



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

Premiers résultats

6 novembre 2018

Imen Zaier

Directeurs de thèse :

Joël BILLIOTTE – *Centre Géosciences – MINES ParisTech Fontainebleau*

Farid LAOUAFA – *Ineris Verneuil en Halatte*

Co-encadrant : Arnaud CHARMOILLE - *Ineris Verneuil en Halatte*



- 1 Positionnement du problème
 - Problématique
 - Contexte
 - Cadre de la recherche

- 2 Avancement des travaux
 - Cadre théorique
 - Protocoles expérimentaux
 - Utilisation de disques tournants
 - Essais de dissolution du gypse en batch
 - Conclusions

- 3 Suite des études

1 Positionnement du problème

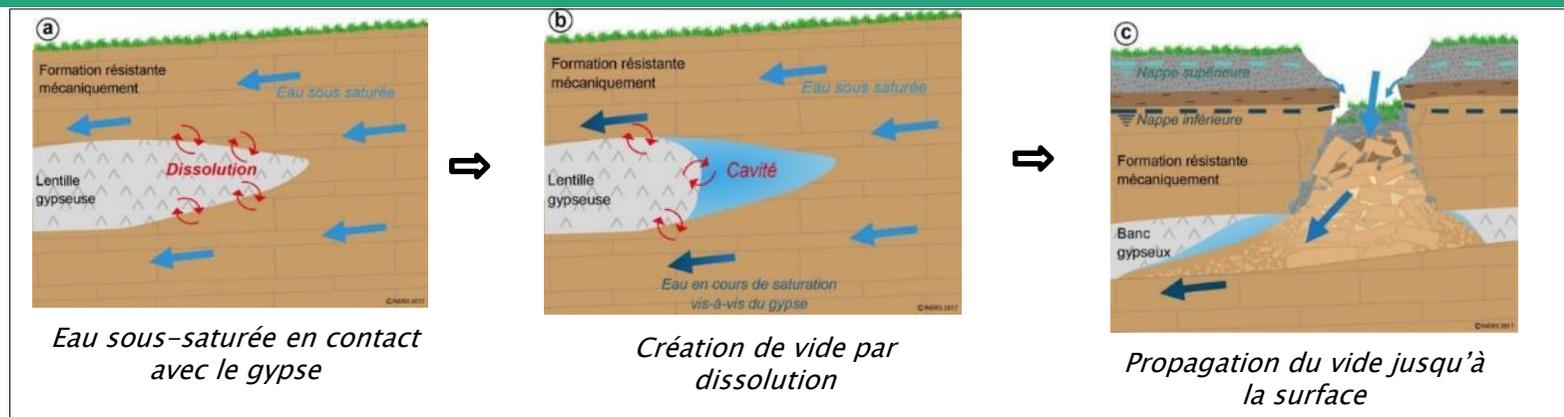
- Problématique
- Contexte
- Cadre de la recherche

2 Avancement des travaux

- Cadre théorique
- Protocoles expérimentaux
 - Utilisation de disques tournants
 - Essais de dissolution du gypse en batch
- Conclusions

3 Suite des études

Contexte



Marché de recherche et développement sur les processus de dissolution du gypse réalisé pour le compte de la Société du Grand Paris (SGP):

Action 2 : Compréhension des mécanismes de dissolution et des mouvements de terrain associés dans le contexte de la Plaine de France

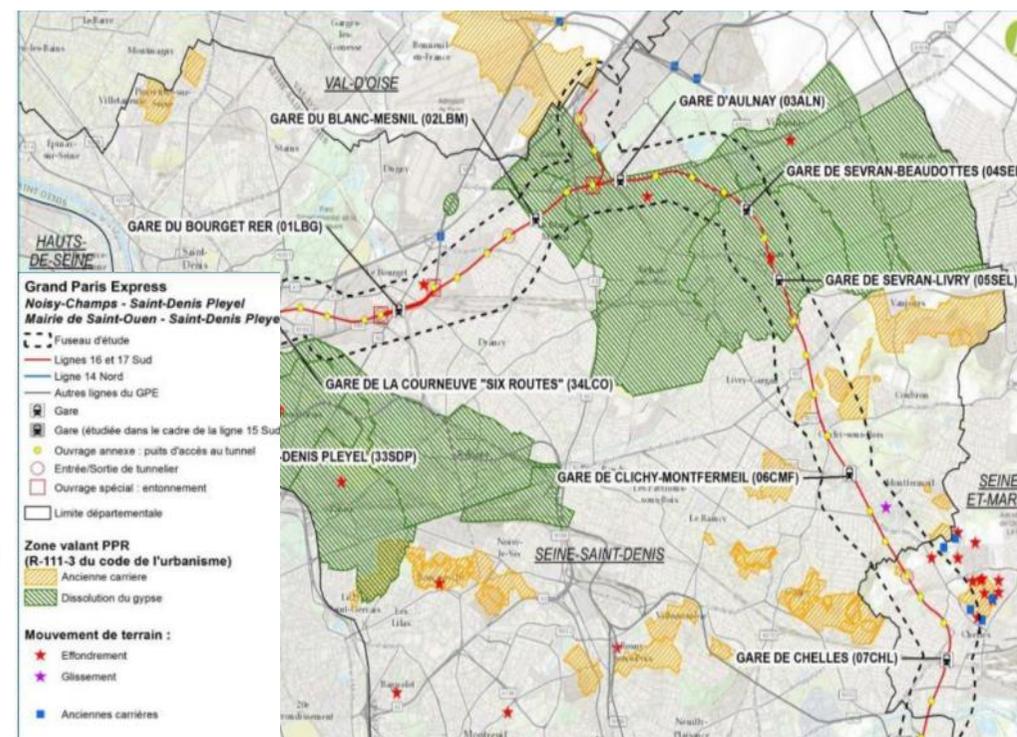
Tâche 2.2 : Consolidation fonctionnement hydrogéologique

Tâche 2.3 : Etude des couplages dans les processus de dissolution

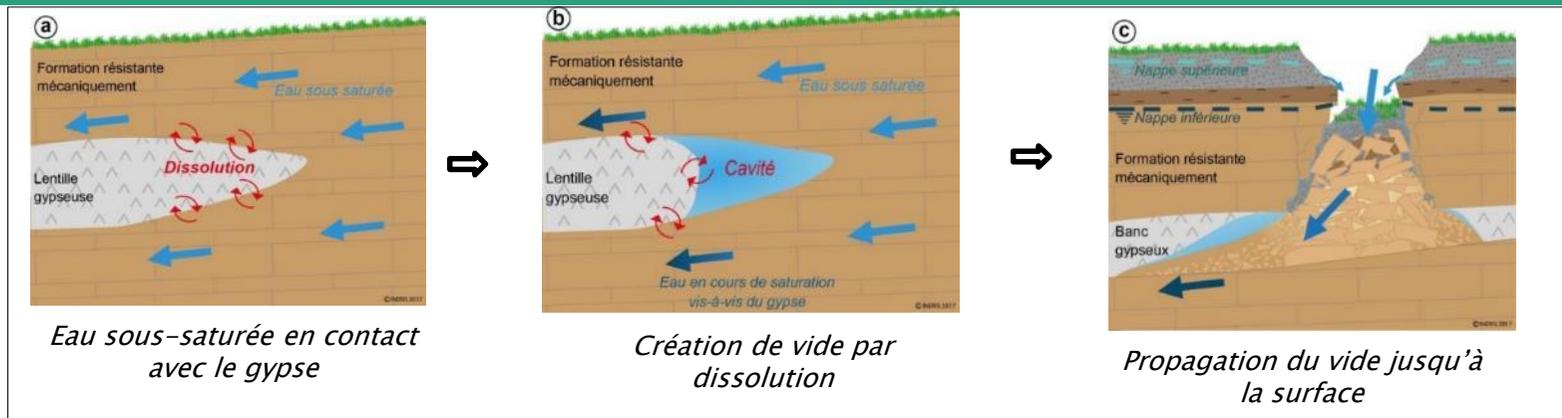
✓2.3.1 Expérimentations de laboratoire

✓2.3.2 Modélisation des couplages hydrauliques et chimiques

✓2.3.3 Approche méthodologique



Contexte



Marché de recherche et développement sur les processus de dissolution du gypse réalisé pour le compte de la Société du Grand Paris (SGP):

Action 2 : Compréhension des mécanismes de dissolution et des mouvements de terrain associés dans le contexte de la Plaine de France

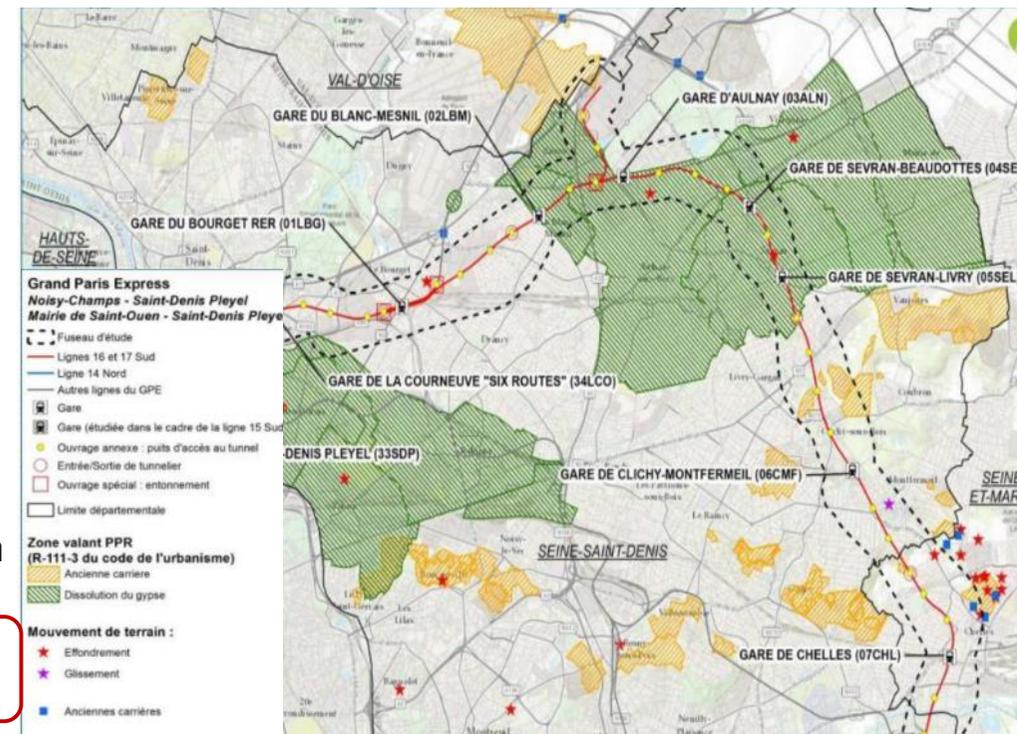
Tâche 2.2 : Consolidation fonctionnement hydrogéologique

Tâche 2.3 : Etude des couplages dans les processus de dissolution

✓2.3.1 Expérimentations de laboratoire

✓2.3.2 Modélisation des couplages hydrauliques et chimiques

✓2.3.3 Approche méthodologique



Etude des couplages hydrodynamiques, chimiques et mécaniques intervenant dans les processus de dissolution du gypse

➤ Travaux de laboratoire :

- Quantifier expérimentalement la cinétique de dissolution:
 - Tests sur différents faciès du gypse issus des carothèques du Grand Paris et de Mines–ParisTech
- Caractérisation de l'érosion/ déstructuration du matériaux dans la création du vide

➤ Travaux de modélisation : (année 3)

- Implémentation loi expérimentale et application à des cas types

1 Positionnement du problème

- Problématique
- Contexte
- Cadre de la recherche

2 Avancement des travaux

- Cadre théorique
- Protocoles expérimentaux
 - Utilisation de disques tournants
 - Essais de dissolution du gypse en batch
- Conclusions

3 Suite des études

Cadre théorique

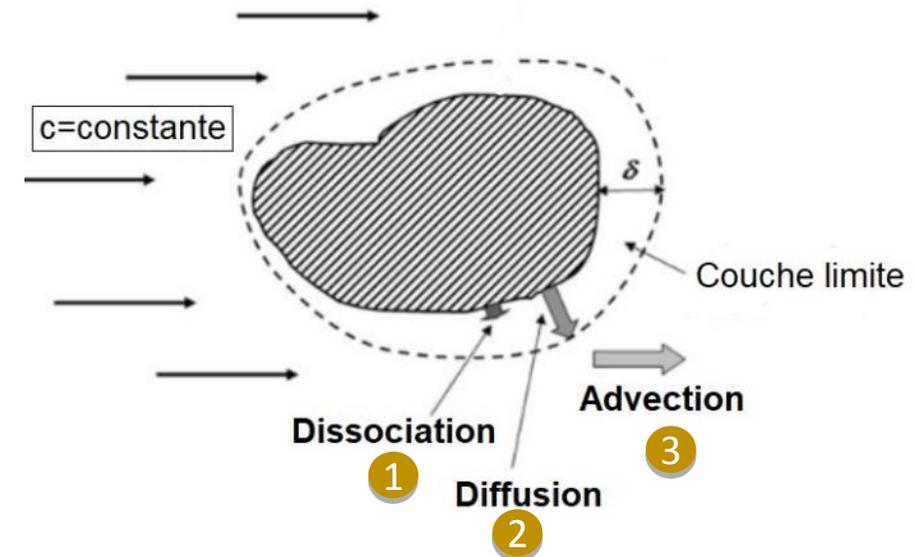
Caractérisation de la cinétique de dissolution

1 Le modèle cinétique contrôlé par réaction:

$$\tau_s = k_s \left(1 - C_s / C_{ref}\right)^n$$

2 Le modèle cinétique contrôlé par transport:

$$\tau_t = k_t (C_s - C_b) / C_{ref} \quad k_t = \frac{D}{\delta} C_{ref}$$



Le modèle cinétique mixte réaction transport

$$\tau = \tau_s = \tau_t$$

k_s : constante de dissolution au niveau de l'interface solide-solution
 n : ordre de cinétique supérieur à l'unité
 C_s : concentration des espèces dissoutes à la surface du solide
 C_{ref} : concentration de la solution à saturation
 C_b : concentration des espèces en solution
 k_t : constante du transport des espèces en solution

❖ Cinétique d'ordre > 1 :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} \tau$$

$$\Rightarrow C(t) = f(k, n) \Rightarrow k, n??$$

- Mesure en continu de la **conductivité électrique** de la solution :

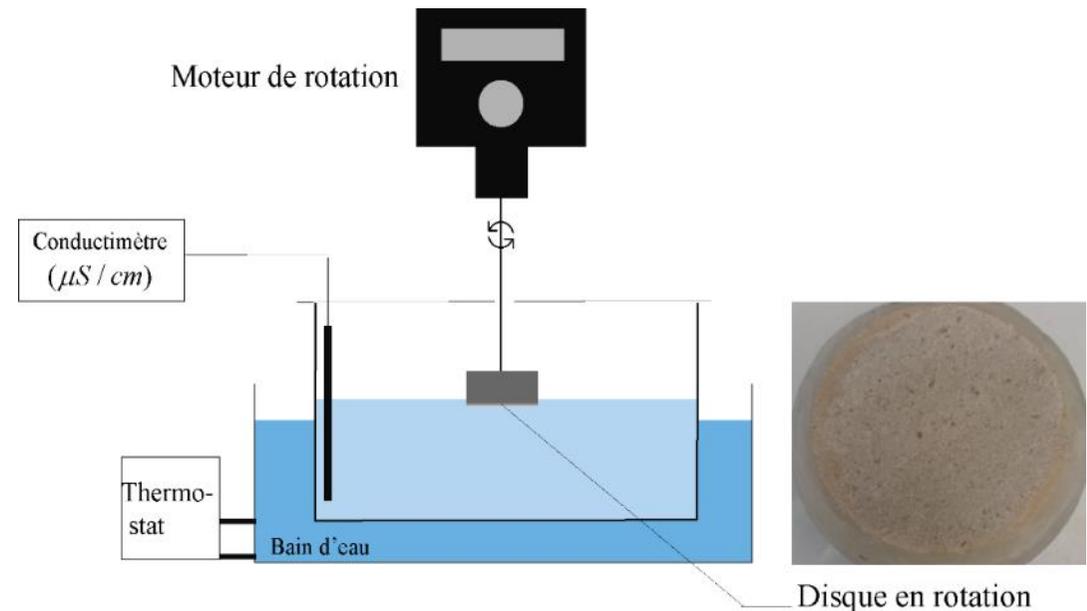
$$\frac{d\sigma_{rel}(t)}{dt} = \tau_0(1 - \sigma_{rel}(t))^n$$

$$\tau_0 = \frac{A}{V} k_\sigma = \frac{A}{V} \frac{k}{C_{ref}}$$

Dispositif expérimental

Gamme de vitesse testée : 50 – 400 tr/min

Gamme de température: 10 – 20°C



- Etude sur des disques de gypse : ➡ saccharoïde
➡ albastroïde

- Mesure en continu de la **conductivité électrique** de la solution :

$$\frac{d\sigma_{rel}(t)}{dt} = \tau_0(1 - \sigma_{rel}(t))^n$$

$$\tau_0 = \frac{A}{V} k_\sigma = \frac{A}{V} \frac{k}{C_{ref}}$$

Dispositif expérimental

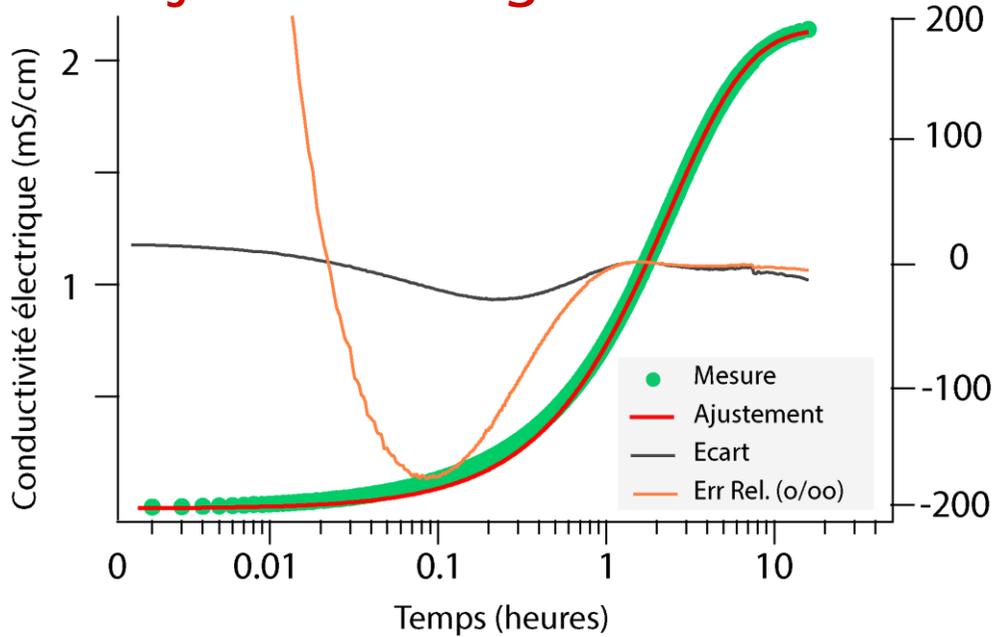
Gamme de vitesse testée : 50 – 400 tr/min

Gamme de température: 10 – 20°C

- Etude sur des disques de gypse polis de diamètre $\varnothing 50$ mm



I. Ajustement global



Gypse saccharoïde: $T=15^{\circ}\text{C}$ $\omega = 100 \text{ tr/min}$

$$\tau_0 = 0,39 \mu\text{m/s}$$

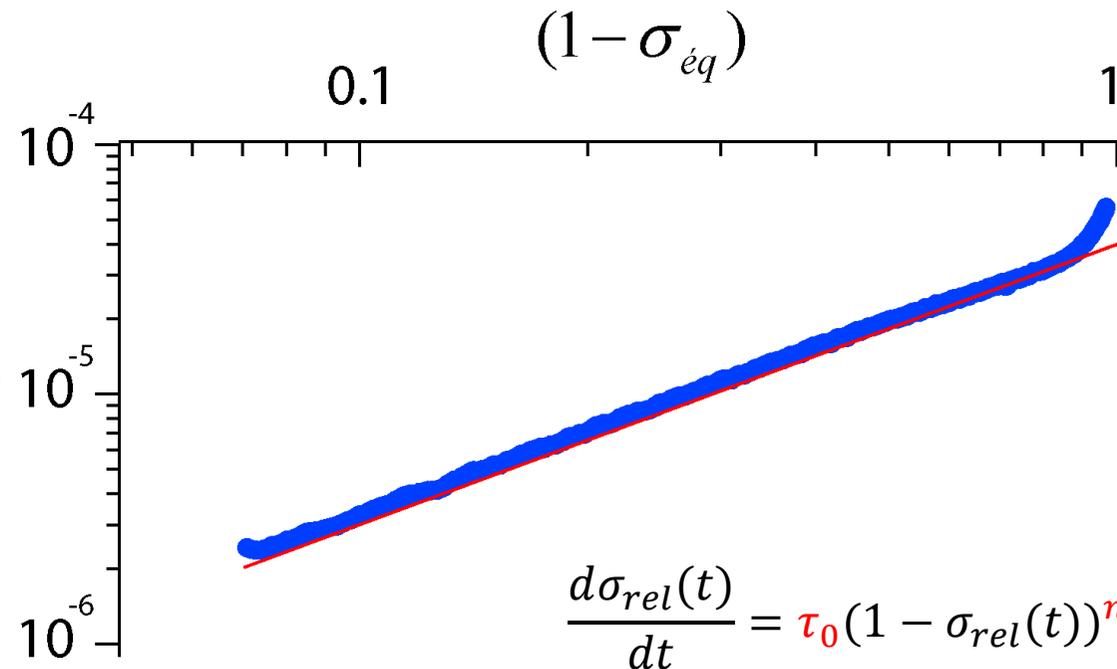
$$n = 1,1$$

II. La dérivée

$$\tau_0 = 0,4 \mu\text{m/s}$$

$$n = 1,12$$

$$\frac{d\sigma_{\text{éq}}}{dt}$$

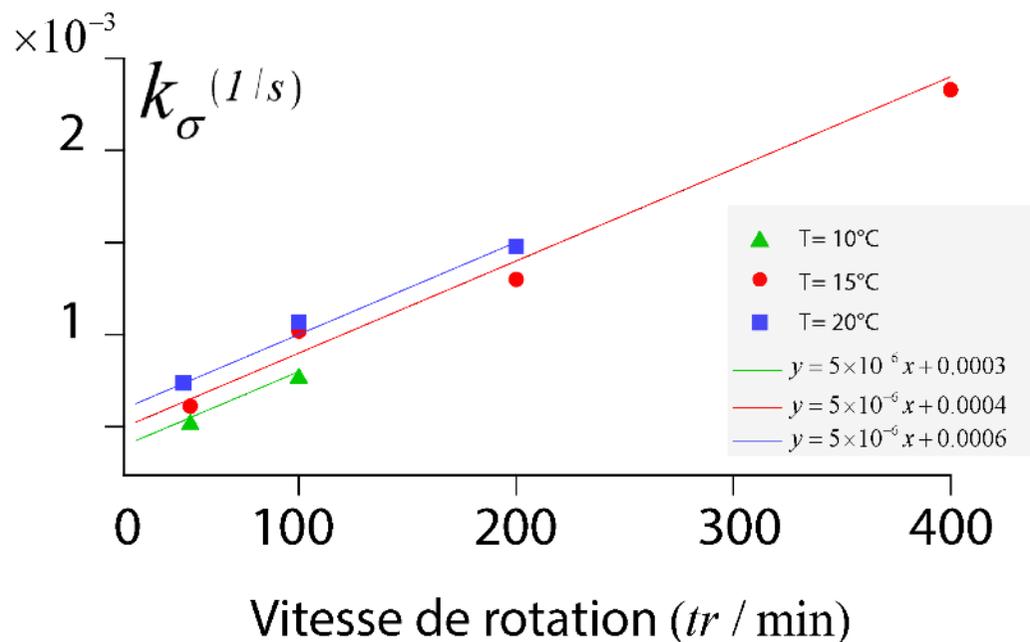


Influence de la vitesse de rotation 1/2

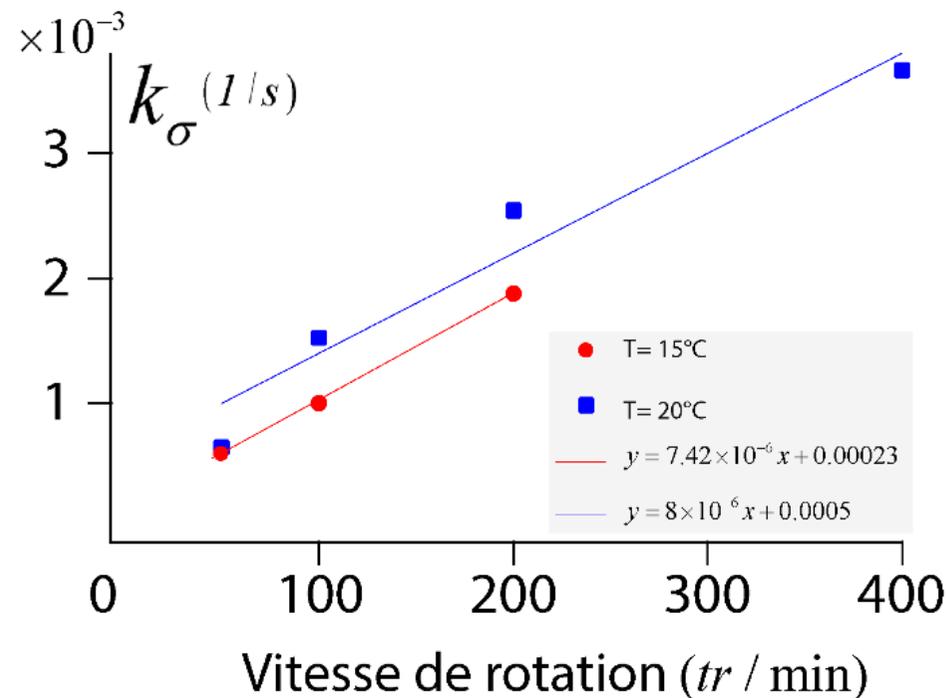
Premiers résultats: Utilisation de disques tournants

❖ Forte influence de la vitesse de rotation sur la constante de dissolution:

→ Gypse saccharoïde



→ Gypse albastroïde



➡ Pour chaque faciès, définition d'une valeur de k et n à vitesse nulle dans l'eau pure

Influence de la vitesse de rotation 2/2

Premiers résultats: Utilisation de disques tournants

❖ A vitesse nulle:

Echantillon gypse	Paramètres	T=15°C	T=20°C
saccharoïde	<i>Taux de récession ($\mu\text{m/s}$)</i>	0.16	0.23
	<i>Taux de dissolution ($\text{mmol/cm}^2/\text{s}$)</i>	2.1×10^{-4}	3.1×10^{-4}
	<i>Ordre de la loi cinétique n</i>	[1.1-1.16]	[1.06-1.33]
albastroïde	<i>Taux de récession ($\mu\text{m/s}$)</i>	0.09	0.21
	<i>Taux de dissolution ($\text{mmol/cm}^2/\text{s}$)</i>	1.2×10^{-4}	2.8×10^{-4}
	<i>Ordre de la loi cinétique n</i>	[1.01-1.17]	[1.02-1.11]

Influence de la vitesse de rotation 2/2

Premiers résultats: Utilisation de disques tournants

❖ A vitesse nulle:

Echantillon gypse	Paramètres	T=15°C	T=20°C
<u>saccharoïde</u>	<i>Taux de récession ($\mu\text{m/s}$)</i>	0.16	0.23
	<i>Taux de dissolution ($\text{mmol/cm}^2/\text{s}$)</i>	2.1×10^{-4}	3.1×10^{-4}
	<i>Ordre de la loi cinétique n</i>	[1.1-1.16]	[1.06-1.33]
albastroïde	<i>Taux de récession ($\mu\text{m/s}$)</i>	0.09	0.21
	<i>Taux de dissolution ($\text{mmol/cm}^2/\text{s}$)</i>	1.2×10^{-4}	2.8×10^{-4}
	<i>Ordre de la loi cinétique n</i>	[1.01-1.17]	[1.02-1.11]

Influence de la vitesse de rotation 2/2

Premiers résultats: Utilisation de disques tournants

❖ A vitesse nulle:

Echantillon gypse	Paramètres	T=15°C	T=20°C
<u>saccharoïde</u>	<i>Taux de récession ($\mu\text{m/s}$)</i>	0.16	0.23
	<i>Taux de dissolution ($\text{mmol/cm}^2/\text{s}$)</i>	2.1×10^{-4}	3.1×10^{-4}
	<i>Ordre de la loi cinétique n</i>	[1.1-1.16]	[1.06-1.33]
<u>albastroïde</u>	<i>Taux de récession ($\mu\text{m/s}$)</i>	0.09	0.21
	<i>Taux de dissolution ($\text{mmol/cm}^2/\text{s}$)</i>	1.2×10^{-4}	2.8×10^{-4}
	<i>Ordre de la loi cinétique n</i>	[1.01-1.17]	[1.02-1.11]

Influence de la vitesse de rotation 2/2

Premiers résultats: Utilisation de disques tournants

❖ A vitesse nulle:

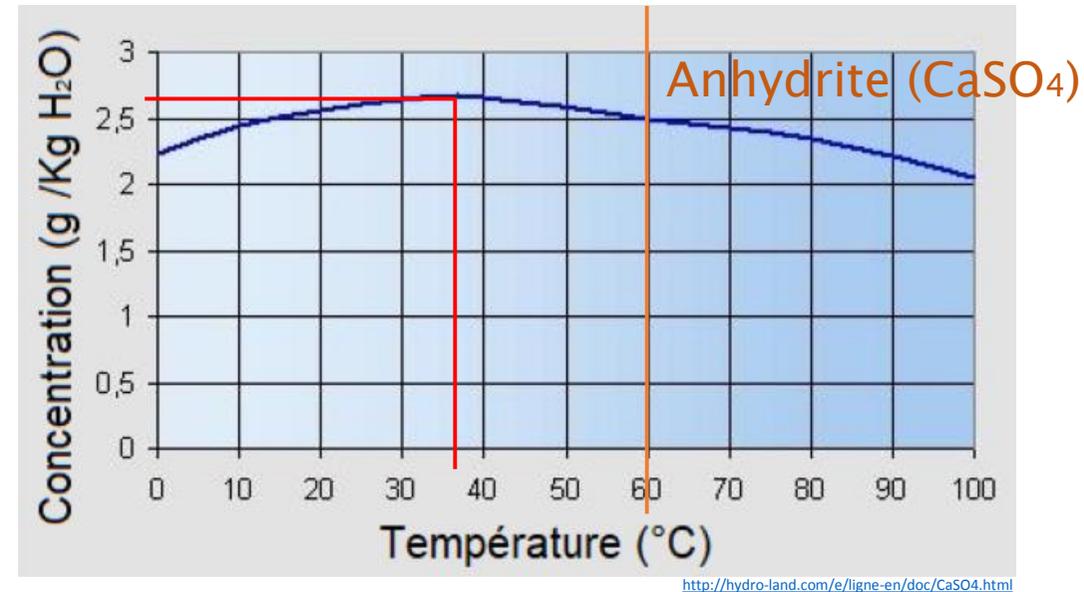
Echantillon gypse	Paramètres	T=15°C	T=20°C
<u>saccharoïde</u>	<i>Taux de récession ($\mu\text{m/s}$)</i>	0.16	0.23
	<i>Taux de dissolution ($\text{mmol/cm}^2/\text{s}$)</i>	2.1×10^{-4}	3.1×10^{-4}
	<i>Ordre de la loi cinétique n</i>	[1.1-1.16]	[1.06-1.33]
<u>albastroïde</u>	<i>Taux de récession ($\mu\text{m/s}$)</i>	0.09	0.21
	<i>Taux de dissolution ($\text{mmol/cm}^2/\text{s}$)</i>	1.2×10^{-4}	2.8×10^{-4}
	<i>Ordre de la loi cinétique n</i>	[1.01-1.17]	[1.02-1.11]

Influence de la température 1/2

Rappel

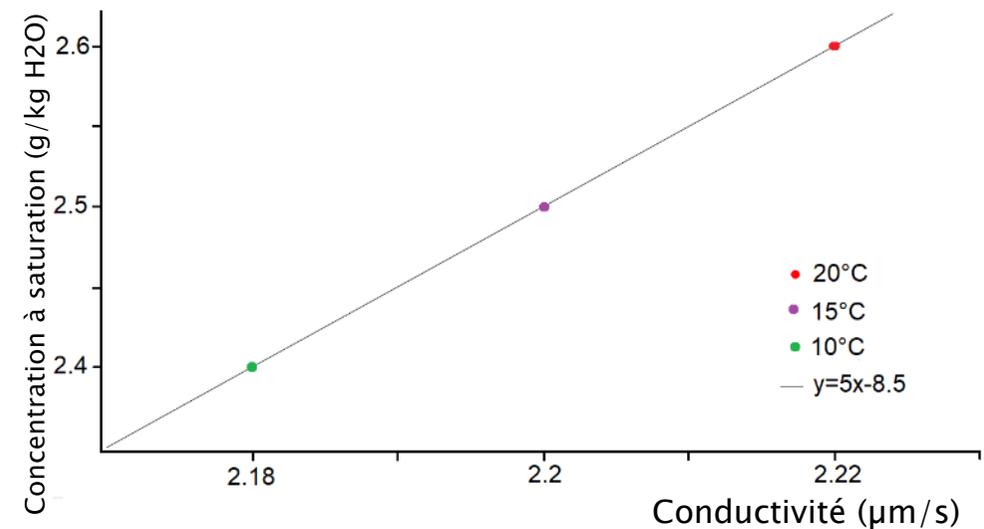
- Solubilité varie avec la température (g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /kg H_2O):

→ Maximum de solubilité entre 35°C et 40°C de l'ordre de 0.26%



- Mesure de la conductivité de la solution d'un flacon de référence:

→ Etat de saturation dépend de la température et quantifiable par la mesure de conductivité



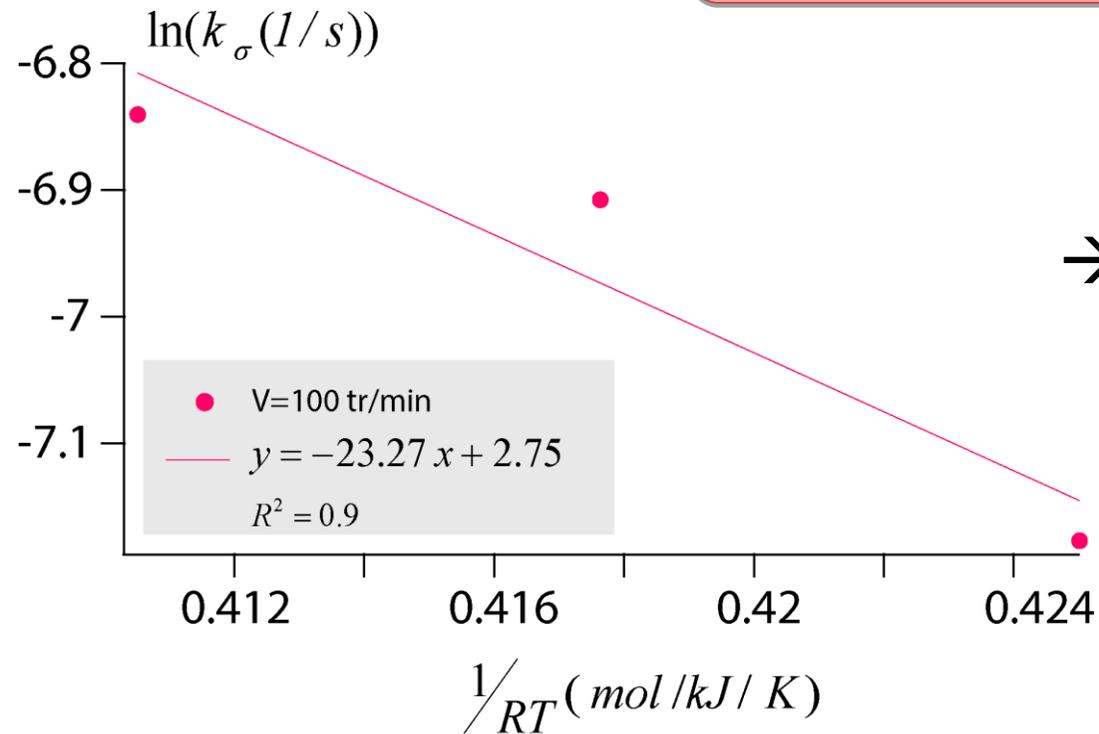
Influence de la température 2/2

Premiers résultats: Utilisation de disques tournants

- Evolution avec la température selon la loi d'Arrhenius

$$k = \alpha \cdot e^{-E/RT}$$

α : facteur pré-exponentiel
 E : énergie d'activation (KJ/mol)
 R : constante des gaz parfaits (8314 KJ/mol/k)



→ Droite de régression donne E et α

$$\ln(k) = 2.75 - 23.27/RT$$

➔ Extrapolation des paramètres k et n en dehors du domaine de température mesurée

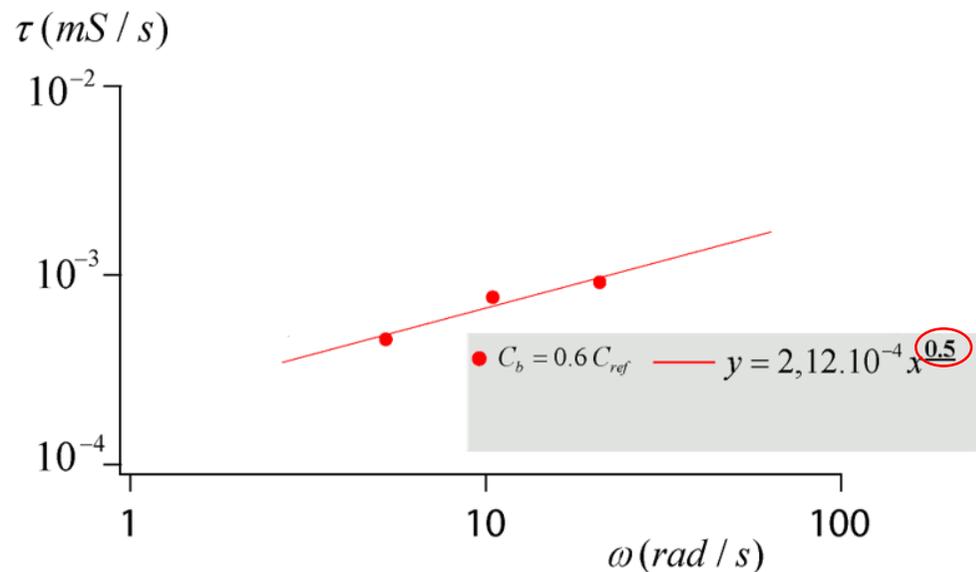
Influence de la rugosité 1/2

Expérience de disque tournant sous conditions contrôlées

Théorie de Levich

Expérience conventionnelle de disques tournants

$$\tau = \alpha D^{2/3} \vartheta^{-1/6} \omega^\beta \quad \beta = 0.5$$



- Gypse alastroïde: $T=15^\circ C$

❖ Expérience sous conditions contrôlées:

✓ $C_b = 0.6 C_{ref}$

- ✓ Mesure de la conductivité jusqu'à variation de $10 \mu S/cm$

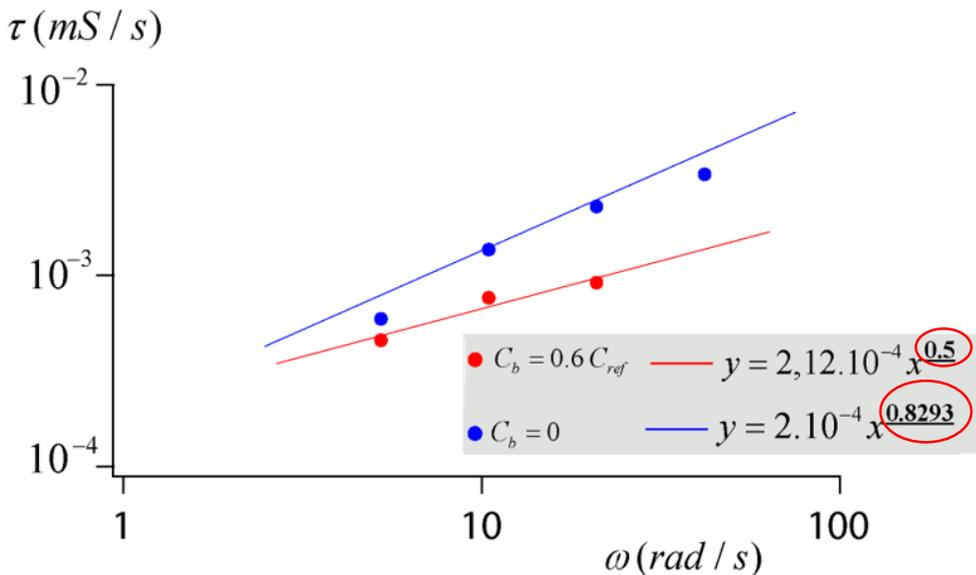
Influence de la rugosité 1/2

Expérience de disque tournant sous conditions contrôlées

Théorie de Levich

Expérience conventionnelle de disques tournants

$$\tau = \alpha D^{2/3} \vartheta^{-1/6} \omega^\beta \quad \beta = 0.5$$



- Gypse alastroïde: $T=15^\circ\text{C}$

❖ Expérience sous conditions contrôlées:

✓ $C_b = 0.6 C_{ref}$

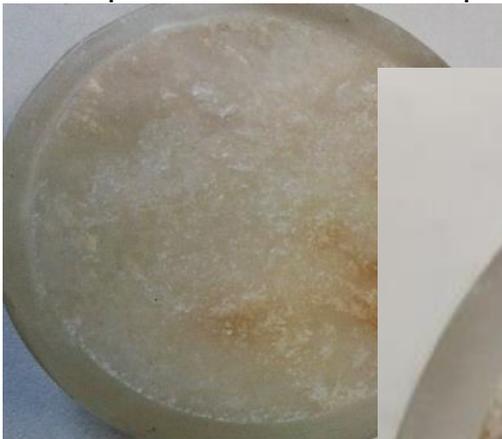
✓ Mesure de la conductivité jusqu'à variation de $10 \mu\text{S}/\text{cm}$

❖ $C_b = 0 \quad \beta > 0.5$

➡ Ecart à l'interprétation : développement d'une rugosité de surface par dissolution pendant l'expérience.

Influence de la rugosité 2/2

- ❖ En fin d'expériences avec des disques tournants



Gypse alabastré



Gypse alabastré

Influence de la rugosité 2/2

- ❖ En fin d'expériences avec des disques tournants



Gypse albaströide G



Gypse saccharoïde

Influence de la rugosité 2/2

❖ En fin d'expériences avec des disques tournants



Gypse albaströide



Gypse saccharöide

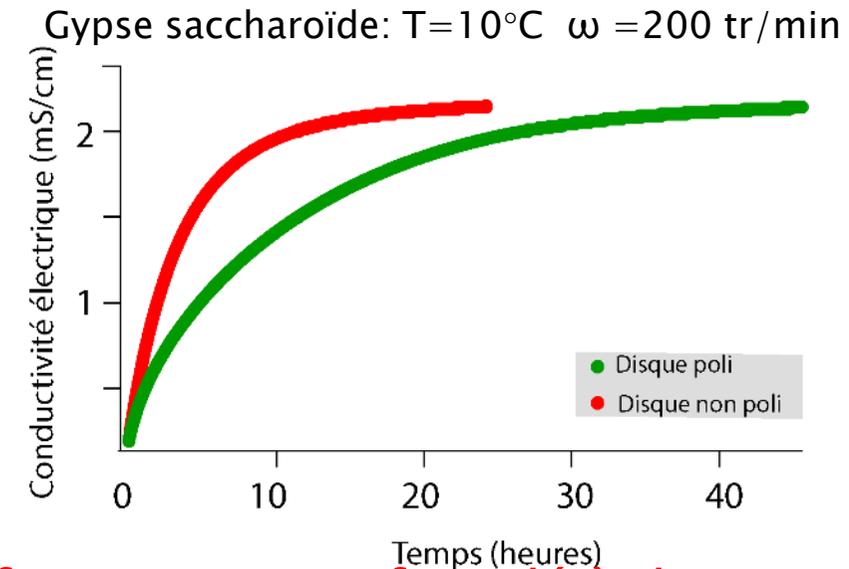


Gypse saccharöide

❖ Essai d'un disque tournant sans polissage

- Sans polissage: $\tau_0 = 0,7 \mu m/s$
- Avec polissage: $\tau_0 = 0,27 \mu m/s$

→ Amplification du taux de récession



➡ **A prendre en compte:** in situ la dissolution se fait sur une surface déjà dissoute

➡ **Conditions in situ favorables à un taux de dissolution plus élevé**

Retour d'expérience: utilisation de disques tournants

- Influence de la texture sur la dissolution macroscopique : insolubles + cristallisations

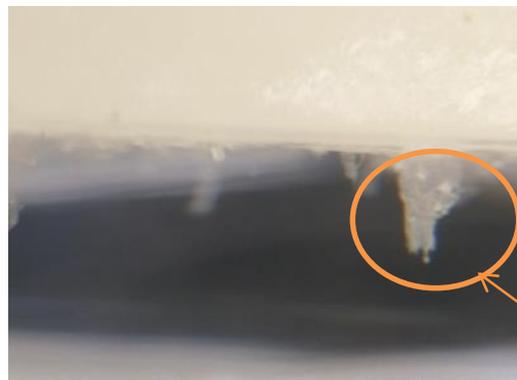
❖ Observations en fin d'expériences avec des disques tournants:

→ Gypse saccharoïde de Vaujours



Gel sur la surface

→ Gypse albastroïde



Dendrites sous la surface du disque



Au fond du bécher

Dépôt solide

*Tâches floues
Particules flottantes à la surface*

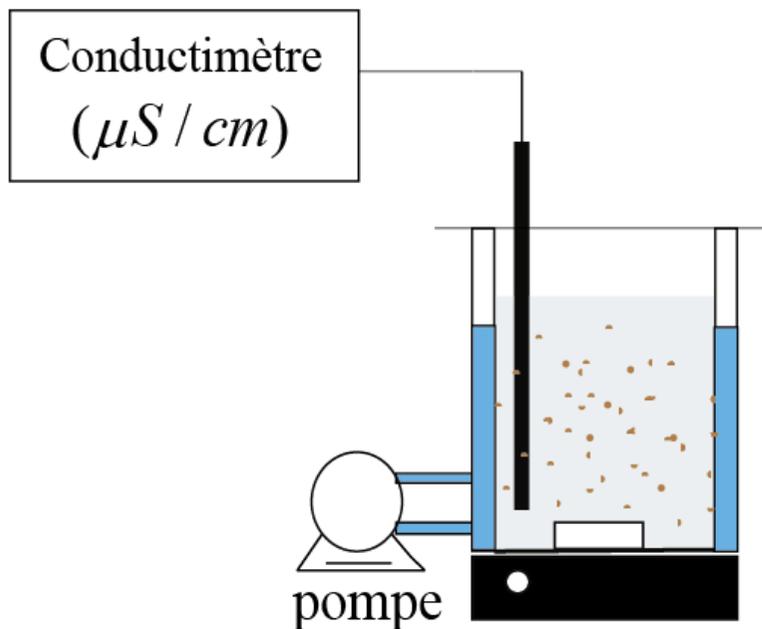
Essais de dissolution du gypse en batch

❖ Revisiter protocole Jeschke et al 2001: double cinétique de dissolution

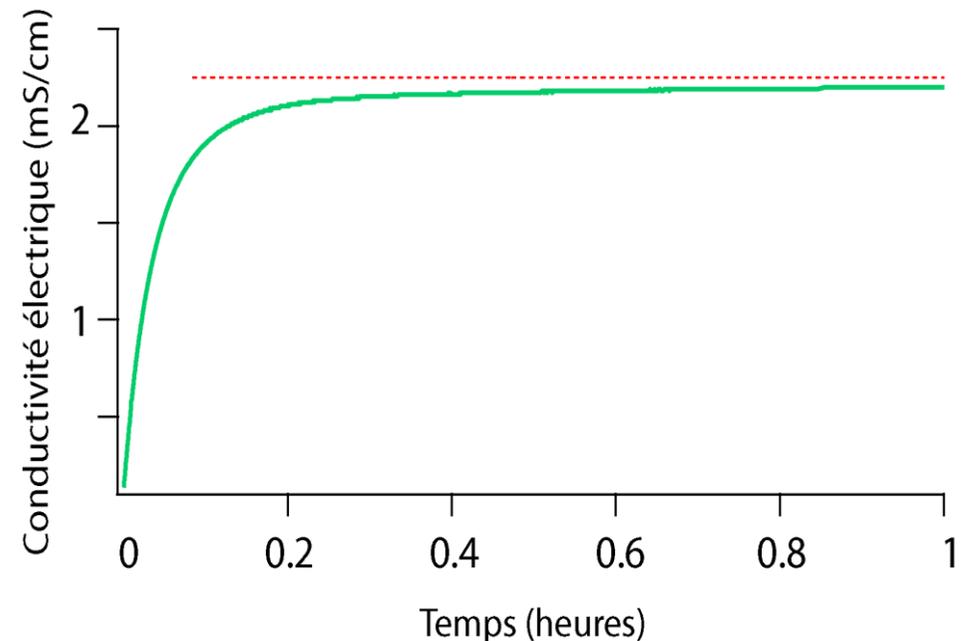
$$\tau_1 = k_{S_1} \left(1 - c_s/c_{eq}\right)^{n_1} \text{ pour } c_s < 0.94 c_{eq} \Rightarrow n_1 = 1.2 \pm 0.2$$

$$\tau_2 = k_{S_2} \left(1 - c_s/c_{eq}\right)^{n_2} \text{ pour } c_s \geq 0.94 c_{eq} \Rightarrow n_2 = 4 - 4.5$$

Protocole expérimental :

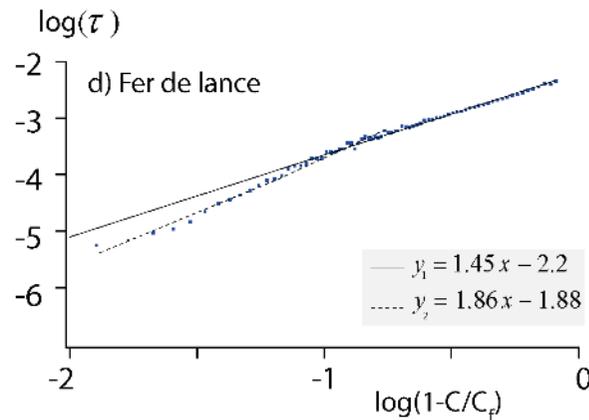
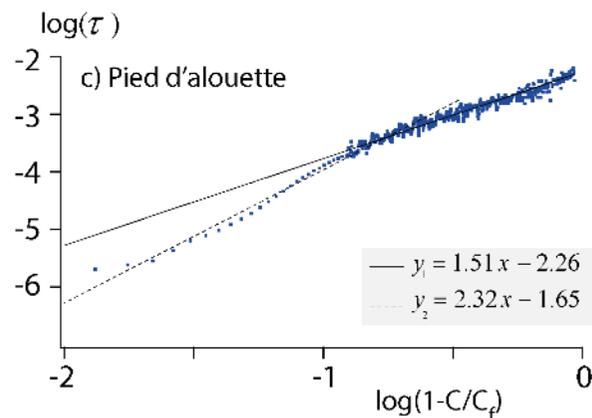
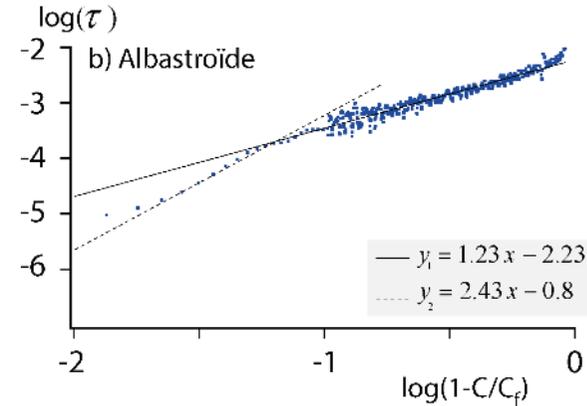
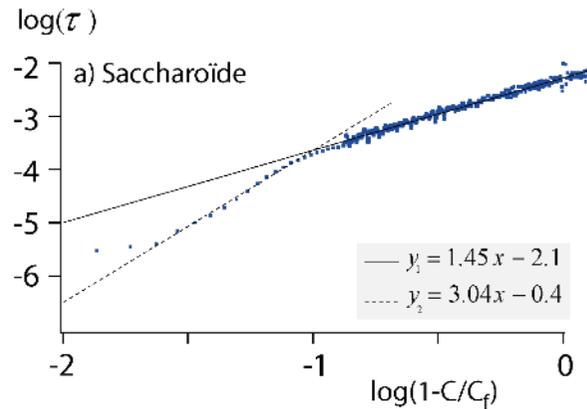


→ Particules de gypse broyé : $\varnothing 500 - 800 \mu m$



Premiers résultats

Essais de dissolution du gypse en batch



❖ Deux régimes de dissolution : Transition à $0.94C_{ref}$

- ➡ Première cinétique peu dépendante du faciès
- ➡ Seconde cinétique dépendante du faciès (porosité, insolubles)

❖ Impuretés = germes de cristallisation? Expérience de vérification à définir

Conclusions

Premiers résultats

- ❖ La détermination des cinétiques de dissolution du gypse dans certaines conditions par l'intermédiaire de mesures du taux de dissolution avec:

Utilisation de disques tournants

- Faciès du gypse saccharoïde et albastroïde
- ❖ Quantifier la vitesse de dissolution d'un gypse dans une solution de concentration donnée en fonction de:

$$\omega = [50 \text{ tr/min} - 400 \text{ tr/min}]$$

$$T = [10^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}]$$

➡ Forte influence de la vitesse de rotation:

Pour chaque faciès, définition d'une valeur du coefficient de dissolution à vitesse nulle dans l'eau pure

➡ Variation en fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius.

➡ Des résultats proches sur l'ensemble des expériences pour chaque faciès mais à moduler en fonction de la rugosité acquise par le faciès.

Des essais de dissolution du gypse en Batch

- Faciès du gypse saccharoïde, albastroïde, « pied d'alouette » et « fer de lance ».
- ❖ Caractérisation d'une modification de la cinétique de dissolution au voisinage de la saturation.

Deux domaines de concentration relative:

➡ Loin de l'équilibre:

$$n_{batch} \approx n_{disque\ tournant}$$

Cinétique peu dépendante du faciès

➡ Proche de la saturation:

n très élevée
cinétique germination ?
dépendante du faciès?

- 1 Positionnement du problème
 - Problématique
 - Contexte
 - Cadre de la recherche

- 2 Avancement des travaux
 - Cadre théorique
 - Protocoles expérimentaux
 - Utilisation de disques tournants
 - Essais de dissolution du gypse en batch
 - Conclusions

- 3 Suite des études

Travaux expérimentaux : Centre géosciences Fontainebleau

- Multiplier les essais de dissolution : disque tournant, batch, en circuit interne fermé.
 - Confirmer la cinétique de dissolution avec prise en compte de la rugosité
- Lessivage contrôlé par écoulement surfacique et/ou par circulation interne



- Très forte évolution de la surface et des conditions d'écoulement

Circulation d'eau sur un plan quasi-vertical : même débit

Formulation d'une loi cinétique caractérisant le taux de perte de masse par dissolution en fonction du faciès et de la teneur et la nature des insolubles.

Travail de modélisation : Ineris

Implémentation de la loi cinétique dans des modèles existant pour évaluer les écarts par rapport à la seule prise en compte de la dissolution.