

N° d'ordre : 3116

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par

Cécile RABIER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique

Transport multicomposant en milieu poreux : Application à l'évolution d'un système carbonaté

Soutenue le 14 décembre 2005

Après avis de :

MM. Fred DELAY	Professeur, Université de Poitiers	Rapporteurs
Lucien MONTAGGIONI	Professeur, Université de Provence	

Devant la commission d'examen formée de

MM. Yannick ANGUY	Chargé de Recherche CNRS Bordeaux	Rapporteur
Guy CABIOCH	Directeur de Recherche IRD Nouméa	Examineur
Fred DELAY	Professeur, Université de Poitiers	
Lucien MONTAGGIONI	Professeur, Université de Provence	
Elena PALOMO	Professeur, Université Bordeaux 1	
Joëlle RISS	Professeur, Université Bordeaux 1	Présidente
Rémy CHAPOULIE	Maître de Conférences, Université Bordeaux 3	Invité

"Tout le monde n'a pas le bonheur de parler chinois dans sa propre langue"
Jacques Lacan

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Inter-établissement TREFLE "Transfert-Ecoulements-Fluides-Energétique", Unité Mixte de Recherche 8508 associée au Centre National de la Recherche Scientifique, à l'Université Bordeaux 1, à l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers et à l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux.

Il a été financé par le Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie et a bénéficié du soutien du Programme National de Recherche en Hydrologie (PNRH/INSU) animé par Fred DELAY.

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Rodolphe PUIGGALI qui m'a accueillie, en tant que directeur du LEPT devenu aujourd'hui le TREFLE.

Je souhaite remercier Joëlle RISS pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et pour m'avoir ouvert la porte de son laboratoire, le CDGA (Centre de Développement des Géosciences Appliquées).

Mes remerciements vont également à Monsieur Lucien MONTAGGIONI du Centre de Sédimentologie et de Paléontologie qui a accepté de rapporter mon travail et qui m'a conseillé avec un œil de sédimentologue.

Je remercie tout particulièrement Fred DELAY en qualité de rapporteur et pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet en tant que coordinateur du PNRH. Merci de m'avoir initiée à la physique des milieux poreux à Poitiers avec la petite équipe de l'HydrASA (Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations) puis gentiment envoyée à Bordeaux...

Un grand merci à Guy CABIOCH qui a parcouru 40.000 kilomètres pour faire partie de mon jury. Merci de m'avoir accueillie sur le "Caillou" au sein de l'équipe PALEOTROPIQUE à l'IRD de Nouméa et de m'avoir initiée aux joies du *Porites* !

Merci également à Pierre GENTHON avec lequel j'ai cassé du caillou dans des endroits paradisiaques. Merci de m'avoir fait patauger sur le platier de Yaté et plonger dans les grottes de l'île de Lifou.

J'exprime toute ma sympathie à Rémy CHAPOULIE qui a répondu à mon invitation et m'a permis de profiter des manips du CRP2A (Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie).

Je remercie tout particulièrement Elena PALOMO DEL BARRIO (Directrice de thèse), la petite espagnole du TREFLE que j'ai embarquée dans une de mes plus belles virées nocturnes !

Enfin et surtout je souhaite adresser mes plus chaleureux remerciements à Yannick ANGUY (Co-Directeur) pour m'avoir entraînée dans cette folle aventure... pour s'être totalement investi dans ce travail et m'avoir formée à tous les aspects du métier de chercheur !!!

Pour mener à bien ce travail pluridisciplinaire, j'ai été amenée à rencontrer et échanger avec différentes personnes aussi bien sur le campus bordelais (CDGA, EPOC, EGID, CRP2A, CRPP, LPCM) qu'au niveau national à Poitiers (HydrASA), à Bondy et Nouméa (IRD), à Marseille (Centre de Sédimentologie et de Paléontologie, Service Commun de Microscopie Electronique), à Paris Jussieu (Service Commun de microscopie Electronique, Service CAMPARIS, Laboratoire Biominéralisations et Paléoenvironnements).

Merci donc à tout ceux qui m'ont reçue, aidée, et qui ont eu la patience de m'écouter parler de mes problèmes de *Porites*...

Je tiens également à remercier toute l'équipe du TREFLE, thésards, chercheurs, ingénieurs, techniciens, administratifs qui ont rendu l'ambiance de travail très conviviale.

Merci à tous les étudiants du TREFLE, de l'HydrASA et ceux rencontrés au hasard du campus bordelais qui ont animé mes 3 années :
Manu, qui m'a initiée à l'Anguilite aigüe, Jéjé, mon collègue de bureau qui ne m'a pas quittée.
Céline et Nath, José, Xavier... et les jeunes Maîtres de Conf^e Andrzej, Pierre et Raf pour leurs conseils avisés. Sans oublier tous les autres...
La bande de géologues bordelais... Les Poitevins qui m'ont toujours gardé une petite place au labo... Une pensée également pour mes amis de Calédo qui m'ont fait découvrir le kava et les raies mantas... à tous, tata !

Enfin, un énorme merci à ma famille qui m'a soutenue dans ce projet, ma mère qui m'a encouragée, mon père qui m'a fait profiter de son expérience et à mon petit frère qui va se lancer dans cette belle aventure : "bon courage !"

Sommaire général

Sommaire général	1
Résumé.....	3
Préambule	5
Contexte général	7
Introduction générale	9
Partie I.....	153
Introduction	17
Chapitre 1 Le <i>Porites</i> : origine et échantillonnage	19
1.1. Contexte géographique.....	19
1.2. Contexte géologique	20
1.3. Contextes géomorphologique et hydrographique	22
1.4. Localisation et échantillonnage.....	23
1.4.1. Echantillons modernes	23
1.4.2. Echantillons fossiles diagenétisés	23
1.5. Conclusion partielle.....	24
Chapitre 2 Principe et spécificités des techniques expérimentales de caractérisation mises en oeuvre.....	29
2.1. Les carbonates et leurs spécificités	30
2.1.1. Cristallographie	30
2.1.2. Substitutions cristallines.....	31
2.1.3. Morphologie des cristaux	31
2.2. Techniques de caractérisation.....	32
2.2.1. Caractérisation minéralogique.....	32
2.2.2. Caractérisation pétrophysique.....	33
2.2.3. Caractérisation pétrographique.....	33
2.2.4. Caractérisations géochimiques par microsonde électronique.....	36
Chapitre 3 Application des techniques expérimentales de caractérisation au <i>Porites</i>	39
3.1. Le <i>Porites</i> dans son état initial.....	39
3.1.1. Analyse Minéralogique	40
3.1.2. Analyse structurale aux différentes échelles.....	41
3.2. Les échantillons fossiles.....	47
3.2.1. Analyses minéralogiques	47
3.2.2. Analyses pétrographiques	49
3.2.3. Analyses géochimiques	59
3.3. Conclusion partielle.....	64
Chapitre 4 Interprétation diagénétique des données expérimentales	67
4.1. Séquence diagénétique	67
4.2. Place du transport dans la séquence diagénétique	69
4.3. Conclusion partielle.....	72
Conclusion de la Partie I.....	75

Partie II	79
Introduction	81
Chapitre 5 Application d'une technique de changement d'échelle à un problème de transport diffusif-réactif linéaire	83
5.1. Présentation intuitive des interactions entre échelles de description microscopique et macroscopique	83
5.2. Le modèle de la prise de moyenne volumique locale – Cas d'un problème de transport réactif binaire	85
5.2.1. Rappel des principales étapes du modèle	86
5.2.2. Présentation quantitative des interactions entre échelles microscopique et macroscopique.....	88
5.3. Expériences numériques.....	89
5.4. Conclusion partielle.....	96
Chapitre 6 Description microscopique du transport réactif multicomposant	99
6.1. Présentation intuitive d'une démarche intégrée	99
6.1.1. Outils et champs disciplinaires impliqués	100
6.1.2. Processus et mécanismes impliqués.....	101
6.2. Equations microscopiques dans la phase fluide.....	102
6.2.1. Transport de masse par diffusion ionique (diffusion moléculaire et migration)	103
6.2.2. Réactions chimiques homogènes.....	105
6.3. Equations microscopiques à l'interface fluide solide	108
6.3.1. Adsorption.....	110
6.3.2. Réactions chimiques de surface	111
6.4. Conclusion du chapitre.....	113
Chapitre 7 Simplifications du système microscopique et premières applications au <i>Porites</i>	115
7.1. Simplifications génériques.....	115
7.2. Simplifications spécifiques	117
7.2.1. Système réactif $H_2O-CaCO_3-CO_2$	117
7.2.2. Système général carbonaté simplifié	120
7.3. Exemple numérique	122
7.3.1. Jeu d'équations et la méthode de résolution	122
7.3.2. Evolution de l'interface calcite / phase aqueuse.....	125
7.3.3. Evolution spatio-temporelle des concentrations	130
7.3.4. Les échelles de temps et les phénomènes dominants.....	132
7.4. Conclusion du chapitre.....	135
Conclusion générale & Perspectives	137
ANNEXES	141
Annexe I Echantillons collectés	143
Annexe II Composition minéralogique des échantillons (analyses DRX)	145
Annexe III Analyse adimensionnelle	147
Annexe IV Modèles de réactions à l'interface	149
Glossaire	153
Nomenclature	157
Références bibliographiques	161

Résumé

Ce travail concerne l'évolution spatio-temporelle d'un système carbonaté : la transformation en calcite du squelette aragonitique d'un corail du genre *Porites* confiné dans les lentilles d'eau douce des récifs soulevés de Nouvelle-Calédonie.

L'approche pluridisciplinaire mise en œuvre relève 1 : de la géologie, et 2 : de la physique des milieux poreux.

1 : On s'appuie sur des techniques complémentaires d'imagerie physique pour argumenter l'origine de la calcite néoformée et identifier les processus impliqués, notamment l'implication ou non d'une étape de transport.

2 : Dans le but d'expliquer à terme les hétérogénéités structurales du *Porites* observées à "l'échelle de la lame mince", on développe un modèle physique de transport réactif multicomposant illustré par quelques simulations numériques préliminaires.

Préambule

Ce travail s'inscrit dans une vaste démarche d'investigation des liens existants entre les propriétés de transport macroscopique des milieux poreux réels et leur microstructure. La quantification de l'évolution des propriétés de transport nécessite l'analyse de l'évolution de la microstructure sous l'influence des différents processus physiques mis en jeu. L'accent est mis dans ce travail sur la description des processus couplés hydrogéochimiques dans les systèmes multicomposant, avec la volonté de comprendre et de modéliser des systèmes réels.

Contexte général

Cette étude est réalisée dans le cadre du Programme National de Recherche en Hydrologie (PNRH) qui fédère un réseau d'équipes de recherche autour d'une thématique : la compréhension du rôle des hétérogénéités physiques et des processus dans la dynamique souterraine du cycle de l'eau. Ce programme s'articule autour de trois thèmes interdépendants : "Karstogenèse", "Transport de polluants partiellement miscibles" et "Hydrodynamique des milieux poreux fracturés".

Ce travail s'inscrit dans le cadre du thème "Karstogenèse" qui s'intéresse aux processus hydrodynamiques, chimiques et mécaniques contraignant la formation et l'évolution des milieux carbonatés karstiques. On aborde la partie physique et dynamique des systèmes carbonatés en proposant d'agir sur deux points majeurs :

- Comblent le manque de confrontation des modèles à des analogues naturels,
- Améliorer la prise en compte des interactions chimiques et en particulier leur couplage à l'hydrodynamique du système.

Sur le plan méthodologique, le réseau de chercheurs a adopté une démarche mécaniste où théorie et modélisation sont systématiquement confrontées aux approches expérimentales de laboratoire et de terrain. Dans ce contexte, nous avons développé une collaboration avec l'équipe PALEOTROPIQUE (Paléoenvironnements tropicaux et variabilité climatique) de l'IRD de Nouvelle-Calédonie à Nouméa, dont l'objectif est l'étude des variations récentes du climat à travers l'analyse de séquences récifales.

Introduction générale

L'ensemble des processus qui affectent un dépôt sédimentaire et le transforment progressivement en roche sédimentaire est désigné par le terme diagenèse. Ce terme regroupe différents phénomènes physiques et chimiques conduisant à une cimentation, dissolution, recristallisation ou un remplacement du substrat pré-existant. Une partie de ces processus diagenétiques se déroule à faible profondeur dans l'un des quatre environnements décrits par Longman, [1980] : la zone marine phréatique, la zone mixte, la zone météorique vadose ou la zone météorique phréatique. Ces différents environnements sont classiquement distingués sur la base de la chimie du fluide (e.g. pour les carbonates, la saturation en CaCO_3 , les ions présents, la pression partielle de CO_2 , le pH...) et de la distribution du/des fluides dans les pores (zone saturée *v.s.* non saturée).

Ces processus diagenétiques peuvent être décrits par les modèles géochimiques qui traitent entre autre, de la spéciation aqueuse, des réactions rédox, des réactions à l'interface et de la précipitation/dissolution des minéraux. Cependant des phénomènes de transport sont également impliqués dans l'évolution diagenétique d'une roche. Il est donc nécessaire de coupler géochimie et transport pour obtenir une description adéquate des phénomènes. Habituellement, les procédés géochimiques et hydrodynamiques sont modélisés de façon indépendante. Ceci peut se concevoir, car ils sont décrits mathématiquement, l'un par un système algébrique et l'autre par un système d'équation aux dérivées partielles. De plus cette séparation des traitements est pratiquée par deux communautés différentes, les géochimistes et les hydrodynamiciens. Des efforts ont été faits cependant pour coupler ces deux approches. Ainsi, de nombreux modèles de transport-réactif permettent maintenant d'illustrer à l'échelle macroscopique ce couplage (HYDROGEOCHEM [Yeh et Tripathi, 1991], HYTEC [Van der Lee, 1997a], KIRMAT [Gérard et al., 1998], MINTRAN [Walter et al., 1994], PHREEQC [Appelo et Parkhurst, 1998], THROUGHREACT [Xu et al., 1999]).

Dans ce travail, la diagenèse est abordée à une échelle différente, l'échelle microscopique. Cette échelle correspond à un premier niveau d'une hiérarchie d'échelles de description vers lesquelles il faudra ultimement transférer les effets de l'information microscopique pertinente via des techniques de changement d'échelle. Ces stratégies [Quintard et Whitaker, 1987] sont développées depuis quelques années au laboratoire TREFLE. La thèse s'inscrit ainsi dans la continuité d'autres travaux réalisés au sein du groupe "Milieux Poreux" du laboratoire : Y. Anguy, [1993] ; C. Mercet, [2000] (et E. Le Trong, [2003] dans une moindre mesure). Cette approche est motivée par le fait que, si les modèles macroscopiques permettent de quantifier l'influence du transport sur la géochimie [Genthon et al., 1997 ; 2001], la deuxième partie du couplage, la rétroaction du système chimique réactif sur le transport, est souvent prise en compte de manière simplifiée. En effet, l'évolution avec le temps des propriétés de transport

macroscopiques est essentiellement déterminée par les variations spatiales des interfaces microscopiques (solides *vs.* fluide), interfaces non accessibles à l'échelle macroscopique. Ainsi, on se propose d'améliorer la prise en compte des interactions chimiques et en particulier leur couplage à l'hydrodynamique du système.

Afin de confronter modèle et analogues naturels, un cas réel sera traité. Ce travail concerne l'évolution spatio-temporelle d'un matériau carbonaté : la transformation en calcite du squelette aragonitique de coraux du genre *Porites* confinés dans les lentilles d'eau douce des récifs soulevés de Nouvelle-Calédonie. Cet environnement de transformation a été imposé par les contraintes de la modélisation qui nécessite de travailler dans un environnement dilué et monophasique, conditions réalisées dans le cas d'une diagenèse en zone météorique phréatique. Dans le contexte du PNRH, cette transformation correspondrait à un évènement amont dans la formation de certaines formations karstiques qui représentent des réserves en eau importantes mais fragiles dans certaines régions coralliennes du globe [Genthon et al., 2001].

Plus spécifiquement, dans le contexte des échanges privilégiés avec Guy Cabioch et l'IRD de Nouméa qui ont été permis par notre participation au thème I du PNRH piloté par Pierre Genthon, la quantification de telles évolutions diagénétiques pourrait permettre, à plus long terme, d'apporter de nouvelles informations sur les variations climatiques du passé. En effet, les récifs coralliens et les coraux qui en sont un des constituants majeurs donnent, en milieu tropical, de nombreuses informations sur ces variations. Pour mener à bien de telles études, les coraux sont utilisés comme paléothermomètres, la teneur en éléments traces, comme l'Uranium et le Strontium, incorporés dans leur squelette étant fonction de la température de surface de la mer. Outre l'aspect paléothermométrique, les coraux sont également de bons marqueurs de la fluctuation des niveaux marins. Ainsi, la quantification de l'évolution diagénétique permettrait de rendre plus lisibles, les corrélations éléments traces/reconstitutions paléo-climatiques [Correge et al., 2000] ou fluctuations du niveau marin [Cabioch et Ayliffe, 2001; Cabioch et al., 2003]. En effet, ce type de corrélations nécessite de travailler sur des coraux fossiles non diagénétisés et les recristallisations étudiées sont susceptibles de modifier les enregistrements climatiques [Mc Gregor et Gagan, 2003 ; Bar-Matthews et al., 1993 ; Ribaud-Laurenti et al., 2001 ; Enmar et al., 2000].

Nous proposons d'aborder dans ce travail, le problème hydrogéochimique associé à la transformation du corail, dans le cadre d'une approche pluridisciplinaire qui relève de la géologie et de la physique des milieux poreux.

L'objectif de la **Première Partie** est de traiter la transformation du *Porites* en intégrant une vision naturaliste, étape apparaissant indissociable dans notre volonté annoncée d'aller vers l'objet. A l'échelle macroscopique, l'état initial (aragonite) et l'état final (calcite) sont bien identifiés. Cependant lorsque l'on prospecte à l'échelle microscopique, la transformation semble beaucoup plus complexe (double porosité, états intermédiaires aux signatures variées...). Il apparaît nécessaire de "clarifier" le problème pour trouver une sous-séquence diagénétique cohérente avec nos vellétés de modéliser le transport-réactif à l'échelle microscopique. Pour cela, nous avons donc entrepris une démarche naturaliste, en nous inspirant des travaux précédents [Longman, 1980 ; James, 1974 ; Pingitore, 1976], en y intégrant nos objectifs de modélisations. Le corail a été analysé dans son cadre géologique naturel avant d'investiguer l'échelle microscopique. La caractérisation des échantillons est basée sur des techniques complémentaires d'analyses pétrophysique, pétrographique et géochimique pour identifier les processus mis en jeu ; à cette fin nous avons mis en oeuvre une analyse microstructurale par différentes techniques d'imagerie physique. Ce type d'exercice est cohérent avec le souhait du groupe de se rapprocher des objets

naturels et donc de se familiariser avec des méthodes d'investigation non utilisées dans le laboratoire.

Dans la **Deuxième Partie**, la diagenèse est appréhendée du point de vue de la modélisation sur lequel on veut s'appuyer pour comprendre la formation d'hétérogénéités structurales observées à l'échelle de la lame mince. Cette approche est donc à la fois complémentaire à la précédente, et pourrait également permettre de comparer ultimement évolutions numériques et évolutions réelles. Pour des raisons pragmatiques, la partie modélisation de ce travail a été initiée en s'appuyant sur un outil familier au laboratoire, une technique de changement d'échelle, la prise de moyenne volumique [Quintard et Whitaker, 1987 ; 1994]. L'outil numérique de transport diffusif-réactif développé dans un cas simplifié par C. Mercet [2000] a été modifié et corrigé. L'idée initiale était de s'appuyer sur une démarche multi-échelle pour aborder les couplages hydro-chimiques dans le cas de systèmes réels, en intégrant progressivement dans le modèle de changement d'échelle, la complexité des processus naturels et le caractère multicomposant associé aux objets naturels. Cependant, il nous est apparu qu'il n'était pas envisageable de traiter de manière réaliste un problème multicomposant avec ce modèle. Nous avons donc remplacé cet exercice par le développement d'un modèle physique le plus complet possible, cette fois à l'échelle de la mécanique des milieux continus (échelle microscopique) qui constitue une part importante du travail de thèse. Nous nous sommes employés à intégrer par ailleurs une réflexion suscitée par les différentes échelles impliquées et les processus décrits par les diverses communautés. La difficulté a consisté à mettre en cohérence ces processus avec notre approche milieux continus afin d'y apporter plus de réalisme, démarche nouvelle au sein du laboratoire. Dans ce contexte, le modèle physique est illustré par quelques simulations numériques préliminaires.

Dans cette approche pluridisciplinaire et multi-échelle, les analyses sont abordées, comme le veut l'usage, du macroscopique vers le microscopique dans la partie associée aux géosciences et du microscopique vers le macroscopique, dans la partie relevant des sciences pour l'ingénieur.

PARTIE I

**DIAGENESE DU *PORITES*:
APPROCHE NATURALISTE**

Sommaire Partie I

Introduction	17
Chapitre 1 Le <i>Porites</i> : origine et échantillonnage	19
1.1. Contexte géographique.....	19
1.2. Contexte géologique	20
1.3. Contextes géomorphologique et hydrographique	22
1.4. Localisation et échantillonnage.....	23
1.4.1. Echantillons modernes	23
1.4.2. Echantillons fossiles diagenétisés	23
1.5. Conclusion partielle.....	24
Chapitre 2 Principe et spécificités des techniques expérimentales de caractérisation mises en oeuvre.....	29
2.1. Les carbonates et leurs spécificités	30
2.1.1. Cristallographie	30
2.1.2. Substitutions cristallines.....	31
2.1.3. Morphologie des cristaux	31
2.2. Techniques de caractérisation.....	32
2.2.1. Caractérisation minéralogique.....	32
2.2.2. Caractérisation pétrophysique.....	33
2.2.3. Caractérisation pétrographique.....	33
2.2.4. Caractérisations géochimiques par microsonde électronique.....	36
Chapitre 3 Application des techniques expérimentales de caractérisation au <i>Porites</i>	39
3.1. Le <i>Porites</i> dans son état initial.....	39
3.1.1. Analyse Minéralogique.....	40
3.1.2. Analyse structurale aux différentes échelles.....	41
3.2. Les échantillons fossiles.....	47
3.2.1. Analyses minéralogiques	47
3.2.2. Analyses pétrographiques	49
3.2.3. Analyses géochimiques	59
3.3. Conclusion partielle.....	64
Chapitre 4 Interprétation diagénétique des données expérimentales	67
4.1. Séquence diagénétique	67
4.2. Place du transport dans la séquence diagénétique	69
4.3. Conclusion partielle.....	72
Conclusion de la Partie I.....	75

Introduction

La diagenèse carbonatée étudiée ici est la calcitisation, i.e. la transformation en calcite de l'aragonite constituant le squelette des coraux du genre *Porites* appartenant à la famille des Poritidae, Scléactiniaires massifs [Veron, 1986]. Le corail, qui sécrète son squelette sous forme d'aragonite biogène en environnement marin peut subir au cours de son histoire une évolution au milieu sub-aérien suite à l'émersion du récif, liée aux fluctuations du niveau marin. Dans ce contexte, le squelette aragonitique confiné dans les lentilles d'eau douce, caractéristiques des aquifères coralliens, devient métastable et, peut à terme, être totalement calcité.

Lié à l'exercice de modélisation sous-jacent, l'environnement de transformation a été imposé par les contraintes du modèle qui nécessite de travailler dans un environnement dilué et monophasique, conditions réalisées dans le cas d'une diagenèse en zone météorique phréatique.

Les coraux étudiés dans ce travail proviennent de la région Indo-Pacifique dans laquelle se situe la Nouvelle-Calédonie qui présente le plus vaste ensemble récifal du monde après celui de la Grande Barrière australienne. Cette région constitue ainsi un écosystème corallien représentant une mémoire de l'évolution climatique.

On se propose, dans cette première partie de sensibilité naturaliste, de tenter d'identifier les processus à l'origine de la calcitisation du *Porites* en environnement météorique phréatique à partir d'échantillons de coraux à différents stades de transformation. En particulier, nous nous sommes attachés à mettre en évidence les mécanismes impliquant le transport.

Le *Porites* a tout d'abord été appréhendé dans son environnement naturel global, à l'occasion de missions de terrain, constituant une première approche macroscopique de l'objet. Cette approche, toutefois nécessaire, n'est pas porteuse de toute l'information dont nous avons besoin dans la modélisation. Dans ce but, nous avons mis en œuvre notre propre démarche de caractérisation des échantillons à l'échelle de la microstructure afin de comprendre et quantifier les processus pertinents pour la modélisation. La séquence des différents chapitres reflète ainsi la progression dans les échelles de caractérisation.

Les sites d'étude dans la Province Indo-Pacifique sont présentés dans le **Premier Chapitre** ainsi que l'échantillonnage du *Porites* au sein des récifs et sur les différentes terrasses des îles coralliennes. Le **Deuxième Chapitre** traite des techniques de caractérisation mises en œuvre en se référant à leurs spécificités. Dans le **Troisième Chapitre** sont décrites les observations et mesures réalisées sur les différents échantillons de coraux aux différents stades de la diagenèse. Enfin on discute dans le **Quatrième Chapitre** des processus impliqués dans l'évolution diagénétique et la séquence retenue dans l'optique de la modélisation.

*Certains échantillons étudiés dans ce travail ont été fournis par l'IRD de Nouméa
(collection personnelle de Guy Cabioch)*

Chapitre 1

Le *Porites* : origine et échantillonnage

Le travail de terrain a été effectué dans le cadre de missions IRD, et d'une mission commune TREFLE/IRD¹ réalisée en octobre et novembre 2004. Les missions IRD étaient principalement dédiées aux études sur les paléotempératures et aux datations de terrasses récifales, i.e. à la collecte d'échantillons non transformés par la diagenèse. En ce qui concerne les missions antérieures à la thèse, mon travail a consisté à sélectionner à partir d'interprétation de logs de forages et d'observations sur carottes, des échantillons susceptibles d'avoir été soumis à un environnement météorique phréatique. La mission commune TREFLE/IRD, cette fois dédiée à la recherche sur le terrain d'échantillons diagenésisés, nous a permis de prélever des échantillons transformés à l'affleurement sur les terrasses récifales préalablement étudiées par l'équipe de l'IRD.

1.1. Contexte géographique

Les échantillons proviennent des archipels de Nouvelle-Calédonie, de Wallis et Futuna (territoires français d'Outre-Mer) et du Vanuatu (ex Nouvelles-Hébrides) localisés dans la Province Indo-Pacifique (Figure 1.1). L'archipel néo-calédonien se situe dans le Pacifique sud-ouest en zone intertropicale, entre 160° et 170° Est de longitude et 15° et 25° Sud de latitude. La Nouvelle-Calédonie est constituée d'un ensemble d'îles dont la principale est la "Grande Terre". La Grande Terre est allongée suivant une direction Nord-Ouest/Sud-Est, prolongée au Sud par l'île des Pins, et bordée parallèlement à l'Est par les atolls soulevés des îles Loyauté dont l'altitude décroît du Sud vers le Nord avec Maré, Lifou, Ouvéa et Beautemps-Beaupré. L'archipel du Vanuatu est constitué de très nombreuses îles qui s'étirent des îles Torrès au Nord, 13°S à Anatom au Sud 20°S avec les principales, Effaté, Mallicolo et Espiritu Santo. Le territoire de Wallis et Futuna constitue un archipel de trois îles principales, Wallis, Futuna et Alofi situées entre les îles Fidji à l'Ouest, les îles Samoa à l'Est et les îles Tonga au Sud-Est.

¹ Cette mission a été effectuée avec Pierre Genthon dans le cadre du PNRH.

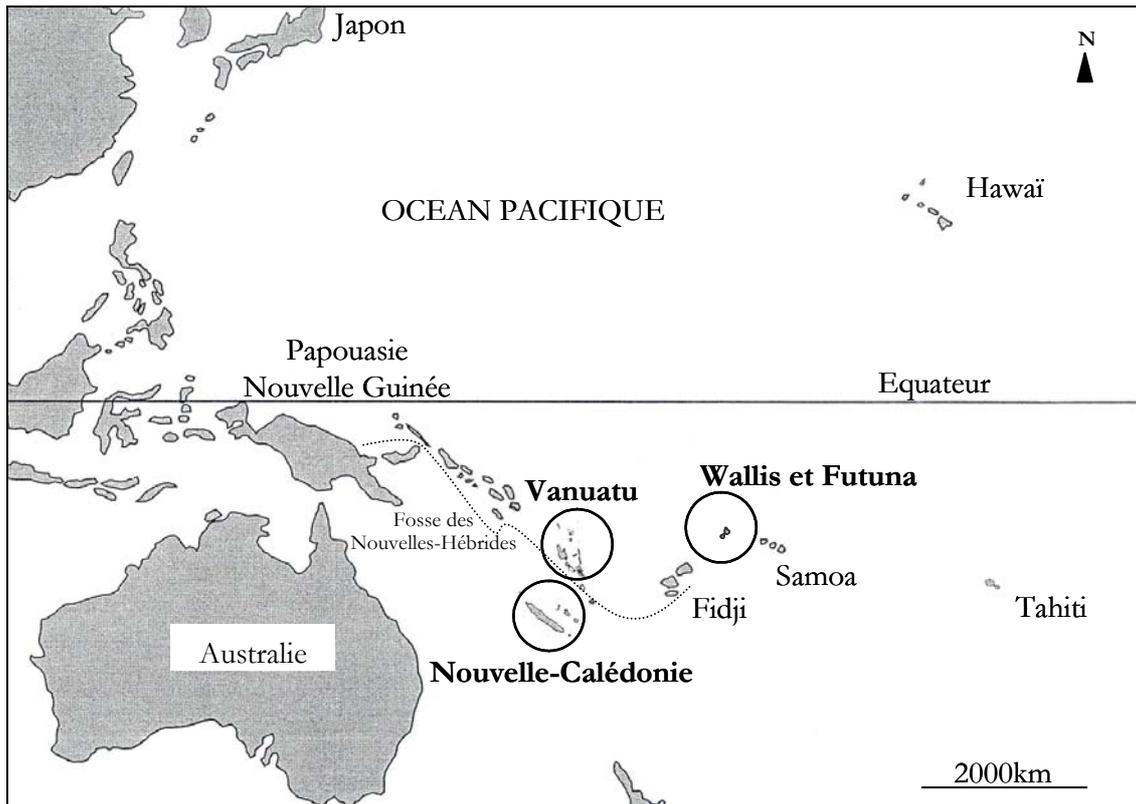


Figure 1.1 - Localisation des sites d'étude dans la Province Indo-Pacifique

1.2. Contexte géologique

Au niveau de l'océan Pacifique, la convergence des plaques lithosphériques entraîne la subduction de la plaque australo-indienne sous la plaque pacifique au niveau de la fosse des Nouvelles Hébrides. En arrière de la fosse des Nouvelles-Hébrides, la Nouvelle-Calédonie représente la partie émergée de la ride de Norfolk tandis que le Vanuatu localisé à la convergence de ces plaques correspond à une partie de l'arc insulaire des Nouvelles-Hébrides.

Les premiers stades d'édification récifale datent de l'Eocène [Chevalier et al., 1971] mais l'histoire récifale néo-calédonienne ne débute qu'au Miocène. C'est au Quaternaire, au cours du Pléistocène et de l'Holocène que se développent les formations récifales que l'on connaît actuellement à la faveur des stades interglaciaires. Au Pléistocène s'établissent des constructions récifales lors d'un haut niveau marin. Des peuplements coralliens s'installent associés à des herbiers, des algues rouges et Halimeda. Une première phase diagénétique (marine) est mise en évidence. La régression du Würm, conjuguée à des mouvements tectoniques verticaux particulièrement actifs sur la côte sud-est amène l'émergence de ces récifs et leur karstification, particulièrement marquée sur la côte sud-est. Une deuxième phase diagénétique (météorique) signe l'évolution au milieu subaérien. A l'Holocène, le retour de la mer permet la colonisation récifale de substrats karstifiés (côtes sud-est, sud-ouest et nord-ouest). Des constructions coralliennes branchues et massives, associées à des algues rouges encroûtantes caractérisent les environnements pendant cette période. Une nouvelle phase diagénétique se manifeste. Le maximum de la transgression holocène s'établit autour de 5500 ans BP et se caractérise par le creusement d'encoches et la mise en place de plages surélevées. Ce maximum est attribuable au réajustement isostatique consécutif à la transgression.

L'histoire géologique récente combine donc deux phénomènes géologiques de nature et d'ampleur différentes :

- Les mouvements tectoniques : surélévation/subsidence** (Figure 1.2). Ces mouvements verticaux sont lents et d'amplitude variable. Ils traduisent en Nouvelle-Calédonie une réponse mécanique à l'érosion des péridotites et au remplissage des bassins sédimentaires voisins. Les traces d'une surélévation récente (moins de 125000 ans) sont connues depuis longtemps. Sur la côte Sud-Est, dans la région de Yaté, une terrasse corallienne culmine à 10 mètres d'altitude. Elle correspond à la mise en place d'un récif Pléistocène. La vitesse de surrection est de 0,03mm/an en ce point de la Grande Terre. Par contre à l'île des Pins le soulèvement est évalué à 0,12mm/an, la terrasse culminant à 20 mètres. Ailleurs, le long des deux côtes, c'est le plus souvent la situation inverse qui prévaut, c'est-à-dire un enfoncement ou subsidence. A Pouébo, Hienghène, Touho, Poya et sur l'îlot Amédée elle est de plus de 0,14 mm/an tandis que sur le platier Ricaudy à Nouméa elle n'est que de 0,07mm/an. Une caractéristique des îles de Vanuatu, et en particulier de celles de Mallicolo et d'Espiritu Santo, est leur taux de surrection extrêmement rapide. Ainsi le maximum de soulèvement observé au cours de l'Holocène se situe dans la zone Sud-Ouest d'Espiritu Santo avec un taux estimé à 6 mm/an depuis 6000 ans dans la région de Tasmaloum et plus à l'est entre 2 et 3 mm/an dans la région de l'îlot Urépala. De même le Nord de l'île de Mallicolo est une région à forte vitesse de soulèvement estimée à 3,4 mm/an.

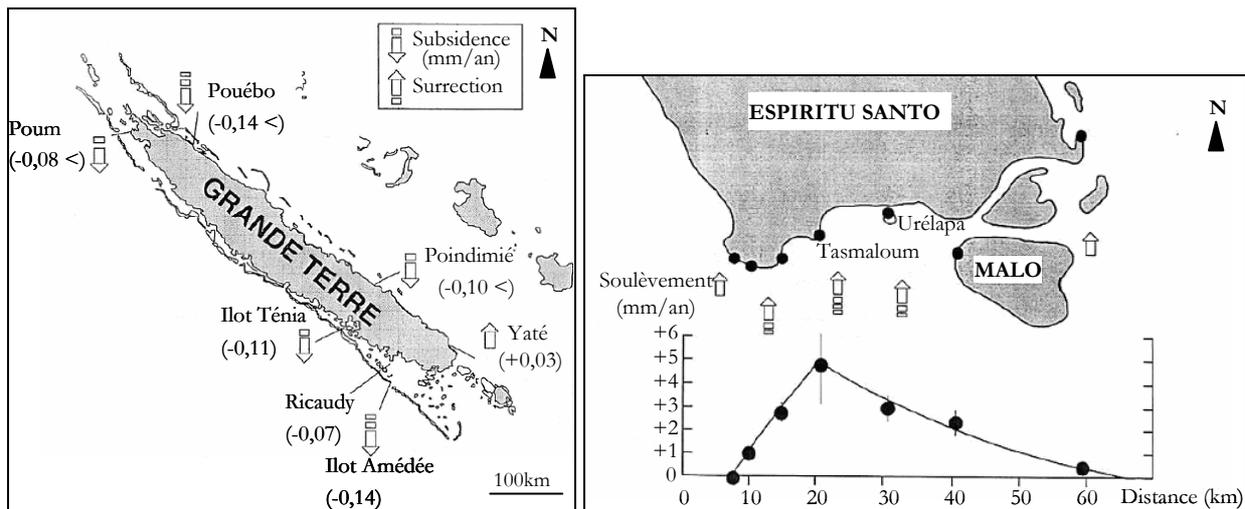


Figure 1.2 - Taux de subsidence et de surrection le long des côtes de la Grande Terre de Nouvelle-Calédonie (d'après Cabioch et al., [1996]) et le long de la côte Sud d'Espiritu Santo au Vanuatu (d'après Taylor et al., [1987])

- Les variations eustatiques : régression/transgression** (Figure 1.3). Ces variations du niveau marin sont plus rapides, plus générales (ampleur régionale ou globale). Elles traduisent la réponse des océans à des variations de la température du globe et soulignent les oscillations climatiques pendant l'ère quaternaire. Les épisodes de construction récifale coïncident avec les hauts niveaux marins.

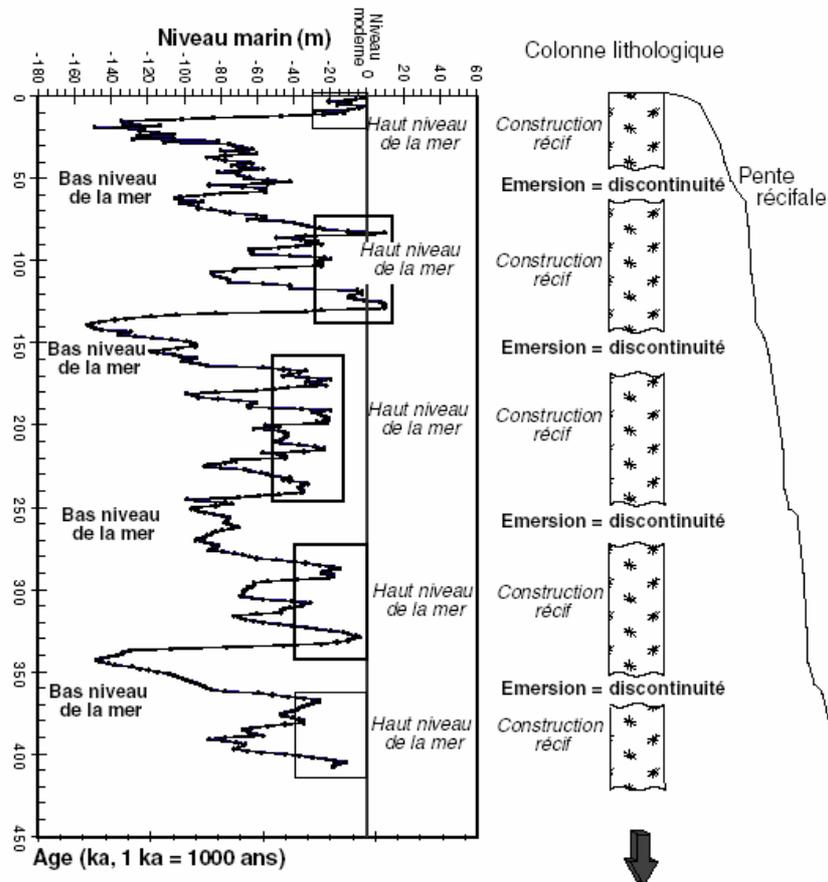


Figure 1.3 - Variation du niveau de la mer depuis les derniers 400 000ans (d'après Cabioch et Corrège, [à paraître]) ; courbe du niveau marin modifiée (d'après Waelbroeck et al., [2002])

1.3. Contextes géomorphologique et hydrographique

Les sites d'étude sont affectés par les phénomènes géologiques décrits précédemment. Les critères morphologiques, observés à l'affleurement lors des missions, ou relevés en forages à partir d'indicateurs de subsurface se déclinent sous différentes formes (Figure 1.5).

- **Les terrasses récifales.** Ces terrasses quaternaires sont caractéristiques des différentes îles de la région (Mallicolo, Effaté et Espiritu Santo au Vanuatu et Lifou (vue A, Figure 1.5) dans les Iles Loyauté...).
- **Les encoches d'érosion.** Elles sont visibles dans de nombreuses régions des côtes, et sont encore précisément marquées dans des zones plus ou moins abritées du littoral. Ces encoches superposées, doubles voire triples sont ainsi visibles dans la crique de Tara (Grande Terre, vue D, Figure 1.5), sur l'île de Lifou (Iles Loyauté, vue B, Figure 1.5) et permettent de dater les différents épisodes marins.
- **Les figures dues à la karstification :** grottes, lapiès, arches, vasques ainsi que des spéléothèmes. Les récifs coralliens émergés ont été intensément karstifiés. On retrouve ainsi de nombreuses grottes dans les îles Loyauté, e.g. les grottes de Thoubotr (vue E, Figure 1.5), Maneth et Xepenehe à Lifou. L'infiltration quasi-totale de l'eau douce dans le sous-sol due au caractère karstique explique l'absence de réseau hydrographique individualisé en surface. L'eau douce

souterraine est en mouvement depuis les points hauts de la surface piézométrique, au centre de l'île et s'écoule vers le rivage (Figure 1.4). Dans les systèmes côtiers et insulaires, l'eau douce "flotte" sur l'eau de mer dont la densité est légèrement supérieure (environ 1/40) formant ainsi une lentille en équilibre hydrostatique avec le niveau de la mer [Maurizot et Lafoy, 2004].

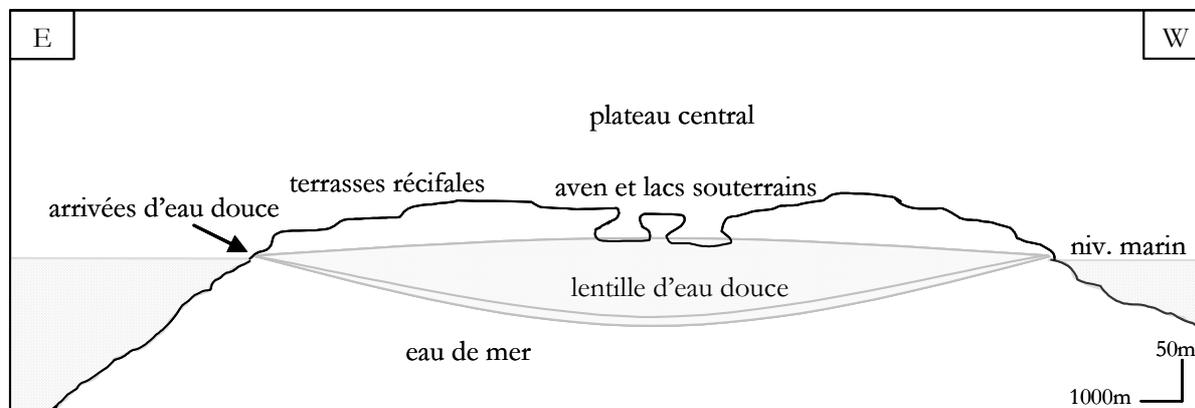


Figure 1.4 - Schéma de la lentille d'eau douce dans le contexte des îles Loyauté d'après [SEFP 2001] modifié

1.4. Localisation et échantillonnage

Les échantillons de coraux ont été prélevés lors de missions IRD et d'une mission réalisée d'octobre à novembre 2004. Les informations relatives aux échantillons et à leur localisation sont détaillées en Annexe I.

1.4.1. Echantillons modernes

Afin de comprendre l'évolution microstructurale du *Porites* lors de la diagenèse corallienne, il est nécessaire d'étudier et de comprendre son état initial. Ces coraux massifs se présentent sous une forme patatoïde bien individualisée dans le récif moderne. Les échantillons de coraux actuels ont été collectés en Nouvelle-Calédonie sur des colonies vivantes. Le prélèvement a été réalisé à marée basse sur les platiers récifaux de Nouméa et Yaté, et en position immergée aux environs de l'îlot Larégnère.

A l'œil, les échantillons présentent une structure systématique qui leur confère un aspect relativement homogène. On observe cependant dans les derniers centimètres de la colonie des dépôts organiques relatifs aux polypes, les organismes bioconstructeurs.

1.4.2. Echantillons fossiles diagenésés

Les échantillons fossiles sont plus compliqués à identifier. En effet, si les coraux forment l'élément principal du récif, d'autres organismes contribuent à leur édification en consolidant ou cimentant les coraux entre eux. Ainsi Cabioch [1988], distingue dans les récifs frangeants bordant les côtes actuelles néocalédoniennes, deux unités récifales superposées constituées d'une unité d'âge pléistocène à la base où dominent Corallinacées, mollusques et foraminifères benthiques et une unité d'âge holocène au sommet où dominent les constructeurs coralliens (massifs et branchus) et algaires (algues rouges encroûtantes).

La difficulté de notre mission a également consisté à identifier des régions dans lesquelles le *Porites* a évolué majoritairement en environnement météorique phréatique. Nous avons profité des reconnaissances préalables réalisées dans le cadre des missions IRD dédiées aux thématiques de l'équipe PALEOTROPIQUE. Toutefois, la contrainte que nous impose la modélisation quant à l'environnement requis s'est avérée difficile à satisfaire dans le milieu réel. Des forages réalisés au droit de la nappe, et dédiés à notre recherche d'échantillons, auraient pu permettre de minimiser ce problème.

Les échantillons diagénétisés ont été prélevés à l'affleurement ou sur forages dans les terrasses récifales quaternaires de Nouvelle-Calédonie, Vanuatu et Futuna (Figure 1.6). Ces terrasses ont pu être datées, par des techniques variées (datations U/Th, ¹⁴C...), dans le cadre d'études sur la reconstitution des variations relatives du niveau marin [Cabioch et al., 2003 ; Cutler et al., 2004]. Ces études s'appuient sur l'analyse de coraux non affectés par la diagenèse, excellents marqueurs de la fluctuation des niveaux marins.

A la cassure, les coraux fossiles présentent majoritairement de larges plages cristallines. Lorsque l'ensemble du squelette est altéré, les zones calcitisées du corail consistent en une mosaïque de plages calcitiques millimétriques. Les limites de chaque élément calcitique sont irrégulières et peuvent avoir des clivages nets suggérant une juxtaposition de larges monocristaux. Les critères morphologiques de surface ainsi que les critères de subsurface (forages) ont été pris en compte pour préciser les environnements des échantillons.

- **Nouvelle-Calédonie (Grande-Terre, Lifou)**

Sur la Grande Terre, le récif de Tara (Yaté) a été échantillonné au niveau de l'encoche marine. Les échantillons prélevés au niveau de zones de suintement de la nappe ou de résurgences de la rivière Tara seraient datés de 100 000 ans. Sur l'île de Lifou, différentes grottes (Thoubotr, Maneth et Xepenehe) sont actuellement instrumentées pour le suivi de la lentille dans le cadre du programme SAGE. Les échantillons ont été prélevés sur les terrasses de Xepenehe et We, terrasses âgées d'environ 180 000 ans d'après les travaux de Marshall et Launay [1978].

- **Vanuatu (Mallicolo, Effaté, Espiritu-Santo)**

Les forages réalisés lors des missions IRD de 1994 à Tasmaloum sur l'île d'Espiritu Santo (Vanuatu) ont permis d'échantillonner des terrasses relativement récentes (de 400 à 4 500ans) [Cabioch et al., 2003 ; Cutler et al., 2004]. Malheureusement, des niveaux de *Porites* ont été uniquement identifiés dans les carottes relatives aux terrasses les plus récentes susceptibles d'avoir subi l'influence d'eaux mixtes (biseau salé). Sur l'île d'Effaté (Vanuatu), les terrasses émergées de la Pointe du Diable datées de 6000 ans à plusieurs dizaines de milliers d'années [Lecolle et al., 1990] ont également été échantillonnées. Des niveaux de *Porites* ont été reconnus et échantillonnés dans l'île de Mallicolo (Vanuatu) sur les terrasses de Npénavet et d'Espiegle Bay datées de 45 000 à 125 000 ans [Cabioch et Ayliffe, 2001].

- **Futuna**

Sur l'île de Futuna, l'échantillonnage a été réalisé sur les terrasses de Pukuméra, terrasses récifales quaternaires très anciennes, probablement âgées de plus de 125 000 ans [Cabioch, com. pers.].

1.5. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons mis à profit les connaissances géologiques régionales lors de notre travail de terrain. La recherche d'échantillons avec les caractéristiques requises pour la modélisation s'est avérée délicate. D'une part la complexité du récif constitué d'une multitude

d'espèces rend difficile l'obtention d'échantillons de *Porites*. D'autre part, malgré les études précédentes réalisées sur les récifs soulevés, les stades intermédiaires de transformation sont peu représentés à l'affleurement et dans les forages dédiés initialement à la datation des terrasses récifales.

L'environnement géologique décrit dans ce chapitre implique une diagenèse compliquée par des environnements pouvant changer plusieurs fois dans l'histoire de la roche (fluctuations du niveau marin : tectonique, glaciation...). La frontière entre diagenèse météorique en zone vadose et en zone phréatique reste donc floue du fait de la position du corail qui peut avoir subi durant son histoire l'influence des différents environnements. Ce contexte naturel semble a priori peu propice à la modélisation qui nécessite de transcrire les phénomènes dans une approche simplifiée. Nous proposons donc à ce stade de caractériser les échantillons sélectionnés dans l'optique de trouver les signatures d'une séquence diagénétique ayant eu lieu en environnement météorique phréatique.



A) Terrasses récifales de Mallicolo (Vanuatu)



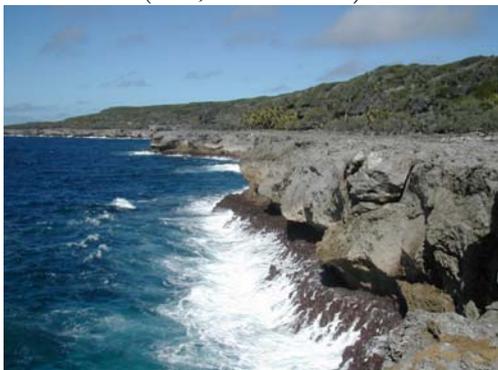
B) Encoches marines et figures de karstification (carrière de Traput, Lifou, Iles Loyauté)



C) *Porites* moderne à marée basse (Yaté, Grande-Terre)



D) Platier moderne et récif soulevé avec encoches d'érosion marine (Yaté, Grande-Terre)



E) Récif soulevé (Xepenehe, Lifou, Iles Loyauté)



F) Grotte de Thoubtr Sud, toit de la lentille d'eau douce. (Lifou, Iles Loyauté)



G) Résurgence de la rivière Tara sur le platier (Yaté, Grande-Terre)



H) Arrivées d'eau sur la plage en baie de Chateaubriand, (We, Lifou, Iles Loyauté)

Figure 1.5 - Morphologie des sites échantillonnés lors de la mission IRD/TREFLE (octobre et novembre 2004)

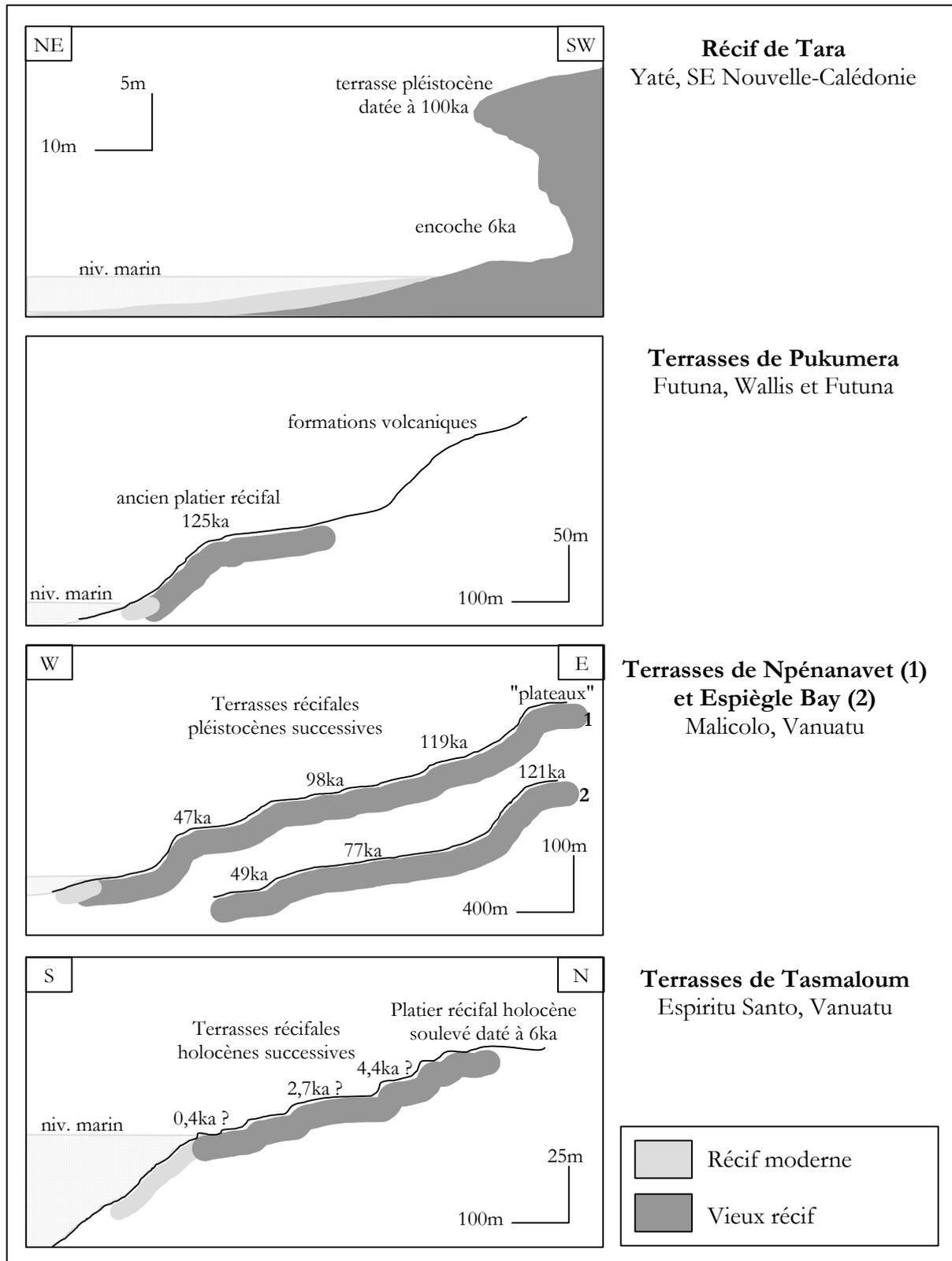


Figure 1.6 - Morphologie et structure des récifs et terrasses récifales échantillonnés

Les analyses ont été réalisées dans différents laboratoires au niveau bordelais et national,

Chapitre 2

Principe et spécificités des techniques expérimentales de caractérisation mises en oeuvre

Après avoir sélectionné les échantillons "candidats" sur la base d'une interprétation géologique et de critères macroscopiques, il s'agit maintenant de poursuivre la caractérisation de ces échantillons. On se propose de caractériser tout d'abord à l'échelle macroscopique l'échantillon brut, prélevé à l'affleurement ou sur carotte de forage, puis d'entreprendre des analyses plus spécifiques à l'échelle microscopique (échelle de la lame mince).

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques utilisées pour la compréhension des processus impliqués dans la transformation du *Porites* en calcite. Une démarche spécifique aux matériaux carbonatés a été mise en place. Elle s'appuie sur des techniques complémentaires d'analyses minéralogique, pétrophysique, pétrographique et géochimique (Figure 2.1). L'utilisation de techniques d'imagerie physique (cartographie) des lames minces a été privilégiée. Ces techniques s'avèrent être en effet très utiles pour mettre en évidence l'évolution de microstructures et argumenter les mécanismes physiques impliqués.

Cette démarche, qui ne rentre pas dans la culture habituelle du laboratoire, constitue une première approche dans une optique de caractérisation des milieux réels. En conséquence, ces analyses ont été réalisées dans différents laboratoires spécialistes de l'analyse des matériaux qui nous ont donné l'opportunité de profiter et d'acquérir des compétences variées.

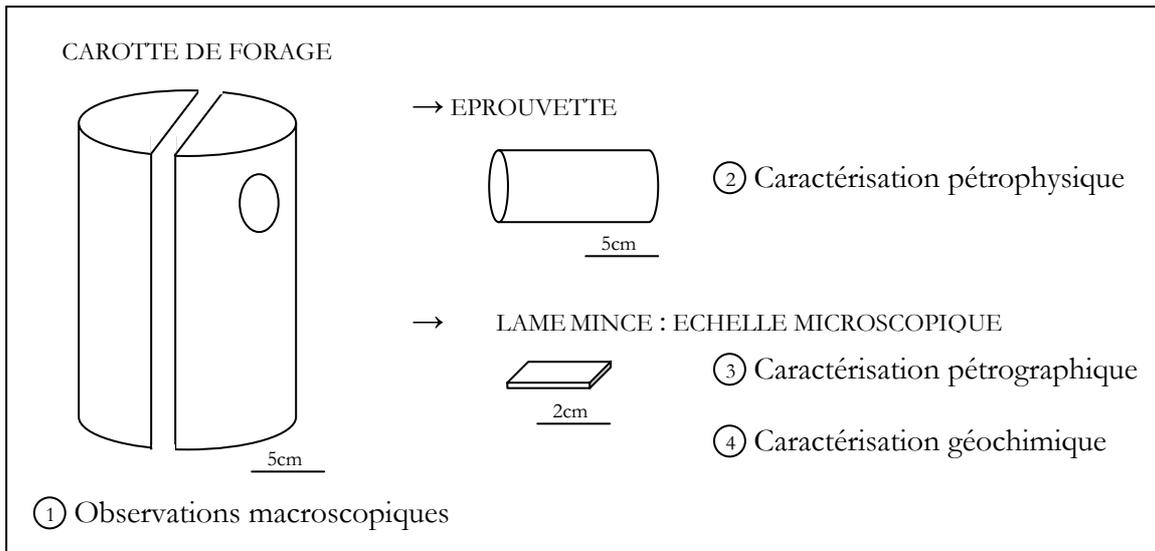


Figure 2.1 - Différentes échelles d'observation pour la caractérisation des échantillons

2.1. Les carbonates et leurs spécificités

2.1.1. Cristallographie

Les carbonates sont les minéraux les plus largement représentés à la surface du globe. Le carbonate de calcium, CaCO_3 , peut se trouver sous forme inorganique ou biogène. En effet, il est le constituant principal des squelettes de nombreux organismes.

Il cristallise suivant trois structures ioniques (Figure 2.2) : la calcite, l'aragonite et la vatérite (cette dernière ne sera pas discutée ici). La calcite constitue la seule forme de carbonate de calcium pur stable à température et pression ambiantes. Elle cristallise dans le système rhomboédrique et peut être représentée par un empilement alterné de couches d'ions Ca^{2+} et de motifs plans CO_3^{2-} [Deer et al., 1966]. L'aragonite est le polymorphe du CaCO_3 stable à haute pression et peut être sécrétée par des organismes vivants en environnement marin. Elle cristallise dans le système orthorhombique dont la maille élémentaire est un prisme droit à base rectangle. Dans les eaux naturelles à 25°C , l'aragonite est thermodynamiquement moins stable que la calcite. Cependant, certaines concentrations en ions (Mg^{2+} , Sr^{2+} , ...), ou l'action de la vie, peuvent favoriser la croissance des cristaux d'aragonite, métastables, au dépend de ceux de calcite. Les coraux par exemples fabriquent un test d'aragonite. La calcite est la forme la plus soluble des polymorphes (constantes de solubilité $K_{\text{calcite}} = 10^{-8,48}$ et $K_{\text{aragonite}} = 10^{-8,34}$).

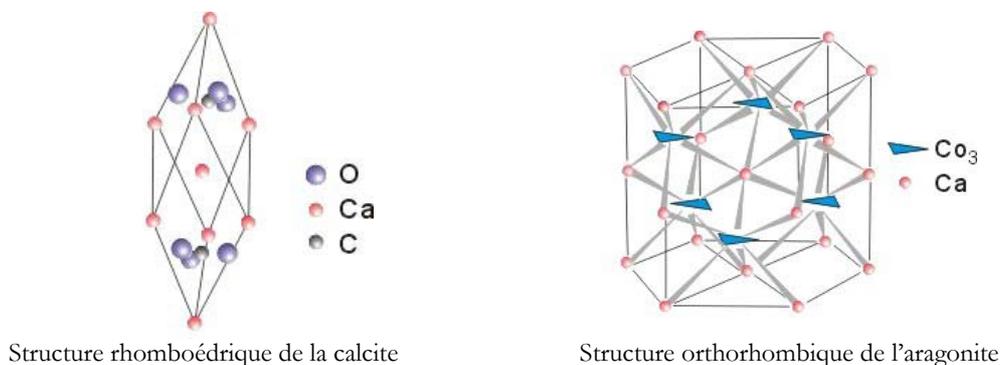


Figure 2.2 - Structure cristalline de l'aragonite et de la calcite

2.1.2. Substitutions cristallines

La structure cristalline est susceptible d'être modifiée par des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels et substitutions). Pour ce qui concerne les substitutions (Tableau 2.1), celles-ci sont régies par le rayon ionique des ions. Les ions plus petits que le calcium (Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{2+}) peuvent se substituer à l'ion Ca^{2+} (1,08 Å) dans le réseau de la calcite tandis que la structure de l'aragonite permet essentiellement la substitution par des ions de rayons supérieurs tels que le Sr^{2+} (1,21 Å). Ainsi, dans la structure de l'aragonite, et contrairement à ce qui se produit dans la calcite, un petit cation (e.g. Mg^{2+}), serait "aspiré" dans l'interstice formé par deux oxygènes du groupement CO_3^{2-} et ne pourrait plus se coordonner aux autres anions [Morse et Mackenzie, 1990].

	Aragonite	Calcite non Mg	Calcite Mg	Dolomite
Formule	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂
Système cristallin	orthorhombique	rhomboédrique	rhomboédrique	rhomboédrique
Éléments traces	Sr, Ba, Pb, K	Mg, Fe, Mn, Zn, Cu	Fe, Mn, Zn, Cu	Fe, Mn, Zn, Cu
Mol% MgCO ₃	-----	<4	>4 à <20	40-50
Indice de réfraction	0,155	0,172	0,172	0,177
Densité	2,94	2,72	2,72	2,86
Dureté	3,5-4	3	3	3,5-4
Habitus cristallin	aciculaire, fibreux, micritique	isométrique, micritique	aciculaire, fibreux, micritique	isométrique, micritique
Occurrence	marin peu profond	marin profond, météorique	marin peu profond	évaporitique

Tableau 2.1 - Propriétés des principaux carbonates sédimentaires

2.1.3. Morphologie des cristaux

Les formes des cristaux carbonatés sont très variées. De nombreux travaux ont été réalisés sur la morphologie des ciments carbonatés [Purser, 1973 ; Longman, 1980 ; Vollbrecht, 1990]) qui rapportent l'influence de la composition des solutions solides sur la morphologie des cristaux. Le magnésium joue un rôle important [Bathurst, 1971]. Ainsi en mer, la précipitation inorganique d'aragonite est rendue possible par un rapport Mg/Ca élevé qui inhibe la précipitation de calcite, tandis qu'en zone météorique (faible rapport Mg/Ca) le ciment est calcitique. Les variations dans le développement des différentes faces sont influencées par différents paramètres en particulier la teneur en Mg^{2+} et l'hydrodynamisme. Dans la structure de l'aragonite, la direction de croissance correspond à l'axe principal. C'est là une origine possible de la structure fibreuse de l'aragonite. Les cristaux d'aragonite se présentent le plus souvent sous forme aciculaire (aiguilles et baguettes en franges ou en amas) ou sphérolitique (éventail de fibres). La calcite cristallise sous forme de cristaux rhomboédriques de tailles diverses (sparite ou micrite), (Figure 2.3). La coprécipitation de Mg^{2+} dans la calcite a été d'autant plus étudiée que la calcite comporte communément un taux variable de magnésium. La calcite enrichie en magnésium est généralement qualifiée de calcite magnésienne : Low Magnesian Calcite (LMC) ou High Magnesian Calcite (HMC).

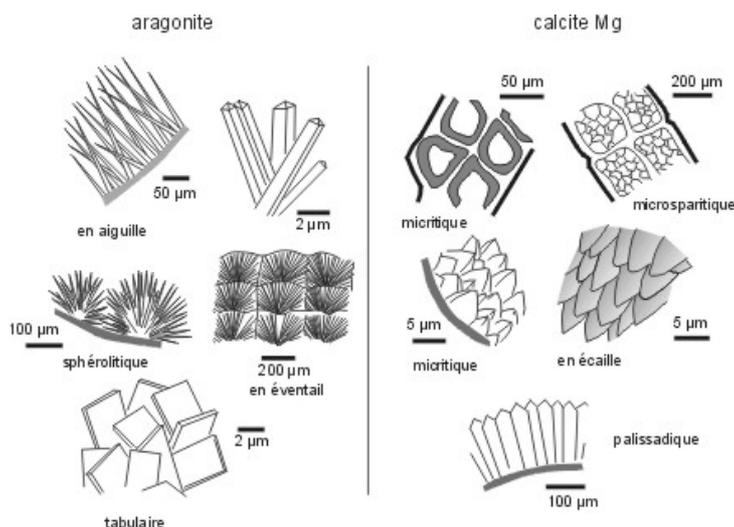


Figure 2.3 - Schéma de la morphologie de divers types de ciments marins d'après Purser [1973], modifié.

2.2. Techniques de caractérisation

Les toutes premières observations macroscopiques (échelle de la carotte) ont pour objet de sélectionner les échantillons de corail de genre *Porites* retenus pour l'étude d'une part et, parmi ceux-ci, les *Porites* susceptibles d'être caractéristiques des transformations étudiées. Cette première sélection permet d'évaluer l'espèce, la texture, la stratigraphie, et l'état de diagenèse du matériau. L'analyse minéralogique permet alors de confirmer à cette échelle l'étape diagénétique de l'échantillon.

2.2.1. Caractérisation minéralogique

Principe : La diffraction de rayons X permet d'accéder aux distances inter-réticulaires de chaque espèce cristalline en bombardant avec un faisceau de rayons X un échantillon préalablement réduit en poudre. Les plans réticulaires diffractent les rayons X pour des valeurs discrètes de l'angle d'incidence θ vérifiant la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq 2.1}$$

Où d représente la distance entre deux plans réticulaires caractéristiques de l'espèce cristalline et n , l'ordre de la diffraction.

Acquisitions : Les expériences ont été réalisées à l'IRD de Bondy sur des poudres représentatives d'un niveau de la carotte considérée. Un diffractomètre Siemens D500 opérant à 40 kV et 30 mA et équipé d'un porte-échantillon rotatif a été utilisé avec une anti-cathode de cuivre ($\text{Cu K}\alpha$).

Spécificités et limites : Les positions des pics des différents carbonates ont été déterminées après étalonnage sur des échantillons calibrés. L'identification des phases cristallines se fait par comparaison avec des fichiers ASTM de référence [Mineral database]. L'aragonite et la calcite se distinguent par un pic (D_1) à $3,035\text{\AA}$ pour la calcite et $3,396\text{\AA}$ pour l'aragonite. La présence de magnésium dans la calcite est repérée par un décalage des pics de la calcite. Cette technique semi-quantitative permet de relier l'intensité du pic et la fraction minérale dans l'échantillon.

2.2.2. Caractérisation pétrophysique

La caractérisation pétrophysique permet de quantifier les propriétés physiques de l'échantillon à un stade donné de son évolution diagenétique. Parmi celles-ci nous nous intéressons à la porosité, la perméabilité et la pression capillaire. Les méthodes de porosimétrie par injection de mercure et de perméamétrie à l'azote ont été utilisées dans cette étude.

Technique de porosimétrie par injection de mercure

Principe : La détermination des courbes de drainage, ou courbe de pression capillaire $Saturation = f(P_c)$ par injection de mercure est une des techniques les plus utilisées pour caractériser certains aspects de la micro-géométrie des milieux poreux (porosité, densité, distribution des tailles de pores). Le mercure, fluide non mouillant pour la plupart des milieux poreux n'envahit pas spontanément les pores des milieux poreux ; il faut donc lui appliquer une pression pour le forcer à pénétrer l'espace poreux. L'équation d'intrusion de Laplace/Washburn permet, via un modèle géométrique local, de relier la pression capillaire au rayon d'accès des pores :

$$r = - \frac{2\gamma \cos\theta}{P_c} \quad \text{Eq 2.2}$$

où r est le rayon de pore cylindrique, P la pression à laquelle le mercure pénètre dans les pores, γ la tension de surface du mercure (0,485N/m) et θ l'angle de contact entre le ménisque de mercure et la surface du matériau ($\theta \approx 140^\circ$).

Acquisitions : Les mesures sont réalisées au laboratoire TREFLE sur un porosimètre de type Pascal 140 (circuit basse pression) et 440 (circuit haute pression) de Thermo Electron. Les échantillons sont préparés en petits volumes et préalablement séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

Spécificités et limites : L'exploitation des résultats de cette technique repose sur un modèle de capillaires droits. Cette hypothèse n'est généralement pas représentative des milieux réels étudiés. D'autres techniques d'investigation de la porosité sont nécessaires pour conclure quant à l'organisation structurale du matériau. Cette organisation structurale peut ainsi devenir plus quantitative en combinant données de porosimétrie mercure et données d'analyse d'image 2D (e.g. Belin et al., [1999] ; Anguy et al., [2002]).

2.2.3. Caractérisation pétrographique

La caractérisation pétrographique consiste à étudier les minéraux à l'échelle de la lame mince et interpréter leurs caractères comme leur répartition pour comprendre leurs conditions de genèse et leur évolution.

2.2.3.1. Microscopie optique

L'analyse pétrographique préliminaire est effectuée sur lames minces au microscope optique polarisé. Les lames minces polies imprégnées et non recouvertes sont réalisées au Département de Géologie et d'Océanographie (DGO, EPOC, Université Bordeaux 1) et au Centre de Sédimentologie et de Paléontologie (Université de Provence, Aix-Marseille 1). Les images sont acquises sur un microscope optique polarisé Olympus à l'Institut de Paléontologie Géologie Quaternaire (IPGQ, Université de Bordeaux 1).

L'observation en lumière polarisée d'échantillons carbonatés peut s'avérer délicate du fait des propriétés optiques relativement proches de l'aragonite et de la calcite. Ainsi, ces deux minéraux peuvent être distingués par des techniques classiques de colorations sur lames minces, une méthode alternative consistant à utiliser la spectroscopie Raman.

Spectroscopie Raman

Principe : En spectroscopie Raman, l'échantillon est soumis à une onde électromagnétique monochromatique. La majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée. Cette lumière diffusée peut s'analyser en une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident (diffusion élastique) et une très petite composante, de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion inélastique ou diffusion Raman. En traitant le spectre Raman, cette méthode permet d'avoir accès à des détails sur la composition chimique et la structure cristalline des minéraux.

Acquisition : Les spectres Raman ont été réalisés sur un microscope Raman Renischaw 2000 au Centre de Physique appliquée à l'Archéologie (CRPAA), de l'Université Bordeaux 3. L'excitation est réalisée par le faisceau d'un laser hélium-néon ($\lambda = 632,8$ nm). Les mesures sont effectuées en mode ponctuel et en cartographie.

Spécificités et limites : Cette méthode permet ainsi de distinguer des polymorphes tels que l'aragonite et la calcite sur la base de leur système cristallin (orthorombique *vs.* rhomboédrique). L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains effets indésirables (émission, fluorescence, phosphorescence...).

Cathodoluminescence (CL)

Principe : La cathodoluminescence se manifeste par une émission de photons (UV à IR) résultant d'un bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Les défauts responsables de la CL sont généralement liés à des lacunes d'atomes et/ou des impuretés chimiques. Ces défauts sont susceptibles de capturer des porteurs de charge et de se désexciter en émettant une émission de lumière. Dans la majeure partie des cas, ce sont les impuretés qui induisent les émissions de CL les plus intenses. Ces intensités dépendent notamment des concentrations en activateurs, sensibilisateurs et inhibiteurs [Machel et al., 1991]. L'impureté activatrice est portée dans un état excité par absorption directe de l'énergie incidente. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un rayonnement visible. Dans le deuxième cas, il y a absorption de l'énergie par une impureté sensibilisatrice et dissipation par transfert d'énergie au centre luminogène dit activateur.

Acquisitions : Les images sont réalisées au CRP2A, sur un microscope Olympus équipé d'une chambre de cathodoluminescence OPEA sous un vide inférieur à 100millitorrs et avec des paramètres du faisceau d'électrons de 15keV et 250 μ A.

Spécificités et limites : Le principal centre luminogène responsable de la CL de la calcite est une impureté cationique, telle que le manganèse (Mn^{2+}). D'autres impuretés cationiques peuvent jouer un rôle d'inhibiteurs (Fe^{2+} , Fe^{3+}) ; des défauts dits matriciels sont aussi très vraisemblablement impliqués.

De plus, la CL est un phénomène d'une extrême sensibilité. Le seuil d'activation est souvent très bas, cela s'avère précieux pour mettre en évidence la présence d'impuretés dans un minéral. Cependant, la relation couleur de luminescence/espèce minérale, n'est pas univoque. Les aspects subjectifs de l'observation en imagerie peuvent être remplacés par l'analyse spectrale du signal

d'émission. La spectrométrie de CL permet de décomposer le signal lumineux en longueur d'onde (ou énergie), et ainsi de mesurer les paramètres des pics de CL (maximum d'émission, largeur à mi-hauteur, aire). Ces caractéristiques peuvent permettre d'identifier la nature des centres luminogènes.

2.2.3.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Principe : La microscopie électronique à balayage résulte de l'interaction électron/matière (Figure 2.4) opérant à l'impact du bombardement électronique de l'échantillon. Les différentes interactions constituent une source d'information sur les propriétés du matériau.

Les interactions émettant des électrons sont utiles pour l'analyse chimique de surface car elles permettent de visualiser la topographie (électrons secondaires au MEB/SE) et les contrastes chimiques majeurs (électrons rétrodiffusés au MEB/BSE) (Figure 2.4). Ce sont d'excellents guides pour l'analyse locale. Les électrons secondaires sont des électrons de basse énergie qui résultent d'électrons incidents ayant subi une forte perte d'énergie cinétique. Ils proviennent préférentiellement d'interactions avec des atomes situés près de la surface et permettent ainsi de visualiser la surface de l'échantillon avec une grande précision. Les électrons rétrodiffusés, d'énergie égale aux électrons incidents, proviennent d'interactions qui peuvent avoir lieu nettement plus en profondeur dans l'échantillon. La quantité d'électrons rétrodiffusés émis pour un volume de référence augmente avec le numéro atomique (Z) des éléments de la cible. L'analyse de ces électrons rétrodiffusés permet donc de visualiser des contrastes chimiques à très forte résolution.

Acquisitions : Les observations au MEB ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université de Provence sur un Philips XL30 et à l'HydrASA (Université de Poitiers) sur un MEB JEOL 5600LV sous une tension d'accélération de 15keV. Les échantillons sont observés en mode SE sur cassures fraîches après nettoyage aux ultrasons dans plusieurs bains successifs afin d'éliminer les microdébris. Les échantillons sont ensuite séchés à l'étuve puis métallisés. L'observation en mode BSE est réalisée sur lames minces métallisées.

Spécificités et limites : Le MEB/SE permet d'accéder à la morphologie des deux polymorphes. L'aragonite et la calcite ayant la même formule chimique CaCO_3 , ces minéraux ne peuvent cependant pas être distingués par un contraste en Z (numéro atomique)(MEB/BSE).

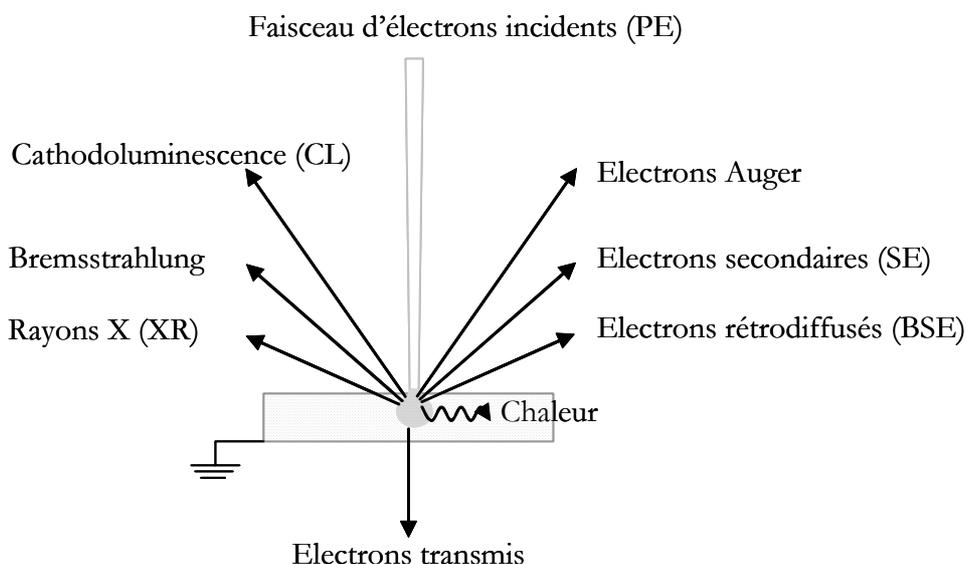


Figure 2.4 - Signaux produits par l'interaction entre électrons primaires (PE) et l'échantillon

2.2.3.3. Tomographie X

Principe : La tomographie X est une technique d'imagerie non destructive qui permet la reconstruction de la structure tridimensionnelle d'un matériau. Elle permet l'acquisition d'images à très forte résolution (1,4 μm /voxel dans le cadre de cette étude). Le principe de la tomographie consiste à quantifier les spectres d'atténuation d'un rayonnement X après son passage au travers d'un échantillon. Les valeurs d'atténuation obtenues, correspondant à la somme des coefficients d'absorption locale sur l'épaisseur de l'échantillon, permettent d'obtenir une cartographie de la projection de l'atténuation. Ces projections sont enregistrées pour un grand nombre de positions angulaires de l'échantillon. Il est ainsi possible de visualiser les différentes phases d'un matériau dans la mesure où celles-ci présentent des atténuations suffisamment différentes (densité et composition).

Acquisitions : Les expériences ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble, sur la ligne BM05. Les échantillons d'aragonite sont usinés sous forme de cylindres de 2,4mm de diamètre et 8mm de hauteur.

Spécificités et limites : La préparation s'est avérée délicate, notamment à cause de la fragilité des matériaux à l'échelle des échantillons utilisés dans le dispositif.

2.2.4. Caractérisations géochimiques par microsonde électronique

Cette technique d'analyse géochimique permet de détecter sur lame mince, la présence d'éléments majeurs ou traces. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des transitions électroniques des éléments constituant l'échantillon.

On distingue deux types de détecteurs : les détecteurs en spectroscopie d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) et ceux en spectroscopie de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectrometer ou microsonde de Castaing).

EDS (Détecteur en spectroscopie d'énergie)

Principe : Le spectromètre dispersif en énergie permet de convertir l'énergie du photon X en paires électron-trou, proportionnelles à l'énergie du photon incident. La microsonde EDS qui détecte simultanément les photons X dans une large bande d'énergie, est particulièrement adaptée à l'analyse d'échantillons de nature inconnue.

Acquisitions : Les analyses sont réalisées à l'Université de Provence sur un MEB Philips XL30 couplé à un système de microanalyse EDAX. Les mesures sont effectuées en mode ponctuel (spectres) ou en cartographie (semi-quantitatif, comptage de points).

Spécificités et limites : Cette technique est utilisée pour une détermination qualitative rapide des éléments constituant l'échantillon. Cependant, le détecteur EDS est sensible aux effets de superposition de pics et nécessite un traitement du signal par déconvolution des pics individuels.

WDS (Détecteur en spectroscopie de longueur d'onde) ou microsonde de Castaing

Principe : Le mécanisme d'émission reste le même. La microsonde est constituée de plusieurs spectromètres qui filtrent un spectre complet pour isoler les rayons X d'un élément spécifique. L'intensité de la radiation est comparée à des standards pour obtenir une analyse très précise de la composition chimique de l'échantillon.

Acquisitions : Les analyses sont réalisées au Centre de Microanalyse CAMPARIS de l'Université de Paris Jussieu, sur une microsonde électronique Caméca SX50 équipée de quatre spectromètres. Les analyses ont été réalisées en mode ponctuel et en cartographie.

Spécificités et limites : Cette technique nécessite des temps d'acquisition beaucoup plus longs (quelques minutes pour un seul pic) et n'est donc pas adaptée à une analyse qualitative d'échantillons inconnus. La cartographie est limitée par la dimension de la poire d'interaction résultante (de l'ordre du micromètre) (Figure 2.5).

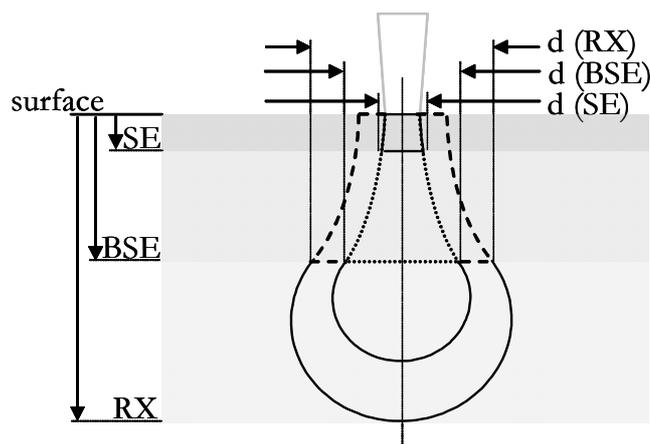


Figure 2.5 - Représentation schématique des profondeurs de pénétration et des résolutions spatiales :
d(RX) 1 μm , d(BSE) 50nm, d(SE) 5 à 7nm

Chapitre 3

Application des techniques expérimentales de caractérisation au *Porites*

On expose ici les résultats de l'application des techniques de caractérisation décrites dans le chapitre 2, aux échantillons présentés dans le premier chapitre. On se concentre, dans un premier temps, sur les échantillons de *Porites* moderne (état initial). Les analyses réalisées sur les échantillons fossiles (diagenétisés) sont discutées par la suite. L'idée est ici de caractériser les différentes étapes de la transformation aragonite-calcite et de comprendre les processus impliqués. Cette approche a notamment pour but d'améliorer notre compréhension des phénomènes diagénétiques impliqués et de leurs expressions à l'échelle microscopique. Il s'agit pour nous d'identifier une sous-séquence diagénétique se déroulant en environnement météorique phréatique lié aux contraintes du modèle (environnement dilué et monophasique) et impliquant en outre une étape de transport. Bien entendu, la caractérisation ne doit pas être réduite au seul souci de modélisation, on s'attache donc par ailleurs et plus généralement à observer les différentes signatures diagénétiques des échantillons.

3.1. Le *Porites* dans son état initial

Le *Porites* présente une homogénéité macroscopique à la fois minéralogique et structurale. Cette particularité, propre à la squelettogenèse des Scléactiniaires coloniaux, coraux massifs puisque l'exosquelette est sécrété en environnement marin par l'animal (le polype) sous forme d'une structure systématique. A chaque animal de la colonie correspond un calice, composé d'une cavité centrale entourée d'un mur extérieur délimité longitudinalement par des septes et perpendiculairement par le plancher basal (Figure 3.1). Cette partie est dédiée à la caractérisation des colonies de *Porites* modernes/actuelles comme matériau initial de l'étude.

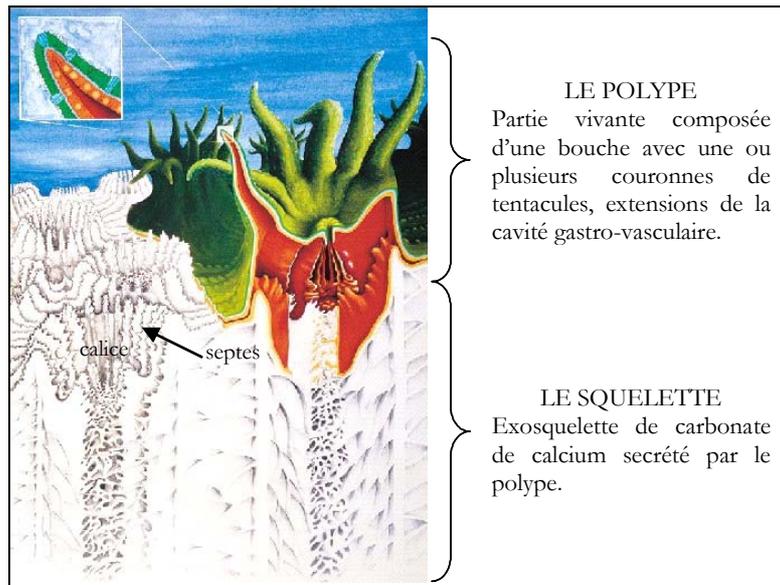


Figure 3.1 - Structure d'un corail colonial : polype et squelette (d'après Veron, [2000])

3.1.1. Analyse Minéralogique

L'exosquelette secrété par le polype dans sa partie inférieure est essentiellement constitué de carbonate de calcium sous forme d'aragonite biogène [Johnston, 1980]. Cependant l'analyse par Diffraction de Rayons X (Figure 3.2) révèle la présence de calcite en quantité infime. Le spectre DRX de la calcite (en noir) se distingue notamment de celui de l'aragonite (en gris), par un pic caractéristique à 3,04Å. La calcite détectée à la base du *Porites* pourrait être attribuée soit à un mécanisme alternatif dans la squelettogenèse, d'origine biogénique [Houck et al., 1975], soit plus vraisemblablement à un processus diagénétique précoce lié à la présence d'érodeurs [Macintre et Towe, 1975].

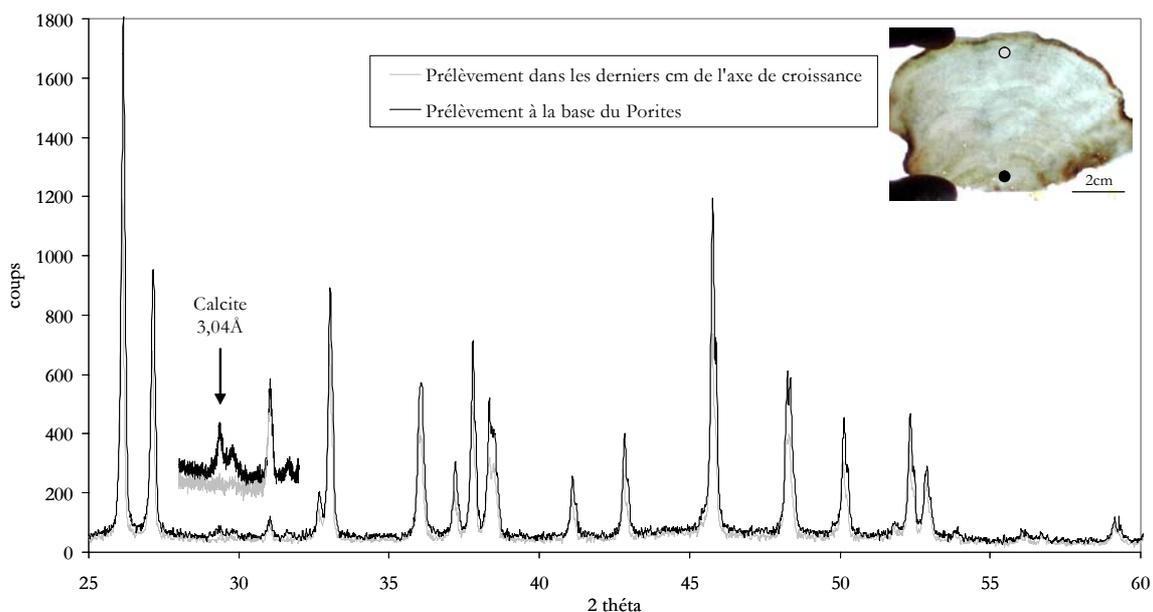


Figure 3.2 - Analyse minéralogique d'échantillons de *Porites* actuels.

Les spectres correspondant aux prélèvements réalisés dans les derniers centimètres de croissance du *Porites* ou à sa base se distinguent par un pic caractéristique de la calcite qui met en évidence des traces d'une diagenèse "ultra-précoce".

D'après Perrin [2004] les premières modifications diagénétiques sont déjà très clairement distinctes seulement quelques années après que le squelette organo-minéral ait été secrété par l'organisme vivant. Cette diagenèse ultra-précoce intervient déjà dans les parties profondes des colonies encore vivantes, qui ne se trouvent plus directement sous le contrôle de l'organisme vivant. Les premiers processus post-mortem débutent par des ciments syntaxiques d'aragonite développés sur les structures squelettiques, des dissolutions sélectives de certains éléments squelettiques et des modifications texturales affectant les fibres d'aragonite. Cette recristallisation graduelle de l'aragonite biologique initiale en aragonite minérale s'effectue selon des mécanismes de dissolution-précipitation favorisés par la dégradation des enveloppes organiques des biocristaux initiaux. Elle induit des changements texturaux mais aucun changement minéralogique. Au cours de cette recristallisation, chaque fibre corallienne initialement constituée d'une multitude de biocristaux élémentaires est progressivement recristallisée en un seul cristal. Ces transformations sont gouvernées à la fois par des processus biologiques de dégradation des enveloppes organiques et par des processus inorganiques. Ces derniers, en relation avec les contraintes thermodynamiques, impliquent la réduction des surfaces d'échanges par une augmentation de la taille des cristaux.

3.1.2. Analyse structurale aux différentes échelles

3.1.2.1. Architecture du squelette

L'observation d'échantillons actuels en microscopie optique polarisée (Figure 3.3) et au microscope électronique à balayage (Figure 3.5), a permis de préciser la structure initiale systématique du squelette du *Porites* basée sur la terminologie de Wells [1956] (Figure 3.24). On présente ici l'organisation en trois niveaux inspirée de celle de Barnes, [1988].

- La **micro-architecture** correspond à l'agencement de baguettes d'aragonite coalescentes de 1 par 15 μm (vue A, Figure 3.3). Ces cristaux aciculaires qui peuvent également fusionner et former des fibres de cristaux parallèles (de 5 à 25 μm) appelées fasciculi [Wise, 1972], divergent à partir d'une ligne centrale sombre, les centres de calcification (ou centres de nucléation) (vue C, Figure 3.3) d'où partent les faisceaux de cristaux. En lame mince, ces centres (de 3 à 40 μm de diamètre) correspondent à des points bruns sans structure interne visible, contrastant avec l'arrangement des fibres alentours. Au MEB, ces structures semblent être constituées de cristaux granuleux courts, sans orientation particulière [Bignot, 1976], parfois associés à un autre matériau (matière organique) [Perrin, 2003]. L'ensemble, centre de nucléation et cristaux rayonnants, est appelé sclérodermite ou sphérulite (vue B, Figure 3.3). Chaque amas est donc constitué d'un nombre important de fibres qui divergent à partir de l'apex du cône. Cet arrangement produit des discontinuités entre chaque amas adjacent, donnant l'apparence de petites unités cristallines.

- La **méso-architecture** décrit l'arrangement des trabécules (d'un diamètre moyen de 100 à 600 μm) formées par l'empilement des sclérodermites. En agencement simple ou multiple (vues G et H, Figure 3.3), elles constituent l'élément fondamental de la matrice squelettique aragonitique.

- La **macro-architecture** correspond à l'agencement des calices (cavités de quelques millimètres) anciennement occupés par les polypes et séparés par les cloisons du squelette aragonitique secrété par l'animal (vue J, Figure 3.3). Chez le *Porites* le mur extérieur est commun à deux calices [Gvirtzman et Friedman 1977]. La plaque basale est le premier dépôt squelettique secrété lors de la fixation de la larve. Les septes sont des excroissances verticales radiaires associées à chaque polype. Ils sont dirigés vers le centre de la cavité et forment la columelle en

forme de colonne au centre. Les dissépiments sont les planchers horizontaux qui sont périodiquement déposés par les polypes à leur base lorsqu'ils croissent vers l'extérieur en abandonnant une partie du squelette.



Figure 3.3 - Observations en microscopie optique du squelette d'aragonite

A) Coupe transversale. Les corallites sont jointives, les murs du squelette sont communs à deux calices. Chez le *Porites*, les corallites sont formées de 12 septes séparant les pores endothécaux (90 à 900 µm de diamètre).

B) Coupe longitudinale. Les septes, les murs et les dissépiments (planchers horizontaux qui sont périodiquement déposés par les polypes) sont agencés de sorte à ce que les pores fenestraux communiquent avec les corallites des polypes voisins.

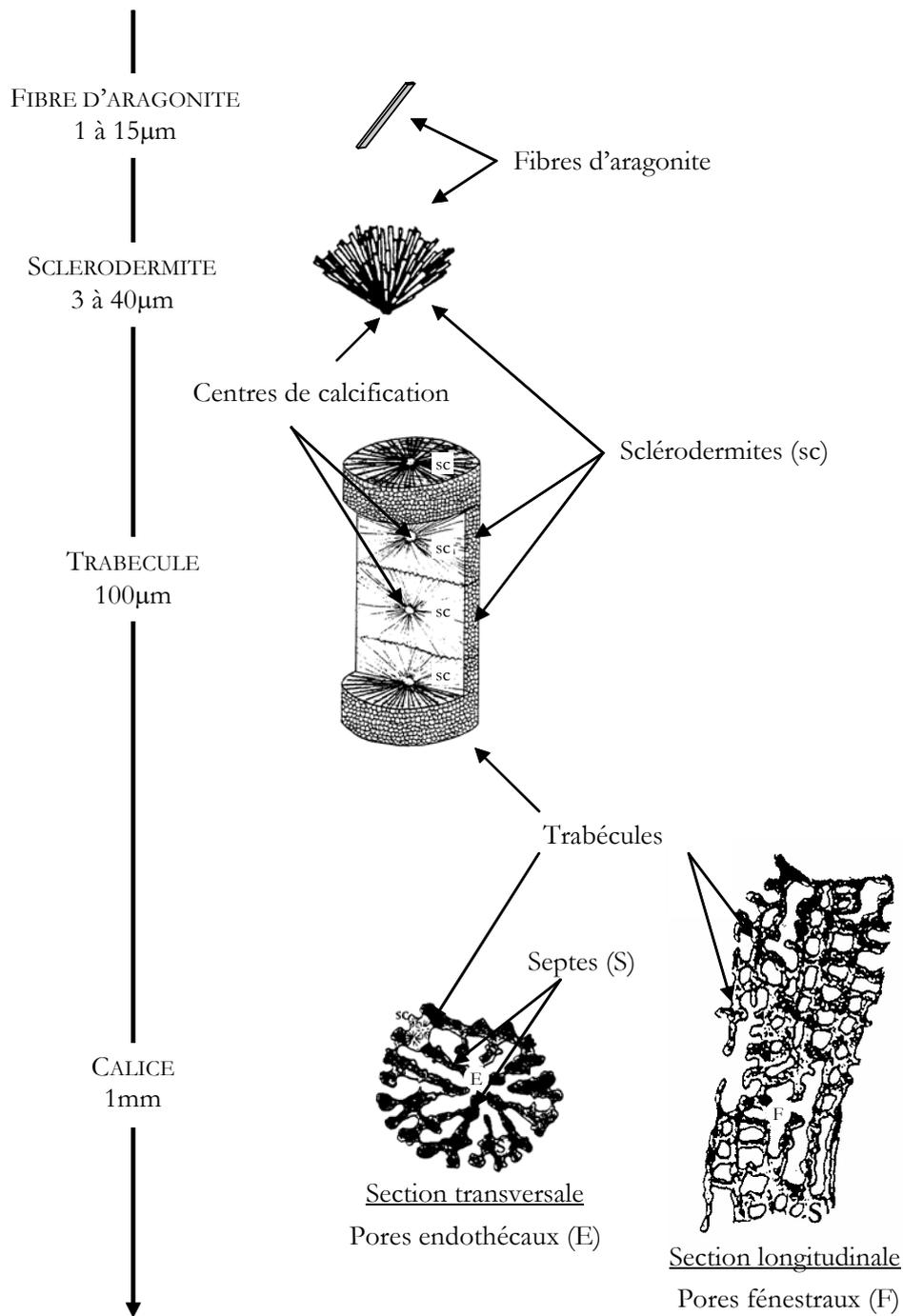
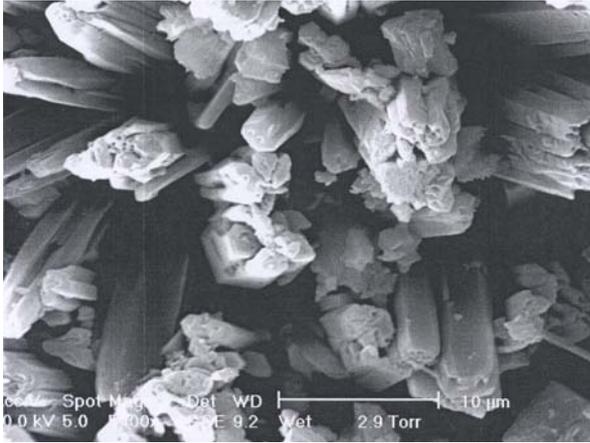
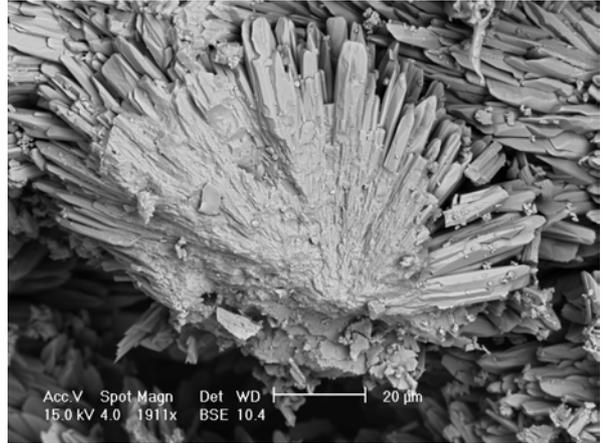


Figure 3.4 - Structure schématique d'un *Porites* moderne
(d'après Gvirtzman et Friedman, [1977] ; James, [1974] modifié)

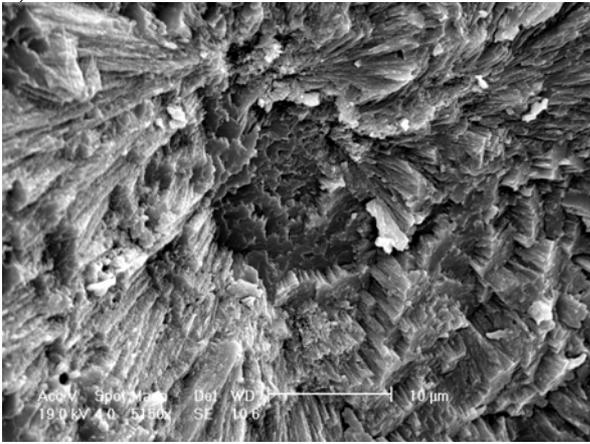
Le squelette du *Porites* est constitué par l'arrangement des baguettes élémentaires d'aragonite en petits amas fibreux : les sclérodermes rayonnant depuis le centre de calcification (micro-architecture). L'empilement de ces amas cristallins forme l'unité fondamentale du squelette, la trabécule (méso-architecture). Le squelette est organisé en calices pseudo-périodiques, cavités anciennement occupées par le polype et séparées par les cloisons du squelette aragonitique (macro-architecture).



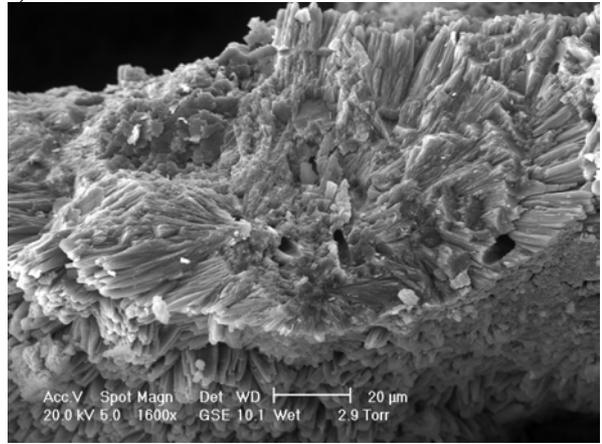
A)



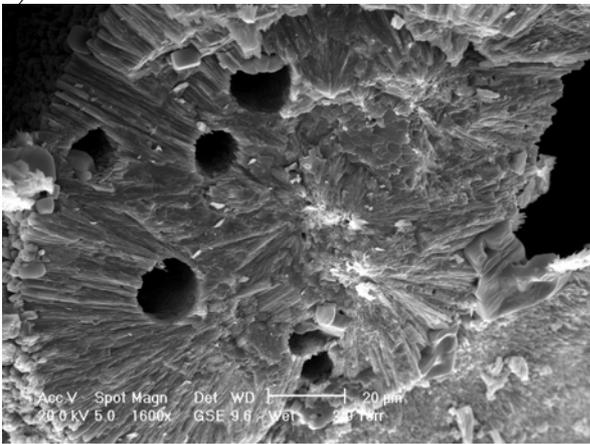
B)



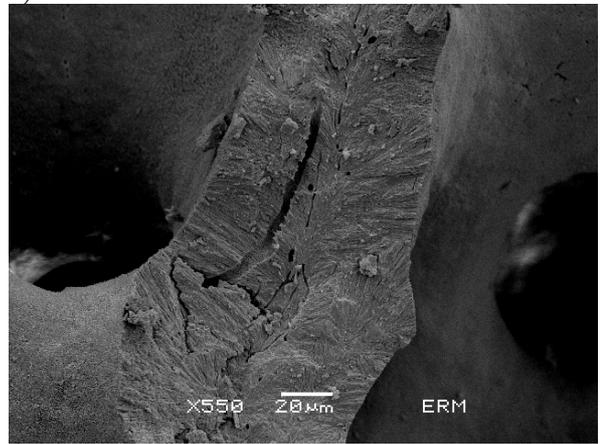
C)



D)



E)



F)

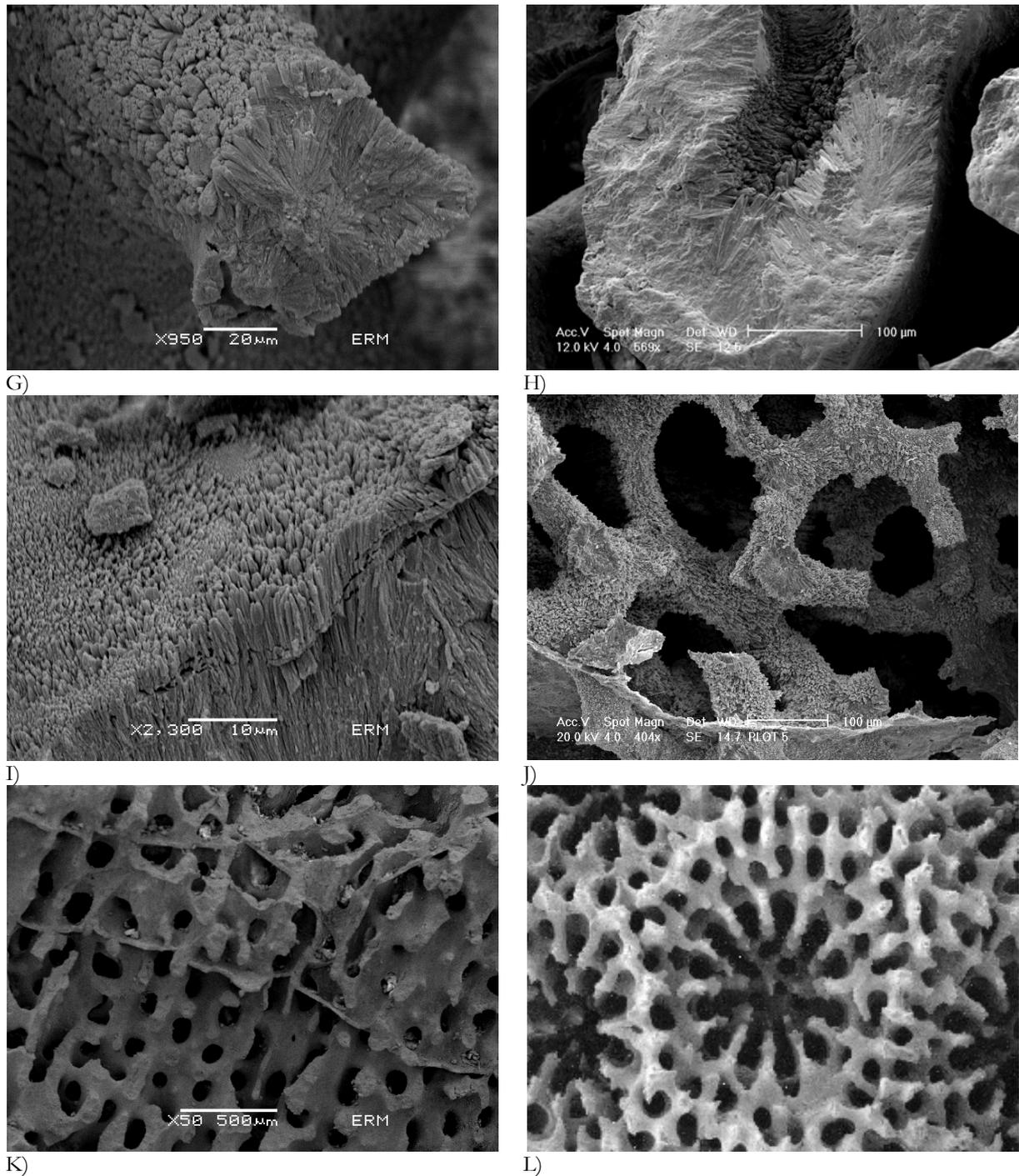


Figure 3.5 - Observation au MEB des différents éléments constituant le squelette aragonitique du *Porites* révélant deux échelles de porosité

A) Baguettes d'aragonite plus ou moins coalescentes. B) Sclérodermite constitué de baguettes coalescentes rayonnant à partir du centre de calcification. C) Centre de calcification constitué de petits cristaux sans orientation particulière au centre d'une trabécule. D) Coupe transversale de la trabécule. E) Perforations dues à des organismes bioérodeurs (microperforants). F) Section transversale d'une trabécule constituée de petits amas fibreux. G) Section longitudinale. H) Détail de l'interface rugueuse tapissée de baguettes d'aragonite. I) Organisation des trabécules en squelette. J) Coupe transversale du calice, cavités anciennement occupées par les polypes et séparées par 12 septes. K) Coupe longitudinale d'une corallite, les corallites voisines communiquent par les pores fenestreaux correspondant à des perforations dans les septes.

3.1.2.2. Porosité

La porosité peut être observée directement en 2D ou en 3D. Les observations au microscope optique, au MEB (Figure 3.5) et en tomographie X (Figure 3.6) révèlent une microstructure complexe caractérisée par 2 échelles de porosité :

- la **porosité inter-squelettique** correspond à un réseau pseudo-périodique à l'échelle du calice (vues K et L, Figure 3.5). Elle est représentée par les pores endothécaux correspondant aux cavités entre les septes de 90 à 900 μm de diamètre et les pores fenestraux (40 à 60 μm), à des perforations dans les septes [Gvirtzman et Friedman 1977].
- la **porosité intra-squelettique** correspond à la porosité intra-trabécule. Elle est associée à l'espace entre les baguettes d'aragonite plus ou moins coalescentes, aux discontinuités induites par l'enchevêtrement des sclérodermites, au lessivage post-mortem de la matière organique des centres de calcification [Gvirtzman et Friedman 1977] et aux perforations réalisées par les organismes bioérodeurs (6 μm) [Guillaume et Carrio-Schaffhauser, 1985] (vues E et F, Figure 3.5).

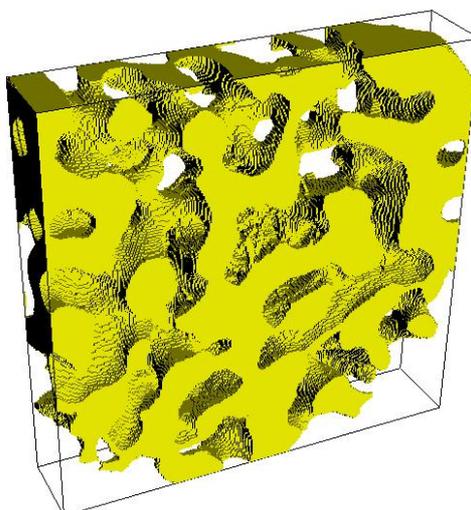


Figure 3.6 - Observation de la macro-porosité d'un échantillon moderne de *Porites* par tomographie X : synchrotron de l'ESRF; ligne BM05 : taille du voxel 1.4 μm

Des mesures préliminaires au volumétre fournissent des densités apparentes de l'ordre de 1.4, soit des porosités d'environ 52%. Les courbes de pression capillaire obtenues par porosimétrie mercure donnent une porosité totale d'environ 42.8% (Tableau 3.1).

	Nb	Porosité %
Volumétre	6	52,3
Porosimétre	6	42,8
Analyse d'images 2D	10	39,2
Analyse d'images 3D	1	45,7

Tableau 3.1 - Bilan des porosités

Ces différentes techniques permettent ainsi d'avoir accès à des informations complémentaires sur le matériau. Cependant, elles sont difficilement comparables [Anguy et al., 2002].

3.2. Les échantillons fossiles

Les premières observations sur l'altération des squelettes coralliens durant la diagenèse météorique ont été faites par Cullis [1904], Schlanger [1963], James [1974], Gvirtzman et Friedman [1977] et Pingitore [1976]. La diagenèse corallienne est, de ce fait, bien documentée. Cependant, dans cette étude nous nous proposons de comprendre les processus impliqués dans la "calcitisation" du corail en milieu phréatique, processus qui sont encore discutés.

Cette partie présente les résultats des analyses effectuées sur les échantillons de coraux fossiles avec deux objectifs :

- **Identifier les échantillons ayant subi majoritairement l'influence d'un environnement météorique phréatique.** L'identification de tels échantillons est rendue difficile par le fait que la frontière entre diagenèse météorique en zone vadose et en zone phréatique reste floue. Ceci est dû à la position du corail qui peut avoir subi, durant son histoire, l'influence de ces deux environnements. Il peut en résulter la superposition de différentes signatures diagénétiques.
- **Sélectionner les échantillons relatifs aux états intermédiaires de la séquence diagénétique, de l'état initial à l'état final.** La complexité du *Porites* moderne mise en évidence précédemment (double porosité, rôle des centres de calcification...) nécessite une caractérisation fine par différentes techniques. On utilise notamment ici le mode cartographie pour appuyer nos observations dans le but de comprendre les phénomènes impliqués.

3.2.1. Analyses minéralogiques

Cette première étape consiste à identifier les échantillons diagenétisés sur la base de spectres DRX mettant en évidence l'existence de calcite. On recherche, en outre, la présence de calcite ayant précipité en environnement phréatique. Sur la base de considérations théoriques [Vollbrecht, 1990 ; Longman, 1980], on distingue ici les échantillons ayant évolué en zone marine (calcite magnésienne, calcite-Mg), de ceux ayant évolué en eaux douces (calcite, calcite-Ca), ou encore des échantillons fossiles non calcitisés (aragonite). La Figure 3.7 présente les pics caractéristiques de l'aragonite (en rose), de la calcite-Ca (en bleu) et de la calcite-Mg (en vert). Les spectres de deux échantillons, We1 (en noir) et SU24 (en rouge) sont utilisés pour illustrer la coexistence des trois minéraux dans un même échantillon. On distingue ainsi clairement la présence d'aragonite. Toutefois, l'identification de calcite-Ca ou/et de calcite-Mg est basée sur le décalage par rapport aux pics spécifiques à ces deux minéraux. La Figure 3.8 visualise ce déphasage sur un pic principal. Ces spectres permettent de conclure à la présence de calcite-Mg dans tous les échantillons décrits ici. Les pics relatifs aux échantillons We1 (en noir) et Vilmavis (en rose) se trouvent décalés par rapport au pic de la calcite-Ca. En revanche, l'échantillon Tara1 (en orange) est caractérisé par deux pics distincts correspondant aux calcite-Ca et calcite-Mg. L'estimation des proportions relatives, basée sur la mesure de l'intensité diffractée a été faite sur la base d'échantillons contenant à la fois de la Calcite-Ca et de la Calcite-Mg. Les pourcentages ont été calculés après retrait de la contribution en Calcite-Mg (Annexe II). Ces échantillons ont donc pu évoluer à la fois en zones marine et météorique.

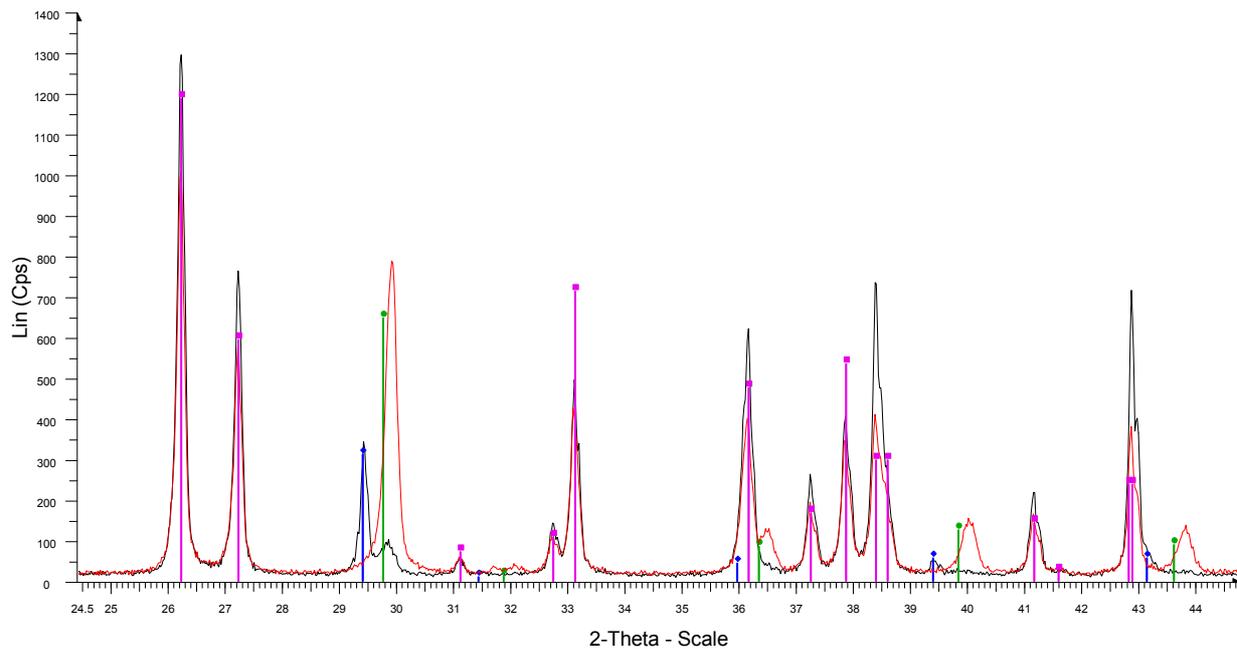


Figure 3.7 - Spectres DRX associés aux échantillons We1 et SU24 et pics caractéristiques des carbonates étudiés

En noir, le spectre associé à l'échantillon We1, en rouge celui de l'échantillon SU24. En rose les pics caractéristiques de l'aragonite, en bleu de la calcite et en vert de la calcite magnésienne. L'échantillon We1 est composé d'aragonite et des 2 types de calcite. L'échantillon SU24 est constitué d'aragonite et de calcite uniquement magnésienne.

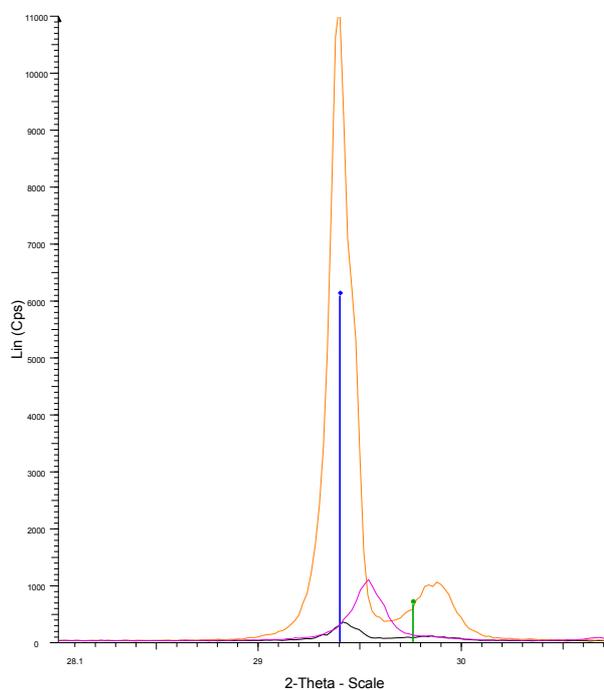


Figure 3.8 - Zoom sur les pics principaux de la calcite et de la calcite magnésienne et spectres d'échantillons contenant de la calcite magnésienne.

En noir le spectre associé à l'échantillon We1, en orange Tara1 et en rose Vilmavis. Les pics principaux des 2 types de calcite sont pointés en bleu pour la calcite-Ca, en vert pour la calcite-Mg. La quantification de chaque calcite est réalisée à partir des comparaisons avec les tables ASTM.

Le terme d'"excroissances épitaxiales" a été proposé par James et Ginsburg [1979] pour ce type de ciment.

Ce ciment est caractéristique d'une mise en place en milieu marin et correspondrait à une diagenèse précoce en zone phréatique marine peu profonde. Friedman et al. [1974] ont montré que la cimentation par l'aragonite aciculaire démarre quelques centimètres à peine sous la zone de croissance du corail.

- **Ciment de calcite HMC (High Magnesian Calcite)**

La calcite fortement magnésienne (HMC) est observée dans certains coraux fossiles du Vanuatu (911). Elle se présente sous forme de ciment micritique en bordure du squelette (vue A2, Figure 3.9) dont l'origine marine est unanimement soulignée [Bathurst, 1975, Harris et al., 1985].

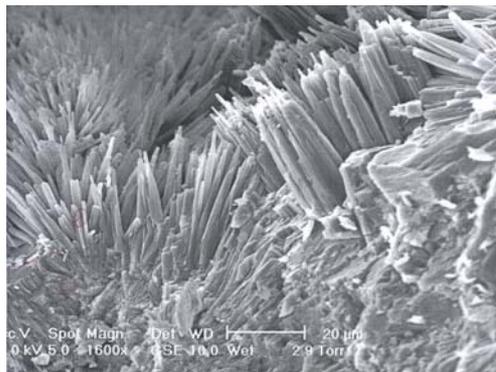
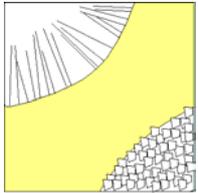
- **Ciments de calcite LMC (Low Magnesian Calcite)**

La majorité des échantillons diagénétisés présentent une cimentation partielle voire totale de calcite faiblement magnésienne observée sous 3 formes différentes : sparitique, micritique ou parfois encore scalénoédrique (dent de chien).

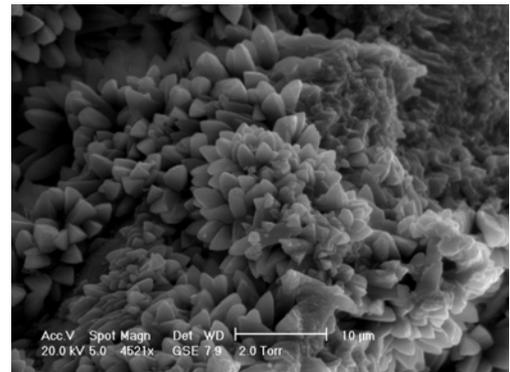
La calcite LMC est majoritairement représentée par de grands cristaux équants de forme en général rhomboédrique et formant une mosaïque sparitique (vues B1 et B2, Figure 3.9). La majorité des ciments de sparites décrits dans les récifs quaternaires, en dehors des ciments tardifs, sont d'origine météorique [Longman, 1980, Volbrecht, 1990, James et Choquette 1984]. Il est également possible d'observer ponctuellement des cristaux limpides avec des terminaisons scalénoédriques, dont la taille varie de 20 à 50 μm (vue C1, Figure 3.9). Ce ciment scalénoédrique observé dans les coraux est caractéristique du passage d'un milieu diagénétique marin à un milieu météorique [James et Choquette, 1984] et serait probablement un indicateur d'un milieu diagénétique météorique vadose. Une autre forme de ciment peut border la porosité inter-squelettique. Ce ciment de micrite est constitué d'une mosaïque de cristaux xénomorphes (vue C2, Figure 3.9).

Quelques différences entre signatures phréatique et vadose ont été mentionnées par Pingitore [1976]. Dans la zone phréatique, les cristaux s'étendent de l'intérieur du squelette vers les loges coralliennes, ne respectant pas les limites originelles du scléactiniaire, texture "cross-cutting mosaic" de Pingitore [1976]. Seule une différence de teinte [Cullis, 1904] permet de reconstituer la structure altérée, la teinte brune des cristaux est due à une redistribution de la matière organique contenue dans le squelette originel et la teinte limpide correspond aux cavités. Tandis que dans la zone vadose, les cristaux ne recourent pas les loges, texture "fabric selective mosaic". Dans notre étude, les deux variétés de cristaux ont été observées. Toutefois, la texture "cross-cutting mosaic" n'a pas toujours été identifiée. Ceci peut-être lié au manque d'états intermédiaires. Cependant la morphologie des ciments caractérisée au MEB permet de distinguer les cristaux de calcite sparitique qui ont pu se développer en rhomboèdres, (forme automorphe à l'intérieur des loges saturées en eau en environnement phréatique), des cristaux de calcite micritique qui correspondraient à la précipitation de calcite au niveau d'un film d'eau liée au squelette (environnement vadose).

Zone phréatique marine

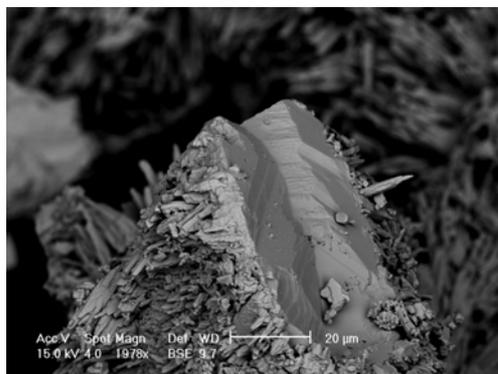
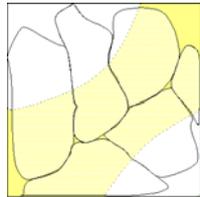


A1)

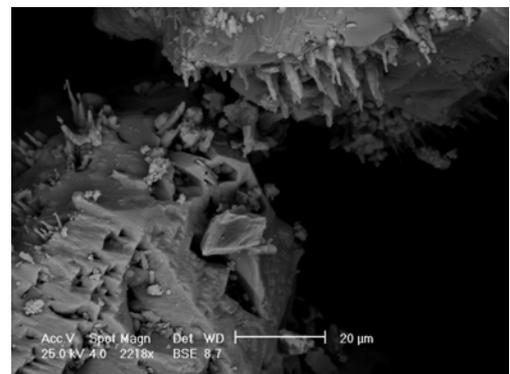


A2)

Zone phréatique météorique

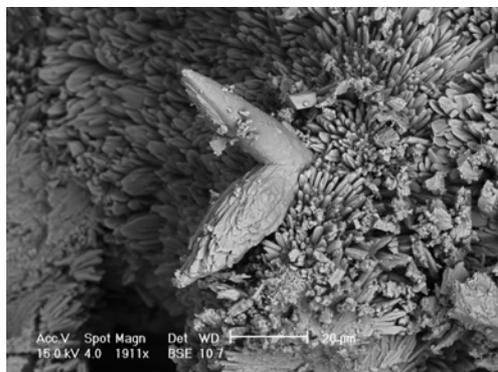
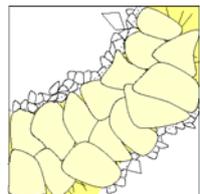


B1)

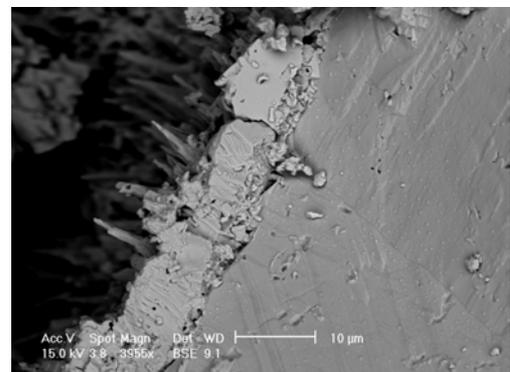


B2)

Zone vadose météorique



C1)



C2)

Figure 3.9 - Ciments d'aragonite secondaire, de calcite magnésienne, de calcite LMC

Zone marine : A1) Ciment d'aiguilles d'aragonite secondaire : cimentation physico-chimique d'aragonite dans la porosité inter-squelettique (loges coralliennes). Les aiguilles de ciment d'aragonite sont en continuité "cristalline" avec les baguettes d'aragonite squelettique. La limite aragonite squelettique/aragonite de cimentation est visible. A2) Calcite fortement magnésienne (HMC)

Zone météorique phréatique : B1 & B2) Calcite sparitique faiblement magnésienne (LMC) formée de grands cristaux de calcite qui recourent l'ancien squelette et la porosité inter-squelettique primaire.

Zone météorique vadose : C1) Ciment de calcite allongé en scalénoèdre "dents de chien" en bordure de porosité inter-squelettique. C2) Calcite sparitique faiblement magnésienne (LMC) formée d'une mosaïque de cristaux équants

3.2.2.2. Mise en évidence de la calcitisation

Après avoir identifié des échantillons candidats (*i.e.* zone phréatique majoritaire), on se propose maintenant de s'appuyer sur **des analyses en microscopie optique** (polarisée, Raman et cathodoluminescence) puis en **microscopie électronique** pour préciser les spécificités des échantillons retenus. On inclut dans cette présentation un aspect chronologique dans la calcitisation du *Porites*, aspect explicitement suggéré par les observations réalisées et la littérature. Les outils mis en œuvre sur les échantillons candidats ont été appliqués à tous les échantillons. On présente ici les **résultats obtenus sur les échantillons ayant évolué en zone météorique** dans le souci d'identifier une sous-séquence diagénétique pour la modélisation.

En lame mince, certains échantillons fossiles peuvent présenter les mêmes caractéristiques que les échantillons modernes [McGregor et Gagan, 2003] préservant la géométrie et la minéralogie initiales du squelette, les pores n'étant pas colmatés par des ciments de calcite ou d'aragonite secondaire [Constantz, 1986].

Les échantillons diagénétisés (Xepe, Puku7 et Tara2.1), présentés en Figure 3.10 à différents stades de la transformation en calcite, montrent des structures et textures variées. La vue B de la Figure 3.10 présente des pores intra-squelettiques partiellement cimentés par des cristaux bien individualisés de calcite sparitique ainsi qu'un ciment de micrite en bordure de la macroporosité (signature vadose superposée). Ainsi, certains de nos échantillons candidats présentent un "bruit" vadose. Sur la vue suivante (C, Figure 3.10), une calcite sparitique constituée de larges cristaux équants a remplacé l'aragonite sans cependant détruire la morphologie du squelette corallien. Au stade ultime (D, Figure 3.10), la calcite a totalement remplacé le squelette aragonitique et tous les pores ont été cimentés par des cristaux de calcite sparitique. Les cristaux sont larges et s'étendent de l'intérieur du squelette (microporosité) vers les loges (macroporosité), ne respectant pas les limites originelles du squelette. Les éléments initiaux sont cependant préservés comme fantômes du squelette corallien. Une différence de teinte permet de reconstituer la structure altérée, la teinte brune des cristaux des parois étant due à une redistribution de la matière organique contenue dans le squelette, la teinte limpide à la macroporosité (loges).

A cette échelle d'observation, des analyses complémentaires (spectroscopie Raman et cathodoluminescence) ont été réalisées dans le but de distinguer les spécificités des différentes phases mises en évidence au microscope optique polarisé.

Les analyses en spectroscopie Raman (Figure 3.11), **ont permis de confirmer la nature minéralogique des différents ciments**. Les deux polymorphes de CaCO_3 ont été identifiés à partir des basses fréquences du spectre Raman, et plus précisément par :

- la position et la symétrie du pic aux alentours de 700 cm^{-1} qui apparaît comme un pic unique à 713 cm^{-1} pour la calcite et sous forme d'un doublet à $706\text{-}717 \text{ cm}^{-1}$ pour l'aragonite,
- les pics en basse fréquence caractérisés par un pic unique autour de 283 cm^{-1} pour la calcite et sous forme de nombreux pics distincts pour l'aragonite.

Notons que la cartographie Raman a été utilisée sur certains échantillons (9I1) pour tester les différents ciments identifiés et caractéristiques des environnements.

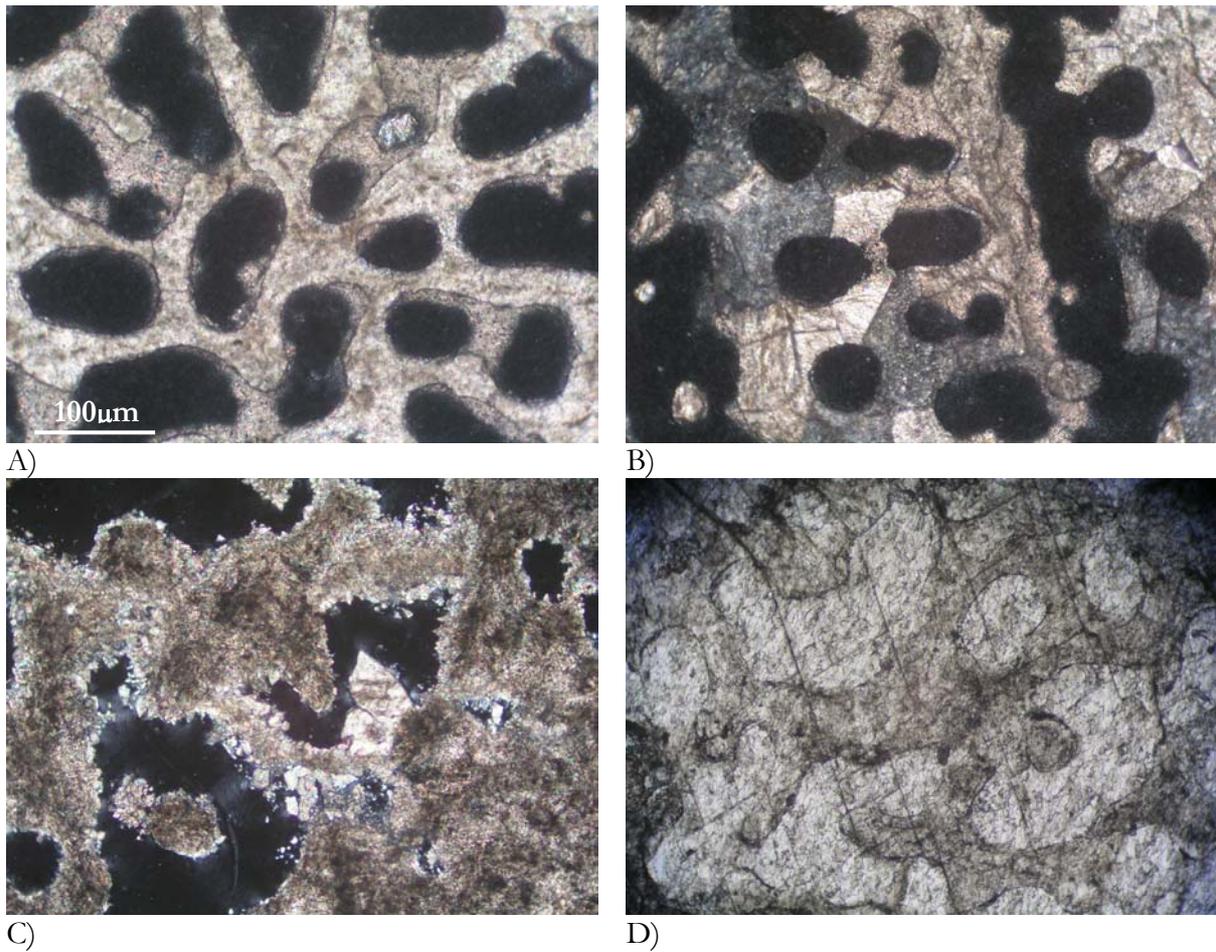


Figure 3.10 - Comparaison d'échantillons de *Porites* à différents stades de calcitisation

Les images ont été acquises en lumière polarisée analysée. A) Echantillon de *Porites* moderne présentant les différents éléments du squelette aragonitique. B) Squelette totalement calcitifié. C) Calcite sparitique dans le squelette avec cristaux de calcite en bordure de macroporosité. D) Grosses plages de cristaux de calcite recoupant le squelette et la macroporosité. Seule la teinte brune du squelette (conservation de la matière organique) permet de visualiser l'ancienne structure corallienne.

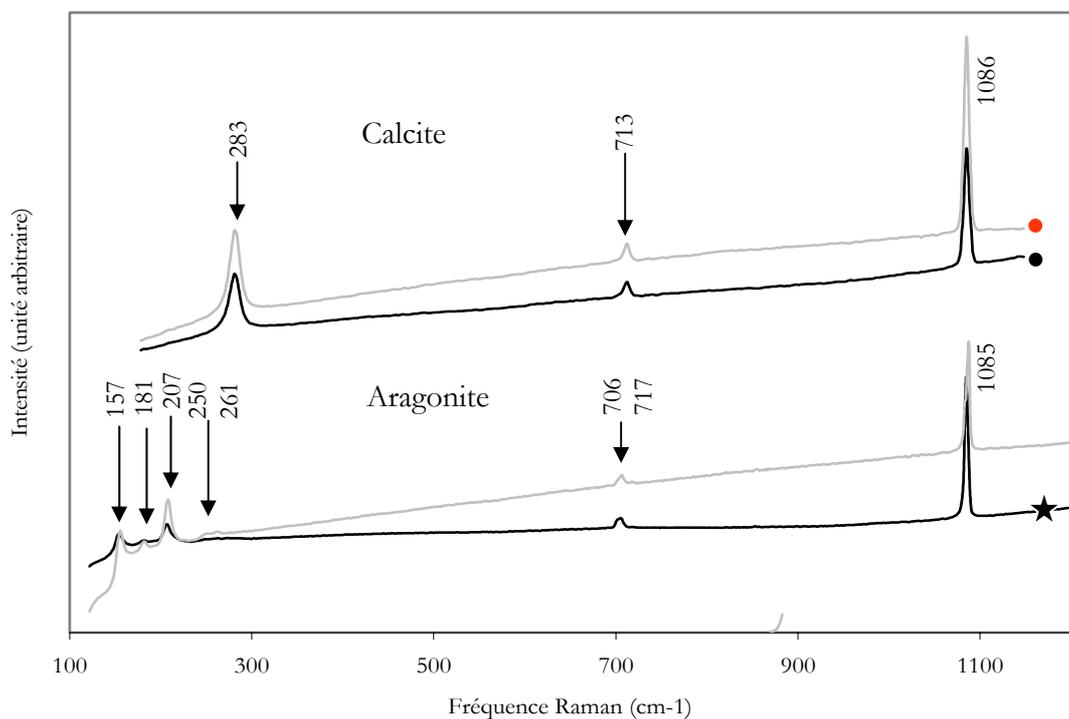
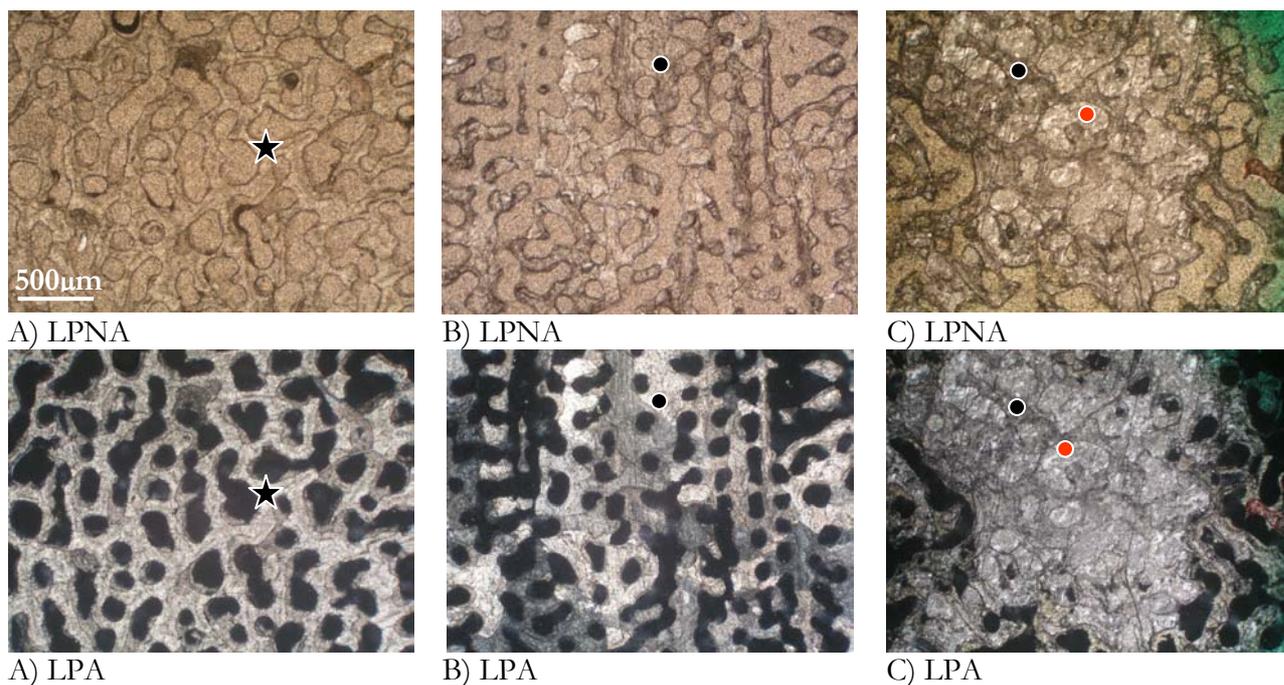


Figure 3.11 - Analyses des échantillons par spectroscopie Raman

Images en lumière polarisée non analysée (LPNA) et analysée (LPA) des échantillons A2.1b, Puku7.1, Tara2.2 et spectres Raman associés. Les spectres en gris correspondent respectivement à l'aragonite secondaire et à la calcite inter-squelettique. Les plus foncés à l'aragonite squelettique et à la calcite squelettique.

Les analyses Raman ont permis de discriminer précisément :

- l'aragonite squelettique initiale ,
- la calcite (LMC) visible en microscopie optique dans le squelette et dans la macroporosité.

La cathodoluminescence (CL) a été utilisée en mode image (Figure 3.12) pour avoir accès à une caractérisation rapide des étapes de croissance cristalline des produits identifiés précédemment. Cette méthode a été utilisée dans le but de distinguer la calcite squelettique de celle de cimentation.

Les spécificités en CL de la porosité du corail correspondent à celles de la résine, qui sur tous nos échantillons, est caractérisée par une luminescence bleu-vif (vue A, Figure 3.12). Ceci a pour inconvénient de rendre difficile l'observation de phases faiblement luminescentes mais permet dans le même temps une meilleure identification de la porosité du matériau.

La majorité des échantillons analysés n'émettent pas de luminescence visible à l'œil, il n'a donc pas été possible de distinguer l'aragonite de la calcite de remplacement (LMC1), toutes deux identifiées en spectroscopie Raman. Une investigation par spectroscopie de CL pourra être envisagée dans le cadre de développements ultérieurs [Chapoulie et al., 2005]. Cette luminescence associée aux bandes d'émission comprises entre 350 et 550 nm résulterait de défauts ponctuels de réseau, que chaque échantillon peut occasionner.

Toutefois, sur certains échantillons (B1A), la CL nous a permis de distinguer la calcite squelettique (LMC1) de celle cimentant la porosité (calcite LMC2) en rouge sur la vue C, Figure 3.12. La luminescence des calcites étant essentiellement due aux ions Mn^{2+} (bande à 620nm), l'observation de calcites, luminescentes ou non, permet de discuter l'aspect favorable ou défavorable du milieu à l'insertion des ions Mn^{2+} . Il est cependant nécessaire d'accéder aux concentrations du milieu en ions Mn^{2+} et Fe^{2+} respectivement activateur et inhibiteur de la luminescence rouge-orangé de la calcite [Machel, 2000]. Les mesures réalisées à la microsonde électronique (WDS) (cf. paragraphe suivant) révèlent de faibles concentrations dans les deux éléments (notons que les taux d'activation de la luminescence rouge de la calcite sont inférieurs au seuil de détection de la microsonde). Ainsi plutôt qu'une compensation par le fer, la non luminescence serait liée à un environnement simplement pauvre en Mn^{2+} . En conséquence, si le manganèse joue un rôle clé en CL, il ne peut, à lui seul, nous permettre de caractériser un environnement. En effet de nombreux facteurs influencent la CL des carbonates, il devient alors délicat de se livrer à des interprétations environnementales.

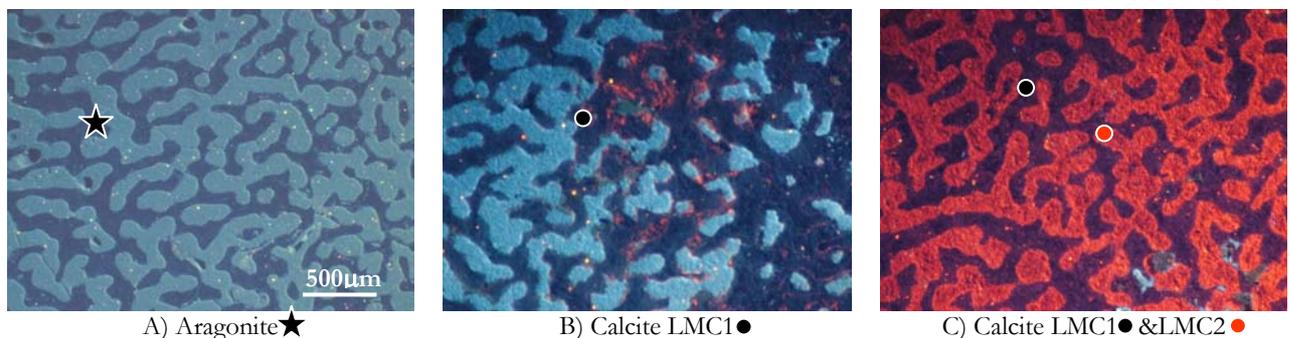


Figure 3.12 - Observations des échantillons A2.1b (A) et B1.Ab (B&C) par cathodoluminescence

A) A2.1b. Corail initial formé d'aragonite. La porosité luminesce en bleu, le squelette corallien est foncé. B) B1.Ab. Squelette corallien transformé en calcite. Le squelette de calcite LMC1 a le même aspect que l'aragonite initiale. C) B1.Ab. Corail totalement calcitisé. On retrouve la calcite LMC1 sombre ; la calcite de cimentation LMC2 (dans la macro-porosité) apparaît en rouge, luminescence due à la présence des ions Mn^{2+} .

Il est à remarquer que la CL nous a permis également d'observer des signatures diagénétiques relatives à une succession d'environnements phréatiques, avec des zonations de luminescences rouge puis foncée caractéristiques d'une histoire diagénétique complexe.

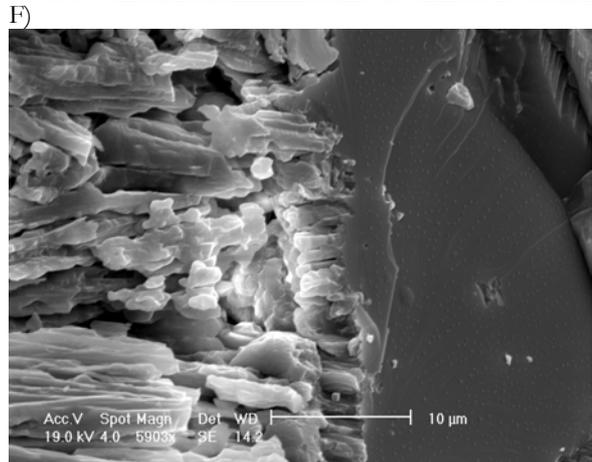
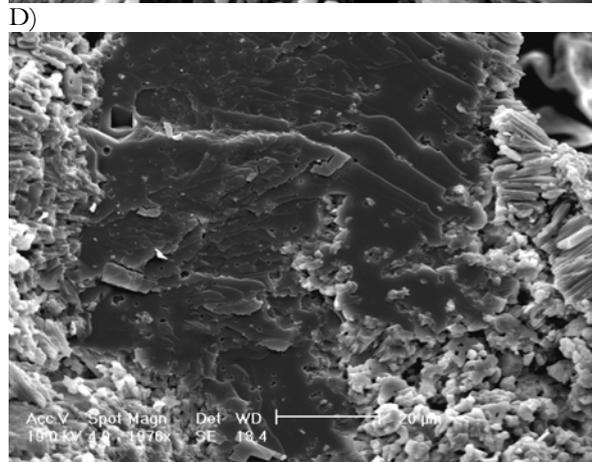
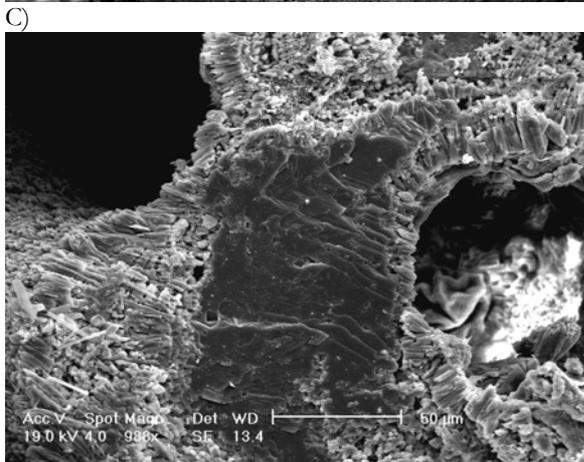
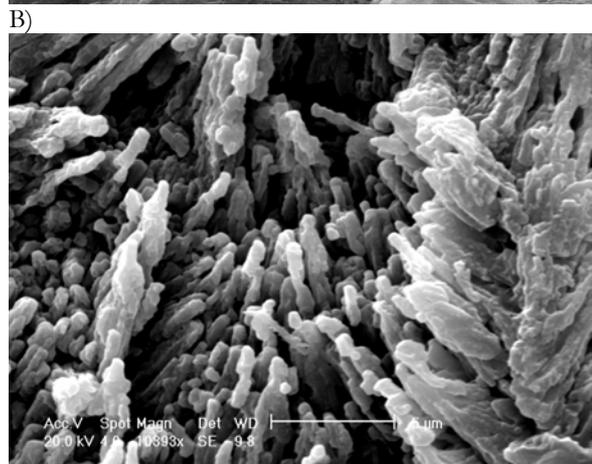
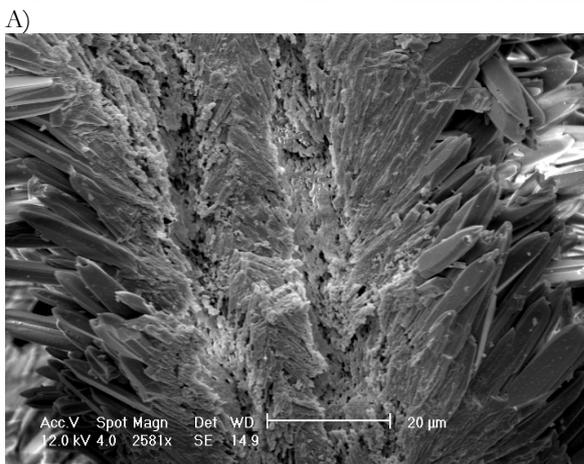
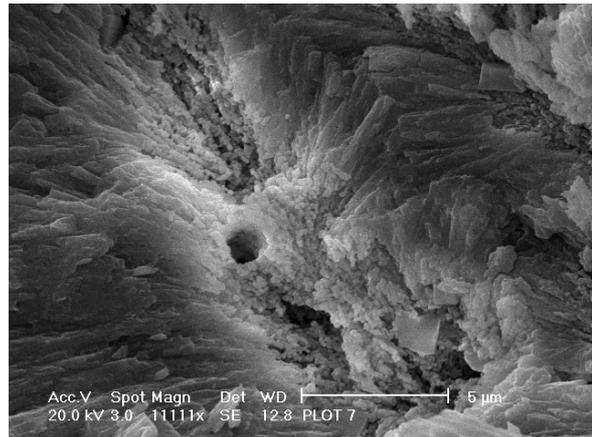
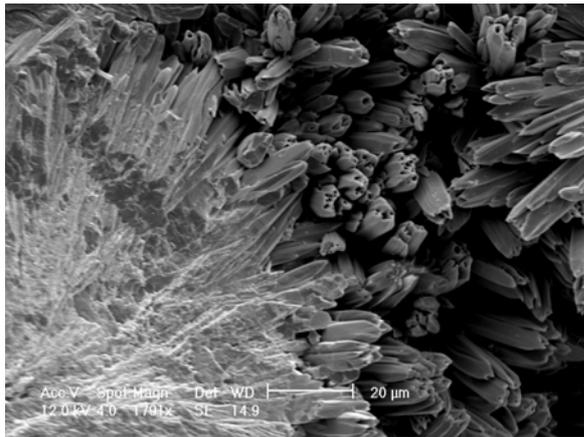
La nature de la calcite identifiée précédemment en spectroscopie Raman a pu être précisée en **cathodoluminescence** sur certains échantillons (B1A, B1B, B1C). **Cette technique a permis de discriminer clairement la calcite squelettique (LMC1) de celle cimentant la porosité (LMC2).**

Les différentes phases cristallines mises en évidence avec les techniques précédentes peuvent être discriminées au **MEB** par leur topologie respective (Figure 3.13).

La calcitisation des substrats aragonitiques biogènes est intimement liée à la dissolution. Quelle que soit la transformation cristalline considérée, la dissolution est toujours à la base des processus d'altérations diagénétiques. La dissolution est visible au niveau des cristaux équants des centres de calcification formant l'axe de chaque trabécule (vues B et C, Figure 3.13). Les axes dissous laissent place à un canal creux. La dissolution des baguettes coalescentes (sclérodermites) a lieu préférentiellement le long des contacts entre les aiguilles (vue D, Figure 3.13). Ce phénomène semble s'effectuer de la trabécule vers les pores. Il en résulte une aragonite crayeuse, friable. On observe également un épiphénomène de dissolution en bordure de porosité macroscopique, *i.e.* des aiguilles d'aragonite attaquées présentant des golfes de dissolution en bout de baguettes (vue A, Figure 3.13).

Dans les zones de transition entre le squelette encore aragonitique et la zone altérée (vues E, F, G et H, Figure 3.13), la calcite se développe à l'instar (en substitution) des trabécules du corail. Des cristaux se développent dans les interstices créés par la dissolution des fibres organiques. La calcite présente des reliques d'aragonite [Aissaoui, 1986]. Les portions des fibres non transformées forment des inclusions en petits cristaux allongés d'aragonite (inférieurs à 10 μ m) dont certains matérialisent les anciennes parois du squelette et des petits vides où d'anciennes inclusions ont été dissoutes (vues I et J, Figure 3.13). Les loges du corail sont occupées par de la calcite LMC en parfaite continuité avec la calcite remplaçant le squelette (vues J, K et L, Figure 3.13). A l'inverse de cette dernière, la calcite dans les loges est dépourvue de reliques d'aragonite (inclusions). Le caractère monocristallin est plus net en raison du développement de formes rhomboédriques lorsque les cristaux croissent face aux vides des loges (vues M et N).

Les observations au MEB ont permis de confirmer la différence de genèse des deux calcites et leur séquence d'apparition.



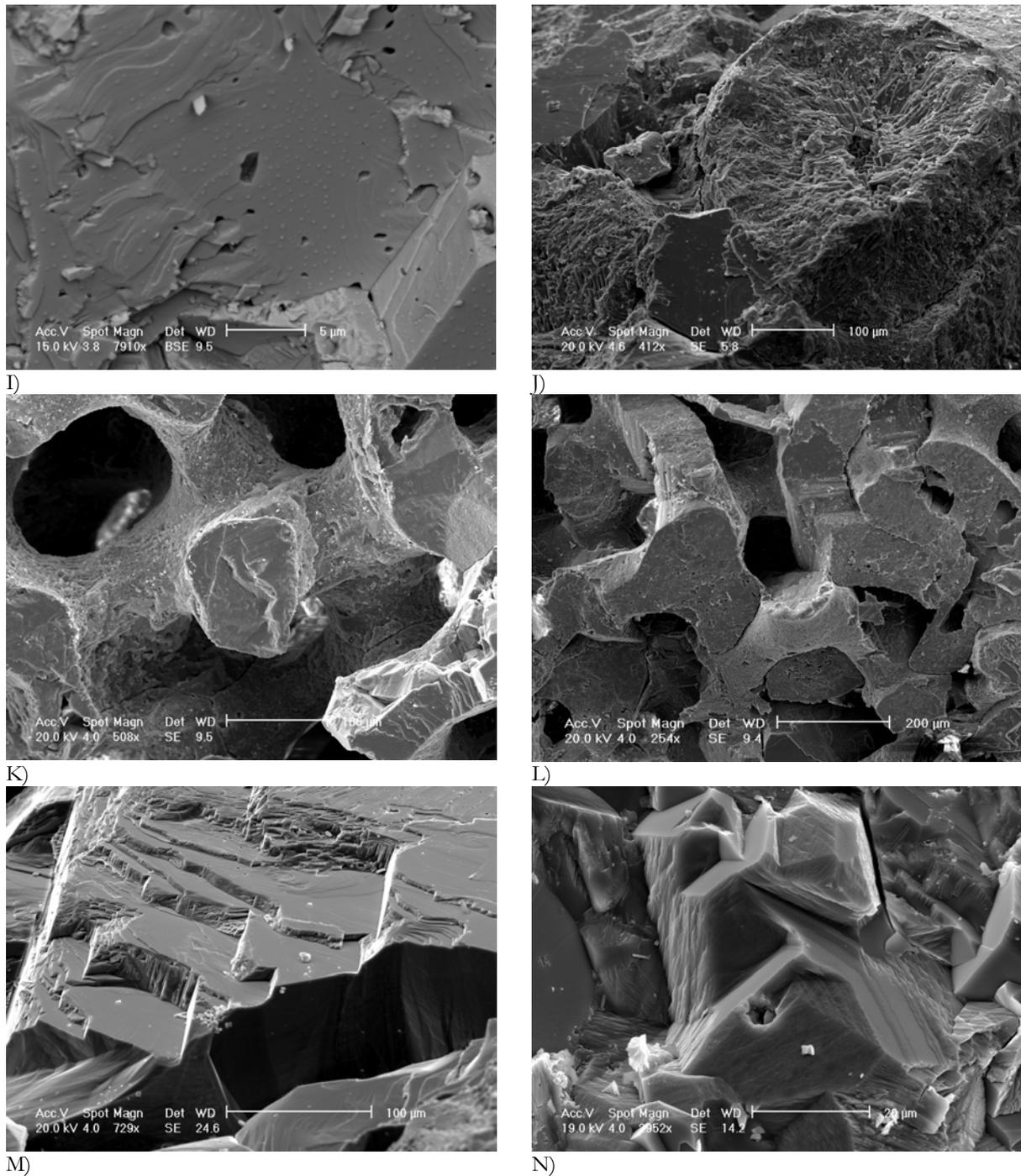


Figure 3.13 - Observations au MEB des différentes figures de diagenèse

A) Baguettes d'aragonite qui apparaissent dissoutes (golfs de dissolution) en bordure de trabécule. B) & C) Trabécule dissoute, les centres de calcification totalement dissous ont été mis en connexion formant un canal creux. D) Zoom sur les baguettes dissoutes E) & G) Front de cimentation, la calcite se développe de l'intérieur des trabécules vers les loges. F) & H) Zoom sur la transition calcite intra-squelettique présentant des inclusions d'aragonite/baguettes d'aragonite dissoutes ("chalkified aragonite") I) Zoom sur la calcite des trabécules. Calcite présentant des cavités et des restes d'aragonite. J) Trabécules calcitisées et loges cimentées par de grandes plages de calcite. K) Squelette totalement calcitisé. L) Squelette calcitisé et loges partiellement à totalement cimentées. M) Calcite inter-squelettique bien cristallisée. N) Cristaux de calcite inter-squelettique sous forme de rhomboédres bien développés.

3.2.3. Analyses géochimiques

Les analyses précédentes ont permis de mettre en évidence deux calcites : LMC1 générée dans le squelette et LMC2 résultant d'une cimentation de la macroporosité (porosité inter-squelettique correspondant initialement aux loges). Les analyses géochimiques ont pour but de déterminer l'origine des calcites. Pour caractériser l'"environnement" de précipitation, donc le processus de formation des deux calcites LMC, des analyses géochimiques sur les éléments majeurs et les traces ont été réalisées à la microsonde électronique. Les analyses réalisées sur microsonde EDS n'ont pas pu être interprétées faute d'un seuil de détection adapté. Les analyses réalisées à la microsonde électronique en spectroscopie de longueur d'onde (WDS) ont permis de mesurer ponctuellement les teneurs en éléments Ca, Mg, Na, Fe, Sr et Mn sur les échantillons.

Dans un premier temps, les différents ciments décrits précédemment ont été analysés pour **définir des environnements de référence** (Figure 3.14). La chimie de l'environnement marin se distingue des nappes d'eau douce par des concentrations élevées en magnésium, sodium et strontium. L'aragonite sécrétée par le corail présente des concentrations en sodium et strontium relativement élevées, confirmant sa genèse en environnement marin (Tableau 3.3). Cependant les teneurs en magnésium sont inférieures à celles des calcites ayant précipité en environnement météorique. Cette apparente incohérence provient de ce que la composition du fluide ne constitue pas le seul paramètre pertinent. Le système cristallin de la forme minérale impose un contrôle sur la substitution ou l'insertion d'atomes dans le réseau cristallin [Deer et al., 1992] (voir chapitre 2). Ainsi, contrairement à la calcite magnésienne, **l'aragonite** construite dans un même environnement marin, riche en magnésium, **ne peut incorporer cet ion**.

Les teneurs en éléments mesurées sur les différentes aragonites et calcites, mettent en évidence l'influence des différents environnements (aragonite squelettique *vs.* calcites). Elles permettent également de déterminer, pour un environnement donné, les caractéristiques relatives aux conditions paléoclimatiques ou au mode de formation (biologique *vs.* minéral).

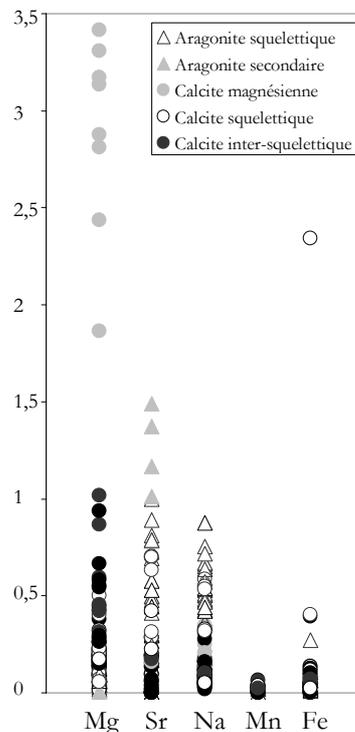


Figure 3.14 - Concentrations en éléments traces dans les différents échantillons (%poids)

	Mg	Sr	Na	Mn	Fe	Ca
Actuels						
Aragonite squelettique	0,081	0,472	0,550	0,014	0,083	36,316
Fossiles						
Aragonite squelettique	0,072	0,621	0,520	-	0,036	36,410
Aragonite secondaire	0,009	1,166	0,171	-	0,053	34,991
Calcite magnésienne	2,877	0,158	0,205	0,012	0,090	28,912
Calcite squelettique	0,183	0,203	0,101	-	0,096	36,922
Calcite inter-squelettique	0,318	0,140	0,087	-	0,050	36,764

Tableau 3.3 - Moyenne des analyses ponctuelles (% poids)

Les calcites squelettiques et inter-squelettiques caractéristiques de la diagenèse météorique (Tableau 3.3) semblent avoir des concentrations sensiblement identiques. Dans les études précédentes, James [1974] et Aissaoui [1986] (Tableau 3.4) ne mettent pas en évidence dans leurs analyses ponctuelles de différences significatives. Seul, Pingitore [1976] est capable de distinguer ces deux ciments. Saller [1992], dans ses analyses relatives au corail calcitifié et aux calcites sparitiques remet en question les résultats de Pingitore [1976].

	n	Sr (ppm)	Mg (wt. %)
Enewetak (Pléistocène)			
<i>d'après Saller, 1992</i>			
Corail (aragonite)	32	7800	0,082
<i>Halimeda</i> (aragonite)	7	8340	0,036
Corail calcitifié	36	1550	0,221
<i>Halimeda</i> calcitifié	21	1920	0,231
Mollusque calcitifié	18	1120	0,286
Ciment de calcite sparitique	147	600	0,236
Cat Island (Plio-Pléistocène), Bahamas			
<i>d'après Saller, 1992</i>			
Mollusque calcitifié	17	1350	0,130
Ciment de calcite sparitique	93	1200	0,210
Northeast Yucatan (Pléistocène)			
<i>d'après Saller, 1992</i>			
Corail calcitifié	11	2330	0,430
Ciment de calcite sparitique	54	730	0,603
Barbados			
<i>d'après Pingitore, 1978</i>			
Corail (aragonite)	12	5733	0,085
Corail calcitifié	43	1680	0,239
Enewetak Atoll (Pléistocène)			
<i>d'après Saller, 1992</i>			
Corail calcitifié	459	1818	0,228
Ciment intra-corallite	342	1121	0,240

n nombre d'échantillons analysés ; données de Sr, Mg de Enewetak par microsonde électronique

Tableau 3.4 - Travaux précédents

Pour affiner cette caractérisation, certains éléments ont été **cartographiés** sur des échantillons représentatifs des différentes étapes de la transformation et présentant les deux calcites mises en évidence. Malgré des concentrations relativement proches, on peut voir apparaître en cartographie des différences significatives qui respectent les limites originelles du squelette (Figure 3.15).

Concernant l'échantillon luminescent en CL (B1A), les teneurs importantes en magnésium se superposent parfaitement à la calcite colmatant les pores inter-squelettiques (calcite LMC2 en rouge sur l'image de cathodoluminescence). Celles correspondant au strontium se superposent à la calcite intra-squelettique (LMC1).

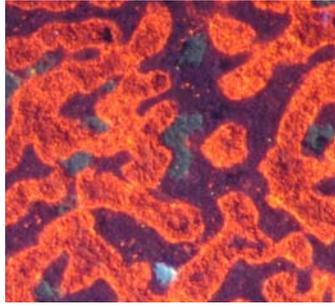
La calcite LMC1 présente donc de faibles concentrations en magnésium et plus fortes en strontium, se rapprochant des caractéristiques de l'aragonite squelettique. Contrairement aux remarques de Saller [1992], elle aurait donc hérité des particularités chimiques de son précurseur aragonitique. Nous avons déjà rapporté cet élément par l'observation d'inclusions d'aragonite au MEB. Les concentrations conséquentes en strontium et les inclusions d'aragonite dans les fossiles calcitisés sont ainsi utilisées pour identifier les précurseurs aragonitiques [Sandberg, 1973 ; Tucker, 1985]. On note cependant qu'il existe une légère différence entre les teneurs mesurées dans l'aragonite squelettique et la calcite.

La calcite LMC2 présente de plus faibles concentrations en strontium et des teneurs en magnésium relativement importantes caractéristiques des ciments sparitiques météoriques.

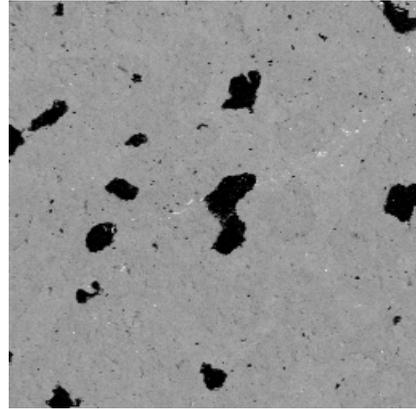
Les cartographies réalisées sur les échantillons Puku7 et Xepe1 se révèlent plus complexes à interpréter. Cependant, on retrouve la tendance décrite précédemment concernant le strontium. Ainsi, les teneurs les plus élevées sont observées dans la calcite squelettique (LMC1), alors que les plus faibles correspondent à la calcite de cimentation. Pour ce qui est du magnésium, la distinction est moins marquée.

Notons que sur la cartographie associée à l'échantillon Xepe1, on observe dans la zone où la porosité a été préservée un ciment calcitique de bordure. Ce ciment présente des teneurs en magnésium plus importantes qui semblent être caractéristique d'un autre environnement diagénétique de nature météorique. Comme pour les zonations en cathodoluminescence, on met ici en évidence, par des analyses chimiques, différents environnements de cristallisation de la calcite qui se succèdent au cours de l'histoire de l'échantillon.

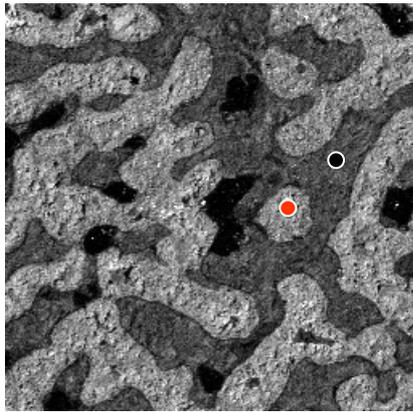
Ainsi, là où la cathodoluminescence ne permet pas de discriminer des calcites provenant d'environnements différents (cf. échantillons peu luminescents), l'analyse chimique permet de les distinguer via des éléments caractéristiques. Ces analyses ont permis de mettre en évidence une tendance caractéristique relative à deux types d'environnements météoriques. Le graphique suivant (Figure 3.16) fait apparaître deux groupes distincts de calcites LMC1 et LMC2 dans tous les échantillons étudiés.



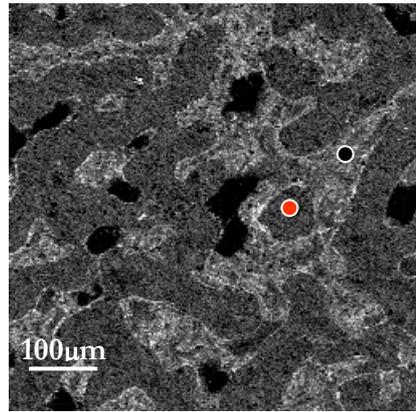
CL



MEB/BSE

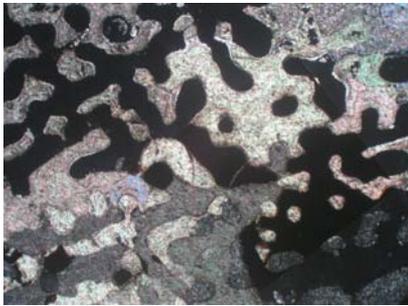


WDS-Mg

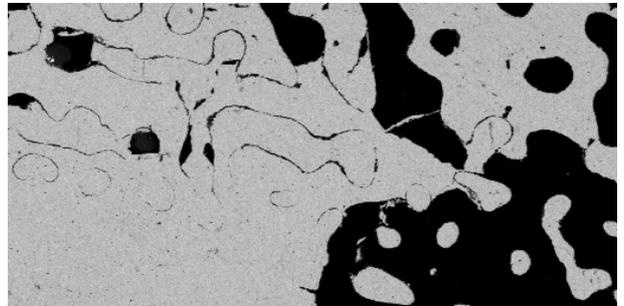


WDS-Sr

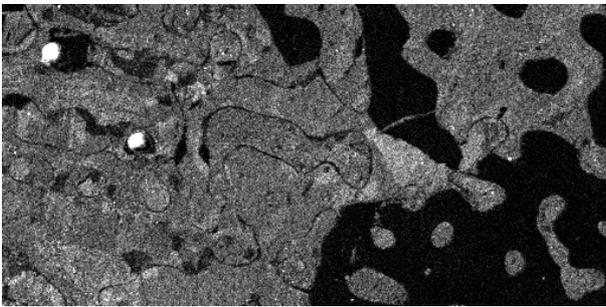
B1A



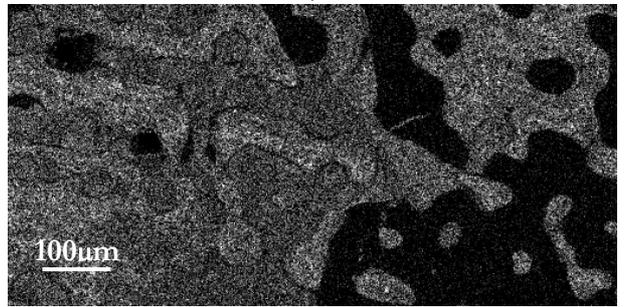
LPA



MEB/BSE



WDS-Mg



WDS-Sr

Puku7.1

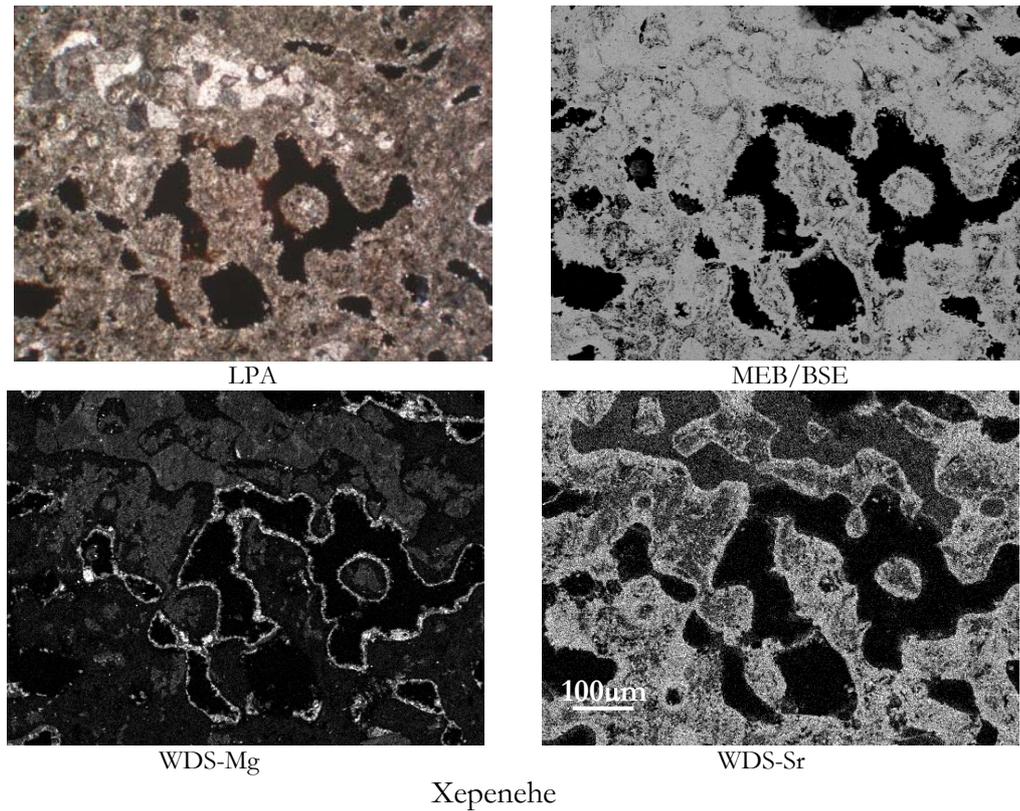


Figure 3.15 - Cartographie à la microsonde électronique (WDS)
des échantillons B1A, Puku7, Xepenehe

B1A) Les cartographies à la microsonde du magnésium se superposent parfaitement à la calcite colmatant les pores intersquelettiques (en rouge sur l'image de cathodo luminescence du haut) révélant une calcite d'origine météorique dont la formation nécessite un apport externe (Ca^{2+}) par transport. Les cartographies du strontium (typique de l'environnement marin où naît le corail) se superposent à la calcite intra-squelettique, révélant que cette dernière se forme à partir de l'aragonite initiale sans impliquer de transport.

Puku7 et Xepe1) les cartographies sont plus complexes à interpréter. Les teneurs en Sr^{2+} les plus élevées sont observées dans la calcite squelettique (LMC1), les plus faibles correspondent à la calcite de cimentation. La distinction est moins marquée pour le Mg^{2+} . Sur l'échantillon Xepe1, on observe dans la zone où la porosité a été préservée un ciment calcitique de bordure. Ce ciment présente des teneurs en magnésium plus importantes qui pourrait être associé à un environnement météorique vadose.

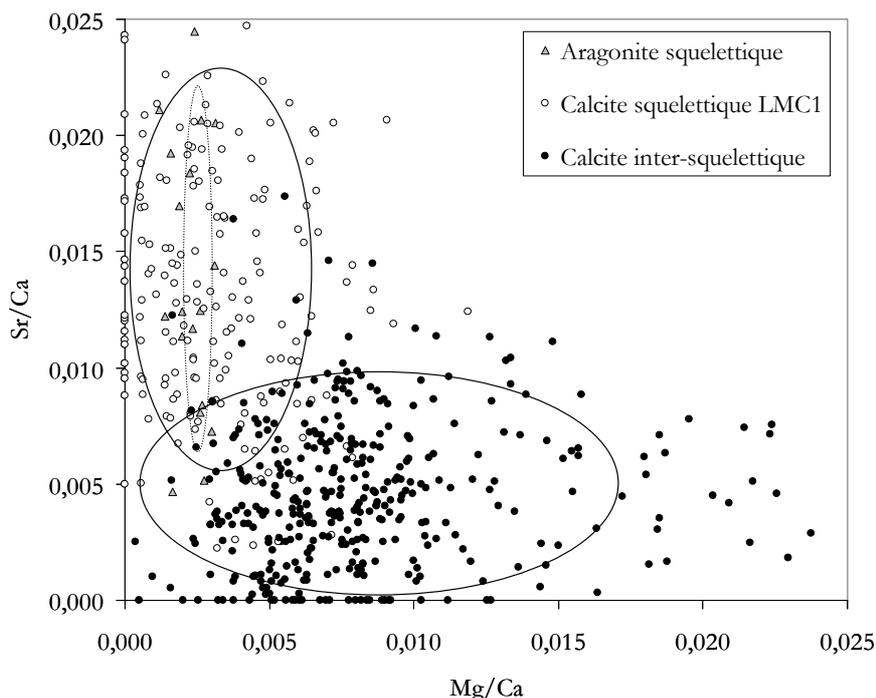


Figure 3.16 - Corrélations entre les concentrations en magnésium et strontium

Le graphique fait apparaître des familles relatives à l'aragonite squelettique et aux deux types de calcite. Les résultats permettent de distinguer la calcite LMC1, dont les caractéristiques seraient proches de l'aragonite initiale de la calcite LMC2.

On retrouve ainsi, systématiquement dans tous les échantillons analysés, des différences significatives dans le rapport Mg/Sr entre les calcites LMC1 et LMC2 (Tableau 3.5).

	Mg/Ca		Sr/Ca	
	analyses ponctuelles	cartographie	analyses ponctuelles	cartographie
Aragonite squelettique	2,24E-03	1,92E-03	1,30E-02	1,52E-02
Calcite squelettique	4,96E-03	5,03E-03	5,49E-03	7,87E-03
Calcite inter-squelettique	8,66E-03	1,36E-02	3,81E-03	4,35E-03

Tableau 3.5 – Moyennes des rapports Sr/Ca et Mg/Ca

3.3. Conclusion partielle

L'analyse du *Porites* moderne met en évidence un matériau aragonitique constitué de deux niveaux de porosité intra et inter-squelettiques. La mise en évidence de cette double porosité est fondamentale puisque la transformation du squelette corallien est observée à ces deux échelles.

Les techniques mises en œuvre (DRX, Microscopie optique, MEB, spectroscopie Raman, cathodoluminescence, microsonde électronique), associées aux connaissances théoriques ont permis **d'affiner la série d'échantillons retenus**. Nous avons retenu un jeu d'échantillons dominés par une évolution en environnement météorique phréatique (bruit vadose toutefois présent sur certains échantillons). Ensuite, ces techniques nous ont permis d'exhiber :

- Un état initial complexe (double porosité).
- Une chronologie dans la transformation aragonite-calcite : calcitisation de l'aragonite squelettique suivie d'une cimentation de la porosité inter-squelettique.

- Des caractéristiques différentes pour les deux calcites météoriques (terme source marin pour la LMC1 et terme source météorique pour la LMC2).

Ce dernier point laisse donc présager de l'implication de mécanismes différents dans la formation de ces deux calcites.

Par une série de choix successifs, en termes de séquence et d'environnement, nous avons ainsi identifié des conditions spécifiques, simplifiées mais réalistes, retenues pour la modélisation.

Cependant, l'idée n'est pas de reléguer au second plan toutes les nuances rapportées dans ce chapitre. En effet, bien que les signatures diagénétiques soient complexes, la démarche mise en œuvre dans ce travail, et présentée dans les chapitres 2 et 3, a permis d'apporter des éléments significatifs pour parfaire la compréhension de la séquence diagénétique du *Porites* en environnement météorique phréatique.

Chapitre 4

Interprétation diagénétique des données expérimentales

Ce chapitre présente notre interprétation en termes de séquence diagénétique des observations réalisées sur nos échantillons. Les mécanismes impliqués dans cette transformation à l'échelle microscopique y sont notamment discutés en s'appuyant sur les techniques de caractérisation physique et chimique mises en oeuvre. L'acquisition, dans le chapitre 3, d'informations sur les échantillons en mode cartographie est un atout pour identifier et argumenter les phénomènes physiques impliqués. Cette démarche, qui a été bâtie pas à pas pour répondre aux problèmes posés par la modélisation, constitue l'originalité de notre contribution à une problématique très largement discutée dans la littérature.

4.1. Séquence diagénétique

On se concentre ici sur le sous-ensemble d'échantillons dont l'évolution est dominée par un environnement météorique phréatique.

Dès l'émergence du récif, le corail est soumis à l'agressivité des eaux météoriques responsables des changements minéralogiques et structuraux du squelette corallien. La séquence diagénétique en zone météorique phréatique mise en évidence sur nos échantillons de la Province Indo-Pacifique est caractérisée par des processus ayant lieu à deux échelles spatiales : la porosité intra-squelettique et la porosité inter-squelettique (Figure 4.1) :

- **Porosité intra-squelettique**

La transformation débute par le lessivage de la matière organique au niveau des centres de calcification. La dissolution s'initie alors à partir des centres de calcification qui fusionnent et forment un axe au centre de la trabécule. Le phénomène progresse, ensuite, du centre des trabécules vers les loges avec **remplacement**, impliquant un front de calcitisation, **de l'aragonite dissoute par une calcite (LMC1)**. Il s'agit d'un phénomène de dissolution/précipitation concomitant. Les cristaux de sparite (LMC1), développés dans les zones aragonitiques altérées, présentent des inclusions de fibres d'aragonite squelettique et des concentrations en strontium et magnésium caractéristiques du précurseur aragonitique.

- **Porosité inter-squelettique**

Au contact des eaux météoriques, les aiguilles d'aragonite en bordure de porosité sont attaquées et présentent des golfes de dissolution. Suite au mécanisme de calcitisation initié dans le squelette, **une calcite (LMC2) précipite dans la macroporosité (loges) en parfaite continuité** avec la calcite remplaçant le squelette. **Les limites du squelette sont cependant visibles**, la calcite LMC2 étant caractérisée par de grands cristaux rhomboédriques dépourvus de toute trace d'aragonite et présentant des concentrations en strontium et magnésium relatives à l'eau météorique saturant la porosité.

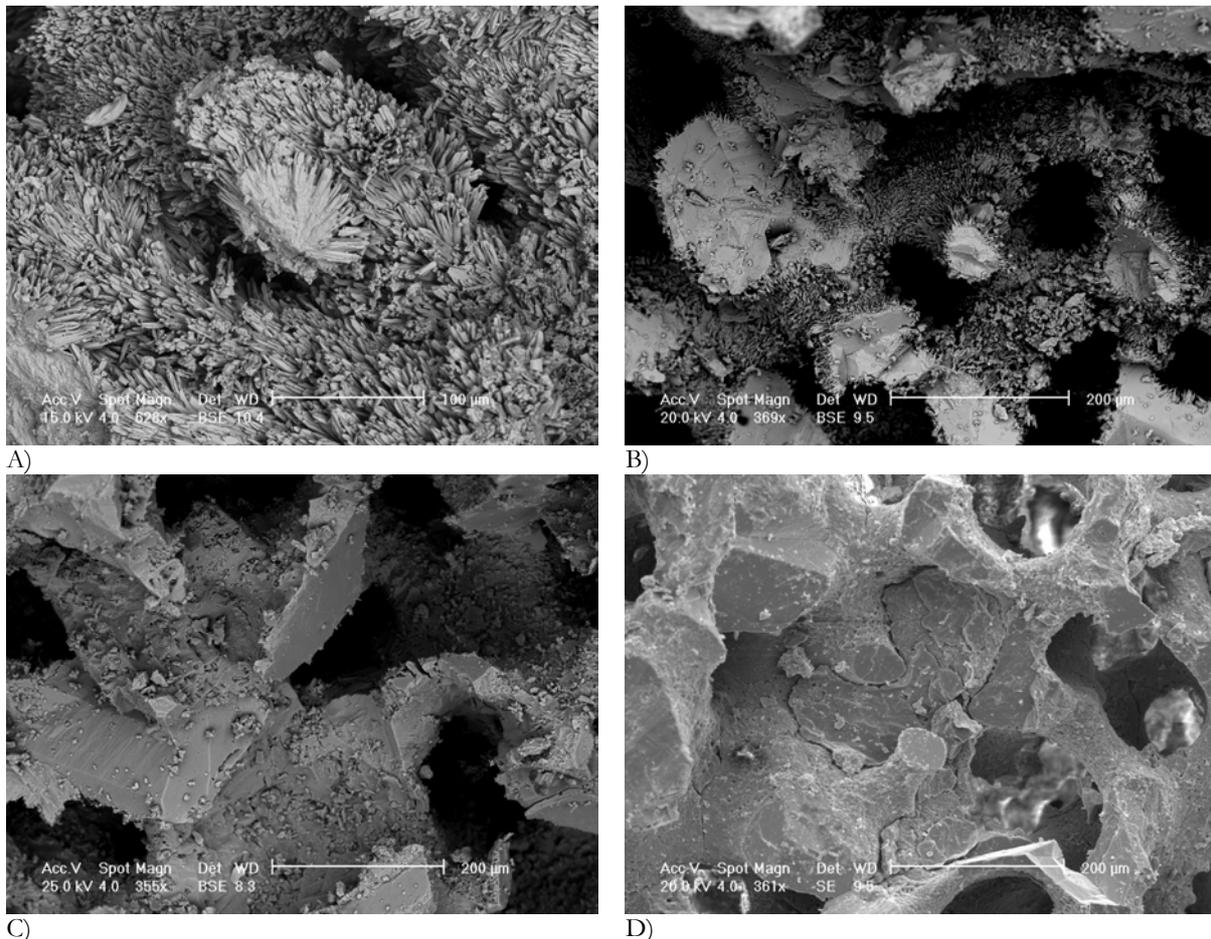


Figure 4.1 - Observation de séquence diagénétique au MEB/SE

A) : Trabécules constituées de baguettes d'aragonite. La porosité inter-squelettique (loges) initiale est bien conservée. B) : Le squelette d'aragonite est peu à peu remplacé par des plages de calcite. C) Les trabécules sont constituées de calcite, la porosité initiale est conservée. D) Le corail est totalement calcitisé, la porosité initiale n'est quasiment plus visible.

Du point de vue temporel, les acquisitions du chapitre 3 suggèrent que **la microporosité est remaniée avant la macroporosité**. On propose ainsi la séquence suivante :

1. Un **remplacement** de l'aragonite squelettique par une calcite sparitique (LMC1) contenant des reliques de l'aragonite squelettique et qui conserve partiellement la microstructure interne initiale du corail.
2. Puis une **cimentation** de la macroporosité initiale (loges) par une calcite sparitique (LMC2), processus qui vient se superposer au précédent.

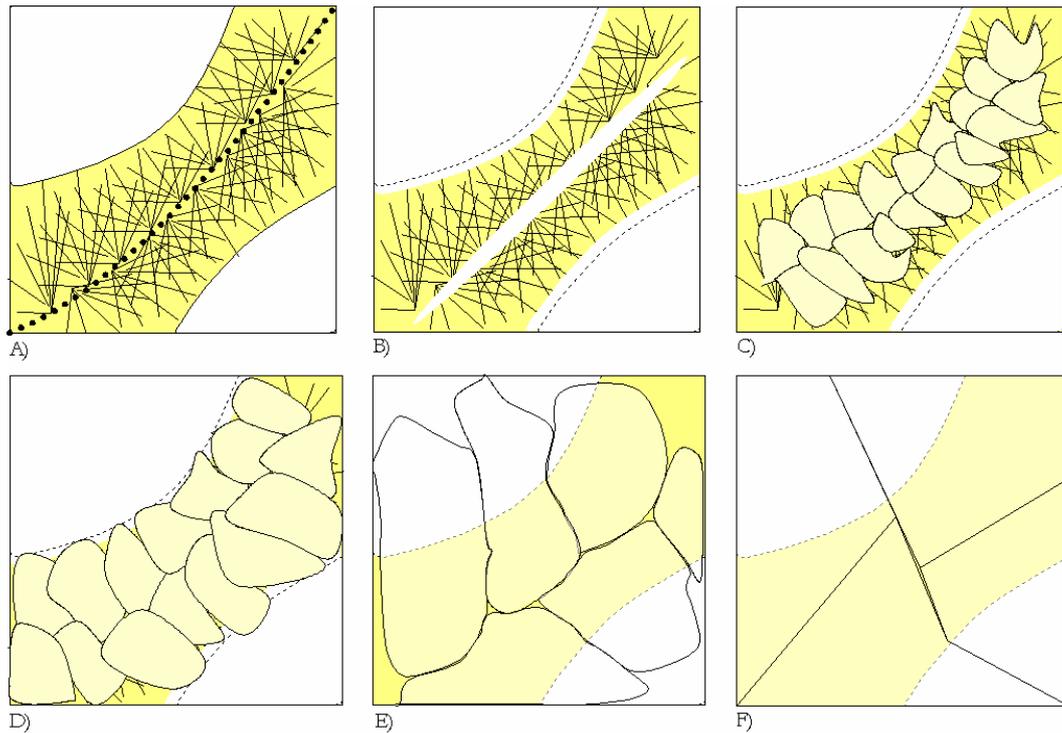


Figure 4.2 - Schéma de la séquence diagénétique observée : évolution d'un squelette corallien en zone météorique phréatique

A) Squelette corallien constitué de baguettes d'aragonite rayonnant autour des centres de calcification. La transformation est initiée par le lessivage de la matière organique constituant ces centres de nucléation. B) La dissolution s'opère à 2 niveaux : les baguettes sont attaquées en bordure de loges (porosité inter-squelettique) et les centres de calcification fusionnent au centre du squelette (porosité intra-squelettique). C) La dissolution est immédiatement suivie d'une précipitation de calcite, phénomène concomitant. D) Les cristaux de calcite forment une mosaïque et progressent de l'intérieur de la trabécule vers les loges respectant les limites originelles du squelette. E) La croissance s'étend à l'intérieur des loges pour atteindre des tailles de plusieurs centaines de microns. Les cristaux dans la porosité et dans le squelette se distinguent par leur morphologie et leur chimie caractéristique du fluide météorique pour les premiers et du précurseur aragonitique pour les seconds. F) Le corail est totalement calcitifié par de grandes plages de calcite de quelques millimètres qui remplacent le squelette et cimentent la macroporosité initiale.

4.2. Place du transport dans la séquence diagénétique

La démarche mise en place dans cette approche naturaliste a été motivée par l'identification des processus de transport dans la séquence diagénétique décrite précédemment. Les mécanismes abordés dans la littérature sont discutés ici avec une volonté de simplification liée à l'exercice de modélisation.

La séquence générale mise en évidence par les acquisitions présentées dans le chapitre 3 est cohérente avec les travaux de nombreux auteurs [Cullis, 1904 ; Schlanger, 1963 ; Friedman, 1964 ; Kinsman, 1969 ; James, 1974 ; Gvirtzman et Friedman 1977 ; Pingitore, 1976 ; Longman, 1980 ; James et Choquette, 1984 ; Marshall, 1983 ; Saller, 1992]. Cependant, on se propose de clarifier la place du transport dans les mécanismes impliqués.

- **Au niveau intra-squelettique**

Il existe plusieurs hypothèses pour expliquer la transformation de l'aragonite en calcite. Une transformation à l'état solide nécessite des températures importantes pour être effective. Il a été établi que la transformation de l'aragonite constituant le squelette des coraux de type

scéléactiniaire est réalisée aux environs de 300°C [Ganteaume et al., 1990 ; Baumer et al., 1993 ; Passe-Coutrin et al., 1995] vs. 450°C pour l'aragonite minérale. Cette différence est due au caractère hydraté des biocristaux de l'aragonite corallienne [Ganteaume et al., 1990]. Cette hypothèse de transformation à l'état solide n'est pas réaliste dans les conditions de diagenèse superficielle étudiée ici. La transformation en phase liquide qui s'applique de manière évidente au problème qui nous intéresse a été très discutée et documentée.

De nombreux termes décrivent le remplacement de l'aragonite par la calcite, communément qualifiée de "néomorphisme". Friedman [1964] utilise le terme de "paramorphic replacement" et suggère qu'il résulte d'une "dissolution-précipitation" à l'échelle microscopique. Folk [1965] définit le "néomorphisme" comme un terme regroupant "toutes les transformations entre un minéral et lui-même ou ses polymorphes, aussi bien l'inversion que la recristallisation". Il se déroule suivant deux processus requérant la dissolution d'une phase instable (calcite fortement magnésienne ou aragonite) et la précipitation d'une phase dite stable (calcite faiblement magnésienne) [Land et Moore, 1980]. Dans les échantillons diagénétisés, il est souvent difficile d'accéder aux états intermédiaires de diagenèse. Ainsi Tucker [1982], utilise le mot "calcitisation" pour décrire la transformation de l'aragonite en calcite avec une conservation partielle de la microstructure initiale sans préciser le mécanisme mis en jeu. De la même façon, Bathurst [1975] utilise le terme "aggrading neomorphism" pour décrire un processus dont on connaît la nature du produit et parfois la composition du matériau initial.

Nos analyses au MEB et à la microsonde nous ont permis de mettre en évidence le **remplacement (1)** de l'aragonite squelettique par la calcite LMC1 au niveau de fronts de calcitisation. Ceux-ci sont parfois observés sous forme d'aragonite crayeuse incluant de petits cristaux de calcite dans les vides de dissolution (vue F, Figure 3.13), aragonite décrite par Schlanger [1963], ou sous forme de baguettes d'aragonite dissoutes directement en contact avec la calcite néoformée (vue H, Figure 3.13). Ces observations variées témoignent donc d'une transformation de l'aragonite en calcite compatible avec la vision de "transformation par film d'eau" (Figure 4.3, A) de James [1974] et Pingitore [1976] au sens d'une précipitation-dissolution concomitante mais toutefois également en cohérence avec la vision de "transformation crayeuse" (Figure 4.3, B) introduit par Pingitore [1976] et associée à la zone météorique puis complétée par Saller [1992] au sens d'un passage par un état de transition de l'aragonite Figure 4.3. Ces deux hypothèses étant encore envisageables après une observation fine au MEB, les cartographies de Mg^{2+} et Sr^{2+} à la microsonde nous ont permis d'affiner nos conclusions. Les cartographies de la Figure 3.15 associées aux analyses ponctuelles (Figure 3.16) permettent de discriminer les deux calcites et mettent en évidence une mémoire du squelette d'aragonite dans la calcite squelettique de remplacement. Cette observation contredit partiellement les propositions Saller [1992], qui n'est pas capable de distinguer les deux calcites (LMC1 et LMC2) par analyses géochimiques et qui propose que la calcite précipitée dans les restes d'aragonite fossile dissoute peut provenir de n'importe quel endroit du système et peut précipiter à un moment différent de la dissolution de l'aragonite adjacente. On retrouve ici la vision de Brand et Veizer [1980] qui introduisent le terme de "film messagé" pour insister sur le fait que les informations texturales et chimiques de la phase carbonatée dissoute sont transférées à la phase qui précipite.

Sur la base de nos différentes analyses et de l'observation d'un front de calcitisation s'initiant au centre des trabécules et progressant vers la macroporosité, nous attribuons le processus de remplacement de l'aragonite squelettique à un processus ayant lieu en **système partiellement fermé**, exempt de phénomènes de transport qui préserveraient les caractéristiques de l'aragonite originelle.

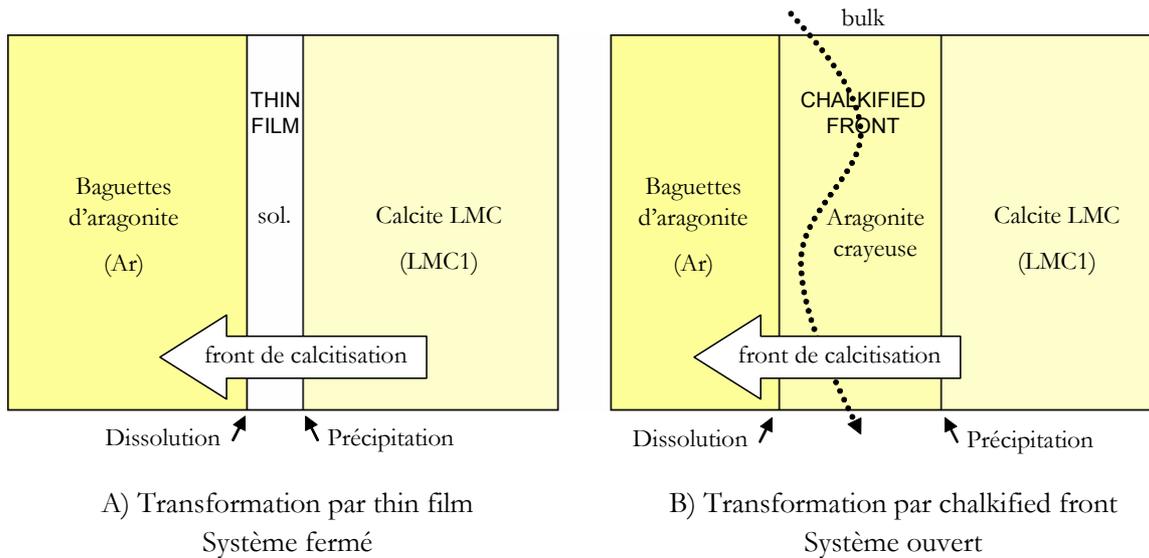


Figure 4.3 – Vision schématique de la calcitisation (intra-squelettique) du *Porites* d'après Pingitore [1976]

A) Transformation par "film d'eau" décrite par James [1974] et associée à un environnement vadose par Pingitore [1976] correspond à une dissolution-précipitation concomitante à petite échelle avec préservation de la microstructure du corail. L'aragonite est dissoute d'un côté, les ions diffusent vers la calcite où la précipitation a lieu.

B) Transformation par "front crayeux" de Pingitore [1976] associée à la zone phréatique. Elle pourrait correspondre à une extension du processus de "front crayeux" de James [1974] (lessivage total suivi, plus tard d'une précipitation de calcite). Cette transformation a lieu par l'intermédiaire d'un front d'aragonite crayeuse de plusieurs millimètres de large développant une large porosité secondaire séparant l'aragonite squelettique de la calcite et ne préservant peu ou pas les caractéristiques texturales initiales.

- **Au niveau inter-squelettique**

Nous observons une **cimentation (2)** des loges par la calcite LMC2, réalisée dans la continuité du processus précédent. La croissance des cristaux de calcite est entretenue par un apport extérieur par l'intermédiaire du réseau de pores coralliens puisque la transformation in-situ de l'aragonite en calcite permettrait de cimenter seule une partie de la porosité, l'aragonite étant 8% plus dense que la calcite ($d_{\text{aragonite}} = 2,94 \text{ } \mu\text{s}$, $d_{\text{calcite}} = 2,71$). La cimentation est donc associée à un mécanisme en **système ouvert impliquant des phénomènes de transport**. Les cristaux cimentant les loges se distinguent de la calcite LMC1 par leur luminescence rouge en CL, leur structure rhomboédrique bien développée, dépourvue de restes d'aragonite et par des taux en éléments traces et majeurs caractéristiques d'une eau de nappe carbonatée.

On met donc ici en évidence une diagenèse ayant lieu via deux solutions (Figure 4.4), l'une correspondant à un film d'eau au niveau de la zone de contact aragonite calcite en système fermé, et l'autre, correspondant à la solution principale baignant la porosité du squelette, caractérisée par un mécanisme de transport. Le fluide de la zone de contact est donc partiellement isolé de la solution principale et retient ainsi une partie de la signature géochimique primaire.

Ces deux étapes peuvent être discutées sur la base de mécanismes impliquant la chimie des eaux météoriques tels que l'état de saturation du fluide baignant la porosité vis-à-vis des deux minéraux. Dès l'émersion du récif, l'aragonite squelettique est instable, le fluide saturant le corail est sous-saturé vis-à-vis du minéral. La dissolution est ainsi initiée en bordure de porosité inter-squelettique et au niveau des centres de calcification dans la porosité intra-squelettique. Le fluide baignant la porosité intra-squelettique diffère de celui saturant la macroporosité par le fait qu'il

devient très vite sursaturé vis-à-vis de la calcite suite à la dissolution de l'aragonite [Weyl, 1958] en système fermé (constantes de solubilité $K_{\text{calcite}} = 10^{-8,48}$ et $K_{\text{aragonite}} = 10^{-8,34}$). Les nombreuses baguettes d'aragonite dissoutes, agissent comme centres de nucléation, donnant ainsi naissance à une grande quantité de petits cristaux de calcite formant une mosaïque. Lors de leur croissance, ces cristaux coalescent pour former un squelette totalement calcitisé. Le fluide saturant la macroporosité initiale, jusqu'alors sous-saturé ou en équilibre vis-à-vis de la calcite, est maintenant en présence des cristaux de calcite. La légère sursaturation du fluide résultant du flux (système ouvert) suffit à entretenir la croissance des cristaux de calcite qui peuvent s'étendre dans les loges.

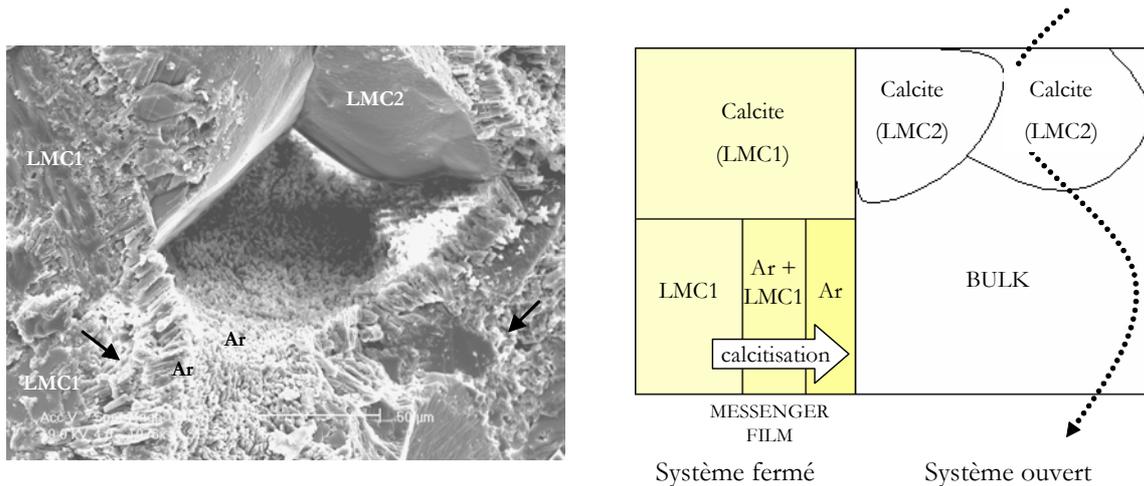


Figure 4.4 - Mécanismes de calcitisation du *Porites*

Dans le squelette, la transformation des baguettes d'aragonite (Ar) est réalisée par l'intermédiaire d'une zone d'aragonite crayeuse dans laquelle précipite la calcite LMC1 (Ar + LMC1), zone pointée par les flèches sur l'observation au MEB. Cette transformation a lieu en système fermé par "messenger film" qui permet de transférer les informations texturales et chimiques de l'aragonite originelle à la calcite LMC1. Une fois le squelette calcitisé, la transformation se poursuit dans la porosité inter-squelettique, de grands cristaux rhomboédriques de calcite LMC2 se développent alors dans le bulk, en système ouvert cimentant la macroporosité.

Sur la base des considérations précédentes, on distingue du point de vue temporel deux stades successifs : **1. un remplacement**, puis **2. une cimentation**, étapes que l'on considère dans le cadre de nos observations totalement découplées. Dans l'optique de la modélisation des processus de transport réactif, on évacue ici la transformation à l'échelle intra-squelettique (1), transformation n'impliquant pas de transport et ayant lieu à un niveau de description très fin, l'échelle de la baguette d'aragonite. On choisit donc de se limiter dans la suite de ce travail (Partie II) à la transformation se déroulant à l'échelle inter-squelettique, dont l'état initial correspondrait à un squelette d'aragonite totalement remplacé par la calcite. La séquence retenue, impliquant des mécanismes de transport, est compatible avec la nécessité pour nous d'imager l'objet réel en trois dimensions et d'avoir accès à des données de concentrations macroscopiques.

4.3. Conclusion partielle

L'ensemble des mécanismes répertoriés dans cette étude apparaît très complexe à prendre en compte dans le cadre d'une modélisation d'évolution de microstructures par changement d'échelle. En effet la diagenèse, en plus d'être observée à deux échelles différentes, échelles intra- et inter-squelettique, fait respectivement intervenir des processus chimiques ou chimiques et hydrodynamiques.

On propose de se restreindre à une séquence, physique plausible, qui pourrait être traitée avec nos outils de modélisation. Le transport-réactif étant au centre de nos préoccupations, on s'intéresse dans la suite du travail (Partie II) à l'étape de cimentation des loges par la calcite LMC2, sous-séquence impliquant à la fois chimie et hydrodynamisme. L'état initial retenu correspond à l'étape D de la Figure 4.2. Le système poreux, correspondant à la macro-architecture initiale du squelette corallien maintenant à l'état de calcite, est petit à petit comblé par la croissance de calcite jusqu'à disparition quasi-totale de la porosité (étapes E et F).

Conclusion de la Partie I

L'objectif de cette partie était de comprendre les processus à l'origine de la diagenèse du *Porites* en environnement météorique phréatique. Cette compréhension est une étape déterminante pour préparer la modélisation. Nous avons pu retrouver, sur nos échantillons de la province Indo-Pacifique, une **cohérence avec les travaux effectués précédemment** sur d'autres récifs coralliens. Nos résultats nous ont permis de **discuter les différents scénarios** de diagenèse évoqués jusqu'à maintenant.

L'échantillonnage réalisé sur les récifs coralliens a été conditionné par la volonté **d'identifier un processus de diagenèse simple et modélisable**. C'est une difficulté majeure en raison de la complexité et de la variété des processus naturels. Ainsi la signature diagénétique globale peut résulter de plusieurs processus diagénétiques élémentaires. Ceci nous a conduit à échantillonner des séquences répondant à certaines contraintes : transformation en eau douce, liée à une hypothèse de concentration diluée et en zone saturée (zone phréatique) liée à un modèle monophasique. Ce sont les caractéristiques de la diagenèse en zone météorique phréatique.

Le choix s'est porté sur le *Porites*, matériau modèle, d'apparence homogène à l'échelle de la carotte. Cependant l'analyse microscopique a révélé des hétérogénéités aux échelles inférieures. Les techniques de caractérisation microstructurale des matériaux nous ont permis d'identifier des éléments importants de la complexité du matériau biogène. La **double porosité du *Porites*** mise en évidence apparaît être un élément complexe et susceptible de nécessiter un **double changement d'échelle**.

Afin de comprendre les processus mis en jeu dans la diagenèse, une analyse systématique des échantillons a été réalisée. L'observation des échantillons fossiles s'est appuyée **sur plusieurs techniques d'imagerie physique** pour argumenter l'origine de la calcite néoformée et les processus impliqués, notamment, l'existence ou non d'une étape de transport.

La spectroscopie Raman a permis de différencier l'aragonite orthorhombique du squelette du *Porites* moderne de la calcite rhomboédrique caractérisant les échantillons diagénétisés. La cathodoluminescence a révélé que, dans certains cas, la calcite du squelette diagénétisé est différente de la calcite colmatant l'espace poreux inter-squelettique. Les cartographies à la microsonde électronique (WDS) ont permis de préciser les caractéristiques chimiques marines de la calcite intra-squelettique (LMC1) via l'aragonite initiale et les caractéristiques météoriques de la calcite inter-squelettique (LMC2). L'observation au MEB a permis de détailler les processus impliqués et d'accéder à la séquence diagénétique.

Nous avons ainsi pu contraindre les modalités d'apparition des deux calcites :

- La **calcite LMC1**, issue de la transformation in-situ (dissolution/précipitation concomitante) de l'aragonite squelettique initialement formée en eau de mer, étape ne nécessitant **pas de transport**,
- La **calcite LMC2**, calcite de cimentation de la porosité inter-squelettique nécessitant un apport extérieur, impliquant un **processus de transport**.

Dans le prolongement de cette étude, nous proposons d'utiliser une technique d'investigation alternative, la microsonde ionique pour segmenter les calcites autochtones et allochtones de ces échantillons sur la base de leurs compositions isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) [Shaller, 1992 ; Aissaoui, 1986].

Le but de ce travail étant de poser les bases en vue de la modélisation d'un processus de transport-réactif, on s'intéressera dans la Partie II à l'étape de cimentation des loges par la calcite LMC2. La Figure 1 illustre à un instant de l'histoire d'un échantillon, l'existence d'un gradient dans l'expression de cette sous-séquence diagénétique, en d'autres termes l'existence d'hétérogénéités structurales à l'échelle de la lame mince. L'objectif est donc de recourir à la modélisation des phénomènes physiques identifiés pour comprendre la formation de ces hétérogénéités spatiales. Nous avons opté pour un formalisme de type changement d'échelle qui est mis à profit pour simuler des évolutions microstructurales.

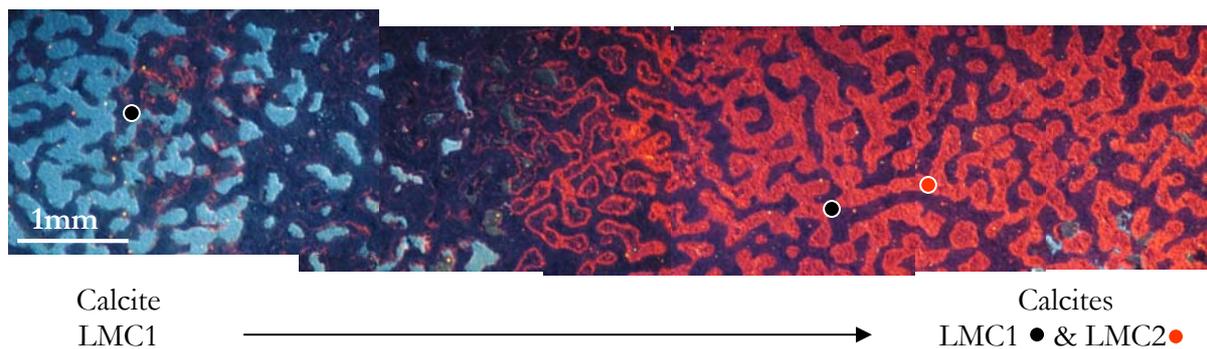


Figure 1- Hétérogénéités à l'échelle de la lame mince
Observations en cathodoluminescence de l'échantillon B1Ab

Illustration de l'existence d'hétérogénéités structurales à l'échelle d'une lame mince liées à un gradient de colmatage de l'espace poreux inter-squelettique. Sur cette image (cathodo-luminescence), le squelette est en bleu foncé (LMC1), la porosité non préservée en bleu clair et la porosité comblée par une calcite allochtone (LMC2) en rouge.

PARTIE II

**DIAGENESE DU *PORITES* :
PROCESSUS PHYSIQUES ET
MODELISATION**

Sommaire Partie II

Introduction	81
Chapitre 5 Application d'une technique de changement d'échelle à un problème de transport diffusif-réactif linéaire	83
5.1. Présentation intuitive des interactions entre échelles de description microscopique et macroscopique	83
5.2. Le modèle de la prise de moyenne volumique locale – Cas d'un problème de transport réactif binaire	85
5.2.1. Rappel des principales étapes du modèle	86
5.2.2. Présentation quantitative des interactions entre échelles microscopique et macroscopique	88
5.3. Expériences numériques	89
5.4. Conclusion partielle	96
Chapitre 6 Description microscopique du transport réactif multicomposant	99
6.1. Présentation intuitive d'une démarche intégrée	99
6.1.1. Outils et champs disciplinaires impliqués	100
6.1.2. Processus et mécanismes impliqués	101
6.2. Equations microscopiques dans la phase fluide	102
6.2.1. Transport de masse par diffusion ionique (diffusion moléculaire et migration)	103
6.2.2. Réactions chimiques homogènes	105
6.3. Equations microscopiques à l'interface fluide solide	108
6.3.1. Adsorption	110
6.3.2. Réactions chimiques de surface	111
6.4. Conclusion du chapitre	113
Chapitre 7 Simplifications du système microscopique et premières applications au <i>Porites</i>	115
7.1. Simplifications génériques	115
7.2. Simplifications spécifiques	117
7.2.1. Système réactif $H_2O-CaCO_3-CO_2$	117
7.2.2. Système général carbonaté simplifié	120
7.3. Exemple numérique	122
7.3.1. Jeu d'équations et la méthode de résolution	122
7.3.2. Evolution de l'interface calcite / phase aqueuse	125
7.3.3. Evolution spatio-temporelle des concentrations	130
7.3.4. Les échelles de temps et les phénomènes dominants	132
7.4. Conclusion du chapitre	135

Introduction

Dans la Partie I, nous avons approché le *Porites* et son évolution, par l'expérience et la mesure. Lors de cette première partie de sensibilité naturaliste, nous avons pu acquérir une expérience substantielle du *Porites*. Cette première partie, allant de l'échantillonnage à la mesure et à l'interprétation, nous a permis de contribuer, même modestement, à la compréhension de l'objet *Porites*, en replaçant notre jeu de données dans une littérature abondante.

La Partie I a souligné la complexité de l'objet. Ce point est important car la Partie II dont il s'agit maintenant, relève de la modélisation, synonyme ici de simplification. Dans le cadre de ce travail, le volet modélisation vient en complément de la stratégie naturaliste présentée précédemment. L'idée est notamment de comprendre la formation et l'existence d'hétérogénéités structurales, observables à l'échelle de la lame mince de *Porites*. Plus généralement, il s'agit de contribuer à deux points d'importance, motivant entre autres les efforts faits au PNRH :

- La comparaison d'évolutions numériques et d'analogues naturels,
- La compréhension des couplages entre transport et réactivité.

L'utilisation des techniques d'analyse nous a permis d'identifier et de caractériser une sous-séquence dans la diagenèse météorique du *Porites* : la cimentation de la porosité inter-squelettique par une calcite "allochtone" impliquant un processus de transport et se déroulant à une échelle que l'on peut facilement imager en trois dimensions. C'est cette sous-séquence que nous abordons dans cette partie par la modélisation.

L'exercice de modélisation s'avère complexe pour au moins deux raisons :

- On traite ici le transport réactif multicomposant ("n" espèces en solution) *i.e.* de phénomènes a priori couplés et non linéaires.
- L'échelle considérée ici n'est pas typique ; elle correspond en effet à l'"échelle microscopique" *i.e.* pour nous l'échelle de "la mécanique des milieux continus" où chaque phase (solide *vs.* fluide) occupe exclusivement une partie de l'espace. Cette échelle ne correspond donc pas à l'échelle macroscopique, caractéristique des modèles hydrochimiques (HYDROGEOCHEM [Yeh et Tripathi, 1991], HYTEC [Van der Lee, 1997a], KIRMAT [Gérard et al., 1998], MINTRAN [Walter et al., 1994], PHREEQC [Appelo et Parkhurst, 1998], THROUGHREACT [Xu et al., 1999]) où chaque point intègre l'information d'un volume *ad hoc*.

L'établissement, à l'échelle microscopique, d'un modèle physique (au sens d'un jeu d'équations aux dérivées partielles) multicomposant, est d'autant plus difficile que ce type d'exercice pluridisciplinaire n'a jamais été fait au laboratoire. Il s'agit donc d'un exercice nouveau nécessitant d'assimiler des concepts de communautés très variées. La mise en place de ce système d'équations représente l'élément important de cette deuxième partie. La difficulté majeure d'une telle description étant le caractère multicomposant, nous avons opté pour un transport diffusif, l'ajout

d'une composante convective n'ajoutant rien à la difficulté du verrou multicomposant. En outre, le rôle éventuel de la convection dans l'évolution du *Porites* n'est pas certain.

Les techniques de changement d'échelle, notamment le modèle de la prise de moyenne volumique, est un outil privilégié au laboratoire, lié notamment à l'influence de Michel Quintard. Cet outil a, par le passé, été mis à profit pour étudier des processus physiques variés, comme le transport diffusif-réactif dans une situation simplifiée (cas binaire, cinétique de précipitation/dissolution de 1^{er} ordre aux interfaces, [Mercet, 2000]). Dans ce travail, l'idée était d'utiliser cette situation et d'y inclure, via une démarche pas à pas, des éléments de complexité supplémentaires. Le modèle mathématique associé à la prise de moyenne volumique étant déjà complexe dans des cas simples (linéaires), la mise en place de ce modèle avec l'ajout de non linéarités s'avère très compliquée.

Dans le **Chapitre 5**, nous avons donc limité l'utilisation du changement d'échelles à un cas linéaire de transport diffusif-réactif. On présente des évolutions heuristiques de *Porites* basées sur une maquette numérique existante [Mercet, 2000], utilisée après modification de certains éléments. Le **Chapitre 6** revient sur la stratégie privilégiée dans ce travail, la formulation à l'échelle microscopique d'un modèle physique le plus complet possible et intégrant l'ensemble des processus élémentaires retenus pour décrire la sous-séquence diagénétique d'intérêt. Dans le **Chapitre 7** ce modèle physique est simplifié et appliqué au système carbonaté associé à la séquence diagénétique du *Porites* retenue dans la Partie I. Nous y discutons en outre nos premières applications numériques, encore très préliminaires.

Chapitre 5

Application d'une technique de changement d'échelle à un problème de transport diffusif-réactif linéaire

Ce premier chapitre relève de la modélisation et s'écarte quelque peu du fil conducteur de la thèse. La grande simplicité du problème de transport réactif traité ici (problème linéaire) confère un caractère heuristique aux évolutions numériques qui sont présentées.

Ce chapitre intègre une notion importante, la notion d'échelle. L'idée générale des méthodes de changement d'échelle, et en l'occurrence de la prise de moyenne volumique (PMV) utilisée dans ce travail, est de partir d'une description "fine" des phénomènes, à l'échelle microscopique, pour atteindre par un changement d'échelle, ou par changements d'échelle successifs, "les grandes échelles" auxquelles sont définies nombre d'applications pratiques (ressources en eaux, *etc.*). Précisons que l'utilisation faite ici de la PMV est sensiblement différente. Il s'agit, dans le cadre d'un changement d'échelle (de l'échelle microscopique vers l'échelle du milieu homogène équivalent), d'évaluer l'influence relative de deux échelles considérées lors de la formation d'hétérogénéités structurales observées à l'échelle microscopique ("échelle de la lame mince"). Ceci est accompli en exhibant les flux réactifs interfaciaux à l'origine de l'évolution du milieu sous forme d'une fonction de variables et paramètres représentatifs de ces deux échelles.

5.1. Présentation intuitive des interactions entre échelles de description microscopique et macroscopique

Du point de vue de la modélisation, on distingue souvent trois échelles génériques de description [Quintard et Whitaker, 1987] : l'échelle microscopique, l'échelle locale (1^{er} niveau de description macroscopique associé à l'échelle du laboratoire) et les grandes échelles (Figure 5.1).

- **A l'échelle microscopique**, le milieu poreux est discret, i.e. discontinu, composé de différentes phases (solide et fluide), chaque phase occupant de manière exclusive une partie de l'espace. A cette échelle, les processus sont décrits de façon précise par les équations de la mécanique des milieux continus. Les diamètres moyens des pores l_γ et des grains l_κ , représentent les longueurs caractéristiques du milieu (quelques microns) à cette échelle.

- **L'échelle dite locale** est associée à un premier niveau de description macroscopique compatible avec notre capacité à mesurer (et observer) les phénomènes. C'est l'échelle de l'échantillon de laboratoire (quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres). Le système réel (discret) est remplacé par un milieu modèle "fictif" où chaque phase (solide vs. fluide) est modélisée comme un continuum remplissant le système dans son entier [Bear, 1993]. Avec l'introduction du niveau de description macroscopique, la connaissance détaillée des interfaces microscopiques (interfaces fluide-solide) n'est plus nécessaire. Néanmoins, les effets de la configuration de ces interfaces sont toujours présents dans les expressions des coefficients de transports macroscopiques (e.g. tenseur de diffusivité effective). A cette échelle, les phénomènes physiques sont décrits en termes de valeurs moyennes, mesurables, et associées au centroïde d'un Volume Élémentaire Représentatif V (VER) balayant le système [Bear, 1993].

- **Aux grandes échelles**, la description des phénomènes intègre les effets des hétérogénéités existant aux échelles inférieures.

Du point de vue de la modélisation, le couplage entre transport et processus chimiques est essentiellement étudié à un niveau de description macroscopique. Si les modèles macroscopiques permettent de quantifier l'influence du transport sur la géochimie, la 2^{ème} partie du couplage, i.e. la rétroaction du système chimique sur le transport (e.g. diffusion effective), est souvent prise en compte de manière simplifiée par exemple via des corrélations *ad hoc* avec la porosité ε . Moyennant l'hypothèse quasi-statique (admissible dans nombre d'applications, [Lichtner, 1988]), l'évolution avec le temps des propriétés de transport macroscopiques est essentiellement déterminée par les variations spatiales des interfaces microscopiques (solides vs. fluide), interfaces non accessibles à l'échelle macroscopique. Dans le cas d'un problème linéaire, nous abordons ici le couplage entre transport et chimie via une démarche multi-échelles (PMV) où la formalisation des interactions entre niveaux de description macroscopique et microscopique est mise à profit. On rappelle que dans le cadre de l'hypothèse quasi-statique, ces interactions se manifestent dans (voir présentation intuitive de la Figure 5.1) :

- Le calcul des propriétés de transport émergeant à l'échelle macroscopique et intégrant les effets de l'ensemble des variables/paramètres microscopiques pertinents, notamment les effets de la répartition spatiale des interfaces solide-fluide (influence de l'échelle microscopique sur l'échelle macroscopique) (Figure 5.1 : contribution I).

- Le traitement de la nature historique (évolution avec le temps liée à la présence du système réactif) des interfaces microscopiques devant intégrer les effets des variables microscopiques pertinentes (Figure 5.1 : contribution IIa) et les effets des phénomènes se déroulant aux échelles supérieures (influence de l'échelle macroscopique sur l'échelle microscopique) (Figure 5.1 : contribution IIb).

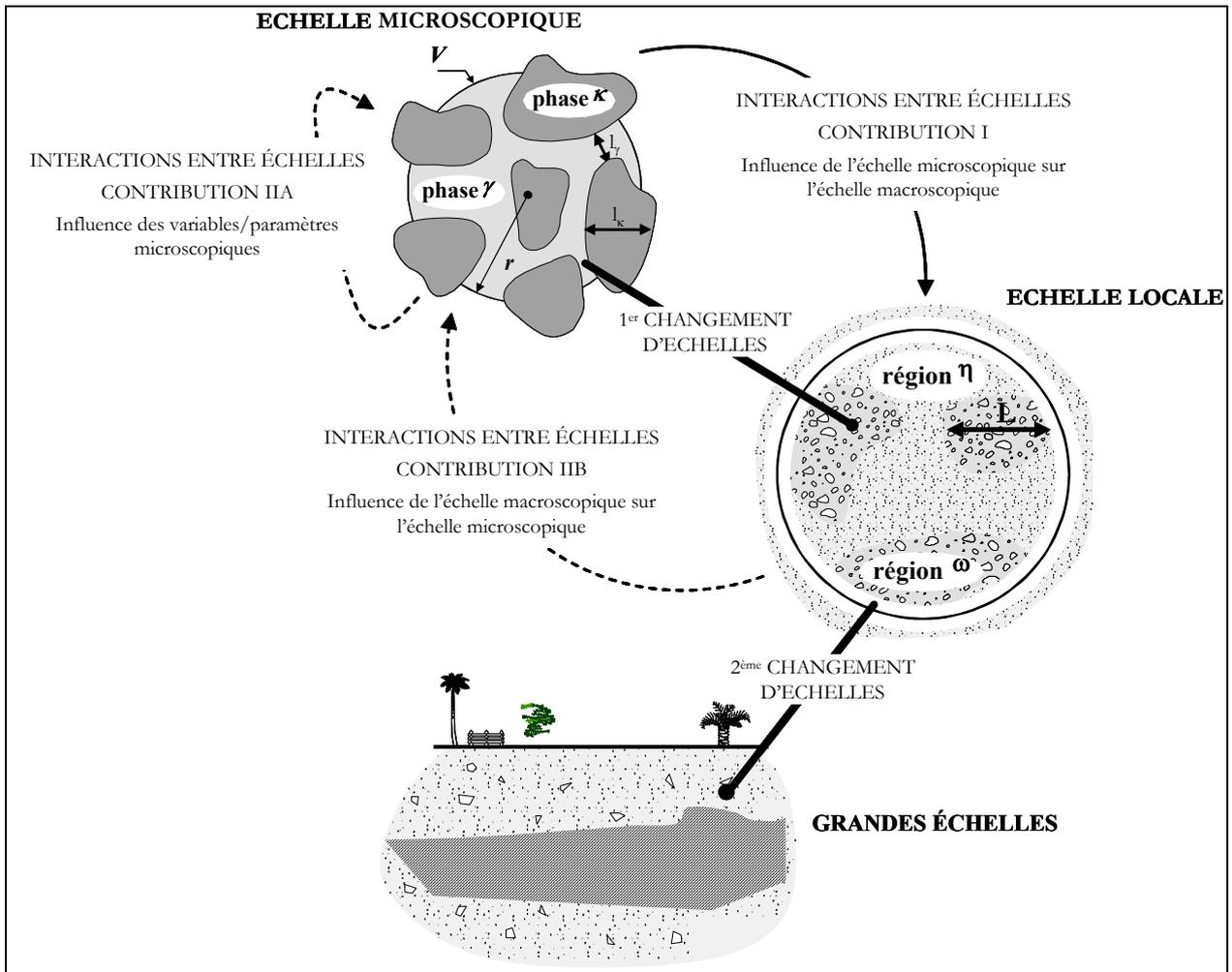


Figure 5.1 - Illustration schématique de trois niveaux de description génériques et des interactions entre échelles microscopique et locale (1^{er} changement d'échelles)

5.2. Le modèle de la prise de moyenne volumique locale – Cas d'un problème de transport réactif binaire

La prise de moyenne volumique locale représente un premier changement d'échelles permettant un passage de la description microscopique à un premier niveau de description macroscopique. Cette technique reste un modèle physique mais s'appuie sur un formalisme mathématique rigoureux, notamment grâce aux travaux de Quintard et Whitaker [1994a à e]. Elle permet :

- d'obtenir, à partir de la description microscopique d'un processus physique, la forme des équations qui le gouvernent à un premier niveau de description macroscopique,
- de poser à l'échelle microscopique, sur un Volume Élémentaire Représentatif (VER), les problèmes de fermeture permettant de calculer pratiquement les variables constitutives (e.g. tenseur de diffusion effective, vitesse convective) apparaissant dans les équations macroscopiques. Ces coefficients macroscopiques intègrent les effets de l'information microscopique, "perdue lors du changement d'échelle", et notamment les effets de la microstructure.

5.2.1. Rappel des principales étapes du modèle

On considère ici le cas du transport par diffusion d'un soluté A non ionique, infiniment dilué dans un solvant (eau) saturant le milieu poreux et impliqué à l'interface fluide/solide $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ dans une réaction chimique de précipitation du 1^{er} ordre (contrôle cinétique). Dans des conditions isobares et isothermes, les équations décrivant ce processus de diffusion/réaction binaire s'écrivent immédiatement :

Equations microscopiques

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}\nabla^2 c_A \quad \text{dans la phase } \gamma \quad \text{Eq. 5.1}$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}\nabla c_A = kc_A \quad \text{sur } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad \text{Eq. 5.2}$$

Où : \mathcal{D} est le coefficient de diffusion moléculaire du soluté A infiniment dilué. c_A est la concentration de l'espèce A. $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ est la normale à l'interface fluide/solide (dirigée de la phase fluide γ vers la phase solide κ). k (positif) est la constante ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) de la réaction de précipitation du 1^{er} ordre. $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ la surface de l'interface $\gamma - \kappa$ contenue dans le milieu macroscopique.

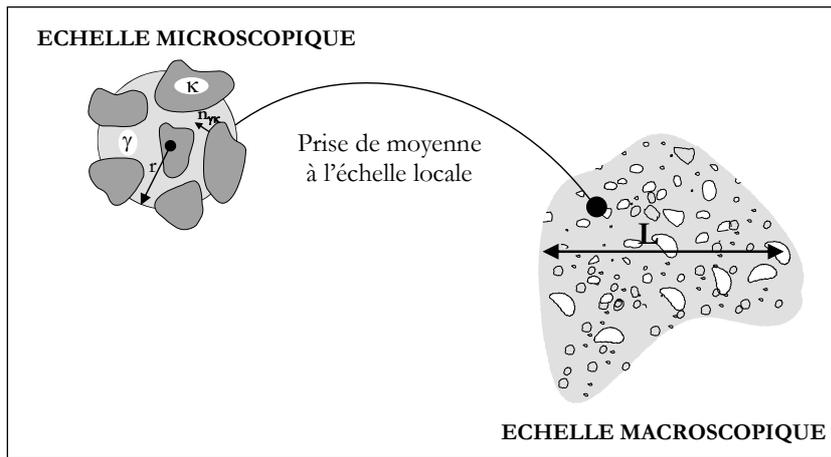


Figure 5.2 - Prise de moyenne volumique locale

La simplicité du problème linéaire ci-dessus permet de se concentrer sur l'intérêt de prendre en compte les interactions entre échelles dans la description du transport réactif. Pour ce problème simplifié, la mise en œuvre de la prise de moyenne volumique reste classique. Seules les étapes principales du modèle sont ainsi brièvement rappelées. On pourra se référer aux travaux de [Whitaker, 1986a à c ; Quintard et Whitaker, 1994a à e ; Whitaker, 1999 ; Mercet, 2000] pour plus d'information.

Dans le processus visant à obtenir la forme macroscopique des Eq. 5.1 et Eq. 5.2, l'application de l'opérateur de prise de moyenne $\langle \cdot \rangle \equiv \frac{1}{V} \int_{V_\gamma} \cdot dV$ (V volume de prise de moyenne et V_γ volume

fluide dans V) et des théorèmes généraux de la prise de moyenne) conduit à l'Eq. 5.3.

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle c_A \rangle^\gamma + \langle c_A \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} c_A dA \right) \right] - a_v k \langle c_A \rangle^\gamma \quad \text{Eq. 5.3}$$

Où $\langle . \rangle^\gamma$ est la moyenne intrinsèque de la phase fluide $\frac{1}{V^\gamma} \int_{V^\gamma} . dV$, $A_{\gamma\kappa}$ l'interface fluide solide inclus dans V , ε_γ la porosité, a_v la surface spécifique et k la constante cinétique associée à la précipitation sur la surface solide.

Notre objectif est d'obtenir la forme de l'équation macroscopique gouvernant l'évolution de la concentration moyenne à l'échelle macroscopique $\langle c_B \rangle^\gamma$. Afin d'éliminer la concentration microscopique c_A subsistant dans l'Eq. 5.3, on introduit la décomposition de Gray [1975] (Eq. 5.4) qui consiste à exprimer la concentration microscopique c_A en une quantité macroscopique $\langle c_A \rangle^\gamma$ et une déviation spatiale microscopique \tilde{c}_A . De manière générale, la déviation (ou fluctuation) représente la différence entre des quantités observées à des échelles différentes et est associée au concept de séparation d'échelles (Eq. 5.5) i.e. à l'existence d'un VER.

$$c_A = \langle c_A \rangle^\gamma + \tilde{c}_A \quad \text{Eq. 5.4}$$

Où la concentration macroscopique $\langle c_A \rangle^\gamma$ émergeant à l'échelle du milieu homogénéisé varie sur une longueur L (Figure 5.1) grande devant les longueurs microscopiques l_γ (taille des pores) et l_κ (taille des grains) dominant la déviation \tilde{c}_A (Figure 5.1).

$$l_\gamma, l_\kappa \ll r \ll L \quad \text{Eq. 5.5}$$

Où r est la taille caractéristique du VER.

En utilisant les théorèmes géométriques de la prise de moyenne et en combinant développements en série de Taylor et analyse d'ordres de grandeur etc., l'Eq. 5.5 devient

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle c_A \rangle^\gamma + \frac{1}{V} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_A dA \right) \right] - a_v k \langle c_A \rangle^\gamma \quad \text{Eq. 5.6}$$

L'équation ci-dessus n'est toutefois pas encore macroscopique puisqu'elle contient notamment la déviation microscopique \tilde{c}_A . Il faut alors fermer l'Eq. 5.6 en exprimant la déviation \tilde{c}_A en termes de grandeurs macroscopiques. On rappelle que \tilde{c}_A représente la différence entre une quantité (la concentration) observée à deux échelles différentes. Ainsi en soustrayant la forme intrinsèque de l'Eq. 5.6 à l'équation microscopique Eq. 5.1, on obtient le problème aux limites régissant l'évolution de \tilde{c}_A . Ce problème aux limites régissant le champ $\tilde{c}_A(\mathbf{r})$ ne sera bien entendu pas résolu sur la totalité de la région macroscopique illustrée Figure 5.2. En tirant partie de l'Eq. 5.5, on montre [Quintard et Whitaker, 1993 ; Whitaker, 1999 ; Mercet, 2000] qu'il est suffisant de rechercher une solution locale par le champ $\tilde{c}_A(\mathbf{r})$ dans une région représentative de taille caractéristique r (où r vérifie l'Eq. 5.5) et traitée comme une cellule unitaire d'un milieu périodique infini. La forme de \tilde{c}_A (spécifique à la classe de problèmes linéaires considérée) est établie sans hypothèses constitutives sur la base de problème aux limites gouvernant \tilde{c}_A . Pour le problème linéaire étudié (Eq. 5.1), on démontre que \tilde{c}_A s'exprime selon

$$\tilde{c}_A = \mathbf{f} \cdot \nabla \langle c_A \rangle^\gamma + s \langle c_A \rangle^\gamma \quad \text{Eq. 5.7}$$

Où les champs vectoriel \mathbf{f} et scalaire s , appelés variables de fermeture, sont solutions des problèmes aux limites (problèmes de fermeture) posés sur le VER à l'échelle microscopique et donnés ci-dessous :

Problème de fermeture n°1

$$\nabla^2 \mathbf{f} = \mathbf{0} \quad \text{dans } \gamma \quad \text{Eq. 5.8}$$

Avec les conditions aux limites

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}^0 \nabla \mathbf{f} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \quad \text{sur } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad \text{Eq. 5.9}$$

$$\langle \mathbf{f} \rangle^\gamma = \mathbf{0} \quad \text{Eq. 5.10}$$

$$\mathbf{f}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \mathbf{f}(\mathbf{r}) \quad (\text{périodicité}) \quad \text{Eq. 5.11}$$

Problème de fermeture n°2

$$\nabla^2 s = -\frac{a_v k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}} \quad \text{dans } \gamma \quad \text{Eq. 5.12}$$

Avec les conditions aux limites

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa_i} \cdot \nabla s = \frac{k}{\mathcal{D}} \quad \text{sur } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad \text{Eq. 5.13}$$

$$\langle s \rangle^\gamma = 0 \quad \text{Eq. 5.14}$$

$$s(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = s(\mathbf{r}) \quad (\text{périodicité}) \quad \text{Eq. 5.15}$$

Dans les problèmes, \mathbf{r} est le vecteur de position décrivant le VR, $\mathbf{l}_{i=1,3}$ le trièdre décrivant la cellule cristalline associée au VER (périodicité) et $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ la surface de l'interface $\gamma - \kappa$ contenue dans le VER.

L'équation (Eq. 5.7) permet d'obtenir l'équation macroscopique fermée recherchée (Eq. 5.16) décrivant la classe de problèmes linéaires considérée à l'échelle du milieu homogénéisé, l'échelle macroscopique.

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{\text{eff}} \cdot \nabla \langle c_A \rangle^\gamma) - a_v k \langle c_A \rangle^\gamma \quad \text{Eq. 5.16}$$

La propriété de transport macroscopique d'intérêt, le tenseur de diffusion effective \mathbf{D}_{eff} apparaissant dans l'Eq. 5.16 est donnée par l'Eq. 5.17 (\mathbf{I} désignant le tenseur identité):

$$\mathbf{D}_{\text{eff}} = \mathcal{D} \left[\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{f} dA \right] \quad \text{Eq. 5.17}$$

5.2.2. Présentation quantitative des interactions entre échelles microscopique et macroscopique

La forme du problème de fermeture n°1 ci-dessus montre que la variable de fermeture $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ est déterminée par la répartition spatiale des interfaces microscopiques $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ (i.e. la microstructure) inclus dans le VER. Dans l'Eq. 5.17, l'intégrale $\int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{f} dA$ joue le rôle "d'un filtre" permettant de

prendre en compte à l'échelle macroscopique (Eq. 5.16 via \mathbf{D}_{eff}) les effets de la microstructure sous-jacente.

L'Eq. Eq. 5.17 permet ainsi de quantifier l'influence de l'échelle microscopique sur l'échelle macroscopique introduite intuitivement dans la section 5.1 (Figure 5.1 ; contribution I).

La nature historique des interfaces microscopiques $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ (évolution avec le temps) apparaît ici liée à un flux réactif. L'Eq. 5.4 et l'Eq. 5.6 fournissent l'expression suivante pour ce flux réactif :

$$k\mathbf{c}_A = k\langle c_A \rangle^\gamma + k\mathbf{f} \cdot \nabla \langle c_A \rangle^\gamma + ks\langle c_A \rangle^\gamma \quad \text{Eq. 5.18}$$

Dans Eq. 5.18, les champs microscopiques de fermeture \mathbf{f} et s sont calculés sur le VER ; les grandeurs macroscopiques $\langle c_A \rangle^\gamma$ et $\nabla \langle c_A \rangle^\gamma$ sont fournies indépendamment (grandeurs et mesures) et représentent la rétroaction des phénomènes macroscopiques (Eq. 5.16) sur l'échelle microscopique.

- La 1^{ère} composante de ce flux, $k\langle c_A \rangle^\gamma$, "essentiellement macroscopique" est associée à l'influence de l'échelle macroscopique sur l'échelle microscopique introduite dans la section 5.1 (Figure 5.1 ; contribution II-B).

- La 2^{ème} composante $k\mathbf{f} \cdot \nabla \langle c_A \rangle^\gamma$, et la 3^{ème} composante $ks\langle c_A \rangle^\gamma$, plus microscopiques puisque impliquant les champs $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ et $s(\mathbf{r})$ calculés à l'échelle microscopique sur le VER sont associées à la contribution II-A sur la Figure 5.1. Ces composantes microscopiques traduisent respectivement l'influence de la microstructure et de l'interaction entre diffusion et réactivité du milieu sur les champs de concentrations microscopiques.

5.3. Expériences numériques

Les expériences numériques présentées ci-dessous sont basées sur l'utilisation d'un programme numérique dont la version originale a été réalisée par Mercet [2000].

La structure générale de cette maquette numérique est basée sur l'hypothèse qu'à l'échelle microscopique, la vitesse de déplacement de l'interface fluide-solide reste petite devant la vitesse du soluté. Le problème de l'évolution de la microstructure peut ainsi être découplé du problème du transport réactif. La variation de la microstructure sous l'effet du phénomène de précipitation peut donc être simulée de façon quasi-statique. L'algorithme [Mercet, 2000] est divisé en cinq points *périodiques* suivants :

1. On part d'un milieu poreux numérique 3-D discrétisé sous forme de $N \times M \times L$ voxels fluides ou solides (ce milieu initial est obtenu ici par tomographie X).

2. Après caractérisation de la porosité (fractions percolante et non percolante, surface spécifique, etc.), on calcule le champ vectoriel $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ et le champ scalaire $s(\mathbf{r})$. Le cas échéant, on calcule le tenseur de diffusion effective (Eq. 5.17) adimensionnalisé comme suit :

$$\varepsilon_\gamma \frac{\mathbf{D}_{eff}}{D} \quad \text{Eq. 5.19}$$

3. Les champs de fermeture \mathbf{f} et s étant déterminés en tout point, il s'agit alors d'estimer le flux réactif en tout point de l'interface (Eq. 5.18). On rappelle ici que dans l'Eq. 5.18, seuls les champs $\mathbf{f}_{(r)}$ et $s_{(r)}$ sont pratiquement calculés, les grandeurs macroscopiques $\langle c_A \rangle_x^\gamma$ et $\nabla \langle c_A \rangle_x^\gamma$ étant fournies indépendamment.

4. L'étape 4 est le calcul de la modification de la géométrie à partir de la connaissance des flux estimés à l'étape 3. L'interface $\gamma - \kappa$ est quasi-statique. On comptabilise pour tout voxel dont au moins une face appartient à l'interface, la quantité (moles) de A précipitée ($\int \int \{kc_A dt\} dA$).

5. Une fois la modification de géométrie effective, on repart à l'étape 2.

Le programme numérique permettant de calculer les champs \mathbf{f} et s à l'étape 2, est basé sur une discrétisation de type volumes finis. Le maillage est régulier. Sa particularité est toutefois que les inconnues \mathbf{f} et s sont localisées non pas au centre, mais aux sommets des voxels fluides. La motivation initiale de ce choix est de ne pas devoir recourir à une interpolation ad hoc lors de la détermination des flux réactifs de précipitation à l'origine des variations de la microstructure (étapes 3 et 4), ou lors du calcul du tenseur de diffusivité effective (Eq. 5.17, étape 2). Le choix de ce type de localisation pour les inconnues est donc très avantageux, mais conduit d'un point de vue pratique à une difficulté importante : la nécessité d'introduire des inconnues multiples (un même sommet géométrique peut supporter plusieurs inconnues élémentaires) afin de ne pas introduire a priori localement (i.e. via un point géométrique (i, j, k)) une "communication" artificielle entre voisins géométriques "directs" $(i-1, j, k)$ $(i+1, j, k)$ $(i, j-1, k)$ etc... permise par un schéma aux volumes finis, mais physiquement interdite. De ce fait, la méthode mise en œuvre est équivalente à celle des éléments finis discontinus appliquée ici à un maillage régulier. La notion de point multiple est illustrée sur la Figure 5.3.

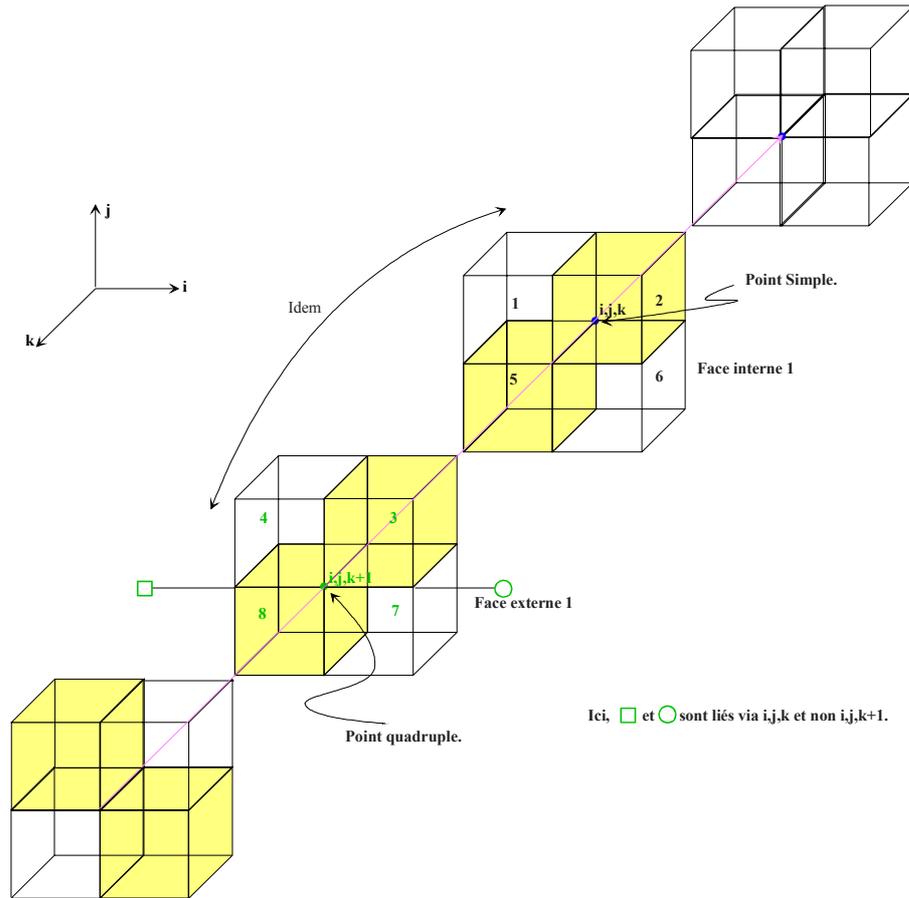


Figure 5.3 - Points multiples Faces 1 externes et internes du V_c en i, j, k

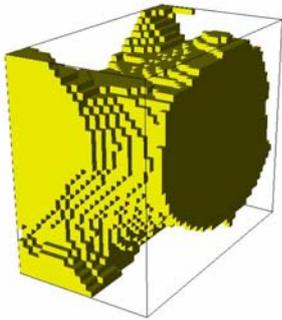
On a représenté sur cette figure en "vision éclatée" les $8 \frac{1}{8}$ de voxels formant les volumes de contrôle de 2 inconnues notées (i, j, k) et $(i, j, k+1)$. Les $8 \frac{1}{8}$ de voxels de devant sont relatifs à l'inconnue (i, j, k) ; les $8 \frac{1}{8}$ de voxels du fond sont relatifs à l'inconnue $(i, j, k+1)$. Les $8 \frac{1}{8}$ de voxels solide sont en jaune (grisé). L'inconnue en $(i, j, k+1)$ est d'ordre 4 (i.e. supporte 4 inconnues élémentaires) et l'inconnue (i, j, k) est simple (ordre 1).

Lors de la reprise du programme numérique initial, la gestion de ces points multiples a été effectuée de façon plus systématique. Quelques erreurs ont en outre été corrigées.

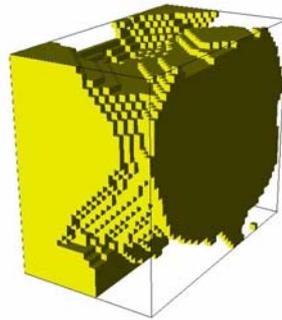
L'autre difficulté de la maquette numérique est la mise à jour de la géométrie. Cette difficulté est liée à la nature discrète du maillage régulier qui implique de s'appuyer sur une stratégie *ad hoc* pour rester conservatif. Afin d'autoriser au cours de chaque état quasi-statique (QS) le changement d'état de plusieurs voxels (fluide→solide), nous avons ici opté pour une approche permettant de rester globalement conservatif. Une stratégie plus locale a été par ailleurs imaginée. Cette seconde approche est a priori plus séduisante mais nécessite de garder en mémoire l'état de "remplissage" de chaque voxel. Elle sera implémentée dès que possible. Précisons également que la caractérisation de la porosité a aussi été revue, notamment l'évaluation des fractions percolantes et non percolantes.

On donne ci-dessous trois exemples d'évolutions numériques de géométrie obtenues sur la maquette numérique présentée ci-dessus. Dans chaque exemple, l'étape 1 est un morceau de *Porites* obtenu par tomographie X sur la ligne BM05 de l'ESRF à Grenoble.

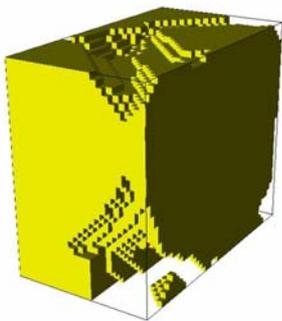
Expérience numérique N°1



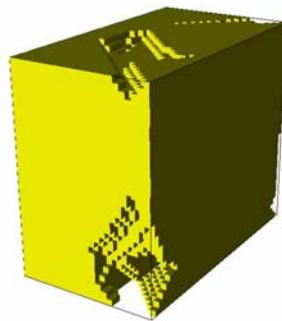
Etape 1 : 31,6% de porosité



Etape 5 : 20,8% de porosité



Etape 9 : 11,9% de porosité

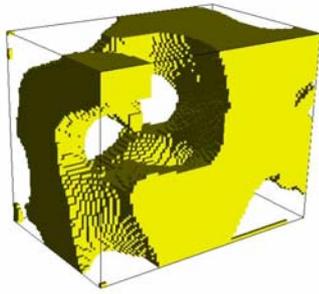


Etape 12 : 6,3% de porosité

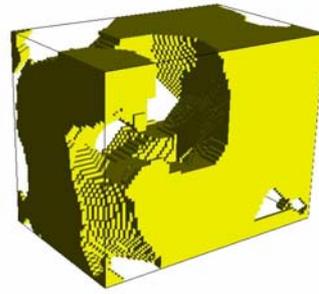
Taille du maillage	36.42.24	Direction du gradient	1 0 0
Dimensions (μm)	201x235x134	Diffusion moléculaire ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	5.10^{-9}
Concentration macroscopique ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)	0,01	"Taux de réaction" k_1 ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)	5.10^{-9}
Longueur élémentaire de la maille (m)	6.10^{-6}	Volume molaire ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)	36.910^{-6}

Figure 5.4 - Simulation de l'évolution d'un petit fragment de *Porites* sous l'effet d'un processus de diffusion/réaction binaire et linéaire

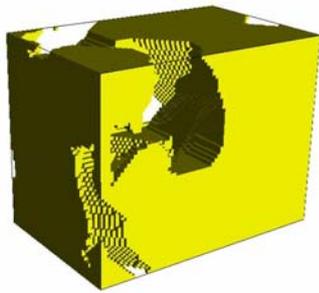
Expérience numérique N°2



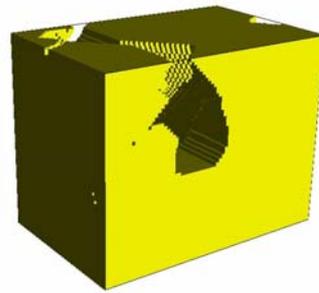
Etape 1 : 43,3% de porosité



Etape 5 : 35,1% de porosité



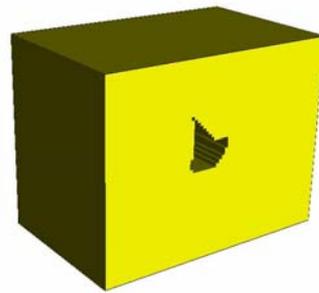
Etape 10 : 25,8% de porosité



Etape 15 : 17,9% de porosité



Etape 20 : 11,1% de porosité

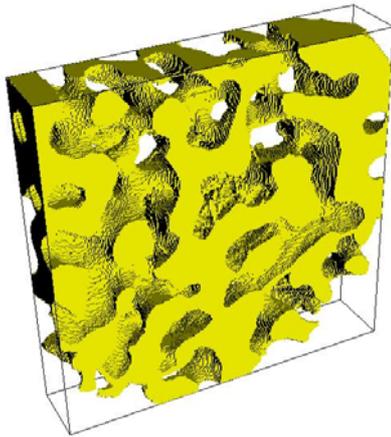


Etape 29 : 5,3% de porosité

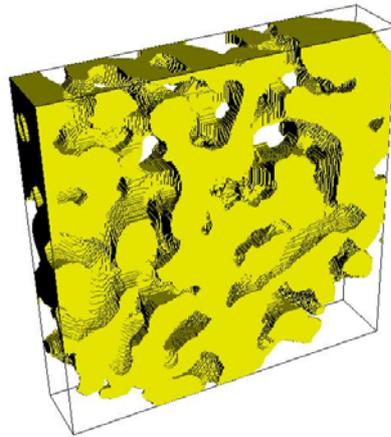
Taille du maillage	75.59.48	Direction du gradient	1 0 0
Dimensions (μm)	420x330x269	Diffusion moléculaire ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	5.10^{-9}
Concentration macroscopique ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)	0,01	"Taux de réaction" k_1 ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)	2.10^{-8}
Longueur élémentaire de la maille (m)	6.10^{-6}	Volume molaire ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)	36.910^{-6}

Figure 5.5 - Simulation de l'évolution d'un petit fragment de *Porites* sous l'effet d'un processus de diffusion/réaction binaire et linéaire

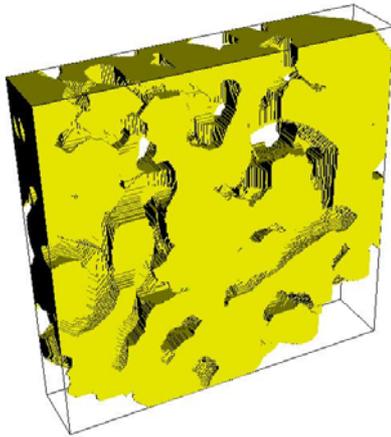
Expérience numérique N°3



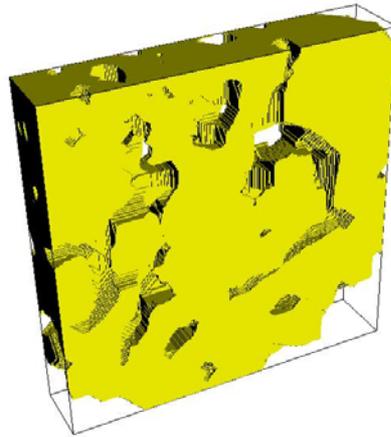
Etape 1 : 53,6% de porosité



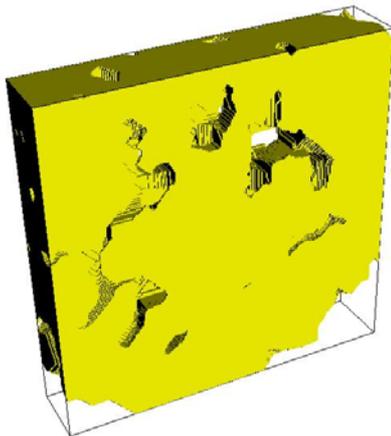
Etape 5 : 44,9% de porosité



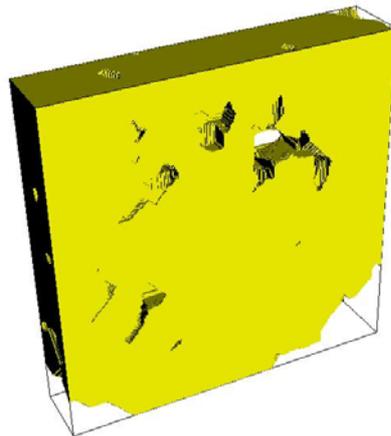
Etape 10 : 35% de porosité



Etape 15 : 26,3% de porosité



Etape 20 : 19,2% de porosité



Etape 24 : 14,8% de porosité

Taille du maillage	250.250.48	Direction du gradient	0 0 1
Dimensions (µm)	1400x1400x269	Diffusion moléculaire (m ² .s ⁻¹)	5.10 ⁻⁹
Concentration macroscopique (mol.m ⁻³)	0,01	"Taux de réaction" k ₁ (m.s ⁻¹)	2.10 ⁻⁹
Longueur élémentaire de la maille (m)	6.10 ⁻⁶	Volume molaire (mol.m ⁻³)	36.910 ⁻⁶

Figure 5.6 - Simulation de l'évolution de la microstructure d'un échantillon de *Porites* sous l'effet d'un processus de diffusion/réaction binaire et linéaire

La Figure 5.7, Figure 5.8 et Figure 5.9 représentent l'évolution du tenseur de diffusion effective D_{eff} calculée en tant que conséquence du caractère évolutif des interfaces microscopiques.

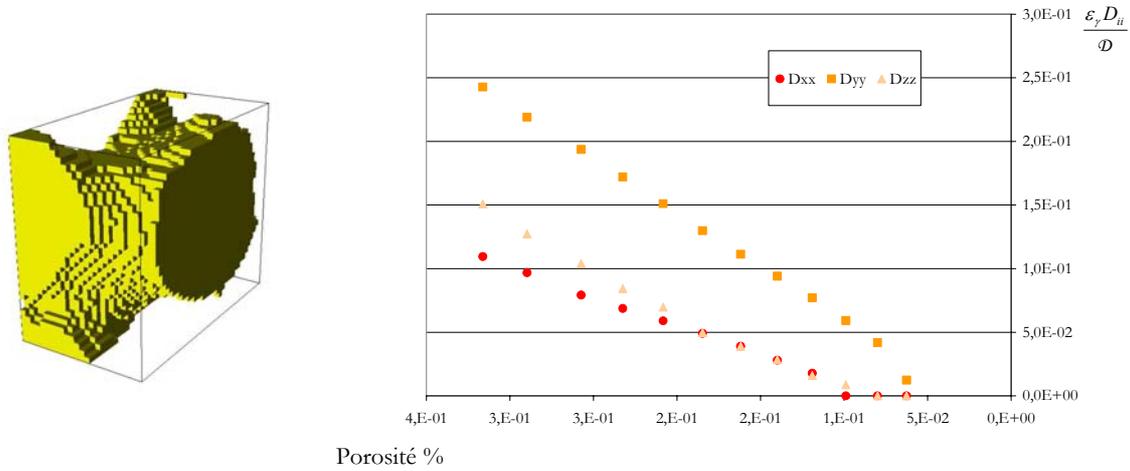


Figure 5.7 - Evolution du tenseur de diffusion effective D_{eff} en réponse aux variations des interfaces microscopiques (Figure 5.4)

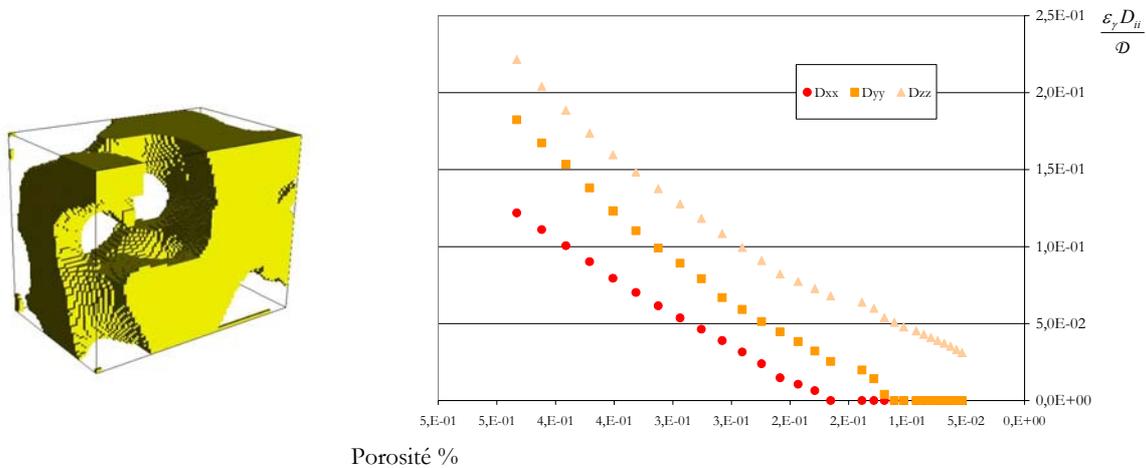


Figure 5.8 - Evolution du tenseur de diffusion effective D_{eff} en réponse aux variations des interfaces microscopiques (Figure 5.5)

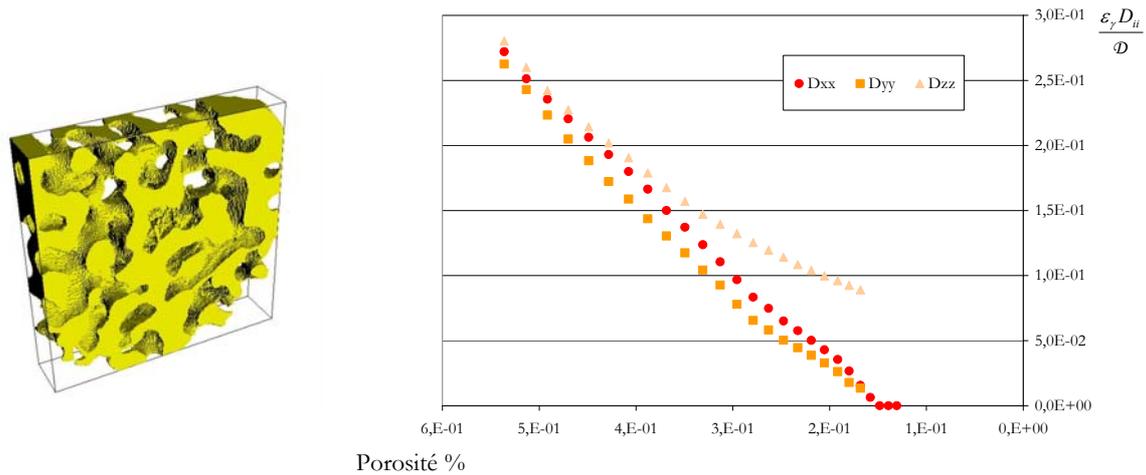


Figure 5.9 - Evolution du tenseur de diffusion effective D_{eff} en réponse aux variations des interfaces microscopiques (Figure 5.6)

Liée à la nature très simplifiée du processus de diffusion/réaction, les évolutions numériques restent bien entendu heuristiques.

En outre, pour la classe de problèmes étudiée ici, le phénomène limitant est la réaction à l'interface ($\frac{kl_\gamma}{D}$ reste petit devant 1). Dans ces conditions, les composantes microscopiques du flux réactif estimé restent inférieures à la composante macroscopique de ce flux. Cette composante macroscopique ($k\langle c_A \rangle^\gamma$, voir Eq. 5.18) n'est pas calculée, la concentration macroscopique étant fournie indépendamment. Néanmoins, l'explication du flux réactif de type Eq. 5.18 et l'estimation du poids relatif de chaque composante du flux permet d'argumenter la nature des "moteurs" à l'origine des hétérogénéités structurales observées à l'échelle de la lame mince ou de l'échantillon (Figure 5.4, Figure 5.5, Figure 5.6). Pour la classe de problèmes simplifiés étudiés ici, ces hétérogénéités restent majoritairement la conséquence de la rétroaction sur l'échelle microscopique des phénomènes se déroulant à l'échelle macroscopique (contribution II-B sur la Figure 5.1).

5.4. Conclusion partielle

L'avantage majeur permis par un formalisme de type changement d'échelles est de prendre en compte ici les échelles de description microscopique et macroscopique et leur influence respective sur les hétérogénéités observées à l'échelle de la lame mince. L'application de la prise de moyenne volumique à un problème de transport réactif linéaire illustre comment, des hétérogénéités structurales microscopiques peuvent avoir une origine essentiellement macroscopique [Rabier et Anguy, 2004 ; 2005].

Seule une partie des flux interfaciaux responsables de l'évolution du milieu est calculée numériquement, en l'occurrence, les variables de fermeture intervenant dans la déviation de concentration \tilde{c}_A ; la grandeur macroscopique $\langle c_A \rangle^\gamma$ étant fournie indépendamment (mesures, codes macroscopiques). Ceci est, il va de soit, un **inconvenient**. Toutefois, et d'un autre point de

vue, cette particularité doit pouvoir favoriser l'interaction entre modélisation et expérience dans un même outil.

L'inconvénient majeur de ce formalisme est que la complexité des processus naturels, notamment l'application visée, limite l'utilisation pratique de cette stratégie. Face à ce constat, nous proposons dans les deux chapitres suivants d'inclure dans la description microscopique les caractéristiques essentielles de l'application, *i.e.* système géochimique typique des carbonates, charge des espèces en solution, réactions chimiques à l'équilibre chimique instantané en solution, réactions cinétiques aux interfaces...

En anticipant un peu sur ce qui suit, précisons que les résolutions numériques directes, à l'échelle microscopique de ce problème plus complexe montrent (résultats encore préliminaires) que sur certaines échelles de temps, l'influence de certaines des caractéristiques ci-dessus peuvent avoir une influence négligeable sur l'évolution des interfaces. En d'autres termes, la complexité à introduire peut être "modeste". Dans un tel cas, le changement d'échelle peut redevenir envisageable et le code numérique présenté dans ce chapitre pourra peut-être être complété dans un futur proche.

Chapitre 6

Description microscopique du transport réactif multicomposant

Nous nous proposons dans ce chapitre de préciser et d'expliciter les phénomènes physiques identifiés comme représentatifs d'une sous-séquence diagenétique telle que celle décrite dans la partie I (précipitation de la calcite LMC2). On s'intéresse ici à ce qui se passe en chaque point mathématique du fluide et de l'interface, continu au sens de la mécanique des milieux continus (niveau de description dit, microscopique). Le passage du modèle générique présenté dans ce chapitre, à l'objet *Porites* nécessite d'introduire les spécificités de ce système carbonaté. Cet aspect est traité dans le chapitre 7. On s'attache donc ici à décrire le caractère multi-espèces, dit multicomposant, des systèmes naturels et à intégrer la nature réactive et ionique des espèces mises en jeu.

6.1. Présentation intuitive d'une démarche intégrée

La difficulté de cette étape réside dans le caractère pluridisciplinaire de ce travail. En effet, nous faisons appel à différents mécanismes décrits/étudiés par des communautés bien distinctes. Ces communautés ont pour habitude d'aborder ces processus avec leurs propres échelles de description. Nous avons du composer avec ces différentes échelles pour adapter ces descriptions à notre problème défini à l'échelle microscopique.

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la description microscopique du transport-réactif pour une application binaire simplifiée. Les équations associées sont tirées de la physique des milieux continus. On développe ici une forme plus complexe, qui intègre des processus supplémentaires à prendre en compte en vue d'une description plus proche des systèmes naturels. L'objectif de ce chapitre consiste à donner une forme aux différents termes intervenant dans l'équation liée à la phase fluide (Eq. 6.1) et à celle caractérisant l'interface (Eq. 6.2).

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{J}_i}_{\text{diffusion}} = \underbrace{R_i}_{\substack{\text{réaction homogène} \\ \text{terme source/puits}}} \quad i=1, n-1 \quad \text{dans la phase aqueuse } \gamma \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$\underbrace{\frac{\partial c_{i_s}}{\partial t}}_{\text{accumulation à la surface}} + \underbrace{\nabla_S \cdot \mathbf{J}_{i_s}}_{\text{transport de surface}} = \underbrace{[\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathbf{J}_i]}_{\text{échange avec la phase fluide}} + \underbrace{R_{i_s}}_{\text{réaction hétérogène}} \quad \text{À l'interface } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad \text{Eq. 6.2}$$

Pour cela, nous avons mis à profit les travaux réalisés dans différentes communautés, spécialistes de ces différents processus.

6.1.1. Outils et champs disciplinaires impliqués

La thermodynamique classique (ou thermodynamique d'équilibre/thermodynamique de systèmes homogènes) permet de caractériser les réactions par des données énergétiques. À côté du 1^{er} principe (conservation de l'énergie), le 2nd principe permet de prévoir l'évolution d'un système. L'état initial du système est connu et l'état final est prévisible grâce à la connaissance d'une fonction (l'énergie libre de Gibbs) caractérisant l'évolution potentielle d'un système. Ainsi à P et T constantes, un système évolue toujours vers un état d'équilibre où l'énergie de Gibbs est minimale et sa variation nulle. La thermodynamique s'intéresse au système d'un point de vue global ou macroscopique. Elle ne nous renseigne donc pas sur les événements intermédiaires entre l'état initial et l'état d'équilibre.

En revanche **la cinétique chimique** permet de connaître le chemin entre l'état initial et l'état final. Elle permet d'étudier les mécanismes microscopiques des réactions chimiques qui se produisent lors des interactions eau-roche. Cette approche utilise aussi bien la mécanique statistique que la mécanique quantique. Elle introduit une donnée supplémentaire par rapport à la thermodynamique, celle du temps de réaction. Les vitesses des réactions sont fonction de la température, de la concentration des réactifs, des produits et des constantes de vitesse.

Le principe général de la **Thermodynamique des Processus Irréversibles** (TPI), thermodynamique hors équilibre, est d'étendre la thermodynamique classique à des systèmes soumis à des processus irréversibles (par exemple la diffusion d'intérêt ici). Une telle extension est possible pour des systèmes suffisamment proches de l'équilibre pour lesquels le postulat de l'équilibre local peut s'appliquer. Pour une large classe de systèmes qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, les grandeurs intensives comme la température, la concentration ou la pression demeurent des concepts localement bien définis. Les variables extensives, comme l'entropie ou l'énergie interne, doivent être remplacées par les densités correspondantes. Les variables thermodynamiques sont alors des fonctions de la position et du temps. C'est en cela que l'équilibre local constitue une excellente approximation [Prigogine et Kondepudi, 1999]. Lorsque les quantités intensives dépendent des coordonnées spatiales du système d'une manière continue, suffisamment loin des limites de la phase considérée, le système est dit continu [Haase, 1969]. Les processus irréversibles peuvent être considérés comme des flux thermodynamiques qui résultent de forces thermodynamiques. De façon générale, la production d'entropie $d_i S$ sera associée au flux dX d'une grandeur mesurable, pendant un temps dt suivant la formule [Prigogine et Kondepudi, 1999] :

$$d_i S = F dX \quad \text{Eq. 6.3}$$

Où F est la force thermodynamique associée au flux dX . Ainsi la production d'entropie est la somme des effets des phénomènes irréversibles. On définit par v la production d'entropie par unité de volume en système continu. Le produit Tv est appelé fonction de dissipation [Haase, 1969].

$$T\upsilon = \sum_i Z_i \cdot K_i \quad \text{Eq. 6.4}$$

Où υ est le taux de production d'entropie par unité de volume, Z_i le flux généralisé et K_i , la force généralisée.

6.1.2. Processus et mécanismes impliqués

L'approche macroscopique qui traite le fluide, le solide et l'interface par un milieu homogène équivalent [Bear, 1993] introduit pour ce faire les opérateurs de transport et de chimie reflétant la réponse globale du système. Sur la base des équations présentées précédemment, les processus sont ici décrits à une échelle beaucoup plus fine, en tous "points" de la phase fluide et de l'interface. Les mécanismes pris en compte dans ce qui suit dans la description du transport réactif multicomposant visent à être suffisamment généraux pour être représentatifs de l'application corallienne identifiée dans la partie I.

Suivant sa vitesse, une réaction peut être considérée à l'équilibre chimique instantané ou contrôlée par les lois de la cinétique chimique. A priori, toutes les réactions chimiques sont contrôlées par des lois cinétiques, et selon les cas, l'équilibre thermodynamique sera atteint plus ou moins rapidement. On considérera les hypothèses suivantes pour le système réactif : des réactions homogènes en solution à l'équilibre chimique instantané et des réactions hétérogènes plus lentes de précipitation/dissolution à l'interface décrites par des lois cinétiques. La Figure 6.1 présente une description des différents phénomènes impliqués.

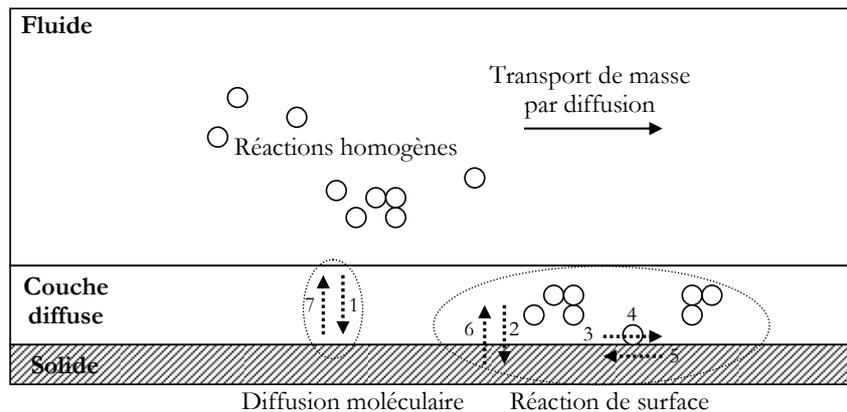


Figure 6.1 - Processus impliqués dans la description du transport-réactif.

La description des processus à l'interface est présentée avec un point de vue cohérent avec l'approche des géochimistes. Étapes 1 et 7 : Diffusion moléculaire des espèces réactives de la solution principale vers la surface du minéral. Les étapes 2 à 6 correspondent à la réaction de surface avec 2. l'adsorption des entités réactives à la surface du minéral, 3. le transport de surface jusqu'aux sites actifs, 4. la réaction chimique de surface sensus stricto entre les réactifs adsorbés et le minéral, 5. le transport de surface des espèces chimiques issues de la réaction, 6. la désorption des espèces produites dans la solution.

La phase fluide est ainsi caractérisée par plusieurs mécanismes :

- Le mécanisme de diffusion lié à la dynamique moléculaire (généralement décrit par les lois de Fick [1855a]) et décrit ici (système multicomposant) par une approche de type Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) (équations de Stefan-Maxwell).
- Le mécanisme dit de migration, lié à la charge des ions, souvent prise en compte dans les modèles macroscopiques par une condition d'électroneutralité et traité à l'échelle microscopique par l'introduction d'un potentiel électrique, typique des modèles en électrochimie.

- Le terme puits/source chimique correspondant aux réactions homogènes en solution, décrit par la thermodynamique via la loi d'action de masse, et caractérisé par l'équilibre chimique instantané en solution.

A l'interface, parmi les étapes successives décrites en Figure 6.1, le mécanisme le plus lent limite le processus global de la réaction. Lorsque les étapes 1 et 7 sont les plus lentes, la réaction est limitée par le phénomène de diffusion. Un gradient de concentration se forme alors dans la couche diffuse, entre la surface du minéral et la solution aqueuse. Si les étapes 2 à 6 sont les plus lentes, la réaction de surface au sens large sera le facteur limitant (Figure 6.2).

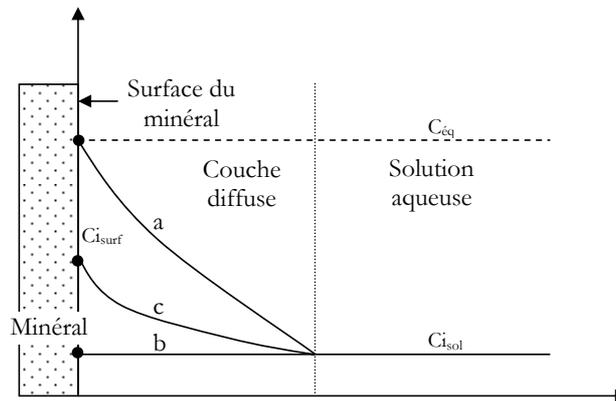


Figure 6.2 - Profil de concentration d'un élément i à l'interface minéral-solution lors de la dissolution d'un minéral

a. dissolution contrôlée par la diffusion moléculaire ; b. dissolution contrôlée par la réaction de surface ; c. contrôle mixte.

A l'échelle du minéral, plusieurs arguments étayent l'hypothèse que, pour une large gamme de conditions naturelles, l'étape limitant la dissolution ou la précipitation de la plupart des solides est la réaction de surface. En effet, dans le cadre de l'application aux carbonates, le contrôle par les réactions de surface prédominerait au-delà de pH 5,5 [Berner and Morse, 1974 ; Sjöberg, 1976].

Notre objectif est de nous appuyer sur les travaux de ces communautés variées pour expliciter les différents termes des équations Eq. 6.1 et Eq. 6.2 posées à l'échelle de la mécanique des milieux continus. La difficulté réside dans le choix des processus à intégrer et en particulier des échelles auxquelles ils sont décrits. Certains phénomènes peuvent être déjà pris en compte dans une description plus globale, qui occulte l'échelle des processus élémentaires.

6.2. Equations microscopiques dans la phase fluide

Dans ce qui suit, nous explicitons les différents termes notés de manière implicite dans le système d'équation ci-dessous décrivant à l'échelle microscopique, l'évolution de la concentration d'une $i^{\text{ème}}$ espèce aqueuse.

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{J}_i}_{\text{diffusion}} = \underbrace{R_i}_{\text{réaction homogène}} \quad \text{dans la phase aqueuse } \gamma \quad \text{Eq. 6.5}$$

potentiel électrique ϕ . En considérant que $\mathbf{F}_i = -z_i \mathcal{F} \nabla \phi$ [N.mol⁻¹] et en négligeant les phénomènes de séparation de charges (i.e. $\sum_{k=1}^n c_k z_k = 0$), il vient :

Modèle de Nernst-Planck (solutions diluées)

$$\mathbf{J}_i = -\mathcal{D}_{iN} (\nabla c_i + \frac{c_i z_i}{\mathcal{R} T} \mathcal{F} \nabla \phi) \quad i=1, n-1 \quad \text{Eq. 6.10}$$

Où z_i est la charge électrique de l'espèce i et \mathcal{F} , la constante de Faraday.

Cette forme suppose l'inégalité $c_i \nabla x_i \gg x_i \nabla c_i$, généralement satisfaite lorsque $x_i \ll 1$ [Whitaker, 1986c].

En injectant l'expression ci-dessus (Eq. 6.11) du flux molaire \mathbf{J}_i dans les N-1 équations de conservation indépendantes, il vient :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\underbrace{\mathcal{D}_{iN} \nabla c_i}_{\text{diffusion moléculaire}} + \mathcal{D}_{iN} \frac{c_i z_i}{\mathcal{R} T} \mathcal{F} \nabla \phi) + R_i \quad i=1, N-1 \quad \text{Eq. 6.11}$$

On rappelle ici que le potentiel électrique ϕ est localement induit par le mouvement des espèces ioniques. En effet, au cours du processus de diffusion moléculaire, tous les ions ne se déplacent pas à la même vitesse. L'excès de charge généré, par exemple par les plus rapides, crée un champ électrique local (ou encore un potentiel électrique ϕ , un "potentiel de diffusion" en d'autres termes) qui ralentit les plus rapides et accélère les plus lentes. On constate donc ici qu'à ce stade de nos développements, la conservation de l'électroneutralité à l'échelle microscopique couple les équations de transport diffusif (la concentration et le flux d'un ion sont liés aux concentrations et aux flux des autres ions). Notons que dans les modèles macroscopiques, la notion d'électroneutralité, généralement exprimée sous forme d'un déficit d'électrons, est souvent imposée en ajustant la concentration d'une des espèces du système (e.g. Cl).

Dans les équations microscopiques discutées ici, la situation est donc différente puisque la préservation de la contrainte moyenne d'électroneutralité (l'électroneutralité concerne la phase fluide γ) est "assurée" par un champ électrique $E = -\nabla \phi$ (lié à des forces coulombiennes) qui couple toutes les équations. L'effet de ce champ électrique s'exprime au niveau du mélange (i.e. de la phase fluide γ) par le concept moyen d'électroneutralité associé à l'une et/ou l'autre des deux contributions suivantes :

$$\text{Condition 1 :} \quad \sum_{k=1}^n c_k z_k = 0 \quad \text{Eq. 6.12}$$

$$\text{et/ou Condition 2 :} \quad i = \mathcal{F} \sum_{k=1}^n z_k J_k = 0 \quad \text{Eq. 6.13}$$

L'utilisation de ces conditions a été discutée par Boudreau et al. [2004] réconciliant les points de vue de Lasaga [1979, 1981] et Ben-Yaakov [1972, 1981], le premier utilisant les deux conditions ci-dessus, et le second la seule condition 2. Boudreau et al. [2004] montrent que les deux conditions sont équivalentes si on adopte des conditions aux limites/initiales physiquement raisonnables.

On s'appuie ici sur la contrainte 2 (Eq. 6.13) pour décrire le couplage des équations de transport microscopique (couplage dont l'électroneutralité est l'expression moyenne au niveau du mélange).

$$i = 0 \Leftrightarrow \nabla\phi = -\frac{F}{\mathcal{K}} \sum_{j=1}^{N-1} z_j \mathcal{D}_{jN} \nabla c_j \quad \text{Eq. 6.14}$$

Où $\mathcal{K} = \frac{F^2}{\mathcal{R}T} \sum_{j=1}^{N-1} c_j z_j^2 \mathcal{D}_{jN}$ est la conductivité équivalente du mélange [Newman, 1991 ; Taylor et Krishna, 1993].

Notons que si tous les coefficients de diffusion sont égaux, alors le potentiel de diffusion est nul via l'électroneutralité.

D'autres alternatives existent [Samson et al., 1999] pour exprimer ce potentiel. On peut par exemple compléter les équations de Nernst-Planck par l'équation de Poisson qui fournit le potentiel de diffusion ϕ [Taylor et Krishna, 1993]. L'équation de Poisson peut apparaître comme une meilleure approche, cependant l'électroneutralité reste une approximation très satisfaisante [Newman, 1991].

En notant la conductivité d'une espèce i : $\mathcal{K}_i = \frac{F^2}{\mathcal{R}T} c_i z_i^2 \mathcal{D}_{iN}$ et t_i , le rapport $\frac{\mathcal{K}_i}{\mathcal{K}}$, il vient le système suivant :

Intégration de la diffusion moléculaire et de la migration liée à la charge des espèces	
DIFFUSION IONIQUE	
$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_i \nabla c_i - \frac{t_i}{z_i} \sum_{j=1}^{N-1} z_j \mathcal{D}_j \nabla c_j)$ <p style="text-align: center;">Avec $t_i = \frac{\mathcal{K}_i}{\mathcal{K}} = \frac{c_i z_i^2 \mathcal{D}_i}{\sum_{j=1}^{N-1} c_j z_j^2 \mathcal{D}_j}$</p>	Eq. 6.15

Seules, les équations de transport des N-1 espèces aqueuses sont ici conservées en tant qu'équations indépendantes, le solvant étant répertorié comme espèce N. On présente ici une forme de transport basée sur la description de Ben Yaakov [1972, 1981]

L'objet du flux de migration (via l'amplitude du champ électrique interne) est de corriger/ajuster, sur une base physique et microscopique, les flux associés à la partie diffusive de type traceur pour préserver l'électroneutralité. La condition d'électroneutralité est ainsi maintenue par un potentiel de diffusion auto-consistant [Boudreau, 1997] qui est créé lorsque les ions co-diffusent. C'est la prise en compte de ce champ qui permet de décrire les mécanismes liés à la diffusion ionique.

6.2.2. Réactions chimiques homogènes

L'obtention de la forme finale des équations de transport dans la phase fluide nécessite d'explicitier les taux des réactions chimiques homogènes R_i . Dans la classe de problèmes réactifs considérée, les concentrations des $N-1$ solutés $c_{i,i=1,N-1}$ du mélange s'ajustent instantanément à une nouvelle position d'équilibre chimique (contrôle thermodynamique ; loi d'action de masse)

suite aux "perturbations" liées aux processus irréversibles, diffusion (traceur/migration) et les réactions hétérogènes (discutées plus loin).

On considère ainsi N_s réactions chimiques homogènes réversibles, à l'équilibre chimique instantané, dans un système transitoire où un $i^{\text{ème}}$ R_i est déterminé par des flux de masse internes diffusifs, des flux "externes" aux interfaces et par la création/destruction d'espèces liées aux autres réactions ayant lieu dans le système [Lichtner, 1985].

Par analogie avec le cas d'un système homogène de volume V [Lichtner 1985], on obtient dans le cas d'un système continu [Mercet, 2000 ; Haase, 1969] :

$$R_i = \sum_{r=1}^{N_s} \nu_{ir} \frac{d\zeta_r}{dt} \quad [\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}] \quad \text{Eq. 6.16}$$

Où ζ_r est la variable de réaction associée à la réaction r et $\frac{d\zeta_r}{dt}$ la vitesse/taux de réaction de la réaction chimique réversible r dont la forme générique est donnée ci-dessous :

$$\sum_i \nu_{ir} X_i = \sum_j \nu_{jr} X_j \quad \text{Eq. 6.17}$$

En désignant par N_k le nombre de moles de l'espèce chimique X_k contenues dans le système, la variation de ce nombre de moles par la réaction r est donnée par [Haase, 1969] :

$$dN_k = \nu_{kr} d\xi_r \quad [\text{mol}] \quad \text{Eq. 6.18}$$

Où ν_{kr} est le coefficient stoechiométrique de l'espèce X_k dans la réaction r ($\nu_{kr} > 0$ si X_k est produite, $\nu_{kr} < 0$ si X_k est consommée), et ξ_r , l'avancement de la réaction r .

Une variation du système entraîne à P et T constantes une variation d'énergie libre de Gibbs $dG = \sum_k \mu_k dN_k$. En définissant l'énergie libre de réaction (de Gibbs) comme égale à la variation

de l'énergie libre du mélange par unité d'avancement de la réaction, il vient :

$$-A_r = \Delta G_r = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right|_{p,T} = \sum_j \nu_{jr} \mu_j - \sum_i \nu_{ir} \mu_i \quad \text{Eq. 6.19}$$

Où l'affinité de la réaction est notée A_r et où $\mu_k = \mu_k^{\text{ref}} + \mathcal{R} T \ln \frac{c_k}{c_{\text{ref}}}$ est le potentiel chimique associé à l'espèce k [Haase, 1969 ; Prigogine et Kondepudi, 1999].

$$\Delta G_r = \sum_k \nu_k \mu_k^{\text{ref}} + \mathcal{R} T \ln \prod_k \left(\frac{c_k}{c_{\text{ref}}} \right)^{\nu_k} \quad \text{Eq. 6.20}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\text{ref}} + \mathcal{R} T \ln \prod_k \left(\frac{c_{k,\text{eq}}}{c_{\text{ref}}} \right)^{\nu_k}$$

Nous nous plaçons dans ce travail dans l'hypothèse de dilution, le mélange γ est ainsi considéré comme idéal [Prigogine et Kondepudi, 1999]. Comme d'autres [Haase 1969 ; Prigogine et Kondepudi, 1999 ; Arnaud, 1993...] le potentiel chimique est exprimé dans le référentiel des molarités. c_{ref} est une concentration de référence égale à 1 mol.L^{-1} et μ_k^{ref} , un potentiel de référence fonction de P et T.

A l'équilibre chimique, l'affinité et l'énergie libre de réaction sont nulles, il vient ainsi la loi d'action de masse :

$$K_c = \prod_k c_{k,\text{eq}}^{\nu_k} \quad \text{Eq. 6.21}$$

$$K_c(p, T) = e^{\frac{-\Delta G_r^{ref}}{\mathcal{R}T}} = e^{\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^{ref} - \sum_j \nu_j \mu_j^{ref}}{\mathcal{R}T}}$$

Nous considérons ici un système continu. Le fait que le système soit contrôlé par l'équilibre chimique instantané n'implique pas que les $c_{i, i=1, N-1}$ ne varient pas avec la position \mathbf{x} . En chaque point \mathbf{x} la position d'équilibre est en effet notamment fonction des concentrations (initiales) des espèces mises en jeu.

Dans ce qui suit, on choisit d'introduire dans la phase fluide, comme d'autres à des échelles supérieures [Lichtner, 1985, 1988 ; Xu et al, 2000], N_p espèces primaires et N_s espèces secondaires ($N_p + N_s = N$). Cette représentation est arbitraire et non unique. Les N_s réactions homogènes sont alors réécrites sous la forme dite canonique [Lichtner, 1985, 1988]

$$\sum_{i=1}^{N_p} \tilde{\nu}_{ij} X = X_{j=1, N_s} \quad \text{Eq. 6.22}$$

La figure suivante illustre la représentation canonique [Lichtner, 1985] à travers la forme de la matrice des coefficients stoechiométriques.

$$\begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 \\ \vdots & 1 & \vdots \\ 0 & \dots & 1 \\ -\tilde{\nu}_{11} & \dots & -\tilde{\nu}_{1, N_s} \\ \vdots & & \vdots \\ -\tilde{\nu}_{N_p-1, 1} & \dots & -\tilde{\nu}_{N_p-1, N_s} \\ -\tilde{\nu}_{\text{solvant}, 1} & & -\tilde{\nu}_{\text{solvant}, N_s} \end{pmatrix}$$

Figure 6.3 - Représentation de la matrice des coefficients stoechiométriques associée à la représentation canonique [Lichtner, 1985]

Chaque colonne correspond ici à une des N_s réactions homogènes réversibles. Les N_s premières lignes sont associées aux espèces secondaires et les N_p suivantes, aux espèces primaires. On note que le solvant en large excès (55,6mol.L⁻¹) et considéré comme pur, figure dans la représentation des réactions mais n'apparaît pas dans les équations du transport réactif, son activité étant égale à 1 [Prigogine et Kondepudi, 1999 ; Doussin et Colin].

Compte tenu de la représentation canonique et du terme source chimique, les équations microscopiques s'écrivent en terme d'espèces primaires et secondaires.

$$\begin{array}{l} \text{Espèces} \\ \text{primaires} \end{array} \quad \begin{array}{l} j=1 \dots N_s \\ \frac{\partial c_j}{\partial t} - \nabla \cdot (\mathcal{D}_j \nabla c_j - \frac{t_j}{z_j} \sum_{k=1}^{N-1} z_k \nabla c_k \mathcal{D}_k) = \frac{d\zeta_j}{dt} \end{array} \quad \text{Eq. 6.23}$$

$$\begin{array}{l} \text{Espèces} \\ \text{secondaires} \end{array} \quad \begin{array}{l} i=N_s+1 \dots N-1 \text{ (avec } N-N_s=N_p) \\ \frac{\partial c_i}{\partial t} - \nabla \cdot (\mathcal{D}_i \nabla c_i - \frac{t_i}{z_i} \sum_{k=1}^{N-1} z_k \nabla c_k \mathcal{D}_k) = -\sum_{j=1}^{N_s} \tilde{\nu}_{ij} \frac{d\zeta_j}{dt} \end{array} \quad \text{Eq. 6.24}$$

Les N_s inconnues $\frac{d\zeta_j}{dt}_{j=1 \dots N_s}$ peuvent être éliminées. On obtient alors le système d'équations suivant :

Intégration du terme chimique en solution

DIFFUSION IONIQUE AVEC REACTIONS EN SOLUTION

- Pour les espèces primaires :

$i = N_s + 1 \dots N-1$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} K_k \frac{\partial \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{mk}}}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(D_i \nabla c_i + \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} D_k \nabla (K_k \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{mk}}) \right) \\ - \nabla \cdot \left(\frac{t_i}{z_i} \left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l D_l \nabla c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l D_l \nabla (K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}}) \right) \right) &- \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} \left(\nabla \cdot \left(\frac{t_k}{z_k} \left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l D_l \nabla c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l D_l \nabla (K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}}) \right) \right) \right) \end{aligned}$$

Avec $t_i = \frac{\mathcal{K}_i}{\mathcal{K}} = \frac{c_i z_i^2 D_i}{\left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l^2 D_l c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l^2 D_l K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}} \right)}$

Eq. 6.25

- Pour les espèces secondaires :

$j = 1 \dots N_s$

$$c_j = K_j \prod_{i=N_s+1}^{N-1} c_i^{\tilde{v}_{ij}}$$

Eq. 6.26

6.3. Equations microscopiques à l'interface fluide solide

Les processus physiques impliqués dans les interactions fluide/roche sont complexes (Figure 6.1). Ils impliquent notamment des échelles très disparates. La plus grande de ces échelles l_γ (Figure 5.1) est de l'ordre du diamètre d'un pore. Les phénomènes s'y déroulant ont été présentés dans la section précédente. En mécanique des milieux continus, on distingue la région homogène, caractérisée par le diamètre d'un pore, de la région interfaciale, de longueur caractéristique δ_D . Vient ensuite la région interfaciale de taille δ_l . Dans cette région interfaciale, on distingue d'abord la zone diffuse de longueur δ_D où le mouvement thermique des particules (diffusion) est affecté par la présence de l'interface, le tenseur de diffusion est réduit et dépend de la distance à l'interface. [Wood et al., 2004]. Vient enfin la zone potentielle de longueur caractéristique δ_ϕ ($\delta_\phi \ll \delta_D$) où les forces électrodynamiques entre les espèces aqueuses et la surface (forces de Coulomb liées à la charge électrique, forces de London-Van der Waals liées à la polarisabilité des molécules et à la polarité des surfaces [Ninham, 1999]) dominent le transport des espèces.

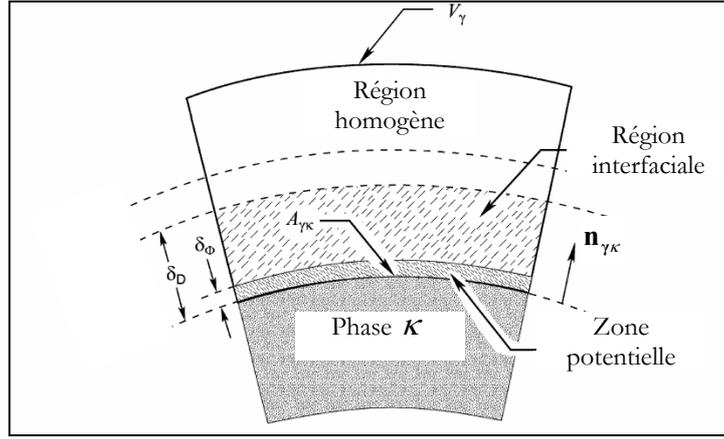


Figure 6.4 - Région interfaciale d'après Wood et al., [2004]

La prise en compte simultanée de l'échelle potentielle et de l'échelle de la couche diffuse dans les équations décrites dans la section précédente est non envisageable d'un point de vue pratique dans un cas général.

Il s'agit ici de mettre à l'échelle, "moyenner" les phénomènes manifestes se déroulant dans les zones potentielle et diffuse de façon à ce qu'ils puissent être décrits à l'échelle caractéristique des équations microscopiques développées dans la section 6.2. L'idée est de développer une condition de saut (e.g. Slattery, [1990] ; Whitaker, [1992] ; Wood et al, [2000]) dont l'objet est d'assurer que la concentration obtenue reste valide "en moyenne" tout en pouvant être incorrecte ponctuellement [Wood et al, 2000, 2004]. La "mécanique d'établissement" de cette condition de saut a été décrite par d'autres. On adopte ici l'approche de Wood et al [2000]. Pour établir la condition de saut, on soustrait la forme moyennée des équations gouvernant la concentration extrapolée à la forme moyennée de l'équation de transport implicite²/générique vraie partout (l'équation de transport utilisée pour c_i n'est valide que dans la seule région homogène γ . On "prolonge" ici (linéairement pour fixer les idées, [Whitaker, 1992]) la solution homogène c_i jusqu'à l'interface). La concentration de surface c_{is} (Eq. 6.27), encore appelée concentration en excès ou concentration adsorbée [Wood et al, 2004] est donc définie sur $A_{\gamma\kappa}$, au sens de Slattery [1990], Edwards et al [1991] ou encore Whitaker [1992] comme la différence entre "la solution exacte" (notée \hat{c}_i) intégrant les effets de la présence de l'interface et c_i , concentration de la phase homogène (section 6.2) qui ne prend pas en compte ces effets [Wood et al, 2004].

$$\int_{A_{\gamma\kappa}^*} c_{is} dA = \int_{V^*} \hat{c}_i dV - \int_{V_\gamma^*} c_i dV - \int_{V_\kappa^*} c_{i\kappa} dV \quad \text{Eq. 6.27}$$

Avec $V^* = V_\gamma^* + V_\kappa^*$

En définissant un flux de surface (en excès) \mathbf{J}_{is} et un taux de réaction de surface (en excès) comme suit :

$$\oint_{C^*} \mathbf{J}_{is} \cdot \mathbf{n}_s d\sigma = \int_{A^*} \mathbf{J}_i^v \cdot \mathbf{n} dA - \int_{A_\gamma^*} \mathbf{J}_{i\gamma}^v \cdot \mathbf{n}_\gamma dA - \int_{A_\kappa^*} \mathbf{J}_{i\kappa}^v \cdot \mathbf{n}_\kappa dA \quad \text{Eq. 6.28}$$

$$\int_{A_{\gamma\kappa}^*} R_{is} dA = \int_{V^*} R_i dV - \int_{V_\gamma^*} R_{i\gamma} dV - \int_{V_\kappa^*} R_{i\kappa} dV \quad \text{Eq. 6.29}$$

² La forme de l'équation vraie partout (loin de l'interface et près de l'interface) conserve une forme implicite (et très générique) : il n'est en effet pas nécessaire de connaître la forme exacte de l'équation de transport près de l'interface pour établir la condition de saut [Wood et al, 2004]

On obtient après plusieurs manipulations non rapportées ici [Ochoa-Tapia et al., 1993], (et pour une phase κ imperméable) la forme ponctuelle de la condition de saut [Whitaker, 1986a-b ; 1992 ; Wood et al., 2000] :

$$\underbrace{\frac{\partial c_{is}}{\partial t}}_{\text{accumulation à la surface}} + \underbrace{\nabla_s \cdot J_{is}}_{\text{transport de surface}} = \underbrace{n_{\gamma\kappa} J_{i\gamma}}_{\text{échange avec la phase fluide}} + \underbrace{R_{is}}_{\text{réaction hétérogène}} \quad \text{Eq. 6.30}$$

On considère ici que la concentration en sites réactifs est très supérieure à c_{is} [Weare et al., 1976], on peut ainsi négliger le terme de transport de surface lié au déplacement des particules vers des sites réactifs plus "attractifs".

Au cours de l'établissement de la condition de saut, un certain nombre de mécanismes élémentaires présentés sur la Figure 6.1 ont été intégrés. De ce point de vue, le modèle que nous mettons en place ici est effectif.

6.3.1. Adsorption

La condition de saut ci-dessous (Eq. 6.31), ne peut pas encore faire office de condition aux limites pour le problème en c_i . En effet, sans une relation ad hoc entre c_i (concentration dans la phase γ) et c_{is} (concentration de surface d'une $i^{\text{ème}}$ espèce), c_{is} reste une inconnue additionnelle et le problème en c_i "n'est pas fermé".

$$\underbrace{\frac{\partial c_{is}}{\partial t}}_{\text{accumulation à la surface}} = \underbrace{n_{\gamma\kappa} J_{i\gamma}}_{\text{échange avec la phase fluide}} + \underbrace{R_{is}}_{\text{réaction hétérogène}} \quad \text{Eq. 6.31}$$

La concentration de surface c_{is} conservant dans l'Eq. 6.31 le sens d'une concentration adsorbée, on se propose de lier c_i à c_{is} par une condition d'équilibre local pour l'adsorption (du type $c_{is} = F(c_i)$). Plusieurs auteurs suggèrent en effet que cette hypothèse est satisfaisante pour nombre d'applications pratiques [Whitaker, 1986a-b ; 1992 ; Ochoa-Tapia et al., 1993 ; Wood et al., 2000].

L'adsorption peut être appréhendée comme une réaction chimique. Par analogie avec la cinétique chimique où réaction directe (adsorption) et réaction inverse (désorption) se déroulent simultanément, on définit une vitesse de réaction ν_i (ou un taux de réaction $\frac{d\zeta_i}{dt}$) comme la conversion nette des réactifs en produits $\nu_i = R_{i,dir} - R_{i,inv}$.

On considère ici la forme suggérée par Adamczyk et al [1999] et Tarjus et al [1990] :

$$\frac{d\zeta_i}{dt} = k_1 c_i \Phi(\theta') - k_{-1} c_{is} \quad \text{Eq. 6.32}$$

Où k_1 et k_{-1} sont les constantes d'adsorption et de désorption $\Phi(\theta')$ "la fonction de surface disponible" qui dépend de la surface recouverte $\theta' = \pi a^2 c_{is}$, où a est le rayon des particules adsorbées.

De façon assez classique, on retient ici le modèle de l'isotherme de Langmuir, souvent cité dans la littérature des carbonates [Morse et Arvidson, 2002]. Il existe cependant d'autres approches (e.g. le modèle de Cabrera et Vermilyea). Le modèle de Langmuir s'applique à la chimisorption où

$\Phi(\theta')$ est donné par $\Phi(\theta') = 1 - \frac{\theta'}{\theta'_L}$ (si une seule espèce impliquée) où θ'_L est un recouvrement maximum (saturation) de la surface.

Dans ce qui suit, on pose $\theta = \frac{\theta'}{\theta'_L}$.

On rappelle qu'ici $N-1$ ($N - N_s = N_p$; N : solvant) espèces sont impliquées dans le processus d'adsorption / désorption. Il vient pour une espèce primaire i :

$$\frac{d\zeta_i}{dt} = k_1 c_i \left(1 - \sum_{k=1}^{N-1} \theta_k\right) - k_{-1} c_{is} \quad \text{Eq. 6.33}$$

A l'équilibre local pour l'adsorption, il vient :

$$c_{is,eq} = \frac{K_i^a c_i}{1 + \sum_{k=1}^{N-1} K_k^a c_k} \quad \text{Eq. 6.34}$$

Avec $K_k^a = \frac{k_{1,i}}{k_{-1,i}}$

Pour une $i^{\text{ème}}$ espèce, on obtient la forme suivante pour la condition aux limites :

Expression du terme d'adsorption à l'interface ADSORPTION/DESORPTION A L'EQUILIBRE LOCAL	
$\frac{\partial c_{is,eq}}{\partial t} = n_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_i \nabla c_i + \frac{t_i}{z_i} \left[\sum_{l=1}^{N_s} z_l \mathcal{D}_l \nabla (K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_{m\gamma}^{\tilde{v}_{ml}}) + \sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l \mathcal{D}_l \nabla c_{l\gamma} \right] \right\} + R_{is} \quad \text{Eq. 6.35}$	$\text{Avec } c_{is,eq} = \frac{K_i^a c_i}{1 + \sum_{k=1}^{N_s} K_k^a (K_k \prod_{l=N_s+1}^{N-1} c_l^{\tilde{v}_{lk}}) + \sum_{k=N_s+1}^{N-1} K_k^a c_k}$
Où t_i est donné dans l'Eq. 6.25 et $K_k^a = \frac{k_{1,i}}{k_{-1,i}}$	

6.3.2. Réactions chimiques de surface

L'étude de la cinétique est, intrinsèquement plus difficile que celle de la thermodynamique [Lasaga, 1981]. En dépit de la complexité de certaines lois cinétiques, le modèle de base que constitue la réaction élémentaire est conservé par tous les auteurs [Lasaga, 1981, Stumm et Morgan, 1996, Sigg et al., 2000].

Il s'agit enfin ici d'explicitier le terme source surfacique R_{is} (décrit dans le chapitre 5 par une cinétique du 1^{er} ordre). De manière générique, on a :

$$R_{is} \equiv - \sum_r \nu_r \frac{d\zeta_r}{dt} \quad \text{Eq. 6.36}$$

Où la vitesse de réaction $\frac{d\zeta_r}{dt}$ liée à la réaction $\sum_i \nu_{ir} X_i \xleftrightarrow{\bar{k}} \sum_j \nu_{jr} X_j$, s'écrit [e.g. Madé, 1991 ; Maisse, 1998].

$$\frac{d\zeta_r}{dt} = \bar{k} \prod_i c_i^{\nu_{ir}} - \bar{k}' \prod_j c_j^{\nu_{jr}} \quad \text{Eq. 6.37}$$

Il vient :

$$\frac{d\zeta_r}{dt} = \bar{k} \prod_i c_i^{\nu_{ir}} \left(1 - \frac{\bar{k}'}{\bar{k}} \frac{\prod_j c_j^{\nu_{jr}}}{\prod_i c_i^{\nu_{ir}}}\right) \quad \text{Eq. 6.38}$$

Le principe de microréversibilité permet de relier les constantes directe \bar{k} et inverse \bar{k}' à la constante de la réaction réversible $K_p = \frac{\bar{k}}{\bar{k}'}$. On obtient ainsi l'expression du taux de réaction, classiquement utilisé [Lasaga, 1981]

$$\frac{d\zeta_r}{dt} = \bar{k} \prod_i c_i^{\nu_{ir}} \left(1 - \frac{Q}{K_p}\right) \quad \text{Eq. 6.39}$$

Qui fait intervenir le produit ionique Q. Le rapport $\frac{Q}{K_p} = \Omega$ est appelé indice de saturation de la solution. Lorsque le rapport $\frac{Q}{K_p} > 1$, la solution aqueuse est dite sur-saturée vis-à-vis du minéral

($\frac{d\zeta_r}{dt} > 0$ et donc $R_{is} < 0$, on est en précipitation [Whitaker, 1986a].

L'état de sursaturation de la solution est la condition nécessaire, mais pas toujours suffisante, pour que le processus de précipitation s'amorce. La croissance cristalline d'un minéral est ainsi toujours précédée par une étape de nucléation. Il existe une taille critique des nucleus ou germes, au-dessus de laquelle ces solides ne peuvent se dissocier spontanément. Pour que la nucléation s'initie, il est nécessaire de franchir un certain seuil énergétique, mettant en jeu une énergie d'activation de nucléation ΔG^a correspondant à une sursaturation critique SI^* .

L'expression du taux de réaction permet d'expliciter le terme source surfacique R_{is} dans la condition aux limites. Il vient pour une $i^{\text{ème}}$ espèce :

Intégration du terme réactif à l'interface

ADSORPTION/DESORPTION & DISSOLUTION/PRECIPITATION

$$\frac{\partial c_{is, \text{éq}}}{\partial t} = n_{\gamma\kappa} \left\{ -D_i \nabla c_i + \frac{t_i}{z_i} \left[\sum_{l=1}^{N_s} z_l D_l \nabla (K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\nu_{ml}}) + \sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l D_l \nabla c_{lr} \right] \right\} - \sum_r \nu_r \bar{k} \prod_i c_i^{\nu_{ir}} \left(1 - \frac{Q}{K_p}\right) \quad \text{Eq. 6.40}$$

Où t_i et K_k^a sont donnés dans l'Eq. 6.25 et $c_{is, \text{éq}}$ dans l'Eq. 6.35

6.4. Conclusion du chapitre

On présente ici le système d'équations microscopiques qui intègre l'expression des différents termes impliqués dans la description couplée du transport diffusif-réactif à l'échelle microscopique.

Systeme global

DIFFUSION IONIQUE AVEC REACTIONS CHIMIQUES HOMOGENES DANS LA PHASE FLUIDE & ADSORPTION/DESORPTION ET DISSOLUTION/PRECIPITATION A L'INTERFACE

PHASE γ :

$j = 1 \dots N_s$ (espèces secondaires)

$$c_j = K_j \prod_{i=N_s+1}^{N-1} c_i^{\tilde{v}_{ij}} \quad \text{Eq. 6.41}$$

$i = N_s + 1 \dots N - 1$ (espèces primaires)

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} K_k \frac{\partial \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{mk}}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_i \nabla c_i + \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} \mathcal{D}_k \nabla (K_k \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{mk}}) \right) \\ - \nabla \cdot \left(\frac{t_i}{z_i} \left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l \mathcal{D}_l \nabla c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l \mathcal{D}_l \nabla (K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}}) \right) \right) - \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} \left(\nabla \cdot \left(\frac{t_k}{z_k} \left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l \mathcal{D}_l \nabla c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l \mathcal{D}_l \nabla (K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}}) \right) \right) \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 6.42}$$

INTERFACE $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$:

Pour une $i^{\text{ème}}$ espèce :

$$\frac{\partial c_{is, \text{éq}}}{\partial t} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_i \nabla c_i + \frac{t_i}{z_i} \left[\sum_{l=1}^{N_s} z_l \mathcal{D}_l \nabla (K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}}) + \sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l \mathcal{D}_l \nabla c_l \right] \right\} - \sum_r \tilde{v}_r \bar{k} \prod_i c_i^{\nu_r} \left(1 - \frac{Q}{K_p} \right) \quad \text{Eq. 6.43}$$

$$\text{Avec } c_{is, \text{éq}} = \frac{K_i^a c_i}{1 + \sum_{k=1}^{N_s} K_k^a (K_k \prod_{l=N_s+1}^{N-1} c_l^{\tilde{v}_{lk}}) + \sum_{k=N_s+1}^{N-1} K_k^a c_k}$$

$$t_i = \frac{\mathcal{K}_i}{\mathcal{K}} = \frac{c_i z_i^2 \mathcal{D}_i}{\left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l^2 \mathcal{D}_l c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l^2 \mathcal{D}_l K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}} \right)}$$

$$K_k^a = \frac{k_{1,j}}{k_{-1,i}}$$

Ces équations traduisent un système où la concentration des espèces aqueuses (impliquées dans les réactions homogènes R_i en solution) s'ajuste instantanément (contrôle thermodynamique) à une nouvelle position d'équilibre en réponse à deux types de perturbations irréversibles :

- un terme de diffusion moléculaire, lui-même corrigé par les effets liés à la charge des ions,
- un terme source réactif correspondant aux réactions hétérogènes régies par des lois cinétiques à l'interface $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$.

Nous avons proposé dans ce chapitre une description du transport réactif multicomposant, à l'échelle microscopique (échelle de la mécanique des milieux continus) en essayant d'intégrer les approches spécifiques des différentes communautés dont les modèles ne sont pas toujours établis à l'échelle abordée dans ce travail.

Chapitre 7

Simplifications du système microscopique et premières applications au *Porites*

Le système d'équations microscopiques obtenu au chapitre 6 est très complexe : nature transitoire, couplages et non linéarités importantes. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas résolu numériquement le système multicomposant complet. L'idée de la dernière étape est toutefois de produire quelques illustrations numériques préliminaires. Nous nous attachons donc dans ce qui suit à simplifier la description obtenue. Pour cela, nous traitons dans un premier temps de simplifications génériques, puis de simplifications spécifiques à la sous-séquence diagénétique retenue dans le cadre de la calcitisation du *Porites*.

7.1. Simplifications génériques

La première simplification générique discutée ici concerne la possibilité de s'affranchir du caractère transitoire du système établi dans la section 6.4. Rappelons tout d'abord que dans le système microscopique (Eq. 6.41), le problème de l'évolution de l'interface fluide-solide est découplé du transport réactif multicomposant (e.g. Wood et al., [1998]).

Très pragmatiquement, on souhaite considérer un problème quasi-statique dans la phase γ , *i.e.* une situation où les concentrations c_i et les taux de réaction cinétiques des minéraux ne dépendent pas du temps (au cours d'un état quasi-statique). Les travaux de Lichtner [1988] suggèrent et illustrent que cette approximation (approximation des états quasi-stationnaires) permet de traiter de façon pertinente des problèmes hydrochimiques transitoires [Lichtner, 1985]. Dans ces travaux, un état quasi-statique est associé à l'invariance, pendant un temps Δt , de la frontière des zones d'altération, de la porosité, de la surface spécifique, de la perméabilité, etc. (au sens de Wood et Whitaker, [1998]). Lorsque l'altération de la roche se fait lentement par rapport au temps nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire, Lichtner légitime l'approximation des états quasi-stationnaires. Il élimine alors notamment le terme $\frac{\partial}{\partial t}(\Phi \psi_j)$ dans l'équation de transport des espèces aqueuses (où ψ_j est la concentration généralisée [Lichtner, 1985, 1988]).

Dans l'approximation des états quasi-stationnaires, l'évolution avec le temps du système est modélisée par une séquence d'états stationnaires. Au cours d'un état stationnaire, concentrations et taux de réaction (irréversibles) sont des fonctions de la seule coordonnée spatiale. Concentrations et taux de réaction s'ajustent alors à toute modification de la structure du milieu définissant un nouvel état quasi-statique. Outre l'argumentation de Lichtner [1988], on s'appuie par ailleurs sur une analyse adimensionnelle (préliminaire, Annexe III) en faveur de l'élimination du terme transitoire dans l'équation de transport. Nos arguments sont donc qualitatifs et de manière générale, seule une comparaison numérique système transitoire vs. approximation quasi-stationnaire peut produire un argument quantitatif. Etant donné l'hypothèse d'équilibre local pour l'adsorption adoptée dans le chapitre 6, la concentration adsorbée est une fonction des concentrations dans la phase γ . Ces concentrations ne dépendant plus du temps au cours d'un état quasi-statique, la concentration adsorbée (donnée ici par un modèle de Langmuir généralisé) n'évolue pas, impliquant donc un terme d'échange $\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathbf{J}_i$ nul en l'absence de réaction hétérogène. En présence d'une réaction hétérogène, le terme d'échange $\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathbf{J}_i = -R_{is}$ vient compenser la consommation (*précipitation* : $R_{is} < 0$; $\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathbf{J}_i > 0$) ou la création (*dissolution* : $R_{is} > 0$; $\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathbf{J}_i < 0$) des réactifs (en surface) de manière à ce que les concentrations de surface vérifient la condition d'équilibre local d'adsorption.

On s'appuie par ailleurs sur les travaux de Wood et al [2004] pour introduire une autre simplification générique : la linéarisation des concentrations de surface impliquées dans R_{is} (Eq. 6.34). Etant donné l'hypothèse admise ici de dilution, on admet que les fractions de recouvrement θ_k sont petites devant 1 et on linéarise les concentrations de surface.

Il vient donc, après simplifications, le système suivant :

DIFFUSION IONIQUE AVEC REACTIONS CHIMIQUES HOMOGENES ET HETEROGENES
Approximation des états quasi-stationnaires

PHASE γ :

$j = 1 \dots N_s$ (espèces secondaires)

$$c_j = K_j \prod_{i=N_s+1}^{N-1} c_i^{\tilde{v}_{ij}} \quad \text{Eq. 7.1}$$

$i = N_s + 1 \dots N - 1$ (espèces primaires)

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_i \nabla c_i + \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} \mathcal{D}_k \nabla \left(K_k \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{mk}} \right) \right) = + \nabla \cdot \left(\frac{t_i}{z_i} \left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l \mathcal{D}_l \nabla c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l \mathcal{D}_l \nabla \left(K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}} \right) \right) \right) \\ + \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} \left(\nabla \cdot \left(\frac{t_k}{z_k} \left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l \mathcal{D}_l \nabla c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l \mathcal{D}_l \nabla \left(K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}} \right) \right) \right) \right) \end{aligned}$$

$$t_i = \frac{c_i z_i^2 \mathcal{D}_i}{\left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l^2 \mathcal{D}_l c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l^2 \mathcal{D}_l K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}} \right)} \quad \text{Eq. 7.2}$$

INTERFACE $A_{\gamma\kappa}$:

Pour une $i^{\text{ème}}$ espèce :

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_i \nabla c_{i\gamma} + \frac{t_i}{z_i} \left[\sum_{l=1}^{N_s} z_l \mathcal{D}_l \nabla (K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}}) + \sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l \mathcal{D}_l \nabla c_l \right] \right\} = \sum_r \nu_{ir} \bar{\nu}_r \prod_1 (K_l^a c_l)^{\nu_{lr}} \left(1 - \frac{Q_r}{K_{eq,r}} \right)$$

Eq. 7.3

$$\text{Avec } c_{is, \text{éq}} = \frac{K_i^a c_i}{1 + \sum_{k=1}^{N_s} K_k^a (K_k \prod_{l=N_s+1}^{N-1} c_l^{\tilde{v}_{lk}}) + \sum_{k=N_s+1}^{N-1} K_k^a c_k}$$

$$t_i = \frac{\mathcal{K}_i}{\mathcal{K}} = \frac{c_i z_i^2 \mathcal{D}_i}{\left(\sum_{l=N_s+1}^{N-1} z_l^2 \mathcal{D}_l c_l + \sum_{l=1}^{N_s} z_l^2 \mathcal{D}_l K_l \prod_{m=N_s+1}^{N-1} c_m^{\tilde{v}_{ml}} \right)}$$

$$K_k^a = \frac{k_{1,i}}{k_{-1,i}}$$

7.2. Simplifications spécifiques

7.2.1. Système réactif $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3-\text{CO}_2$

Nous décrivons ici les réactions ayant lieu au sein du système carbonaté associé à la cimentation par la calcite des loges du squelette corallien. La Figure 7.1 décrit les relations entre les différentes phases.

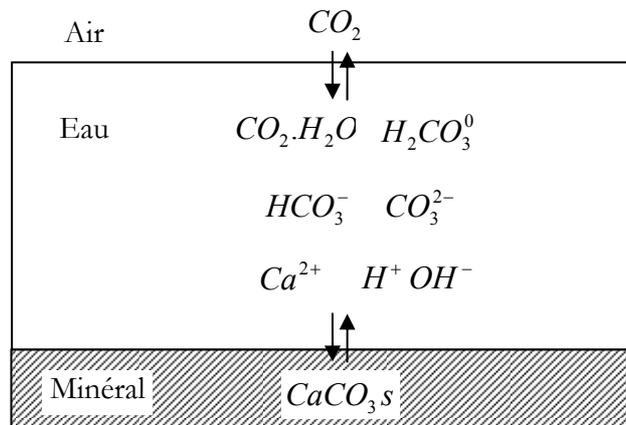
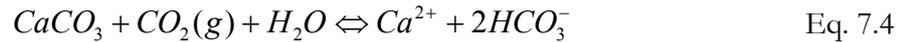


Figure 7.1 - Schéma des différentes phases

L'équation générale associée à la dissolution/précipitation de la calcite s'écrit :



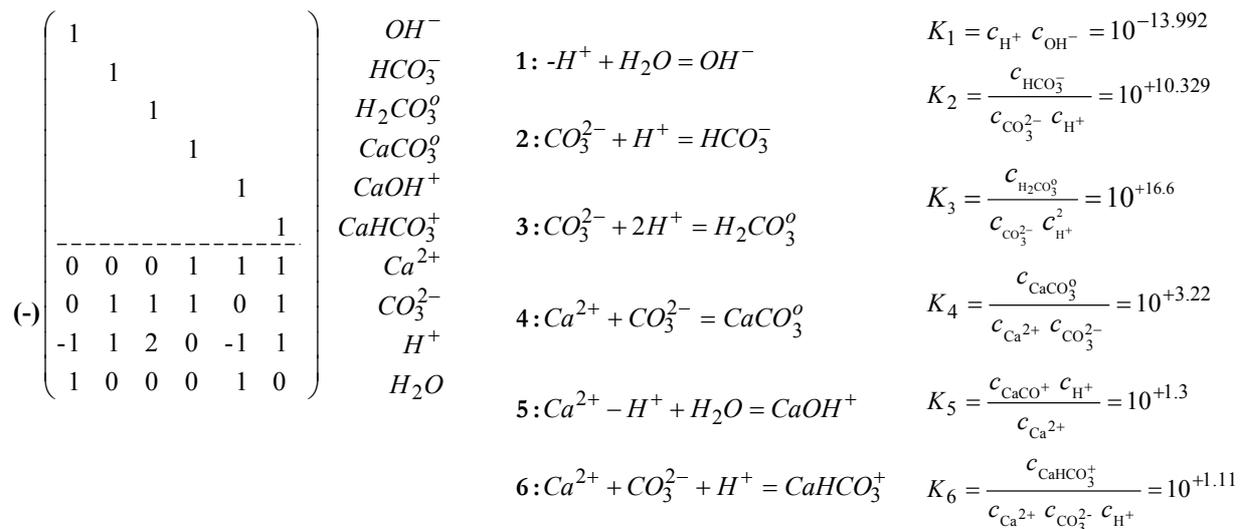
On se limite dans le cadre du modèle physique à traiter les relations entre phase aqueuse et phase solide. On considère ici un système carbonaté fermé, dans lequel aucun échange de matière entre la phase aqueuse et la phase gazeuse n'a lieu. Le bilan de matière est donc constant pour les espèces carbonatées en solution. C'est un cas idéal. Le système naturel décrit ici, est donc un cas simplifié, en comparaison des systèmes traités en géochimie.

Phase aqueuse

De nombreuses études ont été réalisées sur les modèles de spéciation des carbonates. Le modèle aqueux et les bases de données utilisées dans ce travail sont basées sur les travaux de dissolution/précipitation de l'aragonite et de la calcite de Busenberg et Plummer [1986].

Les six réactions associées au système chimique en phase fluide et impliquant dix espèces aqueuses, sont présentées ci-dessous dans la base canonique de Lichtner [1985]. Elles correspondent à la dissociation de l'eau (1) et de l'acide carbonique $H_2CO_3^o$ (2 et 3) considéré ici comme un acide non volatil et aux réactions des complexes (paires d'ions, 4 à 6). $H_2CO_3^o$ est la somme analytique de $CO_2(aq)$ et de l'acide carbonique "vrai" H_2CO_3 ³.

Dans la phase aqueuse γ :



Ces équations conduisent à l'obtention de domaines différents (Figure 7.2) où prédominent respectivement l'acide carbonique ($H_2CO_3^o$) pour de faibles pH, l'ion carbonate (HCO_3^-) pour des pH intermédiaires et le bicarbonate (CO_3^{2-}) pour des pH plus élevés.

³ $H_2CO_3^o$ est considéré comme l'acide carbonique mesuré analytiquement. L'acide carbonique "vrai" H_2CO_3 est un acide beaucoup plus fort que $H_2CO_3^o$, car seulement 0,3% du CO_2 dissous se présente sous la forme H_2CO_3 à 25°C.)

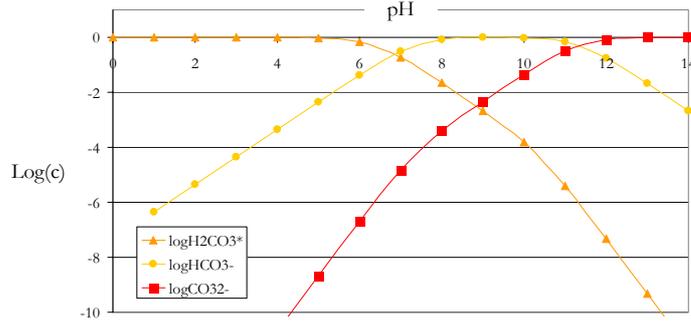
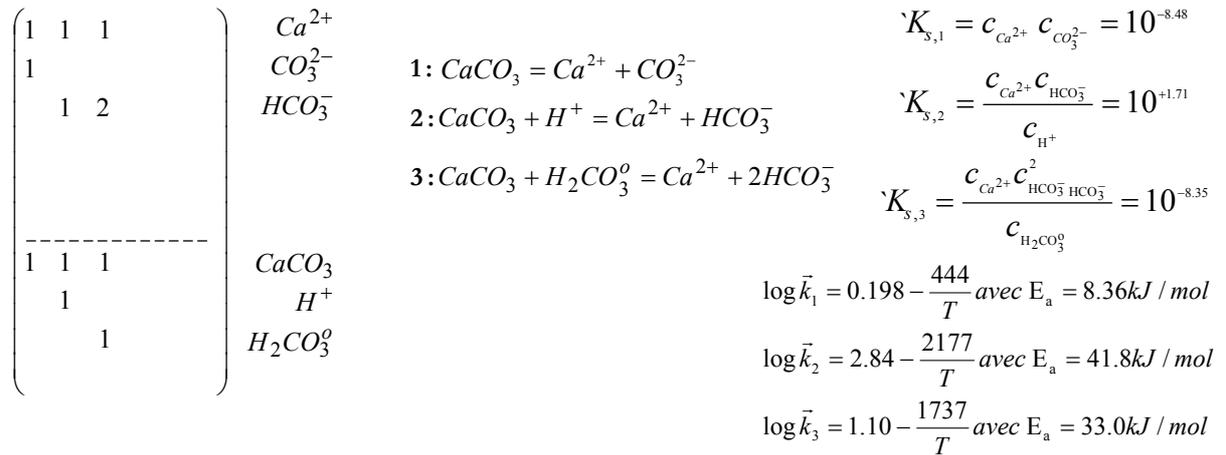


Figure 7.2 - Diagramme d'équilibre pour les carbonates pour CT constant.

Interface fluide-CaCO₃

Les réactions liées à la dissolution/précipitation de la calcite à l'interface sont représentées par les réactions hétérogènes suivantes :



Où K_s correspondent aux constantes de solubilité et \bar{k} , aux constantes directes [Plummer et al., 1979] liées par le principe de microréversibilité $K_s = \frac{\bar{k}}{k}$.

Il vient ainsi pour les taux de réaction :

$$\frac{d\zeta_1}{dt} = \bar{k}_1 \left(1 - \frac{c_{Ca^{2+}} c_{CO_3^{2-}}}{K_{1,s}} \right) \quad \text{Eq. 7.5}$$

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = \bar{k}_2 c_{H^+} \left(1 - \frac{K_2}{K_{2,s}} c_{Ca^{2+}} c_{CO_3^{2-}} \right) \quad \text{Eq. 7.6}$$

$$\frac{d\zeta_3}{dt} = \bar{k}_3 K_3 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}^2 \left(1 - \frac{K_2^2}{K_{3,s} K_3} c_{Ca^{2+}} c_{CO_3^{2-}} \right) \quad \text{Eq. 7.7}$$

Et le taux de "réaction globale" :

$$\frac{d\zeta}{dt} = (\bar{k}_1 + \bar{k}_2 c_{H^+} + \bar{k}_3 K_3 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}^2) \left(1 - \frac{c_{Ca^{2+}} c_{CO_3^{2-}}}{K_{1,s}} \right) \quad \text{Eq. 7.8}$$

7.2.2. Système général carbonaté simplifié

Pour simplifier le système, on élimine dans la phase fluide les équations 4 à 6. Pour des calculs plus précis, il faudrait considérer les espèces complexes (paires d'ions) $CaHCO_3^+$, $CaOH^+$, $CaCO_3^0$ [Sigg et al., 2000]. Ces espèces peuvent ainsi dans le cadre d'illustrations préliminaires être négligées. De même, on propose de décrire le système carbonaté par la seule réaction 1 et le taux de réaction associé (Eq. 7.5) qui sont utilisés dans nombre d'applications carbonatées. Cette simplification, somme toute brutale, nous est imposée par la représentation de Lichtner [1985] en espèces primaires et secondaires. Il est toutefois à noter que dans le cas de solutions carbonatées naturelles, l'espèce majoritaire, pour les gammes de pH observées est l'ion carbonate, associé à la réaction 2 (Eq. 7.6).

Le système général mis en place pour l'application carbonatée est constitué de l'ensemble des processus documentés précédemment. Il décrit un système multicomposant à sept espèces :

- **Dans la phase aqueuse :**

- Transport par diffusion ionique des ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2CO_3^0$, H^+ , OH^- et diffusion moléculaire de $H_2CO_3^0$, espèce non chargée
- Réactions chimiques à l'équilibre chimique instantané des espèces CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2CO_3^0$, H^+ , OH^- liées à la dissociation de l'eau et du CO_2 aqueux.

- **A l'interface :**

- Adsorption/désorption des ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $H_2CO_3^0$, H^+ , OH^- à la surface de la calcite.
- Précipitation de calcite $CaCO_3$ en surface liée à la participation des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} dans la réaction chimique de surface *sensus stricto*.

SYSTEME NATUREL SIMPLIFIE

 PHASE AQUEUSE γ

- Pour les espèces primaires

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{Ca^{2+}} \nabla c_{Ca^{2+}}) = \nabla \cdot \left(\frac{2\mathcal{D}_{Ca^{2+}} c_{Ca^{2+}}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{CO_3^{2-}} \nabla c_{CO_3^{2-}}) + \nabla \cdot (\mathcal{D}_{HCO_3^-} \nabla (K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+})) + \nabla \cdot (\mathcal{D}_{H_2CO_3^0} \nabla (K_3 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}^2)) &= -2\nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{CO_3^{2-}} c_{CO_3^{2-}}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right) \\ &- \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{HCO_3^-} K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 7.9}$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{H^+} \nabla c_{H^+}) - \nabla \cdot (\mathcal{D}_{OH^-} \nabla (K_1 c_{H^+}^{-1})) + \nabla \cdot (\mathcal{D}_{HCO_3^-} \nabla (K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+})) + 2\nabla \cdot (\mathcal{D}_{H_2CO_3^0} \nabla (K_3 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}^2)) &= \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{H^+} c_{H^+}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right) \\ + \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{OH^-} K_1 c_{H^+}^{-1}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{HCO_3^-} K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right) \end{aligned}$$

Où

$$\mathcal{K} = (4\mathcal{D}_{Ca^{2+}} c_{Ca^{2+}} + 4\mathcal{D}_{CO_3^{2-}} c_{CO_3^{2-}} + \mathcal{D}_{H^+} c_{H^+}) + (\mathcal{D}_{OH^-} K_1 c_{H^+}^{-1} + \mathcal{D}_{HCO_3^-} K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+})$$

$$\mathbf{C} = (2\mathcal{D}_{Ca^{2+}} \nabla c_{Ca^{2+}} - 2\mathcal{D}_{CO_3^{2-}} \nabla c_{CO_3^{2-}} + \mathcal{D}_{H^+} \nabla c_{H^+}) - (\mathcal{D}_{OH^-} \nabla (K_1 c_{H^+}^{-1}) + \mathcal{D}_{HCO_3^-} \nabla (K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}))$$

- Pour les espèces secondaires

$$c_{OH^-} = K_1 c_{H^+}^{-1}$$

$$c_{HCO_3^-} = K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}$$

$$c_{H_2CO_3^0} = K_3 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}^2$$

Eq. 7.10

 INTERFACE $A_{\gamma\kappa}$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_{Ca^{2+}} \nabla c_{Ca^{2+}} + 2 \frac{\mathcal{D}_{Ca^{2+}} c_{Ca^{2+}}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right\} = -\vec{\gamma}_1 \left(1 - \frac{K_{Ca^{2+}}^{ads} c_{Ca^{2+}} K_{CO_3^{2-}}^{ads} c_{CO_3^{2-}}}{K_{1,s}} \right)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_{CO_3^{2-}} \nabla c_{CO_3^{2-}} - 2 \frac{\mathcal{D}_{CO_3^{2-}} c_{CO_3^{2-}}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right\} = -\vec{\gamma}_1 \left(1 - \frac{K_{Ca^{2+}}^{ads} c_{Ca^{2+}} K_{CO_3^{2-}}^{ads} c_{CO_3^{2-}}}{K_{1,s}} \right)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_{H^+} \nabla c_{H^+} + \frac{\mathcal{D}_{H^+} c_{H^+}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right\} = 0 \quad \text{Eq. 7.11}$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_{OH^-} \nabla (K_1 c_{H^+}^{-1}) - \frac{\mathcal{D}_{OH^-} K_1 c_{H^+}^{-1}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right\} = 0$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_{HCO_3^-} \nabla (K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}) - \frac{\mathcal{D}_{HCO_3^-} K_2 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}}{\mathcal{K}} \mathbf{C} \right\} = 0$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left\{ -\mathcal{D}_{H_2CO_3^0} \nabla (K_3 c_{CO_3^{2-}} c_{H^+}^2) \right\} = 0$$

7.3. Exemple numérique

L'objectif est ici de tester de façon qualitative la cohérence du système d'équations d'évolution proposé. Il s'agit de mieux comprendre le rôle des différents phénomènes physiques mis en jeu (diffusion, réactions chimiques) dans l'évolution d'un système carbonaté à l'échelle microscopique.

Nous étudions ici un problème monodimensionnel qui pourrait s'assimiler à celui de la calcitisation d'un pore à géométrie simple, présentant des symétries axiales ou radiales (pore sphérique fermé, pore ouvert cylindrique ...). A l'instant initial, la concentration d'espèces en phase aqueuse est telle que la précipitation de calcite s'amorce au niveau de la paroi de la cavité.

Afin de mieux identifier le rôle des différents moteurs d'évolution du système, trois cas de figure sont considérés :

- Cas 111 Diffusion des espèces avec réactions homogènes et hétérogènes, et prise en compte des effets électriques.
- Cas 011 Diffusion des espèces avec réactions homogènes et hétérogènes, mais en absence d'effets électriques.
- Cas 001 Diffusion des espèces avec réactions hétérogènes, mais en absence d'effets électriques et de toute réaction homogène.

7.3.1. Jeu d'équations et la méthode de résolution

Le domaine spatial de définition du problème est $0 < x < L$, avec une interface mobile calcite/phase aqueuse (front de calcification) située à $0 \leq s(t)$ à l'instant t .

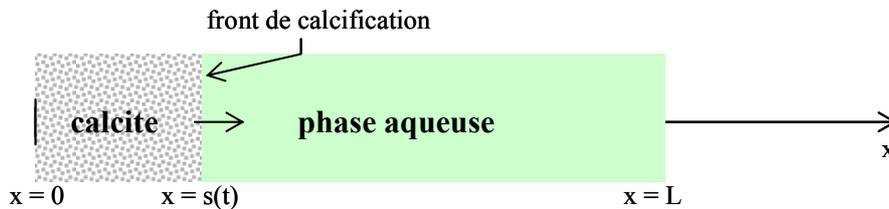


Figure 7.3 - Domaine spatial de définition du problème

Les équations de conservation que nous présentons ci-dessous correspondent au cas 111. Celles du cas 011 s'obtiennent en éliminant les termes associés au champ électrique dans les équations (Eq. 7.12), (Eq. 7.18) et (Eq. 7.22). Pour obtenir celles du cas 001, on élimine en plus le terme lié aux réactions chimiques homogènes dans (Eq. 7.12).

Dans la phase aqueuse ($s(t) < x < L$), les équations qui gouvernent l'évolution spatio-temporelle de la concentration des espèces primaires ($i = Ca^{2+}, CO_3^{2-}, H^+$) peuvent s'exprimer

$$\underbrace{\frac{\partial c_{pi}}{\partial t}}_{\text{Accumulation}} = \underbrace{D_{pi} \frac{\partial^2 c_{pi}}{\partial x^2}}_{\text{Autodiffusion}} + \underbrace{\sum_{j=OH^-, HCO_3^-, H_2CO_3^0} v_{ij} \left(D_{sj} \frac{\partial^2 c_{sj}}{\partial x^2} - \frac{\partial c_{sj}}{\partial t} \right)}_{\text{Source due aux réactions chimiques}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(f_i(c_p, c_s) \frac{\partial \psi(c_p, c_s)}{\partial x} \right)}_{\text{Source diffusives induites par le champ électrique}} \quad \text{Eq. 7.12}$$

avec

$$\psi(c_p, c_s) = \sum_{j=Ca^{2+}, CO_3^{2-}, H^+} \alpha_j D_{pj} c_{pj} + \sum_{j=OH^-, HCO_3^-, H_2CO_3^0} \beta_j D_{sj} c_{sj} \quad \text{Eq. 7.13}$$

$$f_i(c_p, c_s) = \frac{\gamma_i D_{pi} c_{pi}}{\mathcal{K}} + \frac{1}{\mathcal{K}} \sum_{j=OH^-, HCO_3^-, H_2CO_3^0} \eta_{ij} D_{sj} c_{sj} \quad \text{Eq. 7.14}$$

$$\mathcal{K} = \sum_{j=Ca^{2+}, CO_3^{2-}, H^+} \mu_j D_{pj} c_{pj} + \sum_{j=OH^-, HCO_3^-, H_2CO_3^0} \sigma_j D_{sj} c_{sj} \quad \text{Eq. 7.15}$$

Les valeurs des coefficients qui apparaissent dans les équations ci-dessus sont données dans le tableau suivant (Tableau 7.1).

$i \setminus j$	Coefficients v_{ij}			γ_i	Coefficients η_{ij}			a_i	μ_i		β_i	σ_i
	OH	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ ⁰		OH	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ ⁰					
Ca ²⁺	0	0	0	-2	0	0	0	2	4	OH	-1	1
CO ₃ ²⁻	0	1	1	2	0	1	0	-2	4	HCO ₃ ⁻	1	1
H ⁺	-1	1	2	-1	-1	1	0	1	1	H ₂ CO ₃ ⁰	0	0

Tableau 7.1 – Récapitulatif des données intégrées

Pour les espèces secondaires, l'hypothèse d'équilibre chimique instantané conduit à :

$$[c_{OH^-}] = K_1 [c_{H^+}^{-1}]; \quad [c_{HCO_3^-}] = K_2 [c_{CO_3^{2-}}] [c_{H^+}]; \quad [c_{H_2CO_3^0}] = K_3 [c_{CO_3^{2-}}] [c_{H^+}]^2 \quad \text{Eq. 7.16}$$

On rappelle que les activités et les concentrations sont reliées par

$$c_{sj} = c_{ref} [c_{sj}] \quad (j = OH^-, HCO_3^-, H_2CO_3^0, c_{ref} = 1 \text{ mol.l}^{-1}) \quad \text{Eq. 7.17}$$

A l'interface calcite/phase aqueuse ($x = s(t)$), la condition de Newman suivante est vérifiée à tout instant :

$$-D_{ei} \frac{\partial c_{ei}}{\partial x} - f_i^e(c_{ei}) \frac{\partial \psi(c_p, c_s)}{\partial x} = \begin{cases} \varphi & i = Ca^{2+}, CO_3^{2-} \\ 0 & i = H^+, OH^-, HCO_3^-, H_2CO_3^0 \end{cases} \quad e = p, s \quad \text{Eq. 7.18}$$

où la densité de flux φ est donné par :

$$\varphi = \frac{1}{V} \frac{ds}{dt} = -\bar{k}_1 \left(1 - \frac{K_{Ca^{2+}}^{ads} K_{CO_3^{2-}}^{ads}}{K_{1,s}} [c_{Ca^{2+}}] [c_{CO_3^{2-}}] \right) \quad \text{Eq. 7.19}$$

V étant le volume molaire de la calcite ($36.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Les fonctions f_i^e sont données par :

$$f_i^p = \gamma_i \frac{D_{pi} c_{pi}}{\mathcal{K}} \quad i = Ca^{2+}, CO_3^{2-}, H^+ \quad \text{Eq. 7.20}$$

$$f_i^s = \begin{cases} \frac{D_{si} c_{si}}{\mathcal{K}} & i = OH^-, HCO_3^- \\ 0 & i = H_2CO_3^0 \end{cases} \quad \text{Eq. 7.21}$$

A la frontière $x = L$, on impose des conditions de flux nul pour toutes les espèces :

$$-D_{ei} \frac{\partial c_{ei}}{\partial x} - f_i^e(c_{ei}) \frac{\partial \psi(c_p, c_s)}{\partial x} = 0 \quad e = p, s \quad \forall i \quad \forall t \quad \text{Eq. 7.22}$$

A l'instant $t = 0$, toutes les espèces vérifient :

$$\forall x, \quad c_{ei}(x, t = 0) = c_{ei}^{ini} \quad e = p, s \quad \text{Eq. 7.23}$$

Les valeurs des coefficients de diffusion des espèces, celles des constantes chimiques de réaction et d'adsorption, ainsi que l'état initial du système, adoptées dans l'étude sont reportées dans le tableau suivant (Tableau 7.2).

	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	H^+	OH^-	HCO_3^-	$H_2CO_3^0$
Diffusivités ($m^2.s^{-1}$)	$0.7931 \cdot 10^{-9}$	$0.955 \cdot 10^{-9}$	$9.31 \cdot 10^{-9}$	$5.27 \cdot 10^{-9}$	$1.18 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
Concentrations initiales ($mol.m^{-3}$)	0.115	0.04309	$1.23 \cdot 10^{-7}$	0.0828	0.11305	$2.595 \cdot 10^{-5}$
Constantes chimiques (-)	$K_1 = 10^{-13.992}$; $K_2 = 10^{+10.329}$; $K_3 = 10^{+16.6}$ $\bar{k}_1 = 10^{-4.7}$; $K_{s,1} = 10^{-8.481}$; $K_{Ca^{2+}}^{ads} = K_{CO_3^{2-}}^{ads} = 1$					

Tableau 7.2 - Récapitulatif des données intégrées

Avant tout traitement numérique, les équations (Eq. 7.12) à (Eq. 7.23) ont été rendues adimensionnelles en faisant :

$$t \leftarrow \frac{t D_{ref}}{L_{ref}^2} \quad x \leftarrow \frac{x}{L_{ref}} \quad c_{pi} \leftarrow \frac{c_{pi}}{c_{ref}} \quad c_{si} \leftarrow \frac{c_{si}}{c_{ref}} \quad \text{Eq. 7.24}$$

On peut aisément vérifier que les équations adimensionnelles s'écrivent de la même manière que les équations primitives, seule la signification des variables dépendantes et indépendantes et de quelques paramètres change. Outre les équations (Eq.24), on notera :

$$\bar{k}_1 \leftarrow \frac{\bar{k}_1 L_{ref}}{D_{ref}} \quad D_{pi} \leftarrow \frac{D_{pi}}{D_{ref}} \quad D_{si} \leftarrow \frac{D_{si}}{D_{ref}} \quad \text{Eq. 7.25}$$

Dans les exemples numériques qui suivent, les valeurs de référence adoptées sont :

$$L_{ref} = 100 \mu m \quad D_{ref} = 9.3 \times 10^{-9} m^2.s^{-1} \quad c_{ref} = 1000 mol.m^{-3}$$

En absence de solution analytique connue, le recours aux méthodes numériques s'impose pour l'intégration spatio-temporelle des équations d'évolution. La discrétisation spatiale des équations (Eq. 7.12), (Eq. 7.18) et (Eq. 7.22) est réalisée par la méthode de volumes finis avec un maillage régulier du domaine de définition du problème. Le système d'équations différentielles ordinaires résultant peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$M(\bar{c}) \frac{d\bar{c}}{dt} = A(\bar{c})\bar{c} + B\varphi \quad \text{Eq. 7.26}$$

Il s'agit d'un ensemble d'équations différentielles ordinaires couplées et non linéaires. Le vecteur \bar{c} [$3N \times 1$] contient les concentrations des trois espèces primaires aux N nœuds de discrétisation. La matrice $M(\bar{c})$ [$3N \times N$] tient compte des rapports (Eq. 7.16) pour exprimer les dérivées temporelles des concentrations des espèces secondaires en fonction de celles des primaires, d'où sa dépendance par rapport à \bar{c} . La matrice $A(\bar{c})$ [$3N \times N$] résulte de la discrétisation des termes à droite de l'équation (Eq. 7.23), exception faite des termes en dérivé par rapport au temps, et de celle des termes à gauche des équations (Eq. 7.18) et (Eq. 7.22). B est une matrice de dimensions, contenant des 0 et des 1, qui sert à relier la phase aqueuse à la calcite (interface). Le terme φ est donné par l'équation (Eq. 7.19), il représente la densité de flux d'espèces primaires (Ca^{2+} et/ou CO_3^{2-}) échangé à l'interface entre la calcite et la phase aqueuse. Il dépend du produit des concentrations de Ca^{2+} et/ou CO_3^{2-} au premier nœud de la maille de discrétisation.

L'intégration en temps des équations (Eq. 7.26) se fait par une méthode de type homotopique qui consiste à trouver la solution de (Eq. 7.26) par déformations successives d'un problème plus simple :

$$M_0(\bar{c}) \frac{d\bar{c}}{dt} = A_0(\bar{c})\bar{c} + B\varphi \quad \text{Eq. 7.27}$$

où les matrices M_0 et A_0 résultent d'une linéarisation *ad hoc* des matrices $M(\bar{c})$ et $A(\bar{c})$. L'intégration du problème (Eq. 7.27), ainsi que celle des problèmes de déformations successifs, se fait par une méthode de type Rosenbrock modifiée.

Pour gérer les problèmes de maillage induits par une interface mobile (front de précipitation), une méthode simple a été adoptée. Elle consiste à opérer une contraction homothétique du maillage au fur et à mesure que l'interface avance.

7.3.2. Evolution de l'interface calcite / phase aqueuse

Dans la Figure 7.4, nous avons représenté la position de l'interface calcite/phase aqueuse au cours du temps. Pour des échelles de temps inférieures à 10^{-7} (temps adimensionnel), on observe que le front de calcification se déplace à la même vitesse dans les trois cas de figure considérés. C'est un premier indice du rôle dominant des réactions hétérogènes au temps très courts. A des échelles comprises entre 10^{-7} et 10^{-5} , le front progresse de façon identique pour les cas 011 et 111 ; par contre, le cas 001 montre une progression plus lente. Cette différence ne peut être due qu'au rôle des réactions homogènes, qui prennent le dessus sur les réactions hétérogènes et accélèrent la précipitation. Pour des échelles de temps supérieures à environ 10^{-5} , les cas 011 et 111 commencent à se différencier. Il semblerait que la calcitisation soit ralentie par les forces électriques. Par ailleurs, au temps 10^{-3} on commence à percevoir une inflexion dans l'évolution du front pour le cas 111 ; la calcite entamerait une phase de dissolution. Des simulations sont en cours pour explorer l'évolution de l'interface calcite/phase aqueuse au-delà de 10^{-3} .

La Figure 7.5 contient la même information que la précédente, mais permet de mieux apprécier le ralentissement de la calcification, voire l'arrêt (cas 111), au cours du temps.

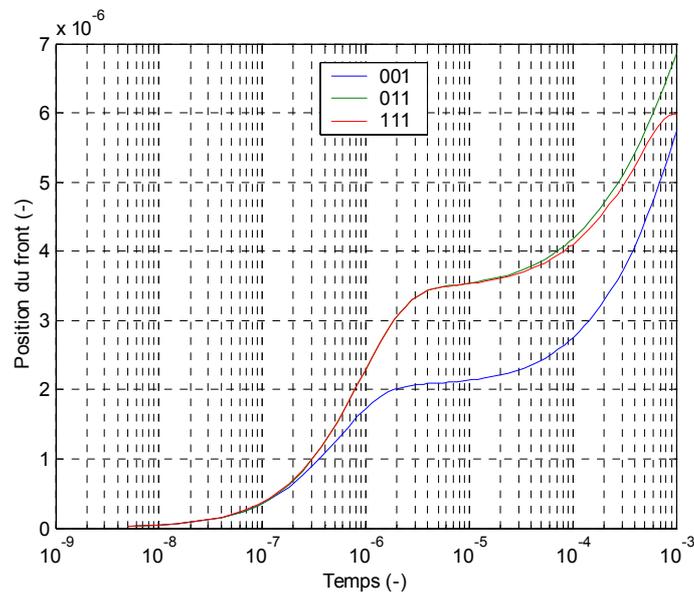


Figure 7.4 - Evolution au cours du temps de la position du front de précipitation.

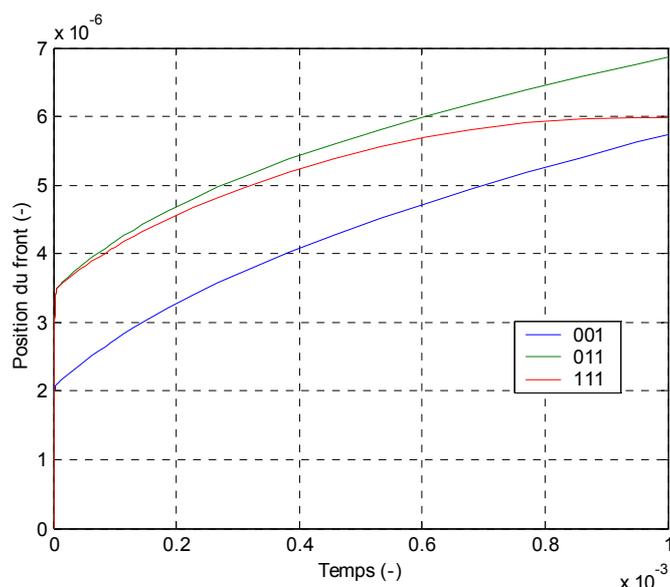
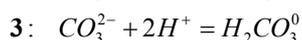
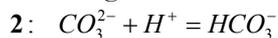


Figure 7.5 - Evolution au cours du temps de la position du front de précipitation.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution des concentrations des espèces primaires Ca^{2+} et CO_3^{2-} au niveau de l'interface, on peut observer (Figure 7.6) que les trois cas de figure considérés montrent, comme précédemment, des évolutions semblables en termes de concentrations de Ca^{2+} (voire CO_3^{2-}) à des échelles de temps inférieures à 10^{-7} . A partir de ce moment, le comportement du cas 001 se différencie nettement de celui de deux autres : les concentrations de Ca^{2+} sont significativement plus élevées, celles de CO_3^{2-} beaucoup moins importantes, et le rythme de consommation de ces deux espèces décroît jusqu'à atteindre un quasi palier. On note également que le produit des concentrations de Ca^{2+} et de CO_3^{2-} (moteur de la réaction hétérogène), est moins important. Ces différences de comportement entre le cas 001 et les deux autres, en particulier à des échelles de temps comprises entre 10^{-7} et 10^{-5} , trouvent leur explication dans les réactions homogènes :



qui sont déclenchées par la consommation de CO_3^{2-} à l'interface. Dans la plage de temps considérée, on note (aussi bien pour le cas 011, que pour le cas 111) une augmentation significative des concentrations de H^+ (Figure 7.7) et de HCO_3^- (Figure 7.8), avec une légère décroissante de celle du H_2CO_3^0 . La réaction 2 est déplacée vers la gauche, la réaction 3 vers la droite. Le taux de la réaction 2 est, néanmoins, bien supérieur à celui de la réaction 1, et le résultat des deux est une production nette de CO_3^{2-} (aussi de H^+) qui vient alimenter la réaction hétérogène en surface. La vitesse de calcitisation du système est donc plus importante dans les cas 011 et 111, que dans le cas 001. Ceci explique également la différence observée dans le rythme de disparition du Ca^{2+} .

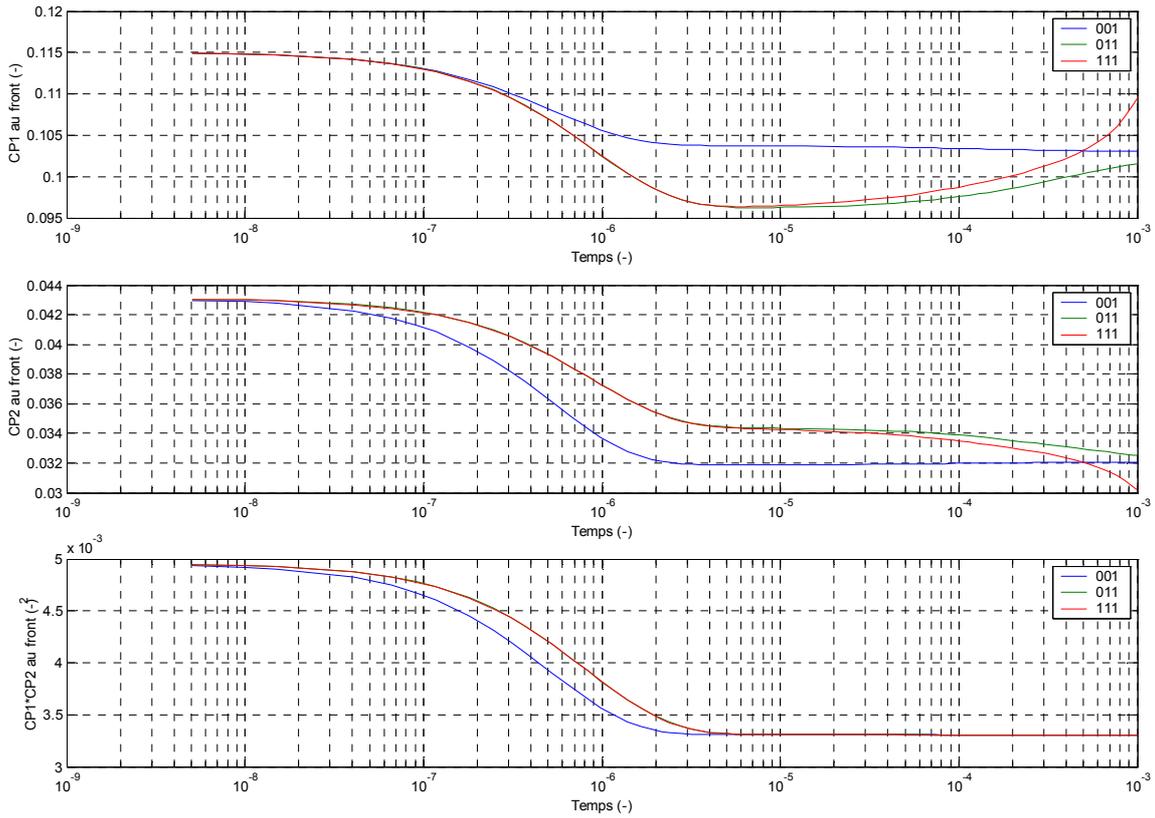


Figure 7.6 - Evolution au cours du temps de la concentration des espèces primaires Ca^{2+} (CP1) et CO_3^{2-} (CP2) à l'interface calcite/phase aqueuse.

Les différences entre les cas 011 et 111 n'apparaissent que plus tard ($t > 10^{-5}$), quand la concentration de Ca^{2+} commence à remonter alors que la concentration de CO_3^{2-} continue de diminuer. Les tendances dans les évolutions sont similaires dans les deux cas, mais les variations des concentrations par rapport au temps sont plus importantes dans le cas 111. On notera (voir Figure 7.7) que cette évolution des espèces Ca^{2+} et CO_3^{2-} ($t > 10^{-5}$) est accompagnée d'une diminution significative du pH, qui est plus marquée pour le cas 111 que pour le cas 011. Quand à l'évolution des espèces secondaires (Figure 7.8), les cas 011 et 111 se comportent de façon similaire vis-à-vis du HCO_3^- (diminution progressive) sur toute la plage de temps explorée. Par contre, pour des temps supérieurs 10^{-5} , le cas 011 tend à stabiliser la concentration de H_2CO_3^0 tandis qu'elle continue d'augmenter dans le cas 111.

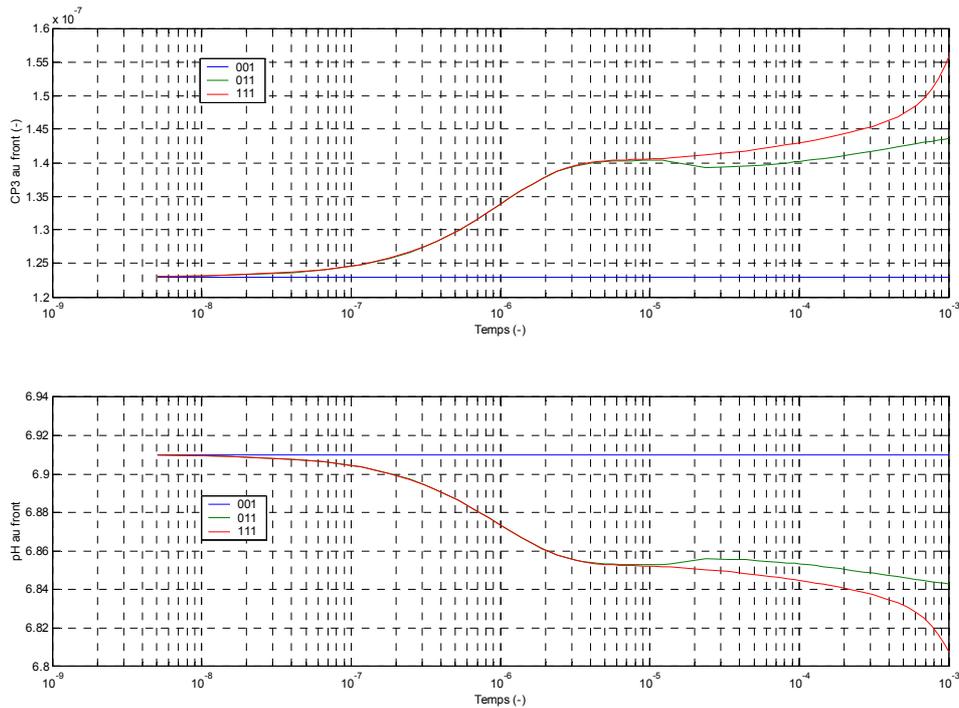


Figure 7.7 - Evolution au cours du temps de la concentration de H^+ (CP3) et du pH.

A l'origine de ces différences se trouve la prise en compte dans le cas 111 des effets électriques sur la diffusion des espèces chargées. Comme nous le verrons plus tard, le champ électrique tend à ralentir la diffusion de Ca^{2+} vers la droite du domaine ($x = L$) et à accélérer celle du CO_3^{2-} . Ceci expliquerait en partie les variations (augmentation de Ca^{2+} et diminution de CO_3^{2-}) plus fortes des concentrations de ces deux espèces observées dans le cas 111. Par ailleurs, il est évident qu'une diminution plus marquée de la vitesse de déplacement du front de précipitation dans le cas 111 (jusqu'à l'arrêt même, voire l'inversion du sens de déplacement) ne peut être expliquée avec ces seuls arguments. Pour qu'il y ait ralentissement de la réaction hétérogène, il faut qu'il y ait diminution du produit des concentrations des deux espèces (ce qui est le cas). Il faut donc que la vitesse à laquelle le CO_3^{2-} disparaît soit supérieure à la vitesse à laquelle la concentration en Ca^{2+} augmente. Puisque la charge de deux espèces est identique, quoique de signe contraire, ceci impliquerait l'existence d'un mécanisme, autre que la diffusion induite par les forces de Coulomb, capable de pomper du CO_3^{2-} au niveau de l'interface. Il s'agit peut-être de la réaction 2 car, pour des temps supérieurs à 10^{-5} , on observe une augmentation de la concentration de $H_2CO_3^0$ dans le cas 111, alors la concentration de cette espèce stagne dans le cas 011.

Un autre fait marquant du comportement du système (commun à tous les cas) est à signaler. Il arrive que, très vite ($t \sim 10^{-5}$) le produit des concentrations de Ca^{2+} et de CO_3^{2-} prend des valeurs proches au produit d'équilibre défini par l'équation (Figure 7.11) et s'installe sur un pseudo palier où la moindre fluctuation dans le système pourrait entraîner aussi bien la précipitation que la dissolution de la calcite. Des comportements oscillants pourraient alors apparaître, notamment dans le cas 111.

Au vu des résultats ci-dessus, on pourrait être tenté de conclure qu'aussi bien les réactions homogènes que les phénomènes électriques sont des accélérateurs de la calcitisation. Mais déjà dans ces mêmes résultats, on voit que le cas 111 est peut être sur le point d'entamer une étape de dissolution. Par ailleurs, des simulations plus longues, effectuées sur les cas 001 et 011 montrent que (voir Figure 7.9) cette conclusion serait un peu hâtive. En effet, pour des temps supérieurs à environ 10^{-2} la vitesse de déplacement du front de précipitation dans le cas 001 est supérieure à celle dans le cas 111.

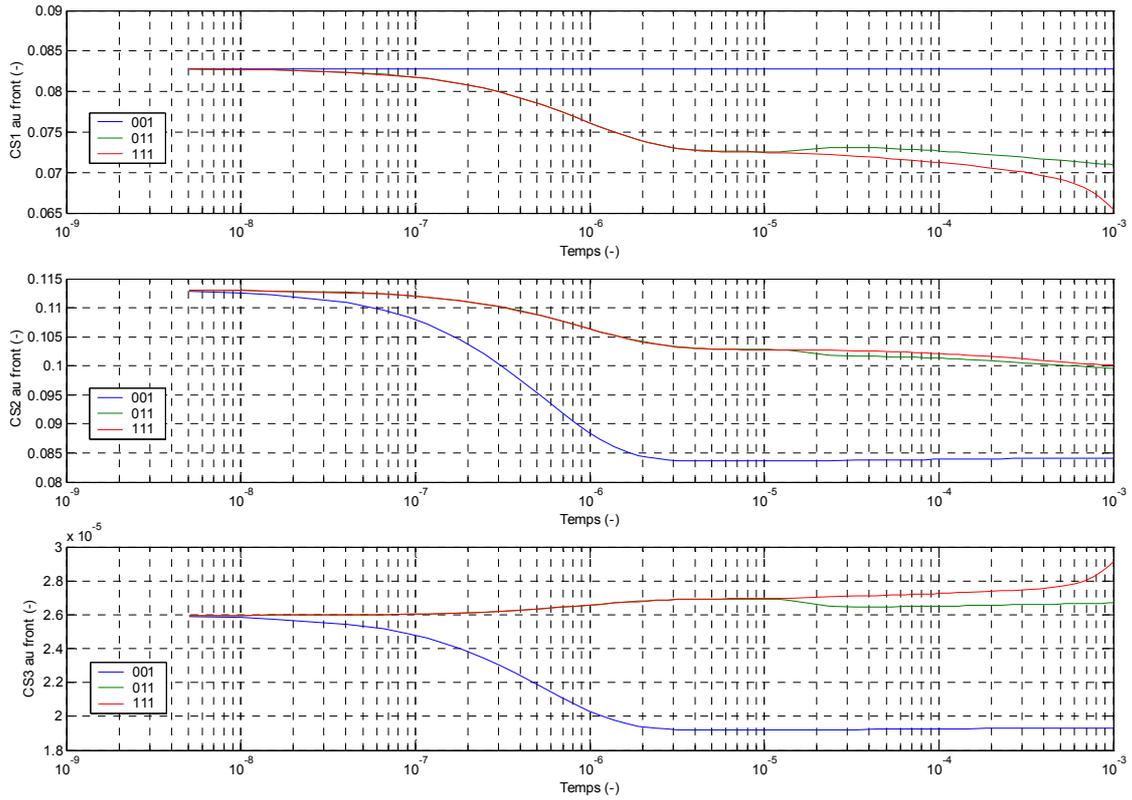


Figure 7.8 - Evolution au cours du temps de la concentration des espèces secondaires OH^- (CS1), HCO_3^- (CS2) et H_2CO_3^0 (CS3).

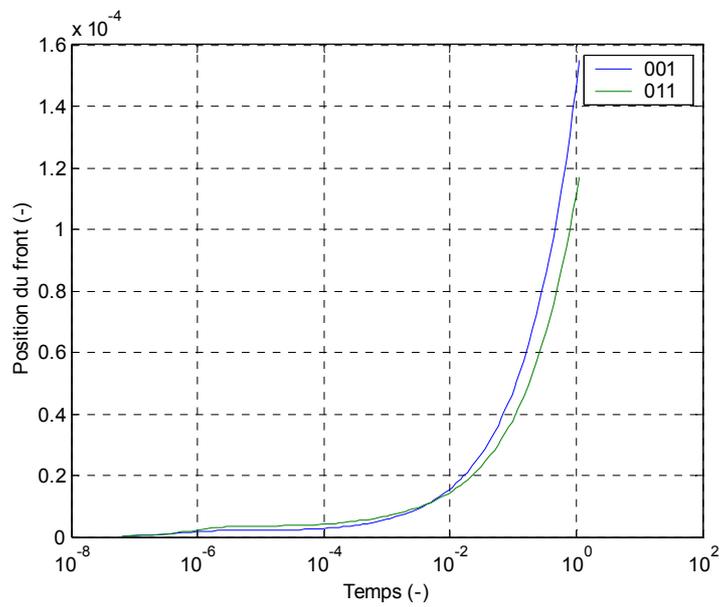


Figure 7.9 - Evolution au cours du temps de la position de l'interface.

7.3.3. Evolution spatio-temporelle des concentrations

Dans la Figure 7.10 à la Figure 7.12 sont représentées les évolutions au cours du temps des concentrations des espèces primaires sur des points du domaine de plus en plus éloignés du front de précipitation. Leur analyse permet tout d'abord de constater des comportements qualitativement satisfaisants du jeu d'équations établi dans les sections précédentes. Elle met ensuite, en évidence l'effet des réactions homogènes et des forces de Coulomb sur la vitesse de propagation des perturbations (en termes de concentrations) induites par la précipitation de calcite à l'interface.

Dans la Figure 7.10, on observe un effet de ralentissement par rapport au Ca^{2+} . Cette espèce migre plus vite en l'absence de réactions homogènes et d'effets électriques. Pour des temps suffisamment longs, on peut même remarquer des inversions du gradient de cette espèce près de l'interface. Le ralentissement de la vitesse de migration induit par les réactions homogènes et les forces de Coulomb, est encore plus significatif pour le CO_3^{2-} tandis que son effet est négligeable pour le H^+ .

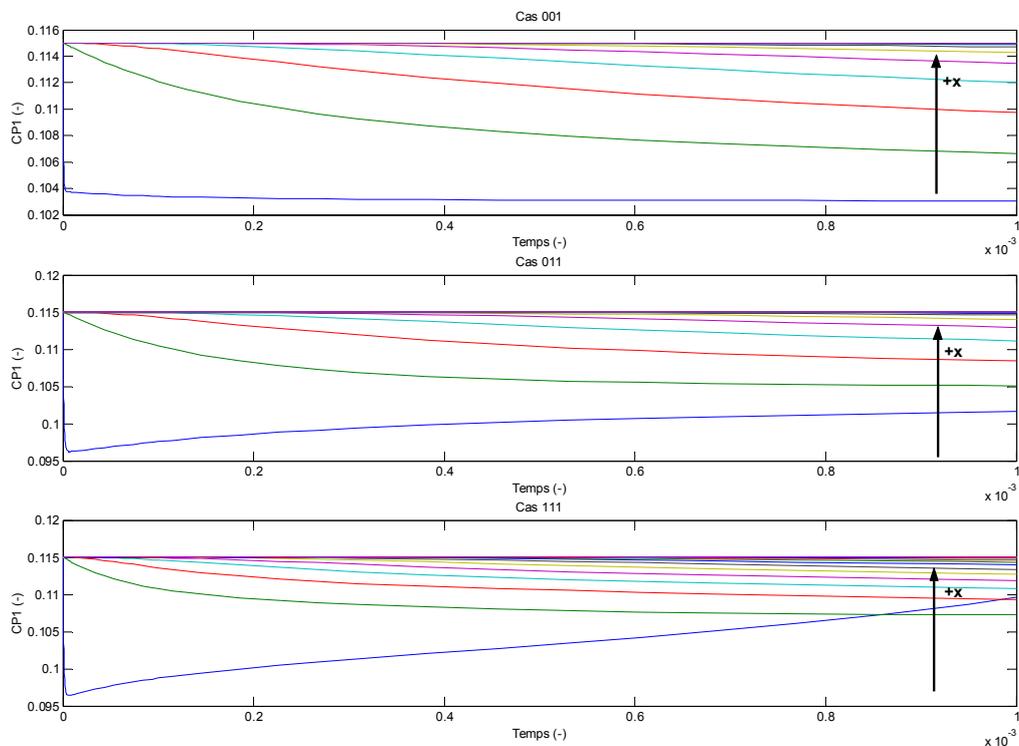


Figure 7.10 - Evolution au cours du temps de la concentration de Ca^{2+} en différents points du système.

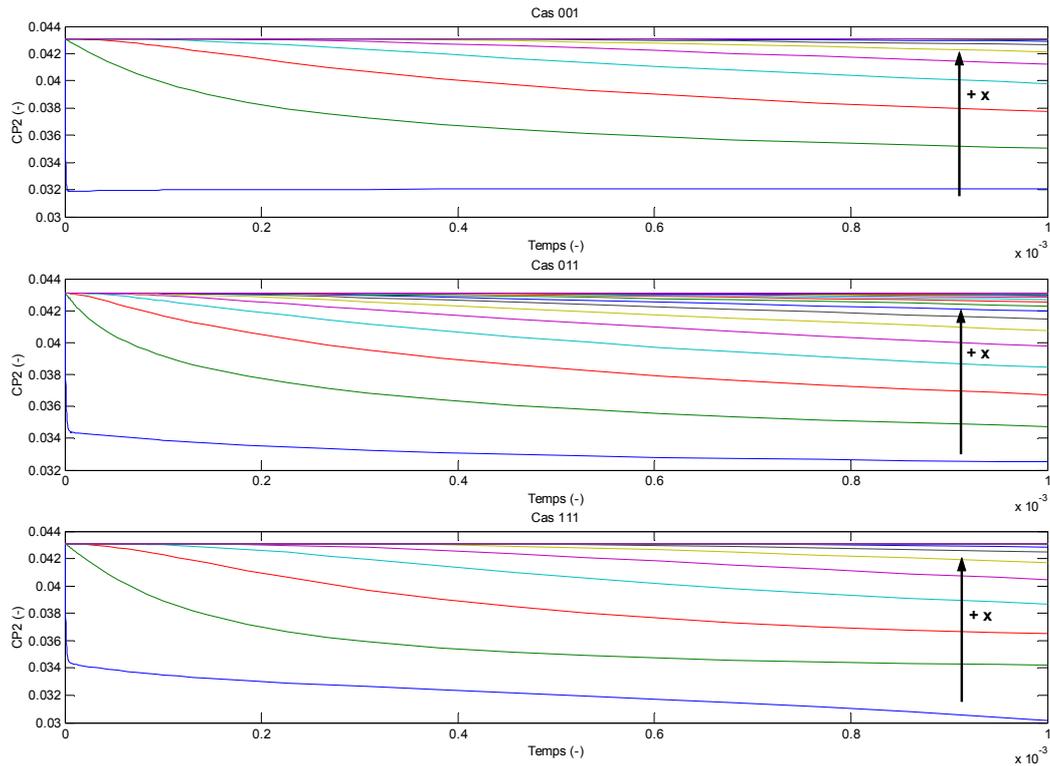


Figure 7.11 - Evolution au cours du temps de la concentration de CO_3^{2-} sur différents points du système.

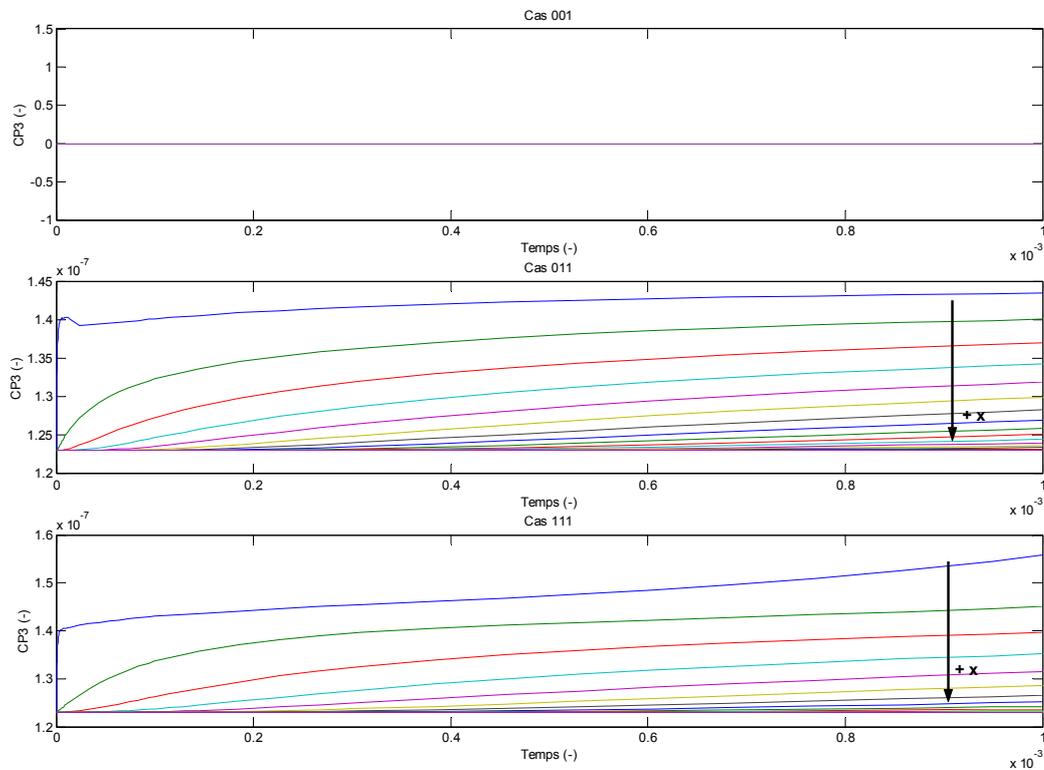


Figure 7.12 - Evolution au cours du temps de la concentration de H^+ sur différents points du système.

7.3.4. Les échelles de temps et les phénomènes dominants

Afin de mieux identifier les phénomènes dominant la dynamique de calcitisation aux diverses échelles de temps observées, nous avons décidé de calculer, puis représenter, l'évolution au cours du temps, espèce par espèce et sur différents points du domaine, les termes qui participent au bilan de masse implicite dans les équations (Eq. 7.12) et (Eq. 7.18) : accumulation, autodiffusion, sources issues des réactions homogènes, diffusion induite par des effets électriques et, sur l'interface, les échanges liés à la réaction hétérogène retenue.

La Figure 7.13 et Figure 7.14 se rapportent au Ca^{2+} (cas 111). A l'interface calcite – phase aqueuse on constate (Figure 7.13) qu'aux temps les plus courts ($t < 10^{-7}$), la réaction hétérogène s'impose sur tout autre phénomène dans l'explication de la dynamique (terme d'accumulation) de cette espèce. A des temps plus longs, ce sont l'autodiffusion et la diffusion induite par les forces de Coulomb qui prendront la main. On remarque le changement de signe de la contribution du terme d'autodiffusion au bilan de masse (inversion du gradient) à des temps proches de 10^{-3} . Aussi on peut signaler, le caractère "oscillant" du terme lié aux effets électriques. La même hiérarchie de phénomènes est observée dans la phase aqueuse (Figure 5.1), mais décalée dans le temps et mitigée au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface. Il ne faut pas oublier que l'événement qui déclenche l'évolution du système est la précipitation de calcite sur l'interface à l'instant $t = 0$. Comme précédemment, on remarque des changements de signe dans les termes d'autodiffusion et de diffusion induite par le champ électrique, ainsi que des oscillations sur ce dernier. S'agissant de l'espèce Ca^{2+} , les termes du bilan de masse relatifs aux réactions homogènes sont nuls.

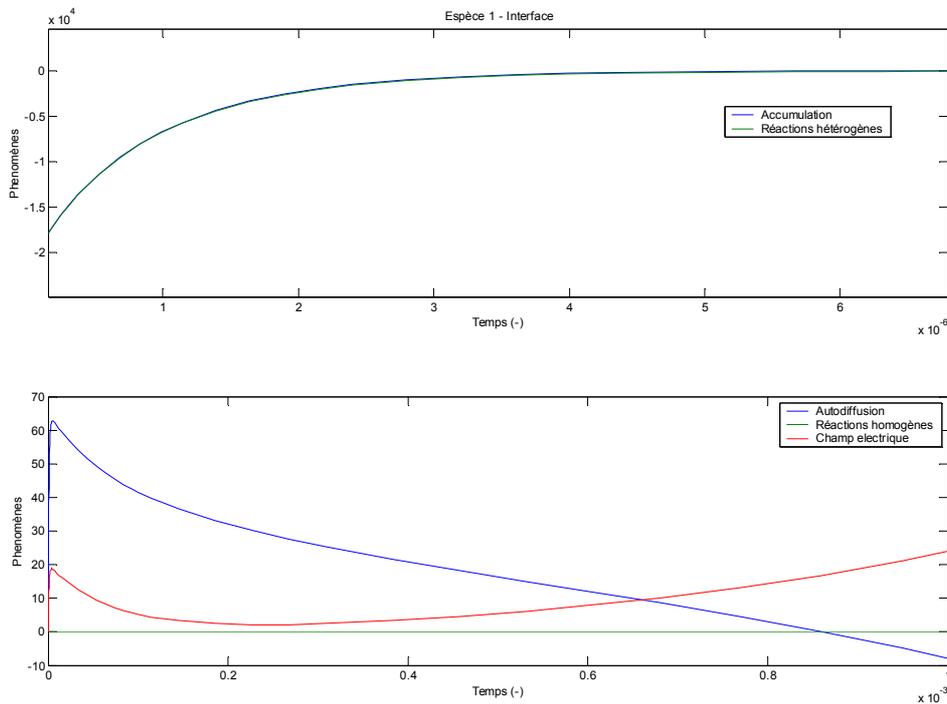


Figure 7.13 - Termes du bilan de Ca^{2+} sur le nœud à l'interface.

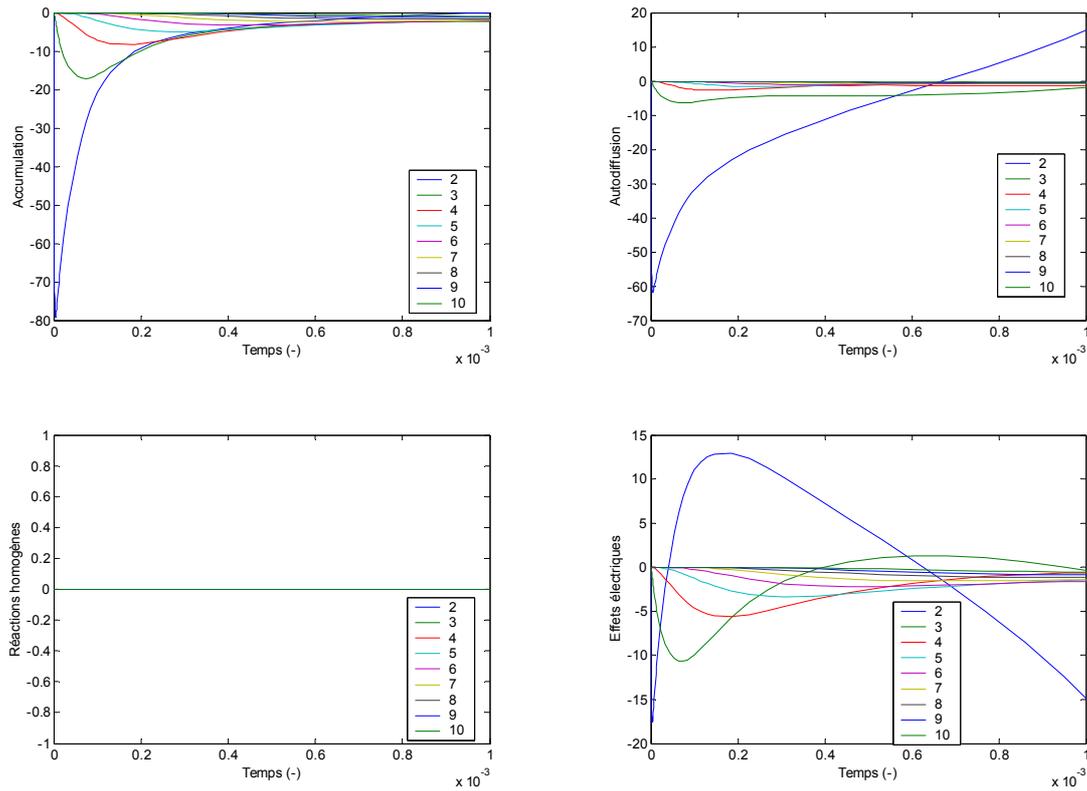


Figure 7.14 - Termes du bilan de Ca^{2+} sur différents nœuds situés dans la phase aqueuse et séparés régulièrement par une distance $\Delta x = 0,005$ (-).

Concernant le bilan de CO_3^{2-} (cas 111) au niveau de l'interface et les phénomènes dominant aux différentes échelles de temps, les remarques sont semblables à celle déjà faites pour le Ca^{2+} (voir Figure 5.1). Par contre, on observe cette fois-ci que les termes d'autodiffusion et de diffusion induits par des forces de Coulomb tendent à ce contrebalancer.

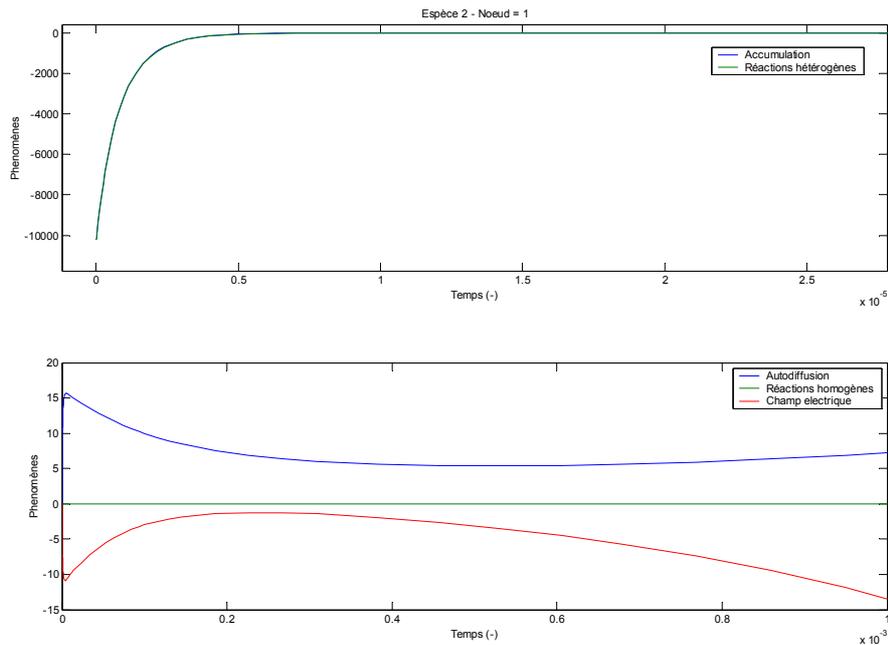


Figure 7.15 - Termes du bilan de CO_3^{2-} sur le nœud à l'interface.

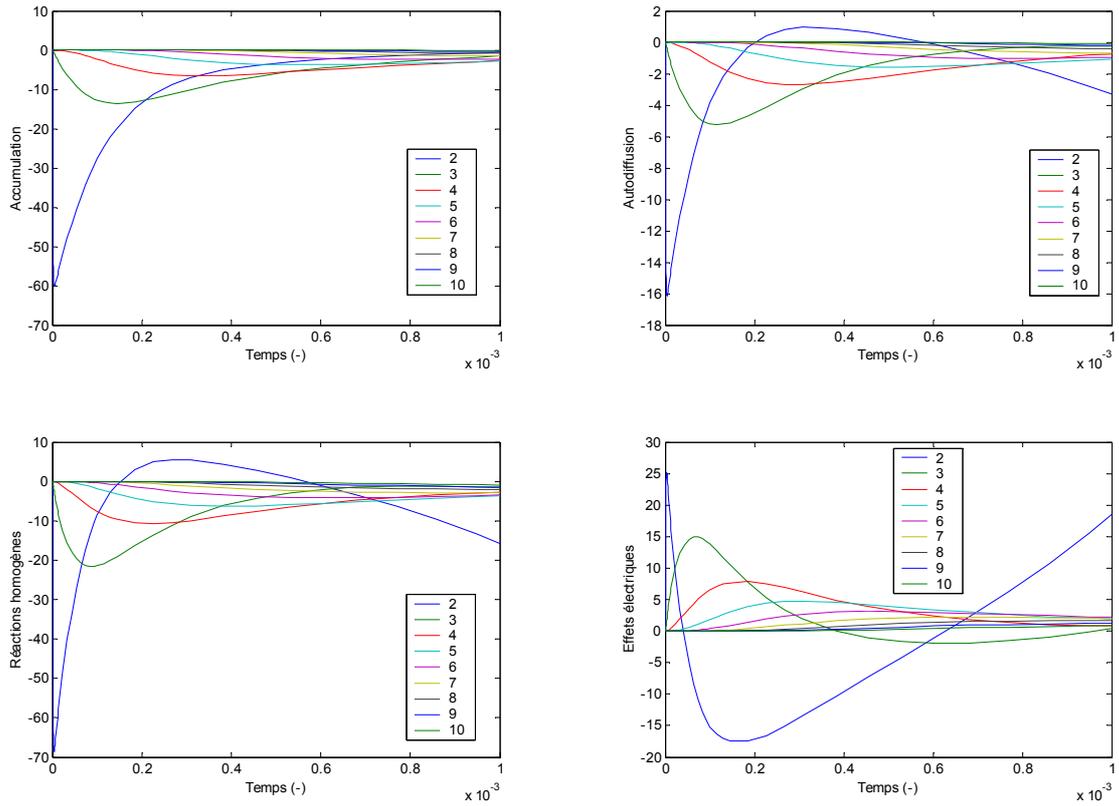


Figure 7.16 - Termes du bilan de CO_3^{2-} sur différents nœuds situés dans la phase aqueuse et séparés régulièrement par une distance $\Delta x = 0,005$ (-).

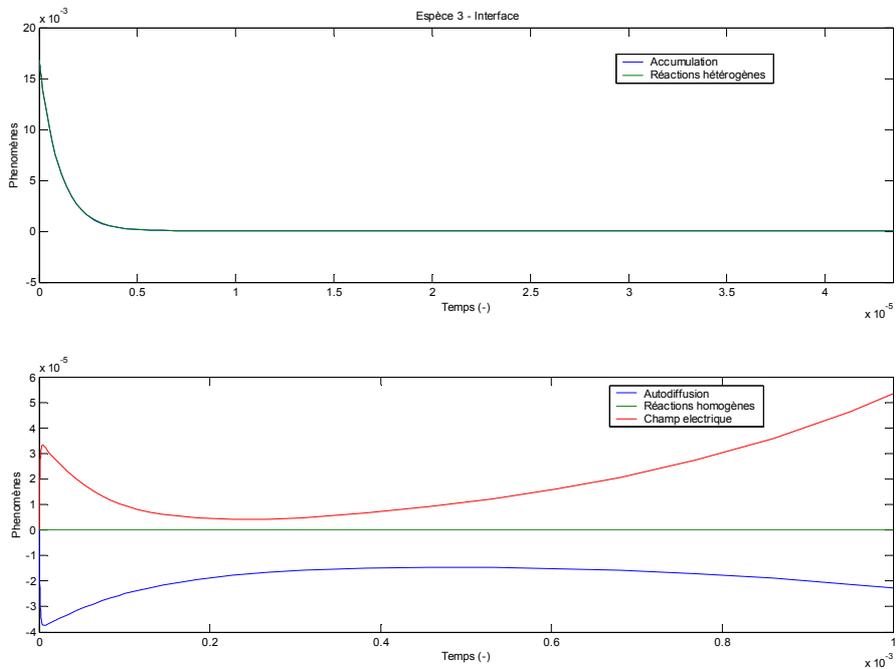


Figure 7.17 - Termes du bilan de H^+ sur le nœud à l'interface.

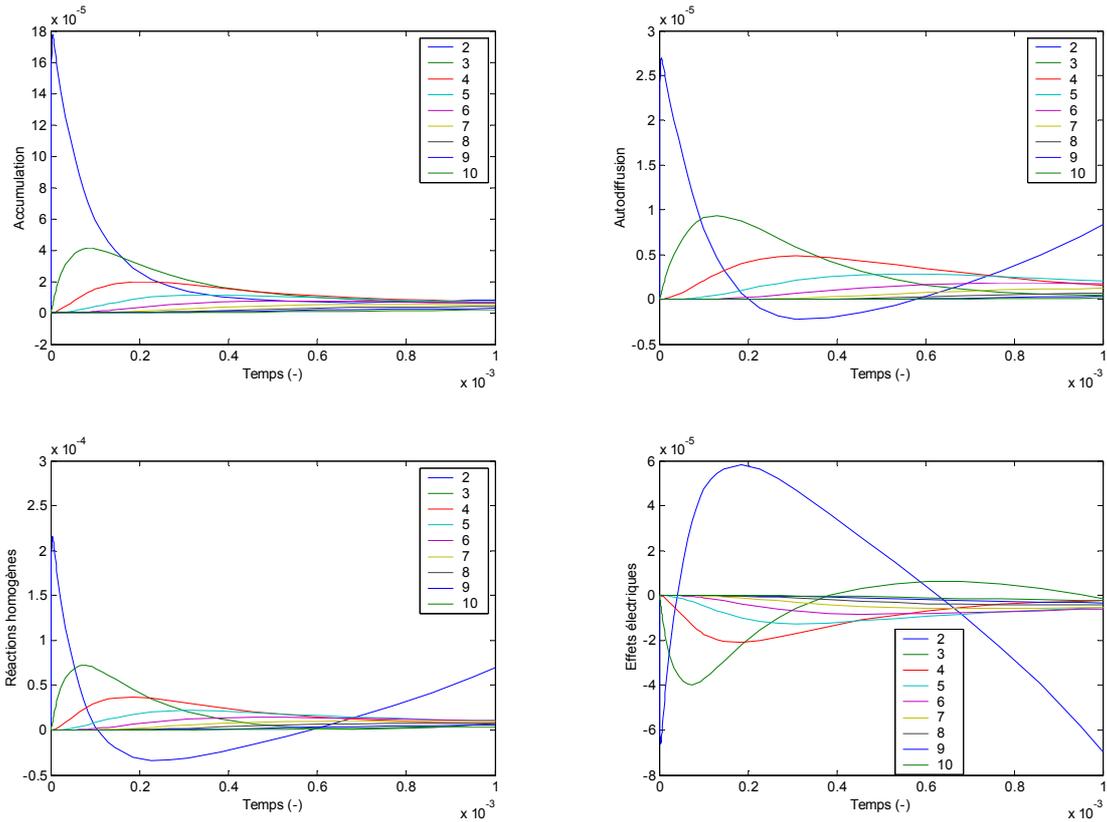


Figure 7.18 - Termes du bilan de CO_3^{2-} sur différents nœuds situés dans la phase aqueuse et séparés régulièrement par une distance $\Delta x = 0,005$ (-).

7.4. Conclusion du chapitre

Le système multicomposant complet obtenu au chapitre 6 s'avérant difficile à résoudre, des simplifications lui ont été apportées qui sont en cohérence avec le phénomène de calcitisation du *Porites* : des simplifications génériques et spécifiques.

Des simulations numériques ont été menées pour tester la cohérence du système d'équations simplifié obtenu et pour apprécier l'importance des contributions des différents phénomènes physiques (migration, réaction hétérogènes à l'interface et homogènes en solution) mis en jeu dans l'évolution du système carbonaté à l'échelle microscopique. Ces expériences restant préliminaires, des tests numériques supplémentaires devront être effectués sur des cas plus réalistes.

Conclusion générale & Perspectives

Ce travail s'inscrit dans un effort visant à comprendre les systèmes naturels, caractérisés par leur complexité, liée entre autres à leur caractère multicomposant. Ce problème, abordé au laboratoire TREFLE via des techniques de changement d'échelles [Quintard et Whitaker, 1994a à e] a été notamment traité par Mercet [2000] dans le cas d'un système très simplifié de transport diffusif-réactif linéaire. Ces techniques ont permis d'entamer une discussion sur l'influence relative des échelles considérées lors de la formation d'hétérogénéités structurales observées à l'échelle de la lame mince.

L'idée initiale de ce projet était d'ajouter pas à pas un peu de complexité dans le modèle de la prise de moyenne volumique. Pour mener à bien ce travail, une démarche basée sur deux points majeurs a été proposée :

- La compréhension de l'objet
- L'amélioration des couplages entre transport et réactivité du milieu

Dans ce cadre, nous avons donc appréhendé, par une approche pluridisciplinaire, la problématique du transport réactif multicomposant, sur un cas réel : la transformation en calcite du squelette aragonitique d'un corail du genre *Porites* confiné dans les lentilles d'eau douce des récifs soulevés de Nouvelle-Calédonie. L'objectif initial était de comparer des évolutions réelles à des évolutions numériques. Pour ce faire, nous avons mis en place deux approches complémentaires basées sur :

- La caractérisation pour comprendre et quantifier les recristallisations de CaCO_3 dans un corail de type *Porites* dont les échantillons sont utilisés entre autres pour étudier les paléoclimats.
- La modélisation.

Dans la **première Partie**, nous avons participé à la mise en place d'une démarche de caractérisation de l'évolution du *Porites* en zone météorique phréatique via des techniques complémentaires d'analyse des matériaux. La séquence des techniques utilisées a permis de préciser, en utilisant les spécificités de chaque technique, les caractéristiques de la calcitisation du corail (stades initial, intermédiaires et final). L'originalité de cette méthodologie repose sur la mise en œuvre de techniques d'imagerie, qui, à notre échelle d'intérêt, est indispensable pour identifier les mécanismes impliqués.

Le choix du *Porites* comme matériau modèle s'est avéré a priori peu propice à un exercice de modélisation. En effet, la complexité de la microstructure initiale a révélé deux échelles de

porosité, toutes deux impliquées dans le processus de calcitisation. L'interprétation des résultats de caractérisation des ciments calcitiques nous a toutefois permis :

- de distinguer deux mécanismes dans la séquence diagénétique :
 - Le premier, a lieu au sein de la microporosité et correspond à une transformation *in-situ* de l'aragonite squelettique. Cette dissolution/précipitation concomitante ne nécessite **pas de transport**.
 - Le deuxième, qui se déroule dans la macroporosité, correspond à la cimentation des loges du squelette. Cette cimentation nécessite un apport extérieur, ce qui implique un **phénomène de transport**.
- de montrer l'indépendance de ces deux mécanismes se succédant dans le temps.

Le transport-réactif étant au centre de nos préoccupations et l'échelle de la cimentation des loges étant la plus accessible, l'exercice de modélisation a pu être appliqué dans un contexte, au final, favorable, à la sous-séquence **impliquant à la fois chimie et hydrodynamisme**.

La Partie I a donc représenté une part importante de ce travail. La collecte sur le terrain d'échantillon, la mise en œuvre de techniques d'imagerie physique modernes (microscopie optique et à balayage, Raman, cathodoluminescence), l'utilisation de moyens de mesures de minéralogie (DRX) et chimique (microsondes), a donc permis d'évaluer une sous séquence diagénétique adaptée à nos vellétés de modélisation. Nous avons pu également participer à certaines problématiques encore ouvertes concernant la diagenèse du *Porites*.

La méthodologie développée dans ce travail pour détecter les moteurs de la diagenèse, pourra être renforcée pour les échantillons à signature complexe, notamment en zone vadose, par l'utilisation de techniques d'investigation alternatives (microsonde ionique, spectrométrie de cathodoluminescence...).

Les caractérisations réalisées à l'échelle de la "lame mince", sont cohérentes avec la formulation de ces mécanismes physiques à l'échelle microscopique. A cette échelle, à laquelle nous nous plaçons dans l'exercice de modélisation, minéraux et fluide occupent des parties disjointes de l'espace.

Dans la **deuxième Partie**, le volet modélisation vient en complément de la stratégie naturaliste présentée précédemment. La mise en équation, à l'échelle de la lame mince, d'un problème de transport réactif multicomposant est l'autre partie importante de ce travail. La difficulté réside dans le choix des processus à intégrer et en particulier des échelles auxquelles ils sont décrits par les différentes communautés. La formulation physique des mécanismes nous a amené à intégrer dans un même modèle et à une même échelle des processus variés :

- **transport diffusif** type traceur avec une correction liée à la nature ionique des espèces (transport par migration),
- **réactions chimiques** en solution à l'équilibre,
- **adsorption/désorption**,
- et **réactions chimiques** aux interfaces.

La description multicomposant mise en place, complexe (couplages, non linéarités), a été simplifiée dans la perspective de proposer un premier traitement numérique. Un certain nombre de simplifications, génériques et spécifiques au système carbonaté identifié, ont été mises en œuvre. Des simulations numériques directes préliminaires permettent d'évaluer l'importance

relative des phénomènes pris en compte dans la précipitation de la calcite, sur l'évolution du milieu. Des validations expérimentales de ce jeu d'équation et des tests numériques supplémentaires devront être effectués sur des cas plus réalistes.

Concernant la modélisation par changement d'échelle, seul un cas idéalisé de transport réactif (binaire et linéaire) a pu être traité. La maquette numérique a ainsi fourni des évolutions numériques heuristiques. Les résolutions numériques directes discutées plus haut suggèrent toutefois la possibilité de négliger certains phénomènes (sur certaines gammes de temps). Ceci laisse augurer la possibilité de s'appuyer sur le modèle du changement d'échelle pour traiter une physique de l'application visée. En particulier, d'autres techniques de changement d'échelles, telle que l'homogénéisation pourront être utilisées.

ANNEXES

Annexe I

Echantillons collectés

Echantillons	Localisation	Evolution	Position	Mission
<i>Nouvelle-Calédonie, Grande Terre</i>				
A1				
A2				2002
A3	Nouméa	moderne	platier	A*
A4				
A5				2004
Tara1				
Tara2.1				
Tara2.2	Yaté	fossile	récif de Tara 100ka	A oct-04
Tara3.1				
Tara3.2				
<i>Nouvelle-Calédonie, Iles Loyauté, Lifou</i>				
Kiki1				
kiki3	Xepenehe			A
Xepe				
We1	We	fossile	terrasses récifales pléistocènes de 180ka	nov-04
We2				A
Luengo	Luengoni			A
<i>Vanuatu, Espiritu Santo</i>				
9I1				
9I2				
9I3				
9I4	Tasmaloum	fossile	terrasses récifales holocènes de 0,4ka	F* IRD 1994
9I5				
9I6				
9L1				
9L3				
9L4	Tasmaloum	fossile	terrasses récifales holocènes de 0,4ka	F IRD 1994
9L5				
9L6				
<i>Vanuatu, Malicolo</i>				
NP28				
NP37				
NP38	Npénavet		terrasses récifales holocènes	A
NP39		fossile		IRD 2003
Vovo1	Vovo			A
ESP46	Espiegle Bay			A
<i>Vanuatu, Efaté</i>				
B1	Pointe Pongo	fossile	terrasses récifales de 6ka à	A IRD 2004
B3	Pointe du Diable	fossile	plusieurs 10ka	A
Siv 19	Pointe Siveri	fossile	terrasses récifales, 125ka	A IRD 1994
<i>Wallis et Futuna, Futuna</i>				
Puku7	Pukumera	fossile	terrasses récifales >125ka	A IRD 1998

* A : affleurement ; F : forage

Annexe II

Composition minéralogique des échantillons (analyses DRX)

Echantillons	Intensités lues (cps)		Icalc/Iarag	%Calc	%Arag
	Calcite	Aragonite			
A1	19,4	257	0,08	1	99
9I2	4,8	249	0,02	0	100
9I3	3,8	246	0,02	0	100
9I4	4,9	247	0,02	0	100
9I5	4,0	248	0,02	0	100
9I6	5,0	245	0,02	0	100
9L1	4,1	241	0,02	0	100
9L4	4,1	256	0,02	0	100
9L5	4,3	255	0,02	0	100
Kiki1	617	100	6,19	58	42
kiki3	2,2	247	0,01	0	100
Luengoni	5,7	231	0,02	0	100
NP39	65,9	231	0,29	6	94
PN1	5,5	247	0,02	0	100
Vate Siv 19	3,6	249	0,01	0	100
Vovo1	6,9	253	0,03	0	100
We2	4,2	252	0,02	0	100
Xepenche	215	216	0,99	18	82
Tara2-1	1978	3,6	555	99	1
Tara2-2	2474	2,3	1076	100	0
Tara3-1	8,7	243	0,04	1	99
Tara3-2	2091	3,6	581	99	1
NP28	-	-	-	0,7	99,3
NP37	5,7	235	0,02	0,3	99,7
Puku7	2804	5,3	531	99	1
PN46 (ESP)	13,6	231	0,06	1,1	98,9
Porites191	3,9	245	0,02	0,1	99,9
B3	100	224	0,45	9	91
B1	1838	10,0	184	98	2
9I1*	3,3	253	0,01	0	100
9L3*	0,7	246	0,00	0	100
9L6*	2,3	253	0,01	0	100
We1*	55	228	0,24	5	95
Tara1*	1498	2,9	518	99	1
NP39**	-	-	-	0,4	99,6
Kiki2**					
SU24**					
Vilmavis**					

*échantillons contenant de la calcite magnésienne (% calculés après retrait de la contribution en calcite-Mg)

**échantillons contenant uniquement de la calcite magnésienne

Annexe III

Analyse adimensionnelle

L'objectif est ici de proposer un argument supplémentaire qualitatif en complément de l'argument de Lichtner [1988]. La seule vérification quantitative est d'estimer les termes transitoires à partir de la résolution du problème complet.

On pose : $x^* = \frac{x}{l_\gamma}$ et $t^* = \frac{t}{\bar{t}}$, on a alors $\nabla_x = \frac{1}{l_\gamma} \nabla_{x^*}$ et $\partial_t = \frac{1}{\bar{t}} \partial_{t^*}$.

Pour ce qui est de la concentration, on pose $c^* = \frac{c}{\bar{c}}$. On choisit pour \bar{c} une concentration "maximale" cohérente avec l'approximation d'une solution diluée.

$z^* = \frac{z}{\bar{z}}$. La valence reste ici proche de l'unité, on peut choisir pour \bar{z} la valence maximum du système (i.e. 2), voire une valeur moyenne de telle manière que z^* soit proche de l'unité quelque soit l'espèce considérée.

En se basant sur les travaux de Li et Gregory [1974], Lasaga [1998 ; p. 488] fournit dans le cadre de l'hypothèse de dilution et à 25°C, des valeurs de coefficients de diffusion (moléculaire) d'ions caractéristiques de notre système carbonaté. Ces valeurs sont peu dispersées. Par exemple, $Ca^{2+} : 0.79310^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $CO_3^{2-} : 0.95510^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. On peut donc normaliser les coefficients de diffusion de telle manière qu'ils restent proches de l'unité quelque soit l'espèce ; $D^* = \frac{D}{\bar{D}}$ où \bar{D} est un coefficient maximum du système.

Soit l'équation de transport :

$$\mathbf{i} = \mathbf{Ns} + \mathbf{1} \cdots \mathbf{N} - \mathbf{1}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + \frac{t_i}{z_i} \sum_{l=1}^{N-1} z_l \nabla c_l D_l) = - \sum_{k=1}^{N_s} \tilde{v}_{ik} \left(\frac{\partial c_k}{\partial t} - \nabla \cdot \left(D_k \nabla c_k - \frac{t_k}{z_k} \sum_{l=1}^{N-1} z_l \nabla c_l D_k \right) \right)$$

Il vient :

$$\partial_t c_i = \frac{\bar{c}}{\bar{t}} \partial_{t^*} c_i^*$$

$$\nabla \cdot (D_i \nabla c_i) = \frac{\bar{D} \bar{c}}{\bar{l}^2} \nabla_{x^*} \cdot (D_i^* \nabla_{x^*} c_i^*)$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{t_i}{z_i} \sum_{l=1}^{N-1} z_l \nabla c_l D_l \right) = \frac{\bar{D} \bar{c}}{\bar{l}^2} \nabla_{x^*} \cdot \left(\frac{z_i^* c_i^* D_i^*}{\sum_{l=1}^{N-1} (z_l^*)^2 c_l^* D_l^*} \sum_{l=1}^{N-1} z_l^* \nabla_{x^*} c_l^* D_l^* \right)$$

Les mêmes développements s'applique immédiatement au terme de droite qui a la même structure. On peut ainsi estimer les ordres de grandeurs : $\partial_{t^*} c_i^* = O(c_i^*)$. En considérant que c_i^* est compris entre 0 et 1, on adopte l'estimation (d'ordre de grandeur) : $\partial_{t^*} c_i^* = O(1)$

$$\nabla_{x^*} \cdot (D_i^* \nabla_{x^*} c_i^*)$$

Si c_i^* est suffisamment lisse, on peut argumenter que $c_i^*|_{x^*=1}$ et $c_i^*|_{x^*=0}$ sont du même ordre que $c_i^*|_{\xi, 0 \leq \xi \leq 1}$ (Whitaker). Il vient alors $\nabla_{\sim x^*} c_i^* = O(\frac{c_i^*}{1})$ et on adopte l'estimation $\nabla_{\sim x^*} c_i^* = O(1)$. Injecté dans l'ordre de grandeur de $\nabla_{\sim x^*} \cdot (\mathcal{D}_i^* \nabla_{\sim x^*} c_i^*)$, ce résultat conduit à $\nabla_{\sim x^*} \cdot (\mathcal{D}_i^* \nabla_{\sim x^*} c_i^*) = O(\frac{\mathcal{D}_i^* c_i^*}{1 \times 1})$. On adopte donc l'estimation $\nabla_{\sim x^*} \cdot (\mathcal{D}_i^* \nabla_{\sim x^*} c_i^*) = O(1)$.

L'estimation de l'ordre de grandeur de la dérivée seconde $\nabla_{\sim x^*}^2 c_i^*$ de la concentration (\mathcal{D}_i^* est ici considéré constant lié à l'hypothèse de dilution) est basée sur l'estimation de l'ordre de grandeur la dérivée première. En d'autre terme, la longueur utilisée pour adimensionnaliser la coordonnée spatiale doit représenter une longueur caractéristique des variations de la concentration ponctuelle, l_γ ici.

$\nabla_{\sim x^*} \cdot (\frac{z_i^* c_i^* \mathcal{D}_i^*}{\sum_{l=1}^{N-1} (z_l^*)^2 c_l^* \mathcal{D}_l^*} \sum_{l=1}^{N-1} z_l^* \nabla_{\sim x^*} c_l^* \mathcal{D}_l^*)$. En utilisant les arguments ci-dessus, on peut avancer que :

$$\sum_1 z_l^* \nabla_{\sim x^*} c_l^* \mathcal{D}_l^* = \sum_1 O(\frac{c_l^*}{1})$$

$$\sum_1 (z_l^*)^2 c_l^* \mathcal{D}_l^* \approx \sum_{l=1}^{N-1} c_l^*$$

Le ratio de ces deux termes est donc de l'ordre de l'unité. On a alors

$$\nabla_{\sim x^*} \cdot (\frac{z_i^* c_i^* \mathcal{D}_i^*}{\sum_{l=1}^{N-1} (z_l^*)^2 c_l^* \mathcal{D}_l^*} \sum_{l=1}^{N-1} z_l^* \nabla_{\sim x^*} c_l^* \mathcal{D}_l^*) = O(1).$$

On peut alors négliger les termes transitoires si $\frac{l_\gamma^2}{\bar{D}t} \ll 1$ i.e. en se plaçant dans l'hypothèse des temps longs (e.g. Whitaker, [1986a] ; Moyne, [1997]).

APPLICATION NUMERIQUE : $l_\gamma \approx 100 \mu m = 10^{-4} m$. $\bar{D} \approx 10^{-5} cm^2 / s = 10^{-9} m^2 / s$

Il vient $10^{-1} \ll \bar{t}$.

Etant entendu que cette analyse est qualitative, elle suggère que le terme de transport de type "traceur" et le terme de "migration" lié à la charge des solutés ioniques sont du même ordre de grandeur.

Annexe IV

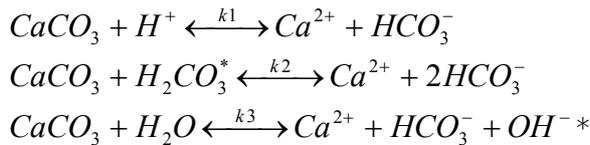
Modèles de réactions à l'interface

Dans le cas des cinétiques régies par les réactions de surface, les vitesses de dissolution et de précipitation de la calcite sont traditionnellement décrites en terme

- d'équations empiriques ou semi-empiriques
- de formulations de la cinétique chimique classique
- de modèles de spéciation par complexation de surface

- **Basée sur une somme de réactions élémentaires** (Approche mécaniste)
(Plummer et al., [1978] ; Busenberg et Plummer [1986] ; Chou et al. [1989])

Plummer et al. [1978] proposent une approche mécaniste pour décrire la vitesse de dissolution de la calcite en solutions diluées et sur une large gamme de pH et de pCO₂, basée sur les 3 réactions élémentaires réversibles suivantes :



pour lesquelles la vitesse nette de dissolution est donnée par :

$$\begin{aligned} R &= k_1 [H^+] + k_2 [H_2CO_3^o] + k_3 [H_2O] - k_4 [Ca^{2+}] [HCO_3^-] \\ R &= Rb - Rf \\ Rf &= k_1 [H^+] + k_2 [H_2CO_3^o] + k_3 [H_2O] \\ Rb &= k_4 [Ca^{2+}] [HCO_3^-] \end{aligned}$$

où R est la vitesse globale de dissolution (mol.m².s⁻¹), Rf la vitesse de réaction directe (dissolution) et Rb la vitesse de dissolution indirecte (croissance).

L'expression de Rf provient de l'extension du modèle d'adsorption hétérogène de Mullin [1972]. Dans l'expression de la réaction indirecte Rb, l'interaction entre les réactifs et les produits de la couche diffuse avec la surface du minéral est prise en compte.

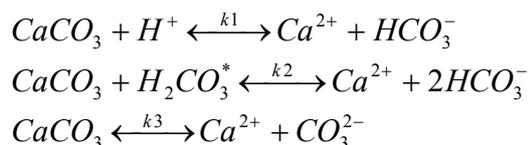
Pour la calcite, les valeurs de k₁, k₂, k₃ varient selon la température (°K) en obéissant aux lois suivantes [Plummer et al., 1979] :

$$\begin{aligned} \log k_1 &= 0,198 - \frac{444}{T} \quad \text{avec } E_a = 8,36kJ / mol \\ \log k_2 &= 2,84 - \frac{2177}{T} \quad \text{avec } E_a = 41,8kJ / mol \\ \log k_3 &= 1,10 - \frac{1737}{T} \quad \text{avec } E_a = 33,0kJ / mol \end{aligned}$$

L'expression de k₄ est donnée par le principe de microréversibilité qui requiert l'égalité entre Rb et Rf à l'équilibre.

Ce modèle ne peut cependant pas être appliqué à la description de la précipitation à fort pH (i.e., >8.2) ou à faible P_{CO_2} (i.e., $<10^{-3}$ atm) en solution diluée et à la précipitation/dissolution en eau de mer.

Chou et al. [1989] en effectuant une étude comparative des cinétiques et des mécanismes de dissolution des minéraux carbonatés à différents pH, proposent les 3 étapes présentées précédemment en remplaçant toutefois la dernière réaction de Plummer et al. [1978a] en accord avec le modèle de Nancollas et Reddy [1971] :



La présence de sites réactifs [Berner et Morse, 1974] et la formation d'une couche adsorbée [Plummer et al., 1978a] ou de complexes de surface [Sjöberg et Rickard, 1984] comme étapes intermédiaires dans la dissolution et la précipitation de la calcite ont été proposés. Busenberg et Plummer [1986] améliorent le modèle mécaniste de Plummer et al. [1978a] en intégrant à proximité de l'équilibre, l'étape d'adsorption par le modèle des isothermes de Langmuir.

$$R = k_1[H^+] + k_2[H_2CO_3^*] + k_3 \quad (\text{Busenberg et Plummer, 1986 ; Chou et al., 1989})$$

- **Basée sur la complexation de surface**

(Van Capellen [1993] ; Arakaki et Mucci [1995] ; Zuddas et Mucci, [1998])

Plus récemment Van Capellen et al. [1993], dans la lignée des progrès réalisés sur la prédiction des vitesses de dissolution de la théorie de la complexation de surface Arakaki et Mucci [1995] couplent le modèle mécaniste de Plummer et al. [1978a] et Chou et al. [1989] au modèle de complexation de surface de Van Cappellen et al. [1993].

- **Basée sur l'affinité chimique** (Approche semi-empirique)

Loi la plus usitée, elle est classiquement interprétée à partir de l'état de transition (TET) et peut être associée à la chimie de coordination de surface qui joue un rôle complémentaire. La TET fait appel aux notions de complexe activé. Elle consiste à étudier l'espèce réactionnelle correspondant à l'état énergétique maximal de la réaction se produisant en des sites spécifiques de la surface du minéral. L'étape limitante est la formation d'un complexe activé.

Cette approche est développée en terme de variation d'énergie libre, ΔG (affinité chimique) ou $\exp(\Delta G/RT)$ (indice de saturation, Ω).

Lasaga propose une relation basée sur la théorie de l'état de transition (Lasaga, [1981] ; Lasaga, [1984] ; Aagaard and Helgeson [1982]) :

$$R = -k_+ \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G) \quad [\text{Lasaga, 1998}]$$

R : vitesse de dissolution (mol/s)

k : constante cinétique apparente (mol/m²/s)

S : surface réactive (m²)

E_a : énergie d'activation apparente

a_i : activité des ions qui peuvent être inhibiteurs ou catalyseurs de la réaction

Qui devient $R = kf(\Delta G)$ sans prendre en considération l'influence des inhibiteurs/catalyseurs.

$f(\Delta G)$: dépendance du taux de croissance/dissolution vis-à-vis de l'état de saturation du système, terme qui permet d'ajuster la vitesse aux variations importantes de l'équilibre où $\Delta G = 0$

A l'équilibre, $\Delta G = 0$, $f(0) = 0$ garantit que la cinétique est compatible avec la thermodynamique.

Loin de l'équilibre, le comportement de $f(\Delta G)$ loin de l'équilibre est complètement dépendant du mécanisme cinétique.

$\Delta G > 0$ sursaturation de la solution vis-à-vis du minéral

$\Delta G < 0$ sous-saturation de la solution vis-à-vis du minéral

$$\Omega = \frac{Q}{K_{sp}} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}}$$

Loi linéaire :
$$R = -k_+ \left(1 - \exp\left(\frac{n\Delta G}{RT}\right) \right)$$

où la vitesse nette de réaction, R (moles.m⁻².s⁻¹) est caractérisée par la constante de vitesse de la réaction directe, k (moles.m⁻²) et par la variation d'énergie libre (ΔG). R et T sont la constante des gaz parfaits et la température (K). Le paramètre n est une constante contenant l'information sur le mécanisme de croissance. Le comportement relatif à $n=1$ est attribué à une croissance contrôlée par adsorption [Nielsen, 1983]. La forme $n=1/2$ et 1 est généralement utilisée pour décrire la cinétique de précipitation de la calcite.

$$R = \frac{A}{V} k K_{sp}^n (1 - \Omega^n) \text{ [Lasaga, 1998] ; [Sjöberg, 1976] avec } n=1/2$$

Loi non linéaire :
$$R = -k_+ \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \right)^n$$

$$R = \pm k_+ \left(\frac{|\Delta G|}{RT} \right)^n \text{ pour de petites variations autour de l'équilibre}$$

Blum et Lasaga [1987] utilisent des simulations type Monte-Carlo basées sur la théorie BCF [Burton et al., 1951] pour montrer que le paramètre n égal à 2 décrit la croissance par spirale au niveau des dislocations vis, tandis que le paramètre n égal à 2 ou 3 décrit les dislocations mixtes.

Glossaire

Aquifère : terrain perméable contenant une nappe d'eau souterraine.

BP : Before Present

Carbonates : minéral caractérisé par l'ion CO_3^{2-} . Ces minéraux sont nombreux mais seuls trois d'entre-eux sont abondants : la calcite, l'aragonite et la dolomite.

Carbonatées (roches) : roches sédimentaires formées pour 50% au moins de carbonates. On distingue deux groupes principaux, les calcaires et les dolomies, présentant des intermédiaires.

Ciment : en pétrographie, toute matière liant entre eux des éléments figurés et conduisant à des roches sédimentaires compactes. Remplissant les espaces inter-granulaires, le ciment correspond en général à une précipitation chimique, finement à largement cristallisée.

Diagenèse : ensemble des processus qui affectent un dépôt sédimentaire et le transforment progressivement en roche sédimentaire solide.

Dissolution d'un substrat ou d'une phase diagénétique préexistante a évidemment comme conséquence une augmentation de la porosité. Ce phénomène joue à diverses échelles, depuis celle du système karstique jusqu'à la porosité intra-particulaire.

Epirogenèse : lents mouvements de montée ou de descente des domaines continentaux se traduisant par des **régressions** (quand le continent se soulève) ou par des **transgressions** (quand il s'enfoncé).

Eustatisme : changement d'ensemble du niveau des mers.

Géomorphologie : étude de l'évolution des reliefs de la surface terrestre et les causes de celle-ci.

Hexacoralliaires : Cnidaires marins dont les tentacules et les cloisons sont typiquement au nombre d'un multiple de six

Holocène : partie supérieure de l'ère **quaternaire** (derniers 10000 ans).

Log : colonne stratigraphique (tirée de l'étude d'une région ou correspondant à un forage) ou diagraphie.

Loges : macroporosité du squelette qui correspond à la place du polype.

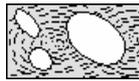
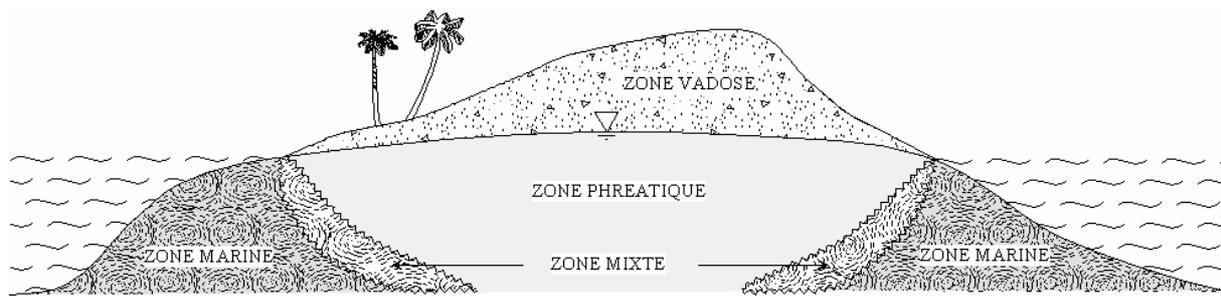
Lapiès : surface de roche calcaire ou dolomitique creusée par dissolution.

Marine phréatique (zone/environnement) : zone saturée en eau de mer.

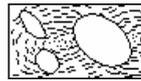
Météorique vadose (zone/environnement) : zone non saturée.

Météorique phréatique (zone/environnement) : zone saturée en eau douce.

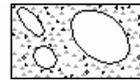
Mixte (zone/environnement) : zone de mélange entre eau douce et eau salée.



Eau salée dans les pores



Mélange d'eaux salée et douce dans les pores



Eau douce et air dans les pores



Eau douce dans les pores

Micrite : cristaux de calcite finement cristalline (< 5 μm).

Microsparite : cristaux de calcite de 5 μm à 10 μm .

Miocène : division stratigraphique de l'ère tertiaire.

Platier : sur le rivage, estran rocheux.

Pléistocène : partie inférieure de l'ère quaternaire.

Polype : partie vivante du corail composée d'une bouche avec une ou plusieurs couronnes de tentacules.

Quaternaire : dernière période de l'histoire du globe, juste postérieure au Tertiaire avec lequel elle forme le Cénozoïque.

Régression : retrait de la mer en deçà de ses limites antérieures avec émergence de zones plus ou moins vastes, dû soit à une baisse du niveau de la mer (**eustatisme**), soit à un soulèvement général du continent (**épirogenèse**), soit à un apport important de sédiments, ces trois phénomènes pouvant se combiner.

Scléractiniaux : groupe de Cnidaires

Signature diagénétique : caractères des échantillons qui sont observables, au moyen des différentes techniques et qui rendent compte de l'évolution du *Porites* sous l'effet des différents processus.

Sparite : cristaux de calcite de taille supérieure à 10 μm .

Tectonique : ensemble des déformations ayant affecté des terrains géologiques postérieurement à leur formation.

Transgression : Avancée de la mer au-delà de ses limites antérieures avec submersion de zones plus ou moins vastes des parties basses des continents. Elle est due soit à une montée du niveau de la mer (**eustatisme**), soit à un enfoncement d'ensemble du continent (**épirogenèse**), ces deux phénomènes pouvant se combiner.

Vadose : se dit de l'eau qui percole dans le sous-sol, sans faire partie d'une nappe d'eau souterraine

Würm : quatrième et dernière glaciation du Quaternaire.

Xénomorphe : s'applique à un minéral qui, bien que cristallisé, présente une forme quelconque, les faces caractéristiques du système cristallin n'ayant pu se développer.

Scalénoédrique : cristallisation dans le système rhomboédrique, forme dite en "dent de chien".

Spéléothèmes : concrétion karstique (stalagmite, stalactite...).

Subsidence : enfoncement du fond d'un bassin sédimentaire ou d'une masse continentale ou insulaire.

Echelle stratigraphique du Cénozoïque

ERE	Ma	SYSTEME / PERIODE	SERIE / EPOQUE	ETAGE
Cénozoïque		Quaternaire	Holocène	
	0,13		Pléistocène	Pléistocène supérieur
	0,78			Pléistocène moyen
	1,8			Pléistocène inférieur
		Néogène	Pliocène	Pliocène supérieur
	2,58			Pliocène inférieur
	5,3			Miocène supérieur
	11		Miocène moyen	
	16		Miocène inférieur	
	23,5			

Nomenclature

\tilde{a}_v	Surface spécifique.	$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$
$A_{\gamma e}$	Surface d'entrée et de sortie de la phase γ associée au volume de prise de moyenne V	m^2
$A_{\gamma\kappa}$	Surface de l'interface $\gamma - \kappa$ contenue dans le volume de prise de moyenne V	m^2
c_A	Concentration molaire microscopique de l'espèce A	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
$\langle c_A \rangle^\gamma$	Moyenne intrinsèque de la concentration c_A dans la phase γ	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
\tilde{c}_A	Perturbation microscopique de la concentration c_A dans la phase γ	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
c_{AS}	Concentration surfacique en espèce A	
\tilde{c}_i	Concentration de l'espèce i ("solution exacte")	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
\mathbf{d}_i	Force motrice pour le transport de masse diffusif	m^{-1}
\mathbb{D}_{ij}^o	Diffusivité locale à dilution infinie pour le composant i présent en faible quantité dans le composant j	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
\mathbf{D}^{eff}	Tenseur de diffusivité effective (macroscopique) du milieu poreux étudié	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
\mathbf{E}	Champ électrique	$\text{V}.\text{m}^{-1}$
\mathbf{f}	Vecteur de fermeture	m
F	Force thermodynamique associée au flux dX	
F	Constante de Faraday (9.65×10^4)	$\text{C}.\text{mol}^{-1}$
F_i	Champs de force molaire extérieur s'appliquant à l'espèce i	$\text{N}.\text{mol}^{-1}$
i	Courant électrique	A
\mathbf{I}	Tenseur identité	
\mathbf{J}	Flux molaire diffusif relatif à la vitesse moyenne molaire	$\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
k_B	constante de Boltzmann	$\text{J}.\text{K}^{-1}$,
k_1	Constante d'adsorption	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
k_{-1}	Constante de désorption	s^{-1}
k_s	Taux réactif intrinsèque pour la réaction de surface	s^{-1}
K_{rc}	Constante d'équilibre associée à la réaction homogène r en termes de concentrations	
$\bar{k} \ \bar{k}$	Constantes directe et inverse	
\mathcal{K}_p	Constante de réaction	
\mathcal{K}_s	Constante de solubilité	
K_k^{rads}	Constante d'adsorption	

l_γ	Longueur caractéristique associée à la phase γ à l'échelle du pore	m
l_κ	Longueur caractéristique associée à la phase κ à l'échelle du pore	m
L	Longueur caractéristique du système macroscopique	m
M_i	Masse molaire de l'espèce i	kg.mol ⁻¹
$\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$	Vecteur unitaire normale orienté de la la phase κ (solide) vers la phase γ (fluide)	
\mathbf{N}_i	Flux molaire pour le composant i relatif à un référentiel fixe	mol.m ⁻² .s ⁻¹
\mathbf{N}_{iS}	Flux molaire surfacique pour le composant i relatif à un référentiel fixe	mol.m ⁻¹ .s ⁻¹
\mathbf{N}_t	Flux molaire total pour le mélange relatif à un référentiel fixe	mol.m ⁻² .s ⁻¹
P	Pression	Pa
Q	Produit ionique	
\mathbf{r}	Vecteur de position	m
R_i	Production molaire chimique d'espèce i due aux réactions chimiques homogènes	mol.m ⁻³ .s ⁻¹
R_{iS}	Production molaire chimique d'espèce i due aux réactions chimiques hétérogènes	mol.m ⁻² .s ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits (8.314)	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
S	Entropie	J.K ⁻¹
t	Temps	s
t^*	Temps caractéristique d'observation du système diffusif macroscopique	s
T	Température	K
\mathbf{u}_i	Vitesse de diffusion du composant I	m.s ⁻¹
\mathbf{u}_n	Vitesse du solvant	m.s ⁻¹
V	Volume de prise de moyenne associé au VER	m ³
V_γ	Volume de la phase γ contenue dans le volume V ou V'	m ³
x_i	Fraction molaire de l'espèce en solution liquide	
z_i	Charge électrique de l'espèce i	
Z_i	Flux généralisé	

Lettres grecques

ε	Porosité	
ϕ	Potentiel électrique	V
ϕ_i	Fraction volumique de l'espèce i dans le mélange	
γ	Phase fluide	
γ_i	Coefficient d'activité pour le composant i en solution	
κ	Phase solide	
μ_i	Potentiel chimique du composant i dans le mélange à T et P	J.mol ⁻¹
μ_i^0	Potentiel chimique du composant i pur à T et P_0 .	J.mol ⁻¹
ν_{ir}	Coefficient stoechiométrique associé à l'espèce i dans la réaction r	
$\tilde{\nu}_{ir}$	Coefficient stoechiométrique associé à l'espèce i dans la réaction r dans la représentation canonique	
ρ_i	Masse volumique du composant i	kg.m ⁻³
ρ_l	Masse volumique du mélange	kg.m ⁻³
\mathcal{G}	Production locale d'entropie par unité de volume	J.K ⁻¹ .m ⁻³
ξ_r	Degré d'avancement de la réaction r	
ζ_r	Variable de réaction associée à la réaction r	
Ψ	Fonction de dissipation	J.m ⁻³ s ⁻¹
∇	Opérateur gradient volumique	
∇_s	Opérateur gradient surfacique	

Références bibliographiques

- ADAMCZYK Z., SENGER B., VOEGEL J.-C. & SCHAAF P. (1999). Irreversible adsorption/deposition kinetics: A generalized approach. *Journal of Chemical Physics*, 110, 3118-3128.
- ADLER P.M. (1992) Porous Media – Geometry and Transports. Butterworth – Heinemann (USA), 544 p.
- AISSAOUI D.M. (1985) Botryoidal aragonite and its diagenesis, *Sed.*, 32, 345-361.
- AISSAOUI D.M. PURSER B.H. (1986) La cimentation dans les récifs : principe de cimentation maximale, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 303 série II 4.
- AISSAOUI D.M. (1986) Diagenèse carbonatée en domaine récifal. Thèse, Université de Paris Sud.
- ANGUY Y. (1993) Application de la prise de moyenne volumique à l'étude de la relation entre le tenseur de perméabilité et la microgéométrie des milieux poreux naturels. Thèse de l'Université de Bordeaux 1.
- ANGUY Y., BELIN S., EHRLICH B., AHMADI A. (2002) Interpretation of mercury injection experiments using a minimum set of porous descriptors derived by quantitative image analysis. *Imag. Anal. Stereol.*, 21, 127-132.
- APPELO C., PARKHURST D. (1998) Enhancements to the geochemical model PHREEQC-1D transport and reaction kinetics. *Arbhart G.B., Hulston J.R. Eds. Water-Rock Interaction. Balkema, Rotterdam, NL*, 873-876.
- APPLIN K.R. & LASAGA A.C. (1984). The determination of SO_4^{2-} , NaSO_4^- and MgSO_4^0 tracer diffusion coefficients and their application to diagenetic fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2151-2162.
- ARAKAKI T. & MUCCI A. (1995) A continuous and mechanistic representation of calcite reaction-controlled kinetics in dilute solutions at 25°C and 1atm total pressure. *Aquatic geochemistry*, 1, 105-130.
- ARNAUD, P. (1993). *Cours de Chimie Physique*. Dunod (3^{ème} édition), Paris.
- BAR-MATTHEWS M. WASSERBURG G.J. CHEN J.H., (1993) Diagenesis of fossil coral skeletons : correlation between trace elements, textures and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 257-276
- BATHURST R.G.C. (1971) Carbonate sediments and their diagenesis. *Developments in Sedimentology*, Elsevier Publishing, 12, 620p.
- BATHURST R.G.C. (1975) Carbonate Sediments and Their Diagenesis, Elsevier, Amsterdam, 658p.

- BAUMER A., GANTEAUME M., BERNAT M., (1993) Variations de la teneur en eau des coraux lors de la transformation aragonite → calcite: Included water in corals for the transition aragonite → calcite. *Thermochim. Acta*, 221, 255-262
- BEAR J. (1972). Dynamics of Fluid in Porous Media. Dover Publications Inc., New York.
- BEAR J. (1993). Modeling flow and contaminant transport in fractured rocks. Flow and Contaminant Transport in Fractured Rock. J. Bear, CF. Tsang & G. de Marsily, Academic Press, San Diego, 1-37.
- BECK W.J., EDWARDS L.R., ITO E., TAYLOR F.W., RECY J., ROUGERIE F., JOANNOT P., HENIN C. (1992) Sea-surface temperature from skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257, 644-647.
- BEN-YAAKOV S. (1972). Diffusion of sea water ions: 1. Diffusion of sea water into dilute solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 36, 1395-1406.
- BEN-YAAKOV S. (1981). Discussion – Diffusion of seawater ions: significance and consequences of cross coupling effects. *Am. J. Sci.* 281, 974-980.
- BERNDT M.E. & SEYFRIED W.E. (1999) Rates of aragonite conversion to calcite in dilute aqueous fluids at 50 to 100°C : experimental calibration using Ca-isotope attenuation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 373-381.
- BERNER R.A. & MORSE J.W. (1974) Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water: IV. Theory of calcite dissolution. *Am. J. Sci.* 274, 108-134.
- BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N. (1960). *Transport Phenomena*. USA: John Wiley & Sons.
- BLUM A. & LASAGA A. (1987) Monte Carlo simulations of surface rate laws. In: *Stumm W. (Ed.), Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particule-Water Interface*. Wiley, New York, NY, 255-292.
- BOUDREAU B.P. (1987). A steady-state diagenetic model for dissolved carbonate species and pH in porewaters of oxic and suboxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51(7), 1985-1996.
- BOUDREAU B.P. (1997). Diagenetic models and their implementation. Heidelberg: Springer-Verlag.
- BOUDREAU B.P., MEYSMAN F.J.R., MIDELBURG J.J. (2004). Multicomponent ionic diffusion in pore waters: Coulombic effect revisited. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 653-666.
- BRAND U. & VEIZER J. (1980) Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system:- Trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology*, 50(4), 1219-1236.
- BRENNER H. (1961) The slow motion of a sphere through a viscous fluid particle towards a plane surface. *Chemical Engineering Science*, 16, 242-251.
- BROWN J.G., GLYNN, P.D. (2003). Kinetic dissolution of carbonates and Mn oxides in acidic water: measurement of in situ field rates and reactive transport modeling. *Applied Geochemistry*. 18, 1225-1239.
- BUCHER D. J., HARRIOTT V. J., ROBERTS L. G. (1998) Skeletal micro-density, porosity and bulk density of acroporid corals. *Journal of experimental marine biology and ecology*, 117-136.
- BUDD D. (1988) Aragonite to calcite transformation during fresh water diagenesis of carbonates : insights from pore-water chemistry. *Geological Soc. Am. Bull.*, 100, 1260-1270.
- BURTON W.K., CABRERA N., FRANCK F.C. (1951) The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philos. Trans. R Soc. London*, Ser. A 243, 299-358.

- BUSENBERG E. & PLUMMER L.N. (1986) A comparative study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite. *Studies in diagenesis, U.S. Geological Survey Bulletin*, 1578.
- CABIOCH G. (1988) Récifs frangeants de Nouvelle-Calédonie (Pacifique sud-ouest), Thèse Université de Provence.
- CABIOCH G., RÉCY J., JOUANNIC C., TURPIN L. (1996) Contrôle environnemental et néotectonique de l'édification récifales en Nouvelle-Calédonie au cours du Quaternaire terminal. *Bull. Soc. Géol. France*, 167, 729-742.
- CABIOCH G. & AYLIFFE L. (2001) Raised coral terraces at Malakula, Vanuatu, Southwest Pacific, indicate high sea level during isotope stage 3. *Quaternary Research*, 56(3) : 357-365.
- CABIOCH G., BANKS-CUTLER K., BECK W.J., BURR G.S., CORRÈGE T., EDWARDS R.L. & TAYLOR F.W. (2003) Continuous reef growth during the last 23 ka in a tectonically active zone (Vanuatu, SouthWest Pacific). *Quaternary Science Reviews*, 22 : 1771–1786.
- CAILLEAU P. (1982) Etude pétrologique expérimentale de la cimentation calcitique et aragonitique, Thèse Bordeaux 3, pp. 402.
- CANDEL S. (1982). Mécanique des Fluides. Tome 1. Ecole Centrale des Arts et Manufactures.
- CARRAYROU J (2001). Modélisation du transport de solutés réactifs en milieu poreux saturé. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- CHAPOULIE R., CAZENAVE S., CEREPY A. (2005) Apport de la cathodoluminescence à haute résolution à l'étude de la diagenèse météorique dans les formations sédimentaires carbonatées. *C. R. Geoscience*, 337, 337-346.
- CHEVALIER J.P. (1971) Les sclérectiniaires de Mélanésie française (Nouvelle-Calédonie, îles Chesterfield, îles Loyauté, Nouvelles-Hébrides). 1^{ère} Partie. Expéd. fr. sur les récifs corallines de la Nouvelle-Calédonie. *Paris, Fond. Singer-Polignac (éd.)*, 5, 307p.
- CHOU L., GARRELS R.M., WOLLAST R. (1989) Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chem. Geol.*, 78, 269-282.
- CONSTANTZ B.R. (1986) The primary surface area of corals and variations in their susceptibility to diagenesis. *Reef Diagenesis*, J.H. Schroeder and B.Purser, Springer-Verlag, Berlin, 53-76.
- CORREGE T., DELCROIX T., RECY J., BECK W., CABIOCH G., LE CORNEC F. (2000) Evidence for stronger El Nino-Southern Oscillation (ENSO) events in a mid-Holocene massive coral. *Paleoceanography*, 15, 465-470.
- CULLIS C.G. (1904) The mineralogical changes observed in the cores of the Funafuti borings, Bonney T.G., The Atoll of Funafuti: *Royal Society of London*, 392-421.
- CUTLER K.B., GRAY S.C., BURR G.S., EDWARDS R.L., TAYLOR F.W., CABIOCH G., BECK J.W., CHENG H. & MOORE J. (2004) Radiocarbon calibration and comparison to 50 kyr BP with paired ¹⁴C and ²³⁰Th Dating of corals from Vanuatu and Papua New Guinea. *Radiocarbon*, 46(3) : 1127-1160.
- DAHAN D., VAGO R., GOLAN Y. (2002) Skeletal architecture and microstructure of the calcifying coral *Fungia simplex*. *Material science and engineering*, 23(4), 473-477.
- DAHNEKE, B. (1974) Diffusional deposition of particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 48, 520-522.
- DARCY H. (1856) Les fontaines publiques de la ville de Dijon, Dalmont, Paris.

- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSMAN J. (1966) The rock-forming minerals. *Ed., Longman Scientific and Technical*, Hong Kong.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J. (1992) An introduction to the Rock-Forming Minerals: Harlow (Longman).
- DE GIUDICI G. (2002) Surface control vs. diffusion control during calcite dissolution: Dependence of step-edge velocity upon solution pH. *American Mineralogist*, 87, 1279-1285.
- DOUSSIN, J-F & COLIN, J-L *Cours de chimie générale – 1^{er} cycle des études médicales*. Université Paris 7 – Denis Diderot, Faculté de Médecine Xavier Bichat.
- DREYBRODT W., LAUCKNER J., LIU ZAIHUA, SVENSON U., BUHMAN D. (1996) The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3375-3381.
- ENMAR R., STEIN M., BAR-MATTHEWS M. (2000) Diagenesis from the gulf of Aqaba. I. The effect on paleo-oceanography tracers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3123-3132.
- FELDBERG S.W. (2000) On the dilemma of the use of the electro neutrality constraint in electrochemical calculations. *Electrochemistry Communications* 2, 453-456.
- FELMY A.R., WEARE J.H. (1991) Calculation of multicomponent ionic diffusion from zero to high concentrations: I. The system Na-H-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 55, 113-131.
- FENTER P., GEISSBUHLER P., DIMASI E., SRAJER G., SORENSEN L.B., STURCHIO N.C. (2000) Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64(7), 1221-1228.
- FICK A. (1855a) On liquid diffusion. *Philosophical magazine*, 10, 30-39.
- FOLK R.L. (1965) Some aspects of recrystallization in ancient limestones, Pray L.C. & Murray R.C., Dolomitization and Limestone Diagenesis, *SEPM Spec. Publ.*, 13, 14-48.
- FOUCAULT A., RAOULT J.F. (2000) Dictionnaire de géologie, 5ème édition. Dunod.
- FRIEDMAN G.M. (1964) Early diagenesis and lithification in carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 34, 777-813.
- FRIEDMAN G.M. (1975) The making and unmaking of limestones or the downs and ups of porosity. *Journal of Sedimentary Petrology*, 45, 379-398.
- FRIEDMAN G.M. AMIEL A.J. SCNEIDERMANN N. (1974) Submarine cementation in reefs: example from the Red Sea. *Journal of sedimentary petrology*, 44, 816-825.
- FRIEDMANN H. (2003). Modélisation multi espèces de l'électro-diffusion instationnaire des ions chlorures dans les mortiers de ciment – Intégration de la double couche électrique. Thèse. Université de La Rochelle.
- GANTEAUME M., BAUMER A., LAPRAZ D. (1990) La transformation aragonte-calcite dans les coraux fossiles. Relation avec la thermoluminescence. *Thermochim. Acta*, 170, 121-137.
- GAUTRET P. AUBERT F. (1993) Comparaison des matrices organiques solubles intrasquelettiques d'Acropora (Scléactinaire) des récifs actuels et du Pléistocène de Mururoa (Polynésie française), *C. R. Acad. Sci. Paris*, t 316, 1485-1491.
- GENTHON P., SCHOTT J., DANDURAND J-L. (1997) Carbonate diagenesis during thermo-convection: Application to secondary porosity generation in clastic reservoirs. *Chemical Geology*, Volume 142, Issues 1-2, 41-61.

- GENTHON P., CABIOCH G., CALMANT S., ORMOND A. (2001) Distribution des cavités de l'atoll soulevé de Walpole. Implications sur le processus de karstification par les eaux météoriques: Distribution of the caves in the uplifted atoll of Walpole. Consequence on the process of karstification by meteoric waters. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 332(7),439-445
- GERARD F., CLEMENT A., FRITZ B. (1998) Numerical validation of a Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport system involving heterogeneous kinetically controlled reactions. *J. Contam. Hydrol.*, 30, 201-216.
- GIVEN R.K. WILKINSON B.H. (1985) Kinetic control of morphology, composition and mineralogy of abiogenic sedimentary carbonates. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55, 109-119.
- GRAY W.G. (1975). A derivation of the equations for multiphase transport. *Chemical Engineering Science*. 30, 229-233.
- GUILLAUME M., CARRIO-SCHAFFHAUSER E. (1985) Non influence of depth porosity of *Porites lutea* skeleton in Reunion Island. *Proceedings of the fifth International Coral Reef Symposium*, 6, 193-197.
- GVIRTZMAN G. & FRIEDMAN G. (1977) Sequence of progressive diagenesis in coral reef, in : Frost S. H., Weiss M.P., Saunders J.B. (ed.). Reefs and related carbonates. Ecology and sedimentology. *Amer. Assoc. of Petroleum Geologists, studies in Geology*, 4, 357-380.
- HAASE R, 1969. Thermodynamics of irreversible processes. Dover Publications, Inc.
- HARRIS P.M., KENDALL G.S.C., LERCHE I. (1985) Carbonate cementation. A brief review. Carbonate cements Eds Schneidermann and Harris, *SEPM, Spec. Publ.*, 36, 79-95.
- HELFFERICH F. (1962). Ion exchange. USA: McGraw-Hill.
- HENRICH R. WEFER G. (1986) Dissolution of biogenic carbonates : effects of skeletal structure, *Marine Geology*, 71, 341-362.
- JAMES N.P. (1974) Diagenesis of scleratinian corals in the subaerial vadose environment. *J. Paleontology*, 48, 785-799.
- JAMES N.P. & CHOQUETTE P.W. (1984) Diagenesis 9 – Limestones- The meteoric diagenetic environment. *Geosci. Can.*, 11(4), 161-194.
- JAMES N.P. & GINSBURG R.N. (1979) The seaward margin of Belize Barrier and Atoll reefs, *Spec. Pub. LAS*, 3, 191p.
- JAMES N.P. & CONIGLIO M. (1985) The Abu Shaar Miocene carbonate complex, Gulf of Suez. Rapport int. Marathon Oil Comp., 125p.
- KINSMAN D.J.J. (1969) Interpretation of Sr^{2+} concentrations in carbonate minerals and rocks, *Journal of Sedimentary Petrology*, 39(2), 486-508.
- KEURENTJES J.T.F., JANSSEN A.E.M., BROEK A.P., VAN DER PADT A., WESSELINGH J.A., VAN'T RIET K. (1992). Multicomponent diffusion in dialysis membranes. *Chemical Engineering Science*, 47(8), 1963-1971.
- KRISHNA R., WESSELINGH J.A., (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfert, *Reviex Art.* 50. *Chemical Engineering Science*, 52(6), 861-911.
- LAIDLER K.J. (1993). *The world of physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- LAIDLER K.J. (1984). *J Chem Ed* 61:494-498.
- LAND L.S. (1967) Diagenesis of skeletal carbonates. *Journal of Sedimentary Petrology*, 37, 914-930.

- LAND L.S. (1970) Phreatic versus vadose meteoric diagenesis of limestone : evidence from a fossil water table. *Sedimentology*, 14, 175-185.
- LAND L.S., MOORE C.H. (1980) Lithification, micritization and syndepositional diagenesis of biolithites on the Jamaican Island Slope. *Journal of Sedimentary Petrology* 50(2), 357-370.
- LASAGA A.C. (1979). The treatment of multi-component diffusion and ion pairs in diagenetic fluxes. *American Journal of Science*, 279, 324-346.
- LASAGA A.C. (1981) Reply – Diffusion of seawater ions: significance and consequences of cross coupling effects: further comments and clarifications. *Am. J. Sci.*, 281, 981-988.
- LASAGA A.C. (1998). *Kinetic Theory in the Earth Science*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- LECOLLE J., BOKILO J.E. & BERNAT M. (1990) Soulèvement et tectonique de l'île d'Effaté (Vanuatu) arc insulaire des Nouvelles-Hébrides, au cours du Quaternaire récent. Datations de terrasses soulevées par la méthode U/Th. *Marine Geology*, 94 : 251-270.
- LE TRONG E. (2003) Mise en œuvre de modèles de réseau 3D pour l'étude du transport binaire en milieu poreux. Thèse de l'Université Bordeaux 1.
- LI YH, GREGORY, S (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica. Et Cosmochimica Acta*, 38(5), 703-714.
- LICHTNER P.C. (1985). Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 779-800.
- LICHTNER P.C. (1988). The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid rock interaction in a porous medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 143-165.
- LIGHTFOOT E.N. (1974). Transport phenomena and living systems. New York: Mc Graw-Hill.
- LONGMAN M.W. (1980) Carbonate diagenetic textures from nearsurfacediagenetic environment, *Amer. Assoc. of Petroleum Geologists Bull.*, 64, 461-487.
- MACHEL H.G. (2000) Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis. Pagel M., Barbin V., Blanc P., Ohnenstetter (Eds.), Cathodoluminescence in Geosciences, *Springer-Verlag, Berlin*, 271-301.
- MACINTYRE I.G. (1977) Distribution of submarine cements in a modern Caribbean fringing reef, Galeta point, Panama. *Journal of Sedimentary Petrology*, 47, 503-516.
- MADE B. (1991). Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimistes dans les interactions eau roche. Thèse, 17 mai 1991, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- MAISSE E. (1998). Analyse et simulations numériques de phénomènes de diffusion - dissolution/précipitation en milieu poreux, appliquées au stockage de déchet, Thèse, 3 février 1998, Université Claude Bernard, Lyon 1, France.
- MALIVA R.G. (1998) Skeletal aragonite neomorphism – quantitative modelling of a two-water diagenetic system. *Sed. Geol.*, 121, 179-190.
- MARSHALL J.F., LAUNAY J. (1978) Uplift rates of the Loyalty Islands as determined by ²³⁰Th/ ²³⁴U dating of raised coral terraces. *Quaternary Research*, 9, 186-192.
- MARSHALL J.F. (1983) Lithology and diagenesis of the carbonate foundations of modern reefs in the southern Great Barrier Reef, BMR J. *Austral. Geol. Geophys.*, 8, 253-265.
- MARSHALL D.J. (1988) Cathodoluminescence of Geological Materials: Boston (Unwin Hyman).

- MAURIZOT P., LAFOY Y. (2004) Notice explicative, Carte géol. Nouvelle-Calédonie (1 / 50 000), feuille Lifou, Îles Loyauté. Nouméa : Service des Mines et de l'Energie, Bureau de Recherches Géologiques et Minières.
- MAXWELL J.C. (1866) On the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157, 49-88.
- McGREGOR H.V., GAGAN M.K. (2003) Diagenesis and geochemistry of Porites corals from Papua New Guinea : implications for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2147-2156.
- MERCET C. (2000). Modélisation 3D de l'évolution des transferts à l'échelle du pore. Thèse, 1 décembre 2000, Université Bordeaux 1, France.
- MOORE C.H., (1989) Carbonate diagenesis and porosity. *Developments in sedimentology*. Elsevier, Amsterdam.
- MORSE J. & ARVIDSON R. (2002) The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Science Reviews*, 58, 51-84.
- MORSE J. & MACKENZIE F.T. (1990) *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. *Developments in Sedimentology* 48, Elsevier.
- MODELL M.M., REID R.C. (1983). *Thermodynamics and its applications*. 2nd ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- MOYNE C. (1997). Two-equation model for a diffusive process in porous media using the volume averaging method with an unsteady state closure. *Advances in Water Resources*, 20, 88-107.
- NANCOLLAS G.H. & REDDY M.M. (1971) The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism. *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 824-830.
- NEWMAN J (1991). *Electrochemical systems*, 2nd ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- NIELSEN A.E. (1983) Precipitates: Formation, coprecipitation, and aging. *In Treatise on Analytical Chemistry*. Eds Kolthoff and Elving), Wiley, 269-374.
- NINHAM B.W. (1999). On progress in forces since the DLVO theory. *Advances in Colloid and Interface Science*, 83, 1-17.
- OCHOA-TAPIA J.A., DEL RIO P.J.A. & WHITAKER S. (1993). Bulk and surface diffusion in porous media: an application of the surface averaging theorem. *Chemical Engineering Science*, 48, 2061-2082.
- PAPON P., LEBLOND J. (1990). *Thermodynamique des états de la matière*. Paris : Hermann, Editeurs des Sciences et des Arts.
- PASSE-COUTRIN N., N'GUYEN P, PELMARD R., OUENSANGA A., BOUCHON C. (1995) Water desorption and aragonite-calcite phase transition in scleractinian corals skeleton. *Thermochimica Acta*, 265, 135-140.
- PERRIN C. (2003) Compositional heterogeneity and microstructural diversity of coral skeletons : implications for taxonomy and control on early diagenesis. *Coral Reefs*, 22(2), 109-120.
- PERRIN C. (2004) Early diagenesis of carbonate biocrystals: Isomineralogical changes in aragonite coral skeletons [Diagenèse précoce des biocristaux carbonatés: Transformations isominérales de l'aragonite corallienne]. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 175(2), 95-106.
- PICARD M. L'archipel néo-calédonien, 300 millions d'années pour assembler les pièces d'un puzzle géologique. Centre de Documentation Pédagogique Nouvelle-Calédonie. 102p.

- PINGITORE N.E. (1976) Vadose and phreatic diagenesis : processes, products and their recognition in corals. *Journal of sedimentary petrology*, 46, 985-1006.
- PLUMMER L.N., WIGLEY T.M.L., PARKHURST D.L. (1978a) The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5° and 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.*, 274, 61-83.
- PRIGOGINE I. & KONDEPUDI D. (1999). *Thermodynamique – Des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Paris: Editions Odile Jacob.
- PURSER B.H. (1973) Aspect de la diagenèse carbonatée précoce et ses rapports avec les milieux sédimentaires actuels et anciens, *Sc Terre*, t XVIII 3, 299-313
- QUINTARD M., WHITAKER S. (1987) Ecoulement monophasique en milieu poreux : effet des hétérogénéités locales. *Journal de Mécanique Théorique et Appliquée*, 6(5) 691-706.
- QUINTARD M., WHITAKER S. (1993a) Transport in ordered and disordered porous media: volume averaged equations, closure problems and comparison with experiment. *Review Art. 40, Chemical Engineering Science*, 48(14), 2537-2564.
- QUINTARD M., WHITAKER S. (1993b) One and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems. *Advances in Heat Transfer*, 23, 369-465.
- QUINTARD M., WHITAKER S. (1994a) Transport in ordered and disordered porous media the cellular average and the use of weighting functions. *Transport in Porous Media*, 14, 163-177.
- QUINTARD M., WHITAKER S. (1994b) Transport in ordered and disordered porous media II: generalized volume averaging. *Transport in Porous Media*, 14, 179-206.
- QUINTARD M., WHITAKER S. (1994c) Transport in ordered and disordered porous media IV: computer generated porous media. *Transport in Porous Media*, 15, 51-70.
- QUINTARD M., WHITAKER S. (1994d) Transport in ordered and disordered porous media V: geometrical results for two-dimensional systems. *Transport in Porous Media*, 15, 183-196.
- QUINTARD M., WHITAKER S. (1994e) Transport in ordered and disordered porous media V: geometrical results for two-dimensional systems. *Transport in Porous Media*, 15, 183-196.
- QUINN T.M. (1991) Meteoric diagenesis of Plio-Pleistocene limestones at Enewetak atoll. *Journal of Sedimentary Petrology*, 61, 5, 681-703.
- RABIER C., ANGUI Y. (2004) Modèle multi-échelle de diffusion/réaction en milieu poreux.. *Actes des 22èmes Rencontres Universitaires de Génie Civil -AUGC*, Marne La Vallée, France, 3-4 juin 2004, 8p.
- RABIER C., ANGUI Y. (2005) A process-based approach to the simulation of spatial-time random microstructures. Application to simple expressions of diffusion with reactions. *9th European Congress on Stereology and Image Analysis*, Zakopane, Poland, May 10-13, 2005, 6p.
- REEVES H., KIRKNER D.J. (1998a). Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: effect of the chemistry on the choice of numerical algorithm – 1. Theory. *Water Resources Research*, 24(10), 1719-1729.
- REEVES H., KIRKNER D.J. (1998b). Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: effect of the chemistry on the choice of numerical algorithm – 2. Numerical results. *Water Resources Research*, 24(10), 1730-1739.
- RIBAUD-LAURENTI A., HAMELIN B., MONTAGGIONI L., CARDINAL D., (2001) Diagenesis and its impact on Sr/Ca ratio in Holocene Acropora corals, *Int. J. Earth Sciences*, 90, 438-451.
- RYHMING I.L. (1985). *Dynamique des fluides*. Lausanne : Presses polytechniques romandes.

- SAMSON E., MARCHAND J. (1999). Numerical solution of the extended Nernst-Planck model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 215, 1-8.
- SAMSON E., MARCHAND J., ROBERT J-L, BOURNAZEL J-P (1999). Modeling ion diffusion mechanisms in porous media. *Int. J. Numer. Meth. Engng*, 46, 2043-2060.
- SANDBERG P.A. (1975) New interpretation of Great Salt Lake ooids and ancient non-skeletal carbonate mineralogy. *Sedimentology*, 22, 497-537.
- SCHLANGER S.O. (1963) Subsurface geology of Eniwetok Atoll. *US Geol. Survey Prof. Paper*, 260, 991-1066.
- SCHROEDER J.H. PURSER B.H. (1986) The diagenesis of reefs : a brief review of our present understanding, Reef Diagenesis.
- SALLER A.H. (1992) Calcitization of aragonite in Pleistocene limestones of Enewetak atoll, Bahamas, and Yucatan – An alternative to thin-film neomorphism. *Carbonates and Evaporites*, 7(1), 56-73.
- SEFP (2001) Programme de réhabilitation des sites de carrière, Phase I : Inventaire et diagnostic. Service Environnement de la Direction Etude et Aménagement de la Province des Iles Loyauté, Société d'Etudes et de Formation du Pacifique.
- SHALLER A.H., MOORE C.H. (1989) Meteoric diagenesis, marine diagenesis and microporosity in Pleistocene and Oligocene limestones, Enewetak Atoll, Marshall Islands. *Sed. Geol.*, 63, 253-272.
- SHAMPINE L. F., REICHELT M. W KIERZENKA J. A (1999) Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink”, *SIAM Review*, 41(3).
- .SHERMAN C.E., FLETCHER C.H., RUBIN K.H. (1999) Marine and meteoric diagenesis of Pleistocene carbonates from near shore submarine terrace, Oahu, Hawaii. *Journal of Sed. Res.*, 69, 1083-1097.
- SIGG L., BEHRA P., STUMM W. (2000). *Chimie des Milieux Aquatiques*. Dunod, Paris.
- SJOBERG E.L. (1976) A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 441-447.
- SJOBERG E.L. & RICKARD D.T. (1984) Calcite dissolution kinetics; surface speciation and the origin of the pH dependence. *Chem. Geol.*, 42, 119-136.
- SLATTERY J.C. (1990). *Interfacial Transport Phenomena*. Springer-Verlag, New York.
- STANDARDT G.L., TAYLOR R., KRISHNA R. (1979). The Maxwell-Stefan formulation of irreversible thermodynamics for simultaneous heat and mass transfer. *Chem. Eng. Commun.*, 3, 277-289.
- STANLEY G. (2002) The evolution of modern corals and their early history. *Earth-science reviews*, 1259, 1-31.
- STEFAN J. (1871) Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasmengen, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien*, 63, 63-124.
- STIPP S.L.S. (1999) Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3121-3131.
- STUMM W. & MORGAN J.J. (1996) Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters, Environmental Science and technology, pp. 1024.
- TARJUS G., SCHAAF P. & TALBOT J. (1990) Generalized random sequential adsorption. *J. Chem. Phys.* 93, 8352-8360.

- TAYLOR R., KRISHNA R. (1993). Multicomponent mass transfer. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- TAYLOR F.W., FROHLICH C., LECOLLE J., STRECKER M. (1987) Analysis of partially emerged corals and reef terraces in the central Vanuatu arc: comparison of contemporary coseismic and nonseismic with Quaternary vertical movements. *J. Geophys. Res.*, 92, 4905-4933.
- TENG H.H., DOVE P.M., DE YOREGO J.J. (2000) Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13), 2255-2266.
- THOVERT J.F., SALLES J. & ADLER P.M. (1993) Computerized characterization of the geometry of real porous media: their discretization, analysis and interpretation. *J. of Microscopy*, 170,(1),65-79.
- TRIBBLE G., SANSONE F., BUDDEMEIRER R. (1992) Hydraulic exchange between a coral reef and surface sea water. *Geological Society of America Bulletin*, 104 , 1280-1291.
- TRUC O., OLLIVIER J-P, NILSSON L-O (2000). Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test – *MsDiff* code. *Cement and Concrete Research*, 30, 1581-1592.
- TUCKER J.V. (1982) Precambrian dolomites: petrographic and isotopic evidence that they differ from Phanerozoic dolomites. *Geology*, 10, 7-12.
- VAN CAPPELLEN P., CHARLET L., STUMM W., WERSIN P. (1993) A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3505-3518.
- VAN DER LEE J. (1997a) HYTEC, un modèle couplé hydro-géochimique de migration de polluants et de colloïdes. *Technical Report LHM/RD/97/02, CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.*
- VAN DER LEE J. & DE WINDT L. (2001) Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. *J. of Cont. Hydro.*, 47, 265-282.
- VOLLBRECHT R., (1990) Marine and meteoric diagenesis of submarine pleistocene carbonates from the Bermuda Platform. *Carbonates and Evaporites.*, 5(1), 13-95.
- VERON J.E.N. (1986) Corals of Australia and the Indo-Pacific. *Angus and Robertson, Australia*, 644p.
- VERON J.E.N. (2000) Corals of the world. *Australian Institute of Marine Sciences, Townsville.*
- WAELEBROECK C., LABEYRIE L., MICHEL E., DUPLESSY J.C., MCMANUS J.F., LAMBECK K., BALBON E. & LABRACHERIE M. (2002) Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews*, 21(1-3), 295-305.
- WALTER A., FRIND E., BLOWES D., PTACEK C., MOLSON J. (1994) Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater: 1. Model development and evaluation. *Water Resour. Res.*, 30(11), 3137-3148.
- WASHBURN E.W. (1921) The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17 (3), 273-283.
- WEYL P. K. 1958 The solution kinetics of calcite. *J. Geol.*, 66. 163-176
- WHITAKER S. T. *Fundamental Principles of Heat Transfer*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- WHITAKER S. (1986a). Transport processes with heterogeneous reactions. In: S Whitaker and AE CASSANO eds. *Chemical Concept and design of chemical reactors*, Ch. 1. New York: Gordon and Breach Publishers, 1-94.

- WHITAKER S. (1986b). Transient diffusion, adsorption and reaction in porous catalysts: The reaction controlled, quasi-steady catalytic surface. *Chemical Engineering Science*, 41, 3015-3022.
- WHITAKER S. (1986c). Transient diffusion, adsorption and reaction in porous catalysts: The reaction controlled, quasi-steady catalytic surface. *Chemical Engineering Science*, 41(12), 3015-3022.
- WHITAKER S. (1987). Mass transport and reaction in catalyst pellets. *Transport in Porous Media*, 2, 269-299.
- WHITAKER S. (1992). The species mass jump condition at a singular surface. *Chemical Engineering Science*, 47, 1677-1685.
- WHITAKER S. (1999). The method of volume averaging. *Kluwer Academic Publishers*, 217p.
- WOOD B.D. & WHITAKER S. (1998). Diffusion and Reaction in biofilms. *Chemical Engineering Science*, 53, 397-425.
- WOOD B.D., QUINTARD M. & WHITAKER S. (2000). Jump conditions at non uniform boundaries: the catalytic surface. *Chemical Engineering Science*, 55, 5231-5245.
- WOOD B.D., QUINTARD M. & WHITAKER S. (2004). Estimation of adsorption rate coefficient based on the Smoluchowski equation. *Chemical Engineering Science*, 59, 1905-1921.
- XU T., PRUESS K. & BRIMHALL G. (1999) An improved equilibrium-kinetics speciation algorithm for redox reactions in variably saturated subsurface flow systems. *Comput. Geosci.*, 25, 655-666.
- XU, T., WHITE, S. P., PRUESS, K. & BRIMHALL G. H. (2000) Modeling of pyrite oxidation in saturated and unsaturated subsurface flow systems. *Transport in Porous Media*, 39, 25-56.
- YEH G., TRIPATHI V. (1991) A model for simulating transport of reactive multispecies components: model development and demonstration. *Water Resour. Res.*, 27(12), 3075-3094.
- ZUDDAS P. & MUCCI A. (1998) Kinetics of calcite precipitation from seawater : II. The influence of the ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(5), 757-766.
- MINERALOGY DATABASE <http://www.webmineral.com>

RESUME :

Ce travail concerne l'évolution au cours du temps d'un système carbonaté sous l'effet de phénomènes de transport et de processus chimiques. La diagenèse carbonatée étudiée ici est la calcitisation, *i.e.*, la transformation en calcite de l'aragonite constituant le squelette des coraux du genre *Porites*. En effet, le corail, qui sécrète son squelette en environnement marin peut subir au cours de son histoire une évolution au milieu sub-aérien suite à l'émergence du récif. Le squelette aragonitique alors confiné dans les lentilles d'eau douce, caractéristiques des aquifères coralliens, devient métastable et peut, à terme, être totalement calcitifié.

La compréhension de ces phénomènes est appréhendée par une approche pluridisciplinaire qui relève à la fois de la géologie (1) et de la physique des milieux poreux (2).

1. Géologie - Différents stades de calcitisation sont investigués sur des coraux fossiles datés de l'Holocène et du Pléistocène échantillonnés sur les terrasses soulevées de Nouvelle-Calédonie, Vanuatu et Wallis et Futuna (Pacifique Sud-Ouest). Les produits de la diagenèse sont observés et caractérisés par différentes techniques d'analyses (Diffraction de Rayons X, microscopie optique, imagerie de cathodoluminescence, spectroscopie Raman, Microscopie Electronique à Balayage, microsonde électronique...) pour argumenter l'origine de la calcite néoformée et identifier les processus mis en jeu, notamment l'implication ou non d'une étape de transport.

2. Physique des milieux poreux - Les données expérimentales révèlent l'existence d'hétérogénéités structurales à l'échelle de la lame mince. Pour expliquer ces hétérogénéités, on développe, à l'échelle microscopique, un modèle de transport réactif multicomposant incluant les processus représentatifs de la diagenèse du corail (diffusion de type traceur, migration, adsorption/désorption, réactions cinétiques et /ou à l'équilibre). Des simulations numériques préliminaires 1D sont présentées et discutées pour évaluer l'importance relative des phénomènes intervenant dans la précipitation de la calcite. Ce type de simulations numériques peut servir de point de départ à une procédure de changement d'échelles, permettant d'intégrer des paramètres supplémentaires (notamment plusieurs échelles de descriptions...). Ceci est illustré à l'aide de la prise de moyenne volumique, dans le cas d'un échantillon 3D de *Porites* subissant un processus de transport réactif fortement idéalisé.

MOTS-CLES : transport diffusif-réactif multicomposant, milieu poreux, microstructure, diagenèse carbonatée, corail, *Porites*, aragonite-calcite.

ABSTRACT :

This work deals with spatial-time evolution of a carbonate system due to transport and chemical processes. In this study, carbonate diagenesis is focused on calcitization, *i.e.* the aragonite to calcite transformation of *Porites* coral skeletons.

The comprehension of these phenomena is apprehended by a multi-field approach relevant from both geology (1) and porous media physics (2).

1. Geology - Various stages of calcitization are investigated in a series of Pleistocene and Holocene fossil corals, sampled in uplifted terraces of New-Caledonia, Wallis and Futuna, and Vanuatu (South-West Pacific). Diagenetic cements are observed and characterized at a fine scale by various imagery techniques (X Ray Diffraction, Optical Microscopy, Cathodoluminescence Imagery, Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Electron Microprobe...) in order to discriminate the different phases of calcitization and to identify the involved mechanisms.

2. Porous media physics - With the aim explaining structural heterogeneities observed at the "thin section scale", a model of multicomponent reactive transport is developed at the microscopic scale including the significant processes of the coral diagenesis (tracer diffusion, migration due to the species charge, adsorption/desorption, kinetic and/ or thermodynamic chemical reactions). Preliminary 1D direct simulations are presented and discussed in terms of the most significant microscopic processes for calcite cementation. This type of numerical experiments can be used as the basis of a tractable upscaling procedure, which allow taking into account additional parameters (in particular several scales of description...). This is illustrated for a digitized 3D sample of *Porites* subjected to an idealized process of reaction transport.

KEYWORDS : Multicomponent diffusive-reactive transport, porous media, microstructure, carbonate diagenesis, coral, *Porites*, aragonite-calcite.