journal of Physical Chemistry*, pages 4028–4040.

[89] Marshall, W. L. and Slusher, R. (1966). Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0-110° [1,2]. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(12) :4015–4027.

[90] Marteau, P. (1993). Mémento roches et minéraux industriels Gypse et anhydrite. Technical report, BRGM, Orleans, France. 34p.

[91] Marteau, P. (2011). Le gypse et le plâtre : d'un minéral et d'une roche à un produit universel. Technical report, BRGM, Orleans, France. 4p.

[92] Matthess, G. (1982). *The Properties of Groundwater.* John Wiley and Sons Inc, New York, USA. 406p.

[93] Maubert, F. (1987). Mémento roches et minéraux industriels le gypse et l'anhydrite. Technical report, BRGM, Orleans, France. 31p.

[94] Mccleskey, R., Nordstrom, D., Ryan, J., and JW, B. (2012). A new method of calculating electrical conductivity with applications to natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77 :369–382.

[95] Mendham, J., Denny, R. C., J., B., and Thomas, M. (2006). Réactions en solution : théorie fondamentale. In *Analyse chimique quantitative de Vogel*, chapter 2, pages 13–70. de boeck.

[96] Milanović, P., Maksimovich, N., and Meshcheriakova, O. (2019). *Dams and Reservoirs in Evaporites.* Advances in Karst Science. Springer International Publishing. 157p.

[97] Millero, F. J. (1982). The effect of pressure on the solubility of minerals in water and seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 46 :11–22.

[98] Moulin, F. and Flor, J.-B. (2004). On the spin-up by a rotating disk in a rotating stratified fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 516 :155 – 180.

[99] Nakayama, F. and Rasnick, B. (1967). Calcium electrode method for measuring dissociation and solubility of calcium sulfate dihydrate. *Analytical Chemistry*, 39 :1022–1023.

[100] Newman, J. (1966). Current distribution on a rotating disk below the limiting current. *Journal of the Electrochemical Society*, 113 :1235–1241.

[101] Nourtier-Mazauric, E. (2003). *Modélisation géochimique et numérique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse. Extension du logiciel de réaction-transport Archimède et application à la diagénèse minérale des réservoirs.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. 203p.

[102] Pachon-Rodriguez, E. A., Piednoir, A., and Colombani, J. (2011). Pressure solution at the molecular scale. *Physical review letters*, 107 :146102.

[103] Palandri, J. and Kharaka, Y. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Technical report, US Geological Survey, Menlo Park, California, USA. 64p.

[104] Palmer, A. N. (1991). Origin and morphology of limestone caves. *Geological Society of America Bulletin*, 103(1) :1–21.

[105] Pawlowicz, R. (2008). Calculating the conductivity of natural waters. *Limnology and Oceanography : Methods*, 6 :489–501.

[106] Porter, E., Sanford, L., and Suttles, S. (2000). Gypsum dissolution is not a universal integrator of 'water motion'. *Limnology and Oceanography*, 45 :145–158.

[107] Prunier-Leparmentier, A. M., David, O., and Schönberg, M. (2007). Dissolution du gypse à Paris : efficacité et carences de la réglementation. In *XIVes journées techniques du comité français d'hydrogéologie. Lyon*, pages 205–213. Inspection générale des carrières (IGC).

[108] Pulina, M. (2005). Le karst et les phénomènes karstiques similaires des régions froides. In *Les karsts des régions climatiques extrêmes*, chapter 1, pages 11–97. À la croisée des sciences.

[109] Raines, M. A. and Dewers, T. A. (1997). Mixed transport reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst. *Chemichal Geology*, 140(1–2) :29–48.

[110] Raju, K. U. and Atkinson, G. (1990). The Thermodynamics of “Scale” Mineral Solubilities. 3. Calcium Sulfate in Aqueous NaCI. *J. Chem. Eng. Data*, (35) :361–367.

[111] Real-Ramirez, C., Miranda-Tello, R., Luis, H.-R., and Gonzalez-Trejo, J. (2010). Hydrodynamic characterization of an electrochemical cell with rotating disc electrode : A three-dimensional biphasic model. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8 :1–31.

[112] Rosell, L., Orti, F., Kasprzyk, A., Playa, E., and Peryt, T. (1998). Strontium geochemistry of miocene primary gypsum : Messinian of southeastern spain and sicily and badenian of poland. *Journal Of Sedimentary Research*, 68 :63–79.

[113] SGP (2016). Volet E.2 : Etude d’impact état initial. Technical report, Société du Grand Paris, Saint-Denis, France.

[114] Shen, L., Hannu, S., Lindberg, D., and Taskinen, P. (2019). Thermodynamic Modeling of Calcium Sulfate Hydrates in the CaSO4-H2O System from 273.15 to 473.15 K with Extension to 548.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 64 :2697–2709.

[115] Shiraki, R. and Brantley, S. L. (1995). Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100°C : An evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(8) :1457–1471.

[116] Sjöberg, E. and Rickard, D. T. (1984). Calcite dissolution kinetics : Surface speciation and the origin of the variable pH dependence. *Chemical Geology*, 42(1-4) :119–136.

[117] Stawski, T. M., van Driessche, A. E., Ossorio, M., Diego Rodriguez-Blanco, J., Besselink, R., and Benning, L. G. (2016). Formation of calcium sulfate through the aggregation of sub-3 nanometre primary species. *Nature Communications*, 7(11177) :1–9.

[118] Sun, J., Wang, L., and Yu, G. (2015). Effects of Na, Ca, Mg, and Al Chloride Salts on Dissolution and Phase Stability of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Solutions at 278.15 K to 308.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 60 :2259–2566.

[119] Svensson, U. and Dreybrodt, W. (1992). Dissolution kinetics of natural calcite minerals in CO2-water systems approaching calcite equilibrium. *Chemical Geology*, 100(1-2) :129–145.

[120] Tanji, K. K. (1969). Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0.15M and at 25.deg. *Environmental Science and Technology*, 3(7) :656–661.

[121] Thierry, P., Prunier-Leparmentier, A.-M., Lembezat, c., Vanoudheusden, E., and Vernoux, J.-F. (2009). 3d geological modelling at urban scale and mapping of ground movement susceptibility from gypsum dissolution : The paris example (France). *Engineering Geology*, 105 :51–64.

[122] Thorin, R. (1986). Caractéristiques des masses et marnes du gypse et de leurs faciès d'altération dans la région parisienne méthodologie des études géotechniques. *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, 33 :73–89.

[123] Toulemeont, M. (1970). Observations géologiques sur les accidents de dissolution du gypse dans la région parisienn. In *Congrés international de géologie de l'ingénieur*, pages 89–98. Inspection générale des carrières (IGC).

[124] Toulemont, M. (1981). Evolution actuelle des massifs gypseux par lessivage. cas des gypses lutétiens de la région parisienne. In *Bulletin de liaison du Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de l'est parisien*, pages 35–47.

[125] Toulemont, M. (1987a). *Les Gypses lutétiens du bassin de Paris sédimentation, karstification et conséquences géotechniques.* Rapports des laboratoires. Laboratoire central des ponts et chaussées, France, géotechnique-mécanique des sols-sciences de la terre GT-24 edition. 318p.

[126] Toulemont, M. (1987b). Les risques d'instabilité liés au karst gypseux Lutétien de la région parisienne. *Prevision en cartographie*, pages 109–116.

[127] Toulemont, M. (mai–juin 1974). Les problèmes de reconnaissance générale des zones gypseuses à urbaniser : Cas du Nord de Paris. . *Bull. des Labo. P. et Ch.*, pages 69–76.

[128] Truc, G. (1978). Lacustrine sedimentation in an evaporitic environment : The ludian (palaeogene) of the mormoiron basin, southeastern france. In *Modern and Ancient Lake Sediments*, volume 2, pages 189–203. The International Association of Sedimentologists.

[129] USGS (2013). Chemical modeling of acid waters. https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_chemtherm/software.htm.

[130] Van der Lee, J., Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers and Geosciences*, 29 :265–275.

[131] Vieillefon, J. (1979). Contribution à l'amélioration de l'étude analytique des sols gypseux. *Cahiers O.R.S.T.O.M. : Série pédologie*, 17(3) :195–223.

[132] von Kármán, T. (1921). Über laminare und turbulente reibung. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1 :233–252.

[133] Wang, F., Davis, T. E., and Tarabara, V. V. (2010). Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of colloidal silica. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 22(49) :11344–11350.

[134] Wang, W., Zeng, D., Chen, Q., and Yin, X. (2013). Experimental determination and modeling of gypsum and insoluble anhydritesolubilityinthesystem-CaSO4–H2SO4–H2O. *Chemical Engineering Science*, 101 :120–129.

[135] Zaier, I., Billiotte, J., Charmoille, A., and Laouafa, F. (2021). The dissolution kinetics of natural gypsum : a case study of eocene facies in the north-eastern suburbs of paris. *Environmental Earth Sciences*, 80(8).

[136] Zareeipolgardan, B., Piednoir, A., and Colombani, J. (2017). Gypsum Dissolution Rate from Atomic Step Kinetics. *Journal of Physical Chemistry C, American Chemical Society*, 17(121) :9325–9330.

RÉSUMÉ

Les formations gypsifères du sous-sol des banlieues nord-est de Paris présentent une dissolution naturelle par les eaux souterraines en écoulement. Cette dissolution induit une perte de matière solide créant des vides souterrains qui peuvent entraîner des désordres en surface. Lors de cette dissolution, un flux de particules de gypse ou d'insolubles produites par érosion ou déstructuration de la roche peut amplifier la croissance d'une cavité par rapport à la seule prise en compte de la solubilisation du gypse. Ce mémoire cherche principalement à quantifier expérimentalement la cinétique de dissolution et le flux particulaire de faciès de gypse se différenciant par leur texture, porosité et teneur en insolubles. Des échantillons représentatifs des formations gypseuses du Priabonien (Ludien) et du Lutétien du périmètre de reconnaissance du projet du Grand Paris Express ont été utilisés. La mesure de la conductivité électrique d'une solution d'eau pure ou d'eau courante jusqu'à sa saturation par un disque de gypse tournant et immergé a permis de déterminer les paramètres d'une loi cinétique de dissolution pour chaque échantillon. Les résultats ont été analysés en fonction de la solution initiale, la température ainsi que de la texture du faciès et de la rugosité développée lors de la dissolution. Du fait de cette rugosité, la dissolution est dominée par le transport diffusif dans la couche limite. Les valeurs du taux de dissolution effectif sont comprises entre 2 et 12 mg/m²/s et donc plus faibles que celles du taux de dissociation du gypse minéral. Ces valeurs varient avec la teneur en insolubles et leur répartition. Les plus faibles correspondent à des gypses matriciels avec un recouvrement des grains de gypse par les insolubles. Une pondération a été définie pour obtenir des valeurs représentatives des conditions in situ. Les rôles de l'érosion et du transport particulaire lié à la dissolution du gypse ont été déterminés par des expériences de lessivage contrôlé avec une collecte des particules libérées. Les flux particulaires mesurés sont peu importants, composés très majoritairement d'insolubles sensibles à l'érosion. Une valeur sécuritaire du taux de récession a été définie à partir du taux de dissolution et de la teneur en insolubles et de leur répartition.
Pour étendre ces résultats aux conditions in situ, l'influence de la composition initiale de l'eau souterraine et de la minéralogie des insolubles a été étudiée à partir de simulations géochimiques et validées avec les analyses d'eaux réalisées pendant les expériences de disques tournants. Ils ont été appliqués sur deux sites pour évaluer un taux de récession effectif calculé à partir de la porosité et la teneur en insolubles, mesurées ou estimées d'un gypse naturel et de l'indice de saturation de l'eau souterraine déterminé à partir de son analyse chimique.

MOTS CLÉS

Gypse; Cinétique de dissolution; Transport particulaire; Taux de récession; Géochimie; Cavités souterraines

ABSTRACT

The north-eastern suburbs of Paris are most prone to sinkhole development due to the natural dissolution of gypsum rocks in contact with groundwater flow. This dissolution induces a loss of solid material creating underground voids that can lead to surface disorders. A release of grains and their transport by the flow could very strongly increase the growth of the cavity compared to considering only the dissolution. Gypsum samples with different porosity and content of insoluble impurities were used to quantify experimentally the respective role of dissolution and particle transport processes in the formation of cavities in gypsum horizons.
Rotating disk experiments allow us to determine the kinetic rate model parameters of each sample by measuring the electrical conductivity of a solution up to saturation. The results were analyzed according to the initial solution, the temperature as well as the texture of the facies and the roughness developed during dissolution. As a result of this roughness, dissolution is dominated by diffusive transport in the boundary layer. The effective dissolution rate values are found between 2 and 12 mg/m²/s, depend on the insoluble content and their distribution, and therefore lower than the dissociation rate of the gypsum mineral. The lowest values refer to the matrix textured gypsum with insoluble content that serves as coating for the gypsum grains. The impact of erosion and particle transport related to gypsum dissolution was determined by controlled leaching tests involving a collection of the released grains. For each gypsum facies tested, the particulate flow is found low composed mostly of insoluble grains. The distribution of insoluble at the interface is found to have a large influence on the dissolution.
To extend these results to in situ conditions, the influence of the groundwater composition and the mineralogy of the insoluble particles was studied from geochemical simulations and validated with water analyses during and at the end of the rotating disk experiments. These findings were applied on two sites to evaluate an effective recession rate using the measured or estimated porosity and insoluble contents of a natural gypsum and the groundwater saturation index obtained from its chemical analysis.

KEYWORDS

Gypsum; Dissolution kinetics; Particular transport; Recession rate; Geochemistry; Underground cavities