

École Doctorale des Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Marion POLLET-VILLARD

Soutenue le : 28 septembre 2016

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Spécialité : Géochimie

**ÉVOLUTION DE LA SURFACE RÉACTIVE DU FELDSPATH POTASSIQUE
AU COURS DE SON ALTÉRATION EN CONTEXTE GÉOTHERMAL :
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION**

THÈSE DIRIGÉE PAR :

FRITZ Bertrand Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg
SCHÄFER Gerhard Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

HELLMANN Roland Chargé de Recherche CNRS, Université Grenoble Alpes
ROSE Peter Professeur, University of Utah

EXAMINATEURS :

DAVAL Damien Chargé de Recherche CNRS, Université de Strasbourg
GUYOT François Professeur, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris
SCHMITTBUHL Jean Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg



Remerciements

Je souhaiterais, tout d'abord, remercier **Damien Daval**, de m'avoir encadrée, guidée et conseillée tout au long de ma thèse. Merci pour ton aide, ton enthousiasme, ton optimisme ainsi que pour ta compréhension et pour tout ce que tu m'as appris. Merci pour les bons moments passés à Berkeley ou ailleurs. Je garderai un très bon souvenir de ton encadrement et de ces trois années de thèse qui furent très enrichissantes pour moi.

Je remercie également **Bertrand Fritz** et **Gerhard Schäfer** d'avoir dirigé ma thèse. Merci Bertrand pour votre accompagnement durant ces trois années, vos conseils avisés et votre grande sympathie. Et Gerhard, merci pour ton investissement dans cette aventure, pour ton aide, tes explications et bons conseils et surtout pour ta grande bienveillance.

Ensuite, je tenais à remercier **Philippe Ackerer** pour sa disponibilité et son aide sur les modèles. Merci de m'avoir appris à coder et surtout à apprécier la modélisation. Merci pour les nombreux échanges très instructifs et sympathiques que l'on a pu avoir, j'ai beaucoup appris à travailler avec toi.

Mes remerciements s'adressent aussi à **François Guyot**, **Roland Hellmann**, **Peter Rose** et **Jean Schmittbuhl** pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Je vous remercie pour vos remarques constructives qui ont permis d'améliorer mon travail et ouvrir de nouvelles pistes de réflexion.

Merci aussi, Roland, pour le prêt du matériel de laboratoire qui nous a beaucoup aidé lorsque le nôtre nous a laissé tomber. Et François, pour les échanges formateurs que l'on a pu avoir lors des séances de MET.

Je remercie également **Kevin Knauss** avec qui j'ai eu la chance de collaborer. Merci pour votre accueil au LBNL à Berkeley. Mes deux séjours en Californie ont été très enrichissants scientifiquement ainsi que personnellement. Merci Kevin pour vos encouragements, votre aide et pour les traditionnelles pizzas du Jupiter Bar.

Je voudrais aussi remercier **Giuseppe Saldi** pour son aide lors des expériences réalisées à Berkeley, sa grande sympathie et sa disponibilité.

Je tiens également à remercier chaleureusement **Alain Clément, Gilles Morvan, René Boutin, Martiane Cabié** et **Amélie Aubert** pour leur disponibilité, leur aide et surtout de m'avoir formé sur l'utilisation de KINDIS, THERMA, KIRMAT, du MEB, de l'ICP-AES et du FIB.

* * *

Et il y a tous les autres, qui ont contribué de près ou de loin à ce travail mais qui ont surtout fait que ces trois années au LHyGeS ont été si agréables.

Je pense particulièrement aux anciens et actuels thésards et post-docs. Merci pour tous les bons moments passés et surtout pour votre amitié.

Je souhaite remercier tout particulièrement **Clio** avec qui j'ai beaucoup ri, appris et réfléchi. Merci pour les belles discussions, les séances de sport et tous les bons moments passés ensemble. Tu as toujours été là dans les moments de doute ainsi que dans les moments de joie. On a bien rigolé et j'espère qu'on rigolera encore beaucoup ensemble. J'en profite aussi pour remercier **Samy** : tes séances de jogging et de fractionné m'ont permis de garder la forme même en période de rédaction ! Merci à tous les deux, les amis ! ☺

Merci aussi à **Bastien**, mon "frère" de thèse, à **Adrien** et **Thiéb** d'avoir dévasté mon bureau lors de mon arrivée ☺, à **Julien** pour les belles randos à Vienne, et à **Véro, Marianna, Mylène, Iza, Harold, Ivan, J-M, Valentin, Philippe, Eric...** pour tous les bons souvenirs.

Merci **Lamia** pour tes conseils et pour la trame \LaTeX qui m'a fait gagner beaucoup de temps pour la mise en page. Et merci, **Lamia** et **Victor** d'avoir été là lors de ma soutenance.

Mes pensées s'adressent également à **Marie-Claire, Damien, Sophie R., Sophie G., Colin...** pour les bons moments passés lors des repas, sur le terrain de pétanque, tout habillé dans la piscine, en cours ou au Strengbach.

Pour la suite ... je remercie **François Lehmann**. Une nouvelle aventure commence.

* * *

Et pour finir, je souhaiterais remercier ceux qui ont toujours été là pour moi : **mes parents** et **mes deux grands frères**. Il est difficile de trouver les mots pour exprimer justement l'ampleur de mes remerciements et de ma reconnaissance. Je vous remercie entre autres de m'avoir toujours soutenue, encouragée, épaulée et aidée. Merci d'être toujours présents et surtout merci de faire en sorte qu'on soit toujours heureux d'être ensemble.

Merci à **ma famille** et **mes amis** de toujours, les nains, qui m'ont fait l'honneur de leur présence le jour de ma soutenance.

Et enfin, je remercie **Alexis**... il sait pourquoi.



Table des matières

Table des matières	v
Introduction générale et contexte de l'étude	1
1 Cadre et objectifs de l'étude	2
2 Site de géothermie de Soultz-sous-Forêts	5
2.1 Contexte géologique et industriel	5
2.1.1 Principe de fonctionnement général d'une centrale	5
2.1.2 Centrale EGS de Soultz-sous-Forêts	5
2.2 Interactions fluide/roche	8
2.2.1 Pétrographie du granite de Soultz-sous-Forêts . . .	8
2.2.2 Propriétés physico-chimiques des fluides geother-	
maux	8
2.2.3 Bilan des interactions fluide/roche	11
2.3 Points importants	12
Partie I : A l'échelle du millimètre	13
I Contexte de l'étude	15
1 État de l'art	16
1.1 Vitesse de dissolution de l'orthose	16
1.1.1 Lois de vitesse semi-empiriques	17

1.1.2	Autres paramètres pouvant influencer la vitesse de dissolution	18
1.2	Dissolution en présence de phases secondaires	20
1.2.1	Effet des revêtements sur la vitesse de dissolution	20
1.2.2	Formation des phases secondaires	22
2	Stratégie adoptée	22
II	Matériel et méthode	25
1	Caractéristiques des échantillons d'orthose	27
2	Réacteur à circulation	28
3	Procédures suivies	30
3.1	Détermination des conditions de réaction	30
3.2	Préparation des solutions	31
3.3	Rinçage du système	32
3.4	Expériences d'altération	32
4	Construction de la démarche expérimentale mise en oeuvre	33
4.1	Expériences visant à former les revêtements de phase secondaire (exp. <i>MPA</i>)	33
4.1.1	Expériences à basse température	33
4.1.2	Expériences à haute température	36
4.2	Expériences de dissolution (exp. <i>MDA</i>)	38
4.2.1	Expériences réalisées à pH basique	38
4.2.2	Expériences réalisées à pH acide	40
4.3	Expérience <i>MPDA</i>	43
4.4	Bilan des expériences retenues pour l'étude	45
5	Analyse des poudres altérées	45
5.1	Identification des phases secondaires	45
5.2	Proportion de surface recouverte de phases secondaires	46
5.3	Mesure de l'épaisseur des revêtements	46
5.4	Mesure de la porosité des revêtements	47
III	Résultats expérimentaux	51
1	Expériences <i>MDA_f</i>	52
2	Expériences <i>MPA</i>	55
2.1	Résultats des expériences <i>MPA-pH>2</i>	55
2.2	Résultats des expériences <i>MPA-pH2</i>	57
2.3	Propriétés physicochimiques des revêtements	59
2.3.1	Identification et structure des revêtements	59

2.3.2	Pourcentage de recouvrement de la surface des grains et épaisseur des revêtements	60
2.3.3	Porosité des revêtements	62
3	Expériences <i>MDAc</i>	64
3.1	Vitesses de dissolution	64
3.2	Propriétés des revêtements en fin d'expérience	66
4	Expérience <i>MPDA</i>	68
5	Bilan des résultats	70
6	Discussion	71
6.1	Influence de l'affinité chimique de la réaction	71
6.2	Influence de la concentration <i>in situ</i> en aluminium	72
6.3	Influence des revêtements	74
IV	Modèle de diffusion	77
1	Modèle mathématique	78
2	Approche numérique utilisée	79
3	Résultats du modèle	83
3.1	Cas de l'expérience MPA6	83
3.2	Cas de l'expérience MPA3	85
3.2.1	Profil de porosité n°1	85
3.2.2	Profil de porosité n°2	86
3.3	Tests de sensibilité	87
3.3.1	Effet de la porosité	87
3.3.2	Effet de l'épaisseur <i>e</i> du revêtement	88
3.3.3	Influence du pH	89
3.3.4	Influence de la température	90
3.3.5	Influence de la vitesse de dissolution	90
4	Bilan	93
V	Conclusion de la partie I	95
	Partie II : Du millimètre au micron	99
VI	Anisotropie de dissolution	101
1	Anisotropie de dissolution	102
1.1	Structure cristallographique de l'orthose	102
1.2	<i>Periodic Bond Chain theory</i> ou Théorie PBC	103
1.3	Études récentes sur l'anisotropie de dissolution	104

2	Relations entre vitesse et enthalpie libre de dissolution	105
2.1	Théorie de l'état de transition (TST)	105
2.1.1	Démonstration de la relation reliant vitesse et $\Delta_r G$	106
2.1.2	Les limites de la TST	111
2.2	Écarts observés avec la TST et explications proposées	112
2.2.1	Mécanisme d'échange de cations	114
2.2.2	Vitesse de dissolution et puits de corrosion	116
VII Matériel et méthode		121
1	Préparation des échantillons de feldspath potassique	122
1.1	Caractéristiques des échantillons	122
1.2	Polissage de la surface d'intérêt des échantillons	122
1.3	Identification de l'orientation cristallographique	123
2	Analyse de la surface initiale des échantillons	123
2.1	Microscope à force atomique (AFM)	123
2.2	Interféromètre à balayage vertical (VSI)	124
3	Montage expérimental : réacteur à circulation	125
4	Procédure suivie lors des expériences	126
5	Analyse de la surface des cristaux après dissolution	128
5.1	Mesure du retrait de la surface	128
5.2	Surface impactée par les puits de corrosion	130
6	Expérience de dissolution sur poudre	130
VIII Résultats et Interprétations		133
1	Relations entre le taux de dissolution (r) et l'enthalpie libre ($\Delta_r G$)	134
1.1	Évolution linéaire du retrait au cours du temps	134
1.2	Calculs des taux de dissolution	134
1.3	Relations $r - \Delta_r G$	136
1.4	Densité de puits de corrosion à la surface des échantillons	139
1.5	Conséquences sur la vitesse de dissolution des minéraux	140
2	Modélisation numérique à l'échelle de l'habitus cristallin	144
2.1	Description du modèle	144
2.2	Résultats du modèle	146
IX Publication		149
1	Introduction	150
2	Materials and methods	153
2.1	Sample characterization and preparation	153

2.2	Aqueous dissolution experiments	153
2.3	Surface topography measurements	155
3	Results	156
3.1	Face-specific dissolution rate of K-feldspar	156
3.2	Face-specific microstructural aspects of K-feldspar surfaces	160
4	Discussion	162
4.1	Far-from-equilibrium dissolution rate as a function of surface orientation	162
4.2	Face-specific dissolution rates as a function of ΔG	162
4.3	On the limitations of the conventional treatment of aqueous mineral reactivity	166
5	Conclusions	170
X Conclusion de la partie II		173
Partie III: Du micron à l'angström		175
XI Contexte de l'étude		177
1	Formation des puits de corrosion	178
1.1	Modèle TLK (<i>Terrace-Ledge-Kink</i>)	178
1.2	Paramètres influençant la formation des puits	180
2	Morphologie des puits	181
3	Influence des puits sur la surface réactive	182
4	Stratégie adoptée	183
XII Etch pits contribution on the (001) orthoclase dissolution process		185
1	Introduction	187
2	Materials and methods	189
2.1	Sample characterization and preparation	189
2.2	Aqueous alteration experiment	190
2.3	Global surface retreat measurements with VSI	191
2.4	AFM monitoring of pit shape and distribution	192
2.5	Numerical modelling	192
3	Results and discussion	194
3.1	Etch pit morphology evolution	194
3.2	Surface retreat measurements	197
3.3	Parametrization and validation of the numerical model	198
3.4	Numerical results	202

3.4.1	Long-term (001) cleavage surface reactivity and influence of etch pits	202
3.4.2	Influence of etch pits density and others defects parameters	205
XIII	Résultats complémentaires	211
1	Morphologie des puits de corrosion	212
1.1	Méthode	212
1.2	Résultats	212
2	Modèle numérique à l'échelle des puits de corrosion	217
2.1	Architecture du modèle	217
2.2	Résultats du modèle	218
XIV	Conclusion de la partie III	221
	Conclusion générale et perspectives	223
	Bibliographie	229
	Table des figures	242
	Liste des tableaux	246
	Annexes	248
A	Spectres DRX	251
B	Orientation cristallographique et indices de Miller	253
C	Mesure d'angles à partir des données AFM	255
D	Acronymes et notations courantes	257



Introduction générale et contexte de l'étude

Sommaire

1	Cadre et objectifs de l'étude	2
2	Site de géothermie de Soultz-sous-Forêts	5
2.1	Contexte géologique et industriel	5
2.1.1	Principe de fonctionnement général d'une centrale	5
2.1.2	Centrale EGS de Soultz-sous-Forêts	5
2.2	Interactions fluide/roche	8
2.2.1	Pétrographie du granite de Soultz-sous-Forêts	8
2.2.2	Propriétés physico-chimiques des fluides géothermaux	8
2.2.3	Bilan des interactions fluide/roche	11
2.3	Points importants	12

1 Cadre et objectifs de l'étude

Les interactions entre fluides aqueux et minéraux constitutifs des roches représentent le dénominateur commun de nombreuses problématiques géologiques, environnementales, sociétales ou d'ingénierie (*p. ex.* cycle du carbone, stockage géologique du CO₂ ou des déchets radioactifs, systèmes géothermiques ...).

C'est dans le contexte spécifique de la centrale de géothermie de Soultz-sous-Forêts (Alsace, France) que s'inscrit ce travail. Les interactions eau/roche y jouent un rôle important car elles conditionnent en partie la viabilité économique de l'extraction de l'énergie. En effet, la circulation du fluide au sein du réservoir chaud en profondeur peut provoquer la dissolution de ses minéraux primaires, comme le feldspath potassique, et son refroidissement dans l'installation de surface peut favoriser la précipitation de phases secondaires, telles que la calcite ou les phases porteuses d'aluminium (hydr-oxydes d'aluminium, argiles) (Fritz et al. 2010). Les intensités relatives des processus de dissolution et de précipitation affectent la porosité et la perméabilité du réservoir (André et al. 2006). Cela peut avoir des conséquences non négligeables sur l'efficacité des échanges de chaleur ainsi que sur les performances hydrauliques de la centrale.

L'anticipation de la cinétique des réactions de dissolution et de précipitation, leur couplage et leur évolution à long terme représentent donc un enjeu critique pour évaluer l'efficacité et le devenir d'un site de géothermie.

Afin d'anticiper l'évolution des propriétés du réservoir à long terme, une méthode consiste à étudier, au laboratoire, les cinétiques des interactions eaux/roches afin de déterminer des lois semi-empiriques permettant d'estimer la vitesse de dissolution des minéraux en fonction des conditions de température, de pH, d'affinité chimique. Ces lois sont ensuite implémentées dans des modèles géochimiques pour réaliser des simulations à long terme. Actuellement, on observe que les résultats numériques surestiment de plusieurs ordres de grandeur les flux d'altération déterminés dans le milieu naturel (White and Brantley 2003). Cela peut être en partie expliqué par une estimation erronée de la surface réactive des minéraux, qui demeure essentiellement une variable d'ajustement dans les exercices actuels de modélisation à long terme (Montes-H et al. 2005; Knauss et al. 2005). Ce paramètre ainsi que son évolution au cours du processus d'altération est difficile à déterminer et dépend de nombreux facteurs. Par exemple, la précipitation hétérogène de phases secondaires à même le minéral primaire peut empêcher un contact direct entre le fluide et la surface des minéraux et donc limiter la dissolution. Ce

phénomène est souvent invoqué pour expliquer une diminution apparente de la réactivité des minéraux (Velbel 1993; Dove 1995; Nugent et al. 1998). Nugent et al. (1998) montrent que ce type de recouvrement se développe très rapidement à la surface des silicates présents dans les sols tempérés. La présence de ces revêtements peut être à l'origine d'une diminution de la surface réactive des minéraux. Leur étude détaillée est nécessaire pour prévoir la cinétique des interactions eaux/roches dans le contexte naturel (e.g. Dove 1995).

De plus, on observe que la surface réactive des minéraux évolue de manière complexe avec l'avancement de la réaction (e.g. Godinho et al. 2012; Smith et al. 2013). En effet, certaines faces minérales se dissolvent plus rapidement que d'autres (jusqu'à un facteur 100, Daval et al., 2013). Cette anisotropie de dissolution entraîne une modification de la morphologie des cristaux au cours du processus de dissolution et donc une évolution de la réactivité du minéral, non anticipée par les modèles actuels.

Lors de la dissolution d'un minéral, on observe également le développement de figures (puits) de corrosion à la surface de chaque orientation cristallographique. Ces puits sont à l'origine d'une augmentation de la surface exposée au fluide. De plus, le développement des puits de corrosion entraîne la formation de nouvelles facettes exposées au fluide. Celles-ci n'ont pas la même réactivité que le reste du cristal (Godinho et al. 2012). A long terme, la coalescence des puits de corrosion entraînerait une augmentation progressive de la surface de ces facettes et donc une évolution de la vitesse de dissolution globale du minéral.

In fine, l'évolution de la réactivité d'un cristal à long terme semble dictée par la modification de sa morphologie et de sa micro-topographie de surface. L'étude de ces processus s'avère essentielle afin d'obtenir une estimation plus fiable de la cinétique des interactions fluide/roches à long terme.

L'objectif global de ce travail de recherche est de mieux décrire l'évolution de la surface réactive des minéraux. Les résultats de cette étude participeront à l'amélioration des lois de vitesse classiquement implémentées dans les modèles géochimiques pour *in fine* augmenter la fiabilité des prévisions numériques.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du laboratoire d'excellence (LabEx) "G-Eau-Thermie Profonde" et du projet de géothermie de Soultz-sous-Forêts (Alsace, France). Ce site est décrit en détail dans la section 2. Les recherches menées dans le cadre de la thèse portent sur l'étude de la cinétique de dissolution de l'orthose, un des minéraux les plus présents au sein du réservoir de Soultz-sous-Forêts. Les

expériences ont été réalisées à 180°C, température proche de celle du réservoir profond.

Lors de cette thèse, la surface réactive de l'orthose a été étudiée à travers trois échelles spatiales qui correspondent aux trois grandes parties du manuscrit.

Tout d'abord, nous nous plaçons à l'échelle du millimètre. La vitesse de dissolution d'une poudre d'orthose est étudiée en présence de phases secondaires. L'objectif de cette partie est de déterminer dans quelle mesure la formation de phases secondaires à même le minéral primaire affecte la quantité de surface réactive effectivement exposée au fluide.

La stratégie utilisée consiste à étudier la dissolution de la poudre en système ouvert. Les conditions de saturation du fluide en entrée ont été choisies afin de favoriser la précipitation d'hydroxydes d'aluminium sur la surface de l'orthose. L'évaluation de l'effet des couvertures de phases secondaires sur la vitesse de dissolution de l'orthose a été effectuée par bilans de masses établis sur la variation des concentrations en solution. En parallèle, les propriétés physicochimiques des revêtements (proportion de surface couverte, porosité et épaisseur des revêtements) ont été déterminées par des techniques d'imageries électroniques. Les résultats montrent que les revêtements de boehmite ($AlO(OH)$) n'affectent pas la vitesse de dissolution de l'orthose de manière significative. Cela semble être dû au fait que les revêtements ne limitent pas suffisamment le transfert diffusif des ions H^+ vers l'orthose. Un modèle numérique simulant la diffusion des ions H^+ au sein des revêtements a été développé afin de vérifier cette hypothèse.

La seconde partie porte sur l'évolution de la surface réactive à l'échelle de l'habitus cristallin (échelle mm- μ m). Pour quantifier l'influence de l'orientation cristallographique sur la vitesse de dissolution, des expériences de dissolution ont été réalisées sur six faces cristallines de l'orthose. La vitesse de dissolution de chaque face a été déterminée à partir de la mesure, par interférométrie à balayage vertical (VSI¹), du retrait de la surface des échantillons. Les vitesses de dissolution de chaque orientation cristallographique ont également été mesurées sur une large gamme d'enthalpie libre ($\Delta_r G$) de la réaction de dissolution. Ces mesures permettent de vérifier si la relation vitesse- $\Delta_r G$ diffère de la relation couramment

¹Tous les acronymes et abréviations utilisés dans ce rapport sont définis dans l'annexe D page 257

utilisée dans les modèles géochimiques et si elle dépend de l'orientation cristallographique étudiée.

Un modèle numérique simulant la dissolution anisotrope de différents habitus cristallins a ensuite été développé. Celui-ci met en évidence l'évolution de la vitesse de dissolution des minéraux en fonction de leur morphologie.

Dans la troisième partie du manuscrit, un zoom est effectué à la surface des échantillons afin d'étudier l'évolution de leur micro-topographie de surface au cours de la dissolution (échelle $\mu\text{m}-\text{\AA}$). L'analyse de la surface des échantillons a été réalisée par microscopie à force atomique (AFM) afin d'étudier la formation de puits de corrosion à la surface de l'orthose. Pour quantifier le gain de surface dû à la formation des puits ainsi que son impact sur la vitesse de dissolution, un modèle numérique reproduisant fidèlement (en trois dimensions) la nucléation, la morphologie ainsi que l'accroissement et la coalescence des puits a été développé.

2 Le site de géothermie de Soultz-sous-forêts

2.1 Contexte géologique et industriel

2.1.1 Principe de fonctionnement général d'une centrale de géothermie

Une centrale de géothermie utilise la chaleur du sous-sol pour extraire de l'énergie thermique et éventuellement produire de l'électricité. L'eau contenue dans le réservoir de roches chaudes est captée en profondeur et remonte à la surface (figure .1). Elle circule alors au sein d'un échangeur thermique où elle cède une partie de son énergie thermique à un fluide intermédiaire (alcane, HCFC...). Sous l'effet de la température, ce dernier (appelé fluide de travail) se vaporise et entraîne une turbine. La rotation de la turbine va permettre un transfert d'énergie mécanique en énergie électrique par l'intermédiaire d'un alternateur : il y a production d'électricité. L'eau est ensuite réinjectée dans le sous-sol pour être "rechargée" en calories et un nouveau cycle peut commencer.

2.1.2 Centrale EGS (Enhanced Geothermal System) de Soultz-sous-Forêts

Le site de Soultz-sous-Forêts est situé dans le fossé Rhénan, à 50 km au nord de Strasbourg (figure .2 d'après Ledésert et al. 2010). Il est caractérisé par une forte anomalie du gradient géothermique (Gérard et al. 1984) impliquant des températures élevées à relativement faible profondeur (200°C à 5000 m figure .3) ainsi

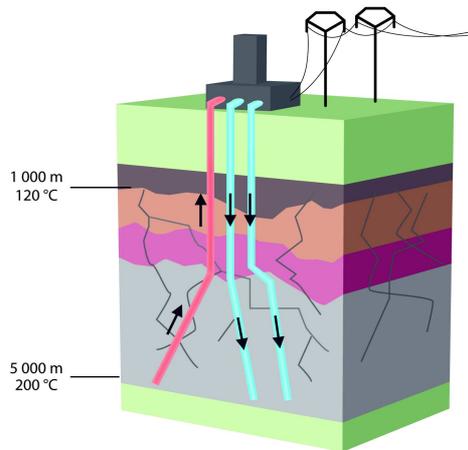


FIGURE .1: Schéma simplifié du fonctionnement de la centrale de géothermie de Soutz-sous-Forêts. La circulation de fluide au sein du réservoir de roches chaudes permet d’extraire l’énergie du sous-sol et de la transformer en électricité.

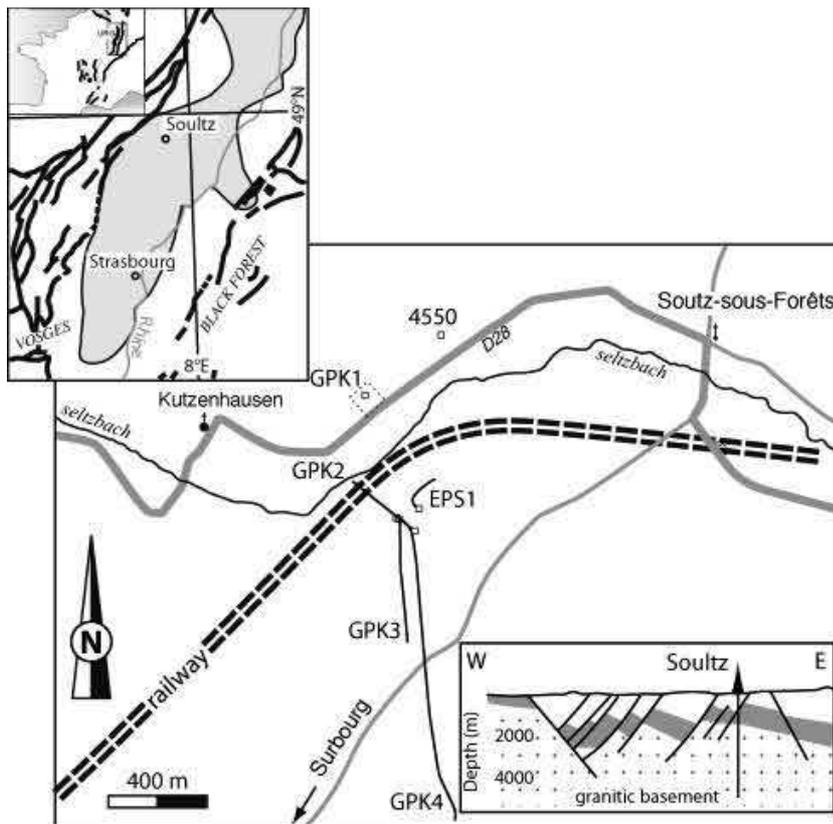


FIGURE .2: Localisation géographique et carte géologique schématique du site de Soutz-sous-Forêts situé dans le fossé rhénan supérieur (URG) et emplacement des forages. Les trajectoires des forages EPS1, GPK1, GPK2, GPK3 et GPK4 sont indiqués (d’après Ledésert et al. 2010).

que par la présence d'un socle granitique fracturé permettant la mise en place de circulations hydrothermales.

Entre 1987 et 2007, quatre forages (GPK1, GPK2, GPK3 et GPK4) ont été effectués dans le bâti granitique dans le but d'exploiter la chaleur souterraine (figures .2 d'après Ledésert et al. 2010 et .3 d'après Genter et al. 2010).

Des stimulations hydrauliques et chimiques ont été effectuées avant la mise en service de la centrale. L'objectif était de réouvrir et élargir les failles et les fractures afin d'augmenter la perméabilité du réservoir ainsi que la connectivité entre les puits. Cela permet d'améliorer considérablement la productivité de la centrale.

Les forages GPK2, GPK3 et GPK4 atteignent 5000 m de profondeur (figure .3). Le puits GPK2 (puits artésien) sert au prélèvement de l'eau qui atteint une température de 203°C à 5000 m (figure .3). L'eau arrive en surface à 165°C et passe au sein de l'échangeur thermique. Une fois le transfert d'énergie effectué, l'eau est réinjectée dans le réservoir par l'intermédiaire des puits GPK3 et GPK4. Lors du cycle, le fluide parcourt jusqu'à 11 km.

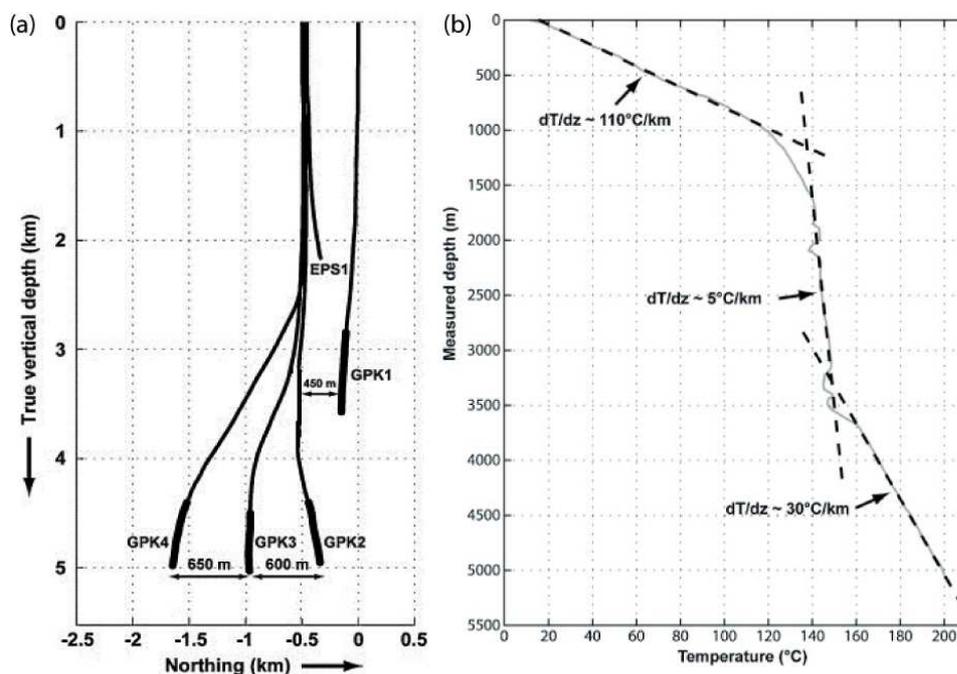


FIGURE .3: (a) Coupe verticale sud-nord du site de Soultz-sous-forêts montrant la localisation et le trajet des puits géothermiques profonds GPK2, GPK3 et GPK4 et des puits GPK1 et EPS1. Le trait plus épais représente la section ouverte des puits. EPS-1 est un puits d'exploration entièrement carotté. Les profondeurs sont des profondeurs verticales corrigées de la déviation. (b) Profil de température réalisé à l'équilibre plusieurs mois après la fin du forage dans le puits GPK-2 (données collectées par LIAG Hanovre, Allemagne)(d'après Genter et al. 2010).

La centrale de Soultz-sous-Forêts est la première centrale de géothermie de type EGS à avoir été raccordée au réseau électrique. La puissance électrique nette produite sur le réseau est de 1,5 MW (pour comparaison, une centrale au charbon produit environ 250 MW et une installation photoélectrique chez un particulier environ 6 KW).

2.2 Interactions fluide/roche dans le contexte de la géothermie de Soultz-sous-Forêts

2.2.1 Pétrographie du granite de Soultz-sous-Forêts

Le socle granitique de Soultz-sous-Forêts se trouve à environ 1400 m sous la couverture sédimentaire (figure .4 d'après Dezayes et al. 2005). Il est constitué deux grands types de granite : un granite porphyrique (sain ou altéré) présent jusqu'à 4500 m de profondeur et un granite à deux micas situé en dessous. La composition du granite sain est présentée figure .5.

Le réservoir est caractérisé par un réseau dense de failles et de fractures de différents types : fractures cisailantes, veines, joints colmatés (Genter et al. 2010; Genter and Traineau 1992; Ledésert et al. 2010; Dezayes et al. 2005). Il est, et a été le siège de circulations hydrothermales intervenant dans les zones fracturées. Ces zones sont intimement associées aux zones de plus forte altération. On y observe la dissolution des minéraux primaires du granite (biotite, plagioclase, feldspath potassique) et la formation de dépôts hydrothermaux constitués de quartz secondaire, de carbonates et d'illite (Genter and Traineau 1992).

2.2.2 Propriétés physico-chimiques des fluides géothermaux

Entre 2010 et 2012, des tests de circulation hydraulique ont été effectués sur le site : un test de circulation de longue durée (11 mois) ainsi que deux tests de courte durée (2-3 mois). Les puits GPK1 et GPK3 ont été utilisés comme injecteurs et le puits GPK2 comme producteur. Durant ces tests, les propriétés physico-chimiques du fluide géothermal ont été analysées régulièrement (Scheiber et al. 2012).

Le fluide a été injecté dans GPK1 et GPK3 à une température comprise entre 65 et 70°C et une pression de 20 bars dans GPK3 et de 5 bars dans GPK1 (Scheiber et al. 2012). La température de production était de 157°C et le débit du fluide d'environ 10 L.s⁻¹ dans les puits d'injection et de 25 L.s⁻¹ dans le puits de production.

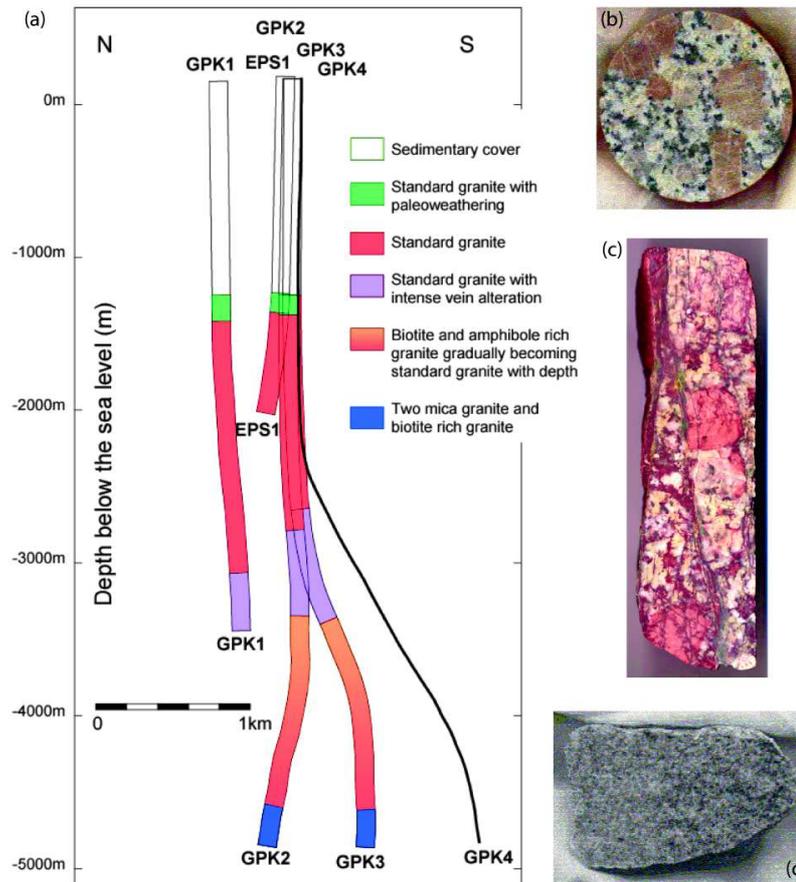


FIGURE .4: (a) Coupe géologique verticale nord-sud du site de Soultz-sous-Forêts montrant le profil des puits géothermiques. (b) Exemple de carotte de granite dit "sain", le diamètre de l'échantillon est d'environ 75 mm. (c) Exemple de carotte de granite fracturé et altéré prélevé dans le puits GPK1 à 1377 m de profondeur. On y observe d'importants phénocristaux d'orthose. La hauteur de l'échantillon est d'environ 30 cm. (d) Granite à deux micas collecté à 5058 m de profondeur dans GPK2, la taille de l'échantillon est d'environ 70 mm (d'après Dezayes et al. 2005 et Genter et al. 2010).

La circulation longue durée de saumures profondes au sein du réservoir de Soultz-sous-Forêts produit un fluide géothermal de salinité très élevée (95 g.L^{-1} Sanjuan et al. 2010). Les principaux ions contenus dans le fluide sont : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} (la composition des fluides est présentée tableau .1 et est issue de Scheiber et al. 2012). L'alcalinité du fluide échantillonné dans GPK2 était comprise entre $2,7$ et $3,2 \text{ meq.L}^{-1}$ et le pH environ égal à 5 (mesures effectuées sur site à une température comprise entre 25 et 40°C).

Minéral primaire	Proportion
Quartz	28.4
Plagioclase	39.9
Feldspath potassique	18.8
Biotite et Chlorite	8.4
Homblende	4.5

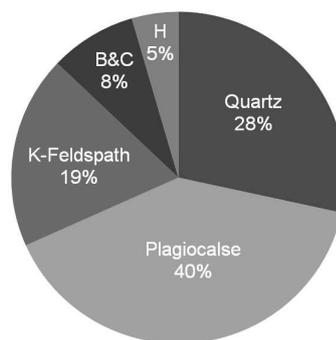


FIGURE .5: Proportions volumiques des minéraux présents dans le granite dit "sain" de Soultz-sous-Forêts. Données obtenues par analyse d'images (d'après Ledéseret et al. 1996)

Échantillon	Date	T _{mesure} (°C)	pH	TDS (g.L ⁻¹)	Na	K	Ca	Mg
GPK1 Inj.	23/02/11	40,2	5,2	95	26100	3200	6850	124
GPK2 Prod.	22/02/11	40,1	5,5	97	26677	3220	6880	124
GPK2 Prod.	17/08/11	25	5,3	92	21340	3540	7588	155
Échantillon	Date	Cl	SO ₄	SiO ₂	Sr	Li	Br	NO ₃
GPK1 Inj.	23/02/11	57500	183	189	402	152	267	<0,5
GPK2 Prod.	22/02/11	58271	177	226	397	152	264	<0,5
GPK2 Prod.	17/08/11	58132	188	197	479	150	239	n.d.
Échantillon	Date	F	PO ₄	B	NH ₄	Fe	Mn	Ba
GPK1 Inj.	23/02/11	2,1	0,5	34,5	21,6	68,9	15,6	16,1
GPK2 Prod.	22/02/11	1,9	1,4	34,7	21,4	27,6	14,8	19,4
GPK2 Prod.	17/08/11	3,7	n.d.	37,6	n.d.	28,5	15,8	9,6
Échantillon	Date	As	Rb	Cs	Ge	Al	Zn	Pb
GPK1 Inj.	23/02/11	8,1	23,4	14,8	0,05	0,055	2,091	0,112
GPK2 Prod.	22/02/11	8,3	23,5	14,6	0,05	0,042	2,163	0,254
GPK2 Prod.	17/08/11	8,7	26,4	14,8	n.d.	<0,3.10 ⁻³	2,590	0,416
Échantillon	Date	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Ag	
GPK1 Inj.	23/02/11	5,6.10 ⁻³	6,7.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³	1,9.10 ⁻³	2,6.10 ⁻³	0,9.10 ⁻³	
GPK2 Prod.	22/02/11	5,8.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³	1,0.10 ⁻³	3,7.10 ⁻³	1,9.10 ⁻³	0,8.10 ⁻³	
GPK2 Prod.	17/08/11	9,3.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³	12,1.10 ⁻³	37,3.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³	

Tableau .1: Propriétés physico-chimiques du fluide géothermal de Soultz-sous-Forêts échantillonné dans le puits de production GPK2 et dans le puits d'injection GPK1 lors de tests de circulation effectués en 2011. Les concentrations sont données en mg.L⁻¹.

La composition chimique semblable des fluides géothermaux analysés et les tests de traçage réalisés (Sanjuan et al. 2006, 2010) indiquent que les fluides produits ont une origine commune. La forte salinité mesurée montre que la saumure géothermale profonde est omniprésente dans le réservoir. De plus, la forte connectivité entre les puits peut expliquer l'homogénéité des compositions chimiques des fluides prélevés.

2.2.3 Bilan des interactions fluide/roche

A partir de la composition chimique des fluides géothermaux (tableau .1) et de la minéralogie du réservoir nous pouvons réaliser des tests de saturation afin de lister les processus de dissolution ou de précipitation susceptibles d'avoir lieu lors de la circulation du fluide géothermal. Cette première approche de modélisation basée sur la thermodynamique des interactions fluide/roche a été effectuée avec le logiciel KINDIS (Madé et al. 1994). La composition du fluide utilisé est celle des analyses effectuées le 22/02/11 dans les puits d'injection GPK1 et de production GPK2 (tableau .1). Les simulations ont été effectuées à 157°C avec la composition du fluide issue de GPK2 et à 65°C avec la composition du fluide issue de GPK1 qui correspondent aux températures observées lors des tests de circulation.

Le pH du fluide a été fixé à 5,3 dans les simulations. Cela correspond au pH mesuré sur site pour un fluide à 40°C. Notons que le pH ne varie que très légèrement lorsque la température passe de 40 à 160°C. En effet, un pH de 5,30 à 40°C correspond à un pH de 5.32 à 160°C (voir par exemple Hellmann 1994). L'alcalinité a été fixée à 3 meq.L⁻¹ ce qui est équivalent à ce qui a été mesuré sur le terrain.

Minéraux	log(Q/K) GPK1 65°C	log(Q/K) GPK2 157°C
Quartz	1,144	0,373
K-feldspath	0,613	-1,180
Silice Amorphe	0,101	-0,349
Calcite	-1,664	-2,599
Boehmite	-2,384	-0,275
Gibbsite	-2,792	-1,792

Tableau .2: Indices de saturation des minéraux dans le fluide injecté au sein du puits GPK1 à 65°C et au niveau du puits de production GPK2 à 157°C. La composition du fluide utilisé pour calculer les indices de saturation est donnée tableau .1. Q est le produit ionique d'activité et K est la constante d'équilibre thermodynamique pour la réaction d'hydrolyse du minéral considéré. Un indice de saturation négatif correspond à une sous-saturation du fluide par rapport au minéral considéré. La dissolution de celui-ci est donc thermodynamiquement favorable. A l'inverse, un indice de saturation positif correspond à une sur-saturation du fluide par rapport au minéral considéré.

Les indices de saturation de quelques minéraux testés sont listés table .2 et nous donnent une première visualisation des processus d'interaction eau/roche susceptibles d'intervenir lors de la circulation du fluide dans le réservoir. Notons que les interactions chimiques ont lieu dans des conditions très proches de l'équi-

libre ($\log(Q/K)$ toujours très proches de 0). Cela dit, lors de la circulation du fluide géothermal à 157°C, certains minéraux primaires du granite sont en condition de sous-saturation. On observe notamment la dissolution possible du feldspath potassique, un des minéraux les plus abondants dans le granite (Enthalpie libre de dissolution à 157°C : $\Delta_r G = -9,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Après refroidissement du fluide (à 65°C) la plupart des minéraux sont en condition de sursaturation ou très proches de l'équilibre. On observe la précipitation possible de silice amorphe ou d'oxydes d'aluminium (indice de saturation proche de 0 pour la boehmite).

Ces observations sont en accord avec les modélisations numériques des interactions fluide/roche effectuées par André et al. (2006) et Fritz et al. (2010) afin de prévoir les réactions de dissolution et de précipitations susceptibles d'intervenir lors de la circulation du fluide dans le réservoir de Soultz-sous-Forêts. Les deux études mettent en évidence les rôles majeurs des silicates et des carbonates dans le devenir du réservoir.

2.3 Points importants

Dans le contexte de la géothermie de Soultz-sous-Forêts, le fluide circule au sein d'un réservoir granitique dans un gradient thermique allant de 65 à 200°C environ. Lors de la circulation, on observe la dissolution des minéraux primaires (comme l'orthose) et la précipitation de phases secondaires (p. ex. oxydes et hydroxydes d'aluminium, calcite)(Fritz et al. 2010). Ces réactions ont lieu dans des conditions proches de l'équilibre chimique ($\Delta_r G \sim 0$) (figure .2).

Première partie

**A l'échelle du millimètre :
recouvrement de la surface d'un
minéral par une couverture de phase
secondaire. Effet sur le taux de
dissolution.**

Contexte de l'étude

Sommaire

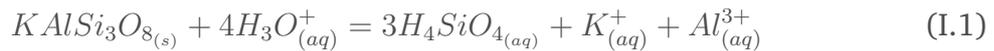
1	État de l'art	16
1.1	Vitesse de dissolution de l'orthose	16
1.1.1	Lois de vitesse semi-empiriques	17
1.1.2	Autres paramètres pouvant influencer la vitesse de dissolution	18
1.2	Dissolution en présence de phases secondaires	20
1.2.1	Effet des revêtements sur la vitesse de dissolution	20
1.2.2	Formation des phases secondaires	22
2	Stratégie adoptée	22

1 État de l'art

1.1 Vitesse de dissolution de l'orthose

L'orthose $KAlSi_3O_8$ est un silicate qui appartient à la famille des feldspaths. Ces derniers font partie des minéraux les plus présents dans la croûte terrestre. En effet, leur abondance est estimée à environ 58% (Clarke and Washington 1924). De plus, l'orthose est un minéral très présent au sein du réservoir géothermique de Soultz-sous-Forêts. C'est pourquoi, il a été choisi comme cas d'étude dans ce travail.

L'orthose ($KAlSi_3O_8$) se dissout en milieu acide selon l'équation chimique (I.1).



Si le volume de solution reste constant durant toute la réaction, la vitesse de dissolution de l'orthose v_{diss} (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) s'écrit alors :

$$v_{diss} = -\frac{d[KAlSi_3O_8]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[H_4SiO_4]}{dt} = \frac{d[K^+]}{dt} = \frac{d[Al^{3+}]}{dt} \quad (I.2)$$

où $[i]$ correspond à la concentration de l'espèce i en mol.L^{-1} . L'évolution des concentrations en silicium, aluminium et potassium nous permet de déterminer la vitesse de dissolution de l'orthose.

La plupart des expériences de dissolution sont effectuées sur poudre (*e.g.* recueil de données de Palandri and Kharaka 2004). La mesure des variations de concentration en solution permet de remonter à la vitesse de dissolution du minéral étudié. D'autres techniques utilisent la vitesse de retrait de la surface des minéraux pour remonter à la vitesse (*e.g.* MacInnis and Brantley 1992; Daval et al. 2013).

En pratique, les concentrations en solution vont dépendre de la surface S (en m^2) du minéral en contact avec le fluide ainsi que de la masse d'échantillon utilisée. C'est pourquoi, les vitesses de dissolution déterminées expérimentalement sont, le plus souvent, normalisées en fonction de la surface initiale et de la masse initiale d'échantillon. Ces vitesses normalisées, notées r , sont exprimées en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

1.1.1 Lois de vitesse semi-empiriques

Les vitesses de dissolution des minéraux dépendent de différents paramètres comme la température, le pH, l'affinité chimique de la réaction ou la composition de la solution. Un grand nombre d'études réalisées sur la cinétique de dissolution des minéraux dans diverses conditions expérimentales, a permis l'élaboration d'une loi de vitesse semi-empirique. La forme générale de l'équation de vitesse est la suivante (e.g. Lasaga 1984, 1995, 1998; Palandri and Kharaka 2004) :

$$r = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(a_i) g(\Delta_r G) \quad (\text{I.3})$$

où r est le taux de dissolution en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, k est une constante de vitesse, E est l'énergie d'activation en J.mol^{-1} , $f(a_i) = \prod_i a_i^{n_i}$ correspond au produit ionique d'activité des espèces aqueuses participant à la réaction et $g(\Delta_r G)$ est une fonction de l'enthalpie libre de la réaction qui tient compte de la baisse de la vitesse de réaction lorsqu'on s'approche de l'équilibre.

Le plus souvent, les mécanismes de dissolution sont étudiés dans l'eau pure (pH neutre) ou en conditions acide ou basique. On décompose alors l'équation I.3 en trois termes qui prédominent respectivement en milieu acide, neutre ou basique :

$$r = \begin{cases} k_{acide} \exp\left(-\frac{E_{acide}}{RT}\right) a_{H^+}^{n_1} g_a(\Delta_r G) \\ k_{neutre} \exp\left(-\frac{E_{neutre}}{RT}\right) g_n(\Delta_r G) \\ k_{basique} \exp\left(-\frac{E_{basique}}{RT}\right) a_{H^+}^{n_3} g_b(\Delta_r G) \end{cases} \quad (\text{I.4})$$

De nombreuses études ont été réalisées sur la dissolution des feldspaths potassiques (Helgeson et al. 1984; Holdren and Speyer 1987; Bevan and Savage 1989; Gautier et al. 1994; Knauss and Copenhagen 1995; Blum and Stillings 1995; Blake and Walter 1996; Alekseyev et al. 1997; Blake and Walter 1999; Teng et al. 2001; Fenter et al. 2003, 2014). Celles-ci ont été effectuées entre 25 et 350°C et pour des pH allant de 0 à 9,5. Palandri and Kharaka (2004) ont réalisé la compilation de la plupart de ces résultats. Ils répertorient les valeurs des facteurs k , E et n pour les feldspaths potassiques. Ces paramètres sont récapitulés dans le tableau (I.1).

Pour avoir une entière connaissance de la vitesse de dissolution d'un feldspath potassique, il est également nécessaire de déterminer l'expression de la fonction $g(\Delta_r G)$. L'enthalpie libre est la force motrice de toutes les réactions chimiques. La

Mécanisme acide			Mécanisme neutre		Mécanisme basique		
log(k)	E	n	log(k)	E	log(k)	E	n
-19.12	51.7	0.5	-5.75	38.0	-4.71	94.1	-0.823

Tableau I.1: Paramètres intervenant dans l'équation de la vitesse de dissolution des feldspath potassiques. k (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) correspond au pré-facteur de l'équation I.3. E est l'énergie d'activation en kJ.mol^{-1} et n est l'ordre de réaction correspondant à la concentration en protons H^+ (Palandri and Kharaka 2004).

détermination de $g(\Delta_r G)$ est d'une importance fondamentale car sa connaissance nous donne un renseignement direct sur les mécanismes réactionnels.

La majorité des modèles géochimiques repose sur l'utilisation d'une équation théorique basée sur la Théorie de l'État de Transition (Transition State Theory : TST) pour décrire la fonction $g(\Delta_r G)$. Celle-ci est présentée ci-dessous (équation I.5). Dans cette équation, $\Delta_r G$ représente l'enthalpie libre de la réaction en J.mol^{-1} , R est la constante des gaz parfaits en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T la température en K. Cette relation est le sujet de nombreuses études et est encore très débattue dans la littérature (e.g. Schott et al. 2009). Elle fera l'objet d'une discussion détaillée dans la partie II.

$$g(\Delta_r G) = \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta_r G}{RT}\right) \right) \quad (\text{I.5})$$

Loin de l'équilibre chimique, lorsque $\Delta_r G$ tend vers $-\infty$, $g(\Delta_r G)$ tend vers 1. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est indépendante de l'enthalpie libre de la réaction et peut être déterminée en fonction du pH et de la température à laquelle est effectuée l'expérience (équation I.4). Dans cette étude, nous avons choisi de travailler à 180°C afin de se placer dans des conditions proches de celles du réservoir de géothermie de Soultz-sous-Forêts. La figure I.1 présente la vitesse de dissolution de l'orthose, à 180°C , en fonction du pH de la solution. Celle-ci a été calculée avec les paramètres issus de l'étude de Palandri and Kharaka (2004) (tableau I.1).

1.1.2 Autres paramètres pouvant influencer la vitesse de dissolution

La présence de certaines espèces en solution pourrait modifier les caractéristiques de l'interface solvant/minéral et avoir un effet sur les vitesses de dissolution

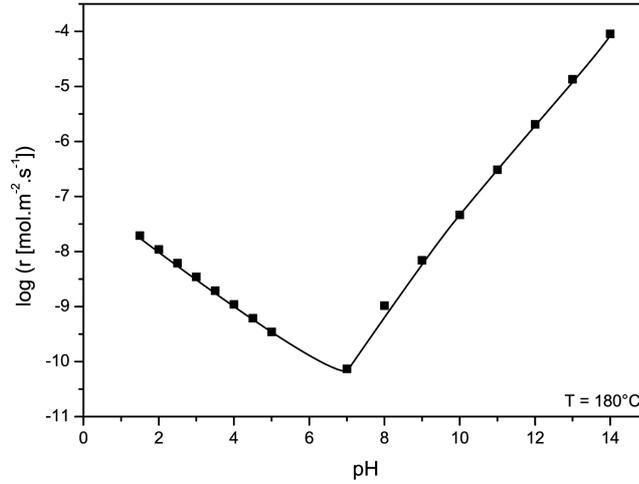


FIGURE I.1: Taux de dissolution de l'orthose en fonction du pH à 180°C , loin de l'équilibre chimique. Figure tracée à partir de l'équation I.4. Les paramètres utilisés sont répertoriés dans le tableau I.1 (données issues de Palandri and Kharaka 2004).

des minéraux (Dove 1999). Par exemple, plusieurs études montrent un effet catalytique des cations alcalins et alcalinoterreux sur la vitesse de dissolution du quartz (Dove and Crerar 1990; Dove and Nix 1997; Gratz and Bird 1993; Dove 1999). Leur présence semble affecter la vitesse jusqu'à deux ordres de grandeur. A pH neutre, l'effet des cations sur la vitesse de dissolution suit la tendance suivante : $Mg^{2+} < Ca^{2+} \approx Li^+ \approx Na^+ \approx K^+ < Ba^{2+}$ (Dove and Nix 1997).

Cependant, d'autres études montrent qu'au contraire, la vitesse de dissolution de certains feldspath n'est que très peu sensible ou peut être inhibée par l'introduction de ces électrolytes en solution (Stillings and Brantley 1995).

L'aluminium est souvent décrit comme une espèce inhibitrice de la vitesse de dissolution de certains feldspaths (Chou and Wollast 1985; Chen and Brantley 1997; Gautier et al. 1994; Oelkers 2001). Le modèle de dissolution d'Oelkers et collaborateurs prévoit que la vitesse de dissolution des aluminosilicates dépend de l'activité de l'aluminium en solution suivant l'équation ci-dessous :

$$r = k' \left(\frac{\left(\frac{a_{H^+}^{3s}}{a_{Al^{3+}}^s} \right) \prod_i a_{A_i}^{\nu_i}}{1 + K_{Al} \left(\frac{a_{H^+}^{3s}}{a_{Al^{3+}}^s} \right) \prod_i a_{A_i}^{\nu_i}} \right) \quad (\text{I.6})$$

où k' ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est une constante cinétique, K_{Al} correspond à la constante d'équilibre décrivant la réaction d'échange entre les protons et l'aluminium à la surface du minéral. $\prod_i a^{\nu_i}$ décrit le produit des activités des espèces en solution

et s est un coefficient stœchiométrique. Dans le cas du feldspath potassique s est égale à $1/3$ (Gautier et al. 1994). Ce modèle est décrit plus en détail au chapitre VI.

Cependant, l'effet de l'aluminium reste très controversé dans la littérature. A ce titre, Burch et al. (1993) le présentent comme un paramètre de second ordre et Lasaga (1995), Lüttge (2006) et Hellmann et al. (2010) le décrivent comme étant théoriquement et expérimentalement discutable.

1.2 Dissolution en présence de phases secondaires

1.2.1 Effet des revêtements sur la vitesse de dissolution

Dans un milieu naturel, on observe un couplage fort entre les réactions de dissolution et de précipitation secondaire qui interviennent souvent de manière simultanée. Alekseyev et al. (1997) montrent par exemple, que les cinétiques de dissolution de la sanidine et de l'albite, mesurées à 300°C , 88 bars et pH 9 en présence de NaHCO_3 et KHCO_3 , sont totalement contrôlées par la vitesse de précipitation des phases secondaires (analcime et sanidine).

La formation de phases secondaires sur un minéral peut créer un masque et empêcher un contact direct entre le fluide et la surface minérale. Cela peut se traduire par une baisse de la surface de minéral primaire exposée au fluide (Cubillas et al. 2005) ou par la mise en place d'une barrière de diffusion pour les solutés (Zhu et al. 2006). Ces deux facteurs peuvent influencer la vitesse de dissolution effective du minéral sous-jacent. A ce titre, la présence de revêtements est souvent invoquée pour expliquer la différence entre les vitesses de dissolution mesurées en laboratoire et celles observées sur le terrain (*e.g.* Nugent et al. 1998; White and Brantley 2003).

La quantification de l'effet des couvertures de phases secondaires a fait l'objet de différentes études. Certaines d'entre elles ne mettent pas en évidence un effet inhibiteur majeur des revêtements. Par exemple, Petrović (1976), Berner and Holdren (1977, 1979) et Lee et al. (2008) observent que la présence de couvertures d'argile n'affecte pas de manière significative la vitesse de dissolution des feldspaths. Giammar et al. (2005) ou Stockmann et al. (2011, 2013) concluent de la même manière quant à l'effet de la précipitation de carbonate sur les vitesses de dissolution de la fosterite, des verres basaltiques ou du diopside. De même, Hodson (2003) montre un effet très limité des couvertures sur la vitesse de dissolution de l'anorthite. Tous expliquent leurs résultats par la structure des revêtements for-

més. Ceux-ci sont soit très poreux, discontinus ou présents sous forme de cristaux distincts. Ils ne limitent donc pas significativement les interactions fluide/minéral primaire.

En revanche, Daval et al. (2009) montrent que, bien que l'effet de la précipitation de carbonate de calcium sur la dissolution de la wollastonite est limité en milieu acide, celui-ci peut être important à pH neutre car la structure du revêtement est plus dense. Cubillas et al. (2005) observent que les vitesses de dissolution de la calcite ou de l'aragonite sont fortement impactées par la présence d'otavite (CdCO_3) en surface. En effet, ils observent que la présence d'une couche d'otavite de 0,01 à 10 μm d'épaisseur induit une diminution de la vitesse de dissolution des carbonates jusqu'à deux ordres de grandeur. Cette étude montre que l'effet des couvertures secondaires est plus important lorsque la croissance des précipités se fait de manière épitaxiale¹. Il semble nécessaire que le revêtement ait une structure similaire au minéral primaire pour qu'il soit imperméable et affecte significativement la cinétique de dissolution du minéral. De plus, dans le cas de réactions couplées, Velbel (1993) indique que le rapport entre les volumes molaires des produits (phases secondaires) et des réactifs (minéral primaire) doit être supérieur à 1 pour aboutir à la passivation de la surface réactive.

Au contraire, Murakami et al. (1998) observent que la précipitation de phases secondaires peut aussi stimuler la dissolution des minéraux par l'intermédiaire d'une augmentation de l'affinité chimique de la réaction (i.e. la consommation des ions produits par dissolution permet de maintenir la réaction de dissolution dans des conditions loin de l'équilibre chimique).

On remarque que l'effet des revêtements n'est pas unique. Il semble surtout dépendre de la relation structurale entre les phases secondaires et les phases primaires, ainsi que de la localisation du revêtement. De plus, leur formation affecte les conditions chimiques du milieu réactionnel (*p. ex.* pH, $\Delta_r G$). Isoler l'impact des couvertures secondaires sur les vitesses de dissolution peut donc être complexe.

Bien que les effets des revêtements puissent être correctement reproduits *a posteriori* (e.g. Daval et al. 2009), ils ne sont pas anticipés par les codes de transport réactifs usuels en raison de deux facteurs principaux : (i) la non-prise en compte du processus global de nucléation-croissance des phases secondaires, qui conditionne la localisation et l'étendue surfacique de la couverture secondaire et (ii) la méconnaissance du coefficient de diffusion effectif des revêtements. Finalement, la

¹Épitaxie : phénomène d'orientation mutuelle de cristaux de substances différentes dû à des analogies étroites dans l'arrangement des atomes des faces communes

surface réactive des minéraux est très souvent utilisée comme un paramètre d'ajustement dans les modèles géochimiques. Fournir des informations sur la diffusivité des revêtements et l'évolution de la surface réelle exposée au fluide permettrait d'améliorer les capacités prévisionnelles des modèles de transports réactifs.

1.2.2 Formation des phases secondaires

Pour cette étude il est nécessaire que les phases secondaires se forment à même la surface du minéral primaire. Concernant ce point, Stockmann et al. (2011) observent que la précipitation de carbonates de calcium ($CaCO_3$) a lieu sur la surface d'un verre basaltique lorsque la solution en entrée du réacteur à circulation ne contient pas de calcium. Le calcium nécessaire à la formation des phases secondaires provient alors directement de la dissolution du verre. En revanche, lorsque qu'une solution riche en calcium est introduite dans le milieu réactionnel, la formation de $CaCO_3$ n'intervient pas sur la surface du verre basaltique, mais par nucléation homogène dans la solution.

Au final, les études réalisées mettent en évidence l'importance de la morphologie et de la localisation des phases secondaires. Leur effet inhibiteur semblerait dépendre des structures relatives des phases primaire et secondaire, du degré de saturation du fluide et de la source des éléments constitutifs des revêtements.

2 Stratégie adoptée

Afin de quantifier l'effet protecteur potentiellement induit par les couvertures secondaires, notre stratégie a consisté à réaliser des expériences de dissolution sur des poudres d'orthose préalablement recouvertes de phases secondaires. La première étape du protocole consiste à former un revêtement de phases secondaires sur le minéral primaire. Pour cela les conditions de saturation du fluide utilisé sont choisies afin de favoriser la formation de phases secondaires. En changeant le pH, la concentration du fluide, le débit ou encore le temps de réaction, il est possible de faire varier les propriétés physicochimiques des phases secondaires (structure, proportion de surface couverte, épaisseur). La seconde étape est l'évaluation de la vitesse de dissolution du minéral primaire recouvert de phase secondaire. Celle-ci est effectuée par bilan de masse établi à partir de la variation des concentrations en solution. Enfin, la comparaison des vitesses de dissolution des poudres couvertes et non-couvertes permettra de quantifier l'effet des revêtements sur la cinétique de dissolution de l'orthose.

La caractérisation des revêtements permettra aussi de fournir des valeurs de coefficient de diffusion, d'épaisseur de revêtement et de proportion de surface recouverte. Ces informations sont nécessaires au développement et à l'amélioration de la modélisation des processus couplés de dissolution de phases primaires et de nucléation-croissance de phases secondaires.

Dans les chapitres suivants sont présentés le protocole expérimental utilisé, les résultats obtenus ainsi qu'une discussion approfondie des résultats. Enfin, un modèle numérique simulant la diffusion des espèces aqueuses à travers les couvertures de phases secondaires est décrit et discuté dans le chapitre IV.

Matériel et méthode

Sommaire

1	Caractéristiques des échantillons d'orthose	27
2	Réacteur à circulation	28
3	Procédures suivies	30
3.1	Détermination des conditions de réaction	30
3.2	Préparation des solutions	31
3.3	Rinçage du système	32
3.4	Expériences d'altération	32
4	Construction de la démarche expérimentale mise en oeuvre . . .	33
4.1	Expériences visant à former les revêtements de phase se- condaire (exp. <i>MPA</i>)	33
4.1.1	Expériences à basse température	33
4.1.2	Expériences à haute température	36
4.2	Expériences de dissolution (exp. <i>MDA</i>)	38
4.2.1	Expériences réalisées à pH basique	38
4.2.2	Expériences réalisées à pH acide	40
4.3	Expérience <i>MPDA</i>	43
4.4	Bilan des expériences retenues pour l'étude	45
5	Analyse des poudres altérées	45
5.1	Identification des phases secondaires	45

5.2	Proportion de surface recouverte de phases secondaires .	46
5.3	Mesure de l'épaisseur des revêtements	46
5.4	Mesure de la porosité des revêtements	47

1 Caractéristiques des échantillons d'orthose

Les échantillons ont été préparés à partir d'un cristal naturel d'orthose provenant d'Afghanistan. Sa composition chimique en éléments majeurs a été déterminée par analyse ICP-AES (*Inductively Coupled Plasam Atomic Emission Spectroscopy*; marque : THERMO® ICAP 6000 SERIES) après fusion alcaline et mise en solution du produit de la fusion alcaline par dissolution. Le tableau II.1 présente les résultats d'analyse. Les teneurs en *Mg*, *Ca*, *Mn* et *Ti* présents au sein de l'orthose sont négligeables. La formule chimique de l'orthose utilisée peut s'écrire : $K_{0.75}Na_{0.22}Fe_{0.01}Al_{0.98}Si_{3.02}O_8$ avec quelques éléments mineurs négligés ici.

Perte 110°C	Perte 1000°C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Total
0,32	0,93	66,1	18,2	0,022	0,075	0,11	0,0016	0,009	1,76	12,8	100,02

Tableau II.1: Composition chimique de l'orthose. Les deux premières colonnes représentent la perte en masse de l'échantillon après séchage à 110°C (perte au feu) et calcination à 1000°C. La concentration en éléments majeurs est donnée en pourcentage de l'échantillon séché à 110°C. Les incertitudes sur les mesures sont de l'ordre de 5%.

Notons aussi qu'aucune phase mineure n'a été détectée après analyse de fragments d'orthose au Microscope Électronique à Balayage (MEB) (figure II.1 a) ou par diffraction des rayons X (DRX).

Les expériences d'altération ont été réalisées sur poudre. Pour cela, le minéral a été broyé à l'aide d'une presse. La poudre obtenue a ensuite été tamisée pour obtenir des grains de taille comprise entre 800 μm et 1000 μm .

Après tamisage, la poudre a été lavée afin d'en retirer les particules les plus fines. Pour cela, cinq bains successifs d'eau ultra pure (18,2 M Ω) ont été réalisés. Le surnageant a été retiré à chaque étape. Ensuite, trois lavages à l'éthanol ont été effectués dans un bain d'ultrason. Enfin, la poudre a été séchée à l'étuve (à 40°C) pendant quelques minutes.

A la fin du processus de lavage, la poudre obtenue a été analysée au MEB (figure II.1) afin de contrôler sa propreté.

Enfin, la surface spécifique de la poudre a été déterminée avec la technique BET (pour Brunauer, Emmett et Teller, cf. Brunauer et al. (1938); réalisée ici par adsorption de krypton en 7 points). Celle-ci est égale à 0,012 m².g⁻¹.

Remarque : Lors du dimensionnement des expériences, une taille de grain de l'ordre de 200 μm avait été initialement choisie. Après un premier test de dis-

solution avec des grains de diamètre compris entre 160 et 350 μm , nous avons observé que la poudre restait incrustée au fond du réacteur en fin d'expérience en raison du cimentage par les phases secondaires. Le nettoyage du réacteur nécessitant un protocole lourd de dissolution totale de la poudre (attaque en milieu acide concentré), nous avons donc décidé de travailler avec des grains plus gros (diamètre compris entre 800 μm et 1000 μm), moins sensibles à ces problèmes d'adhésion au fond du réacteur.

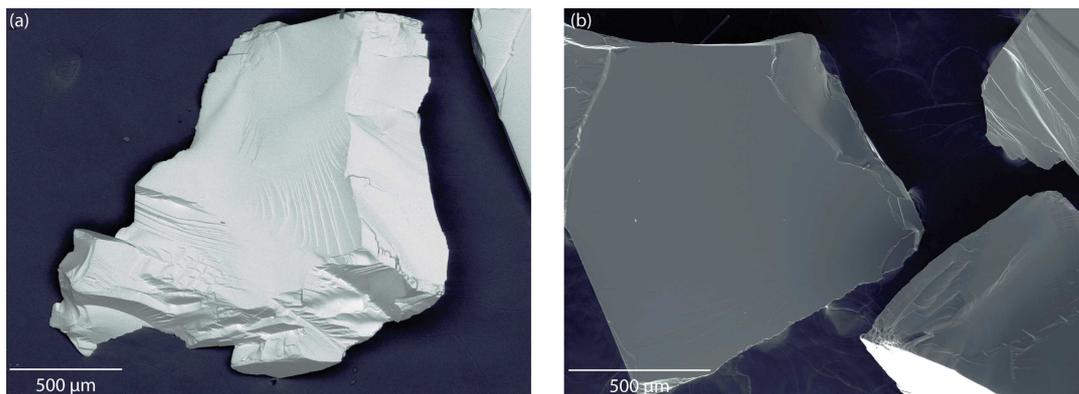


FIGURE II.1: Images réalisées en MEB (TESCAN[®] VEGA II) de quelques grains issus de la poudre d'orthose préparée. La taille des grains est comprise entre 800 et 1000 μm et la surface spécifique de la poudre est de 0,012 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (mesurée par BET). (a) Image effectuée avec le détecteur BSE (électrons rétrodiffusés - *Back scattered electrons*) qui permet de contrôler l'homogénéité chimique des échantillons. (b) Image effectuée avec le détecteur SE (électrons secondaires). Celle-ci nous renseigne sur la topographie de l'échantillon et permet de contrôler la présence ou non de particules fines sur les grains.

2 Réacteur à circulation

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les expériences de dissolution est représenté en figure II.2. Il s'agit d'un réacteur à circulation fonctionnant en système ouvert. Les poudres de feldspath potassique sont introduites dans un autoclave de 100 ou 50 mL où elles entrent en contact avec le fluide en circulation.

La majeure partie des composants se trouvant au contact du fluide sont en titane afin de limiter les risques de corrosion. Le montage se compose d'un réservoir de liquide, d'une pompe HPLC à pistons qui permet de contrôler le débit, d'un récipient en titane ainsi que de deux régulateurs qui permettent de fixer la pression et la température du système. Les expériences ont été menées à 180 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ et à une pression de 50 ± 5 bars afin de maintenir la solution aqueuse à l'état liquide.

Le milieu réactionnel est sans cesse agité à l'aide d'une roue à entraînement magnétique afin d'éviter tout gradient chimique et thermique. Ainsi, le fluide contenu dans le réacteur et celui prélevé à la sortie ont la même composition chimique.

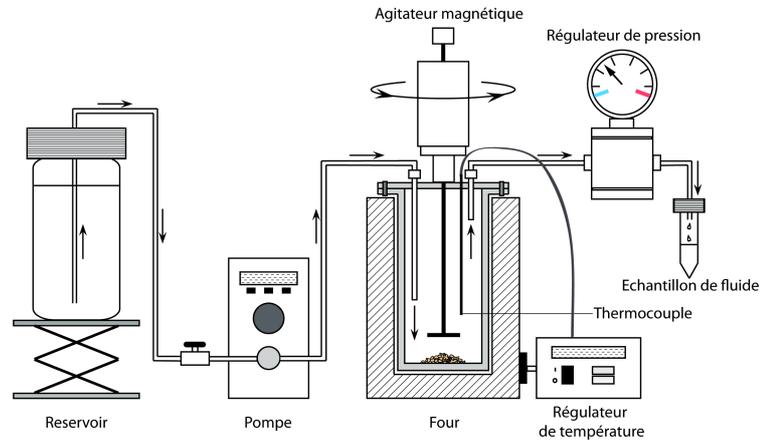


FIGURE II.2: Réacteur à circulation permettant d'injecter un flux continu au sein d'une enceinte maintenue à haute température.

L'équation de conservation de la masse d'un traceur i circulant au sein du système s'écrit :

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{\nu}{V} (C_{ie} - C_i(t)) \quad (\text{II.1})$$

où ν est le débit du fluide en mL.s^{-1} , V est le volume du réacteur en mL , C_{ie} est la concentration du traceur i à l'entrée du réacteur (en mol.L^{-1}) et $C_i(t)$ sa concentration à l'instant t (en mol.L^{-1}).

En supposant que $C_i(t = 0) = 0 \text{ mol.L}^{-1}$, la résolution de l'équation II.1 nous donne :

$$C_i(t) = C_{ie} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{V}{\nu} \quad (\text{II.2})$$

τ représente le temps moyen de résidence d'un élément de fluide dans le réacteur.

On remarque ici que si $t \gg \tau$, $C_i \simeq C_{ie}$. Le régime est alors stationnaire. Expérimentalement on considère que l'état stationnaire est atteint lorsque $C_i(t) \geq$

$0,95.C_{ie}$, c'est à dire lorsque $t \geq 3\tau$. Dans ce cas nous pouvons calculer la vitesse des réactions de dissolution à partir de la concentration d'un élément j contenu dans le fluide, du débit ainsi que de la masse et de la surface spécifique de l'échantillon solide grâce à l'équation II.3.

$$r_j = \frac{\nu(C_{je} - C_{js}) \cdot 10^{-3}}{SSA \cdot m \cdot \delta_j} \quad (\text{II.3})$$

où ν est le débit du fluide en mL.s^{-1} , C_{je} est la concentration en mol.L^{-1} de l'élément j en entrée, C_{js} (mol.L^{-1}) est sa concentration en sortie, SSA est la surface spécifique du minéral en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, m est la masse (en g) de matériau introduit et δ_j est le coefficient stœchiométrique de l'élément j dans le minéral. Le taux de dissolution r s'exprime en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

La vitesse de dissolution du minéral est donc directement reliée à la concentration en ions libérée dans le fluide lors de sa dissolution en régime stationnaire. L'échantillonnage du fluide en sortie et l'analyse de sa composition par ICP-AES permet donc un suivi de la vitesse de la réaction.

Notons que lors de la dissolution d'un minéral, sa masse diminue alors que sa surface spécifique, en général, augmente. La plupart des expérimentateurs utilisent la masse et la surface spécifique initiale pour normaliser la vitesse de dissolution d'un minéral. Ces hypothèses font l'objet d'études approfondies exposées dans les parties II et III.

L'avantage de ce type de montage est qu'il permet de fixer les conditions chimiques du milieu réactionnel et donc l'affinité chimique de la réaction. Cette dernière pourra être choisie en fonction de la concentration du fluide en entrée et du débit. En effet, si la concentration en éléments constitutifs du feldspath potassique est élevée dans le système (solution plus concentrée en entrée et/ou débit plus lent) la réaction aura lieu dans des conditions proches de l'équilibre chimique. En régime stationnaire, l'affinité chimique reste constante durant toute l'expérience.

3 Procédures suivies

3.1 Détermination des conditions de réaction

Avant chaque expérience il est nécessaire de déterminer avec précision les conditions de réaction : température, pression, pH, débit, temps de réaction. Le

dimensionnement des expériences peut être réalisé en se basant, en première approximation, sur les valeurs des taux de dissolution du feldspath potassique déjà présents dans la littérature (Palandri and Kharaka 2004; Gautier et al. 1994). A partir de ces valeurs, des simulations géochimiques ont été effectuées à l'aide des logiciels CHESS[®] (Van der Lee and De Windt 2002) et KINDIS (Madé et al. 1994) et quelques expériences tests ont été réalisées. Les résultats ont permis de choisir les conditions réactionnelles adéquates pour notre étude.

Tout d'abord, nous avons choisi de travailler à 180°C pour, d'une part, s'approcher des conditions de température du site de géothermie de Soultz-Sous-Forêts et d'autre part, se placer dans des conditions favorables à la mesure des taux de dissolution en laboratoire (taux de dissolution assez élevés pour être mesurés).

La pression a été fixée arbitrairement à 50 bars dans l'unique but de maintenir le fluide dans son état liquide.

Le pH et la composition de la solution utilisée pour réaliser les expériences ont une influence sur la vitesse de dissolution des minéraux (equation I.4), sur les indices de saturation des phases primaires et secondaires susceptibles d'intervenir lors des expériences, sur l'affinité chimique de la réaction etc... Ces paramètres doivent être déterminés avec soin.

Le débit va jouer, lui aussi, un rôle important car il détermine la concentration des éléments dans le milieu réactionnel. Néanmoins, sa valeur doit rester raisonnable : ni trop lente car cela complique et limite le nombre de prélèvements de fluide, ni trop rapide pour ne pas avoir à utiliser un volume trop important de fluide durant une expérience. Un débit compris entre 0,05 et 1 mL.min⁻¹ est adapté pour nos expériences.

Comme expliqué dans la section précédente, le temps de réaction doit être bien supérieur à trois fois le temps de résidence du fluide dans l'autoclave. Ces conditions correspondent à des temps de réaction raisonnables compris entre 7 et 30 jours.

Notons que les conditions expérimentales sont à adapter en fonction des objectifs de chaque expérience.

3.2 Préparation des solutions

Toutes les solutions utilisées ont été préparées à partir d'eau ultra-pure (18,2 M Ω). Le pH est ajusté en utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de l'hydroxyde

de sodium (NaOH). Aucune solution tampon n'a été utilisée dans cette étude car il a été observé que ces solutions peuvent influencer la vitesse de dissolution des silicates (Golubev and Pokrovsky 2006; Brantley and Chen 1995). Les concentrations en aluminium, silicium ou potassium sont fixées en utilisant du chlorure d'aluminium (AlCl_3), du silicate de sodium (Na_2SiO_3) et du chlorure de potassium (KCl). Tous les produits utilisés ont une pureté supérieure à 99,0%.

3.3 Rinçage du système

Avant chaque expérience, l'autoclave est immergé dans une solution d'HCl à pH 1 pendant plusieurs heures. Ensuite, le montage complet subit une première phase de rinçage avec une solution d'HCl à pH 2. Le débit de fluide est fixé à $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et la circulation opère pendant une à deux heures.

Une seconde phase de rinçage est effectuée dans les mêmes conditions que celles choisies pour l'expérience (température, pression, composition de la solution et débit). Le temps de rinçage correspond, au minimum, à trois temps de résidence du fluide dans l'autoclave. Par exemple, pour un autoclave de 100 mL et un débit de $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ le circuit est rincé pendant, au minimum, 2 jours. Durant tout le rinçage, des échantillons sont prélevés à la sortie du réacteur. Ces échantillons vont permettre de déterminer la valeur du fond géochimique, aussi appelés "blancs" de réaction. Ceux-ci sont analysés en ICP-AES afin de déterminer leur concentration en cations. Ces mesures permettent de vérifier la propreté du montage.

3.4 Expériences d'altération

A la fin de l'étape de rinçage, le système est replacé dans les conditions de pression et de température ambiantes. La poudre de feldspath potassique ainsi que la solution sont alors introduites au sein de l'autoclave. L'élévation de la température de 25°C à 180°C marque le début des expériences. Le débit est maintenu constant et est vérifié tout au long de l'expérience. Un prélèvement de fluide en sortie du réacteur est effectué une fois par jour en moyenne. Les solutions en entrée et en sortie du réacteur sont analysées en ICP-AES afin d'en connaître la concentration en éléments principaux du feldspath potassique : K, Al et Si. La précision des mesures est comprise entre 5 et 10 %.

4 Construction de la démarche expérimentale mise en oeuvre

L'objectif global de cette étude est de mesurer l'effet des revêtements de phases secondaires sur la vitesse de dissolution de l'orthose. Afin de trouver les conditions d'altérations appropriées à cette étude, plusieurs essais ont été réalisés. Cette section expose la démarche expérimentale mise en oeuvre, les tests réalisés, qui se sont parfois soldés par des échecs ainsi que le protocole finalement adopté (cf. section 4.4)

4.1 Expériences visant à former les revêtements de phase secondaire (exp. MPA)

Cette série d'expériences a pour but de former des revêtements de phases secondaires sur la surface des grains d'orthose tout en essayant de limiter la dissolution du feldspath. Sachant que les oxydes et hydroxydes d'aluminium ont des cinétiques de précipitation rapides, nous avons choisi ces espèces pour réaliser les revêtements. Nous avons cherché des conditions chimiques pour lesquelles les oxydes et hydroxydes d'aluminium sont en situation de sursaturation. Les premiers tests ont été effectués à basse température.

4.1.1 Expériences à basse température

Afin de ralentir la dissolution de l'orthose, une expérience à température ambiante a été réalisée. Les conditions expérimentales doivent être telles que la précipitation de phase secondaire soit thermodynamiquement et cinétiquement réalisable.

La figure II.3 présente la limite de saturation de la boehmite $AlO(OH)$ et de la gibbsite $Al(OH)_3$ en fonction du pH à une température de 25°C. On remarque que ces espèces sont très peu solubles lorsque le pH est aux alentours de 6. Afin d'être dans des conditions de sursaturation, il est donc judicieux de se placer à pH 6 avec une quantité d'aluminium en solution supérieure à 2.10^{-8} mol.L⁻¹.

En revanche, la préparation d'une telle solution à température ambiante est risquée car les hydroxydes d'aluminium peuvent précipiter au sein du réservoir de solution et non sur les grains d'orthose présents dans le réacteur. Afin d'éviter ce problème, nous avons utilisé le montage présenté dans la figure II.4. Celui-ci se compose d'un réacteur en téflon (*Savillex*[®]) dans lequel se trouve la poudre

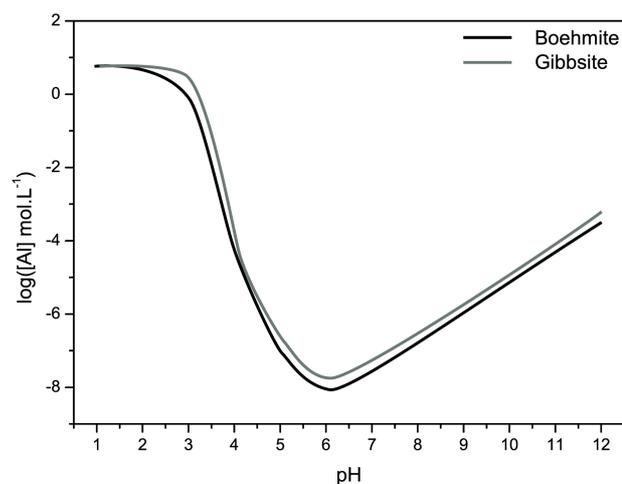


FIGURE II.3: Limite de solubilité de la Boehmite et de la Gibbsite en fonction du pH à 25°C. Si la concentration en aluminium est supérieure à la limite tracée, la précipitation est thermodynamiquement possible. Les tests de saturation ont été réalisés à l'aide du logiciel KINDIS (Madé et al. 1994).

d'orthose. Une pompe péristaltique permet de réaliser une circulation de fluide au sein du récipient à partir de deux réservoirs de solution. Le premier contient une solution acide (pH 2) riche en aluminium dissous et le second une solution basique (pH 12). Le mélange des deux solutions à l'entrée du réacteur permet de former un milieu réactionnel à pH neutre. L'aluminium, de concentration égale à $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, est introduit dans la solution acide afin de ne pas être en condition de sursaturation dans le réservoir. Au cours de l'expérience, le fluide de sortie est échantillonné périodiquement. Son pH varie entre 5 et 7. Ainsi, la solution au sein du réacteur est sursaturée vis-à-vis de phases secondaires telles que la boehmite ou la gibbsite. Un agitateur magnétique permet de mélanger le milieu réactionnel pour éviter tout gradient chimique. Le barreau aimanté se trouve sur un trépied en téflon afin d'éviter tout contact avec la poudre (risque d'abrasion).

La durée de l'expérience est de 5 jours au total et la masse de poudre introduite au sein du réacteur est de 0,102 g. Le débit de sortie est mesuré tous les jours : celui-ci est de $0,07 \text{ mL.min}^{-1}$.

En fin d'expérience, la solution au sein du réacteur est trouble. L'analyse de la poudre au MEB a mis en évidence la formation de précipités riches en aluminium. En revanche, ceux-ci ne permettent de réaliser un revêtement autour des grains d'orthose. Une unique zone sur la surface d'un grain présente quelques précipités (figure II.5). Il semble donc qu'un gel riche en aluminium se forme au cours de la réaction mais pas sur les grains d'orthose.

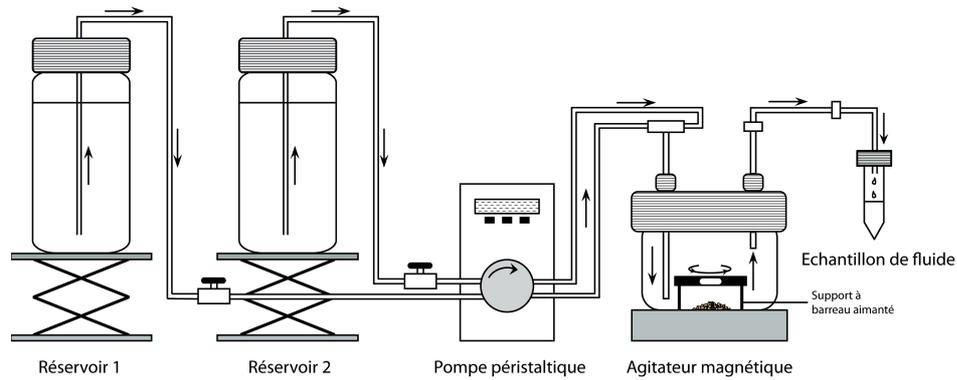


FIGURE II.4: Montage expérimental utilisé à température ambiante dans le but de former un revêtement de phase secondaire alumineuse à la surface des grains d'orthose. Les réservoirs 1 et 2 sont respectivement composés d'une solution contenant $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'aluminium à pH 2 et d'une solution basique de pH 12,1. Le montage permet le mélange des deux solutions juste avant le contact avec la poudre. Le milieu réactionnel est sans cesse agité à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'éviter tout gradient chimique au sein du réacteur. Le barreau aimanté se trouve sur un trépied afin d'éviter tout contact avec la poudre (risque d'abrasion). La solution de sortie a un pH aux alentours de 7. Les conditions au sein du milieu réactionnel permettent la précipitation des phases secondaires.

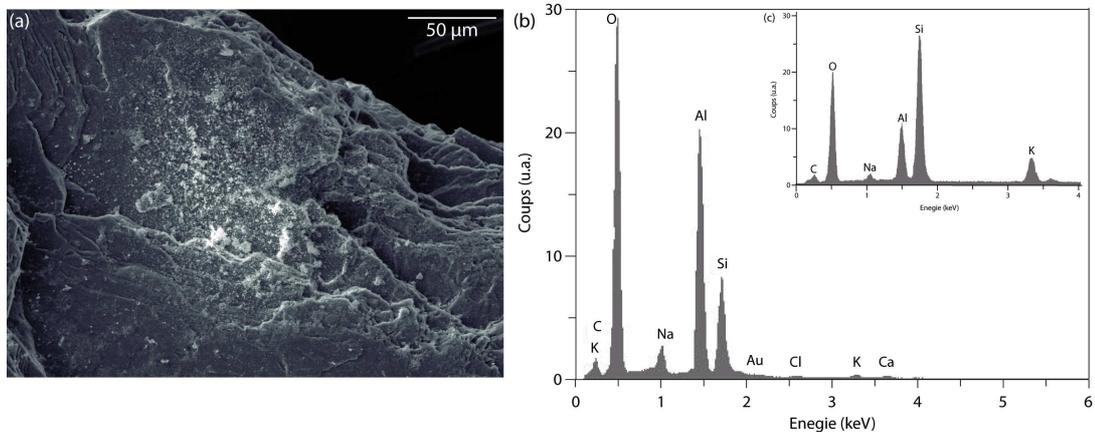


FIGURE II.5: Analyse MEB réalisée sur les grains d'orthose après altération à 25°C en condition de sursaturation vis à vis de la boehmite et de la gibbsite. (a) Image de la zone où on peut distinguer les phases secondaires sur le grain d'orthose. (b) Analyse EDX (pour *Energy Dispersive X-ray* : micro-analyse chimique élémentaire de la surface effectuée au MEB sur la phase secondaire : on observe les éléments constitutifs du feldspath potassique avec un enrichissement en aluminium et en oxygène comparé au spectre (c) de l'orthose non altérée. Cet enrichissement est dû à la présence de phase secondaire riche en aluminium.

4.1.2 Expériences à haute température

Afin de former des phases secondaires à même les grains d'orthose, nous avons réalisé des expériences à haute température (180°C) sans forcément introduire de l'aluminium dans la solution d'entrée. En effet, la dissolution de l'orthose dans ces conditions peut suffire à apporter suffisamment d'aluminium en solution pour qu'elle soit sursaturée par rapport à certains oxydes ou hydroxydes d'aluminium. La figure II.6 présente les limites de saturation de la boehmite, de la gibbsite, du diaspore et du corindon à 180°C en fonction du pH de la solution. Lorsque le pH est compris entre 2 et 6 la solubilité des hydroxydes d'aluminium est très faible.

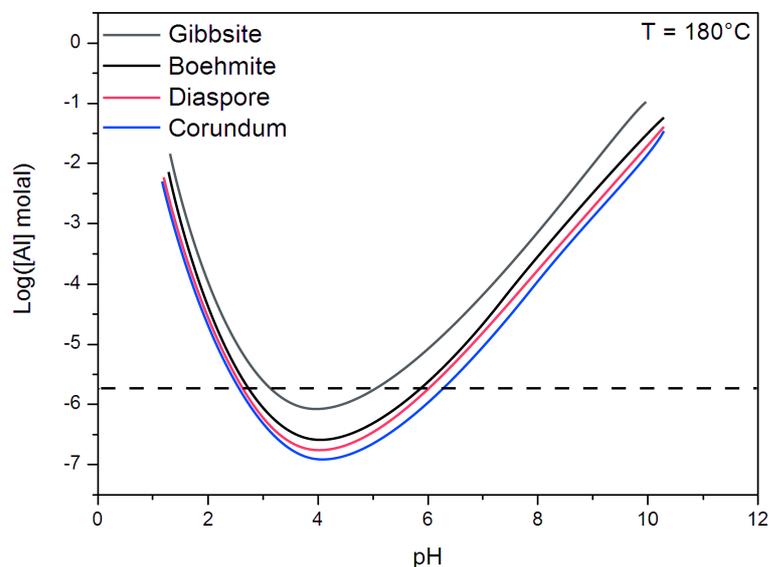


FIGURE II.6: Effet du pH à 180°C sur la limite de solubilité de quelques oxydes et hydroxydes d'aluminium susceptibles de précipiter lors des expériences. Les tests de saturation ont été effectués à l'aide du logiciel KINDIS. La droite en pointillée représente la limite de détection des éléments en solution lors de la mesure de leur concentration en ICP-AES. Il convient donc de se placer au-dessus de cette limite lors des expériences de dissolution.

Plusieurs expériences ont été effectuées dans différentes conditions chimiques. Le but était de faire varier le type de phases secondaires, leur structure et leur épaisseur. Les conditions chimiques de chaque expérience sont détaillées dans le tableau II.2.

Certaines expériences ont été réalisées en introduisant du chlorure de lithium (LiCl) dans la solution de départ afin de fixer la force ionique. Sachant que le lithium peut avoir une influence sur les taux de dissolution (Dove and Nix 1997), celui-ci n'a pas été introduit dans toutes les expériences. Le calcul des indices de saturation montre que la silice amorphe est en condition de sous-saturation.

	Durée (jours)	Débit (mL.min ⁻¹)	Masse poudre (g)	Concentration en entrée						(mol.L ⁻¹)	
				Si	Al	Na	K	Cl	Li		
MPA1	9	0,1	0,1957	-	-	-	-	2,00E-2	1,00E-2		
MPA2	9	0,1	0,4037	-	-	-	-	1,10E-2	1,00E-2		
MPA3	17	0,1	0,4002	-	-	-	-	2,00E-2	1,00E-2		
MPA4	9	0,1	0,4042	-	-	-	-	1,0E-4	-		
MPA5	19	0,1	0,4118	-	-	-	-	5,65E-5	-		
MPA6	12	0,1	0,4100	2,06E-4	2,00E-4	4,32E-4	-	7,00E-4	-		
MPA7	9	0,13	0,4976	2,06E-4	2,00E-4	4,55E-4	-	1,60E-3	-		
MPA8	11	0,15	0,4186	1,21E-4	1,00E-4	2,22E-4	-	1,03E-2	-		
MPA9	16	0,1	0,4016	-	-	-	-	1,00E-2	-		

	Concentration en sortie						pH _{in situ}	Force ionique (mol.L ⁻¹)	Δ _r G (kJ.mol ⁻¹)
	Si	Al	Na	K	Cl	Li			
MPA1	3,09E-4	6,42E-5	1,78E-5	7,64E-5	2,00E-2	1,00E-2	2,1	2,00E-2	-72
MPA2	3,29E-4	2,63E-7	1,93E-5	8,52E-5	1,1E-2	1,00E-2	3,1	1,1E-2	-67
MPA3	5,38E-4	3,40E-5	3,00E-5	1,32E-4	2,00E-2	1,00E-2	2,1	2,00E-2	-66
MPA4	1,29E-4	1,50E-7	7,90E-6	3,80E-5	1,00E-4	-	4,3	1,00E-4	-70
MPA5	9,31E-5	2,50E-6	1,05E-5	2,60E-8	5,65E-5	-	4,7	5,70E-5	-65
MPA6	5,30E-4	9,80E-6	5,10E-4	8,30E-5	7,00E-4	-	3,8	7,00E-4	-49
MPA7	5,80E-4	9,50E-7	4,8E-4	1,00E-4	1,6E-3	-	3,0	1,60E-3	-48
MPA8	5,85E-4	3,50E-4	2,47E-4	1,34E-4	1,03E-2	-	2,1	1,00E-2	-64
MPA9	5,60E-4	4,14E-5	3,19E-5	1,51E-4	1,00E-2	-	2,1	1,00E-1	-63

Tableau II.2: Conditions chimiques des expériences visant à former un revêtement de phase secondaire sur les grains d'orthose (exp. MPA). Les quatre premières colonnes présentent le nom des expériences, leur durée (jours), le débit du fluide (mL.min⁻¹) et la masse de poudre initiale (g). Les colonnes suivantes répertorient les concentrations (mol.L⁻¹) des éléments dans la solution en amont et en aval du réacteur. Ces concentrations ont été déterminées par analyses ICP-AES. Les trois dernières colonnes présentent le pH_{in situ}, la force ionique (mol.L⁻¹) et l'enthalpie libre (kJ.mol⁻¹) de la réaction de dissolution du feldspath potassique. Ces valeurs ont été calculées avec le logiciel CHESS®.

En revanche, on observe bien la sursaturation de la solution vis-à-vis de phases secondaires alumineuses.

Après chaque expérience, la poudre est récupérée et séchée à l'étuve (~ 15 min à 40°C). Celle ci est ensuite analysée afin de mettre en évidence la présence de phases secondaires et d'en déterminer les caractéristiques physicochimiques. Les différentes techniques de caractérisation sont décrites dans la section 5.

Remarques :

- A pH acide, les phases secondaires alumineuses sont plus solubles à basse température. Ainsi, à la fin des expériences, lorsque la température du système diminue, les revêtements de phase secondaire sont susceptibles de se dissoudre. Le temps nécessaire pour passer de 180 à 40°C est d'environ 2 heures. La cinétique de dissolution des hydroxydes d'aluminium étant relativement rapide, cela peut suffire à endommager les revêtements. Afin de

limiter ce phénomène, les poudres des expériences MPA6 à MPA9 ont été récupérées lorsque la température du système était de 95°C (environ 45 min après la fin de l'expérience).

- Le séchage des poudres après expériences peut endommager les revêtements de phases secondaires et modifier leur aspect (Routh 2013). Malheureusement, nos échantillons n'étaient pas adaptés pour des analyses *in situ* telles que la percolation d'un traceur non réactif et sa détection en *nanoSIMS* (voir *p. ex.* Cailleteau et al. 2008).

4.2 Expériences de dissolution (exp. MDA)

Le but de cette série d'expériences est de mesurer les taux de dissolution des poudres recouvertes de phases secondaires et de les comparer ensuite au taux de dissolution d'une poudre fraîche altérée dans les mêmes conditions.

Notons que dans les conditions chimiques choisies, les phases secondaires doivent être stables afin de conserver le revêtement de phase secondaire tout au long de l'expérience. L'objectif est donc de se placer au niveau de la limite de saturation des hydroxydes d'aluminium tout en étant en dessous de celle de l'orthose. De plus, il est nécessaire de réaliser le même type d'expérience sur poudre fraîche, en absence de phase secondaire afin de comparer les cinétiques de dissolution. La zone délimitée par les conditions chimiques adéquates est donc extrêmement étroite, entraînant une série de tests en partie infructueux pour parvenir à maintenir un régime de saturation vis-à-vis des phases secondaires tout en demeurant loin de l'équilibre chimique vis-à-vis du feldspath potassique.

Plusieurs tests ont été effectués, à pH basique et à pH acide. Pour chaque expérience la température est de 180°C et la pression est égale à 50 bars.

4.2.1 Expériences réalisées à pH basique

Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler à pH 9 à 180°C. C'est à ce pH qu'ont été réalisées les expériences dites *faces spécifiques* décrites dans la partie II. L'objectif était de pouvoir directement comparer les expériences sur poudre à celles effectuées sur cristaux orientés.

De plus, l'avantage de se placer à pH 9 à 180°C est que les hydroxydes d'aluminium sont relativement solubles. La mesure du taux de dissolution d'une poudre fraîche sans présence de phase secondaire ne présente donc aucune difficulté particulière.

En revanche, pour réaliser les expériences sur poudre recouverte de phase secondaire, nous devons nous placer à la limite de saturation des revêtements à 180°C. Il est donc nécessaire d'introduire de l'aluminium dans la solution en amont du réacteur. Le problème est qu'à pH 9, la solubilité des hydroxydes d'aluminium augmente avec la température. Ainsi, la solution préparée à température ambiante se trouve très fortement sursaturée vis à vis des hydroxydes d'aluminium. Bien que la cinétique de précipitation des espèces soit plus lente à basse température, on observe la formation d'un gel riche en aluminium dans le réservoir de solution au bout de quelques heures seulement. Le tableau II.7 (a) présente les solutions tests préparées. Notons qu'une solution de pH 9,0 à 180°C correspond à un pH 11,8 à 20°C. Le graphique de la figure II.7 (b) présente la relation entre les pH à 20°C et à 180°C. Celle-ci a été tracée à l'aide du logiciel THERMA (Jacquot 2000) et est en accord avec les données de Hellmann (1994).

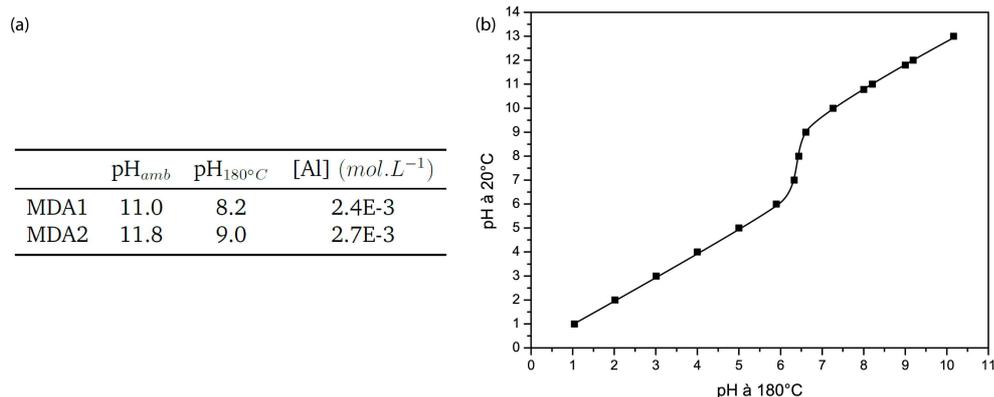


FIGURE II.7: (a) Conditions chimiques des solutions préparées à pH basique en vue d'effectuer les expériences de dissolution sur poudre d'orthose recouverte de phase secondaire (expériences MDA1 et MDA2). Ces solutions sont sursaturées vis à vis des hydroxydes d'aluminium à température ambiante. Des précipités apparaissent en solution au bout de quelques heures seulement. (b) Relation entre le pH d'une solution à 20°C et le pH à 180°C. Cette relation a été tracée à l'aide du logiciel THERMA. Le pH dépend de la température, il est important d'en tenir compte lors de la préparation des solutions.

Afin de résoudre le problème lié à la précipitation d'hydroxydes d'aluminium dans la solution à température ambiante, il serait envisageable de placer le réservoir de solution dans une étuve à plus haute température. Cela permettrait d'augmenter la solubilité des hydroxydes d'aluminium. Une autre possibilité, plus simple à réaliser (et que nous avons finalement choisi d'adopter) consiste à se placer en conditions acides. En effet, à pH inférieur à 5, les hydroxydes d'aluminium sont plus solubles à 20°C qu'à 180°C (se référer aux figures II.3 et II.6).

4.2.2 Expériences réalisées à pH acide

Les expériences de dissolution sur poudres fraîches ou couvertes de phases secondaires ont donc été réalisées à pH 2 à 180°C. Le pH est fixé par la concentration en HCl introduite dans la solution de départ. Aucune autre espèce n'est présente dans cette solution. L'aluminium en solution provient uniquement de la dissolution de l'orthose.

- **Mesure du taux de dissolution sur poudre fraîche (exp. MDAf) :**

A $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 2$, la limite de solubilité des hydroxydes d'aluminium est atteinte lorsque $[Al] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (figure II.6). On remarque de plus, que la limite de détection des éléments à mesurer en ICP-AES se trouve à une concentration d'aluminium de $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi, pour mesurer le taux de dissolution sur poudre fraîche sans observer la précipitation de phase secondaire, il convient de se placer dans des conditions pour lesquelles la concentration en aluminium est comprise entre $2 \cdot 10^{-6}$ et $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour ce faire, nous devons ajuster la valeur du débit de fluide utilisé lors de l'expérience. En effet, si le débit est trop lent, nous risquons d'être en condition de sursaturation vis à vis des hydroxydes d'aluminium et si celui-ci est trop rapide, nous serons en dessous de la limite de détection des appareils de mesures. La masse de poudre introduite joue aussi un rôle important. Si celle-ci est trop grande, le débit pourrait être déraisonnablement élevé pour satisfaire aux conditions souhaitées. Afin de trouver les conditions adéquates, plusieurs tests expérimentaux ont été réalisés. Le détail des expériences est présenté dans le tableau II.3.

	Durée (jours)	Débit (mL.min ⁻¹)	Masse poudre (g)	Concentration en sortie (mol.L ⁻¹)				pH _{in situ}	Force ionique (mol.L ⁻¹)	Δ _r G (kJ.mol ⁻¹)	
				Si	Al	Na	K				
MDA3	5	0,50	0,0524	2,90E-5	9,20E-6	1,99E-5	7,80E-6	1,00E-2	2,1	1,00E-2	-144
MDA4	6	0,36	0,0522	3,59E-5	1,10E-5	2,50E-6E	9,50E-6	1,00E-2	2,1	1,00E-2	-110
MDA5	8	0,60	0,0526	2,35E-5	7,90E-6	1,45E-6	5,80E-6	1,00E-2	2,1	1,00E-2	-118
MDA6	7	0,66	0,0519	1,60E-5	4,95E-6	1,40E-6	3,65E-6	1,00E-2	2,1	1,00E-2	-126
MDA8	14	0,66	0,0504	1,85E-5	5,98E-6	7,74E-7	4,69E-6	1,26E-2	2,0	1,25E-2	-126

Tableau II.3: Conditions chimiques des expériences de dissolution sur poudre d'orthose fraîche. Les quatre premières colonnes présentent le nom des expériences, leur durée (jours), le débit du fluide (mL.min⁻¹) et la masse de poudre initiale (g). Les colonnes suivantes répertorient les concentrations (mol.L⁻¹) des éléments dans la solution échantillonnée en aval du réacteur. Ces concentrations ont été déterminées par analyses ICP-AES. Les trois dernières colonnes présentent le pH_{in situ}, la force ionique (mol.L⁻¹) et l'enthalpie libre (kJ.mol⁻¹) de la réaction de dissolution du feldspath potassique. Ces valeurs ont été calculées avec le logiciel CHESS®.

Notons que pour ces conditions expérimentales, toutes les phases solides susceptibles de précipiter (e.g. SiO_{2(am)}, gibbsite, boehmite ...) sont en condition de

	$SiO_{2(am)}$	Gibbsite $Al(OH)_3$	Boehmite $AlO(OH)$	Corindon Al_2O_3	Diaspore $AlO(OH)$
MDA3	-2,658	-0,904	-0,397	-0,132	-0,189
MDA4	-2,546	-0,828	-0,321	0,021	-0,113
MDA5	-2,749	-0,973	-0,465	-0,269	-0,258
MDA6	-2,916	-1,177	-0,669	-0,676	-0,462
MDA8	-2,853	-1,331	-0,823	-0,984	-0,616

Tableau II.4: Indices de saturation ($\log(Q/K)$) des phases minérales susceptibles d'intervenir lors des expériences de dissolution MDA_f . Les indices ont été calculés à l'aide du logiciel CHES[®].

sous-saturation d'après les calculs réalisés à l'aide du logiciel CHES[®] (tableau II.4). Cependant, la plupart des indices de saturation sont très proches de 0. Certaines phases secondaires sont donc susceptibles de précipiter lors des expériences. Afin de déceler leur présence, les poudres ont été analysées au MEB après expérience. Sur les poudres issues des expériences MDA3 et MDA4, quelques précipités de boehmite ont été observés sur les grains d'orthose (figure II.8). Cela peut potentiellement avoir une influence sur les vitesses de dissolution mesurées. Nous avons donc réalisé des expériences supplémentaires (MDA5, MDA6 et MDA8) en augmentant le débit de fluide afin d'éviter d'être trop proche de la limite de saturation de la boehmite. Aucune phase secondaire n'a été observée lors de ces expériences.

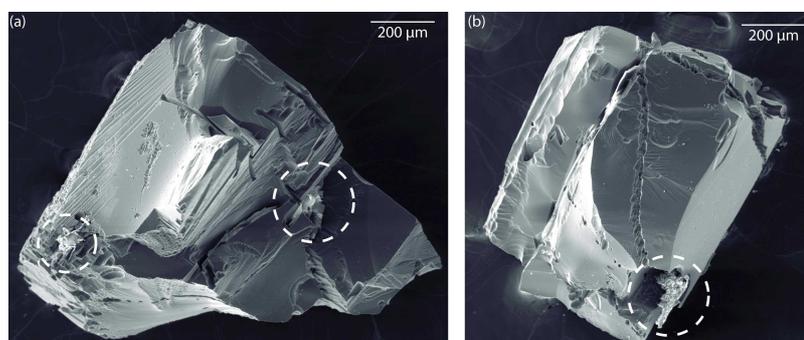


FIGURE II.8: Précipités observés sur quelques grains d'orthose issus des expériences (a) MDA3 et (b) MDA4. Les précipités sont entourés d'un cercle blanc.

Notons aussi que la mesure des concentrations des éléments provenant de la dissolution de l'orthose, nous permet de vérifier la stœchiométrie de la réaction et déceler ainsi un manque d'aluminium qui pourrait être lié à la formation de phases secondaires. Ces vérifications sont présentées dans le chapitre III.

Toutes les expériences MDA_f ont été réalisées à $pH_{180^{\circ}C} = 2,1 \pm 0,1$, à force ionique équivalente et très loin de l'équilibre chimique ($\Delta_r G < -110 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ainsi, le seul paramètre pouvant éventuellement influencer la vitesse de disso-

lution de l'orthose lors de ces expériences est la concentration en aluminium en solution.

- **Expériences sur poudres recouvertes de phases secondaires (exp. *MDAc*) :**

Le but de cette série d'expérience est de mesurer les taux de dissolution à pH 2 des poudres recouvertes de phases secondaires (poudres issues des expériences *MPA*).

Les expériences *MPA1*, *MPA3*, *MPA8* et *MPA9* (appelées *MPA-pH2*) ont été effectuées à pH 2. Comparer le taux de dissolution mesuré lors de ces expériences (pour lesquelles un revêtement de phase secondaire est observé) à celui des expériences *MDAf* (sans phase secondaire à pH 2) nous renseignera directement sur l'influence des couvertures de phase secondaire sur la vitesse de dissolution de l'orthose.

Les expériences *MPA2*, *MPA4*, *MPA6* et *MPA7* (exp. *MPA-pH>2*) ont été effectuées dans des conditions de pH supérieur à 2. Les poudres issues de ces expériences sont couvertes de phases secondaires. L'effet de ce masque va être quantifié en redissolvant ces poudres à pH 2 (exp. *MDAc*).

Lors de ces expériences de dissolution, nous nous sommes placés au dessus de la limite de saturation des oxydes et hydroxydes d'aluminium afin d'assurer la stabilité des revêtements. De plus, les poudres recouvertes de phases secondaires ont été introduites dans le réacteur à une température de 95°C pour éviter la dissolution des couvertures à faible température. Le tableau II.5 présente les conditions chimiques dans lesquelles ont été effectuées les expériences.

Notons que la mesure du fond géochimique révélée par les *blancs* de réaction (solution en sortie du réacteur échantillonnée à 180°C avant introduction de la poudre) a mis en évidence une concentration en aluminium anormalement haute (de l'ordre de 2.10^{-5} mol.L⁻¹) au début de chaque expérience. Cela s'explique par le fait que des précipités riches en aluminium sont probablement restés incrustés sur les parois de l'autoclave ou dans les tubes entre chaque expérience. Les lavages répétitifs du système à pH 1-2 à température ambiante et haute température pendant plusieurs heures ne semblent pas suffisants pour nettoyer complètement le réacteur et les tubes.

Cependant, cette quantité d'aluminium supplémentaire ne présente aucun problème concernant le bon déroulement des expériences. En effet, dans cette série

	Durée (jours)	Débit (mL.min ⁻¹)	Poudre issue de	Masse poudre (g)	Concentration en entrée				(mol.L ⁻¹) Cl
					Si	Al	Na	K	
MDA7	14	0,035	MPA6	0,1065	-	-	-	-	1,26E-2
MDA9	17	0,038	MPA5	0,1110	-	-	-	-	1,10E-2
MDA10	16	0,038	MPA7	0,1059	-	-	-	-	1,10E-2
MDA11	18	0,039	MPA4	0,1070	-	-	-	-	1,10E-2
MDA12	18	0,038	MPA2	0,1068	-	-	-	-	1,10E-2

	Concentration en sortie				(mol.L ⁻¹) Cl	pH _{in situ}	Force ionique (mol.L ⁻¹)	Δ _r G (kJ.mol ⁻¹)
	Si	Al	Na	K				
MDA7	4,32E-4	5,92E-5	2,48E-5	1,18E-4	1,26E-2	2,0	1,30E-2	-69
MDA9	3,70E-4	4,29E-5	1,94E-5	9,71E-5	1,10E-2	2,0	1,10E-2	-71
MDA10	2,76E-4	7,52E-5	1,24E-5	6,06E-5	1,10E-2	2,0	1,10E-2	-78
MDA11	4,17E-4	4,51E-5	2,03E-5	1,04E-4	1,10E-2	2,0	1,10E-2	-78
MDA12	3,23E-4	6,80E-5	1,35E-5	6,79E-5	1,10E-2	2,0	1,10E-2	-72

Tableau II.5: Conditions chimiques des expériences de dissolution réalisées sur poudres d'orthose couvertes de phases secondaires. Les cinq premières colonnes présentent le nom des expériences, leur durée (jours), le débit du fluide (mL.min⁻¹), le type de poudre et la masse de poudre initiale (g). Les colonnes suivantes répertorient les concentrations moyennes (mol.L⁻¹) des éléments dans la solution échantillonnée en aval du réacteur. Ces concentrations ont été déterminées par analyses ICP-AES. Les trois dernières colonnes présentent le pH_{in situ}, la force ionique (mol.L⁻¹) et l'enthalpie libre (kJ.mol⁻¹) de la réaction de dissolution du feldspath potassique. Ces valeurs ont été calculées avec le logiciel CHESS[®].

d'expériences on souhaite avoir une forte concentration en aluminium dans la solution afin de maintenir les revêtements de phases secondaires. De plus, cette *pollution* dans les blancs a été mesurée précisément. Nous connaissons donc exactement les conditions expérimentales dans lesquelles ont été effectuées les expériences.

Remarquons aussi que se placer dans des conditions de sursaturation vis-à-vis des phases secondaires alumineuses entraîne de nouveaux processus de précipitation. La formation de nouvelles phases secondaires peut modifier les propriétés physicochimiques des revêtements déjà présents. C'est pourquoi, à la fin de chaque expérience, la poudre est récupérée, séchée à l'étuve (à 40°C) pendant quelques minutes et pesée. Ensuite, une partie de cette poudre est analysée en microscopie électronique et les propriétés des revêtements sont caractérisées une nouvelle fois. Cela nous permet de connaître la structure des revêtements avant l'expérience de dissolution et après. Nous avons ainsi une idée de l'évolution des couvertures de phases secondaires au cours des réactions.

4.3 Expérience MPDA

La manipulation de la poudre à la fin des expériences peut endommager les revêtements de phase secondaire. Pour tester ce point, nous avons réalisé une

expérience (exp. *MPDA*) pour laquelle la poudre n'a pas été récupérée après l'étape de formation des revêtements.

La première partie de l'expérience (étape *MPDAa*) a été réalisée dans le but de former un revêtement de phase secondaire sur les grains d'orthose. Le fluide utilisé est riche en aluminium et se trouve à $\text{pH} = 4$ (tableau II.6). Au bout de 11 jours, le fluide d'entrée a été remplacé par une solution à $\text{pH} = 2$ pour réaliser l'étape de dissolution (étape *MPDAb*). La poudre n'a été recueillie qu'à la fin de l'étape *MPDAb*. Il est important de noter que le débit de fluide utilisé lors de cette expérience permet le renouvellement de 95% de la solution contenue dans le réacteur en 25 heures. Ainsi, l'influence du temps nécessaire au changement de fluide entre les deux étapes a un effet négligeable sur la vitesse de dissolution.

Notons aussi que la phase de précipitation des revêtements (*MPDAa*) a été réalisée dans des conditions chimiques très similaires à l'expérience MPA6. De cette manière, nous pouvons avoir une idée des caractéristiques physicochimiques de la couverture de phases secondaires formée durant les 11 premiers jours d'expérience. Les conditions chimiques utilisées lors de cette expérience sont présentées dans le tableau II.6.

	Durée (jours)	Débit (mL.min ⁻¹)	Masse poudre (g)	Concentration en entrée				(mol.L ⁻¹)
				Si	Al	Na	K	Cl
MPDAa	11	0,1	0,4151	2,00E-4	1,92E-4	3,73E-4	-	6,76E-4
MPDAb	19	0,1	-	-	-	-	-	1,10E-2

	Concentration en sortie (mol.L ⁻¹)					$\text{pH}_{in\ situ}$	Force ionique (mol.L ⁻¹)	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)
	Si	Al	Na	K	Cl			
MPDAa	4,41E-4	5,85E-5	4,41E-4	6,20E-5	6,76E-4	3,7	6,80E-4	-37
MPDAb	4,79E-4	3,97E-5	4,76E-5	1,18E-4	1,10E-2	2,0	1,10E-2	-67

Tableau II.6: Conditions chimiques de l'expérience *MPDA*. L'étape *MPDAa* a été réalisée dans le but de former un revêtement de phase secondaire sur les grains d'orthose. L'étape *MPDAb* fait référence à l'étape de dissolution de la poudre d'orthose recouverte de phases secondaires. La particularité de cette expérience réside dans le fait que la poudre d'orthose n'a pas été manipulée entre l'étape de précipitation des phases secondaires et l'étape de dissolution à $\text{pH} 2$. Les quatre premières colonnes du tableau présentent le nom des deux étapes de l'expérience, leur durée (jours), le débit du fluide (mL.min⁻¹) et la masse de poudre initiale (g). Les colonnes suivantes répertorient les concentrations (mol.L⁻¹) des éléments dans la solution en amont et en aval du réacteur. Ces concentrations ont été déterminées par analyses ICP-AES. Les trois dernières colonnes présentent le $\text{pH}_{in\ situ}$, la force ionique (mol.L⁻¹) et l'enthalpie libre (kJ.mol⁻¹) de la réaction de dissolution du feldspath potassique. Ces valeurs ont été calculées avec le logiciel CHES[®].

4.4 Bilan des expériences retenues pour l'étude

La figure II.9 récapitule le schéma expérimental retenu pour cette étude. Les expériences *MPA* ont été réalisées à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} \geq 2$ en condition de sursaturation vis-à-vis des oxydes d'aluminium afin de former un revêtement de phases secondaires sur les grains d'orthose. Les expériences *MDA* ont pour but de mesurer les vitesses de dissolution de l'orthose à pH 2 sur poudres fraîches (*MDAf*) et poudres couvertes de phases secondaires (*MDAc*). Les poudres couvertes de phases secondaires sont les poudres altérées issues des expériences *MPA-pH>2*.

L'objectif est de comparer les vitesses de dissolution de l'orthose à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 2$ avec et sans couverture de phases secondaires afin de quantifier l'effet de masque potentiellement induit par la présence de ces phases. Les vitesses de dissolution mesurées lors des expériences *MPA-pH2* et *MDAc* seront comparées à la vitesse de dissolution de l'orthose fraîche mesurée à $\text{pH} = 2$.

Lors de l'expérience *MPDA* un premier fluide de $\text{pH} = 4$ et riche en aluminium, a été introduit au sein de l'autoclave contenant une poudre fraîche afin de former des revêtements de phase secondaire. Au bout de 11 jours d'expérience à 180°C , le fluide a été remplacé par une solution à $\text{pH} = 2$ pour réaliser la dissolution de la poudre couverte. Lors de cette expérience, la poudre n'a pas été manipulée entre les étapes de précipitation des phases secondaires et de dissolution à pH 2. L'objectif était de vérifier si la manipulation des poudres *MPA* lors de leur séchage avait une influence sur les revêtements.

5 Analyse des poudres altérées

5.1 Identification des phases secondaires

L'identification des phases secondaires a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Une partie des poudres altérées a été broyée dans un mortier en agate. Les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre RX Siemens-Brüker[®] D5000 composé d'une anticathode au cuivre, à 40 kV et 30 mA. Les mesures ont été réalisées en mode θ/θ (balayage de 3 à 65° par pas de $0,03^\circ$ d'une durée de 25 s).

Les analyses EDX (pour *Energy Dispersive X-ray* : micro-analyse chimique élémentaire de la surface effectuée au MEB) de ces poudres ont confirmé qualitativement la composition chimique des phases secondaires.

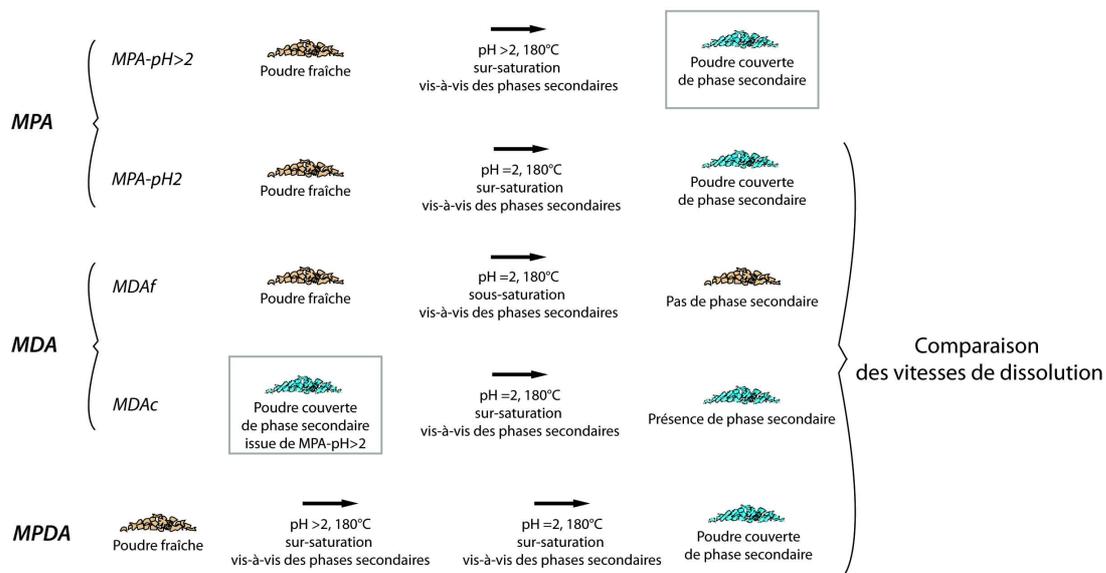


FIGURE II.9: Schéma illustrant les expériences retenues pour l'étude. Les expériences *MPA* visent à former des revêtements de phases secondaires sur les grains d'orthose (expériences de précipitation). Les expériences *MDA* sont des expériences de dissolution à pH 2. Elles sont réalisées soit sur de la poudre fraîche (exp. *MDAf*) soit sur des poudres couvertes de phases secondaires (exp. *MDAc*). Les poudres utilisées pour les expériences *MDAc* sont celles issues des expériences *MPA-pH>2* (cf. encadrés). Lors de l'expérience *MPDA*, les étapes de formation des revêtements et de redissolution à pH 2 ont été réalisées successivement en changeant la composition du fluide à l'entrée du réacteur.

5.2 Proportion de surface recouverte de phases secondaires

Après chaque expérience, une dizaine de grains ont été analysés en MEB. L'objectif était de déceler la présence de phases secondaires, d'en connaître qualitativement la composition chimique ainsi que la morphologie. Le traitement des images MEB avec le logiciel *ImageJ* permet aussi d'estimer la proportion de surface des grains recouverte de phases secondaires. Ce traitement est effectué par seuillage en niveaux de gris (figure II.10).

5.3 Mesure de l'épaisseur des revêtements

Lorsque les poudres présentent une couverture de phase secondaire, quelques grains sont prélevés, inclus dans une résine synthétique et polis. Le but est de déterminer l'épaisseur de la couverture.

Le protocole de polissage des plots de résine contenant les grains affleurant se déroule en plusieurs étapes suivant des paliers d'abrasion de plus en plus fins. Les premières étapes sont réalisées manuellement à l'aide d'un plateau tournant et de

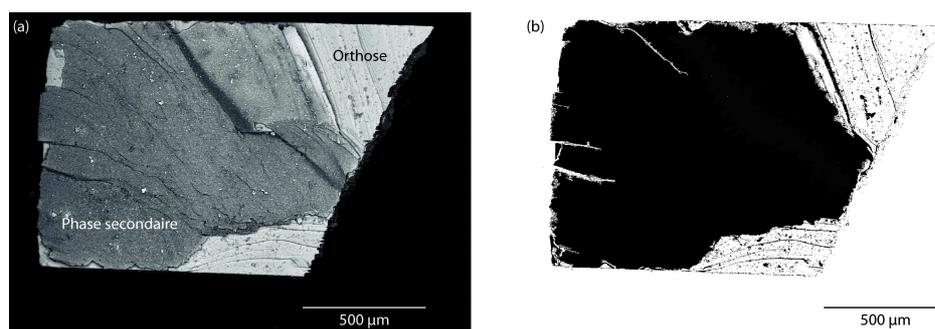


FIGURE II.10: Détermination de la proportion de surface des grains recouverts de phases secondaires. Le traitement est effectué par seuillage en niveaux de gris avec le logiciel *ImageJ*. (a) Image MEB d'un grain de feldspath potassique après altération à $\text{pH} = 3$ pendant 9 jours à 180°C . Celui-ci est recouvert de boehmite. (b) Image de ce même grain après traitement avec le logiciel *ImageJ*. Ce traitement nous permet de sélectionner la couverture de phase secondaire et d'en mesurer la proportion de surface.

draps de polissage allant de $35\ \mu\text{m}$ à $10\ \mu\text{m}$. La finition (lustrage) est ensuite effectuée à l'aide d'une polisseuse automatique (BUEHLER®) et des draps de polissage imbibés d'une suspension diamantée (*MetaDiTM*) dont les grains ont un diamètre moyen compris entre 9 (étapes grossières) et $0,1\ \mu\text{m}$ (étapes finales).

A la fin du polissage, la surface est soigneusement lavée au savon et dans un bain d'ultrason avant d'être rincée à l'eau puis à l'éthanol. Le séchage est effectué à l'aide d'air comprimé.

Une fois les échantillons prêts, ceux-ci sont analysés au MEB (figure II.11) afin de mesurer l'épaisseur du revêtement de phase secondaire. Notons que les couches de revêtements sont très homogènes : tous les grains d'une même expérience semblent présenter la même épaisseur de revêtement.

5.4 Mesure de la porosité des revêtements

Pour estimer la porosité des revêtements de phases secondaires formés à la surface des grains d'orthose, des coupes ont été réalisées au sein des revêtements à partir des échantillons de poudre inclus dans la résine et polis. Les coupes ont été effectuées à l'aide d'un appareil couplant la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie ionique. Le faisceau d'ions focalisés (FIB pour *Focused ion beam*) permet de réaliser des coupes au sein de l'échantillon (figure II.12). La technique FIB couplée au MEB est utilisée afin de visualiser la structure des revêtements en profondeur. L'appareil utilisé pour effectuer ces analyses est du type *HELIOS® 600 nanolab Dual beam* installé au CP2M (Univ. Aix-Marseille).

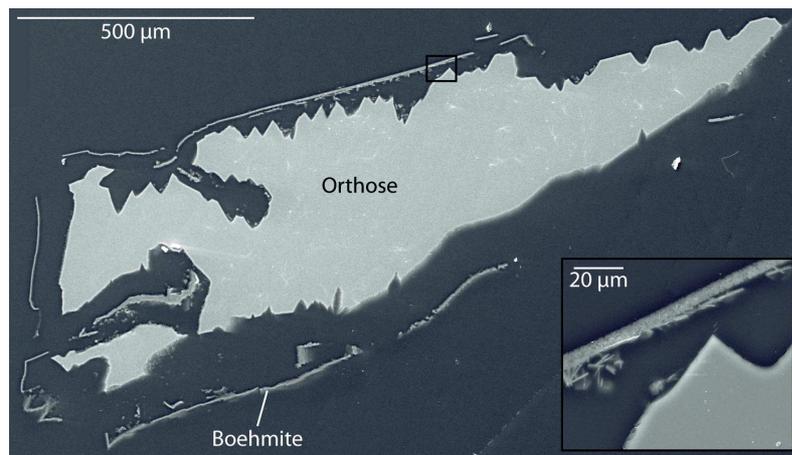


FIGURE II.11: Image MEB d'un grain d'orthose inclus et polis. Celui-ci est recouvert de phases secondaires (boehmite). On remarque que le revêtement est distant de la surface du grain. Ce décollement peut être caractéristique des couvertures formées ou a pu se produire lors du séchage ou de l'inclusion du grain dans la résine avant polissage. Ce type d'image nous permet de mesurer l'épaisseur du revêtement de phase secondaire.

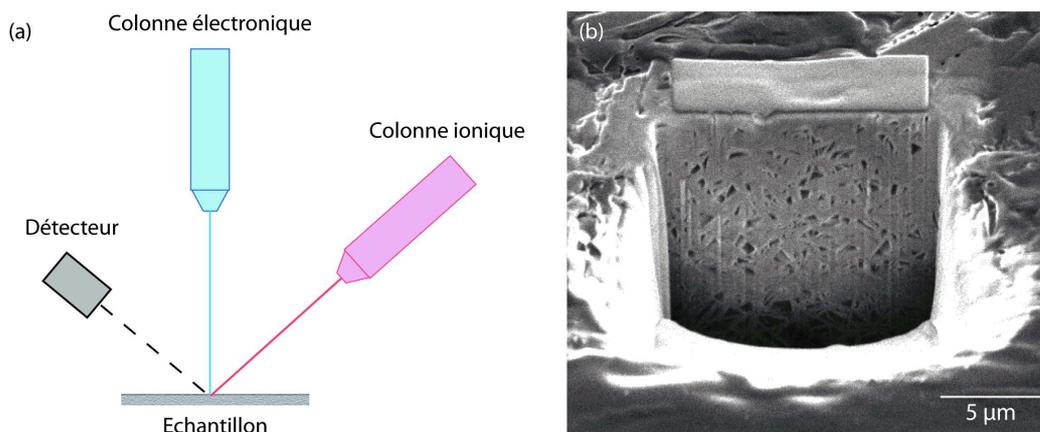


FIGURE II.12: Principe de la méthode FIB-MEB. (a) Schéma illustrant le principe d'imagerie FIB-MEB. Celui-ci repose sur l'interaction avec la matière d'un faisceau d'ions focalisés (FIB) ou d'un faisceau d'électrons (MEB). Le FIB permet de réaliser des coupes au sein du matériau à analyser. Sur la figure (b) on distingue une coupe effectuée perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Le MEB permet de reconstruire l'image de la surface.

Les sections ont été gravées avec un courant de 0,9 nA et une tension de 30 kV et l'imagerie MEB a été effectuée en mode immersion avec un détecteur TLD *in lens* (pour la haute résolution) en mode rétrodiffusé en utilisant une tension de 2 kV et un courant de 0,17 nA. Les échantillons ont été préparés suivant une procédure standard détaillée, par exemple, dans l'étude de Saldi et al. (2015).

Plusieurs coupes ont ainsi été réalisées successivement au sein du revêtement.

Ensuite, le traitement des images MEB a permis d'estimer la porosité du revêtement. Ce traitement a été effectué par seuillage en niveaux de gris avec *ImageJ*. La figure II.13 illustre ce procédé.

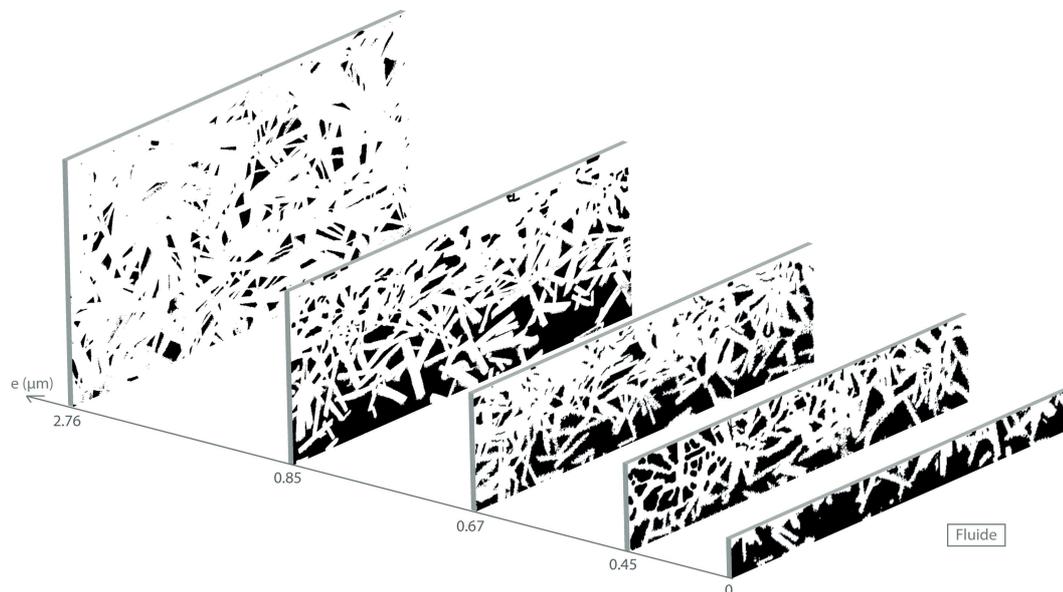


FIGURE II.13: Images des coupes FIB successives réalisées dans le revêtement de phase secondaire présent sur les grains d'orthose issus de l'expérience MPA3. L'axe e représente l'épaisseur de revêtement à laquelle ont été réalisées les coupes. Les images ont été traitées (seuillage en niveaux de gris) à l'aide du logiciel *ImageJ* afin de déterminer la porosité du revêtement. Sur les images, les phases secondaires apparaissent en blanc et les pores en noir.

Remarque : une technique automatisée de tomographie FIB-MEB existe et permet de reconstituer en 3 dimensions la structure d'un échantillon, d'en mesurer sa porosité ainsi que sa tortuosité. Pour utiliser cette technique, l'échantillon doit être inclus dans la résine et celle-ci doit combler entièrement les pores. De cette manière, il est possible de réaliser un traitement numérique et automatisé des images. Cette technique n'a pas pu être utilisée ici car lors de la préparation des échantillons, la résine n'a pas pénétré l'intégralité des pores du revêtement. Cela rend difficile la différenciation numérique des phases secondaires et des pores sur la base d'un seuillage en niveaux de gris. La porosité a donc dû être mesurée manuellement sur *ImageJ*. Ce traitement a été réalisé sur deux types de revêtement (issus des expériences MPA3 et MPA6).

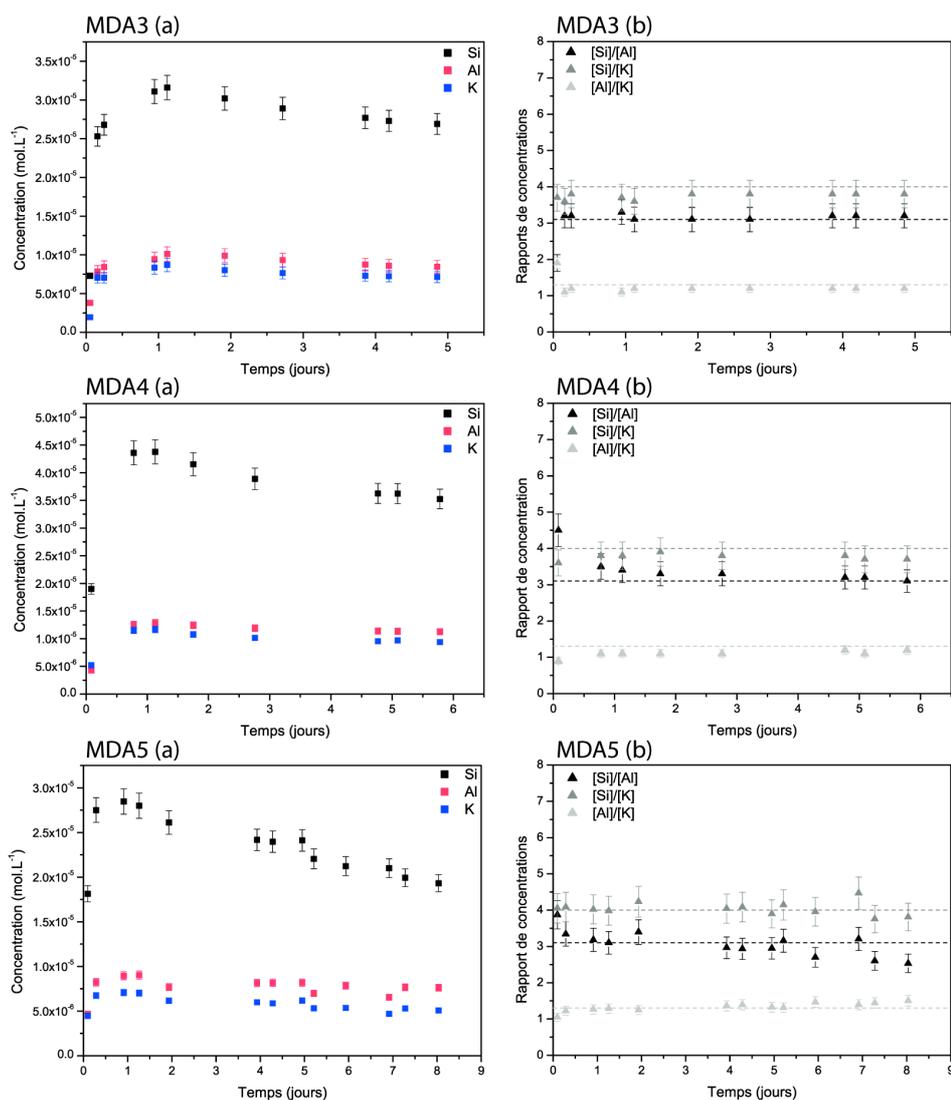
Résultats expérimentaux

Sommaire

1	Expériences <i>MDAf</i>	52
2	Expériences <i>MPA</i>	55
2.1	Résultats des expériences <i>MPA-pH>2</i>	55
2.2	Résultats des expériences <i>MPA-pH2</i>	57
2.3	Propriétés physicochimiques des revêtements	59
2.3.1	Identification et structure des revêtements . . .	59
2.3.2	Pourcentage de recouvrement de la surface des grains et épaisseur des revêtements	60
2.3.3	Porosité des revêtements	62
3	Expériences <i>MDAc</i>	64
3.1	Vitesses de dissolution	64
3.2	Propriétés des revêtements en fin d'expérience	66
4	Expérience <i>MPDA</i>	68
5	Bilan des résultats	70
6	Discussion	71
6.1	Influence de l'affinité chimique de la réaction	71
6.2	Influence de la concentration <i>in situ</i> en aluminium	72
6.3	Influence des revêtements	74

1 Expériences menées à pH = 2 sur poudres fraîches en condition de sous-saturation vis-à-vis des phases secondaires (exp. MDAf)

Les graphiques (a) de la figure III.2 présentent les concentrations en éléments libérés lors de la dissolution de l'orthose (*i. e.* la différence entre la concentration en sortie de réacteur et la concentration mesurée dans les *blancs* de réaction). Sont représentées, les concentrations mesurées dans les échantillons de fluide prélevés lors des expériences MDA3, MDA4, MDA5, MDA6 et MDA8. A partir de ces données, les rapports $[Si]/[Al]$ et $[Si]/[K]$ ont été calculés afin de vérifier si la stœchiométrie de l'orthose était respectée. Les résultats sont présentés dans les graphiques (b) de la figure III.2. Notons que les incertitudes sur les mesures de concentrations sont comprises entre 5 et 10 %.



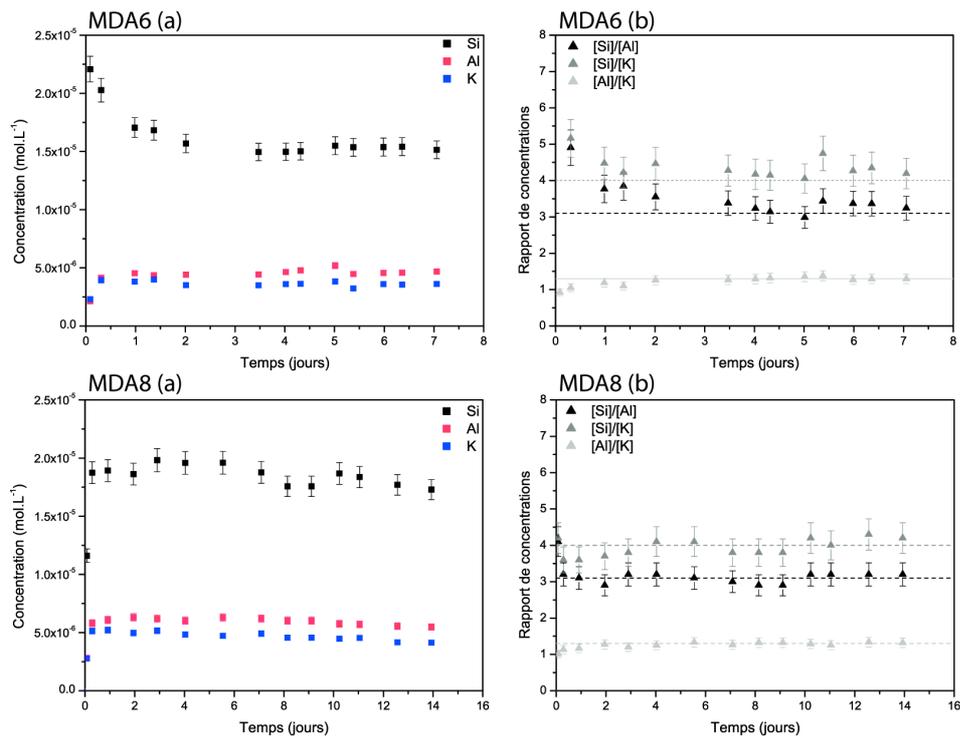


FIGURE III.2: Figures représentant (a) les concentrations en éléments libérées lors de la dissolution de l'orthose (concentration en sortie soustraite de la concentration en entrée du réacteur) et (b) les rapports de ces concentrations. Les droites en pointillés représentent les valeurs théoriques de ces rapports si la dissolution est stœchiométrique. La figure présente les résultats des expériences MDA3, MDA4, MDA5, MDA6 et MDA8 (exp. *MDAf*). Celles-ci ont été effectuées à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 2$ et en conditions de sous-saturation vis-à-vis des phases secondaires susceptibles d'intervenir lors des expériences.

On remarque tout d'abord qu'un état stationnaire semble bien s'installer au cours des expériences, à l'exception peut-être de l'expérience MDA5 où la concentration en silicium semble légèrement décroître au cours du temps (figure III.2 (a)). Lors de cette expérience, le réservoir de solution a été complété après 5 jours d'expérience. Il semblerait que l'ajout de solution ait entraîné une légère chute des concentrations, sans doute causée par une légère différence de composition des deux solutions utilisées.

La stœchiométrie de l'orthose est respectée pour toutes les expériences effectuées (figure III.2 b). Les quelques rares précipités observés à la fin des expériences MDA3 et MDA4 n'ont pas affecté significativement la concentration en aluminium mesurée au sein du fluide.

A partir des concentrations moyennes observées à l'état stationnaire, nous pouvons estimer les vitesses de dissolution de l'orthose pour chaque expérience (équation II.3). Ces vitesses représentent la moyenne des vitesses calculées à partir des

	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	[Al] (mol.L ⁻¹)	r (10 ⁻⁷ mol.m ⁻² .s ⁻¹)
MDA3	-114	9,20E-06	1,2 ± 0,1
MDA4	-110	1,10E-05	1,2 ± 0,1
MDA5	-118	7,90E-06	1,3 ± 0,2
MDA6	-126	4,95E-06	0,9 ± 0,1
MDA8	-126	5,98E-06	1,1 ± 0,1

Tableau III.1: Taux de dissolution de l'orthose à 180°C et pH 2 mesurés à partir des expériences MDA3, MDA4, MDA5, MDA6 et MDA7 très loin de l'équilibre chimique ($\Delta_r G < -110$ kJ.mol⁻¹). On rappelle ici la concentration moyenne en aluminium ainsi que l'enthalpie libre des réactions, deux paramètres pouvant influencer la vitesse de dissolution.

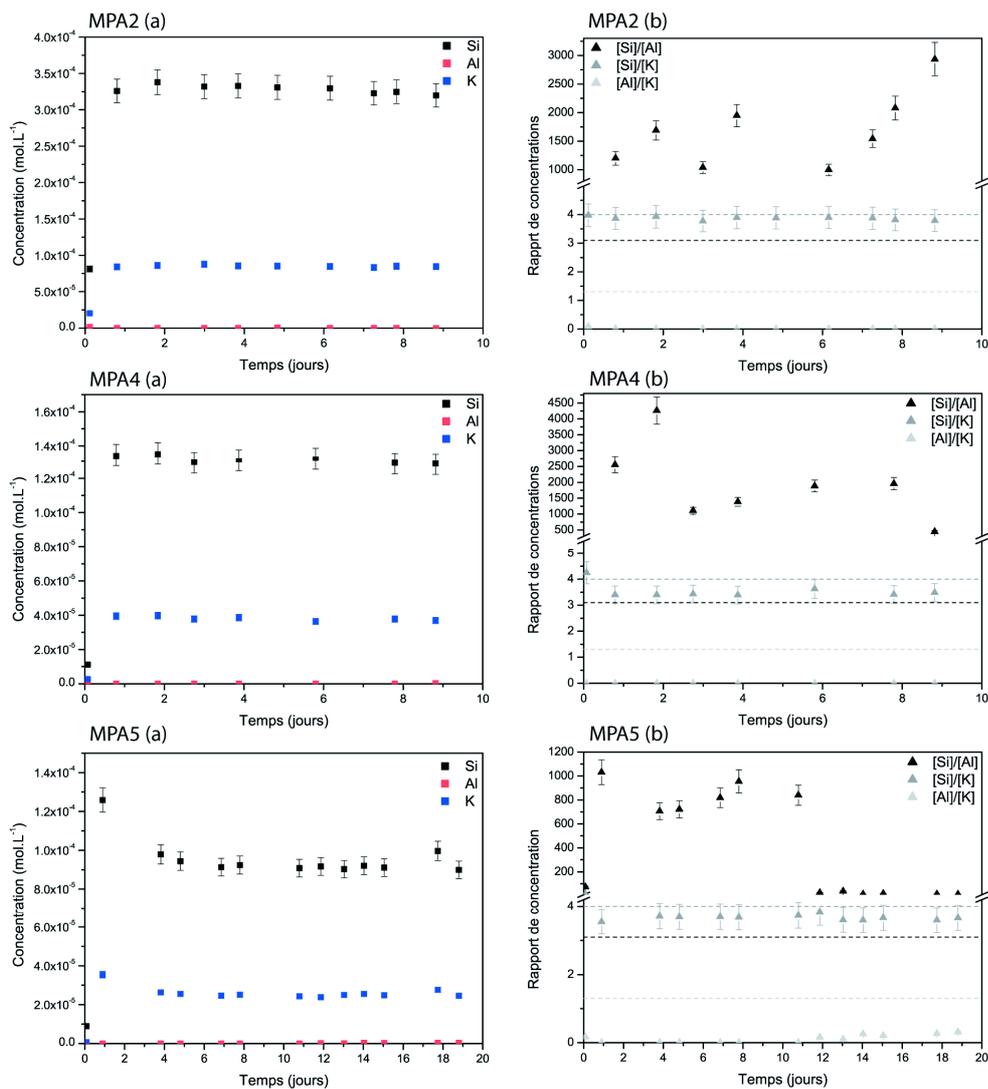
concentrations en S_i et en K mesurées en régime stationnaire. Les incertitudes indiquées sur les valeurs de r correspondent à l'écart-type des données calculées. Le tableau III.1 récapitule les résultats. Les vitesses mesurées sont comprises entre 0,9 et 1,3.10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹. On observe donc une très bonne reproductibilité des mesures au vu des incertitudes (de l'ordre de 1-2.10⁻⁸ mol.m⁻².s⁻¹).

2 Expériences menées sur poudres fraîches en condition de sur-saturation vis-à-vis des phases secondaires (exp. MPA)

2.1 Résultats des expériences MPA-pH > 2

Le même traitement que celui présenté dans la section précédente a été effectué pour les expériences MPA2, MPA4, MPA5, MPA6 et MPA7. Toutes ces expériences ont été réalisées dans l'objectif de former un revêtement de phases secondaires recouvrant les grains d'orthose. Elles ont été effectuées à pH > 2.

La figure III.4 présente les différences de concentrations mesurées en amont et en aval du réacteur.



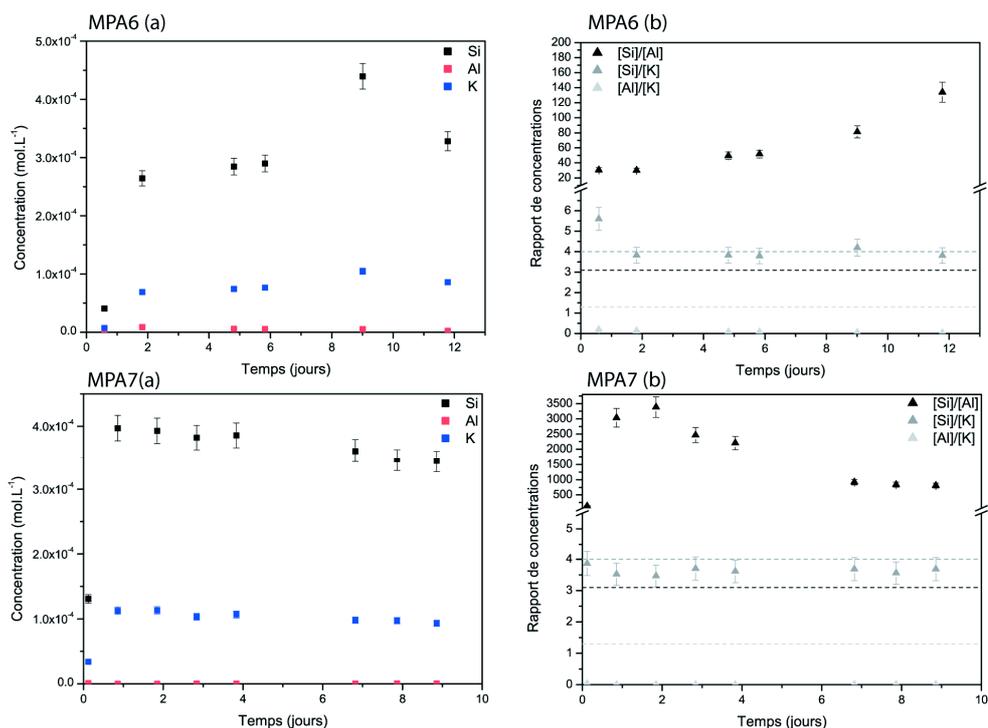


FIGURE III.4: Figures représentant (a) les concentrations en éléments libérées lors de la dissolution de l'orthose (concentration en sortie soustraite de la concentration en entrée du réacteur) et (b) les rapports de ces concentrations. Les droites en pointillées représentent les valeurs théoriques de ces rapports si la dissolution est stœchiométrique. La figure présente les résultats des expériences MPA2, MPA4, MPA5, MPA6 et MPA7 (exp. *MPA-pH* > 2). Celles-ci ont été effectuées à $pH_{180^{\circ}C} > 2$ et en conditions de sur-saturation vis-à-vis des oxydes d'aluminium. Les rapports $[Si]/[Al]$ et $[Al]/[K]$ montrent un manque d'aluminium en solution attribuable à la précipitation de phases secondaires riches en aluminium.

A partir de ces concentrations, on vérifie si la dissolution est stœchiométrique (figure III.4 b). On observe un appauvrissement en aluminium dans le fluide. En effet, le rapport $[Si]/[Al]$ est très grand (> 30) devant sa valeur théorique de 3,1 et, au contraire, $[Al]/[K]$ (< 0.3) est très faible devant le rapport stœchiométrique de 1,3. Cela est dû à la formation de phases secondaires riches en aluminium. En parallèle, un revêtement de boehmite est observé sur la surface des grains altérés. Les propriétés physicochimiques des revêtements sont présentées dans la section 2.3.

A partir des concentrations en Si et K relarguées par la dissolution et de l'équation II.3 nous pouvons estimer les vitesses de dissolution de l'orthose pour ces différentes expériences. Celles-ci sont présentées dans le tableau III.2.

	$\text{pH}_{180^\circ\text{C}}$	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	[Al] (mol.L ⁻¹)	r (10 ⁻⁷ mol.m ⁻² .s ⁻¹)
MPA2	3,1	-67	2,63E-07	0,39 ± 0,02
MPA4	4,3	-70	1,50E-07	0,16 ± 0,02
MPA5	4,7	-62	2,50E-06	0,11 ± 0,02
MPA6	3,8	-49	9,80E-06	0,27 ± 0,03
MPA7	3,0	-48	9,50E-07	0,47 ± 0,04

Tableau III.2: Taux de dissolution de l'orthose à 180°C et pH > 2 mesurés à partir des expériences MPA2, MPA4, MPA5, MPA6 et MPA7 (exp. *MPA-pH*>2). On rappelle ici la valeur du pH, de l'enthalpie libre de dissolution de l'orthose ($\Delta_r G$ en kJ.mol⁻¹) ainsi que la concentration moyenne en aluminium. Ces paramètres peuvent influencer la vitesse de dissolution.

2.2 Résultats des expériences *MPA-pH*2

La figure III.5 présente les concentrations mesurées lors des expériences MPA1, MPA3, MPA8 et MPA9. Ces expériences ont été réalisées à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 2$ à partir de poudres fraîches mais en condition de sursaturation vis-à-vis de la boehmite. Les rapports des concentrations $[Si]/[Al]$ et $[Al]/[K]$ attestent d'un manque d'aluminium en solution. Cela s'explique par la précipitation de phases secondaires riches en aluminium. Aussi, on observe, en fin d'expérience, un revêtement de boehmite sur les grains altérés. Les propriétés physicochimiques des revêtements sont présentées dans la section 2.3.

A partir de la mesure des concentrations en Si et K relargués lors de la dissolution (en régime stationnaire), la vitesse de dissolution de l'orthose peut-être calculée (équation II.3). Les résultats sont répertoriés dans le tableau III.3.

	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	[Al] (mol.L ⁻¹)	r (10 ⁻⁷ mol.m ⁻² .s ⁻¹)
MPA1	-72	6,42E-05	0,72 ± 0,03
MPA3	-66	3,40E-05	0,66 ± 0,07
MPA8	-64	3,50E-05	0,78 ± 0,07
MPA9	-63	4,14E-05	0,95 ± 0,07

Tableau III.3: Taux de dissolution de l'orthose à 180°C et pH 2 mesurés à partir des expériences MPA1, MPA3, MPA8 et MPA9 (exp. *MPA-pH*2). On rappelle ici la valeur de l'enthalpie libre de réaction pour l'orthose ($\Delta_r G$ en kJ.mol⁻¹) ainsi que la concentration moyenne en aluminium, paramètres pouvant influencer la vitesse de dissolution.

Dans la section suivante sont présentées les propriétés physico-chimiques des poudres issues des expériences *MPA*.

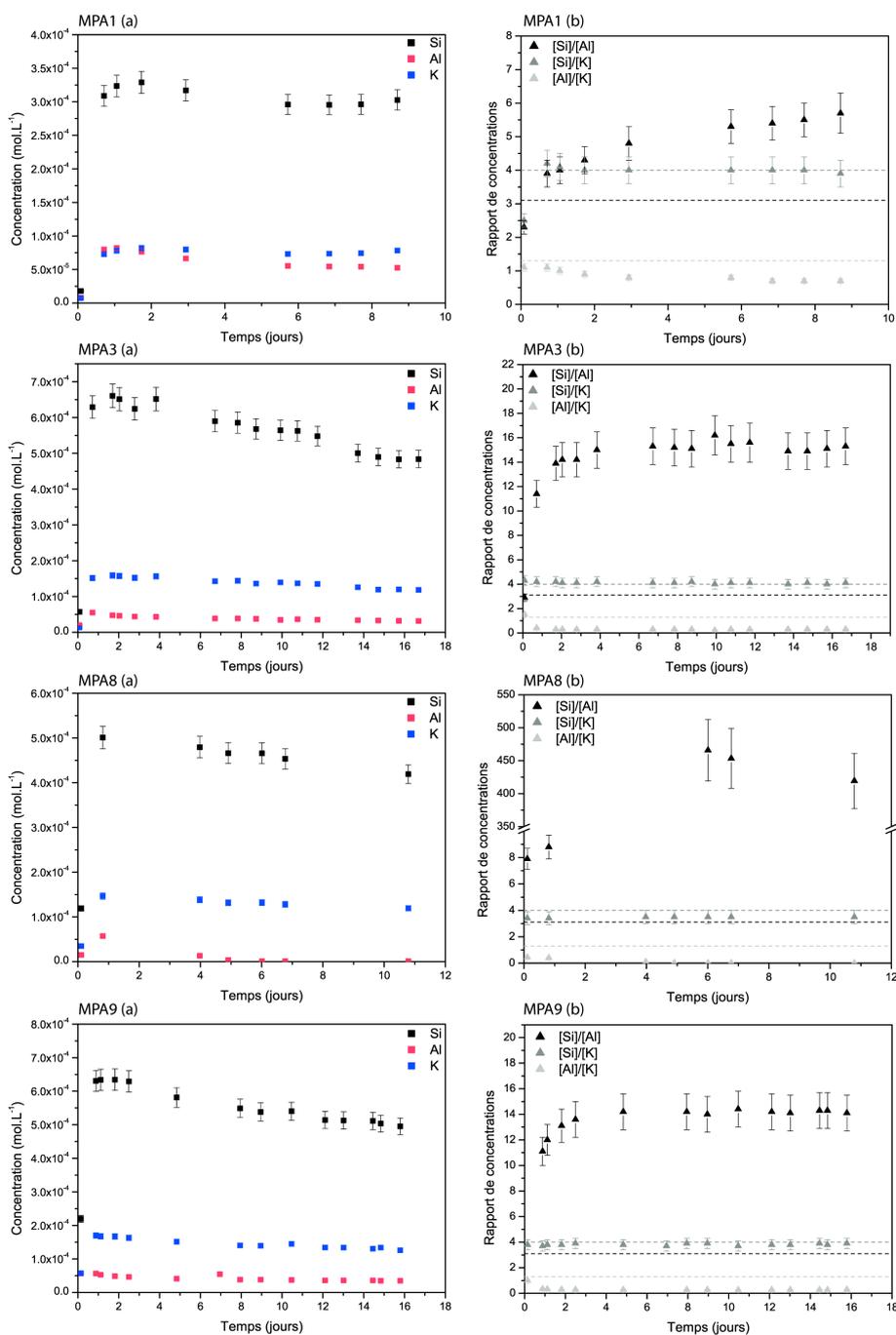


FIGURE III.5: Figures représentant (a) les concentrations en éléments libérés lors de la dissolution de l'orthose (concentration en sortie soustraite de la concentration en entrée du réacteur) et (b) les rapports de ces concentrations. Les droites en pointillés représentent les valeurs théoriques des rapports calculés si la dissolution est stœchiométrique. La figure présente les résultats des expériences MPA1, MPA3, MPA8 et MPA9. Celles-ci ont été effectuées à $pH_{180^{\circ}C} = 2$ et en condition de sursaturation vis-à-vis des oxydes d'aluminium. Les rapports $[Si]/[Al]$ et $[Al]/[K]$ montrent un manque d'aluminium en solution. Cela est dû à la précipitation de boehmite.

2.3 Propriétés physicochimiques des revêtements

2.3.1 Identification et structure des revêtements

La figure III.6 est un aperçu de certains grains d'orthose issus des expériences MPA. On y observe les précipités de phases secondaires recouvrant partiellement (images III.6 a, b, c) ou totalement (image III.6 d) la surface des grains.

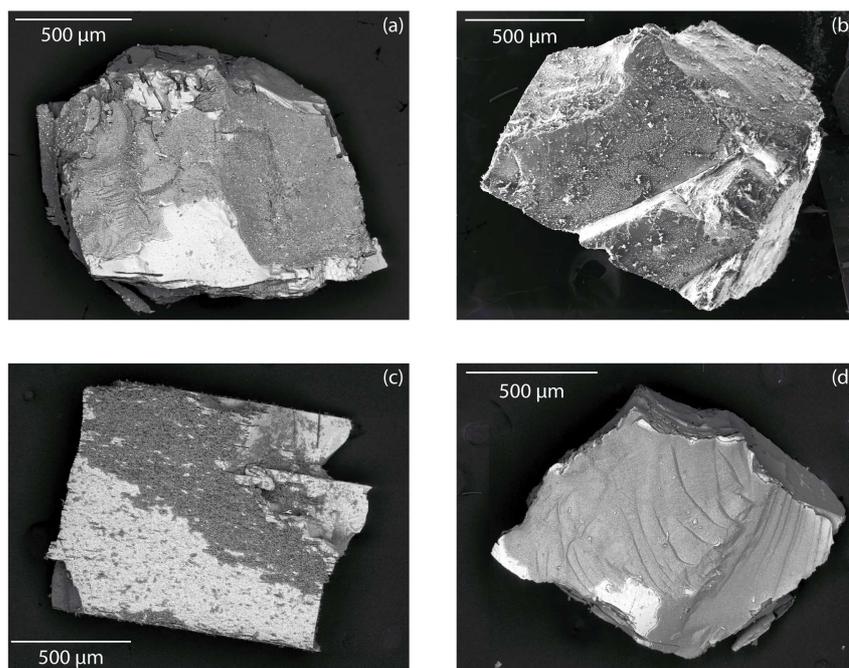


FIGURE III.6: Aperçu des grains après les expériences (a) MPA2, (b) MPA4, (c) MPA5 et (d) MPA6. Les images ont été effectuées au MEB avec le détecteur SE (image b) ou BSE (images a, c et d). On observe les grains d'orthose recouverts de phases secondaires. Sur les images BSE, l'orthose apparaît plus claire que les phases riches en aluminium.

Les analyses DRX des poudres issues des expériences MPA ont montré que tous les revêtements de phase secondaire sont constitués de boehmite $AlO(OH)$. Les spectres DRX correspondants sont disponibles en annexe A. Ces revêtements semblent avoir des morphologies différentes (figure III.7). Ces morphologies dépendent des conditions chimiques de la réaction. En effet, l'état de saturation du fluide contrôle les processus de nucléation et de croissance des cristaux. Si le fluide est faiblement sursaturé, la vitesse de nucléation est faible et le processus de croissance cristalline l'emporte. En revanche, lorsque le fluide est très fortement sursaturé, le processus de nucléation domine au détriment du processus de croissance. On observe alors de nombreux cristaux de petite taille. De plus, les vitesses de croissance des différentes faces d'un cristal évoluent en fonction de l'état de saturation du fluide, de son pH ou encore de sa composition (e.g. Dhanaraj et al. 2010;

Godinho and Stack 2015). On observe alors une croissance différentielle des faces d'un cristal en fonction des conditions de réaction.

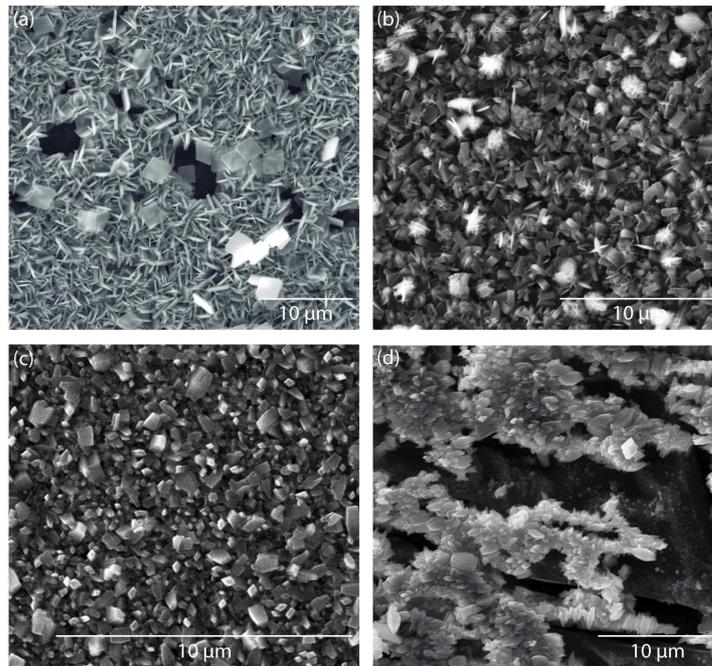


FIGURE III.7: Images MEB de la morphologie des phases secondaires. Les poudres sont issues des expériences : (a) MPA3 réalisée à pH 2, (b) MPA2 réalisée à pH 3, (c) MPA6 réalisée à pH 3,8 et (d) MPA5 réalisée à pH 4,7. On observe une évolution de la structure du revêtement de boehmite en fonction du pH.

2.3.2 Pourcentage de recouvrement de la surface des grains et épaisseur des revêtements

Dans le tableau III.4 sont présentés les pourcentages de recouvrement des poudres d'orthose par la boehmite ainsi que l'épaisseur des revêtements.

On remarque une corrélation forte entre le temps de réaction et l'épaisseur du revêtement. La figure III.9 présente l'épaisseur des revêtements formés lors des expériences *MPA* en fonction de leur durée. Pour les expériences réalisées à pH 2, on observe une relation affine entre l'épaisseur et le temps de réaction : plus le temps de réaction est grand, plus l'épaisseur des revêtements est importante. On remarque aussi que plus le pH est élevé, plus les revêtements sont épais. Cette observation est cohérente avec le fait que la vitesse de dissolution de l'orthose est plus lente lorsque le pH est plus élevé. Il y a donc moins d'aluminium disponible en solution pour former les revêtements.

Poudre	Temps de réaction (jours)	pH	Recouvrement (%)	Épaisseur (μm)
MPA1	9	2,1	20 ± 5	$2,8 \pm 0,1$
MPA2	9	3,1	30 ± 5	$2,2 \pm 0,1$
MPA3	17	2,1	22 ± 5	$5,2 \pm 0,1$
MPA4	9	4,3	$1,4 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,1$
MPA5	19	4,7	11 ± 3	$2,6 \pm 0,1$
MPA6	12	3,8	98 ± 2	$1,2 \pm 0,1$
MPA7	9	3,0	55 ± 5	$1,3 \pm 0,1$
MPA8	11	2,1	58 ± 5	$3,9 \pm 0,1$
MPA9	16	2,1	7 ± 3	$4,9 \pm 0,1$

Tableau III.4: Pourcentage de recouvrement et épaisseur des revêtements de boehmite présents sur les poudres d'orthose issues des expériences MPA. Dans ce tableau on rappelle le temps de réaction ainsi que le pH des expériences. Le pourcentage de recouvrement (en %) correspond à une proportion de surface de poudre recouverte.

Notons aussi que certains revêtements de phases secondaires sont friables et ne tiennent pas bien à la surface des grains. Les images de la figure III.8 montrent que parfois, les revêtements se détachent partiellement de la surface des grains d'orthose. Cela a été observé en particulier pour les expériences MPA1, MPA3 et MPA9 effectuées à pH 2. Ainsi, la mesure du pourcentage de revêtement risque d'être sous-évaluée pour ces expériences.

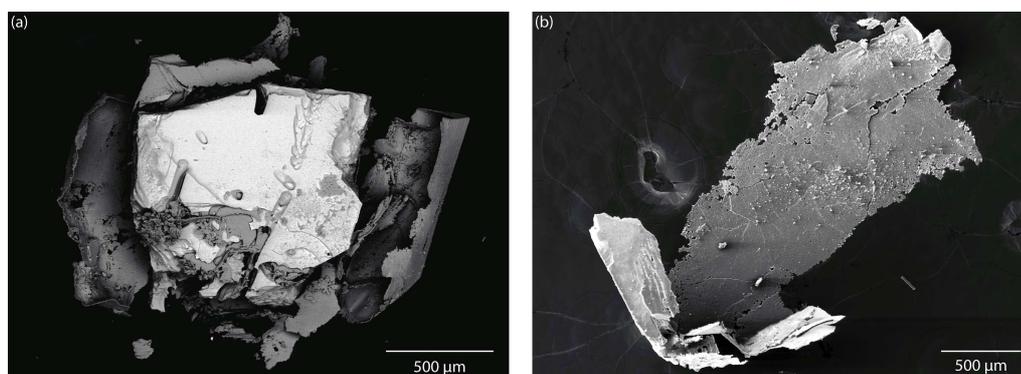


FIGURE III.8: Images MEB de revêtements de phase secondaire partiellement ou totalement détachés des grains d'orthose. Les grains sont issus de l'expérience MPA3. (a) Image réalisée avec le détecteur BSE. (b) Image réalisée avec le détecteur SE sur laquelle on observe le revêtement de phases secondaires qui était initialement à la surface d'un grain.

Il apparaît aussi que les poudres récupérées à 95°C (exp. MPA6, MPA7 et MPA8), à l'exception de l'expérience MPA9, sont celles présentant un taux de recouvrement important. Il semblerait donc que la récupération des poudres à tem-

pérature ambiante (température à laquelle la boehmite est plus soluble) endommage partiellement les couvertures. Enfin, il semble n'y avoir aucune corrélation claire entre le pourcentage de couverture et le temps de réaction, résultat sans doute lié à la fragilité et au décollement de certains revêtements.

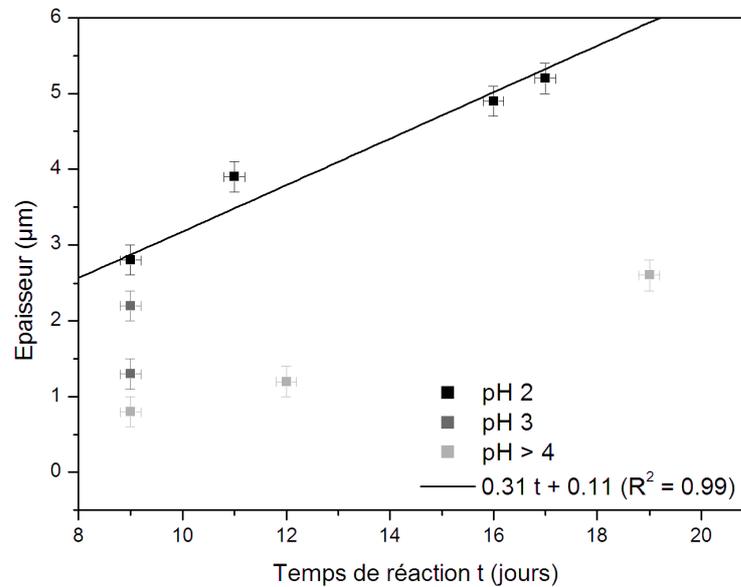


FIGURE III.9: Évolution de l'épaisseur des revêtements de boehmite en fonction du temps de réaction et du pH des expériences MPA. On remarque que plus le temps de réaction est grand, plus l'épaisseur des revêtements est importante. De plus, l'épaisseur est d'autant plus grande que le pH est faible.

2.3.3 Porosité des revêtements

La porosité a été mesurée sur deux types de revêtements. Le premier est issu de l'expérience MPA3 et a été formé à pH 2. Il correspond à la couverture la plus épaisse. Le second est celui de l'expérience MPA6 formé à pH 3,8 et pour lequel on observe quasiment 100% de couverture.

Sur les grains issus de l'expérience MPA3, des mesures ont été réalisées en fonction de l'épaisseur du revêtement mais uniquement sur la moitié de la couche de phase secondaire (figure II.13). Plus on approche du centre du revêtement, plus la porosité est faible (figure III.10).

L'épaisseur du revêtement sur les grains issus de l'expérience MPA6 est trop faible pour pouvoir réaliser des mesures en fonction de la profondeur. Ainsi, pour cette expérience une porosité moyenne a été mesurée à partir des différentes coupes réalisées au sein des revêtements. Celle-ci est égale à $22 \pm 5 \%$.

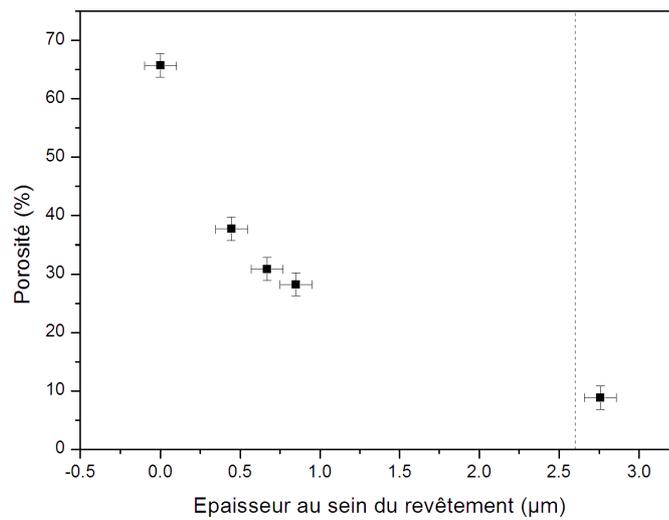


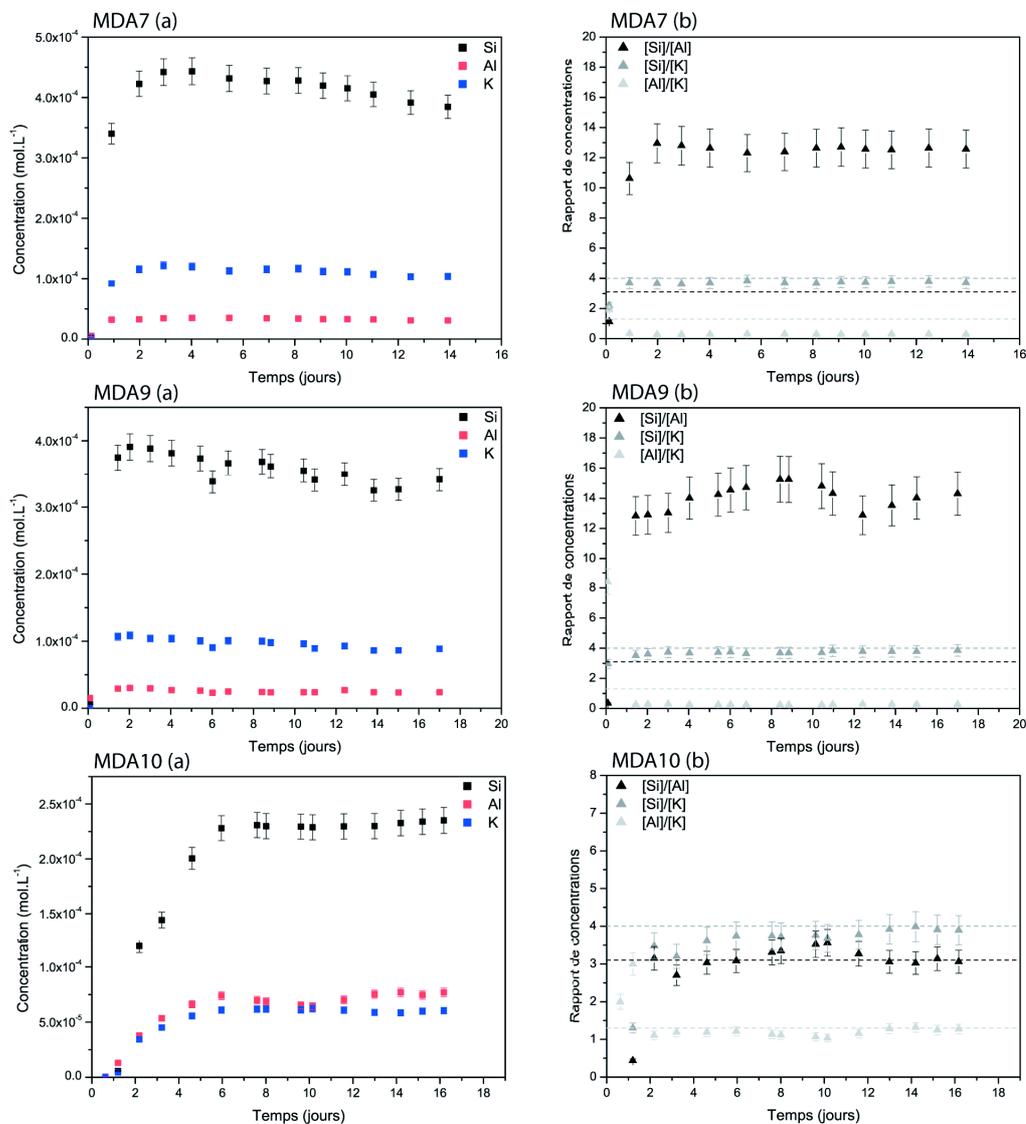
FIGURE III.10: Évolution de la porosité au sein du revêtement de boehmite présent sur la poudre issue de l'expérience MPA3. Le revêtement a une épaisseur totale de $5.2 \mu\text{m}$. La ligne pointillée représente le centre du revêtement. Le point en $x = 0 \mu\text{m}$ se trouve à l'extrémité de la couverture, marquant le contact avec la solution.

Dans le paragraphe suivant on présente les résultats des expériences de dissolution réalisées à pH 2 sur les poudres initialement recouvertes de boehmite (exp. *MDAc*). Ces poudres sont issues des expériences MPA2, MPA4, MPA5, MPA6 et MPA7 (exp. *MPA-pH>2*).

3 Expériences menées à pH = 2 sur poudres couvertes de boehmite en condition de sur-saturation vis-à-vis des phases secondaires (exp. MDAc)

3.1 Vitesses de dissolution

Les graphiques (a) de la figure III.12 présentent les concentrations en éléments libérés lors de la dissolution de l'orthose au cours des expériences MDAc.



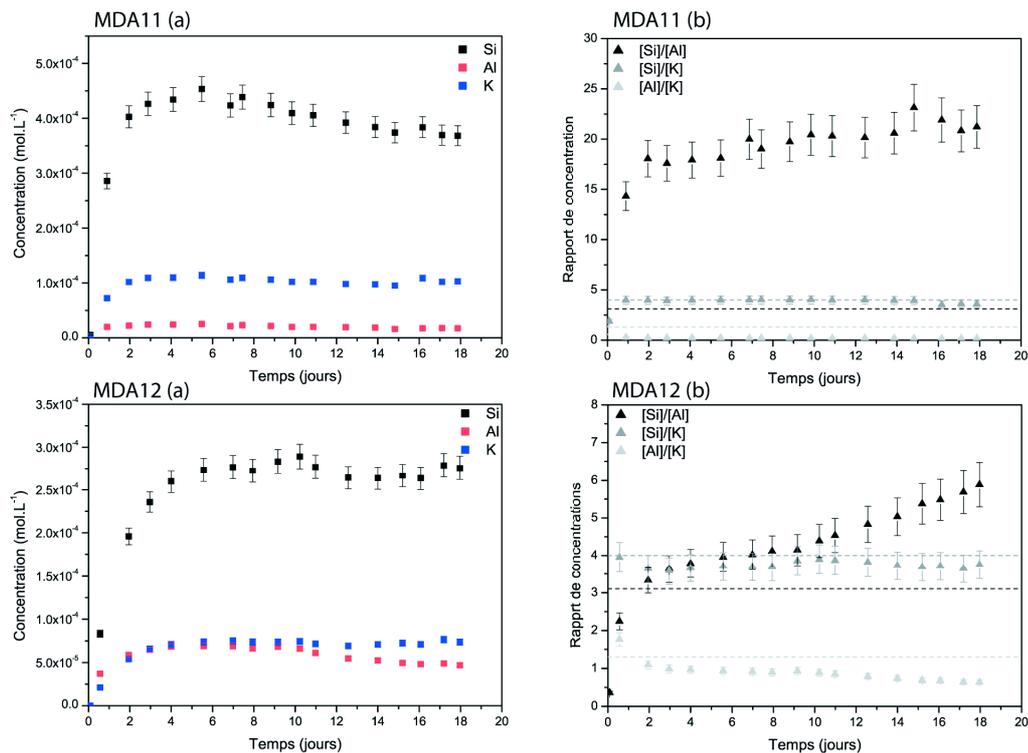


FIGURE III.12: Figures représentant (a) les concentrations en éléments libérés lors de la dissolution de l'orthose (concentration en sortie soustraite de la concentration en entrée du réacteur) et (b) les rapports de ces concentrations. Les droites en pointillées représentent les valeurs théoriques de ces rapports (rapports stœchiométriques de l'orthose). La figure présente les résultats des expériences MDA7, MDA9, MDA10, MDA11 et MDA12 (exp. MDAC). Celles-ci ont été effectuées à $\text{pH}_{180^{\circ}\text{C}} = 2$ et en condition de sursaturation vis-à-vis des oxydes d'aluminium. Pour les expériences MDA7, MDA8 et MDA11 on observe un manque d'aluminium en solution (stœchiométrie de l'orthose non respectée pour Al), celui-ci est dû à la précipitation de boehmite lors des expériences.

On remarque que la concentration en aluminium lors des expériences MDA7, MDA9 et MDA11 est très faible. Les rapports $[Si]/[Al]$ et $[Al]/[K]$ ne correspondent pas aux rapports stœchiométriques de l'orthose (figure III.12 b) et attestent de la précipitation de phases secondaires riches en aluminium. En revanche, on observe que les rapports $[Si]/[Al]$ et $[Al]/[K]$ de l'expérience MDA10 coïncident avec les rapports théoriques. Pendant cette expérience, il semble ne pas y avoir eu re-précipitation massive de phases secondaires. Enfin, l'expérience MDA12 montre une chute de la concentration en aluminium au bout d'environ 10 jours d'expérience. La précipitation de phases alumineuses peut avoir démarré à ce moment.

A partir des concentrations mesurées en Si et K, nous avons calculé les vitesses de dissolution de l'orthose lors de chaque expérience. Les résultats sont listés dans le tableau III.5.

Poudre issue de		$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	[Al] (mol.L ⁻¹)	r (10 ⁻⁷ mol.m ⁻² .s ⁻¹)
MDA7	MPA6	-69	5,92E-05	0,64 ± 0,05
MDA9	MPA5	-71	4,29E-05	0,60 ± 0,05
MDA10	MPA7	-74	7,52E-05	0,36 ± 0,02
MDA11	MPA4	-78	4,51E-05	0,70 ± 0,04
MDA12	MPA2	-72	6,80E-05	0,46 ± 0,02

Tableau III.5: Taux de dissolution mesurés lors des expériences *MDAc* à 180°C et pH 2 sur poudre couverte de phase secondaire (poudres issues des expériences *MPA-pH*>2). On rappelle ici la valeur de l'enthalpie libre de dissolution de l'orthose ($\Delta_r G$ en kJ.mol⁻¹) ainsi que la concentration moyenne en aluminium, paramètres pouvant influencer la vitesse de dissolution.

3.2 Propriétés des revêtements en fin d'expérience

A la fin des expériences *MDAc*, les poudres ont été analysées au MEB. La figure III.13 donne un aperçu de l'état des grains en fin de réaction. On remarque que le pourcentage de recouvrement des grains après les expériences *MDAc* est inférieur à 10% et quasi nul pour certaines poudres (ex. figure III.13 a).

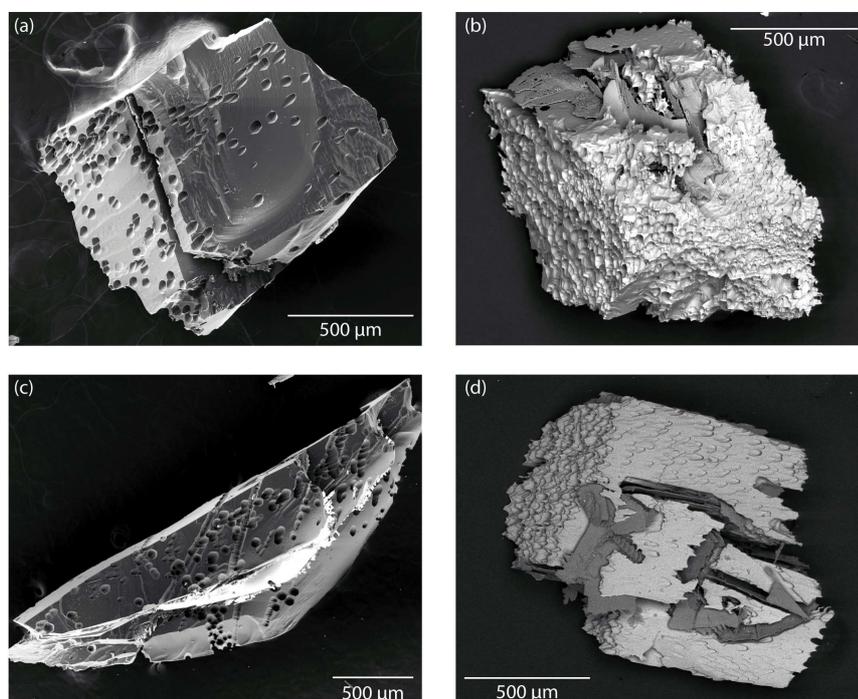


FIGURE III.13: Aperçu des grains après les expériences (a) MDA7, (b) MDA9, (c) MDA11 et (d) MDA12. Les images ont été effectuées au MEB avec le détecteur SE (images a et c) ou BSE (images b et d). Sur les images SE, l'orthose est plus foncée que la boemite. En revanche, sur les images BSE l'orthose apparaît plus claire que les phases secondaires.

Les poudres utilisées pour effectuer les expériences de dissolution sont celles issues des expériences *MPA-pH>2*. On remarque (tableau III.4 et figure III.6) que les grains avaient un pourcentage de recouvrement plus important avant leur redissolution à pH 2. Il semblerait donc qu'une partie des couvertures de boehmite ait été perdue au cours des expériences *MDAc* ou lors de la récupération des poudres. Pourtant, les tests de saturation effectués et les concentrations mesurées (figure III.12) montrent qu'il y a bien eu précipitation de phases riches en aluminium durant les expériences *MDAc*.

Deux hypothèses sont à envisager afin d'expliquer ces observations :

1. Les couvertures de phases secondaires se sont détachées avant ou au cours des expériences *MDAc*. De nouveaux précipités se sont formés au sein de l'autoclave mais pas sur les grains d'orthose.
2. Les revêtements se sont détachés à la fin des expériences *MDAc*, lors de leur récupération.

En fonction de l'une ou l'autre de ces hypothèses, les conclusions de l'étude seront différentes. En effet, il est possible que les vitesses de dissolution mesurées lors des expériences *MDAc* soient relatives à des grains recouverts de boehmite ou non. Cela nous met face à une incertitude importante que nous allons essayer de lever grâce aux résultats de l'expérience *MPDA*.

4 Expérience MPDA

Le graphique III.14 (a) présente les concentrations en éléments libérés lors de la dissolution de l'orthose ainsi que les rapports de ces concentrations. On distingue nettement deux phases (MPDAa et MPDAb) au cours de l'expérience. La première correspond à l'altération de l'orthose à pH 4 en très forte sursaturation vis-à-vis des hydroxydes d'aluminium. La seconde, qui débute après 11 jours d'expérience, correspond à la dissolution de la poudre à pH = 2. Les concentrations sont plus élevées lors de l'étape MPDAb car l'orthose se dissout plus rapidement à pH 2 qu'à pH 4. Cependant, tandis qu'un état stationnaire est observable lors de la phase MPDAa, on observe de fortes variations de concentrations en fin d'expérience. Ces variations peuvent être dues à la précipitation/redissolution d'autres phases secondaires contenant du silicium et du potassium ou au fait que la vitesse de dissolution de l'orthose n'est pas constante dans ces conditions.

Sur le graphique III.14 (b) on vérifie que la stœchiométrie est bien respectée concernant les concentrations en silicium ou en potassium. En revanche, l'aluminium fait défaut. Celui-ci a vraisemblablement été consommé dans la précipitation de phases secondaires tout au long de l'expérience.

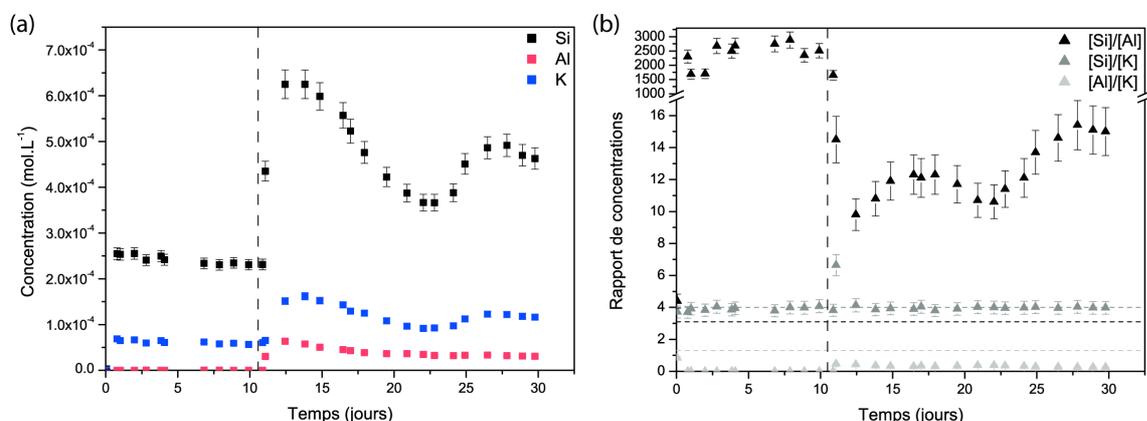


FIGURE III.14: Résultats de l'expérience *MDPA*. (a) Différence entre les concentrations en amont et en aval du réacteur. (b) Rapports des concentrations en éléments libérés lors de la dissolution de l'orthose. Les lignes horizontales pointillées correspondent aux rapports attendus si la dissolution est stœchiométrique. La séparation verticale marque le changement de solution opéré lors de l'expérience.

La figure III.15 présente l'aspect des grains d'orthose à la fin de l'expérience MPDA. Les grains sont presque totalement recouverts de boehmite (90% de surface couverte). La manipulation de la poudre en fin d'expérience ne semble pas donc affecter le pourcentage de recouvrement des grains.

Ces observations ne nous permettent pas de savoir avec certitude quand a eu lieu la "perte" des revêtements lors des expériences *MDAc*. Cependant, il semble plus probable que ceux-ci ont été endommagés au cours des expériences *MDAc* et plus particulièrement lors de leur introduction dans le réacteur en début d'expérience (hypothèse 1). Ainsi, un doute subsiste quant à la présence de revêtement lors des expériences *MDAc*.

On observe aussi que le revêtement semble avoir deux morphologies différentes (figure III.15 b). Ces morphologies ont déjà été observées lors des expériences *MPA* (figure III.7). Il semblerait donc qu'un premier revêtement de boehmite se soit formé à $\text{pH} = 4$ et un second lors de la phase de dissolution à $\text{pH} = 2$. L'épaisseur de la couche 1 (figure III.15) est de $2,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

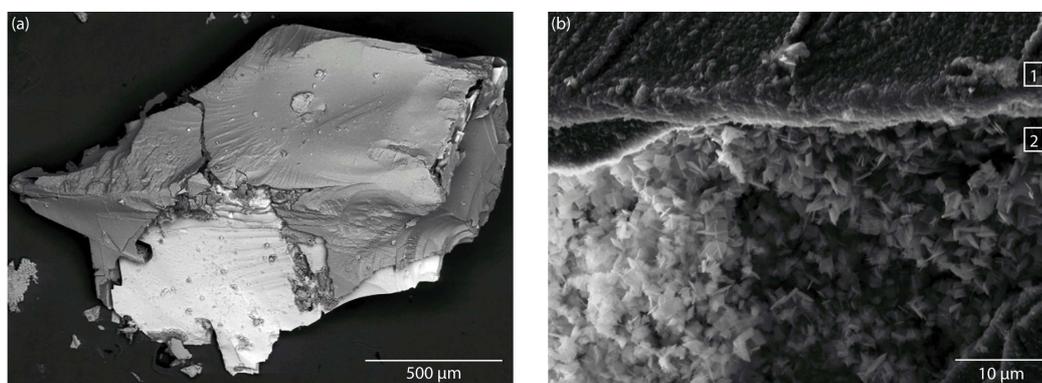


FIGURE III.15: Images MEB effectuées sur la poudre issue de l'expérience MPDA. (a) On observe que les grains d'orthose sont fortement recouverts de phases secondaires. (b) Image à plus fort grossissement des revêtements de phases secondaires. Ceux-ci présentent deux morphologies différentes (repérées par les chiffres 1 et 2), déjà observées lors des expériences *MPA* (figure III.7).

Aucun autre type de phase secondaire n'a été détecté lors des analyses. Seule la boehmite semble, encore une fois, avoir précipité au cours de cette expérience. Cette observation implique que les variations de concentrations observées au cours de l'étape *MPDA*b ne peuvent être liées qu'à une variation de la vitesse de dissolution de l'orthose. Cette variation peut être due à la précipitation/dissolution successives de boehmite lors de l'expérience. Une discussion plus détaillée des résultats est effectuée dans le chapitre suivant.

A partir des concentrations mesurées, la vitesse de dissolution moyenne de l'orthose lors de la première étape de l'expérience (réalisée à $\text{pH} 4$) est estimée à $(0,27 \pm 0,01) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Malgré les variations de concentrations observées lors de la deuxième étape réalisée à $\text{pH} 2$, nous pouvons affirmer que le taux de

dissolution de l'orthose dans ces conditions se trouve entre $0,42 \cdot 10^{-7}$ et $0,68 \cdot 10^{-7}$ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur moyenne des vitesses de dissolution est égale à $(0,54 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (l'erreur correspond à l'écart-type des mesures effectuées).

5 Bilan des résultats

Lors des expériences *MPA* des couvertures de boehmite se sont formées à la surface des grains d'orthose. La variation du pH et/ou du temps de réaction a permis de former des revêtements de structure, d'épaisseur et de proportion de surface différentes.

La comparaison des vitesses de dissolution mesurées à pH 2 sur des poudres couvertes (exp. *MPA-pH2*, *MDAc* et *MPDA*) et non couvertes de phase secondaire (exp. *MDAf*) nous renseigne sur l'effet des revêtements sur la cinétique de dissolution de l'orthose.

Notons que lors de la récupération des poudres à la fin des expériences *MDAc* nous avons observé que la majeure partie des grains n'était plus recouverte de phases secondaires. Les revêtements ont pu se dissoudre ou se détacher des grains pendant les expériences de dissolution ou lors de la manipulation des poudres. Une incertitude subsiste donc quant à la présence de revêtements lors de ces expériences. En revanche, des couvertures de boehmite ont bien été mis en évidence à la fin des expériences *MPA-pH2* et *MPDA*.

Le tableau III.6 liste les vitesses de dissolution mesurées pour chaque série d'expérience. On remarque que les vitesses de dissolution mesurées sur poudre fraîche en absence de phase secondaire (exp. *MDAf*) semblent plus élevées que celles mesurées sur les poudres couvertes de boehmite. Les couvertures de phases secondaires pourraient donc bien être à l'origine d'une baisse de la vitesse de dissolution de l'orthose. Cependant, d'autres facteurs, comme l'affinité chimique des réactions ainsi que la concentration en aluminium au sein du milieu réactionnel, peuvent aussi entraîner une baisse de réactivité. L'influence de chacun de ces paramètres est discutée dans le chapitre suivant.

Exp.	r (10^{-7} mol.m ⁻² .s ⁻¹)
<i>MDAf</i>	de 0,9 à 1,3
<i>MPA-pH2</i>	de 0,66 à 0,95
<i>MDAc</i>	de 0,36 à 0,70
<i>MPDAb</i>	entre 0,42 et 0,68

Tableau III.6: Taux de dissolution (10^{-7} mol.m⁻².s⁻¹) quantifiés lors des différentes séries d'expériences réalisées à 180°C et pH 2. Les expériences *MDAf* ont été réalisées sur poudres fraîches en absence de phases secondaires. Au cours des expériences *MPA-pH2*, il y a eu précipitation de boehmite sur la surface des grains d'orthose. Les expériences *MDAc* ont été effectuées sur des poudres préalablement recouvertes de boehmite. L'expérience *MPDAb* correspond à l'altération de poudre recouverte de boehmite pour laquelle les grains n'ont pas été séchés ni manipulés entre l'étape de formation du revêtement et l'étape de dissolution à pH 2.

6 Discussion

Dans cette étude, les variations de la vitesse de dissolution de l'orthose peuvent être dues à la présence de phases secondaires qui pourraient masquer une partie de la surface réactive des grains mais aussi à deux autres facteurs : l'affinité chimique de la réaction et la teneur en aluminium dans le milieu réactionnel. L'influence de ces facteurs est étudiée ci dessous.

6.1 Influence de l'affinité chimique de la réaction

Le taux de dissolution varie avec l'affinité chimique ($A = -\Delta_r G$) de la réaction. La figure III.16 présente la courbe liant la vitesse de dissolution à l'enthalpie libre estimée (cf. partie II) pour l'orthose à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9$ (en noir) et celles issues de la théorie de l'état de transition (TST) à pH 9 (en rouge) et pH 2 (en bleu). On observe, selon la TST, que le plateau de vitesse s'étend jusqu'à $\Delta_r G = -20$ kJ.mol⁻¹. En revanche, la courbe expérimentale obtenue à pH 9 met en évidence une chute de la vitesse de réaction à partir de -68 kJ.mol⁻¹. Ainsi, une baisse de réactivité mesurée lorsque $\Delta_r G$ est supérieur à -68 kJ.mol⁻¹ pourrait s'expliquer par l'effet de l'écart à l'équilibre. Ceci suppose que la fonction reliant la vitesse de dissolution à $\Delta_r G$ est indépendante du pH, ce que des études récentes ont semblé confirmer (Hellmann et al. 2010).

Lors des expériences *MDAf*, l'enthalpie libre des réactions est inférieure à -110 kJ.mol⁻¹. Il n'y a donc aucune influence de l'enthalpie libre sur les vitesses de dissolution calculées lors de ces expériences.

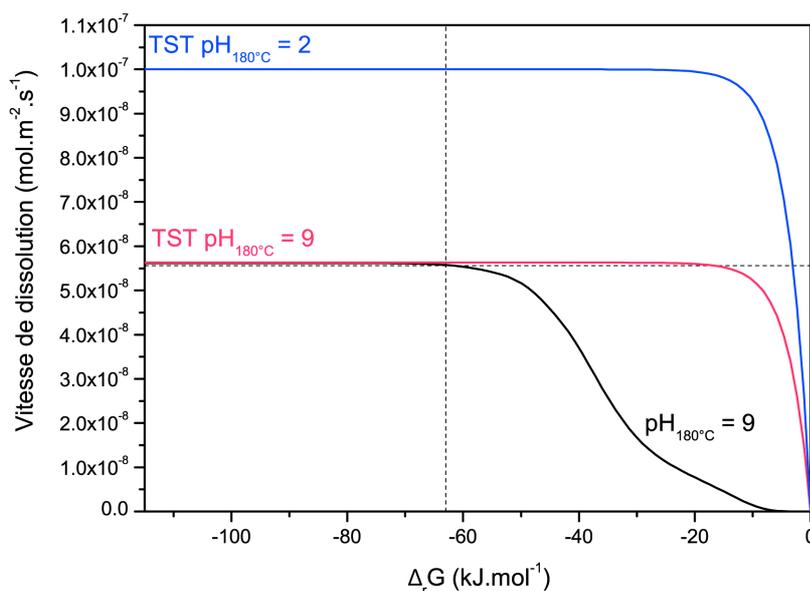


FIGURE III.16: Relation entre la vitesse de dissolution d'une poudre d'orthose et l'enthalpie libre ($\Delta_r G$) de la réaction. La courbe noire correspond à une relation expérimentale estimée lors d'une étude réalisée à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9$. Les courbes rouge et bleue correspondent à la relation issue de la théorie de l'état de transition (TST), calculées respectivement à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9$ et $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 2$. Ces courbes sont décrites en détail dans la partie II. Les droites en pointillé indiquent la vitesse de dissolution à -63 kJ.mol^{-1} .

L'enthalpie libre des expériences *MPA-pH2* varie de -72 à -63 kJ.mol^{-1} . Selon la courbe présentée III.16, cette variation ne peut être qu'à l'origine d'une très faible baisse de réactivité, estimée ici à 1%. L'effet de l'écart à l'équilibre sur les vitesses de dissolution est donc négligeable.

Enfin, toutes les expériences *MDAc* ainsi que l'étape *MPDAb* ont été réalisées à $\Delta_r G \leq -67 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'enthalpie libre de réaction n'influence donc pas non plus la vitesse de dissolution dans ces conditions.

Au final, l'enthalpie libre de la réaction de dissolution de l'orthose n'a pas d'influence sur les valeurs des vitesses de dissolution mesurées.

6.2 Influence de la concentration *in situ* en aluminium

Rappelons que l'aluminium serait un inhibiteur de la dissolution des minéraux. Gautier et al. (1994), Oelkers et al. (1994) et Oelkers (2001) suggèrent que la vitesse de dissolution des aluminosilicates dépend de l'activité de Al^{3+} présent en solution. Dans le cas du feldspath potassique, en condition acide et loin de l'équilibre chimique, le taux de dissolution peut s'écrire (équation III.1) :

$$r = k \cdot \left(\frac{a_{H^+}}{a_{Al^{3+}}^{1/3}} \right) \quad (\text{III.1})$$

où a_i représente l'activité de l'espèce i et k est une constante de dissolution. Cette équation est issue d'un modèle de dissolution appelé *mécanisme d'échange de cations*. Celui-ci est présenté en détail au chapitre VI.

La figure III.17 représente le logarithme de la vitesse de dissolution en fonction de la concentration en aluminium mesurée dans la solution. L'ajustement affine réalisé sur les données indique que le coefficient directeur de la droite est égale à -0,31. En dépit d'un coefficient de corrélation assez faible, cette valeur est en très bon accord avec la pente de $-\frac{1}{3}$ prévue par l'équation III.1. On remarque donc que les variations de vitesse de dissolution mesurées pourraient s'expliquer par l'effet de l'aluminium en solution. Dans ce cas, l'effet des couvertures secondaires peut être considéré comme négligeable.

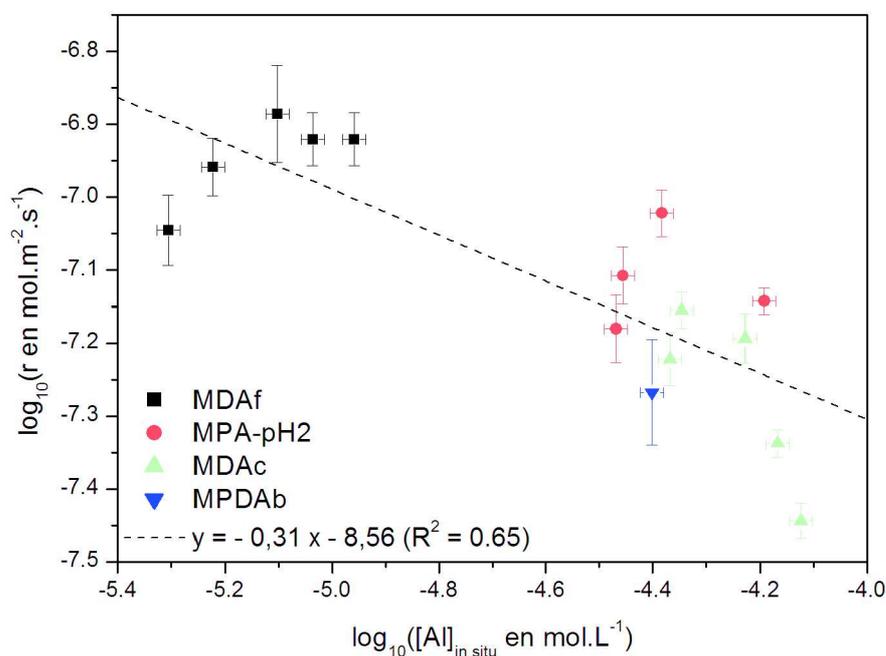


FIGURE III.17: Logarithme des vitesses de dissolution mesurées à pH 2 en fonction du logarithme de la concentration d'aluminium en solution. La droite correspond à un ajustement affine effectué par la méthode des moindres carrés.

Afin de tenir compte de l'influence de la concentration en aluminium, les vitesses de dissolution ont été corrigées à l'aide de l'équation III.1 et recalculées pour une concentration en aluminium égale à $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les vitesses cor-

rigées (r^{corr}) issues des expériences *MDAf*, *MPA-pH2*, *MDAc* et *MPDAb* sont listées table III.7.

		r^{corr} (10^{-7} mol.m ⁻² .s ⁻¹)
<i>MDAf</i>	MDA3	1,2 ± 0,1
	MDA4	1,2 ± 0,1
	MDA5	1,2 ± 0,2
	MDA6	0,7 ± 0,1
	MDA8	0,9 ± 0,1
<i>MPA-pH2</i>	MPA1	1.30 ± 0,03
	MPA3	1.00 ± 0,07
	MPA8	1.20 ± 0,07
	MPA9	1.50 ± 0,07
<i>MDAc</i>	MDA7	1,16 ± 0,05
	MDA9	0,97 ± 0,05
	MDA10	0,71 ± 0,02
	MDA11	1,16 ± 0,04
	MDA12	0,87 ± 0,02
<i>MPDAb</i>	-	0,86 ± 0,09

Tableau III.7: Taux de dissolution de l'orthose à 180°C et pH 2 mesurés à partir des expériences *MDAf*, *MPA-pH2*, *MDAc* et *MPDAb* et recalculés pour une concentration en Al de $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à l'aide de l'équation III.1.

6.3 Influence des revêtements

Afin de déceler une corrélation possible entre les vitesses de dissolution et la présence de couvertures secondaires, les graphiques représentant les vitesses r et r^{corr} en fonction de la proportion de surface couverte et de l'épaisseur e du revêtement ont été tracés (figure III.18).

Rappelons que les expériences *MDAf* (en noir sur la figure III.18) ont été réalisées en l'absence de phases secondaires. Les expériences *MPA-pH2* (en rouge), ne présentaient initialement aucune couverture. Le pourcentage de recouvrement des poudres ainsi que l'épaisseur de la couverture fait référence aux revêtements observés en fin d'expérience. Au contraire, les expériences *MDAc* (en vert) ont été effectuées sur des poudres initialement couvertes de phases secondaires (issues des expériences *MPA-pH>2*) mais pour lesquelles, la couverture secondaire n'a pas pu être mise en évidence en fin d'expérience. Enfin, pour l'expérience *MPDA*,

les valeurs du pourcentage de surface couverte et de l'épaisseur e sont celles mesurées en toute fin d'expérience.

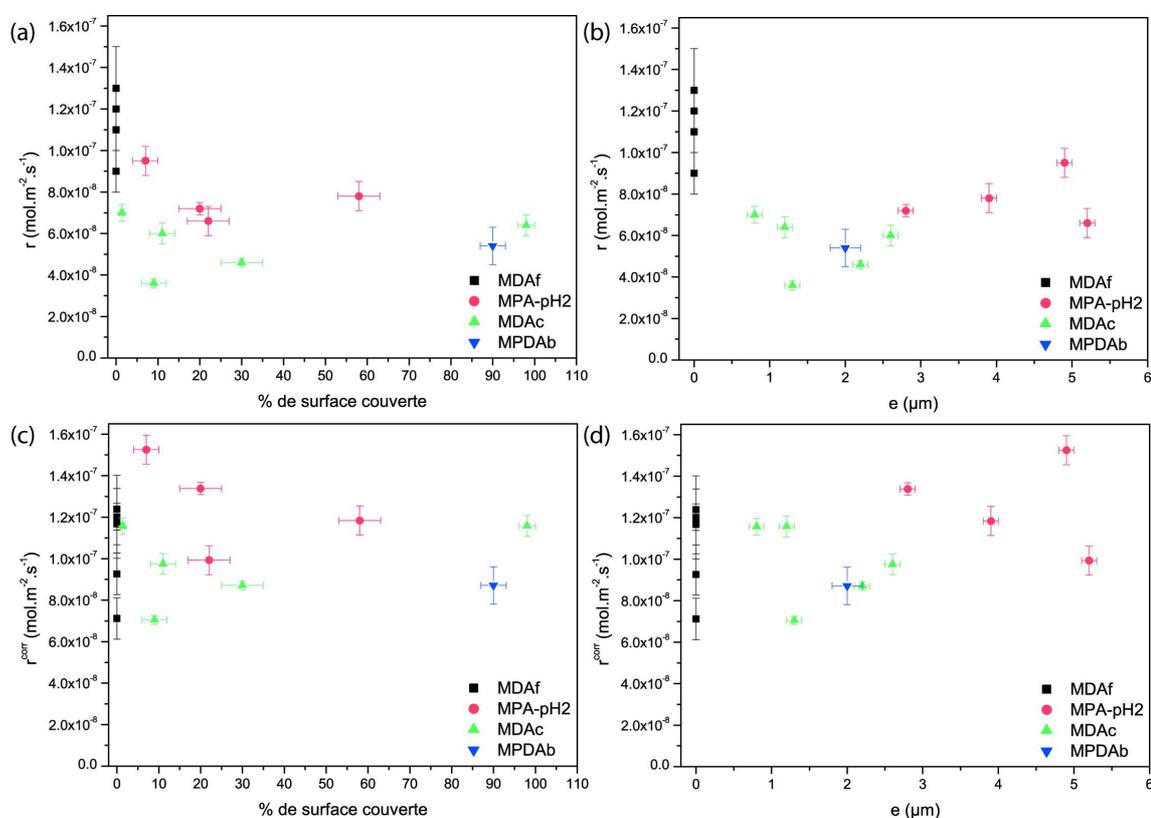


FIGURE III.18: Vitesses de dissolution r ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) mesurées à pH 2 en fonction (a) du pourcentage de surface couverte et (b) de l'épaisseur e (μm) des revêtements. Les mêmes graphiques ((c) et (d)) ont été tracés avec la vitesse de dissolution r^{corr} ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) recalculée à une concentration d'aluminium fixée arbitrairement à une valeur de $1,0.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Sur les graphiques (a) et (b) de la figure III.18, on observe que la vitesse de dissolution des poudres couvertes est globalement moins importante que les vitesses de dissolution mesurées en absence de phase secondaire (baisse de réactivité de l'ordre de 44%). Cependant, aucune corrélation marquée n'est observée entre les vitesses de dissolution et la proportion de couverture. Les mêmes conclusions ressortent du graphique (b) qui correspond à la vitesse mesurée en fonction de l'épaisseur du revêtement.

Concernant les graphiques (c) et (d) tracés avec la vitesse r^{corr} corrigée de l'effet de l'aluminium en solution, on remarque que toutes les vitesses de dissolution sont globalement équivalentes (comprises entre $0,6.10^{-7}$ et $1,5.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et ne semblent pas dépendre de la présence des revêtements de phases secondaires.

Finalement, les résultats montrent que les phases secondaires formées sur les grains d'orthose n'ont pas d'influence majeure sur les vitesses de dissolution. On observe une baisse de réactivité de l'ordre de 40% lorsque les grains sont couverts de boehmite. Cette baisse est relativement modeste et pourrait avoir pour origine l'effet inhibiteur de l'aluminium en solution. La caractérisation physique des revêtements va être mise à profit dans le chapitre suivant afin d'estimer par une approche indépendante que les revêtements ne constituent pas une barrière pour la diffusion des ions depuis le minéral vers la solution (et réciproquement).

Modèle de diffusion

Sommaire

1	Modèle mathématique	78
2	Approche numérique utilisée	79
3	Résultats du modèle	83
3.1	Cas de l'expérience MPA6	83
3.2	Cas de l'expérience MPA3	85
3.2.1	Profil de porosité n°1	85
3.2.2	Profil de porosité n°2	86
3.3	Tests de sensibilité	87
3.3.1	Effet de la porosité	87
3.3.2	Effet de l'épaisseur e du revêtement	88
3.3.3	Influence du pH	89
3.3.4	Influence de la température	90
3.3.5	Influence de la vitesse de dissolution	90
4	Bilan	93

Les revêtements de phases secondaires présents sur la surface du minéral primaire peuvent jouer le rôle d'une barrière de diffusion qui limiterait le flux des entités responsables de la dissolution telles que le proton. Cela pourrait se traduire par une augmentation du pH à l'interface revêtement/orthose et donc à une diminution de la vitesse de dissolution apparente du minéral.

Pour tester cette hypothèse et tenter d'expliquer pourquoi la présence des revêtements de boehmite ne semble pas affecter la vitesse de dissolution de l'orthose alors qu'un effet plus marqué est observé, par exemple, pour les carbonates (Cubillas et al. 2005), un modèle de diffusion a été réalisé. Celui-ci a permis de calculer le flux des ions H^+ à travers les revêtements.

Les résultats de ce modèle nous permettront d'estimer le temps nécessaire aux ions H^+ pour traverser les couvertures ainsi que les conditions de pH à la limite entre le minéral primaire et le revêtement. Une estimation de la vitesse de dissolution apparente du minéral pourra ainsi être calculée en fonction des caractéristiques des revêtements. On pourra expliquer pourquoi les revêtements affectent de manière significative les cinétiques de dissolution de la calcite alors que leur effet sur l'altération de l'orthose est négligeable.

1 Modèle mathématique

Le transport des ions H^+ par diffusion au sein du revêtement poreux est décrit par l'équation macroscopique de conservation de la masse, aussi appelée deuxième loi de Fick :

$$\varphi \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{IV.1})$$

On note φ la porosité du revêtement de cote x (m), C (mol.m^{-3}) la concentration en H^+ en solution et D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion effectif au sein du revêtement.

Expression du coefficient de diffusion D

D dépend de la porosité φ et de la tortuosité du revêtement. Celui-ci peut être exprimé en fonction de l'équation IV.2. Cette équation correspond à une expression empirique analogue à la loi d'Archie (Archie 1942; Grathwohl 1958).

$$D = \varphi^m D_0 \quad (\text{IV.2})$$

Dans l'équation IV.2, D_0 représente le coefficient de diffusion moléculaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et m est un exposant empirique appelé facteur de cimentation. Celui-ci dépend notamment de la tortuosité du revêtement.

Dans le cas de la diffusion des ions H^+ dans l'eau à 180°C , le coefficient D_0 est égal à $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Oelkers and Helgeson 1988).

En revanche, le facteur de cimentation des revêtements de boehmite considérés ici n'est pas connu. Cependant on observe dans la littérature que m varie entre 1,8 et 2,0 dans les matériaux consolidés et est de l'ordre de 1,3 dans les sables (Archie 1942). Bruggeman (1935) reporte une valeur théorique de 1,5 pour un ensemble isotrope de particules sphériques. D'autres études montrent que m est de l'ordre de 1,3 dans le cas de la diffusion de gaz dans les sols, de 2,2 dans des calcaires cimentés et peut aller jusqu'à 5,4 dans les argiles (Millington and Quirk 1964, Ullman and Aller 1982, Alder et al. 1992, Verwer et al. 2011). Il semblerait aussi que pour des matériaux de faibles porosités ($< 0,2$), m soit supérieur ou égale à 2,0 (Wong et al. 1984).

Dans le cas des revêtements de boehmite formés lors de cette étude, il semble donc raisonnable d'estimer que le facteur m est compris entre 1,5 et 2,0.

2 Approche numérique utilisée

L'équation IV.1 est résolue numériquement par l'approche des volumes finis. Le domaine est représenté en une dimension et est discrétisé en N mailles de longueur dx (m). Une maille I a pour centre i et pour limites amont/aval $i - \frac{1}{2}$ et $i + \frac{1}{2}$. φ_i et C_i correspondent respectivement à la porosité et la concentration de la maille i . Les coefficients de diffusion sont définis au niveau des nœuds $i + \frac{1}{2}$ et $i - \frac{1}{2}$.

En considérant la maille I , on obtient la forme intégrale de l'équation IV.1 :

$$\int_{i-\frac{1}{2}}^{i+\frac{1}{2}} \varphi \frac{\partial C}{\partial t} dx = \int_{i-\frac{1}{2}}^{i+\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dx \quad (\text{IV.3})$$

Le schéma de résolution utilisé étant implicite, après résolution des intégrales pour la maille I , nous aboutissons au système IV.4 qui pourra être traité numériquement pour la maille I :

$$E(I)C_i^{t+1} + F(I)C_{i+1}^{t+1} + G(I)C_{i-1}^{t+1} = C_i^t \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} E(I) = 1 + \frac{\Delta t}{\varphi_i \Delta x^2} D_{i+\frac{1}{2}} + \frac{\Delta t}{\varphi_i \Delta x^2} D_{i-\frac{1}{2}} \\ F(I) = - \frac{\Delta t}{\varphi_i \Delta x^2} D_{i+\frac{1}{2}} \\ G(I) = - \frac{\Delta t}{\varphi_i \Delta x^2} D_{i-\frac{1}{2}} \end{array} \right\} \text{ pour } 1 < i < N$$

Le domaine d'étude est discrétisé en N mailles égales de taille $\Delta x = 1$ nm. Δt est le pas de temps choisi pour la résolution numérique ($\Delta t = 10^{-6}$ s).

Conditions initiales et conditions aux limites

Initialement, on considère que la concentration en H^+ au sein du revêtement est négligeable devant celle de la solution présente en amont. Numériquement celle-ci est alors considérée comme nulle. De plus, la concentration en amont du revêtement C_0^t , noté C_0 , est constante et égale à $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Elle correspond à la concentration en ions H^+ dans le fluide maintenu à pH = 2,0 présent en dehors du revêtement.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_i^0 = 0 \quad \text{pour } 1 \leq i \leq N \\ C_0^t = C_0 \quad \text{pour } t > 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV.5})$$

En $i = N$, le revêtement se trouve en contact avec l'orthose. Il faut alors tenir compte du flux de concentration entre la maille $N - 1$ et la maille N ainsi que d'un terme puits P (en mol.m⁻³.s⁻¹) dû à la consommation des ions H^+ lors de la dissolution de l'orthose.

Flux de masse imposé au niveau aval de la maille N

Lors de la dissolution d'une mole d'orthose en milieu acide, 4 moles d' H^+ sont consommées (cf. équation I.1). Sachant que la vitesse de dissolution v (mol.m⁻³.s⁻¹) de l'orthose varie en fonction de la concentration en ions H^+ selon l'équation I.4 présentée au chapitre I avec $n_1 = 0,5$ (Cf. tableau I.1), on peut écrire :

$$v = -\frac{d[\text{Orthose}]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{dC}{dt} = k\sqrt{C} \quad (\text{IV.6})$$

Dans l'équation IV.6, $[\text{Orthose}]$ et C représentent respectivement les concentrations en orthose et en ions H^+ en mol.m^{-3} et k ($\text{mol}^{\frac{1}{2}}.\text{m}^{-\frac{3}{2}}.\text{s}^{-1}$) est une constante cinétique.

Ainsi, on arrive à l'expression du terme puits P qui correspond au flux de masse molaire ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) de la maille N , quantifié à partir de la concentration au temps de calcul précédent (t) :

$$P = 4k\sqrt{C_N^t} \quad (\text{IV.7})$$

La constante cinétique k peut être déterminée à partir de la vitesse de dissolution v_0 de l'orthose à pH 2,0. On a :

$$k = \frac{v_0}{\sqrt{C_0}} = \frac{r_0}{\varphi_N \Delta x \sqrt{C_0}} \quad (\text{IV.8})$$

où $C_0 = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 10 \text{ mol.m}^{-3}$ est la concentration en H^+ dans la solution à pH 2,0, r_0 correspond à la vitesse de dissolution de l'orthose mesurée à pH 2,0 lors des expériences *MDAf* ($r_0 = 1.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et φ_N est la porosité du revêtement contenu dans la maille N de cote Δx (m).

On obtient alors l'expression IV.9 pour P :

$$P = \frac{4r_0}{\varphi_N \Delta x} \sqrt{\frac{C_N^t}{C_0}} \quad (\text{IV.9})$$

Finalement, en incluant les conditions aux limites, on obtient le système complet IV.10 à résoudre (pour $t > 0$).

$$\begin{pmatrix} E(1) & F(1) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ G(2) & E(2) & F(2) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G(N-1) & E(N-1) & F(N-1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G(N) & E(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{t+1} \\ C_2^{t+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{N-1}^{t+1} \\ C_N^{t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1^t + G(1)C_0 \\ C_2^t \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{N-1}^t \\ C_N^t - \frac{4r_0\Delta t}{\varphi_N\Delta x} \sqrt{\frac{C_N^t}{C_0}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.10})$$

$$\text{avec } \begin{cases} E(1) = 1 + \frac{\Delta t}{\varphi_1\Delta x^2} D_{1+\frac{1}{2}} + \frac{2\Delta t}{\varphi_1\Delta x^2} D_{1-\frac{1}{2}} \\ E(I) = 1 + \frac{\Delta t}{\varphi_i\Delta x^2} D_{i+\frac{1}{2}} + \frac{\Delta t}{\varphi_i\Delta x^2} D_{i-\frac{1}{2}} & \text{pour } 1 < i < N \\ E(N) = 1 + \frac{\Delta t}{\varphi_N\Delta x^2} D_{N-\frac{1}{2}} \\ F(I) = -\frac{\Delta t}{\varphi_i\Delta x^2} D_{i+\frac{1}{2}} & \text{pour } 1 \leq i \leq N \\ G(1) = -\frac{2\Delta t}{\varphi_1\Delta x^2} D_{1-\frac{1}{2}} \\ G(I) = -\frac{\Delta t}{\varphi_i\Delta x^2} D_{i-\frac{1}{2}} & \text{pour } 1 < i \leq N \end{cases}$$

La résolution de ce système (équation IV.10), de forme $A X = B$ (B étant le vecteur d'inconnus) a été effectuée avec la méthode directe du pivot de Gauss. Les simulations ont été effectuées avec $\Delta x = 1$ nm et $\Delta t = 10^{-6}$ s.

Remarque : Notons que le retrait de la surface de l'orthose ainsi que l'augmentation de l'épaisseur du revêtement de phases secondaires sont considérés comme négligeables durant les simulations. Cette simplification reste raisonnable pour des temps de diffusion inférieur à $t_{max} = 10$ s.

En effet, en utilisant l'équation IV.11 ci-dessous, dans laquelle r ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) représente la vitesse de dissolution mesurée à pH 2, Δh (m) correspond au retrait de la surface observé durant le temps Δt (s) et ρ (g.m^{-3}) et M (g.mol^{-1}) correspondent respectivement à la masse volumique et la masse molaire de l'orthose, on estime que le retrait maximum de la surface de l'orthose pour $\Delta t = t_{max}$ et $r = 1,0.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ est égale à 0,1 nm. Cela reste très faible comparé à la dimension des revêtements.

$$r = \frac{\rho}{M} \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (\text{IV.11})$$

Aussi, en utilisant la relation expérimentale présentée dans la figure III.9, on obtient que l'augmentation de l'épaisseur de revêtement serait d'environ 10^{-2} nm, donc négligeable pour les simulations réalisées.

Notons aussi que $t_{max} = 10$ s peut être considéré comme négligeable devant la durée des expériences d'altération.

3 Résultats du modèle

3.1 Cas de l'expérience MPA6

Dans le cas de l'expérience MPA6, la porosité φ ainsi que le coefficient de diffusion effectif D sont supposés constants au sein du revêtement. Avec une porosité de 22%, les coefficients effectifs $D_{m=2,0}$ et $D_{m=1,5}$ sont respectivement égaux à $1,6 \cdot 10^{-9}$ et $3,4 \cdot 10^{-9}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (équation IV.2).

La figure IV.1 représente les profils de concentration en H^+ ($C(x)$) au sein du revêtement calculés pour différents temps de diffusion t (en s). Les profils ont été tracés pour $m = 1,5$ et $m = 2$. Au bout de 10^{-3} s, le régime stationnaire du transport diffusif est atteint.

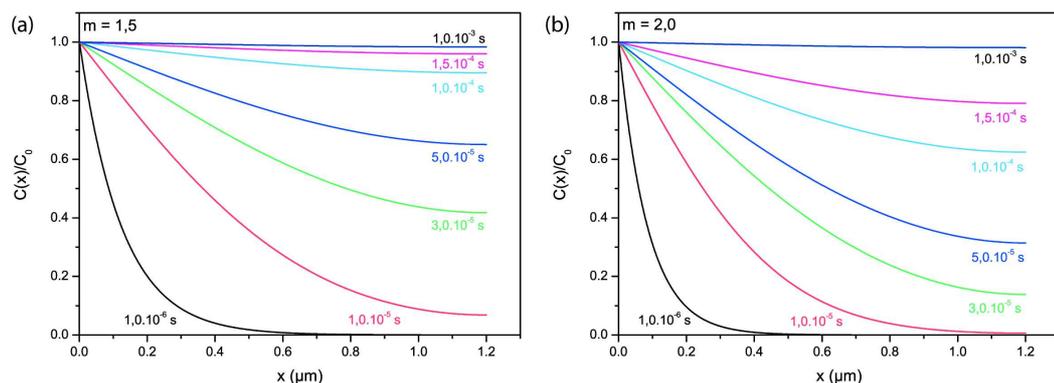


FIGURE IV.1: Évolution du rapport $C(x)/C_0$ au sein du revêtement de l'expérience MPA6 à différents temps t (s). Les graphiques (a) et (b) correspondent respectivement aux simulations réalisées avec $m = 1,5$ et $m = 2,0$.

La figure IV.2 présente l'évolution de la concentration C_N de la maille en contact avec l'orthose en fonction du temps de diffusion t . On observe que la concentration en protons au sein du revêtement atteint rapidement (pour $t < 1$

ms) un état stationnaire. La concentration dans la maille en contact avec l'orthose (C_N) atteint alors une valeur de $0,98C_0$. Cela correspond à un pH de 2,01. En considérant que la vitesse de dissolution de l'orthose à pH 2,00 est de $r_0 = 1,00 \cdot 10^{-7}$ mol.m⁻².s⁻¹, la vitesse de dissolution apparente de l'orthose (r_{app}) en présence du revêtement serait égale à $0,99 \cdot 10^{-7}$ mol.m⁻².s⁻¹ (cf. équation I.4). Dans ces conditions, l'écart entre r^{app} et r_0 est trop faible pour être décelé. L'influence du revêtement de boehmite sur la diffusion des ions H^+ est donc effectivement négligeable, confirmant nos hypothèses émises au chapitre précédent.

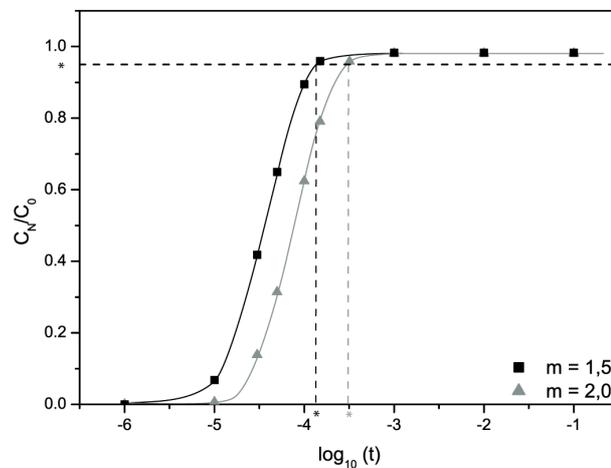


FIGURE IV.2: Évolution du rapport C_N/C_0 en fonction de $\log(t)$ pour les cas où $m = 1,5$ (courbe noire) et $m = 2,0$ (courbe grise). C_N représente la concentration en H^+ au sein de la dernière maille N du revêtement. t (s) est le temps de diffusion au sein du revêtement. * repère le temps au bout duquel $C_N^* = 0,95C_0$.

Effet du facteur m :

On définit t_m^* le temps nécessaire pour que la concentration en H^+ dans la maille en contact avec l'orthose (C_N) soit égale à $0,95C_0$. Cette condition est vérifiée au bout de $t_{1,5}^* = 1,3 \cdot 10^{-4}$ s et $t_{2,0}^* = 3,2 \cdot 10^{-4}$ s (figure IV.2). On remarque que le choix de m a peu d'influence sur la valeur de t^* . De plus, sa valeur est également négligeable par rapport à la concentration C_{stat} qui détermine les conditions de pH à l'interface avec l'orthose et donc sa vitesse de dissolution. Dans la suite, nous avons choisi de travailler avec $m = 2,0$. Cela correspond au cas où D est le plus faible, donc au cas le moins favorable au transport des ions H^+ au sein du revêtement.

3.2 Cas de l'expérience MPA3

Concernant l'expérience MPA3, la porosité varie en fonction de l'épaisseur du revêtement. Celle-ci a été mesurée sur la première moitié du milieu poreux (figure III.10). Pour réaliser les simulations numériques, un profil de porosité (profil n°1) a été simulé en accord avec les données expérimentales. Un second profil (profil n°2) considérant une porosité constante à ensuite été utilisé afin de comparer les résultats à ceux obtenus lors des tests de sensibilité.

3.2.1 Profil de porosité n°1

Le profil de porosité utilisé est présenté sur la figure IV.3 (a). Celui-ci correspond à un revêtement très poreux à l'interface avec le fluide et dont la porosité diminue lorsqu'on s'approche de l'orthose. A partir de la loi d'Archie (équation IV.2) on obtient le profil du coefficient de diffusion effectif $D(x)$ au sein du revêtement (figure IV.3 (b)).

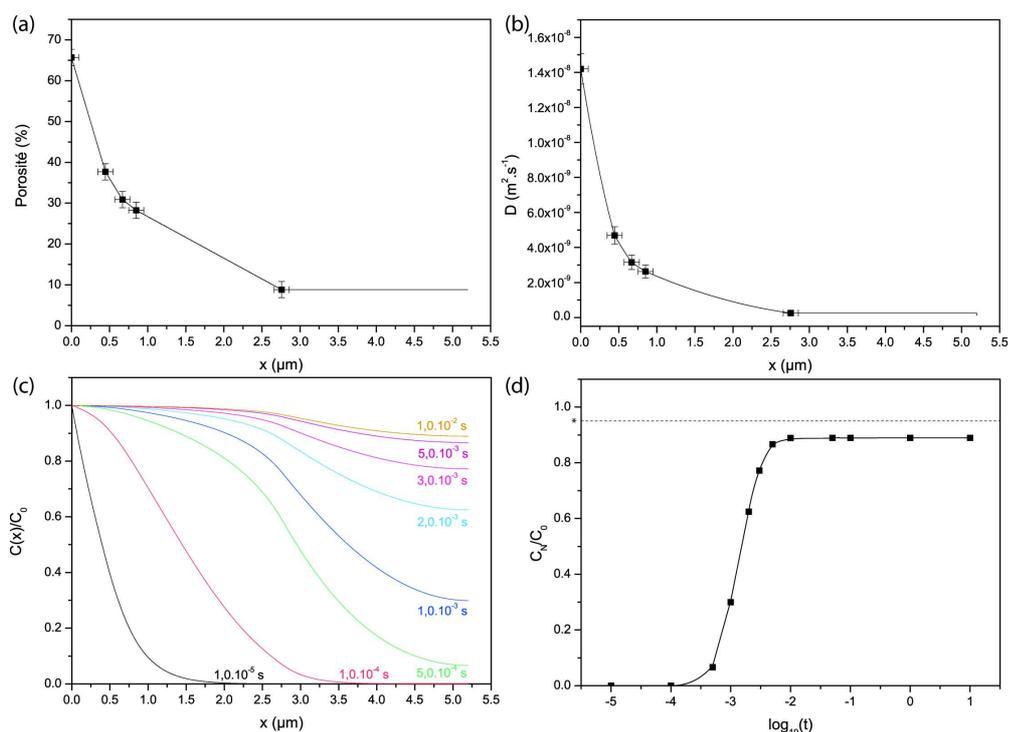


FIGURE IV.3: (a) Profil de porosité n° 1 utilisé dans le modèle de diffusion relatif à l'expérience MPA3. Les points correspondent aux valeurs mesurées et la courbe noire est celle utilisée dans le modèle. (b) Évolution du coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$) au sein du revêtement. (c) Profils de concentrations : le rapport $C(x)/C_0$ est représenté en fonction de x pour différents temps t . (d) Évolution du rapport C_N/C_0 en fonction de $\log(t)$. C_N représente la concentration en H^+ au sein de la dernière maille N du revêtement. La droite en pointillé représente le cas où $C_N^* = 0,95C_0$.

La figure IV.3 (d) représente la concentration C_N en fonction du temps. On remarque que celle-ci n'atteint pas $0,95C_0$. La concentration C_{stat} atteinte en régime stationnaire correspond ici à $C_{stat} = 0,89.10^{-2}$ mol.L⁻¹ (pH de 2,05). Dans ces conditions, la vitesse de dissolution apparente de l'orthose est de $0,94.10^{-7}$ mol.m⁻².s⁻¹. Comme précédemment, on observe que r_{app} reste très proche de r_0 . La baisse de réactivité constatée n'est que de 2%. L'effet des revêtements reste donc négligeable.

3.2.2 Profil de porosité n°2

On considère maintenant que la porosité est constante au sein du revêtement et égale à 22%. Cela correspond au cas le moins favorable au transport des ions H^+ . Dans ce cas le coefficient de diffusion est également constant et égal à $1,6.10^{-9}$ m².s⁻¹.

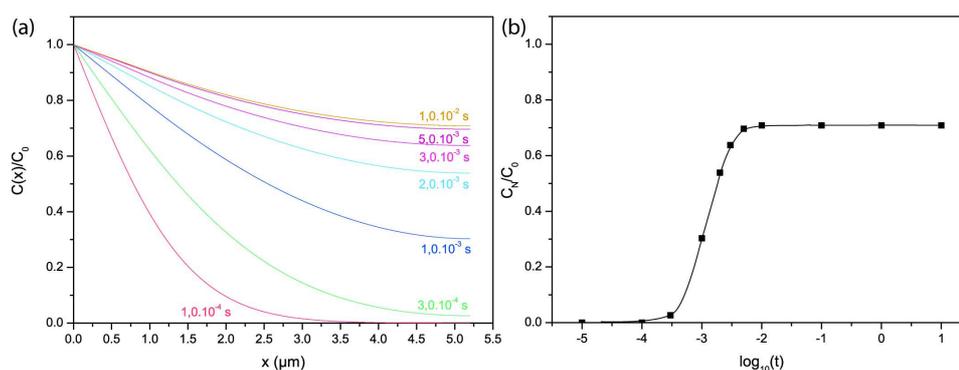


FIGURE IV.4: Résultats du modèle de diffusion pour l'expérience MPA3 dans le cas d'un revêtement de $5,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de porosité constante égale à 22%. (a) Profils de concentrations : le rapport $C(x)/C_0$ est représenté en fonction de x pour différents temps t . (b) Évolution du rapport C_N/C_0 en fonction de $\log(t)$. C_N représente la concentration en H^+ au sein de la maille dernière maille N du revêtement.

La concentration C_{stat} est à présent égale à $0,71.10^{-2}$ mol.L⁻¹ à l'interface avec l'orthose. Cela correspond à un pH de 2,1 et à une vitesse de dissolution apparente de $0,84.10^{-7}$ mol.m⁻².s⁻¹. Avec ce type de revêtement la baisse de réactivité de l'orthose serait donc d'environ 16%. Comme précédemment, un tel écart demeure trop faible pour être indiscutablement mis en évidence expérimentalement.

Le modèle de dissolution réalisé ici nous permet de remarquer que les propriétés des revêtements formés lors de cette étude ne permettent pas de limiter significativement la vitesse de dissolution de l'orthose. Ces résultats confirment qualitativement les mesures reportées dans le chapitre III, et indiquent que la lé-

gère perte de réactivité reportée précédemment serait attribuable à l'effet de la teneur croissante en Al dans la solution.

3.3 Tests de sensibilité

Afin de déterminer les conditions pour lesquelles les revêtements pourraient affecter la vitesse de dissolution de manière plus importante, des simulations supplémentaires ont été effectuées en faisant varier l'épaisseur et la porosité des couches de phases secondaires mais aussi le pH de la solution en amont du revêtement, la température du système et la vitesse de dissolution du minéral considéré.

Toutes les simulations ont été effectuées en considérant un revêtement homogène sur toute son épaisseur (φ et D indépendants de x), ainsi qu'avec $\Delta t = 10^{-5}$ s et $\Delta x = 1$ nm. Le temps caractéristique (t_{stat}) nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire (concentration C_N constante) est systématiquement inférieur à $t_{max} = 10$ s, donc négligeable devant la durée des expériences d'altération. Le temps de diffusion ne joue donc pas de rôle déterminant sur la variation de la vitesse de dissolution. Le paramètre clef pour estimer l'effet des revêtements sur la vitesse de dissolution de l'orthose correspond à la concentration C_{stat} en ions H^+ présents dans la dernière maille du revêtement lorsque l'état stationnaire est atteint.

3.3.1 Effet de la porosité

La figure IV.5 présente la variation de la concentration en régime stationnaire (C_{stat}) ainsi que la vitesse de dissolution apparente (r_{app}) de l'orthose en fonction de la porosité du revêtement. Les simulations ont été effectuées pour trois épaisseurs de revêtements, égales à 2,0, 4,0 et 5,2 μm .

On remarque que l'effet de la variation de la porosité sur la concentration C_{stat} ou la vitesse de dissolution apparente r_{app} est faible. On observe une augmentation d'environ 3% de la concentration C_{stat} lorsque la porosité du revêtement passe de 0,1 à 1,0. Cela correspond à une augmentation de l'ordre de 2% de la vitesse de dissolution.

Cependant il est intéressant de remarquer que la concentration C_{stat} , ainsi que la vitesse r_{app} , évoluent de manière quasi linéaire avec la porosité. La pente de la droite diminue lorsque l'épaisseur du revêtement augmente. Plus l'épaisseur du revêtement est grande, moins la valeur de la porosité n'aura d'impact sur la vitesse de dissolution apparente.

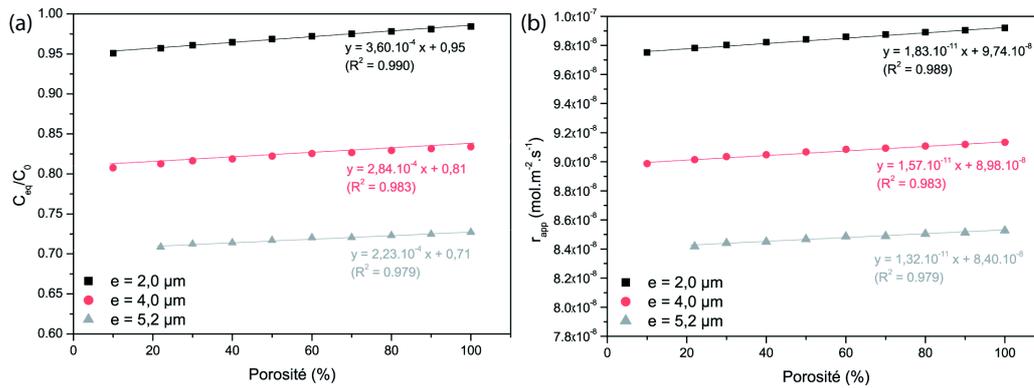


FIGURE IV.5: Influence de la porosité φ du revêtement sur : (a) le rapport entre la concentration dans la maille N à l'état stationnaire (C_{stat}) et la concentration C_0 , (b) la vitesse de dissolution apparente de l'orthose (r_{app}). Les simulations ont été réalisées avec un revêtement d'épaisseur égale à $2,0 \mu\text{m}$ (en noir), de $4,0 \mu\text{m}$ (en rouge) et de $5,2 \mu\text{m}$ (en gris).

3.3.2 Effet de l'épaisseur e du revêtement

La porosité φ du revêtement a été fixée arbitrairement à 22%. Cela correspond à $D = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La figure IV.6 (a) présente la variation de la concentration C_{stat} au sein de la maille N en contact avec l'orthose en fonction de l'épaisseur e du revêtement. A partir de la valeur de C_{stat} , la vitesse de dissolution apparente r_{app} a pu être calculée en fonction du paramètre e .

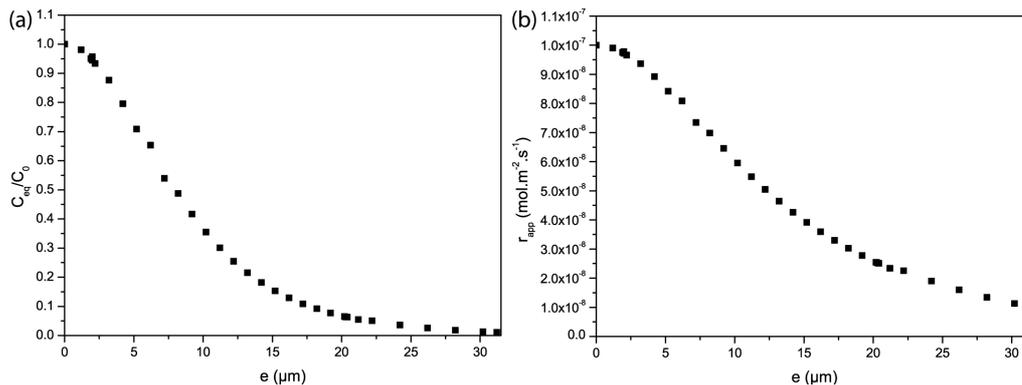


FIGURE IV.6: Influence de l'épaisseur e du revêtement sur : (a) le rapport entre la concentration dans la maille N à l'état stationnaire (C_{stat}) et la concentration C_0 , (b) la vitesse de dissolution apparente de l'orthose (r_{app}). Les simulations ont été réalisées avec un revêtement de porosité constante et égale à 22%.

On remarque que r_{app} diminue d'un ordre de grandeur lorsque l'épaisseur du revêtement atteint $30 \mu\text{m}$.

3.3.3 Influence du pH

Afin de se placer dans des conditions plus proches de celles du réservoir de Soultz-sous-Forêts, des simulations ont été réalisées à un pH de 5,3 correspondant à celui mesuré sur le terrain (cf. section 2 de l'introduction).

A 180°C , la vitesse de dissolution de l'orthose est de $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à pH 5,3. Pour pouvoir comparer directement les résultats avec ceux des simulations précédentes, la porosité et l'épaisseur du revêtement ont été maintenues à 22% et $5,2 \mu\text{m}$.

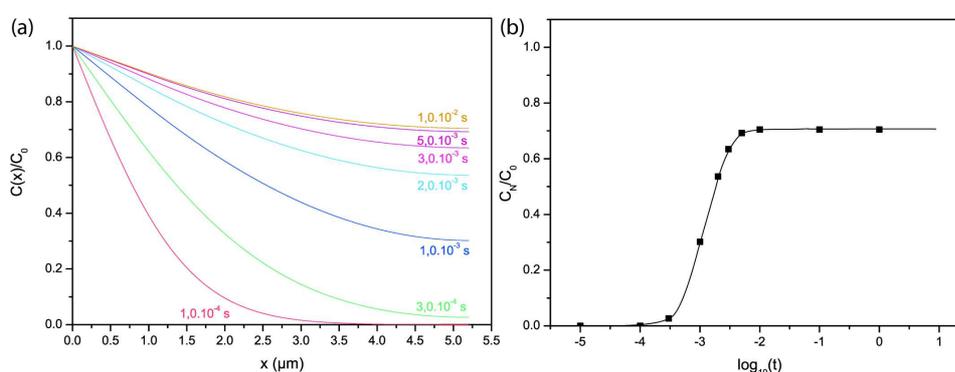


FIGURE IV.7: Résultats du modèle dans le cas d'un revêtement de $5,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de porosité constante égale à 22% recouvrant l'orthose dans des conditions chimiques comparables à celles de Soultz-sous-Forêts (i.e. pH 5,3 à 180°C). (a) Profils de concentrations : le rapport $C(x)/C_0$ est représenté en fonction de x pour différents temps t . (b) Évolution du rapport C_N/C_0 en fonction de $\log(t)$. C_N représente la concentration en H^+ au sein de la maille dernière maille N du revêtement.

La concentration en régime stationnaire est de $0,70C_0 = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Cela correspond à une vitesse de dissolution apparente de l'orthose de $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La baisse de réactivité constatée est donc de 15% dans ces conditions. Encore une fois, le revêtement de phase secondaire ne joue pas de rôle majeur sur la cinétique de dissolution de l'orthose.

Notons que la baisse de réactivité observée est équivalente à la baisse calculée à pH 2. L'influence du pH semble donc négligeable : les conclusions obtenues à pH 2 sont équivalentes à celles obtenues à pH 5,3.

Aucune simulation ne met en évidence une baisse significative de réactivité due à la présence de revêtement. Rappelons pourtant que Cubillas et al. (2005) observe une baisse, de 1 à 2 ordres de grandeurs, de la vitesse de dissolution de la calcite en présence de revêtements de phases secondaires d'épaisseur comprise

entre 3 et 10 μm . Dans cette étude, Cubillas et al. (2005) travaille à 25°C et avec un minéral dont la vitesse de dissolution est bien plus élevée que celle de l'orthose dans les mêmes conditions. Afin de tenter d'expliquer ces observations, l'influence de la température et de la vitesse de dissolution est testée dans la suite.

3.3.4 Influence de la température

Le coefficient de diffusion des espèces en solution évolue avec la température. D_0 varie de $3,3 \cdot 10^{-8}$ à $9,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque la température passe de 180°C à 25°C (Oelkers and Helgeson 1988). La vitesse de dissolution de l'orthose (et donc la vitesse de consommation des ions H^+ dans la maille N) varie également avec la température. A pH 2, celle-ci est de $9,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C et de $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 180°C (cf. équation I.4). Le terme puits P sera donc moins important à basse température.

Pour quantifier l'impact de la température sur la diffusion des ions H^+ au sein des revêtements, des simulations ont été réalisées en considérant un système à 25°C.

La figure IV.8 présente l'évolution des concentrations au sein du revêtement en fonction du temps pour des revêtements de 1,2 μm (graphiques a et b) et 5,2 μm (graphiques c et d) d'épaisseur et présentant une porosité de 22%.

Lorsque la température passe de 180°C à 25°C, le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est plus long. Par exemple : celui-ci augmente de $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ pour le cas où $e = 1,2 \mu\text{m}$. Les temps de diffusion restent cependant très faibles, même à 25°C. L'effet de la température sur la concentration C_{stat} est, lui aussi, négligeable.

Finalement, on remarque que l'évolution de la température n'influence pas, ou très peu, l'effet des revêtements sur la vitesse de dissolution de l'orthose.

3.3.5 Influence de la vitesse de dissolution

Cubillas et al. (2005) observent que la vitesse de dissolution de la calcite chute d'un ou deux ordres de grandeur lorsque celle-ci est couverte d'un revêtement de 3-10 μm d'épaisseur.

Pour tester si le modèle réalisé ici permet de reproduire une telle baisse de réactivité, des simulations ont été réalisées en considérant une vitesse de dissolution de $2,69 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette vitesse correspond à celle de la calcite à pH

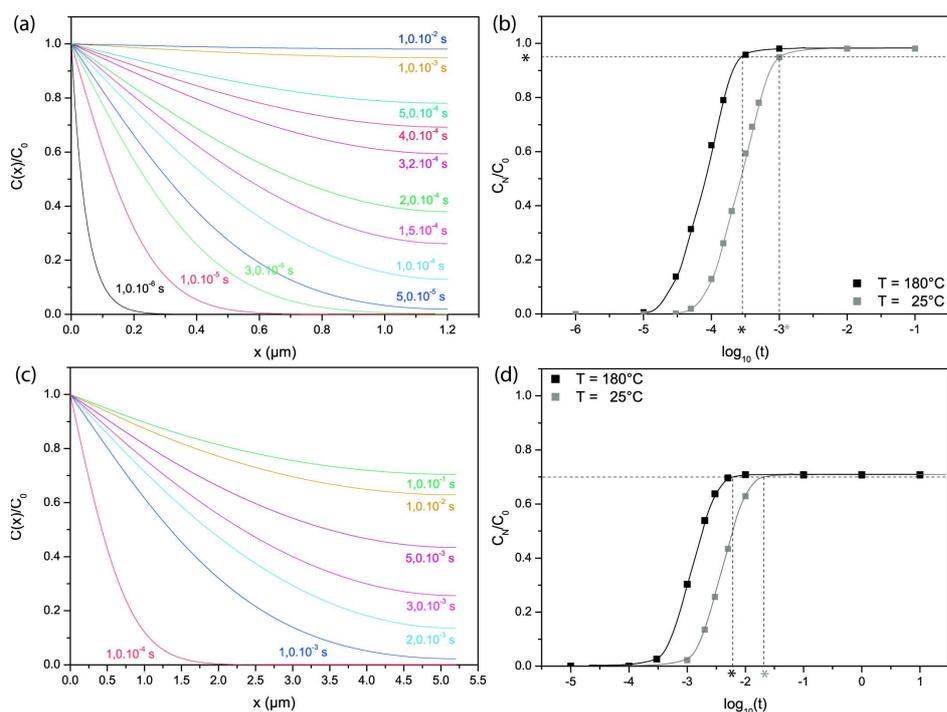


FIGURE IV.8: Influence de la température du système. (a), (c) Profils de concentration au sein de revêtements de 1,2 et 5,2 μm d'épaisseur. (b), (d). Évolution du rapport C_N/C_0 en fonction de $\log(t)$ pour des températures de 180°C (en noir) et 25°C (en gris) pour $e = 1,2$ et 5,2 μm . Les simulations ont été réalisées avec un revêtement de porosité constante et égale à 22%. * marque le temps au bout duquel $C_N = 0,95C_0$ (graphique b) et $C_N = 0,7C_0$ (graphique d).

2 et 25°C (Cubillas et al. 2005; Palandri and Kharaka 2004). Notons aussi que la vitesse de dissolution de la calcite varie proportionnellement à la concentration en H^+ et non en $\sqrt{[H^+]}$ comme dans le cas de l'orthose. Le terme puits est ici égale à $P = \frac{2r_0}{\varphi_N \Delta x} \frac{C_N^t}{C_0}$.

La figure IV.9 présente les profils de concentration obtenue avec cette nouvelle vitesse de dissolution. Les simulations ont été effectuées pour un revêtement de porosité égale à 22% et dont l'épaisseur est de 5,2 μm ou 10 μm .

On remarque que la concentration en régime stationnaire C_{stat} est bien plus faible pour la calcite que pour l'orthose. Celle-ci est égale à $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ lorsque $e = 5,2 \mu\text{m}$. Dans ces conditions, la vitesse de dissolution apparente de la calcite est de $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La baisse de réactivité observée est de 52%. En revanche, pour l'orthose, la baisse de réactivité constatée n'est que de l'ordre de 16% (cf. figure IV.4).

Cela est dû au fait que la vitesse de dissolution de la calcite est bien plus élevée

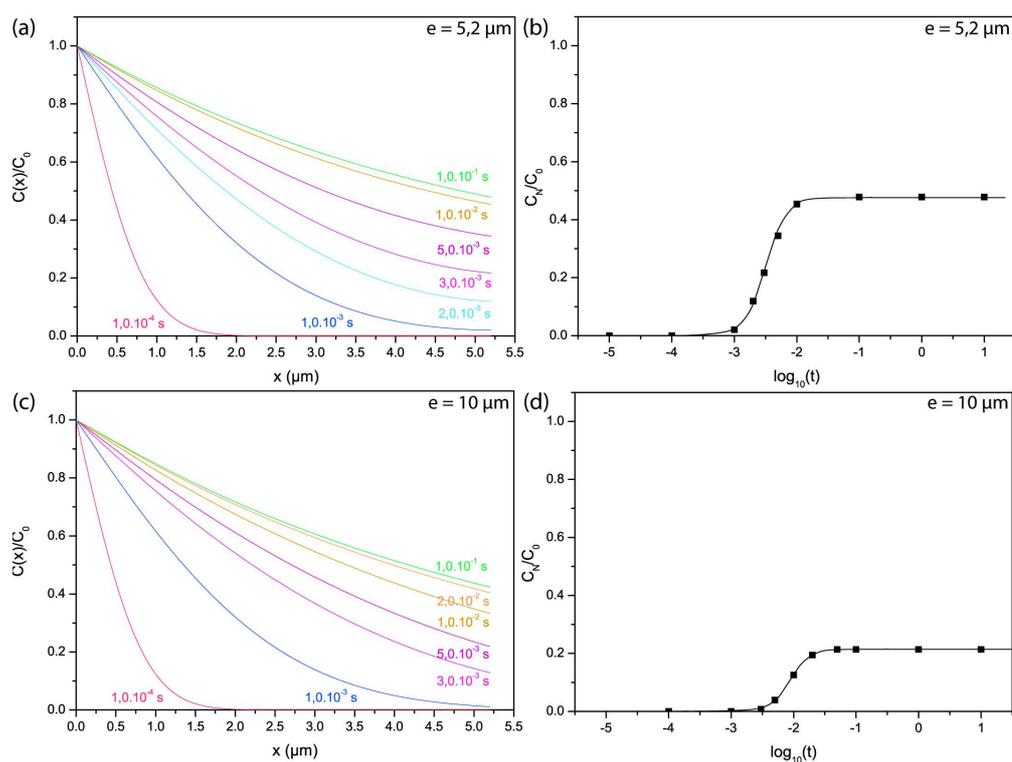


FIGURE IV.9: Influence de la vitesse de dissolution. On étudie ici l'évolution de la concentration en H^+ dans deux revêtements d'épaisseur égale à $5,2 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. La porosité est fixée à 22%. (a), (c) Profils de concentrations : le rapport $C(x)/C_0$ est représenté en fonction de x pour différents temps t . (b), (d) Évolution du rapport C_N/C_0 en fonction de $\log(t)$.

que celle de l'orthose. De plus, celle-ci varie proportionnellement à $[H^+]$ alors que la vitesse de dissolution de l'orthose varie en $\sqrt{[H^+]}$ (Palandri and Kharaka 2004).

Pour un revêtement de $10 \mu\text{m}$, C_{stat} est de $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ces conditions, la vitesse de dissolution apparente de la calcite est de $5,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La baisse de réactivité observée atteint donc 80% !

Ces résultats mettent en évidence qu'un revêtement d'une dizaine de μm à la surface de la calcite engendre une baisse de réactivité de pratiquement un ordre de grandeur. Cela est dû à la très forte vitesse de consommation des ions H^+ par ce minéral. Ainsi, les observations de Cubillas et al. (2005) pourraient, en partie, s'expliquer par ce modèle.

4 Bilan

Le modèle de diffusion réalisé ici nous permet de confirmer que la taille des revêtements formés ainsi que la vitesse de consommation des ions H^+ par l'orthose ne permettent pas de limiter significativement sa vitesse de dissolution.

Des tests de sensibilité ont été effectués afin de connaître l'influence de l'épaisseur, de la porosité du revêtement, du pH, de la température du système ou de la vitesse de dissolution du minéral étudié (*i.e.* la vitesse de consommation des ions H^+). On observe que le pH, la porosité et la température n'ont que peu d'influence sur le transport des ions H^+ et la vitesse de dissolution de l'orthose. Les paramètres les plus sensibles correspondent à l'épaisseur du revêtement et à la vitesse de dissolution du minéral. Ainsi, avec des revêtements de quelques dizaines de μm et une vitesse de consommation des ions H^+ élevée à la surface du minéral (10^6 fois plus importante dans le cas de la calcite par rapport à celui de l'orthose), la baisse de réactivité induite par la limitation du transport des ions H^+ au sein du revêtement peut être significative (environ un ordre de grandeur). On explique ainsi pourquoi la présence de revêtements peut avoir des effets significatifs sur la calcite (comme observé expérimentalement par Cubillas et al. 2005) et négligeables sur l'orthose.

Conclusion de la partie I

Dans cette étude, des expériences de dissolution ont été réalisées sur des poudres d'orthose totalement ou partiellement couvertes d'un revêtement de boehmite d'épaisseur comprise entre 1,2 et 5,2 μm . Les vitesses de dissolution de ces poudres sont légèrement inférieures à celles mesurées sur des poudres non-couvertes de phases secondaires. Cependant, la réalisation de modélisations de diffusion indépendantes et basées sur la caractérisation physique des revêtements suggère que la modeste baisse de réactivité observée (environ 40%) serait en meilleur accord avec l'action de l'effet inhibiteur de l'aluminium en solution.

Les revêtements de boehmite formés dans cette étude ne semblent donc pas jouer de rôle majeur sur la cinétique de dissolution de l'orthose à pH 2 et 180°C.

Cependant, pour confirmer ce résultat, il serait intéressant de modifier les conditions expérimentales utilisées dans cette étude afin de maintenir la même concentration en aluminium lors de toutes les expériences. Cela permettrait d'isoler l'influence des revêtements sur la vitesse de dissolution. Une solution simple serait notamment de travailler avec un minéral ne contenant pas d'aluminium. De plus, le protocole expérimental doit être amélioré afin d'assurer 100% de couverture lors des expériences de dissolution. Pour cela, la manipulation et le séchage des poudres doivent être limités. Aussi, effectuer des expériences en cellule permettant le suivi du développement des revêtements à la surface des grains ainsi que la mesure directe de leur coefficient de diffusion via le suivi de traceurs non réactifs permettrait une meilleure estimation des propriétés des revêtements.

A partir des données expérimentales collectées, un modèle simulant la diffusion des ions H^+ à travers les revêtements a été réalisé. Les résultats du modèle montrent que l'épaisseur des revêtements formés (1-5 μm) est trop faible pour limiter significativement le transport des ions H^+ dans les conditions expérimentales de l'étude.

Des tests de sensibilité ont été réalisés afin de pouvoir appliquer ce modèle de diffusion dans d'autres conditions. Par exemple, dans des conditions proches de celles du réservoir de Soultz-sous-Forêts, on estime qu'une diminution d'un ordre de grandeur de la vitesse de dissolution apparente de l'orthose peut être observée si celle-ci est couverte par des revêtements d'environ 30 μm d'épaisseur.

De plus, une augmentation de la vitesse de consommation des ions H^+ (induite par la dissolution de l'orthose) d'un facteur 10^6 (comme dans le cas de la calcite) permet d'observer une baisse de réactivité de 80% pour un revêtement de 10 μm d'épaisseur.

Le pH, la température du système ou la porosité des revêtements jouent un rôle mineur sur le processus de diffusion des ions H^+ au sein des revêtements.

Finalement, ce travail a permis de mettre en évidence que l'effet des revêtements de phases secondaires sur la vitesse de dissolution peut être expliqué par la mise en place d'une barrière de diffusion qui peut limiter, de manière significative ou non, le passage des ions H^+ et donc la vitesse de dissolution apparente de la phase primaire. La baisse de réactivité observée dépend surtout de l'épaisseur des revêtements et de la vitesse de dissolution des phases primaires. On explique ainsi pourquoi l'influence des revêtements est négligeable pour l'orthose et peut être bien plus importante pour la calcite. Cela est en accord avec les données de Cubillas et al. (2005) qui observent une baisse de réactivité de 1 à 2 ordres de grandeurs de la calcite lorsque celle-ci est recouverte de phases secondaires.

L'implémentation de ce modèle de diffusion dans les codes de transports réactifs permettrait d'améliorer l'estimation des cinétiques des interactions fluide/roche en contexte naturel. Notons cependant que le modèle réalisé ici ne tient pas compte de la perte de surface de phase primaire en contact avec le fluide induite par la présence des couvertures. Il serait intéressant de considérer cet effet afin d'améliorer les résultats du modèle. Cela permettrait peut-être de reproduire encore plus fidèlement les observations de Cubillas et al. (2005) et les vitesses de dissolution mesurées sur le terrain. Cubillas et al. (2005) mettent également en évidence l'importance de la structure relative des phases secondaire et primaire. En effet,

lorsque les phases secondaires ne précipitent pas de manière épitaxiale, leur effet est moins important. Le modèle réalisé ici ne permet pas de rendre compte de cet effet.

Deuxième partie

Du millimètre au micron : effet de l'orientation cristallographique sur la vitesse de dissolution. Évolution de la surface à l'échelle de l'habitus

Anisotropie de dissolution et relations vitesse-affinité chimique

Sommaire

1	Anisotropie de dissolution	102
1.1	Structure cristallographique de l'orthose	102
1.2	<i>Periodic Bond Chain theory</i> ou Théorie PBC	103
1.3	Études récentes sur l'anisotropie de dissolution	104
2	Relations entre vitesse et enthalpie libre de dissolution	105
2.1	Théorie de l'état de transition (TST)	105
2.1.1	Démonstration de la relation reliant vitesse et $\Delta_r G$	106
2.1.2	Les limites de la TST	111
2.2	Écarts observés avec la TST et explications proposées	112
2.2.1	Mécanisme d'échange de cations	114
2.2.2	Vitesse de dissolution et puits de corrosion	116

Dans cette partie nous nous plaçons à l'échelle de l'habitus cristallin. L'étude porte sur l'effet de l'anisotropie de la structure cristallographique de l'orthose sur sa vitesse de dissolution et les relations vitesse-enthalpie libre de la réaction ($\Delta_r G$).

Un premier chapitre présente les études déjà réalisées sur ce sujet et développe quelques aspects théoriques. Les chapitres suivants décrivent les méthodes expérimentale et numérique utilisées ainsi que les résultats obtenus. Une publication a été écrite à l'issue de cette étude. Celle-ci est présentée dans le chapitre IX.

1 Anisotropie de dissolution

1.1 Structure cristallographique de l'orthose

L'orthose ($KAlSi_3O_8$) présente un système cristallin monoclinique de groupe d'espace $C2/m$. Sa maille est représentée figure VI.1. Les paramètres de maille sont : $a = 8,554 \text{ \AA}$, $b = 12,970 \text{ \AA}$, $c = 7,207 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116,010^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$ (Colville and Ribbe 1968).

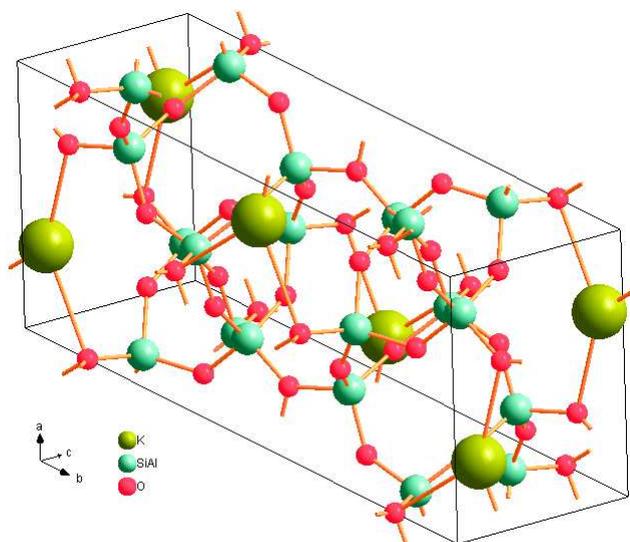


FIGURE VI.1: Maille cristallographique de l'orthose. Les boules vertes et rouges représentent respectivement les atomes de potassium et d'oxygène. Les atomes de silicium et d'aluminium correspondent aux boules grises. Figure réalisée à l'aide du logiciel DIAMOND[®].

La structure cristallographique d'un minéral tel que l'orthose est anisotrope. Elle dépend de l'agencement des atomes et des liaisons en son sein. Certaines liaisons chimiques sont énergétiquement plus fortes que d'autres. Cela implique

que la dissolution d'un minéral ne se fait pas de manière homogène dans toutes les directions de l'espace. Les paragraphes suivants présentent quelques modèles et mécanismes de dissolution proposés dans la littérature.

1.2 *Periodic Bond Chain theory* ou **Théorie PBC**

La théorie PBC (pour *periodic bond chains*) initiée par P. Hartman (Hartman and Perdok 1955), liste les chaînes de liaisons fortes (les PBC) présentes au sein du minéral. Si une face contient deux PBC ou plus, celle-ci sera décrite comme étant une "face F", c'est à dire une face "plate" (en anglais *flat face*). Une face dite "S" ne contient qu'une chaîne de liaisons fortes, c'est une face composée de marches (*stepped face*). Enfin, une face ne contenant aucune chaîne de liaisons fortes est une "face K" (pour *kinked face*, "en coin"). La figure VI.2 schématise les différents types de face ainsi répertoriés.

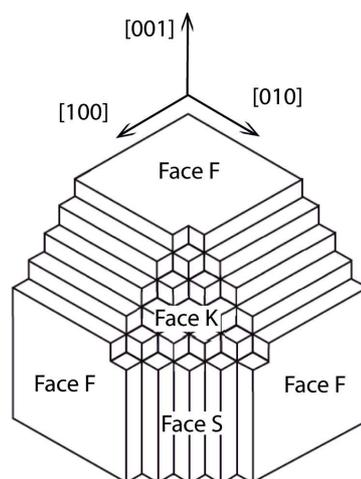


FIGURE VI.2: Cristal hypothétique contenant trois types de PBC : [100], [010] et [001]. Les faces F (*flat faces*) contiennent deux PBC, les faces S (*stepped faces*) un PBC et les faces K (*kinked faces*) aucun PBC. Figure adaptée de Sunagawa (1987).

Woensdregt (1982) répertorie les faces F, S et K pour le feldspath potassique ($KAlSi_3O_8$). Il explique que pour ce type de minéraux, il existe deux types de PBC : les PBC1 composées de chaîne de liaisons $Si - O$ ou $Al - O$ et les PBC2 comprenant aussi des liaisons $K - O$. Le potassium étant un atome de rayon plus important que les atomes de silicium ou d'aluminium, les PBC2 sont plus faibles que les PBC1. De la même manière, Woensdregt (1982) identifie deux types de faces F : les faces F1 comprenant uniquement des PBC1 et les faces F2 composées de une ou plusieurs PBC2. Le tableau VI.1 liste les différents types de face F pour le feldspath potassique.

Face F1	(001)	(010)	($\bar{1}10$)	($\bar{2}01$)			
Face F2	(100)	($\bar{1}01$)	($\bar{1}\bar{3}0$)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	(021)	($\bar{2}21$)	($\bar{1}12$)

Tableau VI.1: Liste des orientations cristallographiques du feldspath potassique de type F1 ou F2 selon la théorie PBC (Woensdregt 1982). Chaque face est identifiée ici par ses indices de Miller (hkl). La position de chaque face en fonction des indices (hkl) est rappelée en annexe B.

Les faces F1 sont les faces les plus stables et les plus courantes dans la nature.

1.3 Études récentes sur l'anisotropie de dissolution

Les modèles présentés ci-dessus montrent que la structure d'un minéral induit des mécanismes de dissolution hétérogène et anisotrope. La morphologie des cristaux évolue de manière complexe au cours du processus de dissolution et cela peut avoir de fortes conséquences sur les vitesses de dissolution.

Godinho et al. (2012) (sur la fluorite), Daval et al. (2013) (sur le diopside) ou Smith et al. (2013) (sur la calcite) observent que certaines orientations cristallographiques ont une vitesse de dissolution plus importante que d'autres (jusqu'à un facteur 100 pour le diopside). Cela induit une modification de l'habitus cristallin au cours de la réaction (figure VI.3 a). La surface des faces rapides augmente au détriment des faces lentes. D'autre part, la micro-topographie de surface du minéral évolue elle aussi au cours du processus de dissolution (figure VI.3 b). Sur des faces de type K, il a été récemment montré que des puits de corrosion se forment au niveau des sites de surface les plus réactifs entraînant l'accroissement de micro-facettes moins énergétiques (plus stables) que le reste de la surface (Godinho et al. 2012; Smith et al. 2013). Les modifications de la morphologie et de la réactivité de surface des minéraux peuvent être à l'origine d'une évolution du taux de dissolution au cours du processus réactionnel.

Dans les modèles numériques actuels, visant à reproduire et prévoir les cinétiques de dissolution des minéraux, la simplicité de la description mathématique de l'évolution de la surface réactive au cours de la réaction (modèle des sphères flottantes) n'est pas compatible avec l'évolution réelle de la morphologie et de la topographie de surface des minéraux. L'étude de l'anisotropie de dissolution des minéraux est essentielle afin de mieux décrire le terme de surface et son influence sur les vitesses de dissolution. Elle permettrait d'améliorer la capacité prévisionnelle des modèles numériques.

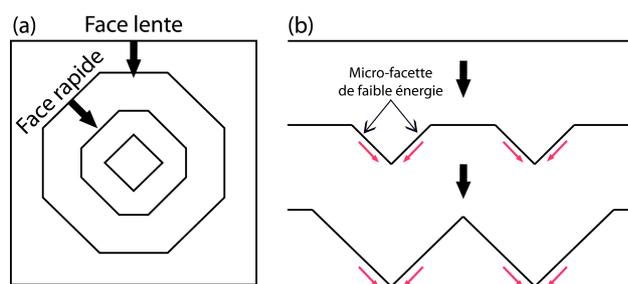


FIGURE VI.3: Schéma de l'évolution de (a) la morphologie d'un cristal et de (b) sa topographie de surface au cours du temps. Alors que les faces les plus lentes ont tendance à disparaître à l'échelle du cristal (a), la tendance inverse est observée à l'échelle de la surface des faces K (b) : des facettes de plus faible énergie croissent au cours de la réaction. Selon le mécanisme prépondérant on peut avoir une augmentation ou une diminution de la réactivité globale du minéral au fil du temps. Schéma adapté de Smith et al. (2013).

2 Relations entre vitesse et enthalpie libre de dissolution

2.1 Théorie de l'état de transition (TST)

Dans la plupart des systèmes naturels et en particulier dans le contexte de la géothermie, les interactions fluide/roche interviennent dans des conditions proches de l'équilibre chimique (enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G \sim 0 \text{ J.mol}^{-1}$ cf. section 2 de l'introduction pour plus de précision).

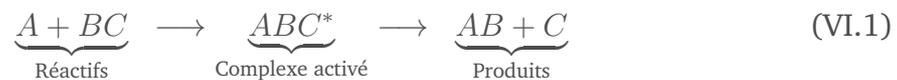
Dans ces conditions, la mesure des vitesses de dissolution avec les méthodes expérimentales conventionnelles peut s'avérer délicate, voire impossible. Ces méthodes (telles que celle utilisée dans la partie I) utilisent les variations de concentration au sein fluide afin de déterminer les vitesses de dissolution. Or, proche de l'équilibre chimique, les concentrations dans le fluide en entrée du milieu réactionnel sont très élevées. Ainsi, le rapport entre les concentrations en ions libérés par la dissolution et la concentration de fond est négligeable et non mesurable par les techniques usuelles. La plupart des études en laboratoire sont donc réalisées loin de l'équilibre chimique ($\Delta_r G \rightarrow -\infty$). A partir des vitesses mesurées en laboratoire et de la relation reliant la vitesse et l'enthalpie libre (fonction $g(\Delta_r G)$ de l'équation I.3), il est possible de remonter aux vitesses de dissolution proches de l'équilibre.

Les modèles actuels utilisent une loi basée sur la théorie de l'état de transition (*transition state theory* ou TST) afin de décrire la fonction $g(\Delta_r G)$. Cependant, proche de l'équilibre chimique, cette fonction n'est pas bien connue et encore très

débatue dans la littérature (e.g. Schott et al. 2009). Celle-ci est discutée dans la suite.

2.1.1 Démonstration de la relation reliant vitesse et $\Delta_r G$

La TST, développée initialement par Eyring (Eyring 1935a,b) a été établie pour décrire les réactions élémentaires (*i.e.* réaction chimique se produisant en une seule étape). Lors d'une telle réaction, les molécules réactives entrent en collision pour former les produits. Durant cette réaction, on forme un intermédiaire entre les réactifs et les produits que l'on nomme complexe activé (cf. équation (VI.1)).



Le complexe activé n'est pas une entité chimique *réelle*, il représente un état de transition dans la réaction. Le chemin réactionnel emprunté est le moins coûteux en énergie mais le passage des réactifs (état d'énergie E_0) aux produits (état d'énergie E_1) s'opère par le franchissement d'une barrière énergétique (barrière d'activation) (figure VI.4). L'état d'énergie le plus élevé, atteint au cours de la réaction, correspond à celui du complexe activé (E^*).

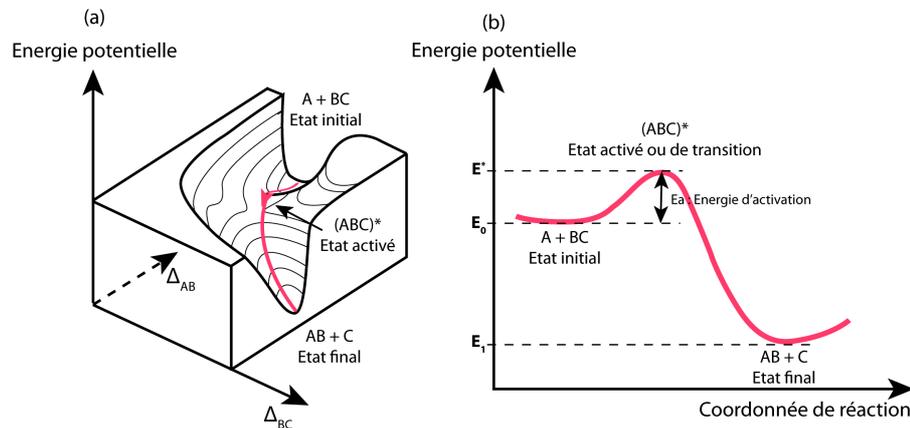


FIGURE VI.4: (a) Diagramme d'équipotentielle. Δ_{AB} et Δ_{BC} représentent les distances entre les atomes A, B et C. Le chemin réactionnel du processus élémentaire VI.1 est représenté en rouge. Celui-ci est le chemin le moins coûteux en énergie. (b) Représentation de l'évolution de l'énergie potentielle au cours du processus élémentaire (VI.1).

Dans la théorie de l'état de transition, le complexe activé est considéré comme une espèce chimique à part entière. De plus, cette théorie postule que cette espèce se trouve en équilibre permanent avec les réactifs. La vitesse v_+ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) de

la réaction (considérée dans le sens direct) s'apparente alors au taux de franchissement de la barrière d'énergie par le complexe activé. Celui-ci correspond à la quantité de complexe activé multipliée par la fréquence de passage. On a (équation VI.2) :

$$v_+ = [ABC^*] \cdot \nu \quad (\text{VI.2})$$

où ν (s^{-1}) correspond à la fréquence de franchissement de la barrière d'activation par le complexe activé ABC^* .

En outre, la constante d'équilibre K_+^* , à partir de la loi d'action de masse de la réaction de transformation des réactifs en complexe activé s'écrit (équation VI.3) :

$$K_+^* = \frac{a_{ABC^*}}{a_A \cdot a_{BC}} = \frac{\gamma_{ABC^*} [ABC^*]}{\gamma_A [A] \gamma_{BC} [BC]} \quad (\text{VI.3})$$

où a_i représente l'activité de l'espèce i , γ_i son coefficient d'activité et $[i]$ sa concentration en mol.L^{-1} .

En combinant les équations (VI.2) et (VI.3), on obtient :

$$v_+ = \nu \frac{\gamma_A \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC^*}} [A] [BC] K_+^* \quad (\text{VI.4})$$

Un résultat important de la thermodynamique statistique permet d'écrire la constante d'équilibre K_+^* en utilisant les fonctions de partition Z_A , Z_{BC} et Z_{ABC^*} des espèces chimiques, à la température T et pour une différence d'énergie molaire E^* (J.mol^{-1}) entre les deux états de la réaction. On obtient la relation (VI.5)

$$K_+^* = \frac{Z_{ABC^*}}{Z_A Z_{BC}} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (\text{VI.5})$$

La fonction de partition Z_i (ou fonction de distribution de l'énergie) fait intervenir les contributions des différents modes d'énergie interne (de translation, de vibration, de rotation et électrique) de l'espèce i .

$$Z_i = z_i^{trans} \cdot z_i^{vib} \cdot z_i^{rot} \cdot z_i^{elec} \quad (\text{VI.6})$$

En considérant le complexe activé comme un oscillateur harmonique, on obtient l'expression de son énergie de vibration (équation VI.7) :

$$E_i^{vib} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ avec } n \text{ entier positif ou nul} \quad (\text{VI.7})$$

où h (J.s) est la constante de Planck et ν correspond à la fréquence de vibration (s^{-1}) du complexe activé. On arrive donc à l'expression de la fonction de partition de vibration :

$$\begin{aligned} z_i^{vib} &= \sum_n \exp\left(-\frac{E_i^{vib}}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \\ &\approx \frac{k_B T}{h\nu} \text{ pour } \nu \sim 0 \end{aligned} \quad (\text{VI.8})$$

avec k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

La fonction de partition du complexe activé peut finalement s'écrire :

$$Z_{ABC^*} = \frac{k_B T}{h\nu} Z'_{ABC^*} \quad (\text{VI.9})$$

où Z'_{ABC^*} représente la fonction de partition des modes d'énergie autre que vibrationnel.

Ainsi, en combinant les équations (VI.5) et (VI.9), on obtient :

$$\begin{aligned} K_+^* &= \frac{k_B T}{h\nu} \frac{Z'_{ABC^*}}{Z_A Z_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0^*}{RT}\right) \\ &= \frac{k_B T}{h\nu} K_+^{*'} \end{aligned} \quad (\text{VI.10})$$

avec $K_+^{*'}$ une constante d'équilibre qui ne tient pas compte de la fonction de partition de vibration du complexe activé.

Ensuite, à partir des (VI.4) et (VI.10), on obtient l'expression de v_+ :

$$v_+ = \frac{\gamma_A \cdot \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC^*}} \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot K_+^{*'} \cdot [A] \cdot [BC] \quad (\text{VI.11})$$

Si nous rapportons à présent $K_+^{*'}$ à $\Delta_r G_+^{0*}$, l'enthalpie libre standard de la réaction de formation du complexe activé, nous obtenons l'équation d'Eyring (VI.12) :

$$v_+ = \frac{\gamma_A \cdot \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC^*}} \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r G_+^{0*}}{RT}\right) \cdot [A] \cdot [BC] \quad (\text{VI.12})$$

Enfin, la vitesse v d'une réaction élémentaire peut s'écrire en fonction des concentrations en réactifs et de sa constante de vitesse k . Dans le cas de la réaction (VI.1) considérée dans le sens direct on a :

$$v_+ = k_+ \cdot [A] \cdot [BC] \quad (\text{VI.13})$$

On trouve alors l'expression de la constante de vitesse k_+ :

$$k_+ = \frac{\gamma_A \cdot \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC^*}} \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r G_+^{0*}}{RT}\right) \quad (\text{VI.14})$$

Considérons à présent, la réaction (VI.1) dans le sens indirect. Par analogie avec l'équation (VI.14), on obtient l'expression de la constante de vitesse k_- :

$$k_- = \frac{\gamma_{AB} \cdot \gamma_C}{\gamma_{ABC^*}} \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r G_-^{0*}}{RT}\right) \quad (\text{VI.15})$$

La vitesse de réaction correspondante s'écrit ici :

$$v_- = k_- \cdot [AB] \cdot [C] \quad (\text{VI.16})$$

Par définition, la vitesse globale v de la réaction (VI.1) est la différence entre la vitesse de la réaction v_+ prise dans le sens direct et la vitesse de la réaction v_- prise dans le sens indirect. En utilisant les équations (VI.12), (VI.15) et (VI.16), on a :

$$\begin{aligned} v &= v_+ - v_- \\ &= v_+ \left(1 - \frac{v_-}{v_+} \right) \\ &= v_+ \left(1 - \frac{\gamma_{AB} \cdot [AB] \cdot \gamma_C \cdot [C]}{\gamma_A \cdot [A] \cdot \gamma_{BC} \cdot [BC]} \cdot \exp \left(\frac{\Delta_r G_+^{0*} - \Delta_r G_-^{0*}}{RT} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{VI.17})$$

Dans l'expression ci-dessus, on reconnaît le monôme des activités Q de la réaction (VI.1). De plus, le terme $(\Delta_r G_+^{0*} - \Delta_r G_-^{0*})$ n'est autre que l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction globale (VI.1).

Finalement, on obtient que la vitesse globale de la réaction (VI.1) s'écrit :

$$\begin{aligned} v &= v_+ \left(1 - Q \cdot \exp \left(\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right) \right) \\ &= v_+ \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \\ &= v_+ \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta_r G}{RT} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{VI.18})$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction (VI.1) et $\Delta_r G = RT \cdot \ln \left(\frac{Q}{K} \right)$ représente son enthalpie libre.

Aussi, si on considère la vitesse de réaction r normalisée avec la surface de minéral en contact avec le fluide (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), on obtient :

$$r = r_+ \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta_r G}{RT} \right) \right) \quad (\text{VI.19})$$

avec r ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) la vitesse de dissolution globale et r_+ la vitesse de réaction dans le sens direct.

On trouve ainsi la dépendance entre la vitesse de dissolution des minéraux et l'enthalpie libre de la réaction. L'expression de la fonction $g(\Delta_r G)$ implémentée dans les modèles géochimiques (cf. equation (I.3)) n'est autre que le terme $\left(1 - \exp \left(\frac{\Delta_r G}{RT} \right) \right)$ de l'équation (VI.18).

2.1.2 Les limites de la TST

- **Paradoxe de l'équilibre chimique :**

Pour déterminer l'équation (VI.18) dans le cadre de la TST, nous avons supposé que le complexe activé et les réactifs étaient à l'équilibre chimique. Cela nous a permis d'écrire la loi d'action de masse (VI.3). Ensuite, le même raisonnement a été fait en considérant la réaction dans le sens indirect. On suppose donc aussi l'équilibre entre les produits et le complexe activé. Au final, si :



et :



alors :



Le raisonnement utilisé pour déterminer la vitesse de dissolution dans le cadre de la TST n'est donc rigoureusement valable qu'à l'équilibre chimique entre les réactifs et les produits, c'est à dire à $\Delta_r G = 0$ et donc $r = 0$. Par conséquent, la relation (VI.18) ne devrait être utilisée que dans des conditions très proches de l'équilibre chimique (Lasaga 1981).

De fait, celle-ci a été vérifiée pour différents minéraux à proximité de l'équilibre chimique (Berger et al. 1994; Nagy et al. 1991; Bénézech et al. 2008).

- **Processus élémentaires et réactions globales :**

L'équation (VI.18) issue de la théorie de l'état de transition n'est rigoureusement valable que pour des réactions élémentaires.

Cependant, une réaction chimique globale est généralement composée d'une série de réactions élémentaires. Par exemple, la dissolution d'un minéral fait intervenir le transport des réactifs à la surface, l'adsorption de ces réactifs, la diffusion des espèces à la surface du minéral, l'hydrolyse des liaisons chimiques et le transport des produits loin de la surface.

Malheureusement, le passage des réactions élémentaires aux réactions globales n'est pas trivial. En effet, plusieurs études (Boudart 1976; Aagaard and Helgeson 1982) ont tenté de généraliser l'équation (VI.18) aux réactions globales mais leurs résultats ont été invalidés (cf. Lasaga 1995 ainsi que la discussion détaillée de Gin et al. 2008).

Par exemple, l'équation (VI.23) (Lasaga 1981; Aagaard and Helgeson 1982) a été proposée comme étant une généralisation de l'équation (VI.18) pour les réactions globales. σ est appelé facteur de Temkin. Celui-ci correspond à un coefficient stœchiométrique moyen égal au rapport entre la vitesse de destruction du complexe activé et le taux de dissolution global. Mais cette équation ne dérive pas rigoureusement de la TST (Lasaga 1995) :

$$r = r_+ \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta_r G}{\sigma RT} \right) \right) \quad (\text{VI.23})$$

Finalement, l'utilisation de la TST reviendrait à négliger toutes les étapes successives intervenant au niveau de la surface des minéraux lors de leur dissolution. Les processus de dissolution sont complexes et font intervenir des réactions globales qu'il n'est pas raisonnable d'assimiler à des processus élémentaires.

Ces observations remettent en question l'utilisation de la théorie de l'état de transition pour décrire la variation du taux de dissolution avec l'enthalpie libre d'une réaction globale.

2.2 Écarts observés avec la TST et explications proposées

Expérimentalement de nombreux écarts à la TST ont été observés. La figure VI.5 présente quelques exemples d'incompatibilités entre les vitesses r ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) mesurées en laboratoire et celles prédites par la relation issue de la TST. Sont représentées : l'étude menée par Taylor et al. (2000) sur la labradorite, celle de Gautier et al. (1994) sur le feldspath potassique ainsi que les travaux de Burch et al. (1993), Oelkers et al. (1994) et Hellmann and Tisserand (2006) sur l'albite.

Toutes ces données expérimentales ont été rassemblées à partir d'expériences sur poudre.

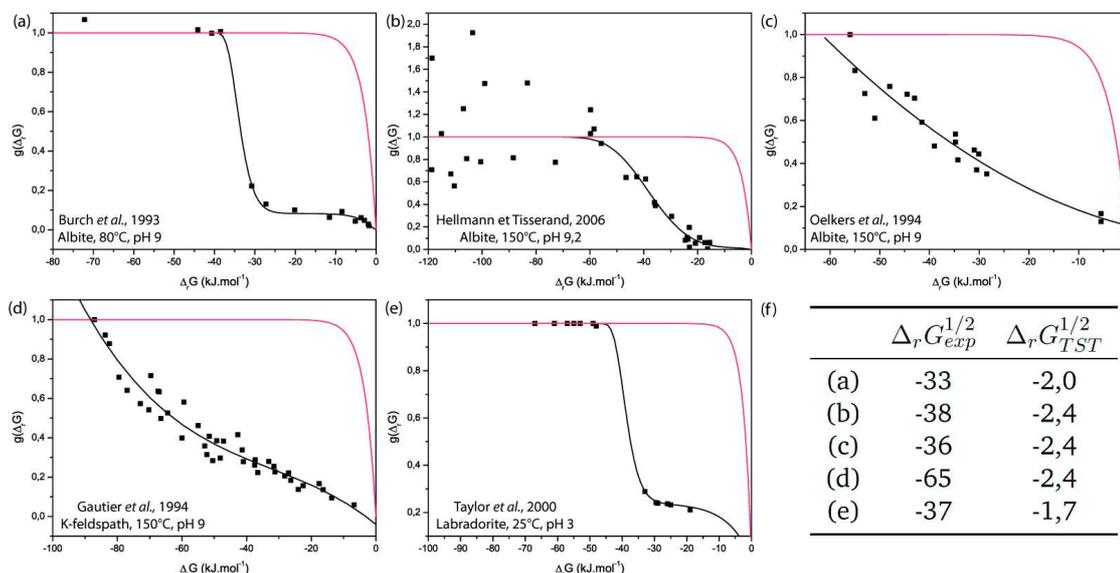


FIGURE VI.5: Relations expérimentales $r - \Delta_r G$ issues de la littérature. Les points et les courbes noirs correspondent aux données expérimentales et aux modèles numériques extrapolés par les auteurs. La relation (VI.18) issue de la TST est représentée par les courbes rouges. (a), (b), (c) Étude de l'albite réalisée par Burch et al. (1993) à 80°C et pH 9, par Hellmann and Tisserand (2006) à 150°C et pH 9,2 et par Oelkers et al. (1994) à 150°C et pH 9. (d) Dissolution du feldspath potassique par Gautier et al. 1994 à 150°C et pH 9. (e) Etude de Taylor et al. 2000 sur la labradorite à 25°C et pH 3. (f) Tableau présentant les valeurs de $\Delta_r G^{1/2}$ (kJ.mol⁻¹) pour lesquelles $g(\Delta_r G) = 1/2$. On remarque que les relations expérimentales sont de type sigmoïdale (a), (b) (d) ou plus monotone (c), (d) et qu'elles diffèrent sensiblement de la relation prédite par la TST.

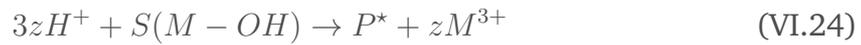
La relation prédite par la TST surestime de manière significative les taux de dissolution à proximité de l'équilibre. En effet, si on définit $\Delta_r G^{1/2}$ l'enthalpie libre de réaction pour laquelle $g(\Delta_r G) = 1/2$, on remarque que la théorie de l'état de transition prédit des valeurs allant de -1,7 à -2,4 kJ.mol⁻¹ alors que les valeurs expérimentales sont comprises entre -33 et -65 kJ.mol⁻¹ (figure VI.5, (f)). De plus, les données expérimentales révèlent aussi que des relations $r - \Delta_r G$ différentes peuvent être observées pour un même minéral (exemple de l'albite : cf. figures VI.5 (a), (b) et (c)). Cela met en évidence la difficulté d'exprimer des mécanismes de dissolution à partir de ce type de relations établies en mesurant les taux de dissolution sur des poudres.

Cependant, à partir de ces données expérimentales, de nouvelles relations empiriques et de nouveaux mécanismes de dissolution ont été proposés. Ceux-ci sont

présentés dans les paragraphes suivants.

2.2.1 Mécanisme d'échange de cations

Ce mécanisme suggère que des réactions d'échange entre proton et cation métallique (M^{3+}) s'effectuent à la surface du minéral, en plusieurs étapes et à différentes vitesses (Oelkers et al. 1994; Gautier et al. 1994; Oelkers 2001; Oelkers and Schott 2001). Dans le cas de réactions successives, la vitesse de réaction globale est contrôlée par l'étape la plus lente. Pour les silicates, cette étape correspond à l'hydrolyse du réseau de liaisons Si-O-M qui s'effectuerait, selon ce modèle, par l'intermédiaire d'un précurseur P^* . La réaction correspondante peut s'écrire comme suit :



$S(M - OH)$ représente un site Si-O-M réactif à la surface du minéral. On considère ici que le précurseur se forme par l'échange de H^+ avec les cations trivalents (M^{3+}) constitutifs du minéral.

La loi d'action de masse de l'équation chimique (VI.24) peut s'écrire :

$$K^* = \frac{x_{P^*}}{x_{S(M-OH)}} \cdot \left(\frac{a_{M^{3+}}}{a_{H^+}^2} \right)^z \quad (\text{VI.25})$$

avec x_i et a_i la fraction molaire de surface et l'activité de l'espèce i .

De plus, comme la surface du minéral n'est constituée que de sites potentiellement actifs et de précurseurs, on a forcément :

$$x_{P^*} + x_{S(M-OH)} = 1 \quad (\text{VI.26})$$

d'où :

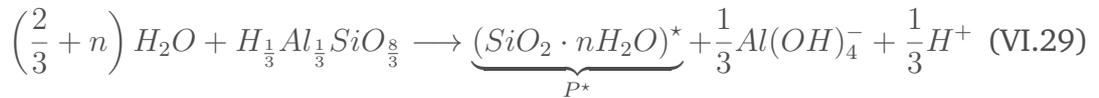
$$K^* = \frac{x_{P^*}}{1 - x_{P^*}} \cdot \left(\frac{a_{M^{3+}}}{a_{H^+}^2} \right)^z \quad (\text{VI.27})$$

On en déduit donc l'expression du taux de dissolution r_+ :

$$r_+ = k_+ \cdot x_{P^*} = k_+ \cdot \frac{K^* \left(\frac{a_{H^+}^2}{a_{M^{3+}}} \right)^z}{1 + K^* \left(\frac{a_{H^+}^2}{a_{M^{3+}}} \right)^z} \quad (\text{VI.28})$$

avec k_+ la constante cinétique de la réaction VI.24.

Dans le cas du feldspath potassique le cation métallique correspond à l'aluminium (Gautier et al. 1994). En condition basique l'équation (VI.24) s'écrit :



Le taux de dissolution est donc lié à l'activité de $Al(OH)_4^-$ selon l'expression suivante :

$$r_+ = k_+ \frac{K^* \left(\frac{1}{a_{Al(OH)_4^-} a_{H^+}} \right)^{1/3}}{1 + K^* \left(\frac{1}{a_{Al(OH)_4^-} a_{H^+}} \right)^{1/3}} \quad (\text{VI.30})$$

Ce modèle suggère donc un taux de dissolution plus faible lorsque la concentration en aluminium dans le milieu réactionnel est élevée. Cependant, une augmentation de la teneur en aluminium dans le milieu s'accompagne aussi d'une augmentation de l'enthalpie libre de dissolution du minéral. L'effet de la baisse du taux de dissolution lorsque la concentration en aluminium augmente, constaté par Gautier et al. (1994) peut donc être attribué à l'effet inhibiteur de l'aluminium, à l'augmentation de $\Delta_r G$ ou à la somme de ces deux effets.

Dans la littérature les auteurs sont en désaccord à ce sujet. Par exemple, les données de Chou and Wollast (1984) sur l'albite peuvent être expliquées par l'effet inhibiteur de l'aluminium alors que Burch et al. (1993) et Gautier et al. (1994) déterminent l'importance relative des effets de l'aluminium et de l'enthalpie libre sur la dissolution de l'albite et du feldspath potassique respectivement.

Oelkers et al. (1994), Gautier et al. (1994) et Schott and Oelkers (1995) suggèrent finalement que le taux de dissolution s'écrit avec l'équation ci dessous, qui incorpore l'activité de l'aluminium et l'enthalpie libre de réaction :

$$r = r_+ \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta_r G}{\sigma_{Si} RT} \right) \right) \quad (\text{VI.31})$$

$$= k_+ \frac{K^* \left(\frac{1}{a_{Al(OH)_4^-} a_{H^+}} \right)^{1/3}}{1 + K^* \left(\frac{1}{a_{Al(OH)_4^-} a_{H^+}} \right)^{1/3}} \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta_r G}{\sigma_{Si} RT} \right) \right) \quad (\text{VI.32})$$

σ_{Si} est le nombre de moles de silicium dans une mole de minéral. Dans le cas du feldspath potassique, le facteur σ_{Si} est égale à 3.

Notons que si la surface présente peu de précurseurs ($x_{P^*} \ll x_{S(M-OH)}$), l'équation VI.32 se réduit à :

$$r_+ = k_+ \left(\frac{1}{a_{Al(OH)_4^-} a_{H^+}} \right)^{1/3} \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta_r G}{\sigma_{Si} RT} \right) \right) \quad (\text{VI.33})$$

2.2.2 Vitesse de dissolution et puits de corrosion

- **Modèle empirique de Burch et al. (1993) :**

Pour expliquer la non-linéarité de la relation $r - \Delta_r G$ lors de son étude de la dissolution de l'albite à 80°C et pH 9 (figure VI.5), Burch et al. (1993) suggèrent que le taux de dissolution peut être décrit comme résultant de deux réactions parallèles :

$$r = k_1 \left[1 - \exp \left(-n \left(\frac{|\Delta_r G|}{RT} \right)^{m_1} \right) \right] + k_2 \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{|\Delta_r G|}{RT} \right) \right) \right]^{m_2} \quad (\text{VI.34})$$

où k_1 et k_2 sont des constantes cinétiques et n , m_1 et m_2 des paramètres d'ajustement.

Ce modèle empirique permet de décrire la chute du taux de dissolution à proximité de l'équilibre ($\Delta_r G > -25 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et la présence d'un plateau de dissolution loin de l'équilibre ($\Delta_r G < -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Burch et al. (1993) observent qu'une différence majeure entre la dissolution loin de l'équilibre et la dissolution proche de l'équilibre est la présence ou non

de puits de corrosion à la surface du minéral. Ainsi, il explique que l'équation (VI.34) correspond à la somme de deux processus de dissolution : l'un dominé par la formation de puits de corrosion loin de l'équilibre (dissolution rapide) et l'autre correspondant à la dissolution uniforme et plus lente de la surface dans des conditions proches de l'équilibre chimique.

La relation empirique (VI.34) a été utilisée par la suite dans de nombreuses publications comme celle de Taylor et al. (2000) ou Hellmann and Tisserand (2006). Plus récemment, Lasaga and Luttge (2001) ont généralisé cette théorie et développé un modèle de dissolution que nous présentons ci-après.

- **Modèle théorique de Lasaga and Luttge (2001) : "Stepwave Model"**

Existence d'un $\Delta_r G^{crit}$: La formation des puits de corrosion à la surface des échantillons pourrait intervenir pour expliquer l'écart entre les relations $r - \Delta_r G$ expérimentales et la TST. En effet, Lasaga and Blum (1986) et Lasaga and Luttge (2001) expliquent que la nucléation de puits de corrosion à la surface d'un minéral contrôle sa dissolution. Lorsque la formation des puits de corrosion est énergétiquement favorable, le minéral se dissout. Il existe une valeur critique de $\Delta_r G$ au delà de laquelle la nucléation des puits de corrosion n'est plus spontanée. La vitesse de dissolution du minéral diminue alors fortement.

La valeur critique de l'enthalpie libre de nucléation des puits de corrosion peut être calculée comme suit.

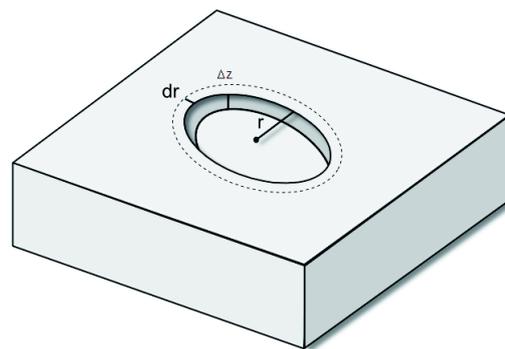


FIGURE VI.6: Illustration de l'ouverture d'un puits de corrosion de forme cylindrique (de rayon r et de hauteur Δz) au niveau d'une dislocation à la surface du minéral.

On considère un puits de corrosion cylindrique de rayon r et de hauteur Δz se formant à la surface d'un minéral (figure VI.6). L'extension de ce puits d'une distance dr résulte de la compétition entre un terme volumique lié à la dissolution

d'un volume $2\pi r \Delta z dr$ de minéral, et un terme surfacique lié à l'augmentation de la surface exposée au fluide (figure VI.7).

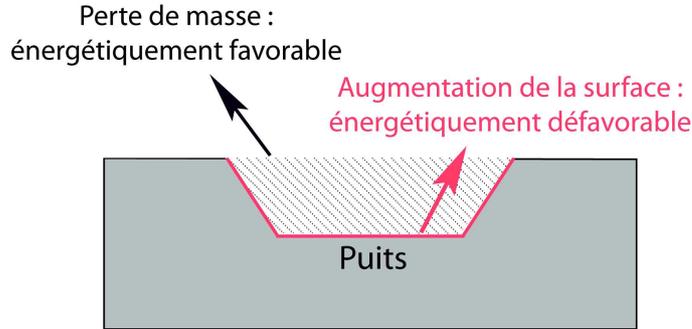


FIGURE VI.7: Bilan des énergies intervenant lors de l'ouverture d'un puits.

Par ailleurs, la nucléation des puits de corrosion s'opère le plus souvent au niveau des dislocations (MacInnis and Brantley 1992; Duckworth and Martin 2004) car cela est énergétiquement plus favorable. En effet, les contraintes de distorsion dues à la présence de dislocations induisent un excès d'énergie qui peut être libéré lors de la formation d'un puits.

La variation d'énergie libre lors de la formation d'un puits de corrosion s'écrit alors (Lasaga and Blum 1986) :

$$dG = 2\pi \Delta z \frac{\rho \cdot \Delta_r G}{M} r dr + 2\pi \Delta z \sigma_s dr - 2\pi \Delta z u(r) r dr \quad (\text{VI.35})$$

où ρ et M sont la masse volumique et la masse molaire du minéral, σ_s en J.m^{-2} l'énergie de l'interface avec la solution et $u(r)$ en J.m^{-3} correspond à l'énergie élastique contenue dans la dislocation. Dans le cas d'une dislocation vis, ce terme peut s'écrire :

$$u(r) = \frac{\mu b^2}{8\pi^2 r^2} \quad (\text{VI.36})$$

avec μ (J.m^{-3}) le module de cisaillement du minéral et b (m) le module du vecteur de Burgers qui caractérise la dislocation (Lasaga and Blum 1986).

La valeur extrême de l'enthalpie libre, telle que $\frac{dG}{dr} = 0$, permet de déterminer les valeurs limites de r pour lesquelles la formation d'un puits de corrosion est énergétiquement favorable. On obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dr} &= 0 \\ \frac{\rho\Delta_r G}{M} r_l^2 + r_l \sigma_s - \frac{\mu b^2}{8\pi^2} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{VI.37})$$

La résolution de l'équation du second degré (VI.37) nous donne l'expression de r_l :

$$r_l = \frac{M\sigma_s}{2\rho\Delta_r G} \left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{\rho\Delta_r G}{M} \frac{\mu b^2}{2\pi^2\sigma_s^2}} \right) \quad (\text{VI.38})$$

Pour que r_l soit réel, il est nécessaire que le terme sous la racine carrée dans l'expression (VI.38) soit positif. Cette contrainte sur $\Delta_r G$ définit l'enthalpie libre critique $\Delta_r G^{crit}$ au delà de laquelle la formation des puits de corrosion n'est plus spontanée.

$$\Delta_r G^{crit} = -\frac{2\pi^2\sigma_s^2 M}{\mu\rho b^2} \quad (\text{VI.39})$$

L'expression (VI.39) nous permet de calculer la valeur du $\Delta_r G^{crit}$. Le problème est que les paramètres intervenants (σ_s , μ et b) sont encore mal connus pour le feldspath potassique et ceux-ci peuvent varier avec l'orientation cristallographique du minéral étudié.

"**Stepwave Model**" : Lasaga and Luttge (2001) expliquent que l'ouverture spontanée de puits de corrosion serait la source de la propagation de vagues (*step-wave* en anglais) à la surface du minéral. Ces vagues seraient responsables de la dissolution du minéral et expliqueraient la non-linéarité des relations $r - \Delta_r G$.

A partir de ce modèle, Lasaga and Luttge (2001) arrivent à l'expression suivante pour décrire l'évolution du taux de dissolution r en fonction de $\Delta_r G$:

$$r = A \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta_r G}{RT}\right) \right] \tanh\left(\frac{B}{f(\Delta_r G)}\right) f(\Delta_r G) \quad (\text{VI.40})$$

où $f(\Delta_r G)$ est défini par :

$$f(\Delta_r G) = 1 - \left[\frac{1 - \exp\left(\frac{\Delta_r G^{crit}}{RT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\Delta_r G}{RT}\right)} \right] \quad (\text{VI.41})$$

avec A et B deux constantes et $\Delta_r G^{crit}$ l'enthalpie libre critique défini par l'équation (VI.39).

Afin d'apporter de nouvelles informations sur les relations $r - \Delta_r G$, les mécanismes de dissolution et l'importance de l'anisotropie de la structure cristallographique nous avons étudié la dissolution de six faces de l'orthose sur une large gamme de $\Delta_r G$. Le chapitre suivant présente le protocole expérimental utilisé lors de cette étude.

Matériel et méthode

Sommaire

1	Préparation des échantillons de feldspath potassique	122
1.1	Caractéristiques des échantillons	122
1.2	Polissage de la surface d'intérêt des échantillons	122
1.3	Identification de l'orientation cristallographique	123
2	Analyse de la surface initiale des échantillons	123
2.1	Microscope à force atomique (AFM)	123
2.2	Interféromètre à balayage vertical (VSI)	124
3	Montage expérimental : réacteur à circulation	125
4	Procédure suivie lors des expériences	126
5	Analyse de la surface des cristaux après dissolution	128
5.1	Mesure du retrait de la surface	128
5.2	Surface impactée par les puits de corrosion	130
6	Expérience de dissolution sur poudre	130

1 Préparation des échantillons de feldspath potassique

1.1 Caractéristiques des échantillons

Le but des expériences présentées dans ce chapitre est de comparer la réactivité de différentes orientations cristallographiques du feldspath potassique.

La première étape de ce travail a été de préparer des échantillons présentant une orientation connue. Le matériel de départ est un cristal de feldspath potassique naturel provenant d'Afghanistan, similaire à celui utilisé dans la partie I. Ses caractéristiques chimiques sont détaillées dans le chapitre II. Le cristal d'orthose présentait six faces bien exprimées (figure VII.1). A l'aide d'une scie munie d'un goniomètre double axe, nous avons pu découper des échantillons centimétriques en préservant, pour chacun d'eux, une des six faces présente sur le cristal de départ. 90 échantillons ont ainsi été préparés.

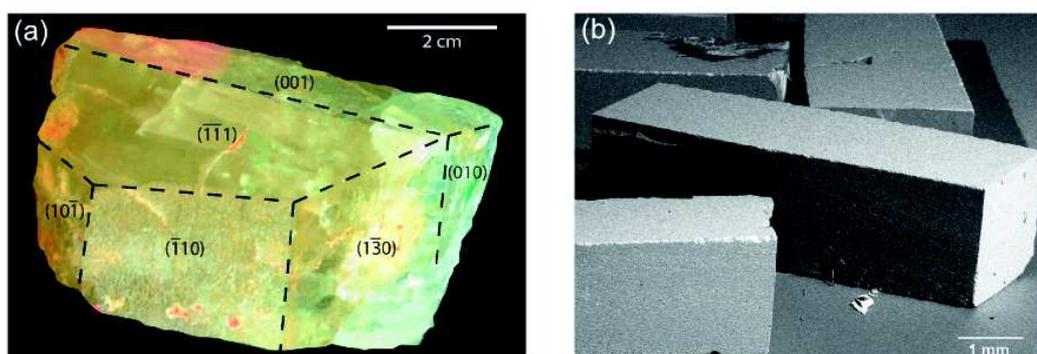


FIGURE VII.1: (a) Cristal naturel de feldspath potassique présentant six faces différentes identifiées par leurs indices de Miller (hkl). La découpe de ce cristal nous a permis de réaliser des échantillons d'orientation cristallographique connue. (b) Image réalisée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de quelques échantillons polis.

1.2 Polissage de la surface d'intérêt des échantillons

La face d'intérêt de chaque échantillon a ensuite été polie afin d'avoir une surface initiale bien lisse. Le protocole de polissage est similaire à celui présenté au chapitre II.

Après le polissage, les échantillons ont été soigneusement retirés de la résine (découpe de la résine à l'aide d'une scie diamantée) et lavés à l'éthanol. Leur orientation cristallographique est ensuite déterminée au Microscope Électronique

à Balayage (MEB) grâce à la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

1.3 Identification de l'orientation cristallographique des échantillons

L'identification de l'orientation cristallographique des échantillons est réalisée à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (TESCAN® de type Vega 2) muni d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. L'étude des diagrammes de diffraction de ces électrons (*Electron Back Scattered Diffraction EBSD*) nous permet de déterminer l'orientation cristallographique de la surface analysée (figure VII.2). En effet, chaque bande du diagramme de diffraction correspond à une famille de plans diffractant. Leurs intersections définissent les axes de zones et les angles entre les bandes sont égaux aux angles entre les plans du réseau cristallin. Ainsi, la position des bandes est caractéristique d'une orientation cristallographique.

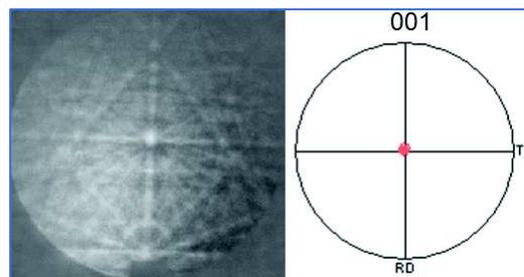


FIGURE VII.2: Pattern de diffraction et diagramme pôle-figure, réalisés avec la technique EBSD (*Electron Back Scattered Diffraction*) au Microscope Electronique à Balayage.

La rugosité de surface de chaque échantillon est ensuite mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et d'un interféromètre à balayage vertical (VSI). Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec K. Knauss (LBNL, Berkeley, USA).

2 Analyse de la surface initiale des échantillons

2.1 Microscope à force atomique (AFM)

Le Microscope à Force Atomique (AFM) permet de visualiser la topographie de surface des échantillons. Son principe est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon et une pointe fixée sous un micro-levier. La pointe balaye la surface en suivant sa topographie. L'appareil reconstruit en 3 dimensions la morphologie

de l'échantillon en fonction de la position de la pointe et de sa déflexion. La résolution latérale de l'AFM peut aller de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre et la résolution verticale est de l'ordre de l'angström. La surface visualisable est de l'ordre de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Pour effectuer les mesures en AFM nous avons utilisé un appareil de type *Digital Instruments MultiMode*.

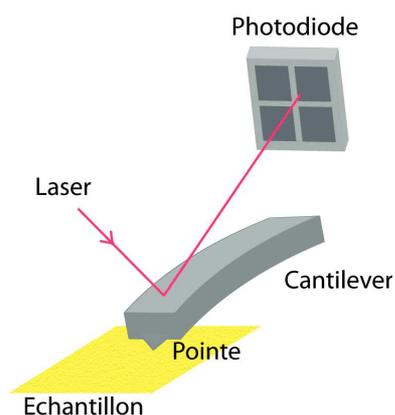


FIGURE VII.3: Schéma de l'AFM. Cet appareil nous permet d'obtenir une image en 3 dimensions d'une zone (de l'ordre de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$) à la surface des échantillons.

2.2 Interféromètre à balayage vertical (VSI)

L'interféromètre à balayage vertical (figure VII.4) permet lui aussi la mesure de topographie de surface avec une très bonne résolution. Son principe est basé sur la réflexion d'un signal lumineux à la surface des échantillons. L'image en trois dimensions de la surface est reconstruite grâce aux propriétés des franges d'interférences observées. La précision verticale est nanométrique et la résolution latérale est de l'ordre du micron.

Le VSI a une plus faible résolution latérale comparativement à l'AFM ($0,5 \mu\text{m}$ avec un objectif de $50x$) mais il permet d'imager des surfaces beaucoup plus importantes (de quelques dizaines de μm^2 à plusieurs dizaines de mm^2). Lors de cette étude, les deux appareils ont été utilisés en parallèle afin de caractériser, à différentes échelles, les propriétés de surface des échantillons.

Nous avons utilisé un interféromètre de marque ZYGO[®] NewView 7300. Celui-ci nous a permis de mesurer la rugosité initiale des échantillons et les taux de dissolution (protocole expliqué au paragraphe 5). Les paramètres de la rugosité initiale sont : $5 \text{ nm} \leq R_a \leq 20 \text{ nm}$ et $7 \text{ nm} \leq R_q \leq 28 \text{ nm}$ (mesures effectuées sur des surfaces de $270 \times 360 \mu\text{m}^2$).

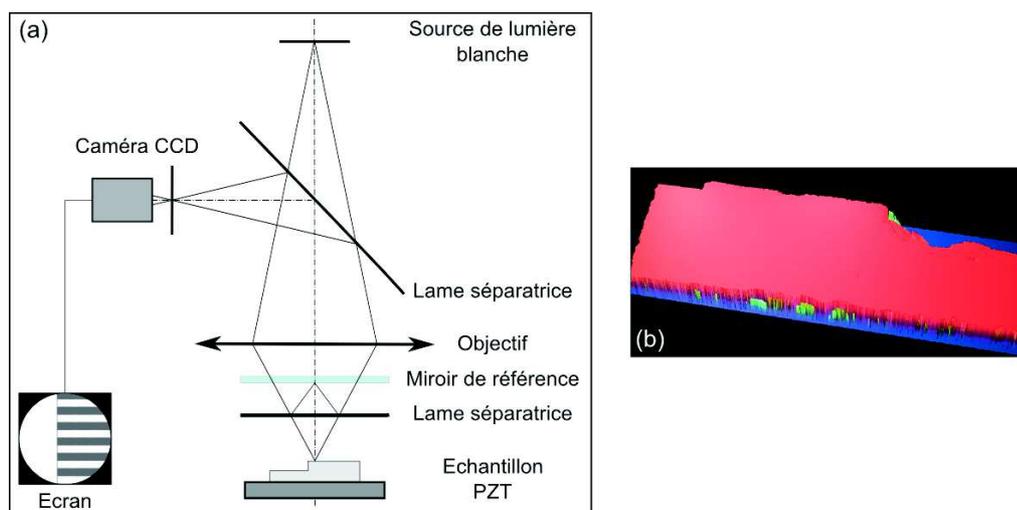


FIGURE VII.4: (a) Schéma de l'intéféromètre à balayage vertical (VSI). Cet appareil permet l'enregistrement d'une image en 3 dimensions de la surface des échantillons. (b) Exemple d'image obtenue au VSI de la surface d'un échantillon poli.

3 Montage expérimental : réacteur à circulation

Une fois les échantillons polis et orientés, nous avons réalisé les expériences de dissolution face par face. Le montage expérimental utilisé (réacteur à circulation) est le même que celui présenté au chapitre II.

Ce montage expérimental est parfaitement adapté pour réaliser les expériences d'altération souhaitées. En effet, comme c'était le cas au chapitre II, il permet de réaliser des expériences d'altération à affinité chimique fixe. Cependant, dans le cadre de cette étude il n'est pas possible de mesurer les taux de dissolution à partir des concentrations dans le fluide en sortie du réacteur (comme pour les expériences décrites dans le chapitre II). En effet, cette méthode ne donne qu'une valeur moyenne sur l'ensemble des faces constituant le cristal. Elle ne nous permet donc pas la mesure d'une vitesse de dissolution pour une orientation cristallographique spécifique.

De plus, dans des conditions proches de l'équilibre chimique, utiliser les concentrations pour mesurer le taux de dissolution n'est pas satisfaisant. En effet, dans ces conditions, les concentrations en ions dans le fluide en entrée sont très élevées. Ainsi, le rapport entre les concentrations en ions libérés lors de l'altération et la concentration de fond est négligeable. Cela empêche une mesure précise des concentrations en ions libérés par la dissolution et ne permet donc pas de remonter au taux de dissolution.

Pour déterminer les taux de dissolution nous avons donc utilisé une autre méthode, plus innovante, qui consiste à analyser directement la surface de chaque échantillon. Cette méthode est décrite en détails dans le paragraphe 5. La concentration en ions au sein du milieu réactionnel a été utilisée ici dans l'unique but de calculer l'affinité chimique de la réaction. Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel de simulations géochimiques CHESS[®] (Van der Lee and De Windt 2002).

4 Procédure suivie lors des expériences

La procédure suivie lors des expériences d'altération face par face est très similaire à celle utilisée lors des expériences sur poudre (détails au chapitre II section 3).

Comme lors des expériences précédentes, la température du système est de 180°C et la pression est égale à 50 bars.

Comme expliqué au chapitre II, il convient de se placer à un pH aux alentours de 2 pour être dans des conditions favorables pour mesurer les taux de dissolution. Malheureusement dans ces conditions, l'aluminium est très peu soluble et on observe la précipitation de phases secondaires alumineuses telles que la boehmite (figure II.6). Le couplage des réactions de dissolution et de précipitation complique la mesure des taux de dissolution et l'interprétation des résultats. Nous avons donc cherché des conditions de pH pour lesquelles les phases secondaires alumineuses sont en condition de sous-saturation tout en gardant un taux de dissolution assez élevé pour le feldspath potassique. De plus, la dissolution ne doit pas être influencée par la formation de silice amorphe à la surface du minéral (Daval et al. 2013) se formant très facilement à pH acide. Après plusieurs tests de saturation effectués sur le logiciel de simulation CHESS[®], nous avons choisi de travailler à un pH de 9 à 180°C.

Le choix des concentrations en solution et des débits s'est fait en fonction de l'écart à l'équilibre souhaité lors de la réaction. Les calculs ont, également, été réalisés à l'aide du logiciel CHESS[®]. De plus, sachant que la concentration en aluminium dans le milieu réactionnel peut avoir une influence sur les taux de dissolution (Gautier et al. 1994), nous avons choisi d'effectuer toutes les expériences avec une concentration en aluminium constante et égale à $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Les concentrations des autres espèces chimiques varient d'une expérience à l'autre afin de sonder différentes conditions de $\Delta_r G$.

La préparation des solutions a été effectuée en suivant le même protocole que celui présenté au chapitre II. Le pH est cette fois fixé en utilisant de l'hydroxyde de sodium ($NaOH$). Les concentrations en aluminium, silicium ou potassium dans la solution en entrée du réacteur ont été fixées en utilisant du chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), du silicate de sodium (Na_2SiO_3) et du chlorure de potassium (KCl). Tous les produits utilisés ont une pureté supérieure à 99,0%.

La concentration des solutions (mesurée par ICP-AES) et les conditions expérimentales sont listées dans le tableau VII.1. Les solutions utilisées sont en condition de sous-saturation par rapport à toutes les phases secondaires susceptibles d'intervenir.

Expérience	t (jours)	ν (mL.min ⁻¹)	pH _{180°C}	Concentration en sortie (ppm)					Force ionique (mol.L ⁻¹)	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)
				Si	Al	K	Na	Cl		
MRG1	6,8	0,07	8,9	3,20	4,29	1,18	92,54	22,61	4,04.10 ⁻³	-49
MRG2	7,0	0,07	8,9	3,23	4,32	1,46	92,34	13,77	4,04.10 ⁻³	-48
MRG3	6,9	0,10	9,5	87,63	3,53	43,40	252,89	52,73	1,18.10 ⁻²	-6
MRG4	7,0	0,10	9,5	85,66	3,29	42,62	252,89	52,08	1,18.10 ⁻²	-7
MRG5	6,9	0,10	9,0	8,23	4,10	3,52	114,99	17,16	5,06.10 ⁻³	-36
MRG6	7,0	0,10	9,0	8,51	4,26	3,72	115,04	17,10	5,07.10 ⁻³	-35
MRG7	6,9	0,34	9,2	0,64	3,64	0,22	183,94	13,72	7,96.10 ⁻³	-81
MRG8	6,9	0,35	9,2	0,65	3,61	0,20	183,94	13,46	7,96.10 ⁻³	-81
MRG9	7,0	0,10	9,2	41,33	3,62	17,06	184,13	27,43	8,31.10 ⁻³	-16
MRG10	6,8	0,10	9,2	43,66	3,63	22,74	184,18	31,97	8,46.10 ⁻³	-14
MRG11	6,9	0,10	9,5	62,34	3,40	29,98	391,83	32,99	1,73.10 ⁻²	-18
MRG12	6,9	0,10	9,5	64,07	3,67	28,69	390,83	41,14	1,73.10 ⁻²	-17
MRG13	6,9	0,10	9,5	85,06	3,55	39,00	391,21	45,74	1,74.10 ⁻²	-13
MRG14	7,0	0,10	9,5	86,41	3,69	37,27	390,83	48,09	1,74.10 ⁻²	-12
MRG15	6,9	0,26	8,9	0,58	3,78	0,24	91,98	14,43	3,99.10 ⁻³	-75
MRG16	6,9	0,26	8,9	0,78	3,81	0,30	91,99	14,36	4,00.10 ⁻³	-71
MRG17	6,9	0,38	8,9	0,39	3,74	0,15	91,98	14,41	3,99.10 ⁻³	-81
MRG18	6,8	0,38	9,2	0,91	3,81	0,38	160,97	14,00	6,97.10 ⁻³	-77
MRG19	6,8	0,10	9,1	22,25	3,64	10,57	161,01	22,04	7,19.10 ⁻³	-24
MRG20	6,8	0,10	9,1	23,10	4,05	10,21	160,97	22,75	7,18.10 ⁻³	-23
MRGP1	6,9	0,23	9,2	3,03	3,55	1,24	161,06	9,04	7,00.10 ⁻³	-55
MRGP2	7,7	0,24	9,3	4,24	3,58	1,62	195,58	0,00	8,49.10 ⁻³	-53
MRGT1	4,8	0,20	9,0	0,25	3,99	0,12	114,96	12,82	4,99.10 ⁻³	-89
MRGT2	20,5	0,20	8,9	1,45	3,78	1,11	97,09	13,58	4,23.10 ⁻³	-59
MRGT3	3,5	0,20	8,9	2,19	3,71	1,32	101,29	13,83	4,43.10 ⁻³	-54

Tableau VII.1: Conditions chimiques dans lesquelles ont été effectuées les expériences de dissolution. Celles-ci ont été réalisées à $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ et 50 ± 10 bars. Les premières colonnes du tableau indiquent le nom des expériences effectuées ainsi que leur durée, le débit du fluide (mL.min⁻¹) et le pH_{in situ}. Les cinq colonnes suivantes listent les concentrations (ppm) mesurées dans le fluide en sortie du réacteur (mesures effectuées en ICP-AES). Enfin, les deux dernières colonnes indiquent la force ionique de la solution ainsi que l'enthalpie libre de la réaction de dissolution du feldspath potassique à 180°C . Les valeurs de pH de force ionique et d'enthalpie libre ont été calculées à l'aide du logiciel CHES[®].

Notons que le pH des solutions peut être impacté par la dissolution du CO_2 atmosphérique. Afin de vérifier la stabilité du pH lors des expériences, le pH d'une solution test a été mesuré régulièrement pendant 240 jours (graphique VII.5). On

remarque qu'en 240 jours le pH passe de 11,8 à environ 11,5. Or, la durée des expériences effectuées n'a pas dépassé les 20 jours. Cette décroissance est donc négligeable dans ces conditions.

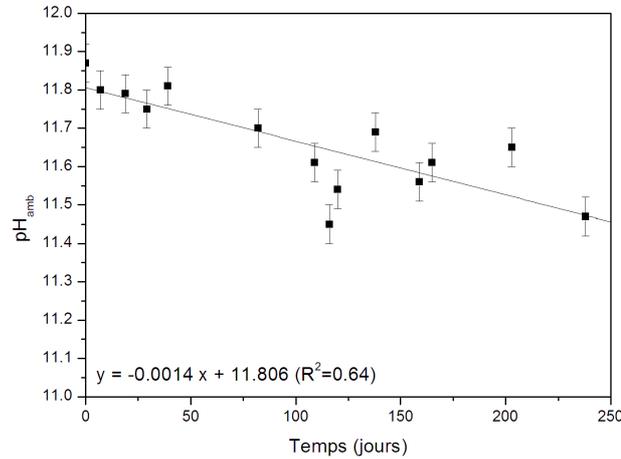


FIGURE VII.5: Évolution du pH d'une solution préparée à $\text{pH}_{25^{\circ}\text{C}} = 11,8$ en fonction du temps.

5 Analyse de la surface des cristaux après dissolution

5.1 Mesure du retrait de la surface

Pour déterminer la vitesse de dissolution directement à partir de l'analyse des échantillons, ceux-ci sont, tout d'abord, placés sur un support en titane (voir figure VII.6) conçu par Daval et al. (2013). Un disque en Viton[®], maintenu par une vis, permet de masquer une partie de la surface. Cela permet de créer une zone de référence qui ne sera jamais en contact avec le fluide. Lors de chaque expérience, trois supports contenant des échantillons d'orientation cristallographique différente, sont déposés dans l'autoclave pendant 7 jours à 180°C. A la fin de chaque expérience d'altération, le masque est retiré et la surface des échantillons est scannée au VSI (voir figure VII.6).

La différence de hauteur moyenne Δh entre la surface de référence (qui n'a pas réagi) et la surface altérée est alors mesurée à partir du logiciel de traitement d'images 3D *Vision*. Pour s'affranchir de la topographie initiale de l'échantillon, la mesure est effectuée en soustrayant la surface initiale à la surface après dissolu-

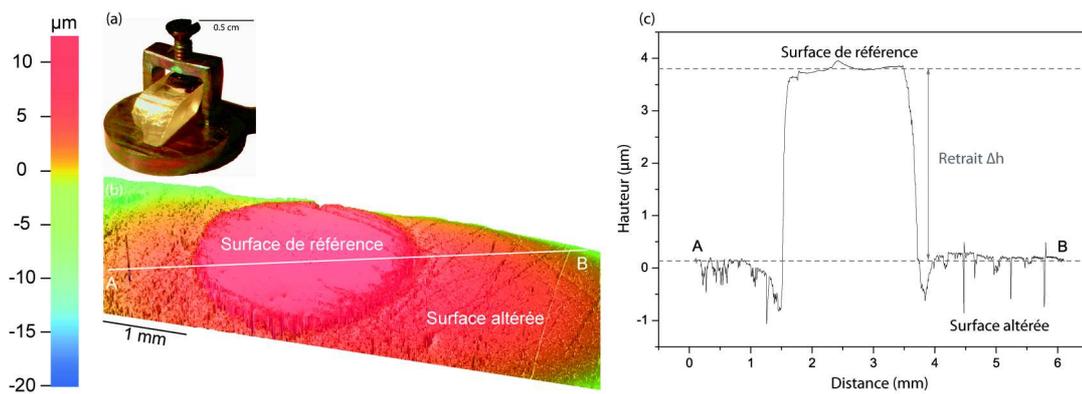


FIGURE VII.6: (a) Echantillon de feldspath potassique placé sur un support en titane. Une vis permet de maintenir un masque en Viton[®] sur la surface du cristal afin d'en préserver une partie, qui ne sera pas en contact avec le fluide lors de son altération. (b) Image en trois dimensions de la surface d'un échantillon en fin d'expérience, après avoir retiré le masque (grossissement 5x). On distingue facilement la zone de référence non-altérée. Le reste de la surface ayant réagi, une marche s'est formée. Celle-ci nous permet de mesurer le retrait Δh de la surface (c).

tion. Les étapes de traitements ont été effectuées de manière automatique avec un programme écrit sous MATLAB[®] (Wild et al., soumis).

La mesure de Δh nous permet de calculer la vitesse de dissolution de la surface étudiée grâce à la formule suivante :

$$r_{(hkl)} = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{\Delta h_{(hkl)}}{\Delta t} \quad (\text{VII.1})$$

avec $r_{(hkl)}$ le taux de dissolution de la face (hkl) en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, ρ la masse volumique en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, M la masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Δh la différence de hauteur entre la surface non-altérée et la surface altérée (en m) et Δt , la durée de la réaction (en s).

L'équation VII.1 suppose que le retrait est linéaire dans le temps. Cela a été vérifié expérimentalement (cf. chapitre VIII). De plus, on admet que la surface spécifique reste constante durant la dissolution. Ce point sera discuté plus en détails dans la partie III .

Les mesures de retrait effectuées sur chaque échantillon sont listées dans le tableau VIII.1

5.2 Surface impactée par les puits de corrosion

Comme expliqué dans la section 2.2.2 du chapitre VI, les puits de corrosion susceptibles de se former à la surface des échantillons peuvent être responsables de l'évolution du taux de dissolution avec l'enthalpie libre de la réaction. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré la densité de surface impactée par les puits de corrosion sur chaque face et pour chacune des conditions de $\Delta_r G$ étudiées.

Les mesures ont été effectuées par traitement des images VSI de la surface des échantillons, prises à fort grossissement (x10 à x100). Le traitement a été réalisé à l'aide du logiciel *ImageJ* par seuillage. La procédure est présentée sur la figure VII.7.

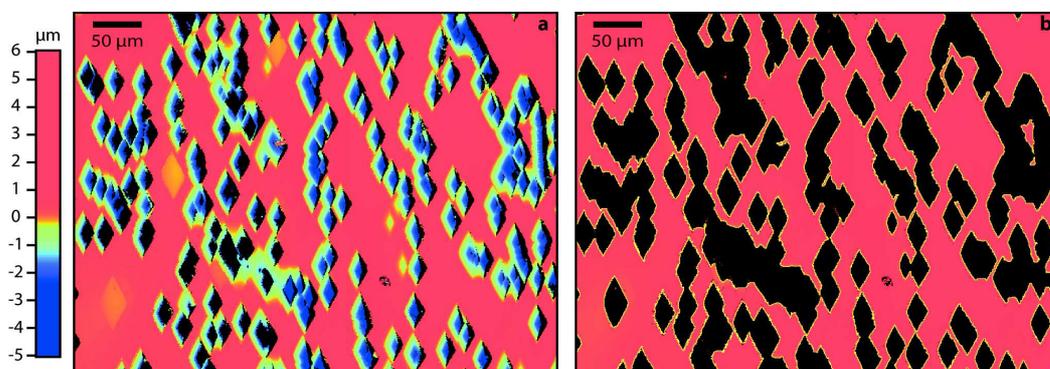


FIGURE VII.7: Procédure utilisée pour mesurer la densité de surface impactée par les puits de corrosion sur une face (001) après une expérience de dissolution effectuée à 180°C et pH 9.1 pendant 6,8 jours. (a) Image VSI d'une surface de 494 x 370 μm^2 effectuée avec un grossissement de 25x. (b) Image après traitement avec le logiciel *ImageJ*. Un seuillage permet de sélectionner uniquement les parties noires de l'image. On en déduit l'aire projetée sur la face (001) occupée par les puits. Dans cet exemple, 45% de la surface sont occupés par des puits de corrosion.

6 Expérience de dissolution sur poudre

Dans la littérature, la majorité des expériences sont effectuées sur poudre. Afin de comparer la vitesse de dissolution des six orientations cristallographiques étudiées à celle d'une poudre, une expérience de dissolution sur une poudre d'orthose a été effectuée dans les mêmes conditions que les expériences précédentes.

Les caractéristiques de la poudre utilisée sont les mêmes que celles présentées au chapitre II. Le protocole de préparation est présenté en détail dans le chapitre II. Les grains présentent un diamètre compris entre 800 et 1000 μm . La surface

spécifique de la poudre a été mesurée à l'aide de la technique BET (adsorption de krypton en 7 points). Celle-ci est égale à $0,012 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

L'expérience de dissolution a été réalisée en réacteur à circulation (présenté figure II.2) à pH 9.24 à 180°C loin de l'équilibre chimique ($\Delta G = -52 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Le protocole expérimental est le même que celui détaillé au chapitre II. Les propriétés chimiques de la solution sont listées table VII.2. La détermination des concentrations en cations dans la solution a été effectuée en ICP-AES. Le débit de circulation au sein du réacteur était de $0,24 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et la masse initiale de poudre de $0,1957 \text{ g}$.

Concentrations en entrée ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)				Concentrations en sortie ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)				$\Delta_r G$
Si	Al	K	Na	Si	Al	K	Na	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
6,89E-7	8,15E-5	8,61E-7	8,54E-3	1,48E-4	1,30E-4	4,23E-5	8,54E-3	-52±1

Tableau VII.2: Composition chimique de la solution utilisée pour effectuer l'expérience de dissolution sur poudre. Sont indiquées la concentration en entrée du réacteur et la concentration moyenne mesurée à la sortie. L'expérience a été effectuée sur une masse de poudre de $0,1957 \text{ g}$ de surface spécifique $SSA = 0,012 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La température était de 180°C et le $\text{pH}_{180^\circ\text{C}}$ égal à 9,24. La dernière colonne indique l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction de dissolution

Le fluide en sortie du réacteur a été échantillonné une fois par jour. L'analyse en ICP-AES des échantillons permet de déterminer la différence de concentration entre le fluide en amont du réacteur et en aval et donc de calculer le taux de dissolution de la poudre (à l'aide de l'équation II.3).

Résultats et Interprétations

Sommaire

1	Relations entre le taux de dissolution (r) et l'enthalpie libre ($\Delta_r G$)	134
1.1	Évolution linéaire du retrait au cours du temps	134
1.2	Calculs des taux de dissolution	134
1.3	Relations $r - \Delta_r G$	136
1.4	Densité de puits de corrosion à la surface des échantillons	139
1.5	Conséquences sur la vitesse de dissolution des minéraux	140
2	Modélisation numérique à l'échelle de l'habitus cristallin	144
2.1	Description du modèle	144
2.2	Résultats du modèle	146

1 Relations entre le taux de dissolution (r) et l'enthalpie libre ($\Delta_r G$)

1.1 Évolution linéaire du retrait au cours du temps

Les mesures du retrait de la surface de chaque orientation cristallographique en fonction du $\Delta_r G$ de la réaction sont listées dans le tableau VIII.1.

Expérience	t (jours)	Retrait Δh (μm)			Expérience	t (jours)	Retrait Δh (μm)		
		(010)	($\bar{1}\bar{1}$ 1)	($1\bar{3}$ 0)			(001)	($\bar{1}$ 01)	($\bar{1}$ 10)
MRG1	6,8	1,1 ± 0,3	5,1 ± 0,2	1,4 ± 0,1	MRG2	7,0	1,2 ± 0,2	12,0 ± 0,2	2,6 ± 0,2
MRG3	6,9	0,11 ± 0,02	0,4 ± 0,1	0	MRG4	7,0	0	0	0
MRG5	6,9	2,4 ± 0,7	7 ± 2	1,2 ± 0,3	MRG6	7,0	0,39 ± 0,05	10,1 ± 0,1	1,1 ± 0,3
MRG7	6,9	1,6 ± 0,7	18 ± 2	2,8 ± 0,5	MRG8	6,9	2,3 ± 0,7	17,4 ± 0,3	2,7 ± 0,7
MRG9	7,0	0,5 ± 0,2	2,0 ± 0,5	0,3 ± 0,1	MRG10	6,8	0,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1	0,32 ± 0,02
MRG11	6,9	0,05 ± 0,03	0,8 ± 0,5	0,6 ± 0,3	MRG12	6,9	0,14 ± 0,05	2,3 ± 0,1	0,6 ± 0,3
MRG13	6,9	0,19 ± 0,04	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,05	MRG14	7,0	0,10 ± 0,05	0,76 ± 0,03	0,14 ± 0,05
MRG15	6,9	2,4 ± 0,5	10,8 ± 0,3	2,3 ± 0,4	MRG16	6,9	1,6 ± 0,2	10,85 ± 0,05	1,6 ± 0,3
MRG17	6,9	1,8 ± 0,5	9,3 ± 0,5	1,7 ± 0,3	MRG18	6,8	2,1 ± 0,2	-	2,7 ± 0,2
MRG19	6,8	0,5 ± 0,2	5,4 ± 0,1	1,4 ± 0,2	MRG20-01	6,8	0,28 ± 0,05	9,3 ± 0,3	-
-	-	-	-	-	MRG20-02	6,8	0,4 ± 0,2	-	-
MRGT1					MRGT1				
t ₁	1,6	0,13 ± 0,02	-	-	t ₁	1,6	0,24 ± 0,05	-	-
t ₂	2,2	0,20 ± 0,05	-	-	t ₂	2,2	0,32 ± 0,05	-	-
t ₃	4,8	0,7 ± 0,2	-	-	t ₃	4,8	0,9 ± 0,1	-	-
MRGT2					MRGT2				
t ₁	6,8	-	12 ± 2	-	t ₁	6,8	1,1 ± 0,1	15,0 ± 0,2	-
t ₂	13,6	-	32 ± 2	-	t ₂	13,6	2,2 ± 0,1	34,1 ± 0,2	-
t ₃	20,5	-	52 ± 5	-	t ₃	20,5	4,3 ± 0,1	52 ± 3	-
MRGT3					MRGT3				
t ₁	1,79	1,8 ± 0,5	4,2 ± 0,5	1,0 ± 0,2	t ₁	1,79	0,5 ± 0,2	-	-
t ₂	3,50	2,5 ± 0,5	8,0 ± 0,5	1,5 ± 0,5	t ₂	3,5	1,0 ± 0,2	-	-

Tableau VIII.1: Retraits moyens de la surface des échantillons. Les deux premières colonnes indiquent le nom des expériences de dissolution et leur durée. Les retraits Δh (μm) ont été mesurés à partir des images VSI des surfaces prises avec un grossissement de 5x. Sur la gauche sont listés les résultats pour les faces (010), ($\bar{1}\bar{1}$ 1) et ($1\bar{3}$ 0) et sur la droite ceux des faces (001), ($\bar{1}$ 01) et ($\bar{1}$ 10).

La figure VIII.1 présente l'évolution du retrait en fonction du temps pour les différentes orientations cristallographiques étudiées. On observe que le retrait de la surface évolue de manière linéaire avec le temps. Cela justifie l'utilisation de l'équation (VII.1) pour calculer les taux de dissolution sur chaque face. Le taux de dissolution de chaque orientation cristallographique reste constant tout au long des expériences effectuées.

1.2 Calculs des taux de dissolution

A partir de la mesure des retraits et à l'aide de l'équation (VII.1), nous pouvons déterminer, pour chaque condition d'équilibre étudiée, le taux de dissolution des différentes orientations cristallographiques. Les résultats sont présentés dans le tableau VIII.2.

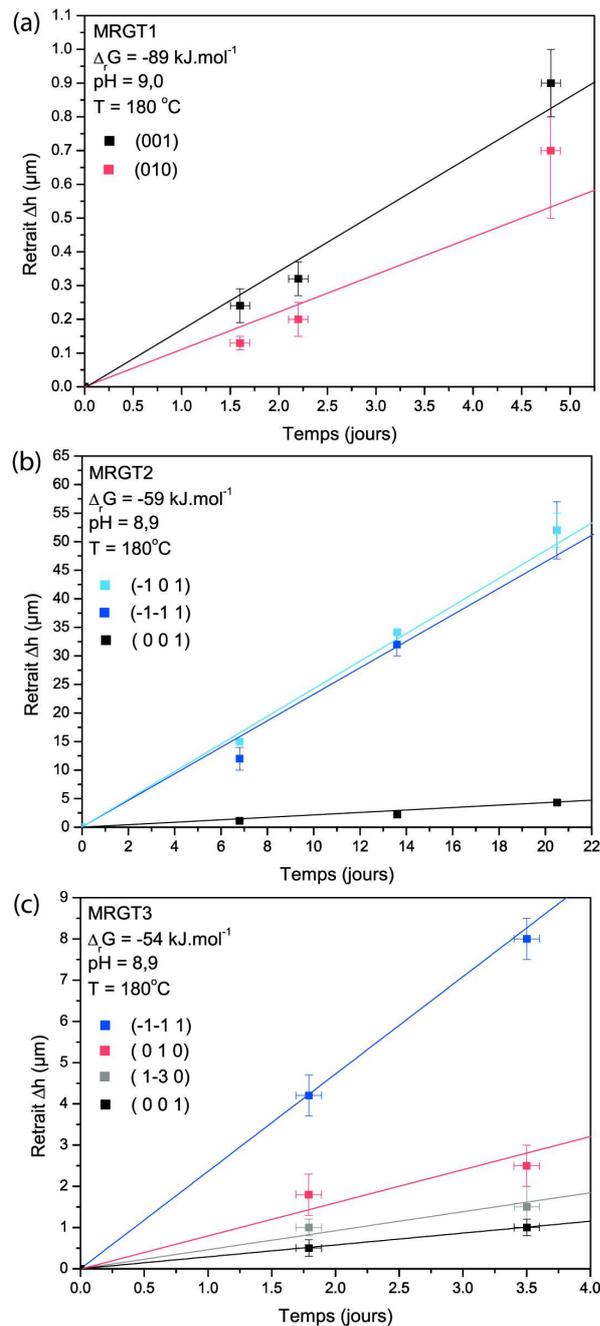


FIGURE VIII.1: Retraits mesurés en fonction du temps. Le graphique (a) correspond à l'expérience MRGT1 réalisée sur les faces (001) et (010). Le graphique (b) est relatif aux faces (001), $(\bar{1}\bar{1}1)$ et $(\bar{1}01)$ altérées pendant l'expérience MRGT2. Le graphique (c) correspond aux mesures réalisées après l'expérience MRGT3 sur les faces (001), $(1\bar{3}0)$, (010) et $(\bar{1}\bar{1}1)$. On observe la linéarité des retraits en fonction du temps.

Les conditions de pH peuvent fortement influencer les taux de dissolution. Le $\text{pH}_{in situ}$ n'étant pas rigoureusement le même pour chaque expérience de dissolution, les taux de dissolution ont été recalculés à $\text{pH}_{in situ}$ égale à 9,0 (tableau VIII.2)

en utilisant la dépendance en pH décrite par la loi I.4 (Palandri and Kharaka 2004).

Expérience	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	pH _{180°C}	r (.10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹)			r^* (.10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹)		
			(010)	($\bar{1}\bar{1}1$)	($\bar{1}\bar{3}0$)	(010)	($\bar{1}\bar{1}1$)	($\bar{1}\bar{3}0$)
MRG1	-49	8,9	18	82	23	21	100	27
MRG3	-6	9,5	1,7	6,3	0	0,7	2,5	0
MRG5	-36	9,0	38	11	19	39	113	19
MRG7	-81	9,2	25	284	44	17	186	29
MRG9	-16	9,2	7,8	31	4,7	5,8	23	3,5
MRG11	-18	9,5	0,8	13	9,5	0,3	4,9	3,7
MRG13	-13	9,5	3,0	6,4	1,6	1,2	2,6	0,6
MRG15	-75	8,9	38	172	37	46	208	44
MRG17	-81	8,9	29	148	27	35	179	33
MRG19	-24	9,1	8,0	86	22	6,3	68	18
MRGT1	-89	9,0	15	-	-	15	-	-
MRGT2	-59	8,9	-	271	-	-	310	-
MRGT3	-54	8,9	83	258	50	100	312	60

Expérience	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	pH _{180°C}	r (.10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹)			r^* (.10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹)		
			(001)	($\bar{1}01$)	($\bar{1}10$)	(001)	($\bar{1}01$)	($\bar{1}10$)
MRG2	-48	8,9	19	188	41	23	228	49
MRG4	-7	9,5	0	0	0	0	0	0
MRG6	-35	9,0	6,1	157	17	6,2	160	17
MRG8	-81	9,2	37	277	43	24	181	28
MRG10	-14	9,2	3,2	58	5,1	2,4	43	3,8
MRG12	-17	9,5	2,2	36	9,5	0,9	14	3,7
MRG14	-12	9,5	1,6	12	2,2	0,6	4,9	0,9
MRG16	-71	8,9	25	172	25	31	208	31
MRG18	-77	9,2	34	-	43	25	-	32
MRG20-01	-23	9,1	4,5	149	-	3,6	118	-
MRG20-02	-23	9,1	6,4	-	-	5,1	-	-
MRGT1	-89	9,0	19	-	-	18	-	-
MRGT2	-59	8,9	21	280	-	24	320	-
MRGT3	-54	8,9	31	-	-	37	-	-

Tableau VIII.2: Taux de dissolution mesurés. Sont présentés le nom des expériences de dissolution, l'enthalpie libre de dissolution du feldspath potassique $\Delta_r G$ (kJ.mol⁻¹), le pH_{in situ} de chaque expérience et le taux de dissolution mesuré (mol.m⁻².s⁻¹). Les taux de dissolution r^* ont été recalculés à un pH de 9,0 à partir de la loi de Palandri and Kharaka (2004) qui donne la dépendance du taux de dissolution du feldspath potassique en fonction du pH.

1.3 Relations $r - \Delta_r G$

La figure VIII.2 présente les relations $r - \Delta_r G$ pour les six orientations cristallographiques étudiées. Les données sont représentées par la courbe phénoménologique proposée par Burch et al. (1993) (equation VI.34). Les paramètres uti-

lisés pour tracer ces courbes ont été obtenus par un ajustement non-linéaire par méthode des moindres-carrés (méthode Levenberg-Marquardt). Ils sont présentés dans le tableau VIII.3. Ces paramètres n'ont pas pour objectif de déduire un mécanisme spécifique de dissolution. Le but ici est de représenter au mieux les données expérimentales obtenues afin de retracer les relations $r - \Delta_r G$ pour différentes morphologies de cristaux (cf. figure VIII.4).

Loin de l'équilibre chimique ($\Delta_r G \lesssim -70 \text{ kJ.mol}^{-1}$), un plateau de dissolution est observé pour les six faces étudiées (figure VIII.2). On remarque que le processus de dissolution est anisotrope : les taux de dissolution des faces (001), (010), ($\bar{1}10$) et ($1\bar{3}0$) sont 10 fois plus petits que les taux de dissolution des faces ($\bar{1}01$) et ($\bar{1}\bar{1}1$).

Face	k_0	α	n	m_1	m_2
(001)	$2,60.10^{-8}$	0,8350	$3,96.10^{-12}$	10,57	57,47
(010)	$3,90.10^{-8}$	0,8454	$2,96.10^{-12}$	12,45	46,70
($\bar{1}10$)	$3,50.10^{-8}$	0,8920	$9,82.10^{-11}$	10,03	16,71
($1\bar{3}0$)	$4,16.10^{-8}$	0,9138	$2,15.10^{-4}$	3,59	23,11
($\bar{1}\bar{1}1$)	$2,37.10^{-7}$	0,9410	$1,52.10^{-4}$	3,59	17,49
($\bar{1}01$)	$2,32.10^{-7}$	0,8743	$8,72.10^{-4}$	3,24	15,16

Tableau VIII.3: Paramètres ayant permis de tracer les courbes noires représentées dans la figure VIII.2. Les données expérimentales ont été approchées à l'aide de l'équation $r = k_0. [\alpha (1 - \exp(-ng^{m_1})) + (1 - \alpha) (1 - \exp(-g))^{m_2}]$ où k_0 correspond au plateau de dissolution loin de l'équilibre ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), α est un nombre sans dimension déterminé par la régression, $g = |\Delta G| / RT$ et n, m_1 et m_2 sont des constantes cinétiques ajustés par méthode des moindres-carrés (Levenberg-Marquardt method).

Ces observations (excepté pour la face ($1\bar{3}0$)), sont en accord avec la théorie PBC introduite au chapitre VI qui prévoit un contrôle cristallographique de la réactivité des faces d'un minéral. Les faces (001), (010) et ($\bar{1}10$) sont des faces F1 et ce sont aussi les moins réactives. Au contraire, les faces ($\bar{1}01$) et ($\bar{1}\bar{1}1$) (faces F2) sont 10 fois plus réactives. Excepté pour la face ($1\bar{3}0$), les mesures vérifient que les taux de dissolution des faces sont corrélés au nombre et à la force des liaisons qu'elles contiennent. Cela est un premier pas vers une détermination des relations reliant les énergies de liaison au sein d'un minéral et la vitesse d'hydrolyse de ces liaisons.

D'autre part, on remarque que la forme des relations $r - \Delta_r G$ dépend de l'orientation cristallographique et ne correspond pas à la relation issue de la théorie de l'état de transition VIII.2. Les faces F1 présentent une chute assez marquée du taux

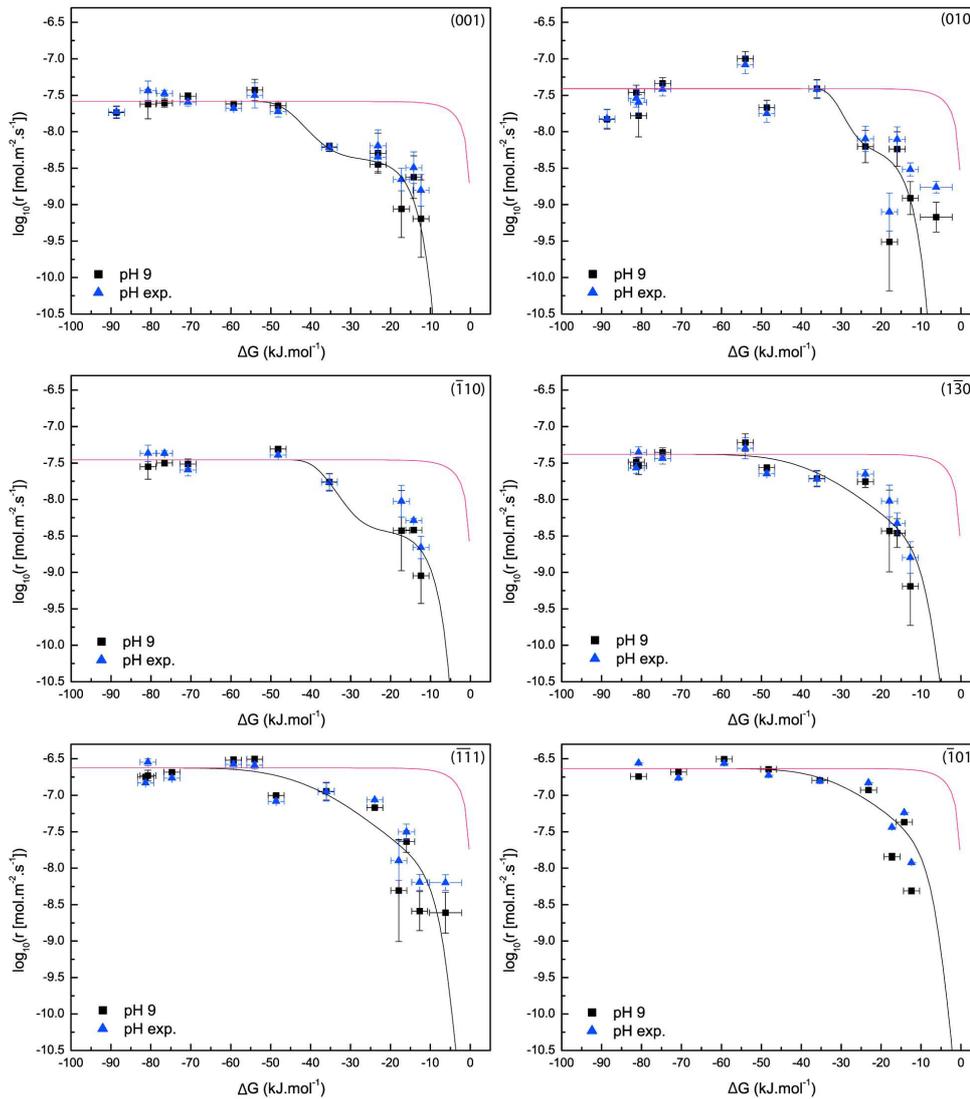


FIGURE VIII.2: Graphiques représentant les taux de dissolution mesurés (points bleus) en fonction du $\Delta_r G$ pour les six orientations cristallographiques étudiées : (001), (010), ($\bar{1}10$), ($1\bar{3}0$), ($\bar{1}\bar{1}1$) et ($\bar{1}01$). Les expériences de dissolution ont été effectuées à 180°C et $\text{pH}_{in situ} = 9,1 \pm 0,3$ et pour une concentration constante d'aluminium en solution de $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour supprimer toute contribution due à une légère variation de pH d'une expérience à l'autre, les taux de dissolution ont été recalculés à $\text{pH}_{in situ} = 9,0$ (points noirs) à l'aide de la relation donnée par Palandri and Kharaka (2004). On remarque que les variations de pH influencent peu les relations $r - \Delta_r G$. Les courbes noires représentent un ajustement aux moindres carrés de la relation VI.30. Les paramètres utilisés sont listés dans le tableau VIII.3. Les courbes rouges représentent l'équation VI.18 issue de la théorie de l'état de transition.

de dissolution aux alentours de $\Delta G \sim -30, -50 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Au contraire, le taux de dissolution des faces F2 décroît de manière plus progressive lorsqu'on s'approche de l'équilibre.

Ces observations peuvent s'expliquer par l'aspect micro-structural de la surface des échantillons.

1.4 Densité de puits de corrosion à la surface des échantillons

La figure VIII.3 représente la proportion de surface (en %) recouverte par les puits de corrosion en fonction de $\Delta_r G$. Les mesures n'ont pas pu être effectuées sur la face $(\bar{1}01)$ car celle-ci ne présentait pas de puits de corrosion mais des "bosses" (discussion plus détaillée au chapitre III) et le nombre d'images de la surface de cette face n'était pas suffisant pour cette étude.

On remarque une chute de la proportion de puits de corrosion des faces (001) , (010) , $(\bar{1}10)$ (faces F1) pour $\Delta_r G$ compris entre -50 et -20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En revanche, les faces F2 présentent une proportion de puits constante sur une large gamme de $\Delta_r G$ ($\Delta_r G < -10$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Cette observation est en accord avec l'existence d'un $\Delta_r G^{crit}$ prédit par le *Step-wave model* proposé par Lasaga and Luttge (2001). La formation des puits de corrosion semble être à l'origine du processus de dissolution. Lorsque la densité de puits diminue, le taux de dissolution chute également. La valeur du $\Delta_r G^{crit}$ dépend de l'énergie de surface de la face (équation VI.39). Celle-ci varie en fonction de l'orientation cristallographique considérée.

Revenons au cas de la face $(\bar{1}\bar{3}0)$, observée comme étant une exception à la théorie PBC. On remarque que la densité de puits de corrosion de cette face reste faible ($\sim 30\%$) comparée à celle des autres faces ($\sim 50\%$) sur toute la gamme de $\Delta_r G$ étudiée. Cette faible présence de puits peut expliquer que le taux de dissolution de la face $(\bar{1}\bar{3}0)$ soit anormalement bas pour une face de type F2.

De plus, la présence de puits de corrosion est intimement liée à la densité de dislocations au sein du minéral. Pour le feldspath potassique, les dislocations les plus fréquentes sont celles orientées selon la direction $[001]$ (Willaime and Candais 1977). Or, la face $(\bar{1}\bar{3}0)$ est parallèle à cette direction. Elle n'est donc pas impactée par ce type de dislocations si celles-ci sont de type "vis". Cela peut expliquer pourquoi elle ne présente qu'un faible nombre de puits de corrosion et donc un taux de dissolution plus bas.

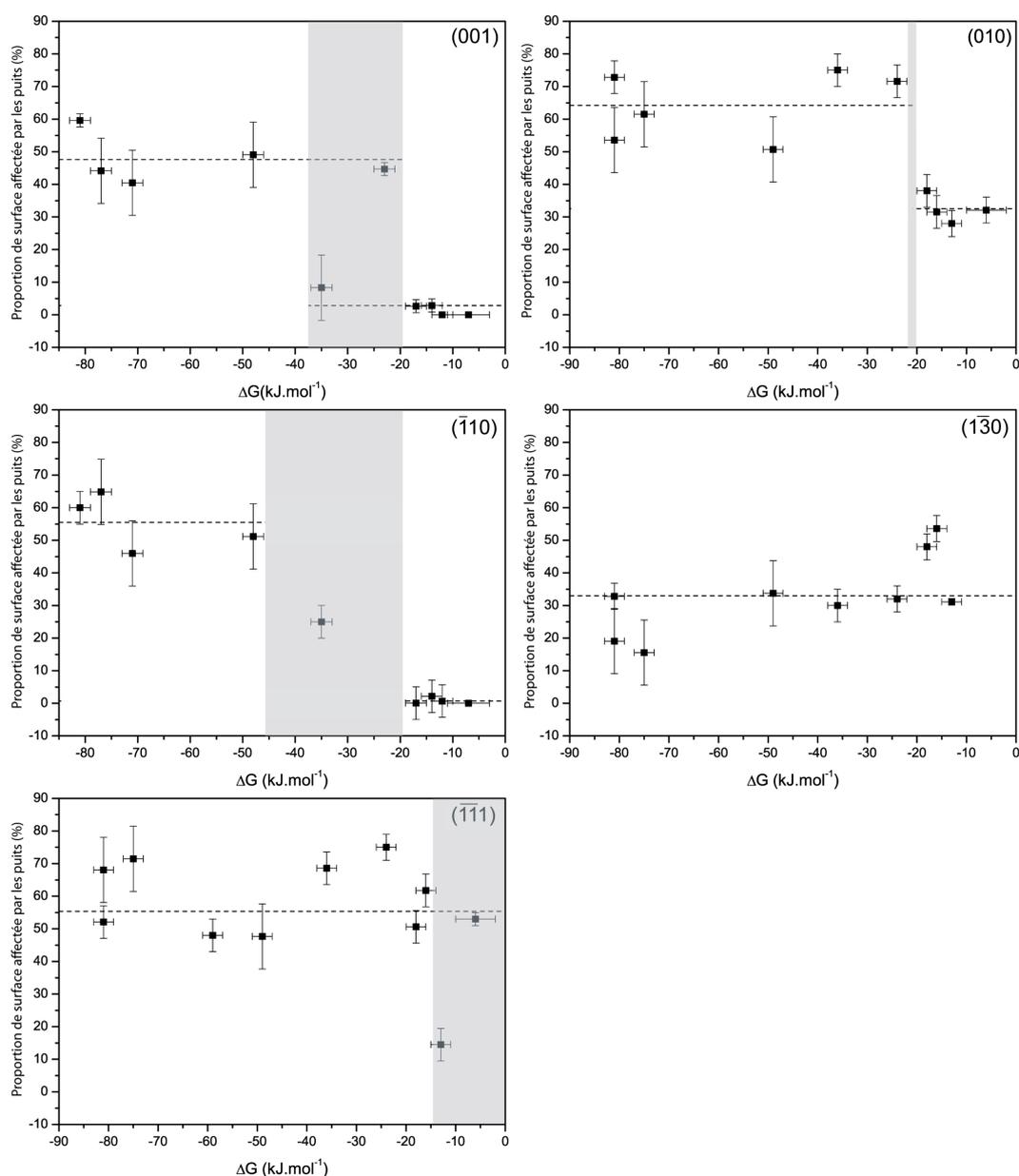


FIGURE VIII.3: Graphiques représentant la proportion de surface (%) recouverte par les puits de corrosion en fonction du $\Delta_r G$ (kJ.mol⁻¹) pour cinq faces étudiées : (001), (010), ($\bar{1}10$), ($1\bar{3}0$) et ($\bar{1}\bar{1}1$).

1.5 Conséquences sur la vitesse de dissolution globale des minéraux

Les résultats montrent la forte anisotropie de réactivité de l'orthose et la multiplicité des relations $r - \Delta_r G$. Cela implique qu'il est risqué de définir une vitesse de dissolution unique pour un minéral car celle-ci dépend de la morphologie du cristal considéré. De plus, l'utilisation d'une loi de dissolution isotrope et globale

pour décrire les mécanismes de dissolution n'est pas appropriée car une telle loi ne rend compte que d'un processus moyen intervenant sur l'ensemble des orientations cristallographiques.

La détermination des mécanismes de réaction basée sur des expériences sur poudre semble, à ce titre, risquée. Le taux de dissolution mesuré sur poudre n'est également que le résultat d'un processus moyen sur l'ensemble des faces qui compose la morphologie des grains.

La figure VIII.4 présente les relations $r - \Delta_r G$ obtenues pour différents habitus : un premier composé uniquement des faces de type F1, un second composé des faces F2 et un dernier présentant toutes les six faces étudiées. Ces habitus ont été obtenus à l'aide du logiciel DEXTER. Les relations $r - \Delta_r G$ ont été calculées à partir du pourcentage de surface de chaque face. Une relation $r - \Delta_r G$ moyenne a ainsi pu être calculée pour chaque habitus.

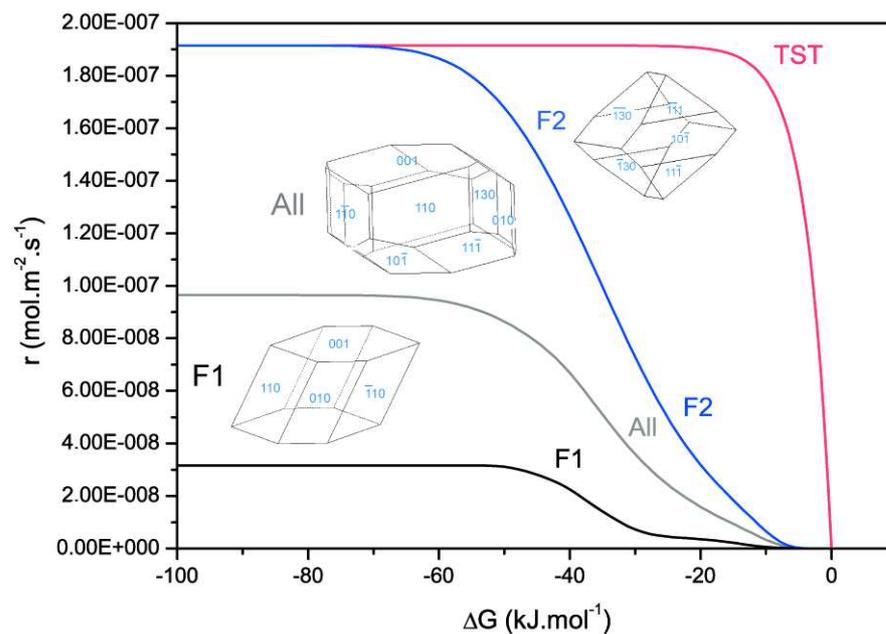


FIGURE VIII.4: Reconstruction des relations $r - \Delta_r G$ pour trois différents habitus cristallin. Les courbes ont été calculées à partir de la proportion de surface de chacune des faces intervenant dans l'habitus. Le premier n'est composé que par des faces F1, le second par les faces F2 et le dernier par l'ensemble des six faces étudiées. Cette figure illustre la dépendance cruciale des relations $r - \Delta_r G$ avec la morphologie du cristal considéré. La courbe rouge présente la loi issue de la théorie de l'état de transition (TST).

Ce graphique représente le type de relation moyenne qu'on pourrait obtenir à partir d'expériences effectuées sur poudre. Les morphologies de grain dominées

par des faces de type F1 ont des relations $r - \Delta_r G$ fortement sigmoïdales contrairement aux relations du type F2.

Dans le cas de la poudre préparée lors de cette étude, nous avons mesuré une vitesse de dissolution de $8,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9,24$ et de $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à $\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9,0$ (valeur recalculée à partir de la loi de dépendance du taux de dissolution avec le pH donnée par Palandri and Kharaka 2004).

La figure VIII.5 compare les taux de dissolution à $\Delta_r G = -52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ des six faces étudiées au taux de dissolution de la poudre, mesuré dans les mêmes conditions. On remarque que le taux de dissolution de la poudre est proche du taux de dissolution des faces lentes. Cependant, la moyenne des taux de dissolution des faces F1 est de $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui correspond à environ 60% du taux de dissolution de la poudre. Cette dernière est donc, sans doute, composée en majeure partie de faces lentes mais contient aussi une proportion non négligeable de faces plus rapides dont les faces K ou S qui n'ont pas été étudiées dans ce travail.

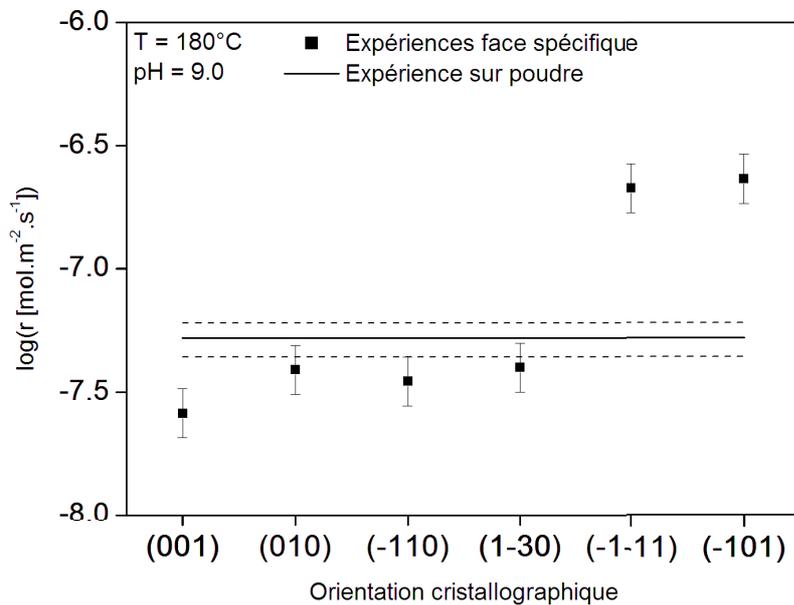


FIGURE VIII.5: Taux de dissolution à $\Delta_r G = -52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ des six faces étudiées et d'une poudre de feldspath potassique (diamètre des grains compris entre 800 et 1000 μm et surface spécifique égale à $0,012 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Si on considère que la poudre ne contient que les six faces étudiées, un habitus moyen possible pour représenter la poudre préparée pourrait être celui présenté sur la figure VIII.6.

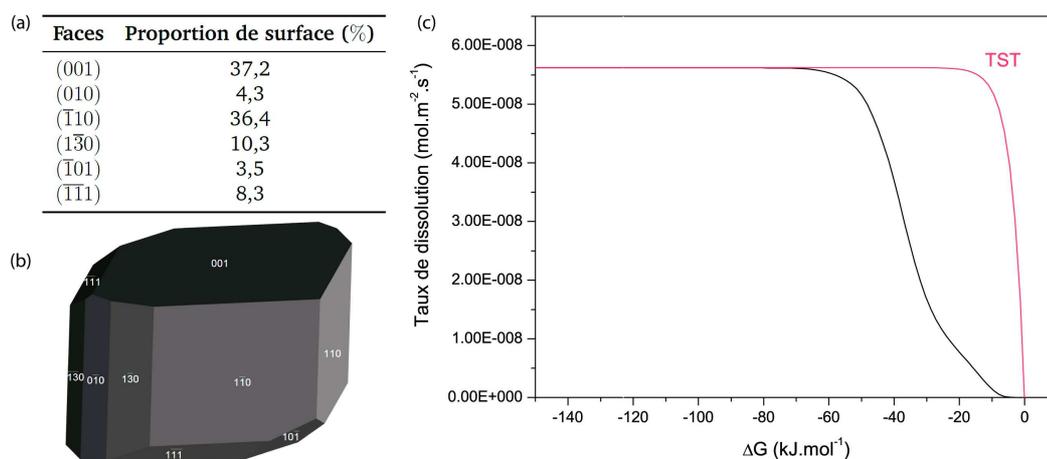


FIGURE VIII.6: Morphologie moyenne possible pour représenter la poudre de feldspath potassique utilisée. (a) Proportion de surface de chaque face. (b) Aspect possible de l'habitus d'un grain. (c) Relation $r - \Delta_r G$ correspondant à l'habitus moyen choisi pour représenter la poudre. A -52 kJ.mol^{-1} , le taux de dissolution de cet habitus est de $5.410^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Cela correspond au taux de dissolution mesuré sur la poudre.

Cet habitus a été obtenu en cherchant les proportions de surface de chaque face permettant d'obtenir le taux de dissolution mesuré sur la poudre à $\Delta_r G = -52 \text{ kJ.mol}^{-1}$. De plus, la proportion de surface de la face (001) est volontairement élevée car cette face est un plan de clivage couramment observé sur des cristaux naturels de feldspath potassique (Dana 1844).

L'habitus choisi est un habitus possible mais il en existe beaucoup d'autres, qui feraient intervenir les six faces étudiées dans d'autres proportions et/ou d'autres faces non étudiées ici. Cependant, il nous permet d'avoir une idée de la forme de la relation $r - \Delta_r G$ que l'on pourrait obtenir pour la poudre préparée (figure VIII.6 (c)). Comme expliqué précédemment, cette relation serait différente pour un autre type d'habitus (figure VIII.4). De plus, la morphologie des grains dans une poudre pourrait dépendre de la méthode de broyage, de la taille des grains etc Cela expliquerait en partie pourquoi, dans la littérature, les auteurs ne trouvent pas les mêmes relations $r - \Delta_r G$ pour les mêmes minéraux étudiés dans des conditions similaires (figure VI.5).

Notons d'autre part que la dissolution d'un minéral induit une modification de son habitus au cours du temps. La plupart des codes de transports réactifs actuels utilisent un modèle de sphère flottante et une évolution isotrope de l'habitus pour rendre compte de la dissolution d'un minéral au cours du temps.

Cependant, l'anisotropie de dissolution observée peut avoir des conséquences

non négligeables sur l'évolution de la surface réactive et, *a fortiori*, sur la vitesse de dissolution des cristaux au cours du temps.

Pour évaluer l'impact de l'anisotropie sur l'évolution de la vitesse de dissolution de l'orthose, nous avons développé un modèle numérique capable de calculer le taux de dissolution en fonction de l'avancement de la réaction pour différents habitus. Celui-ci est présenté dans la section suivante.

2 Modélisation numérique à l'échelle de l'habitus cristallin

2.1 Description du modèle

Les résultats expérimentaux montrent que le taux de dissolution de chaque orientation cristallographique étudiée est constant dans le temps (retrait de la surface linéaire au cours du temps) mais que sa valeur dépend de la face considérée (figures VIII.1 et VIII.2). Cette anisotropie de dissolution est responsable de la modification de la morphologie des cristaux au cours du temps et donc de l'évolution de leur vitesse de dissolution globale. Pour quantifier cet effet, nous avons construit un modèle numérique capable de calculer l'évolution du taux de dissolution au cours du temps pour différents habitus cristallins.

Dans ce modèle (écrit en fortran90), le cristal est décrit par un ensemble de $N_x \times N_y \times N_z$ cellules élémentaires (CEs). N_x (et respectivement N_y et N_z), correspondent au nombre de CEs dans les directions x (et respectivement y et z). Chaque CE a une forme cubique dont les arêtes mesurent $1 \mu\text{m}$. La taille en N_x , N_y et N_z des maillages utilisés varie entre 250 et 2000 μm . Celle-ci est comparable à celle de grains de poudre.

Pour chaque CE, le modèle liste le nombre et l'orientation des faces en contact avec le fluide. A partir de ces données, chaque CE est répertoriée comme appartenant à une orientation cristallographique spécifique à l'échelle macroscopique. Une CE ayant une seule face en contact avec le fluide appartiendra à la face (001), (010) ou (100). Par exemple, une CE ayant la face parallèle au plan (xOy) en contact avec le fluide est considérée comme une face de type (001). Une CE pour laquelle deux faces sont en contact avec le fluide sera du type (110), (101) ou (011). Par exemple si les faces (yOz) et (xOz) d'une CE sont en contact avec le fluide,

celle-ci appartient à une face de type (110). La position des plans en fonction de leurs indices de Miller (hkl) est rappelée en annexe B.

Avec cette méthode, les arêtes et les coins sont considérés comme étant des faces et ont un taux de dissolution intrinsèque. Pour limiter l'impact des arêtes et des coins pour lesquels on ne connaît pas le taux de dissolution, le nombre total de CE dans le cristal doit être grand comparé au nombre de CE présentes sur les bords. Notons cependant que les capacités de la mémoire vive de l'ordinateur utilisé est un facteur limitant la taille du maillage et le nombre d'itérations à simuler.

Pour tout type de face, un retrait évoluant de manière linéaire dans le temps est appliqué en accord avec les résultats expérimentaux. Pour cela, une "période" $\overline{k^{(hkl)}}$ est définie par le nombre d'itérations nécessaires pour dissoudre une CE en contact avec le fluide. Les valeurs des paramètres $\overline{k^{(hkl)}}$ de chaque face sont listées dans la table VIII.4. Comme observé expérimentalement, les faces $(\overline{1}01)$ et $(\overline{1}\overline{1}1)$ se dissolvent dix fois plus rapidement que les faces (001), (010) et $(\overline{1}10)$. Pour les faces (100) et (011), qui peuvent intervenir lors des simulations mais qui n'ont pas été étudiées expérimentalement, nous avons choisi une valeur arbitraire de 10. Pour vérifier que la modification de cette valeur n'impacte pas les conclusions de l'étude, nous avons réalisé une autre série de simulations avec $\overline{k^{(100)}} = \overline{k^{(011)}} = 1$ (simulations').

A chaque itération, le modèle compte le nombre de CE existantes, le nombre de faces en contact avec le fluide et l'orientation de ces faces. Ces données sont ensuite utilisées pour calculer le volume dissous, la surface S (m^2) du cristal et *a fortiori* la vitesse de dissolution par unité de surface et par itération. La vitesse de dissolution r peut être obtenue en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'aide de l'équation VIII.1. Pour cela, le volume ΔV_{diss} (m^{-3}) dissous à chaque pas de temps est converti en moles en utilisant la masse molaire M de l'orthose ($M = 278,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ainsi que sa densité ρ ($\rho = 2,63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Pour connaître la durée, en jours, de chaque itération il suffit de faire correspondre les vitesses de retrait mesurées et modélisées. 1 itération correspond ici à 0,346 jours.

$$r = \frac{1}{S} \frac{\rho}{M} \frac{\Delta V_{diss}}{\Delta t} \quad (\text{VIII.1})$$

Habitus		(001)	(010)	($\bar{1}01$)	($\bar{1}\bar{1}1$)	($\bar{1}01$)	(100)	(011)	n_0	S_0 (μm^2)
Habitus 1 iso.	S (%)	40,28	40,52	18,73	0,24	0,00	0,00	0,23	$3,72 \cdot 10^8$	$3,67 \cdot 10^6$
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	10	10	10	10		
Habitus 1 an.	S (%)	40,28	40,52	18,73	0,24	0,00	0,00	0,23	$3,72 \cdot 10^8$	$3,67 \cdot 10^6$
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	10	10		
Habitus 2 an.	S (%)	44,31	44,31	0,06	0,00	0,06	11,01	0,25	$4,96 \cdot 10^8$	$4,47 \cdot 10^6$
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	10	10		
Habitus 3 an.	S (%)	19,06	44,75	8,81	0,22	26,94	0,00	0,22	$5,66 \cdot 10^7$	$9,67 \cdot 10^5$
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	10	10		
Habitus 1' iso.	S (%)	39,85	39,85	0,11	0,00	0,11	19,85	0,23	$2,48 \cdot 10^8$	$2,48 \cdot 10^6$
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	10	10	10	10		
Habitus 1' an.	S (%)	39,85	39,85	0,11	0,00	0,11	19,85	0,23	$2,48 \cdot 10^8$	$2,48 \cdot 10^6$
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	1	1		
Habitus 2' an.	S (%)	25,15	50,76	23,77	0,07	0,00	0,00	0,31	$9,26 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^6$
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	1	1		
Habitus 3' an.	S (%)	29,23	29,17	0,00	0,10	41,23	0,00	0,18	$1,24 \cdot 10^8$	$1,69 \cdot 10^6$
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	1	1		

Tableau VIII.4: Paramètres d'entrée utilisés dans le modèle d'évolution du taux de dissolution au cours du temps à l'échelle de l'habitus cristallin. Le nom des habitus modélisés est listé dans la première colonne. Les colonnes suivantes présentent la proportion de surface de chaque face dans l'habitus initial et les paramètres cinétiques $\bar{k}^{(hkl)}$ utilisés pour chaque face. Le paramètre $\bar{k}^{(hkl)}$ correspond à la période (le nombre d'itérations) après laquelle une CE en contact avec le fluide dans une direction donnée se dissout. Comme observé expérimentalement, certaines faces de l'orthose se dissolvent dix fois plus rapidement que d'autres (par exemple les faces ($\bar{1}01$) et ($\bar{1}\bar{1}1$) comparées aux faces (001), (010) et ($\bar{1}10$)). Les périodes $\bar{k}^{(hkl)}$ des faces (011) et (100) (non étudiées expérimentalement) ont été arbitrairement fixées à 10 pour les simulations effectuées pour les habitus 1, 2 et 3 et à 1 pour les habitus 1', 2' et 3'. Les deux dernières colonnes présentent le nombre initial de CE au sein du cristal ainsi que la surface initiale du cristal (μm). Les habitus construits sont représentés dans la figure VIII.7.

2.2 Résultats du modèle

Les résultats des différentes simulations sont présentés dans la figure VIII.7. Les caractéristiques des habitus sont détaillées dans le tableau VIII.4. On remarque que les vitesses de dissolution calculées correspondent bien à celles mesurées expérimentalement. Par exemple, dans le cas des habitus 1 et 1' où les faces se dissolvent toutes à la vitesse des faces lentes (courbes Habitus 1 iso. et Habitus 1' iso. de la figure VIII.7 (b) et (b')), la vitesse de dissolution globale est constante et égale à $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est équivalente à la vitesse de dissolution des faces F1 mesurée loin de l'équilibre (cf. figure VIII.2).

La figure VIII.7 montre que l'anisotropie de dissolution est à l'origine d'une évolution complexe du taux de dissolution global des habitus cristallins au cours du temps. En effet, la vitesse de dissolution n'atteint jamais un état stationnaire. De plus, le taux de dissolution initial et son évolution dans le temps dépendent de

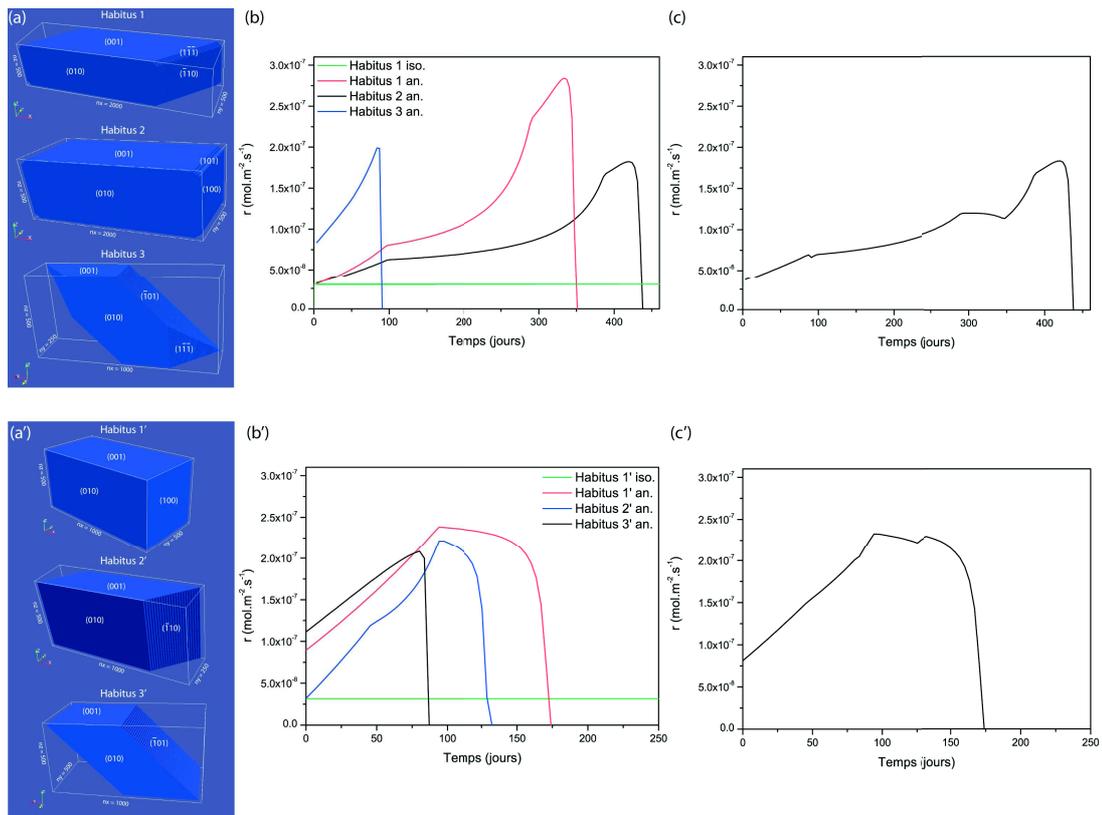


FIGURE VIII.7: Résultats numériques de l'évolution de la vitesse de dissolution de différents habitus cristallin au cours du temps. (a) et (a') Caractéristiques des habitus modélisés. (b) et (b') Evolution de la vitesse de dissolution des habitus 1, 2 et 3 et 1', 2' et 3' au cours du temps. Pour les dissolutions anisotropes, un facteur dix entre les vitesses de dissolution des faces de type F2 ($(\bar{1}01)$ et $(\bar{1}\bar{1}1)$) et les faces de type F1 a été défini, en accord avec les résultats expérimentaux. La vitesse de dissolution de la face (100) (non mesurée dans cette étude), a été fixée arbitrairement à la valeur typique utilisée pour les faces de type F1 dans les simulations du graphique (b) et pour les faces de type F2 dans les simulations du graphique (b'). Les valeurs des paramètres utilisés dans les simulations sont listées dans la table VIII.4. Les graphiques (c) et (c') représentent les vitesses globales observées sur une poudre composée de l'ensemble des trois habitus simulés.

la morphologie initiale des cristaux. Les résultats montrent que lorsque une face se dissout dix fois plus rapidement que les autres, la proportion de surface de la face rapide augmente au cours de la réaction au détriment des faces lentes. Par conséquent, le taux de dissolution augmente lui aussi jusqu'à être dix fois plus élevé que le taux de dissolution calculé dans le cas isotrope (*i.e.* habitus composé uniquement de faces lentes).

Notons que la différence de vitesse de dissolution entre les cas isotropes et anisotropes peut augmenter drastiquement si le rapport entre les vitesses de dissolution des faces rapides et des faces lentes est supérieur à dix. Ce scénario peut

être observé pour d'autres structures anisotropes telles que les inosilicates (*e.g.* cas du diopside étudié par Daval et al. (2013) où un facteur 100 est observé entre les faces rapides et les faces lentes), phyllosilicates, ou si les faces des type K et S sont considérées.

Les graphiques (c) et (c') de la figure VIII.7 présentent les vitesses de dissolution globales observées dans le cas où les trois habitus modélisés se dissolvent simultanément. Cela peut-être comparé à la dissolution d'une poudre composée de grains présentant trois types d'habitats principaux. Dans ce cas on observe que les variations de vitesse sont moins importantes. Le mélange des différents habitats tend à lisser les courbes d'évolution de la vitesse au cours du temps. Ce lissage peut potentiellement être encore plus important si on considère un grand nombre de grains de morphologie différente.

De plus, sur des temps courts, de l'ordre de 30 jours, qui correspond à la durée de la plupart des expériences de dissolution sur poudre, on observe que la vitesse augmente au maximum d'un facteur deux. La non-prise en compte de l'évolution de la surface réactive à l'échelle de l'habitus lors d'expériences sur poudre engendre donc des résultats erronés sans être dramatiques par ailleurs.

Sur le terrain, la vitesse de dissolution des minéraux et l'évolution de cette vitesse au cours du temps dépend aussi de leur morphologie. Si le fluide circule dans des fractures composées de minéraux possédant une orientation préférentielle ou, au contraire, si celui-ci se trouve en contact avec une collection importante et aléatoire d'orientations cristallographiques, les résultats pourraient varier de plusieurs ordres de grandeur. Pour compléter ce travail, l'étude de la morphologie des minéraux au sein des fractures de roches semble nécessaire. On pourrait ainsi, construire un modèle adapté à la réalité du terrain afin d'estimer plus justement les vitesses de dissolution.

Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics

Geochimica et Cosmochimica Acta

Marion Pollet-Villard^{*,1}, Damien Daval^{1,2}, Philippe Ackerer¹, Giuseppe D. Saldi², Bastien Wild¹, Kevin G. Knauss² and Bertrand Fritz¹

¹ *Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, Université de Strasbourg/EOST, CNRS, 67084, Strasbourg, France*

² *Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA*

Revised form submitted on May 30, 2016

Abstract

Which conceptual framework should be preferred to develop mineral dissolution rate laws, and how the aqueous mineral reactivity should be measured? For over 30 years, the classical strategy to model solid dissolution over large space and time scales has relied on so-called kinetic rate laws derived from powder dissolution experiments. In the present study, we provide detailed investigations of the dissolution kinetics of K-feldspar as a function of surface orientation and chemical affinity which question the commonplace belief that elementary mechanisms and resulting rate laws can be retrieved from conventional powder dissolution experiments. Nanometer-scale surface measurements evidenced that K-feldspar dissolution is an anisotropic process, where the face-specific dissolution rate satisfactorily agrees with the periodic bond chain (PBC) theory. The chemical affinity of the reaction was shown to impact differently the various faces of a single crystal, controlling the spontaneous nucleation of etch pits which, in turn, drive the dissolution process. These results were used to develop a simple numerical model which revealed that single crystal dissolution rates vary with reaction progress. Overall, these results cast doubt on the conventional protocol which is used to measure mineral dissolution rates and develop kinetic rate laws, because mineral reactivity is intimately related to the morphology of dissolving crystals, which remains totally uncontrolled in powder dissolution experiments. Beyond offering an interpretive framework to understand the large discrepancies consistently reported between sources and across space scales, the recognition of the anisotropy of crystal reactivity challenges the classical approach for modelling dissolution and weathering, and may be drawn upon to develop alternative treatments of aqueous mineral reactivity.

1 Introduction

Chemical weathering spontaneously affects most solids including building and industrial materials (e.g. Nicoleau et al. 2013; King et al. 2014; Hellmann et al. 2015), biomaterials (e.g. Derry et al. 2005) or geomaterials (e.g. Lasaga and Luttge 2001). Accordingly, mineral dissolution drives a series of fundamental processes of industrial (e.g. CO₂ sequestration (Knauss et al. 2005; Saldi et al. 2015), enhanced geothermal systems (Fritz et al. 2010)), biological (e.g. nutrient supply, see Lower et al. 2001) and geologic (e.g. carbon cycle (Maher and Chamberlain 2014)) relevance. For most of these fields and in particular, in Earth sciences,

two main approaches have been commonly applied to model the fate of chemical weathering at large space and time scales. The first category of models relies on a phenomenological, top-down strategy where empirical relations between mineral dissolution and effective external forcing parameters such as temperature or runoff are used (Berner 1990). Since the early 90's, this approach has been gradually superseded by reactive transport models, where mineral reactivity is accounted for via kinetic rate laws derived from dissolution experiments carried out on powdered single-crystals. This strategy now fuels most simulations of fluid-mineral interactions (see e.g. Knauss et al. 2005; Fritz et al. 2010; Beaulieu et al. 2012; Maher and Chamberlain 2014).

Compared to the top-down approach, the bottom-up strategy is often praised for its presumably greater reliability. Because experiments are conducted on powdered materials under well-defined conditions, it is often claimed that the resulting kinetic rate laws supposedly reflect the underlying elementary dissolution and precipitation mechanisms (Schott et al. 2009), rendering the corresponding fluid-mineral simulations more robust. In addition to their technical simplicity, measurements of bulk dissolution rates became widespread and conventional because of the conceptual framework in which the corresponding kinetic rate laws have been developed. Application of the transition state theory (TST) initially developed for elementary reactions in homogeneous media to overall dissolution processes in heterogeneous media was proposed in the early 80's (Aagaard and Helgeson 1982), and subsequently coupled to surface complexation models (SCM), paving the way to the SCM/TST framework (Schott et al. 2009). A fundamental and appealing implication of applying this conceptual framework is that the complexity of heterogeneous chemical reactions is boiled down to the isotropic dissolution of a given solid, justifying the conventional measurement of bulk dissolution rates, and pushing to the background any potential crystallographic control on the reaction rate and rate law.

Arguably, the SCM/TST framework has succeeded in describing the dissolution of materials with simple chemistry and fairly high symmetry space-groups, such as simple metal oxides or hydroxides (e.g. Schott et al. 2009; Ohlin et al. 2010 and references therein). However, the detailed mechanisms and corresponding dissolution rate laws for more complex materials such as silicates are still a source of lively debate (e.g. Burch et al. 1993; Oelkers et al. 1994; Lasaga and Lüttge 2001; Gautier et al. 1994; Hellmann and Tisserand 2006; Beig and Lüttge 2006; Hellmann et al. 2010; Gruber et al. 2014). More broadly, rate data collected via the

conventional approach have long been shown to diverge from their field counterparts (White and Brantley 2003), revealing inconsistencies of orders of magnitude for most minerals, even at the laboratory scale (Fischer et al. 2014), which questions the reliability of rate models developed on such datasets. As a matter of fact, aside from a limited number of studies which managed to reconcile experimental and field data at specific sites (e.g. Maher et al. 2009), upscaling laboratory results to the field without adjustments of several modeling parameters has essentially remained an elusive goal.

The source for the above-mentioned discrepancies remains an open question: aside from identified complicating factors including aqueous transport-limitations (Ruiz-Agudo et al. 2012; Laanait et al. 2015) or passivation by surface layers (Daval et al. 2011, 2013), a handful of recent studies has pointed out that mineral surfaces do not homogeneously and isotropically react with aqueous fluids (Godinho et al. 2012; Daval et al. 2013; Godinho et al. 2014; Fischer et al. 2014; Laanait et al. 2015). Although crystallographic control of aqueous mineral reactivity has been suggested for decades (e.g. Gratz et al. 1991), the lack of quantitative data coupled to the potential problems inherent to the difficulties associated with modeling of anisotropic dissolution (such as tracking mineral texture over time in reactive transport codes), the heterogeneity and anisotropic nature of the dissolution process has long remained overlooked. In fact, the recognition that atomic ordering primarily impacts solid reactivity is relatively new, essentially resulting from the advent of microscopic, spectroscopic and computational methods allowing one to probe heterogeneous reactions at the molecular-level (e.g. Yanina and Rosso 2008; Bandstra and Brantley 2008; Kubicki et al. 2012; Daval et al. 2013; Lüttge et al. 2013; Kurganskaya and Lüttge 2013a; Fenter et al. 2014). Taken together, these recent observations motivated the present study, aimed at clarifying the validity and limitations of the conventional protocol commonly used to measure and upscale mineral dissolution rates.

Below, we provide measurements of K-feldspar (orthoclase, $KAlSi_3O_8$) dissolution, considered as a model mineral. Orthoclase was selected because of (1) its chemical composition and low-symmetry space-group, which substantially deviate from simple oxides/hydroxides for which the SCM/TST model putatively applies, (2) the fairly large dataset related to the bulk dissolution kinetics and dissolving surface structure of orthoclase (see Gautier et al. 1994; Fenter et al. 2014 and references therein) and feldspars as a whole (Beig and Lüttge 2006; Hellmann and Tisserand 2006; Hellmann et al. 2010) and (3) undoubtedly, the relevance

of feldspar dissolution for major processes such as atmospheric CO_2 drawdown through continental weathering of silicates (Kampman et al. 2009). As opposed to previously applied methods (e.g. Gautier et al. 1994; Hellmann and Tisserand 2006) and following the pioneering measurements of Lüttge et al. (1999), our study benefited from the use of vertical scanning interferometry (VSI) technique to monitor orthoclase dissolution kinetics as a function of surface orientation and chemical affinity, which represents the driving force for any chemical reaction and is consequently the most fundamental parameter to be investigated.

2 Materials and methods

2.1 Sample characterization and preparation

The starting material is a natural orthoclase single crystal from Afghanistan. No minor phases were detected with X-ray diffraction or scanning electron microscopy (SEM). Monolithic orthoclase samples (tens to several mm on a side) were cut with a diamond blade saw and polished through a multi-step abrasive sequence using diamond suspensions of decreasing grain sizes and soft polishing cloths, with an ultimate polishing step in a colloidal silica suspension. Although such treatments were previously shown to potentially increase the density of shallow (< 100 nm-deep) damage, they were also shown to negligibly affect the defect density of the inner mineral volume (e.g. Lucca et al. 2006). The crystallographic orientation of each sample was determined using an electron backscatter diffraction (EBSD) detector attached to the SEM (TESCAN[®] Vega 2). The initial roughness of each surface was measured at different scales with vertical scanning interferometer (ZYGO[®] NewView 7300). For each sample, the initial average arithmetic roughness (Ra), defined as the arithmetic average of the absolute values of the roughness profile, ranged between 5 nm and 20 nm, and Rq (the roughness calculated with the root-mean-square of the vertical distance between the surface elevation and the mean surface line) ranged between 7 nm and 28 nm. These initial roughness parameters were measured on $270 \times 360 \mu\text{m}^2$ VSI images.

2.2 Aqueous dissolution experiments

Oriented samples were mounted in a titanium support as designed by Daval et al. (2013) (Fig. IX.1 a), where a VITON[®] disk held with a screw creates a non-wetted reference area. Partially masked samples were reacted in a synthetic alkaline solution in Parr[®] mixed-flow reactor at 180°C and 50 bars for durations

ranging from one to three weeks to check for the linearity of the surface retreat as a function of time. In this set-up, the pressure is kept constant through the use of a back pressure regulator (Grove Mity Mite[®] S91XW), and the aqueous solution was continuously stirred thanks to a magnetic stirrer rotating at a constant speed of 125 RPM. Such rotation speeds are usually sufficient to ensure dissolution rates that are not transport-controlled for the range of mineral reactivity which is considered (see e.g. Saldi et al. 2013).

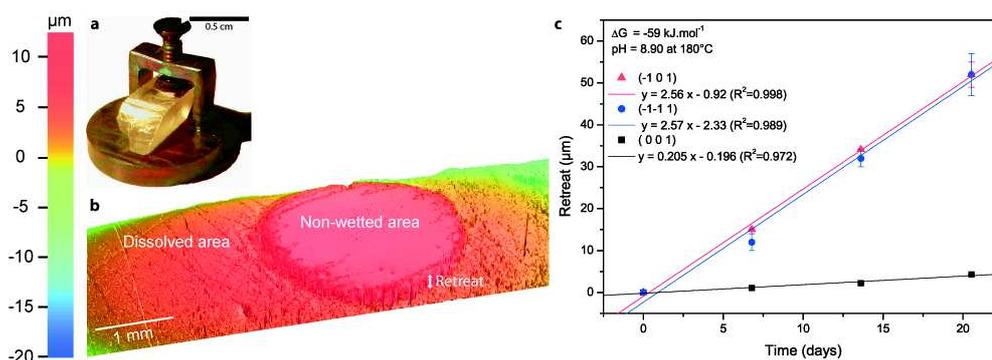


Figure IX.1: Surface retreat measurements after face-specific dissolution experiments. **a**, After initial surface roughness measurements by AFM and VSI, K-feldspar sample was mounted on a passivated titanium jig. A Viton disk held with a screw creates a non-wetted reference surface. The crystal is subsequently altered in a flow-through reactor at 180°C in a synthetic alkaline solution. **b**, Illustrative 3D-view of face $(\bar{1}\bar{1}1)$ realized by VSI after one week of alteration, evidencing a typical surface retreat between the non-wetted reference area and the dissolved area. **c**, Surface retreat measurements carried out on faces $(\bar{1}01)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ and (001) as a function of time (see tables IX.1-IX.3 for details regarding the corresponding MRGT2 experiment). The surface retreat is linear with time (i.e., the dissolution rate is constant) but depends on the crystallographic orientation: a tenfold factor is observed between the slowest face (001) and the others.

Inlet solutions were made with ultrapure deionized water ($18.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$) and analytical grade NaOH , KCl , AlCl_3 and Na_2SiO_3 . The pH was adjusted with the concentration of NaOH in the solution ($\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9.1 \pm 0.3$). No pH buffer was used in solution because, as it has been generally observed, buffers can influence the dissolution rate of silicates (e.g. Golubev and Pokrovsky 2006). Investigating the dissolution of K-feldspar in alkaline solutions ensures that the dissolution process is not influenced by the formation of amorphous silica-rich surface layers (Hellmann et al. 1997) which could ultimately control the dissolution rate of the silicate mineral (e.g. Daval et al. 2013; Maher et al. 2016). The Al concentration was kept constant ($[\text{Al}] = 3.8 \pm 0.5 \text{ ppm}$) for each experiment to get rid of any potential inhibitory effect that Al may play on the dissolution rate, as suggested in several studies (Gautier et al. 1994). The concentration of the others chemical

species was varied to investigate different values of the Gibbs free energy of orthoclase dissolution (ΔG). During experiments, the outlet fluid was sampled every day. Compositions of the inlet and the outlet solutions were measured by ICP-AES (THERMO[®] ICAP 6000 Series). Aqueous concentrations at steady-state conditions are listed in Table IX.1. The CHES[®] code (Van der Lee and De Windt 2002) was used to determine the in situ pH and saturation indices with respect to orthoclase and secondary phases. It was verified that all solutions were undersaturated with respect to any secondary phase.

Expt.	t (days)	ν (mL.min ⁻¹)	pH _{180°C}	Concentrations out (ppm)					Ionic strength (mol.L ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
				Si	Al	K	Na	Cl		
MRG1	6.8	0.07	8.9	3.20	4.29	1.18	92.54	22.61	4.04E-3	-49
MRG2	7.0	0.07	8.9	3.23	4.32	1.46	92.34	13.77	4.04E-3	-48
MRG3	6.9	0.10	9.5	87.63	3.53	43.40	252.89	52.73	1.18E-2	-6
MRG4	7.0	0.10	9.5	85.66	3.29	42.62	252.89	52.08	1.18E-2	-7
MRG5	6.9	0.10	9.0	8.23	4.10	3.52	114.99	17.16	5.06E-3	-36
MRG6	7.0	0.10	9.0	8.51	4.26	3.72	115.04	17.10	5.07E-3	-35
MRG7	6.9	0.34	9.2	0.64	3.64	0.22	183.94	13.72	7.96E-3	-81
MRG8	6.9	0.35	9.2	0.65	3.61	0.20	183.94	13.46	7.96E-3	-81
MRG9	7.0	0.10	9.2	41.33	3.62	17.06	184.13	27.43	8.31E-3	-16
MRG10	6.8	0.10	9.2	43.66	3.63	22.74	184.18	31.97	8.46E-3	-14
MRG11	6.9	0.10	9.5	62.34	3.40	29.98	391.83	32.99	1.73E-2	-18
MRG12	6.9	0.10	9.5	64.07	3.67	28.69	390.83	41.14	1.73E-2	-17
MRG13	6.9	0.10	9.5	85.06	3.55	39.00	391.21	45.74	1.74E-2	-13
MRG14	7.0	0.10	9.5	86.41	3.69	37.27	390.83	48.09	1.74E-2	-12
MRG15	6.9	0.26	8.9	0.58	3.78	0.24	91.98	14.43	3.99E-3	-75
MRG16	6.9	0.26	8.9	0.78	3.81	0.30	91.99	14.36	4.00E-3	-71
MRG17	6.9	0.38	8.9	0.39	3.74	0.15	91.98	14.41	3.99E-3	-81
MRG18	6.8	0.38	9.2	0.91	3.81	0.38	160.97	14.00	6.97E-3	-77
MRG19	6.8	0.10	9.1	22.25	3.64	10.57	161.01	22.04	7.19E-3	-24
MRG20	6.8	0.10	9.1	23.10	4.05	10.21	160.97	22.75	7.18E-3	-23
MRGP1	6.9	0.23	9.2	3.03	3.55	1.24	161.06	9.04	7.00E-3	-55
MRGP2	7.7	0.24	9.3	4.24	3.58	1.62	195.58	0.00	8.49E-3	-53
MRGT1	4.8	0.20	9.0	0.25	3.99	0.12	114.96	12.82	4.99E-3	-89
MRGT2	20.5	0.20	8.9	1.45	3.78	1.11	97.09	13.58	4.23E-3	-59
MRGT3	3.5	0.20	8.9	2.19	3.71	1.32	101.29	13.83	4.43E-3	-54

Table IX.1: Summary of experimental and calculated aqueous data of face-specific K-feldspar dissolution experiments. Columns 1-4 indicate: the name of experiment, the total time duration of experiment (days), the flow-rate ν of the pump (mL.min⁻¹) and the pH_{in situ} calculated with the CHES[®] code. The in situ solution compositions (in ppm) are listed in the five next columns. Fluid concentration measurements, excepted for [Cl], were carried out with ICP-AES. The two last columns present the ionic strength (mol.L⁻¹) of the solution and the ΔG (kJ.mol⁻¹) value with respect to K-feldspar dissolution calculated using CHES[®].

2.3 Vertical scanning interferometry (VSI) surface topography measurements

After dissolution experiments, sample surfaces were analyzed with VSI in stitching mode (magnification: $\times 5$) to estimate the average change in height between

the unreacted reference surface and the reacted mineral surface (Fig. IX.1 b). For each oriented sample, dissolution rates were calculated according to the following equation (see e.g. Arvidson et al. 2004):

$$r^{(hkl)} = \frac{\Delta h}{\Delta t} \bar{V}^{-1} \quad (\text{IX.1})$$

where $r^{(hkl)}$ ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) is the dissolution rate of the (hkl) face, Δh (m) is the surface retreat, Δt (s) is the alteration duration and \bar{V} ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) is the molar volume of orthoclase. Surface imaging at higher magnification ($\times 10$ to $\times 100$) was also achieved in order to quantify the etch pit density. The images were subsequently processed by color thresholding using the *ImageJ* software (Abramoff et al. 2004; Schneider et al. 2012). Measurements were performed after equal time durations on faces (001), (010), ($\bar{1}10$), ($1\bar{3}0$) and ($\bar{1}\bar{1}1$) over the entire range of ΔG conditions that was investigated. The statistical analysis of pits covering the ($\bar{1}01$) face was not possible because of the complex surface features of this face, possibly resulting from the extensive coalescence of etch pits which prevented the above-described image processing.

3 Results

3.1 Face-specific dissolution rate of K-feldspar

The surface retreat measurements and associated dissolution rates of 6 natural faces of orthoclase were calculated and are listed in Tables IX.2 and IX.3, respectively. Because the application of Eq. (IX.1) requires that the overall surface retreat is a linear function of time, the temporal evolution of the surface retreat was monitored on several selected experimental conditions for durations of up to 3 weeks (Fig. IX.1 c and Table IX.2). These specific experiments verified that the surface retreat increases linearly with time.

The rate data are reported as a function of ΔG in Fig. IX.2. To get rid of any contribution to the measured dissolution rates of the slight variations in pH from one experiment to the other, the measured experimental K-feldspar dissolution rates (blue triangles) were corrected and recalculated for an exact pH of 9.0, based on the pH-dependence of K-feldspar dissolution given by Palandri and Kharaka 2004 (black squares) (see Daval et al. 2010). Of note, this correction assumes that the pH-dependence is the same for all faces. To the best of our knowledge, whether or

Expt.	t (days)	Surface retreat Δh (μm)			Expt.	t (days)	Surface retreat Δh (μm)		
		(010)	($\bar{1}\bar{1}1$)	($\bar{1}\bar{3}0$)			(001)	($\bar{1}01$)	($\bar{1}10$)
MRG1	6.8	1.1 ± 0.3	5.1 ± 0.2	1.4 ± 0.1	MRG2	7.0	1.2 ± 0.2	12.0 ± 0.2	2.6 ± 0.2
MRG3	6.9	0.11 ± 0.02	0.4 ± 0.1	0	MRG4	7.0	0	0	0
MRG5	6.9	2.4 ± 0.7	7 ± 2	1.2 ± 0.3	MRG6	7.0	0.39 ± 0.05	10.1 ± 0.1	1.1 ± 0.3
MRG7	6.9	1.6 ± 0.7	18 ± 2	2.8 ± 0.5	MRG8	6.9	2.3 ± 0.7	17.4 ± 0.3	2.7 ± 0.7
MRG9	7.0	0.5 ± 0.2	2.0 ± 0.5	0.3 ± 0.1	MRG10	6.8	0.2 ± 0.1	3.6 ± 0.1	0.32 ± 0.02
MRG11	6.9	0.05 ± 0.03	0.8 ± 0.5	0.6 ± 0.3	MRG12	6.9	0.14 ± 0.05	2.3 ± 0.1	0.6 ± 0.3
MRG13	6.9	0.19 ± 0.04	0.4 ± 0.1	0.1 ± 0.05	MRG14	7.0	0.10 ± 0.05	0.76 ± 0.03	0.14 ± 0.05
MRG15	6.9	2.4 ± 0.5	10.8 ± 0.3	2.3 ± 0.4	MRG16	6.9	1.6 ± 0.2	10.85 ± 0.05	1.6 ± 0.3
MRG17	6.9	1.8 ± 0.5	9.3 ± 0.5	1.7 ± 0.3	MRG18	6.8	2.1 ± 0.2	-	2.7 ± 0.2
MRG19	6.8	0.5 ± 0.2	5.4 ± 0.1	1.4 ± 0.2	MRG20-01	6.8	0.28 ± 0.05	9.3 ± 0.3	-
-	-	-	-	-	MRG20-02	6.8	0.4 ± 0.2	-	-
MRGT1					MRGT1				
t ₁	1.6	0.13 ± 0.02	-	-	t ₁	1.6	0.24 ± 0.05	-	-
t ₂	2.2	0.20 ± 0.05	-	-	t ₂	2.2	0.32 ± 0.05	-	-
t ₃	4.8	0.7 ± 0.2	-	-	t ₃	4.8	0.9 ± 0.1	-	-
MRGT2					MRGT2				
t ₁	6.8	-	12 ± 2	-	t ₁	6.8	1.1 ± 0.1	15.0 ± 0.2	-
t ₂	13.6	-	32 ± 2	-	t ₂	13.6	2.2 ± 0.1	34.1 ± 0.2	-
t ₃	20.5	-	52 ± 5	-	t ₃	20.5	4.3 ± 0.1	52 ± 3	-
MRGT3					MRGT3				
t ₁	1.79	1.8 ± 0.5	4.2 ± 0.5	1.0 ± 0.2	t ₁	1.79	0.5 ± 0.2	-	-
t ₂	3.5	2.5 ± 0.5	8.0 ± 0.5	1.5 ± 0.5	t ₂	3.5	1.0 ± 0.2	-	-

Table IX.2: Surface retreat measurements. The first two columns indicate the name of experiment and the time duration. The surface retreats measured by VSI in stitching mode with 5x-magnification are listed in the next three columns (μm). The left part of the table present results for (010), ($\bar{1}\bar{1}1$) and ($\bar{1}\bar{3}0$) faces and on the right are results for (001), ($\bar{1}01$) and ($\bar{1}10$) faces.

not the pH-dependence of K-feldspar dissolution varies with crystallographic orientation is unknown. However, for most cases, the pH variations were very modest, resulting in limited variations of the adjusted rate values. The solid black lines (Fig. IX.2) represent non-linear least-squares curve fittings (Levenberg-Marquardt method) using the phenomenological relation of Hellmann and Tisserand (2006). The fitting parameters are listed in Table IX.4 – note that the actual values of the fitted parameters are not meant to be related to any specific molecular mechanism at that stage. In fact, our main concern was to propose an *ad hoc* curve which could adequately fit our experimental datasets to ultimately provide overall $r - \Delta G$ relations for the arbitrary crystal morphologies reported in Fig. IX.4. Solid red lines are rate-curves based on the transition state theory.

The relation between $r^{(hkl)}$ and ΔG is apparently specific to the crystallographic orientation which is considered, since the dissolution rate plateau value observed at far-from-equilibrium conditions is different for each face (Fig. IX.2). The face-specific dissolution rates $r^{(hkl)}$ observe the following trend: $r^{(001)} \approx r^{(010)} \approx r^{(\bar{1}10)} \lesssim r^{(\bar{1}\bar{3}0)} \ll r^{(\bar{1}01)} \approx r^{(\bar{1}\bar{1}1)}$. A tenfold factor is measured between the rate plateau value of the slowest dissolving face (001) and the fastest dissolving face ($\bar{1}\bar{1}1$). In addition, the shape of the $r - \Delta G$ relations also depends on the crystallographic ori-

Expt.	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	pH _{180°C}	r (10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹)			r^* (10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹)		
			(010)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	(1 $\bar{3}$ 0)	(010)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	(1 $\bar{3}$ 0)
MRG1	-49	8.9	18	82	23	21	100	27
MRG3	-6	9.5	1.7	6.3	0	0.7	2.5	0
MRG5	-36	9.0	38	11	19	39	113	19
MRG7	-81	9.2	25	284	44	17	186	29
MRG9	-16	9.2	7.8	31	4.7	5.8	23	3.5
MRG11	-18	9.5	0.8	13	9.5	0.3	4.9	3.7
MRG13	-13	9.5	3.0	6.4	1.6	1.2	2.6	0.6
MRG15	-75	8.9	38	172	37	46	208	44
MRG17	-81	8.9	29	148	27	35	179	33
MRG19	-24	9.1	8.0	86	22	6.3	68	18
MRGT1	-89	9.0	15	-	-	15	-	-
MRGT2	-59	8.9	-	271	-	-	310	-
MRGT3	-54	8.9	83	258	50	100	312	60
Expt.	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	pH _{180°C}	r (10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹)			r^* (.10 ⁻⁹ mol.m ⁻² .s ⁻¹)		
			(001)	($\bar{1}\bar{0}\bar{1}$)	($\bar{1}\bar{1}\bar{0}$)	(001)	($\bar{1}\bar{0}\bar{1}$)	($\bar{1}\bar{1}\bar{0}$)
MRG2	-48	8.9	19	188	41	23	228	49
MRG4	-7	9.5	0	0	0	0	0	0
MRG6	-35	9.0	6.1	157	17	6.2	160	17
MRG8	-81	9.2	37	277	43	24	181	28
MRG10	-14	9.2	3.2	58	5.1	2.4	43	3.8
MRG12	-17	9.5	2.2	36	9.5	0.9	14	3.7
MRG14	-12	9.5	1.6	12	2.2	0.6	4.9	0.9
MRG16	-71	8.9	25	172	25	31	208	31
MRG18	-77	9.2	34	-	43	25	-	32
MRG20-01	-23	9.1	4.5	149	-	3.6	118	-
MRG20-02	-23	9.1	6.4	-	-	5.1	-	-
MRGT1	-89	9.0	19	-	-	18	-	-
MRGT2	-59	8.9	21	280	-	24	320	-
MRGT3	-54	8.9	31	-	-	37	-	-

Table IX.3: Calculated dissolution rates based on surface retreat measurements. The first two columns provide the name of experiment and the Gibbs free energy of the reaction with respect to K-feldspar dissolution. The next four columns indicate the pH in situ of the experiment and the dissolution rate of the different crystallographic orientations (in mol.m⁻².s⁻¹). The dissolution rates recalculated for an exact pH of 9.0, adjusted from measured r and based on the pH-dependence of K-feldspar dissolution given by Palandri and Kharaka (2004) are listed in the last three columns.

entation. Whereas the (001), (010) and ($\bar{1}\bar{1}\bar{0}$) faces exhibit a relatively well-defined switch from rapid to slower dissolution rate, the dissolution rate of the ($\bar{1}\bar{0}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) and (1 $\bar{3}$ 0) faces decreases more gradually as ΔG increases. Finally, one can notice that the $r - \Delta G$ relations are systematically at odds with the TST-based relation implemented in most reactive transport codes.

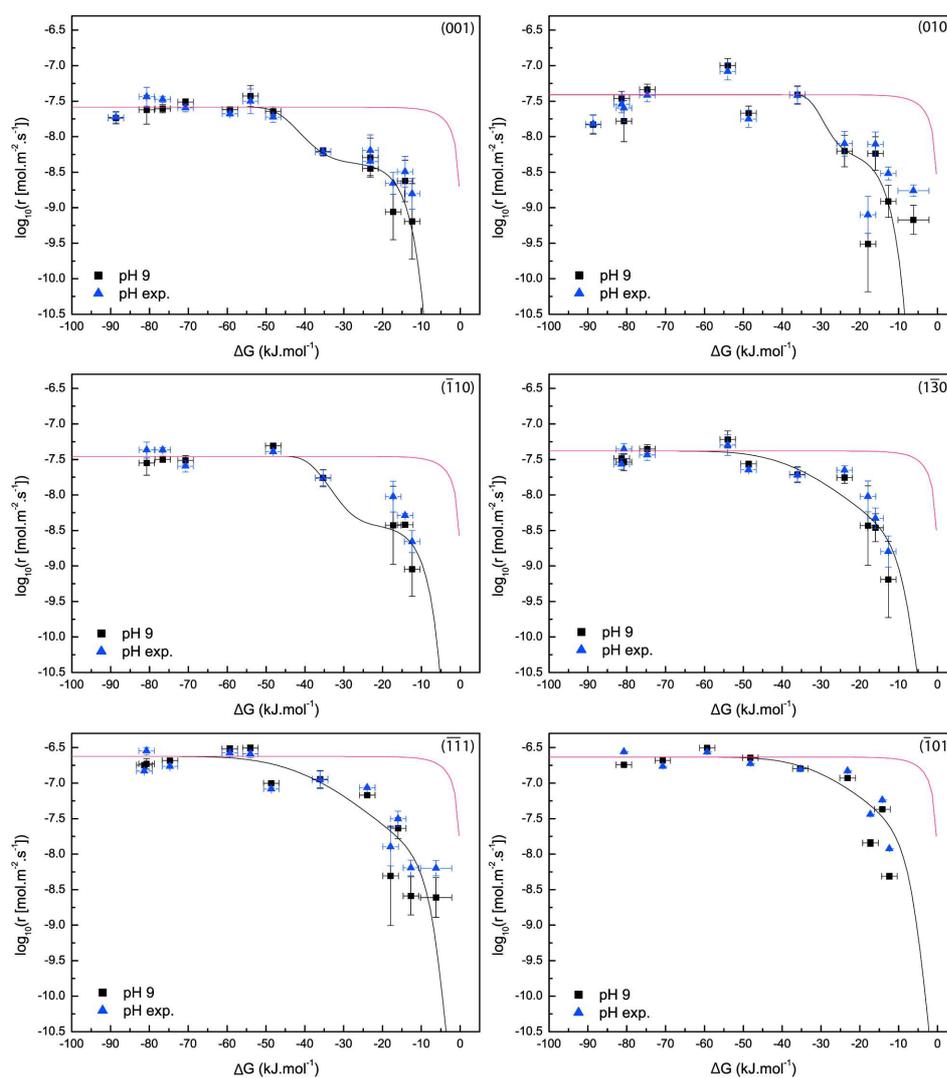


Figure IX.2: $r - \Delta G$ relations for the six crystallographic orientations investigated in the present study: (001), (010), $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}\bar{3}0)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ and $(\bar{1}01)$. Dissolution experiments were carried out at 180°C and $\text{pH}_{in\text{ situ}} = 9.1 \pm 0.3$. To remove any contribution of the slight variations in pH from one experiment to the other, the measured experimental K-feldspar dissolution rates (blue triangles) were corrected and recalculated for an exact pH of 9.0, based on the pH dependence of K-feldspar given by Palandri and Kharaka 2004 (black squares). As can be seen, for most cases, such a treatment results in very modest variations of the adjusted rate values. The solid black lines represent non-linear least-squares curve fittings (Levenberg-Marquardt method) using the phenomenological relation of Hellmann and Tisserand (2006). The fitting parameters are listed in Table IX.4 – note that the actual values of the fitted parameters are not meant to be related to any specific molecular mechanism. In fact, our main concern was to propose an ad hoc curve which could adequately fit our experimental datasets to ultimately provide overall $r - \Delta G$ relations for the arbitrary crystal morphologies reported in Fig. IX.4. Solid red lines are rate-curves based on the transition state theory, for which the rate plateau has been adjusted to the mean far-from-equilibrium dissolution rate of the considered face.

Face	k_0	α	n	m_1	m_2
(001)	2.60E-8	0.8350	3.96E-12	10.57	57.47
(010)	3.90E-8	0.8454	2.96E-12	12.45	46.70
($\bar{1}10$)	3.50E-8	0.8920	9.82E-11	10.03	16.71
($1\bar{3}0$)	4.16E-8	0.9138	2.15E-4	3.59	23.11
($\bar{1}\bar{1}1$)	2.37E-7	0.9410	1.52E-4	3.59	17.49
($\bar{1}01$)	2.32E-7	0.8743	8.72E-4	3.24	15.16

Table IX.4: Fitting parameters of $r - \Delta G$ relations based on an overall rate law adapted from Hellmann and Tisserand (2006): $r = k_0 [\alpha (1 - \exp(-ng^{m_1})) + (1 - \alpha) (1 - \exp(-g))^{m_2}]$, where k_0 is the rate plateau in $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, α is a dimensionless number that has been determined by regression, $g = |\Delta G|/RT$ and n , m_1 and m_2 are adjustable fitted parameters found with a non linear least-squares curve fitting (Levenberg-Marquardt method).

3.2 Face-specific microstructural aspects of K-feldspar surfaces

The time-resolved growth and coalescence of etch pits was monitored on selected experiments, and when possible, the etch pit density was systematically measured after equal time durations for all experiments. These measurements evidenced that the anisotropic reactivity of K-feldspar is also reflected in the microstructural features of the different surfaces (Fig. IX.3). Regarding the (001), (010) and ($\bar{1}10$) faces, abundant μm -deep 3D etch pits can be observed at far-from-equilibrium conditions. For $-45 < \Delta G < -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$, the etch pit surface density dramatically drops, and much scarcer 2-D flat bottom pits likely originating from point defects is observed. On the other hand, for ($\bar{1}\bar{1}1$) and ($1\bar{3}0$) faces, the 3D etch pits surface density remains relatively constant over the entire range of Gibbs free energies that was considered.

Overall, these results suggest that the dissolution rate of K-feldspar is tightly related to its surface microstructure, which critically depends on the crystallographic structure of K-feldspar. In the next section, we further expand the rationale which could justify such an assumption, and provide a critical analysis of the consequences of these findings.

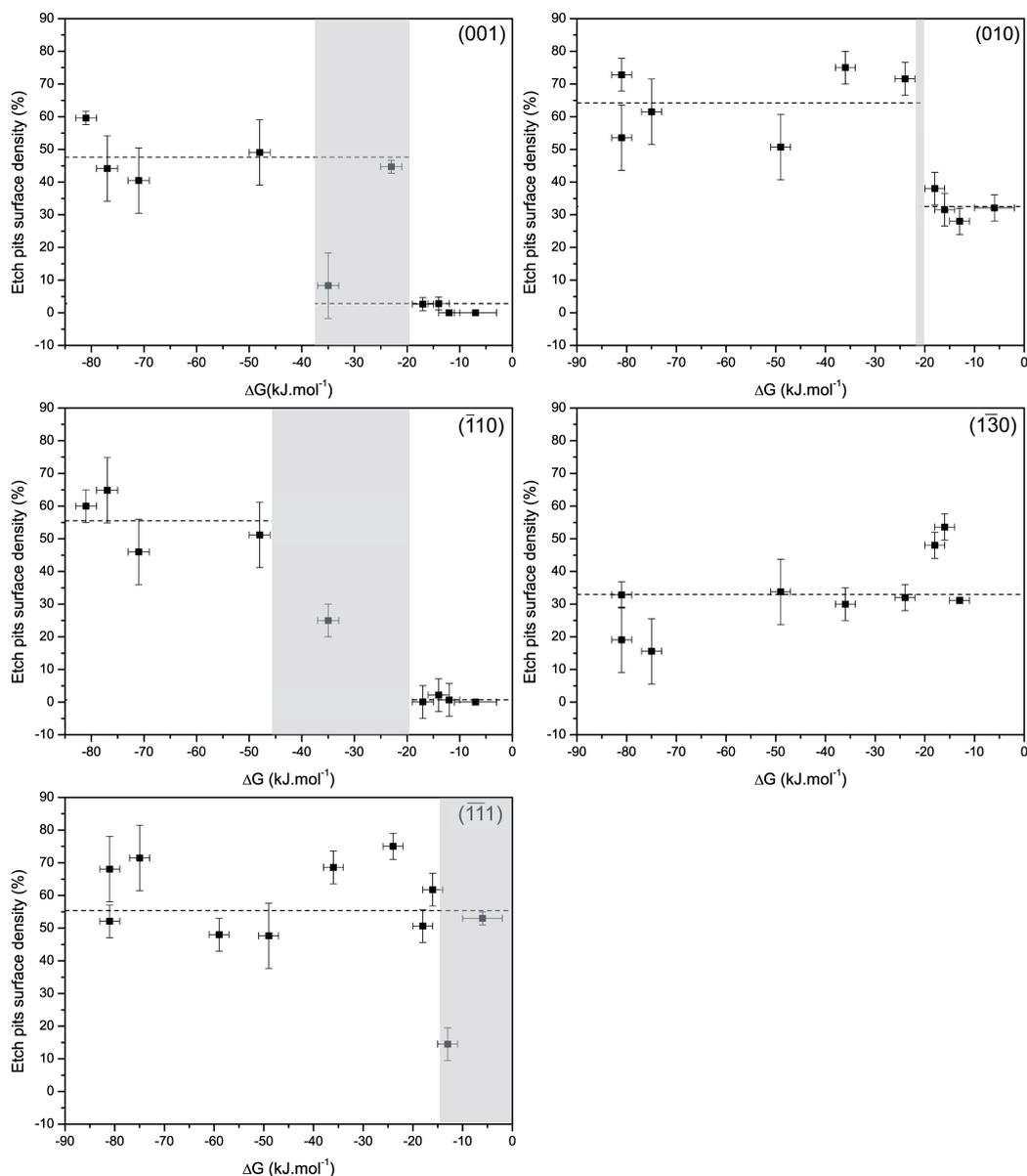


Figure IX.3: Proportion of etch pits (%) covering the surface of (001), (010), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}30$) and ($\bar{1}11$) faces as a function of ΔG . A drop in the proportion of etch pits is observed for the (001), (010) and ($\bar{1}10$) faces (F1 faces) for $-45 \text{ kJ.mol}^{-1} \leq \Delta G \leq -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (shaded area). For the ($\bar{1}30$) and ($\bar{1}11$) faces, which belong to the F2 category, no obvious modification of etch pit density can be seen for $\Delta G \lesssim -10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. These results illustrate that the TST framework fails to predict the $r - \Delta G$ relations and emphasizes the control exerted by the crystallographic structure on the reaction rate and rate law. In addition, these observations are consistent with the existence of a critical value of ΔG (ΔG^{crit}) as predicted by the stepwave model (Lasaga and Lutge 2001), where a kinetic switch is observed depending on the dominant mechanism (stepwaves originating from etch pits or dissolution at point defects and pre-existing edges and corners).

4 Discussion

4.1 Far-from-equilibrium dissolution rate as a function of surface orientation

Consistent with previous work (e.g. Zhang and Lüttge 2009), the (010) and (001) surfaces are part of the less reactive faces of K-feldspar. As opposed to other classes of silicate minerals such as inosilicates (Daval et al. 2013) or phyllosilicates (Turpault and Trotignon 1994) for which the anisotropic reactivity could be easily inferred from the connectedness of Si tetrahedrons in the crystallographic structure of the minerals, explaining the anisotropic reactivity of K-feldspar is more complex because feldspars belong the category of tectosilicates, which have a three-dimensional framework of Si tetrahedra. As such, a suitable strategy consists in analyzing the data in the framework of the periodic bond chain (PBC) theory (Hartman and Perdok 1955). The PBC theory states that crystal faces can be sorted out according to the number of uninterrupted chains of energetically strong bonds (PBC) they contain. Faces containing respectively ≥ 2 , 1 and no PBC are commonly termed F- (for flat), S- (for stepped) and K- (for kinked) faces. The structure of K-feldspar was studied by Woensdregt (1982) according to the PBC theory, who suggested to further subdivide the F category between F1 and F2 subcategories, which either contain only the strongest PBCs of the structure (with only Al-O or Si-O bonds) (F1), or also contain weaker K-O PBC (F2). Interestingly, Woensdregt (1982) proposed that faces $(\bar{1}01)$, (001) and (010) belong to the F1 subcategory, as opposed to faces $(\bar{1}\bar{1}1)$ and $(1\bar{3}0)$, which belong to the F2 category. Therefore, with the exception of face (cf. section 3.1; see also section 4.2 for further discussion), our measurements verify that face reactivity is correlated with the strength of the bonds they contain, as expected from the PBC theory.

4.2 Face-specific dissolution rates as a function of ΔG

The anisotropic nature of the dissolution process is further confirmed when the whole range of chemical affinities is considered (Fig. IX.2). According to our results, F1 faces exhibit a relatively well-defined switch from rapid to slower dissolution rate, whereas dissolution rate decreases more gradually as ΔG increases in the case of F2 faces (Figs. IX.2 and IX.4).

The divergence between the reactivity of F1 and F2 faces is also reflected by the microstructural aspects of the different surfaces (Fig. IX.3). As stated above, the etch pit density drastically decreases when approaching equilibrium for F1 faces;

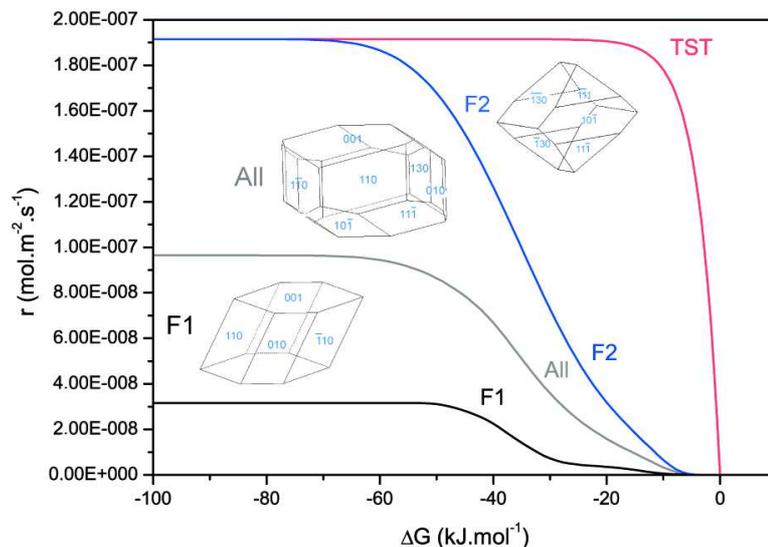


Figure IX.4: Reconstruction of the $r-\Delta G$ relations for three different ideal morphologies. The curves were calculated according to the proportion of each face for three crystal habits (one composed with only F1 faces, one composed with only F2 faces, and a final one composed with all of the six faces investigated in the present study). This figure illustrates the crucial dependence of the $r-\Delta G$ relation on the expressed faces in the K-feldspar crystal morphology.

in contrast, F2 faces are characterized by a relatively constant density of μm -deep 3D etch pits typically originating from outcropping dislocations (e.g. Gratz et al. 1991), regardless of ΔG . These observations can be interpreted in the framework of the stepwave model (Lasaga and Lutge 2001), which states that etch pit nucleation is a major driver of crystal dissolution. Following this model, a critical free energy (ΔG^{crit}) value is required to open up etch pit at line defects spontaneously, the pit walls representing a continuous source of steps which travel throughout the crystal surface, eventually leading to its overall retreat. Conversely, if this energetic threshold is exceeded, etch pit nucleation at dislocation outcrops is no longer spontaneous, and the dissolution is essentially driven by point defects and dissolution on pre-existing corners and edges at a much slower rate. Lasaga and Blum (1986) showed that a basic expression for calculating the numerical value of ΔG^{crit} at screw dislocations can be written as follows:

$$\Delta G^{crit} = -\frac{2\pi^2\sigma^2\bar{V}}{\mu b^2} \quad (\text{IX.2})$$

where σ is the surface free energy, \bar{V} is the molar volume, μ is the bulk shear modulus, and b is the Burgers vector of the dislocation. As anticipated by Lasaga and Blum (1986) and confirmed in our study, this expression illustrates that several values of ΔG^{crit} may exist for a given mineral, depending on the surface energy of the specific face which is considered, and the length of the Burgers vectors outcropping at the crystal surface. Combining this expression with the classification of K-feldspar faces proposed by Woensdregt (1982) further indicate that the differences in ΔG^{crit} revealed in our study ($-45 < \Delta G < -20$ kJ.mol⁻¹ for F1 faces; $\Delta G > -10$ kJ.mol⁻¹ (if any) for F2 faces) may stem from the surface energy differences between F1 and F2 faces, since the PBC theory predicts that the surface energy of F1 faces deviates from that of F2 faces.

Overall, these results nicely illustrate that the differences in terms of microstructural features revealed at the μ m-scale, which are directly inherited from the anisotropic distribution of atomic positions in the K-feldspar cell unit at the Å-scale, can have a major impact at the macro-scale and result in specific kinetic hallmarks, such as the observed discrepancies between the $r^{(F1)} - \Delta G$ and $r^{(F2)} - \Delta G$ trends. Consistent with our results, supposing that K-feldspar dissolution can be interpreted in the combined framework of the PBC and stepwave models leads to the following additional comments:

(i) The proposed intimate link between the macroscopic $r - \Delta G$ relations and corresponding microstructural aspects of the dissolving surface is in close agreement with recent published work. For instance, Arvidson and Lüttge (2010) demonstrated that a steep kinetic drop is observed for albite crystal surfaces (001) when the starting etch pit density is dramatically decreased. Conversely, $r - \Delta G$ relations such as those observed for F2 faces where the decrease of the dissolution rate is a gradual function of the chemical affinity is typical of pit-dominated dissolution regardless of the free energy which is considered, as previously shown by Beig and Lüttge (2006).

(ii) It may seem intriguing that the surface retreat is a linear function of time, in spite of the growing density of etch pits that nucleate on the various surfaces of K-feldspar. For instance, it has been recently proposed that the development of pit walls with lower surface energy was responsible for increasing the proportion of weakly reactive surface area, ultimately leading to an intrinsic decrease of the long-term dissolution rate of the considered surface (e.g. Godinho et al. 2012; Smith et al. 2013). As a matter of fact, this mechanism should have a great impact on the dissolution of surfaces with high initial reactive site densities, such as

K- or S-faces, which were not investigated in the present study. If one states that K-feldspar reactivity complies with the PBC theory, then the pit walls developed on the F-faces cannot be less reactive than the F-faces themselves, which probably explain why the dissolution rate of the faces that were considered in the present study does not decline with time. Conversely, following simple geometric considerations, one could claim that the dissolution rate of a given surface should increase as a function of time, because of the additional surface area that is exposed to the solution due to the nucleation of etch pits. While this question will be addressed in detail in an upcoming companion study, as a preliminary piece of evidence, we roughly estimated the increase in surface area resulting from the development of pit walls on the (001) surface. Such an increase never exceeded 20% for all experiments, which is on the same order of magnitude as the spatial variability of the measured surface retreat (see Table IX.2), and any intrinsic temporal increase of the face-specific dissolution rate should be considered as speculative at that stage.

(iii) Finally, although our rate data are consistent with the PBC theory for 5 out of the 6 investigated crystallographic orientations, the use of the PBC theory cannot easily account for the anomalously slow reactivity of the $(1\bar{3}0)$ face. A tentative explanation may rely on the anisotropic distribution of dislocations in the K-feldspar structure: as described in several studies (see Tullis 1983 for a review), the occurrence of dislocations in feldspars chiefly depends on two parameters: (1) the length of the Burgers vector of the dislocation and (2) the deformation history of the minerals. From an energetic standpoint, Burgers vectors with the shortest length should be favored (i.e., for K-feldspar: $[001]$). In fact, dislocations oriented following the $[001]$ direction are very common in naturally and experimentally deformed feldspars, although other Burgers vectors can also be observed, depending on the orientation of the stress applied on the crystals (Tullis 1983). Of note, the face is parallel to the $[001]$ direction, such that screw dislocations with $[001]$ Burgers vectors do not outcrop at the surface of the $(1\bar{3}0)$ face. As mentioned above, screw dislocations are often considered as important drivers for the dissolution process. Therefore, the dissolution rate of the $(1\bar{3}0)$ face may be slower than that of the other F2 faces ($(\bar{1}\bar{1}1)$ and $(\bar{1}01)$) because of the smaller number of screw dislocations outcropping at the surface of the $(1\bar{3}0)$ face. Although further work would be necessary to confirm this suggestion, it is noteworthy that the etch pit surface density is smaller for this face than for any other faces (Fig. IX.3), which may be considered as an indirect evidence which supports the mechanism that we propose.

4.3 On the limitations of the conventional treatment of aqueous mineral reactivity

Overall, our results demonstrate the strong anisotropic nature of aqueous mineral reactivity. The expression of such an anisotropy stems from differences in absolute face-specific dissolution rates and the non-uniqueness of $r^{(hkl)} - \Delta G$ relations. This anisotropic reactivity is intimately related to the anisotropic distribution of atomic crystallographic sites in the mineral structure, and its recognition has the far-reaching conceptual and methodological consequences listed below :

(i) First, defining a unique dissolution rate constant for a given mineral is intrinsically misleading, as the bulk dissolution rate of a crystal critically depends on its morphology (i.e. relative proportions of different faces exposed to the aqueous solution). Although with different arguments, the present study concurs with the conclusions reached in recent papers (e.g. Lüttge et al. 2013; Fischer et al. 2014) that using the commonplace ‘bulk surface normalization approach’ to provide rate constants is not appropriate to quantify the reactivity of crystalline materials that are not controlled by aqueous transport limitation or passivation. Acknowledging the anisotropic nature of aqueous mineral dissolution invalidates the use of isotropic rate laws to mechanistically account for mineral reactivity. Accordingly, deriving a single isotropic dissolution rate law for a mineral is not simply a simplification of the dissolution process, it is conceptually improper, since an overall isotropic rate law cannot capture the sensitivity of the individual faces to a given parameter.

(ii) Similarly, the conventional determination of reaction mechanisms based on measurements of bulk powder dissolution rates may be misleading. Even in the unlikely case where powders are made of grains with monodispersed morphologies, the resulting macroscopic dissolution rates remain a combination of the underlying reaction mechanisms dictated by the grain morphology: as an example, the lively debate regarding the exact shape of overall $r - \Delta G$ relations (sigmoidal or linear, see e.g. Burch et al. 1993; Oelkers et al. 1994; Gautier et al. 1994; Lasaga 1995; Taylor et al. 2000; Hellmann and Tisserand 2006; Hellmann et al. 2010; Beig and Lüttge 2006) may simply vanish if one considers that the original experiments were run with powders containing different dominant morphologies (Fig. IX.4). Aside from offering an interpretative framework for the disparities between rate data reported in different studies as pointed out by e.g. Fischer et al. (2014), an important conclusion of this work is that when dealing with powders, the impact of a macroscopic parameter as fundamental as ΔG will not lead to a unique

dissolution rate, which greatly complicates the prediction of crystalline materials reactivity, even under well-defined environmental conditions.

(iii) As a final important comment, one can expect that the anisotropic aqueous mineral reactivity of crystalline materials may lead to a continuous modification of the dissolution rate of a single crystal as a function of the reaction progress, because of the gradual development of fast dissolving faces at the expense of the slower ones. This assertion was verified by monitoring numerically the dissolution features of single crystals with various morphologies. In brief, the numerical model is based on the description of a crystal by $N_x \times N_y \times N_z$ elementary cells (ECs) where N_x (respectively N_y and N_z) represents the number of ECs following x (respectively y and z) directions. The ECs have a hexahedral shape. For each EC, the model lists the number and the orientation of faces which contact the fluid. With these data, each EC is listed as belonging to a face orientation at the macroscopic scale. The ECs which have only one face in contact with the fluid belong to the macroscopic (100), (010) or (001) face (e.g. an EC which has only one face belonging to the (xOy) plane in contact with the fluid belongs to the (001) surface). In contrast, the ECs which have two non-parallel faces exposed to the solution are either assigned as (110), or (101) or (011), depending on the faces of the ECs which are exposed to the solution (e.g. the ECs whose faces exposed to the fluid are parallel to the (yOz) and (xOz) are assigned as (110). The (111) face is composed by ECs which have the three faces parallel to (xOy) , (xOz) , and (yOz) in contact with the fluid. For each face category, a linear retreat with time was defined, consistent with the experimental results. A constant “period” $\overline{k^{hkl}}$ is defined by the number of iterations required to dissolve an EC which contacts the fluid. The values of $\overline{k^{hkl}}$ used in simulations are listed in table IX.5. As observed experimentally, some faces such as the $(\bar{1}01)$ and $(\bar{1}\bar{1}1)$ faces dissolve ten times faster than others (e.g. (001), (010), $(\bar{1}10)$). For the (100) or (011) faces which may enter in simulations but which were not experimentally measured, we chose an arbitrary value of 10 (Fig. IX.5 a). Importantly, we made sure that choosing other arbitrary values for such faces do not modify the main trends which are reported below – see another set of simulations with $\overline{k^{100}} = \overline{k^{011}} = 1$ in Fig. IX.5 b. At each time step, the model counts the number of existing ECs, the number of faces in contact with the fluid and the face orientation. These data are subsequently used to calculate the dissolved volume, the mineral surface area and, in turn, the dissolution rate per unit of area and per iteration. Simulation results for different crystal habits are presented in Fig. IX.5.

In spite of its simplicity (in particular, the orientation of the faces which are

Habit		(001)	(010)	($\bar{1}01$)	($\bar{1}\bar{1}1$)	($\bar{1}01$)	(100)	(011)	n_0	V_0	S_0 (μm^2)
Habit 1 iso.	S (%)	40.28	40.52	18.73	0.24	0.00	0.00	0.23	3.72E+8	3.72E+11	3.67E+8
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	10	10	10	10			
Habit 1 an.	S (%)	40.28	40.52	18.73	0.24	0.00	0.00	0.23	3.72E+8	3.72E+11	3.67E+8
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	10	10			
Habit 2 an.	S (%)	44.31	44.31	0.06	0.00	0.06	11.01	0.25	4.96E+8	4.96E+11	4.47E+8
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	10	10			
Habit 3 an.	S (%)	19.06	44.75	8.81	0.22	26.94	0.00	0.22	5.66E+7	5.66E+10	9.67E+7
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	10	10			
Habit 1' iso.	S (%)	39.85	39.85	0.11	0.00	0.11	19.85	0.23	2.48E+8	2.48E+11	2.48E+8
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	10	10	10	10			
Habit 1' an.	S (%)	39.85	39.85	0.11	0.00	0.11	19.85	0.23	2.48E+8	2.48E+11	2.48E+8
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	1	1			
Habit 2' an.	S (%)	25.15	50.76	23.77	0.07	0.00	0.00	0.31	9.26E+7	9.26E+10	1.46E+8
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	1	1			
Habit 3' an.	S (%)	29.23	29.17	0.00	0.10	41.23	0.00	0.18	1.24E+8	1.24E+11	1.69E+8
	\bar{k}^{hkl}	10	10	10	1	1	1	1			

Table IX.5: Input parameters for the simulation of the evolution of crystal habit as a function of the reaction progress. The name of the crystal habit is listed in the first column. The next seven columns present the starting proportion of surface area for each face and the kinetic values \bar{k}^{hkl} used in the model. This value corresponds to the period (i.e. the number of iterations) after which a mesh contacting the solution in a given direction dissolves. As observed experimentally, for minerals such as feldspars, some faces can dissolve ten times faster than others (e.g., ($\bar{1}01$) and ($\bar{1}\bar{1}1$) faces, compared to (001), (010) and (110) faces). The dissolution period for (011) and (100) faces were arbitrarily set to 10 for simulations carried out on habit 1, 2 and 3 and to 1 for habits 1', 2' and 3' (see below). The last three columns are the initial number of ECs in the crystal, the initial mesh volume and the initial crystal surface (arbitrary unit).

developed as a function of time is limited to the existing faces defined at the beginning of the simulation, and the stabilization of faces with new orientations is precluded), the first-order results show that dissolution anisotropy induces a complex evolution of the overall crystal dissolution rate as a function of the reaction progress. Both the onset of the overall dissolution rate and its evolution as a function of the reaction progress are primarily inherited from the starting morphology of the dissolving grains, precluding the attainment of a unique crystal habit. Similar conclusions were previously reached in the kinetic modeling study conducted by Zhang and Lüttge (2009) on albite feldspar. Regarding K-feldspar, we anticipate that such trends would be even more dramatic if K- or S- faces were implemented in the model, since their dissolution rate is expected to greatly exceed that of F2-faces. More generally, the difference between the isotropic and anisotropic scenarios can drastically increase if the rate factor between rapid and slow faces is even greater. This scenario may be encountered for very anisotropic structures such as inosilicates or phyllosilicates, where the dissolution rate of the fastest faces can be up to two orders of magnitude greater than that of the slowest faces (e.g.

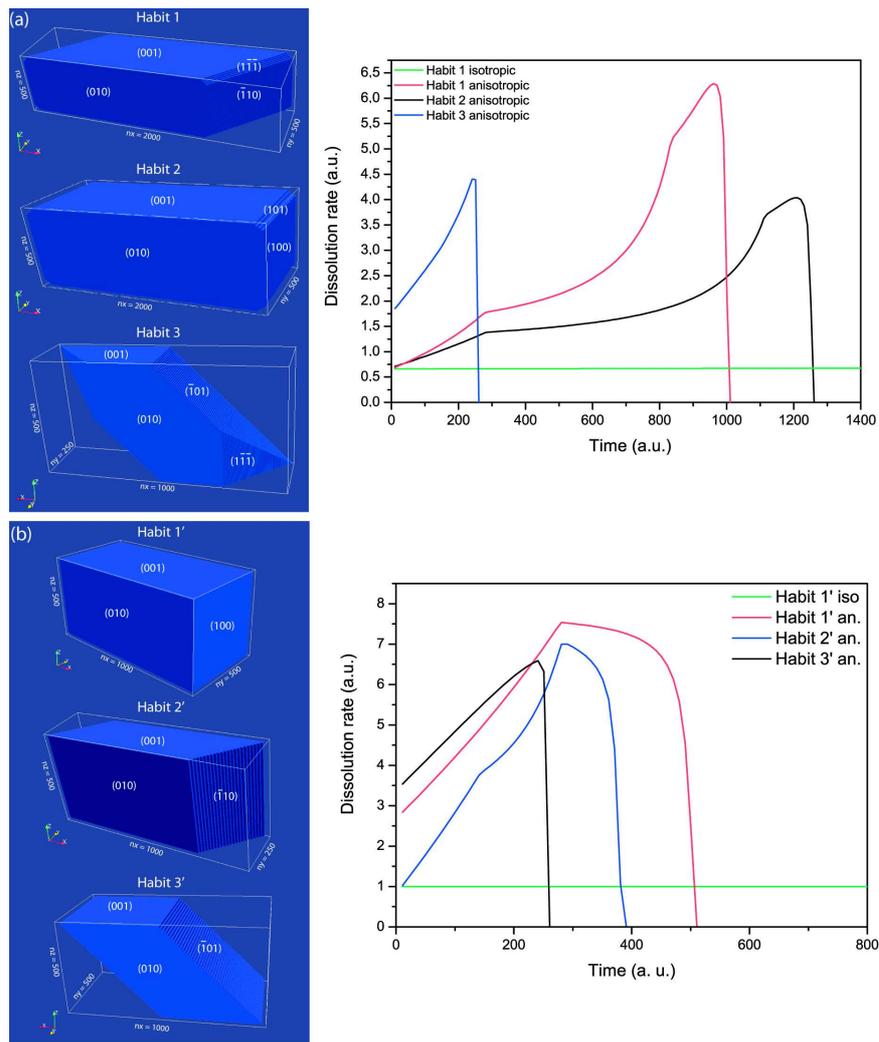


Figure IX.5: Numerical results of the evolution of the dissolution rate of various arbitrary crystal morphologies over time. This figure shows the complex evolution of a crystal dissolution rate over time because of the modification of its morphology with the reaction progress. Importantly, the starting dissolution rate and its evolution depend on the initial crystal form. For the anisotropic scenarios and consistent with our experimental results for minerals such as K-feldspars, a tenfold factor between the dissolution rate of $(\bar{1}01)$ and $(\bar{1}\bar{1}1)$ faces and the others was implemented. The dissolution rate of face (100) (not measured in the present studied) was arbitrarily set to that of (a) typical F1 faces and (b) typical F2 faces. Considering K and S faces or structures more anisotropic such as that of pyroxenes (see e.g. Daval et al. 2013) would result in even more dramatic discrepancies between the various morphologies. Details of simulation parameters are listed in table IX.5 and corresponding movies are available online.

Daval et al. 2013), strengthening the crucial attention which should be paid to the anisotropic reactivity of dissolving minerals.

5 Conclusions

Overall, this combined experimental and modeling study illustrates some limitations of the conventional treatment of aqueous mineral reactivity. In particular, our results suggest that the mechanistic basis for the bottom-up simulations of chemical weathering that rely on overall kinetic rate laws may not be as robust as commonly expected. Although the current reactive transport simulations cannot be simply abandoned, one has to keep in mind that most of the so-called kinetic rate laws that can be retrieved in thorough database and review papers may probably not reflect more than empirical relations, such that one has to remain careful with respect to the predictive ability of the outputs of such simulations.

Alternative approaches are therefore necessary to improve the reliability of such simulations. Although based on a simple parameterization, the model described above is unlikely to be easily implemented into reactive transport codes “as is”. In fact, the variations of porosity, pore connectivity and resulting medium diffusivity as a function of the reaction progress already represents a challenge in itself (Emmanuel et al. 2015; Noiriél 2015; Steefel et al. 2015), such that tracking the mineral and porosity textures of a mineralogical assemblage over time adds a supplementary layer of complexity which may rule out any further implementation in reactive transport codes. Alternatively, it may be tempting to establish detailed texture evolutions and dissolution rate laws for a limited number of equilibrium crystal habits predicted by the PBC theory, and to use the numerically-derived textures and overall dissolution rates in the corresponding simulations of porous medium weathering. However this treatment would probably be hopeless as well, because euhedral crystals are only occasionally found in the field (Velbel 2009), where grain morphology results from the complex coupling between physical erosion and chemical weathering. Indeed, statistical investigations of the intricate interplay between mechanical breakage of crystal structures and chemical hydrolysis may represent a necessary step to isolate the dominant reaction modes and continue promoting a bottom-up treatment of mineral reactivity, for which Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations may represent the most promising strategy (see Lüttge et al. 2013; Kurganskaya and Lüttge 2013a). Of note, as opposed to the recent successful KMC attempts on nuclear glass corrosion (see e.g. Cailleateau et al. 2008), where the simulations essentially remained underconstrained because of the large number of bond-breaking probabilities to be adjusted, multiple measurements of mineral face-specific dissolution rates can be used to over-constrain the bond-breaking probabilities implemented in KMC models for a given mineral struc-

ture. In that respect, instead of being a detrimental complicating factor, the recognition of the anisotropy of crystalline materials reactivity offers an invaluable opportunity to refine our understanding of fluid-solid reactions at a molecular-scale, paving the way for a paradigm shift in experimental measurements of aqueous mineral reactivity.

Acknowledgments

This work has been funded through a grant attributed to D.D. for the project "*Feldspar reactivity in the context of Soultz-sous-Forêts: From microstructural characterizations to numerical modeling*" under the framework of the LABEX ANR-11-LABX-0050 G-EAU-THERMIE-PROFONDE which benefits from a funding from the state managed by the French National Research Agency as part of the French "Investissements d'avenir". M.P.-V. thanks the Région Alsace and LABEX "G-EAU-THERMIE PROFONDE" for funding her PhD contract. K.G.K. effort at LBL was supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences, Geosciences, and Biosciences Division, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231. We are indebted to G. Schäfer (Strasbourg, France) for ensuring the smooth progress of the work at LHyGeS. Thanks are due to R. Boutin, G. Morvan and A. Aubert for their help with analyses and technical contributions at the LHyGeS (Strasbourg, France). We also thank G. A. Waychunas (LBNL Berkeley, USA) for providing us the K-spar crystal used to carry out this study and R. Hellmann (ISTerre, Grenoble, France) for providing additional equipment. The insightful review of (AE) Carl Steefel and constructive and supportive comments by three anonymous reviewers were much appreciated and helped improving an earlier version of the manuscript.

Conclusion de la partie II

L'étude des vitesses de dissolution de six orientations cristallographiques de l'orthose a montré que le processus de dissolution est anisotrope. Un facteur dix a été observé entre les faces dites rapides et lentes de l'orthose.

De plus, la relation entre la vitesse de dissolution et l'enthalpie libre de la réaction dépend, elle aussi, de la face considérée. Ainsi, pour une même valeur d'enthalpie libre, le mécanisme moteur de la dissolution diffère d'une orientation cristallographique à l'autre.

La détermination conventionnelle des mécanismes réactionnels à partir d'expériences sur poudre peut donc être trompeuse. En effet, les lois de vitesses macroscopiques obtenues sur des poudres sont une combinaison des mécanismes sous-jacents dictés par la morphologie des grains. A ce titre, le questionnement concernant la forme des relations vitesse- $\Delta_r G$ (sigmoïdales ou linéaires observées dans différentes études cf. figure VI.5) peut être levé si on considère que les expériences ont été réalisées avec des poudres de grains présentant des morphologies dominantes différentes (figure VIII.4).

Une autre conséquence de la différence de réactivité des faces d'un même cristal est que sa morphologie évolue au cours de la réaction. La proportion de faces rapides va augmenter au détriment des faces lentes. Cela impacte la vitesse de dissolution globale du minéral qui évoluera au cours du processus. Afin de quantifier cet effet, un modèle de dissolution a été développé sur différents habitus cristallins. On observe que la vitesse peut augmenter d'un ordre de grandeur au cours

de la dissolution. Cependant, les variations de vitesses observées semblent plus faibles lorsque l'on considère un ensemble de plusieurs habitus différents. Cela correspond au cas d'une poudre formée d'une distribution de grains de morphologie différente.

L'impact d'un paramètre macroscopique aussi fondamental que la morphologie des minéraux ne permet pas de définir une vitesse de dissolution unique. Cela complique considérablement la prévision de la réactivité des minéraux même dans des conditions environnementales bien définies.

Il semble donc nécessaire d'étudier en détail la morphologie des minéraux au sein des fractures de roche pour estimer au mieux les vitesses de dissolution.

Nos résultats suggèrent que la prévision de la cinétique des interactions eau/roche basée sur les mécanismes réactionnels globaux est risquée. D'autres approches sont nécessaires afin d'améliorer la fiabilité de ces prévisions. Étudier la dissolution à plus petite échelle en se basant sur les vitesses de ruptures des liaisons intervenant dans la structure des minéraux serait peut-être la clef pour construire des modèles de dissolution plus prometteurs et affiner notre compréhension de la réactivité minérale à l'échelle moléculaire.

Dans la partie suivante, nous procédons à la première étape de ce changement d'échelle. Un zoom est effectué à la surface du minéral afin d'étudier plus précisément la formation des puits de corrosion et leur impact sur la vitesse de dissolution.

Troisième partie

**Du micron à l'angström : formation
des puits de corrosion. Effet sur la
surface réactive et la vitesse de
dissolution de l'orthose**

Contexte de l'étude

Sommaire

1	Formation des puits de corrosion	178
1.1	Modèle TLK (<i>Terrace-Ledge-Kink</i>)	178
1.2	Paramètres influençant la formation des puits	180
2	Morphologie des puits	181
3	Influence des puits sur la surface réactive	182
4	Stratégie adoptée	183

Lors des expériences présentées dans la partie II nous avons observé la formation de puits de corrosion sur chaque orientation cristallographique étudiée. La formation de ces puits entraîne une augmentation de la surface spécifique de la face étudiée. Cela peut avoir une influence sur la vitesse de dissolution. Pourtant, la vitesse de dissolution mesurée sur chaque face cristalline semble être constante au cours de la réaction (figure VIII.1).

Afin d'expliquer ces observations et de mieux comprendre l'influence des puits de corrosion, une étude détaillée de leur formation et de leur morphologie semble nécessaire. Au sein des puits, de nouvelles facettes se forment. Celles-ci ont une orientation cristallographique différente de celle de la surface donc, potentiellement, une réactivité différente. En plus d'être à l'origine d'une augmentation de la quantité de surface en contact avec le fluide, la morphologie des puits entraîne une modification de la "qualité" de la surface et donc de la réactivité associée.

L'influence des puits de corrosion peut donc être complexe. Dans cette partie, nous allons présenter l'étude réalisée sur la formation des puits de corrosion et leur impact sur la surface et la vitesse de dissolution de la face (001) de l'orthose. Un premier chapitre présente quelques études déjà réalisées sur ce sujet. Le chapitre suivant, rédigé en anglais sous la forme d'un article scientifique, expose la démarche expérimentale et numérique utilisée, les résultats obtenus ainsi qu'une discussion des résultats. Ensuite, quelques résultats complémentaires, non publiés, sont présentés avant de conclure.

1 Formation des puits de corrosion

De nombreuses études suggèrent que la dissolution est contrôlée par des réactions de surface intervenant au niveau de sites possédant un excès d'énergie (e.g. Holdren and Berner 1979). Ces sites sont des défauts tels que les dislocations présents au sein du minéral. Les puits de corrosion se forment au niveau de ces sites plus réactifs (e.g. Berner 1981; Brantley et al. 1986; Lasaga and Blum 1986; Gratz et al. 1991; MacInnis and Brantley 1992; Duckworth and Martin 2004).

1.1 Modèle TLK (*Terrace-Ledge-Kink*)

Le modèle TLK (pour *Terrace-Ledge-Kink* en anglais ou terrasse-arête-coin en français) a été développé par W. Kossel et I. N. Stranski (Kossel 1927; Stranski 1928). Il décrit la dissolution d'un minéral par une suite d'événements chimiques se produisant au niveau de sites actifs de surface.

Si on considère un cristal présentant une structure cubique simple, les sites actifs présents sur sa surface peuvent être décrits simplement. Ceux-ci sont présentés figure XI.1. Les sites T sont des entités présentant cinq liaisons avec le corps du cristal. Ils constituent les faces en terrasse. Les sites L ne sont reliés au cristal que par quatre liaisons. Ce sont des entités placées sur des arêtes ou constitutifs des faces ayant une structure en marche. Enfin, les sites de type K sont présents sur les coins et ne présentent que trois liaisons avec le cristal.

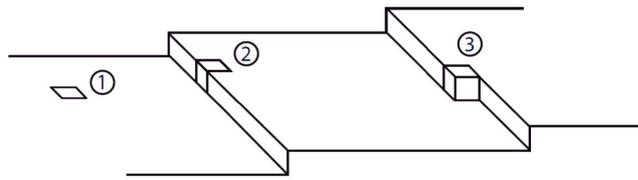


FIGURE XI.1: Schéma des sites de surface présents sur les faces d'un cristal d'après le modèle TLK. (1) site de "terrasse" T comprenant cinq liaisons avec le cristal, (2) "rebord" L n'ayant seulement quatre liaisons avec le cristal et (3) "coin" K ne possédant que trois liaisons avec le corps du cristal. Schéma adapté de Morse and Lüttge (2007).

En utilisant ce modèle, Venables (2000) décrit les différences d'énergie par unité de surface entre ces sites actifs (equations XI.1). Pour cela, il considère que chaque entité au sein de la structure cristalline présente 6 liaisons (une pour chaque face). Pour simplifier, la force de ces liaisons (notée κ) est la même dans toutes les directions de l'espace. On note L l'énergie de sublimation par unité de volume du cristal (*i.e.* $L = 6\kappa/(2a^3)$) et a est le paramètre de maille.

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{(6 - 5)\kappa}{2a^2} = \frac{La}{6} \\ E_L &= \frac{(5 - 4)\kappa}{2a} = \frac{La^2}{6} \\ E_K &= \frac{(4 - 3)\kappa}{2} = \frac{La^3}{6} \end{aligned} \quad (\text{XI.1})$$

Les sites K sont les plus énergétiques et donc les plus réactifs sur la surface du cristal. Les orientations cristallographiques composées de sites K sont donc moins stables que les faces L et T.

Burton et al. (1951) proposent que la dissolution d'un minéral peut être contrôlée par un processus de diffusion ou par des mécanismes de surface (modèle BCF pour Burton, Cabrera et Frank).

La première étape de ces mécanismes est l'adsorption des réactifs à la surface du minéral et leur migration vers les sites actifs. La réaction chimique entre les réactifs adsorbés et la surface du minéral se produit par une suite d'évènements chimiques comme la formation et la rupture de liaisons. Les produits formés migrent ensuite hors des sites réactionnels et leur désorption marque la fin du processus.

Les mécanismes de dissolution sont considérés comme étant contrôlés par des processus de surface lorsqu'un évènement chimique, tel que la rupture d'une liaison chimique, est l'étape limitante du processus global. Mais, lorsque la diffusion dans le fluide des produits dissous est le facteur limitant, le processus est considéré comme étant contrôlé par la diffusion.

1.2 Paramètres influençant la formation des puits

Les puits de corrosion se forment préférentiellement au niveau des dislocations présentes au sein du minéral (e.g. Lasaga and Blum 1986; MacInnis and Brantley 1992). Le nombre de puits de corrosion présents en surface est donc intimement lié à la densité de dislocations. Par conséquent, ce facteur peut aussi influencer, par l'intermédiaire des puits de corrosion, la vitesse de dissolution des minéraux.

Curieusement, on observe expérimentalement que l'augmentation de la densité de dislocation n'a que peu d'influence sur les taux de dissolution. En effet, une augmentation de quatre ordres de grandeur de la densité de dislocation entraîne un accroissement du taux de dissolution d'un facteur inférieur ou égal à 14 (Casey et al. 1988, 1988b, Schott et al. 1989; Murphy 1989; Blum et al. 1990; MacInnis and Brantley 1992). Ainsi, celle-ci ne semble pas impacter les vitesses de dissolution des minéraux de manière significative.

D'autres facteurs peuvent influencer le nombre et la taille des puits de corrosion : l'état de saturation du fluide ($\Delta_r G$), l'énergie élastique contenue dans la dislocation et la longueur de la dislocation (Voir paragraphe 2.2.2 du chapitre VI ou Lasaga and Blum 1986). Notons de plus, que la densité de puits de corrosion dépend aussi de l'orientation cristallographique de la surface étudiée (cf. partie II ou Gratz et al. 1990). Cela peut s'expliquer par une différence de densité de dislocations ou d'énergie de surface selon la face considérée.

Notons que le mécanisme d'ouverture des puits de corrosion a été développé dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre VI.

2 Morphologie des puits

On observe aussi que la morphologie des puits de corrosion est contrôlée par la structure cristallographique du minéral étudié. Les puits ont des géométries bien déterminées qui varient d'un cristal à l'autre et d'une face cristalline à une autre (Gratz et al. 1990; Duckworth and Martin 2004; Yanina et al. 2006). De plus, les axes caractéristiques des puits semblent se dessiner en fonction de la force des liaisons au sein du minéral. Par exemple, les axes de la structure rhombique des puits de corrosion de la face (104) de la calcite suivent les chaînes de liaisons fortes (les PBCs, théorie présentée au chapitre VI) $[010]$ et $[2\bar{2}1]$ (figure XI.2 adaptée de Smith et al. 2013; Britt and Hlady 2014).

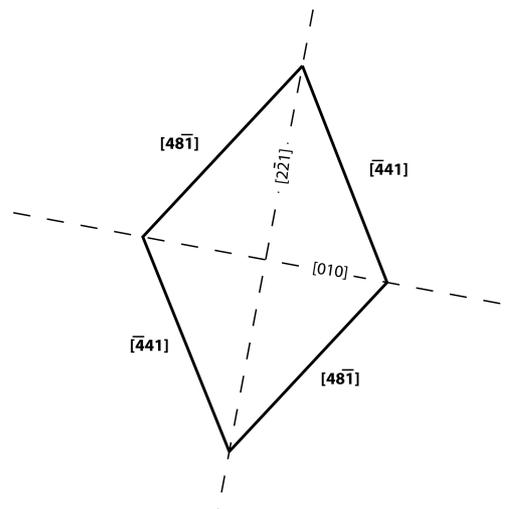


FIGURE XI.2: Schéma de la morphologie des puits de corrosion de la face (104) de la calcite. Les axes des puits suivent les PBCs $[010]$ et $[2\bar{2}1]$. Figure adaptée de Smith et al. (2013); Britt and Hlady (2014).

De plus, Velbel (2009) montre que les puits de corrosion observés sur des échantillons naturels d'olivine ont tous une forme provenant d'une même structure conique (figure XI.3). La morphologie des puits sur différentes orientations cristallographiques serait donc liée par une seule et même structure que l'on pourrait assimiler à un *cristal négatif*. A long terme, le processus de dissolution d'un minéral tendrait peut-être à remodeler sa morphologie selon les orientations de ce *cristal négatif*.

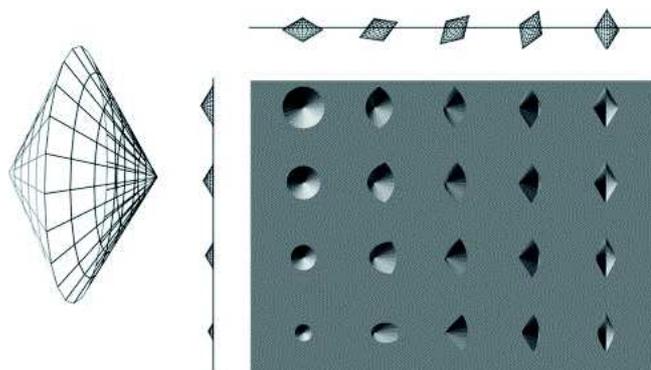


FIGURE XI.3: Schéma montrant le lien entre les différentes morphologies de puits observées sur des échantillons naturels d'olivine. Figure issue de Velbel (2009).

3 Influence des puits sur la surface réactive

La formation des puits de corrosion est à l'origine d'une augmentation de la surface totale des minéraux au cours de leur dissolution. Arvidson et al. (2003) et MacInnis and Brantley (1993) observent, par exemple, que la topographie de surface de la calcite évolue continuellement au cours du processus de dissolution. La surface spécifique augmente et ne semble pas atteindre d'état stationnaire. La vitesse de dissolution normalisée à la surface réelle se trouve donc être plus faible que celle estimée par la méthode classique qui consiste à normaliser la vitesse par la surface initiale des poudres.

De plus, les puits de corrosion font intervenir des micro-facettes d'orientation cristallographique différente de celle de la surface sur laquelle ils se forment. La dissolution étant anisotrope, ces micro-facettes peuvent avoir une réactivité différente que le reste de la surface. Smith et al. (2013) et Godinho et al. (2012) observent une augmentation progressive de la surface représentée par des micro-facettes moins réactives. A long terme, la formation des puits de corrosion entraînerait donc une diminution globale du taux de dissolution. De la même manière Gautier et al. (2001) mesurent un taux de dissolution constant pour le quartz malgré une augmentation de la surface totale due à l'accroissement des puits de corrosion.

Expérimentalement, il est très difficile d'estimer l'évolution de la surface et de la réactivité des minéraux. C'est pourquoi, plusieurs auteurs utilisent des modèles numériques afin de quantifier l'évolution de la surface réactive des minéraux.

Lüttge (2005) se base sur un modèle numérique empirique pour comparer

la surface géométrique, la surface réelle et la surface réactive de la dolomite. Il montre que l'impact de l'utilisation de l'une ou l'autre de ces surfaces pour normaliser les taux de dissolution peut être important surtout pour les minéraux à faible taux de dissolution.

D'autres modèles numériques utilisent une approche stochastique basée sur la méthode Monte Carlo afin de reproduire la formation des puits de corrosion et d'en comprendre les mécanismes (Lasaga and Lüttge 2001; Lüttge et al. 2013; Kurganskaya and Lüttge 2013a). Ce type de modèle peut être utilisé pour remonter aux probabilités de rupture des liaisons chimiques au sein du minéral étudié.

4 Stratégie adoptée

Dans cette partie, nous étudions la morphologie des puits de corrosion à la surface de l'orthose pour (i) estimer l'augmentation de la surface réelle due à la formation des puits et son impact sur le taux de dissolution, et (ii) mieux comprendre les mécanismes à l'origine de leur formation.

Cette étude se base sur les expériences réalisées et décrites dans le chapitre VIII. Lors de ces expériences d'altération, effectuées à 180°C en conditions basiques, nous avons observé que la dissolution de l'orthose s'accompagne de la formation de puits de corrosion en surface du minéral.

Durant cette étude, nous avons utilisé les analyses AFM et VSI réalisées à fort grossissement (de 20x à 100x) sur la surface des échantillons afin de caractériser la géométrie des puits de corrosion sur chacune des six orientations cristallographiques étudiées. Une étude plus poussée de caractérisation des puits en fonction de l'avancement de la réaction a été réalisée sur le plan (001) qui correspond à un plan de clivage courant de l'orthose.

A partir de ces données, un modèle numérique de dissolution a été développé afin de reproduire la formation des puits et l'évolution de la surface spécifique des échantillons. Nous avons ainsi pu quantifier la contribution des puits de corrosion et leur impact sur le taux de dissolution de la face (001). De plus, l'étude de la morphologie des puits et de leur vitesse de formation nous permet de dégager de nouvelles informations sur les mécanismes réactionnels à l'origine de leur formation.

Nous présenterons tout d'abord l'étude réalisée sur la face (001). Celle-ci est rédigée en anglais car elle fait l'objet d'un article scientifique. Ensuite nous dé-

velopperons la discussion autour de la géométrie des puits observés sur les autres orientations cristallographiques étudiées. Enfin, nous discuterons de la validité des modèles numériques développés en vue de reproduire la dissolution de l'orthose et d'en comprendre les mécanismes.

How etch pits impact the dissolution process of (001) orthoclase crystallographic orientation

Sommaire

1	Introduction	187
2	Materials and methods	189
2.1	Sample characterization and preparation	189
2.2	Aqueous alteration experiment	190
2.3	Global surface retreat measurements with VSI	191
2.4	AFM monitoring of pit shape and distribution	192
2.5	Numerical modelling	192
3	Results and discussion	194
3.1	Etch pit morphology evolution	194
3.2	Surface retreat measurements	197
3.3	Parametrization and validation of the numerical model	198
3.4	Numerical results	202
3.4.1	Long-term (001) cleavage surface reactivity and influence of etch pits	202
3.4.2	Influence of etch pits density and others defects parameters	205

Cet article sera soumis en juillet 2016 dans le journal *Chemical Geology*.

Les auteurs ayant participé à ce travail sont : Marion Pollet-Villard¹, Damien Daval^{1,2}, Bertrand Fritz¹, Kevin G. Knauss², Gerhard Schäfer¹ et Philippe Ackerer¹.

Résumé

La face (001) de l'orthose a été altérée à 180°C, en condition basique ($pH_{180^{\circ}C} = 9$) loin de l'équilibre chimique, au sein d'un réacteur à circulation en titane. L'analyse périodique de la surface par interférométrie à balayage vertical (VSI) et microscopie à force atomique (AFM) durant le processus réactionnel a permis de quantifier l'évolution de la topographie de surface de l'échantillon. Lors de la dissolution de la face (001) de l'orthose, on observe la formation de puits de corrosion dont la forme correspond à celle d'un losange. Les diagonales du losange sont parallèles aux axes [100] et [010] et les parois des puits correspondent aux plans (656), ($\bar{6}\bar{5}6$), ($\bar{6}511$) et ($\bar{6}\bar{5}11$). La taille des puits et le retrait global de la face (001) augmentent linéairement au cours du temps. En se basant sur un traitement statistique du développement des puits de corrosion à partir des données AFM, un modèle numérique a été construit dans le but de reproduire et quantifier l'évolution de la surface totale. Les résultats numériques montrent que la stabilisation des puits de corrosion entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution d'un facteur deux. Cette augmentation est en partie due à une réactivité intrinsèque plus importante des parois des puits, anticipée par la théorie des "periodic bond chains" (PBC). De plus, la normalisation de la vitesse de dissolution par la surface initiale de la face (001) induit une surestimation de 20% de la vitesse de dissolution calculée, tandis que la surface totale atteint un état stationnaire après quelques jours de réaction. D'autres simulations ont été menées afin d'évaluer l'impact des paramètres décrivant les défauts au sein du cristal. Celles-ci ont révélé un effet modéré de la longueur des lignes de dislocation et une faible dépendance de la vitesse de dissolution avec la densité de dislocation. Ces observations sont cohérentes avec les données expérimentales de précédentes études. Dans l'ensemble, l'effet combiné des différentes propriétés des défauts n'affecte pas la vitesse de dissolution de plus d'un ordre de grandeur. Celles-ci semblent donc contribuer à une dispersion modérée des données de vitesse de dissolution reportées dans la littérature.

¹Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, Université de Strasbourg/EOST, CNRS, 67084, Strasbourg, France

²Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA

Abstract

The (001) orthoclase surface was dissolved at 180°C and at far from equilibrium conditions with an alkaline solution ($\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9$) in a titanium open flow reactor. Vertical scanning interferometer (VSI) and atomic force microscope (AFM) surface monitoring were periodically used during the reaction process in order to quantify the surface topography evolution. The dissolution of the (001) orthoclase face occurs with the formation of diamond shape etch pits. Diamond pit diagonals are parallel to the [100] and [010] axes, and the pit walls are parallel to (656), ($\bar{6}\bar{5}6$), ($\bar{6}511$) and ($\bar{6}\bar{5}11$) planes. The etch pit size and global surface retreat of the (001) surface were found to increase linearly with time. Based on statistical treatments of etch pit development monitoring by AFM, we designed a numerical model aimed at reproducing and quantifying the total surface evolution. Numerical results show that the stabilization of etch pits doubles the calculated dissolution rate, partly due to the intrinsically higher reactivity of pit walls, consistent with a dissolution process in line with the periodic bond chain (PBC) theory. In addition, normalizing the dissolution rate by the initial surface area of the (001) orthoclase surface induces a 20% overestimation of the calculated dissolution rate, while the total surface area of the dissolving face reaches a steady state after a few days of reaction. Additional simulations conducted to assess the impact of defect parameters revealed a moderate effect of the length of the dislocation line and a weak dependence of the dissolution rate on dislocation density, consistent with previous experimental observations. Overall, the combined effect of the various defect parameters does not affect the dissolution rate by more than an order of magnitude, and probably contributes to a moderate extent to the dispersion of mineral dissolution rate data reported in the literature.

1 Introduction

Predicting the evolution of mineral dissolution rates represents a critical issue for several geological, environmental and engineering concerns (e.g. Knauss et al. 2005; Fritz et al. 2010; Maher and Chamberlain 2014). In that respect, a substantial amount of laboratory and field studies dedicated to fluid/rock interactions have been conducted over the past decades in order to enlighten mineral dissolution mechanisms and to develop more relevant dissolution models (White and Brantley 1995). A significant proportion of these studies have shown that mineral dissolution was often characterized by the formation of etch pits, which may

represent a major driver of the dissolution process (e.g. Arvidson et al. 2003; Beig and Lüttge 2006; Berner et al. 1980; Lasaga and Luttge 2001; MacInnis and Brantley 1992, 1993). As such, the description of pit nucleation and growth seems to be a key parameter to describe mineral dissolution kinetics and understand the dissolution mechanisms at a molecular level.

Among the obvious complicating factors resulting from etch pit formation is the increase of mineral specific surface area. Whereas most of the conventional studies dedicated to measuring the dissolution kinetics of silicates report rate data that are normalized to the initial surface area (e.g. Brantley et al. 2008), both direct measurements of surface topography using atomic force microscopy (AFM) and vertical scanning interferometry (VSI), as well indirect measurements of specific surface area using gas adsorption methods such as BET demonstrated that the surface area of dissolving minerals was changing over the course of the dissolution reaction (Arvidson et al. 2003; Gautier et al. 2001; Godinho et al. 2012; MacInnis and Brantley 1992, 1993; Smith et al. 2013). For example, Arvidson et al. (2003) showed that calcite surface topography continuously evolved during several weeks of reaction, and some studies questioned the idea that surface morphology could eventually reach a steady-state (MacInnis and Brantley 1992, 1993). With an empirical model of surface evolution, Lüttge (2005) showed that the use of geometric surface area overestimates the actual dissolution rate of minerals, emphasizing that the increase of the total surface area can significantly affect the overall dissolution rate.

In addition, an accurate description of the quantitative evolution of mineral surface area throughout the dissolution process may not be sufficient to provide satisfactory estimates of the actual mineral dissolution rates. In fact, several studies showed that even if the surface area is correctly modeled as a function of the reaction progress, the non-uniformly distributed reactivity of the surface could play an equally important role. For example, Gautier et al. (2001) observed that quartz dissolution rate reached a steady-state value in spite of the continuous increase of the BET surface area throughout the reaction progress. They concluded that etch pit walls are unreactive and contribute negligibly to the mineral dissolution, such that normalizing the rate data to the initial geometric surface area would provide a better estimate of quartz dissolution rate. Similarly, Godinho et al. (2012) and Smith et al. (2013) reported that the progressive stabilization of poorly reactive crystallographic planes may eventually control the long-term dissolution rate of fluorite and calcite, respectively. Finally, Scislawski and Zuddas (2010) showed

that surface evolution and mineral reactivity are highly correlated, so that their impacts on dissolution rate are virtually impossible to distinguish. More generally, the complexity of monitoring experimentally the evolution of the surface area as a function of the reaction progress has long prevented its characterization, promoting the alternate development of theoretical approaches (Kurganskaya and Lüttge 2013a; Lasaga and Blum 1986; Lasaga and Luttge 2001; Lüttge 2005; Meakin and Rosso 2008; Nicoleau and Bertolim 2015).

In this study, we provide new data on etch pit morphology, nucleation, growth, and contribution to the dissolution rate of orthoclase mineral, which was selected because of its prevalent occurrence in the Earth crust. Time-resolved dissolution experiments were carried out on the (001) orthoclase cleavage surface at 180°C in an alkaline solution at far-from-equilibrium conditions, and both VSI and AFM were used to provide a detailed crystallographic description of etch pit development. The topographic data were subsequently analyzed with variograms: this statistical tool consists in calculating the variance of the elevation difference (Δz) as a function of the distance between two locations at the mineral surface exposed to the solution. The variogram shape provides information on the specific distribution of pits and their global size. The experimental data were subsequently used to develop a heuristic model aimed at reproducing numerically the surface topography evolution of the (001) orthoclase face. Because two datasets with similar variograms are statistically equivalent, the comparison between variograms resulting from the modeled and measured datasets was used to estimate the agreement between the experimental surface evolution and that reproduced by the model. This strategy enabled identifying the parameters which chiefly control the surface topography evolution, and made possible the development of sensitivity tests, which brought insights on the long-term reactivity of mineral surfaces.

2 Materials and methods

2.1 Sample characterization and preparation

The starting material is a natural orthoclase crystal coming from Afghanistan. No minor phases were detected with X-ray diffraction or scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition of the sample, determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; THERMO[®] ICAP 6000 Series) after a standard lithium metaborate fusion, is reported in Table XII.1. The dissolution experiments were carried out on a polished (001) surface, which

is a major cleavage plane whose reactivity is well documented in literature (e.g. Fenter et al. 2003, 2014; Teng et al. 2001). Sample surface was oriented using an electron backscatter diffraction (EBSD) detector attached to the SEM (TESCAN® Vega 2). The initial surface roughness was measured at different scales with AFM (Digital Instruments MultiMode AFM) and VSI (ZYGO® NewView 7300). The initial average arithmetic roughness (R_a , defined as the arithmetic average of the absolute values of the roughness profile) was 20 nm on $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ VSI images.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Total
66.1	18.2	0.022	0.075	0.11	0.0016	0.009	1.76	12.8	99.1

Table XII.1: Major element abundances (weight percentage) in orthoclase mineral measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; THERMO® ICAP 6000 Series) after standard digestion procedure at the LHyGeS (Strasbourg, France).

2.2 Aqueous alteration experiment

The selected sample was mounted in a titanium support as designed by Daval et al. (2013) (Fig. XII.1 a), where a Viton® disk held with a screw creates a non-wetted reference area. Partially masked samples were reacted in a synthetic alkaline solution in a Parr® mixed-flow reactor (Fig. XII.1 b) at 180°C and 50 bars for up to 4.8 days.

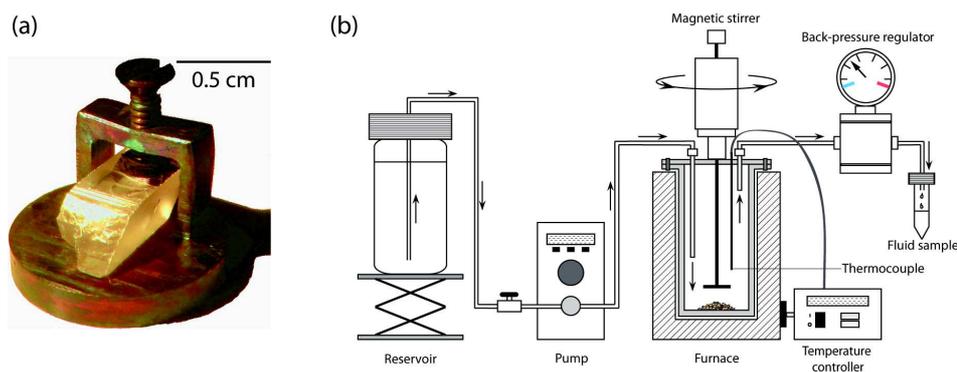


Figure XII.1: Face-specific dissolution experiments on orthoclase samples. (a) K-feldspar sample ($7.5 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$) mounted in a titanium support as designed by Daval et al. (2013). A Viton® disk held with a screw creates a non-wetted reference area. The crystal is subsequently altered in a mixed-flow reactor (b) at 180°C in a synthetic alkaline solution ($\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9.0$) during 4.8 days.

Inlet solutions were prepared with ultrapure deionized water ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) and analytical grade NaOH and AlCl₃. The pH was adjusted with the concentration

of NaOH in the solution ($\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9.0 \pm 0.1$). No pH buffer was used in solution because, as it has been generally observed, buffers can influence the dissolution rate of silicates (Daval et al. 2010; Golubev and Pokrovsky 2006). Investigating the dissolution of K-feldspar in alkaline solutions ensures that the dissolution process is not influenced by the formation of amorphous silica-rich surface layers (Hellmann 1997) which could ultimately control the dissolution rate of the silicate mineral (Daval et al. 2013). The Al concentration was kept constant ($[Al] = 3.8 \pm 0.2$ ppm) to get rid of any potential inhibitory effect that Al may play on the dissolution rate, as suggested in several studies (Gautier et al. 1994).

During experiments, the outlet fluid was sampled every day. Compositions of the inlet and the outlet solutions were measured by ICP-AES (THERMO[®] ICAP 6000 Series). Aqueous concentrations at steady-state conditions are listed in Table XII.2. CHESS[®] code (Van der Lee and De Windt 2002) was used to determine the in situ pH and saturation indices with respect to orthoclase and secondary phases. All solutions were undersaturated with respect to any secondary phase.

Experiment	t (days)	ν (mL.min ⁻¹)	$\text{pH}_{180^\circ\text{C}}$	Concentrations out (ppm)					Ionic strength (mol.L ⁻¹)	ΔG_r (kJ.mol ⁻¹)
				[Si]	[Al]	[K]	[Na]	[Cl]		
MRGT1	4.8	0.20	9.0	0.25	3.99	0.12	114.96	12.82	4.99E-3	-89

Table XII.2: Summary of experimental and calculated aqueous data of (001) orthoclase dissolution experiment. Columns 1-4 indicate: the name of experiment, the total time duration of experiment (days), the flow-rate ν of the pump (mL.min⁻¹) and the $\text{pH}_{in\text{situ}}$ calculated with the CHESS[®] code. The in situ solution compositions (in ppm) are listed in the five next columns. Fluid concentration measurements, excepted for [Cl], were carried out with ICP-AES. The two last columns present the ionic strength (mol.L⁻¹) of the solution and the ΔG_r (kJ.mol⁻¹) value with respect to K-feldspar dissolution calculated using CHESS[®].

2.3 Global surface retreat measurements with VSI

After dissolution experiments, the sample surface was analyzed with VSI in stitching mode (magnification: 5x) to estimate the average change in height between the unweathered area and the reacted mineral surface (see Daval et al. 2013; Pollet-Villard et al. (submitted) for further details). The experiment was stopped after 0.75, 1.56, 2.21 and 4.80 days to measure the surface retreat as a function of time. The dissolution rate of the (001) face was calculated as follows:

$$R^{(001)} = \frac{\Delta h^{(001)}}{\Delta t} \bar{V}^{-1} \quad (\text{XII.1})$$

where $R^{(001)}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) stands for the dissolution rate of the (001) face, $\Delta h^{(001)}$ (m) is the surface retreat, Δt (s) is the alteration duration and \bar{V} ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) is the molar volume of orthoclase.

2.4 AFM monitoring of pit shape and distribution

The sample surface was also monitored by AFM at a higher magnification in order to determine the geometry and the abundance of etch pits as a function of time. Etch pit dimensions and angles of the pit walls relative to the (001) surface were calculated with the VISION[®] software on approximatively fifty etch pits for each time step. The cell parameters of orthoclase as determined by Colville and Ribbe (1968) were used to calculate the theoretical angles between the planes which were considered.

2.5 Numerical modelling

To quantify the evolution of the surface area of the (001) face over the course of the dissolution reaction, an empirical model aimed at reproducing the nucleation and growth of etch pits as a function of time was designed. This model also accounts for the overall surface retreat measured by VSI.

The model is based on the description of a crystal by $N_x \times N_y \times N_z$ elementary cells (ECs) where N_x (respectively N_y and N_z) represents the number of ECs following x (respectively y and z) directions. The ECs have a hexahedral shape, and the cell dimensions along x , y and z directions are respectively $0.2 \mu\text{m}$, $0.2 \mu\text{m}$ and $0.05 \mu\text{m}$. The size of the ECs in the lateral x and y directions is similar to the pixel dimensions at the AFM field of view that we used ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$). For each EC, the model lists the orientation of the faces which contact the fluid. For each dissolution direction i ($i = x, y$ or z), a constant "period" k_i is defined. This parameter corresponds to the time required to dissolve the EC which contacts the fluid in the i th direction. If more than one face is in contact with the fluid, the time required to dissolve the corresponding EC is set equal to that of the fastest dissolving face which contacts the solution (*i.e.* the smallest k_i value).

To initiate etch pit openings, specific lines of ECs that we refer to as 'defects' are randomly distributed in the volume of the modeled crystal structure. These ECs dissolve at a specific shorter period labelled k_d . The amount of defects outcropping at the surface of the (001) face was determined by the etch pits density (d_s) measured by AFM after the first time lap (see section 3.3). From a crystallo-

graphic standpoint, these lines of ECs simulate screw dislocation lines, at which deep etch pits usually nucleate and grow (e.g. Duckworth and Martin 2004; Gratz et al. 1991; MacInnis and Brantley 1992). Because dislocations following the [001] direction are very common for naturally and experimentally deformed feldspars (Willaime and Candais 1977), the defect lines were oriented following the z direction only. The length of the lines of ECs (l_d), which can be converted into the number of ECs defects in the z direction, is randomly set to a value which falls in an interval of lengths determined by the etch pit depth observed experimentally. Finally, the nucleation of new pits resulting from the global surface retreat, which is responsible for the gradual outcrop of additional deeper defect lines, is also taken into account. Because the etch pit density was not homogeneously distributed in the crystal volume (see section 3.3), a supplementary parameter (d_v) corresponding to the density of dislocation lines which were not originally outcropping at the orthoclase surface was defined according to the time-resolved AFM measurements. These corresponding defects were randomly positioned in the inner volume of the modeled crystal structure.

At each time step, the model counts the number of existing ECs, the number of faces in contact with the fluid and the face orientation. These data are subsequently used to compute the dissolved volume, the mineral surface area and, in turn, the dissolution rate per unit of area and per iteration.

All of the above-described parameters (i.e. k_i , k_d , d_s , d_v , l_d) were fitted so that the model satisfactorily reproduces the observed surface evolution. The refinement of the various parameters was realized by comparing, for each time step, the calculated variograms based on the actual and modeled surfaces. A variogram γ (m^2) is a function which quantifies the degree of spatial dependence. It is defined as the variance of the difference between the elevation values (z in m) at two locations (i and j):

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \text{var}(z_i - z_j) \quad (\text{XII.2})$$

In this study, variograms (more specifically "semi-variograms" in accordance with the term $\frac{1}{2}$ presents in equations) were calculated with equation XII.3, where $N(d)$ denotes the set of pairs of observations (i, j) such that the distance between the points i and j is equal to d (Cressie 1993). The distance d (m) was implemented using $\pm 0.1 \mu\text{m}$ intervals.

$$\gamma_d = \frac{1}{2N(d)} \sum_{i,j \text{ such as } d_{ij}=d} |z_i - z_j|^2 \quad (\text{XII.3})$$

A good agreement between the variograms calculated on the observed and modeled surfaces ensures that the modeled surface is statistically equivalent to the actual surface. The appropriateness of the model was guaranteed by its ability to generate surface states on longer time durations (e.g. 4.8 days), which was assessed by comparing the variograms calculated on the modeled surface to those calculated on the actual surface.

3 Results and discussion

3.1 Etch pit morphology evolution

Etch pits that form on the (001) orthoclase face have a characteristic symmetric diamond shape (Fig. XII.2). Diamond diagonals belong to the (001) face and were found to be parallel to the [100] and [010] axes. Most etch pits have a flat bottom parallel to the (001) face. The angles between two consecutive edges of the pits were found to be constant through time ($63 \pm 5^\circ$ and $121 \pm 5^\circ$, respectively; see Fig. XII.3 a). In contrast, the angle between the (001) plane and the etch pits walls, which was measured perpendicularly to the diamond ledges, dramatically decreased before reaching a constant value ($27 \pm 5^\circ$) after two days of reaction (Fig. XII.3 b). Consistent with the angle measurements, most etch pits were observed to deepen linearly with time in the first two days of reaction prior to reaching a constant depth varying between 0.1 and 2 μm , depending on the pits which were considered (Fig. XII.3 c). Note that this observation is consistent with the above-described model that we proposed to simulate etch pit opening mechanism, with the rapid and linear increase of their depth (see further discussion in section 3.3).

The maximal lateral extensions (L and l) of the etch pits corresponding to the diagonals of their diamond-shapes are represented in Fig. XII.4 (black points in Fig. XII.4 c and XII.4 d). Consistent with the conservation of the constant value of the α angle described previously, the etch pit size was found to increase linearly during dissolution process.

Finally, these observations indicate that etch pits reach a steady-state morphology after a few days of alteration. Therefore, the etch pit formation gave rise to four new (hkl) planes that were exposed to the solution. Geometrical reconstruc-

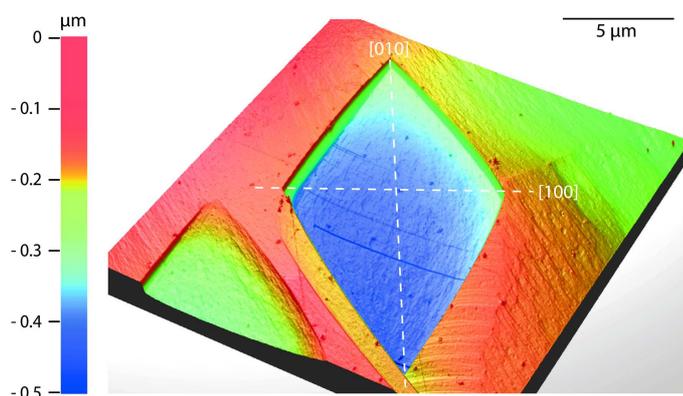


Figure XII.2: Typical 3D-view of etch pits formed on the (001) orthoclase-face after 2.21 days of reaction as imaged by AFM. Etch pits have a diamond shape with diagonals parallel to the [100] and [010] axes.

tion of pits based on the measured angles between those planes revealed that they could be indexed as follows: (656) , $(\bar{6}\bar{5}6)$, $(\bar{6}\bar{5}11)$ and $(\bar{6}\bar{5}\bar{1}\bar{1})$. These calculated planes accurately reproduce the pit geometry with the smallest Miller indices that one could determine. Taken together, these planes define a diamond shape with $\alpha = 123^\circ$, $\beta = 58^\circ$ and $\gamma = 32^\circ$ for (656) and $(\bar{6}\bar{5}6)$ planes and 30° for $(\bar{6}\bar{5}11)$ and $(\bar{6}\bar{5}\bar{1}\bar{1})$.

The crystallographic orientations that we determined above may provide a preliminary indication of their expected reactivity, as well as the consequence of their stabilization on the dissolution rate of the (001) surface. Recently, Pollet-Villard et al. (submitted) showed that orthoclase dissolution rate complies with the periodic bond chain (PBC) theory (Hartman and Perdok 1955). The PBC theory states that crystal faces can be sorted according to the number of uninterrupted chains of energetically strong bonds (PBC) they contain. Faces containing respectively ≥ 2 , 1 and no PBC are commonly termed F- (for flat), S- (for stepped) and K- (for kinked) faces. Of note, the (001) surface belongs to the F-category, which has the lowest reactivity of the crystal structure. In contrast, the orientation of the etch pit walls which is reported above does not belong to the F-category. As a consequence, the reactivity of the pit walls may be greater than that of the (001) face. Attempts to provide quantitative estimates of the pit wall reactivity are further discussed in section 3.4.

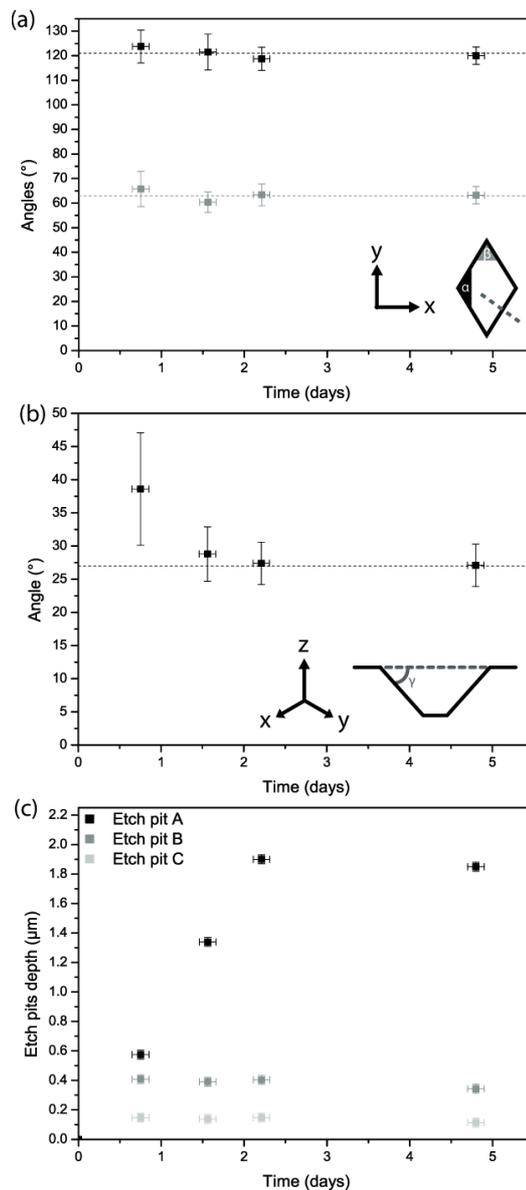


Figure XII.3: Evolution of etch pit morphology over the course of the dissolution of the (001)-orthoclase face at pH 9 and 180°C, at far-from-equilibrium conditions. (a) α and β angles between two contiguous etch pit edges in the (001) plane. The measurements showed that the angle values ($63 \pm 5^\circ$ and $121 \pm 5^\circ$) are constant during the reaction process. (b) Measured angles between the (001) plane and etch pit walls. The measurements were carried out on sections perpendicular to the pit edges (dashed line on the etch pit schematic reported in Fig. XII.3 a). The γ angle reached a constant value of $27 \pm 5^\circ$ after two days of reaction. (c) Typical examples of depth evolution over time for three etch pits (A, B and C). The etch pit depth reached a constant value. This value is etch pit-dependent. The measurements were carried out on approximately 50 etch pits; error bars correspond to the standard deviation.

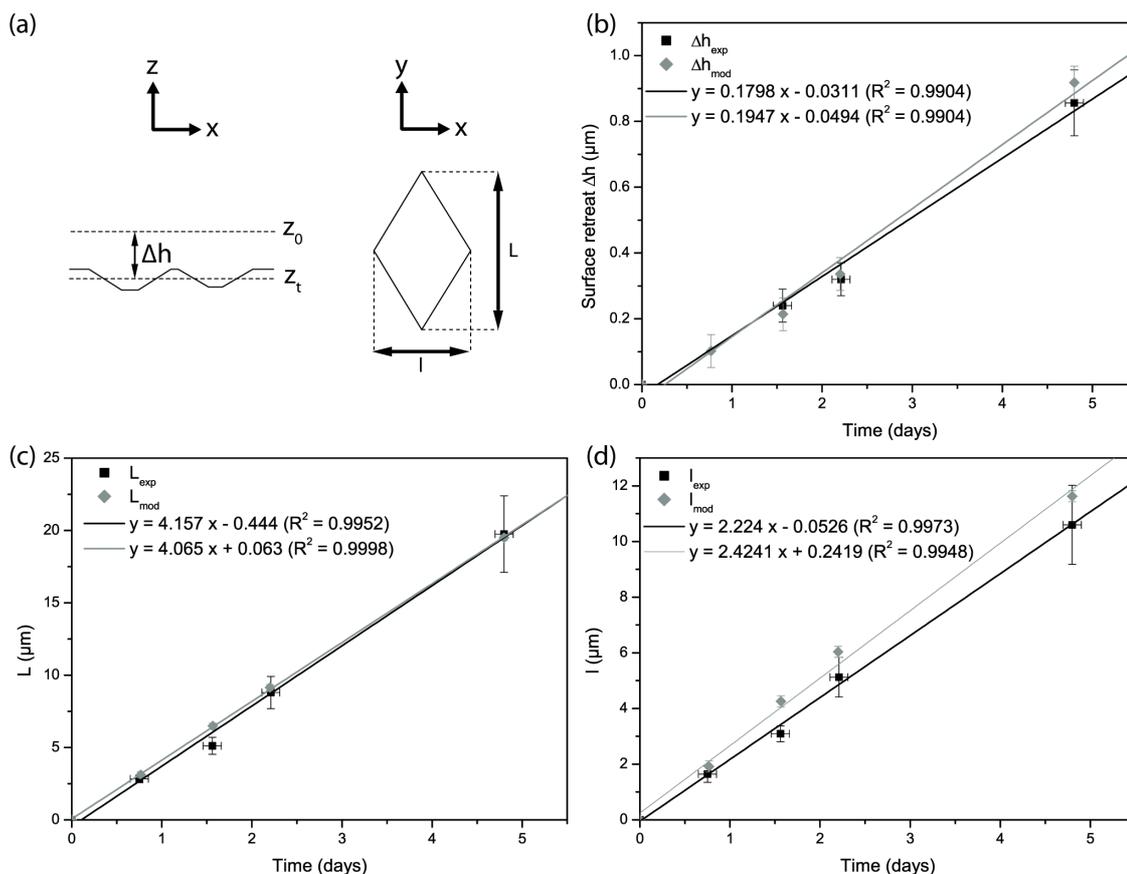


Figure XII.4: Evolution of the etch pit geometry and the surface retreat of the (001) surface over time. Black points represent the experimental data and grey points the results of numerical modelling. (a) Etch pit illustration with the definition of the surface retreat Δh (μm), the length L and the width l (μm) of etch pits. (b) Surface retreat Δh (μm) as a function of time. Δh measurements were carried out on VSI images in stitching mode. (c) Average length L (μm) and (d) width l (μm) evolution of the etch pits. Measurements were carried out on approximately fifty etch pits monitored by AFM. Error bars represent the data standard deviation.

3.2 Surface retreat measurements

The surface retreat measurements carried out during the dissolution of the (001) orthoclase face are reported in Fig. XII.4 b. The global retreat of the (001) surface increases linearly with time. This result validates the use of equation XII.1 to estimate the (001) dissolution rate, which was determined to be $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Of note, this value is in close agreement with the far-from-equilibrium dissolution rate plateau of the (001) cleavage surface reported by Pollet-Villard et al., submitted ($2.6 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

3.3 Parametrization and validation of the numerical model

The time-resolved measurements of the surface retreat (Δh), pit length (L) and pit width (l) were used to constrain the values of k_i and k_d (cf. Table XII.3). In addition, the range of steady-state etch pit depths, which corresponds to the depth at which the dislocation lines were exhausted, was used to define the interval of ECs lengths (l_d), here comprised between 0.05 and 2 μm . Finally, the surface density of etch pits determined after the first time lap was used to set d_s equal to 2×10^5 ECs defects. cm^{-2} . This value was slightly greater than that used to define the density of dislocation lines which were not originally outcropping at the crystal surface ($d_v = 3 \times 10^4$ ECs. cm^{-2}), possibly because the mechanical polishing of the (001) surface gave rise to an increase of the near surface damages such as dislocations (e.g. Lucca et al. 2006). Overall, the defect densities implemented in our numerical simulations are on the same order of magnitude as the dislocation or pit densities measured in other studies. For example, Brantley et al. (1986) measured that the etch pit density on dissolved quartz crystals was comprised between 10^3 and 10^6 cm^{-2} . Marshall and McLaren (1977); Olsen and Kohlstedt (1984) have reported that the dislocation density was below 10^4 cm^{-2} and between 4×10^7 and 7×10^8 cm^{-2} for naturally and deformed plagioclase feldspars, respectively. Yund et al. (1981) measured dislocation densities below 10^6 cm^{-2} and equal to 5×10^9 cm^{-2} for natural and experimentally deformed albite, respectively. Of note, higher dislocation densities (up to $10^9 - 10^{12}$ cm^{-2}) may be measured for minerals which experienced important mechanical stress (Blum et al. 1990; Casey et al. 1988; Holdren et al. 1988; Yund et al. 1981). These observations suggest that the dislocation density of the orthoclase sample used in the present study falls in the lower range of dislocation densities reported for tectosilicates, possibly indicating that our sample did not experience high levels of stress or deformation.

	x	y	z	
EC edges length (μm)	0.2	0.2	0.05	
Dissolution period k_i	3	2	10	
Number of cells	V_1	500	500	80
	V_2	1000	1000	400

Table XII.3: Numerical model parameters. The table lists the dimensions of the ECs edges, the dissolution period k_i and the number of cells in the x , y and z directions. V_1 and V_2 correspond to two different initial sample volumes which were used for the simulations. Note that for all simulations, k_d was set equal to 2, in agreement with the observed evolution of the (001) surface.

The evolution of the actual and modeled (001) orthoclase surfaces is shown in Fig. XII.5. On a qualitative standpoint, the modeled surface evolution is similar to the measured surface evolution, with the linear increase of pit dimensions in the x and y directions over time. The coalescence of etch pits is rapidly observed, similarly to other studies which described etch pit growth driven by dislocations on carbonate minerals (e.g. Duckworth and Martin 2004; MacInnis and Brantley 1992).

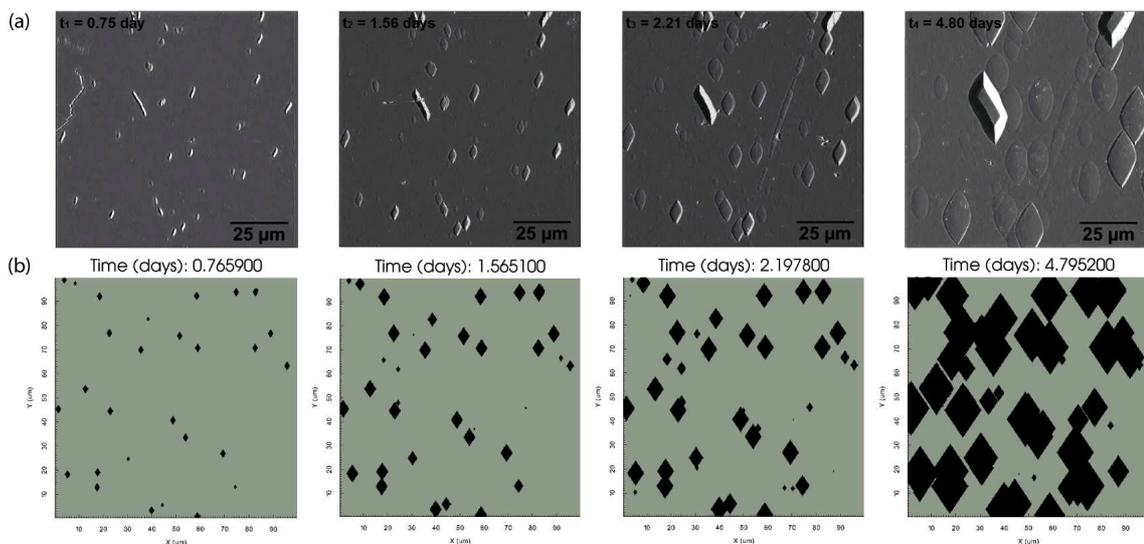


Figure XII.5: Evolution of the (001) orthoclase surface topography over the course of the dissolution process. (a) AFM images in deflection mode ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) of the surface evolution after 0.75, 1.56, 2.21 and 4.80 days of alteration. The images show the nucleation and growth of etch pits during the dissolution experiment carried out at 180°C in an alkaline solution ($\text{pH}_{180^\circ\text{C}} = 9$). (b) Numerical simulation of the (001) surface evolution. See text for details.

The validity of our model and its parametrization was further assessed by calculating the surface's topography variograms (Fig. XII.6).

Consistent with the visual AFM observations, the variograms calculated on the measured (black squares) and simulated (grey squares) surface topographies verified that etch pit growth is a linear function of time, as denoted by the increase of the correlation length (indicated by the dashed line), which represents the average pit size. The global roughening of the surface is also evidenced by the increase of the variance of the surface elevation (corresponding to the level of the plateau in Fig. XII.6) during the dissolution process due to the opening and deepening of etch pits.

Of note, the variograms calculated on the modeled and measured surface to-

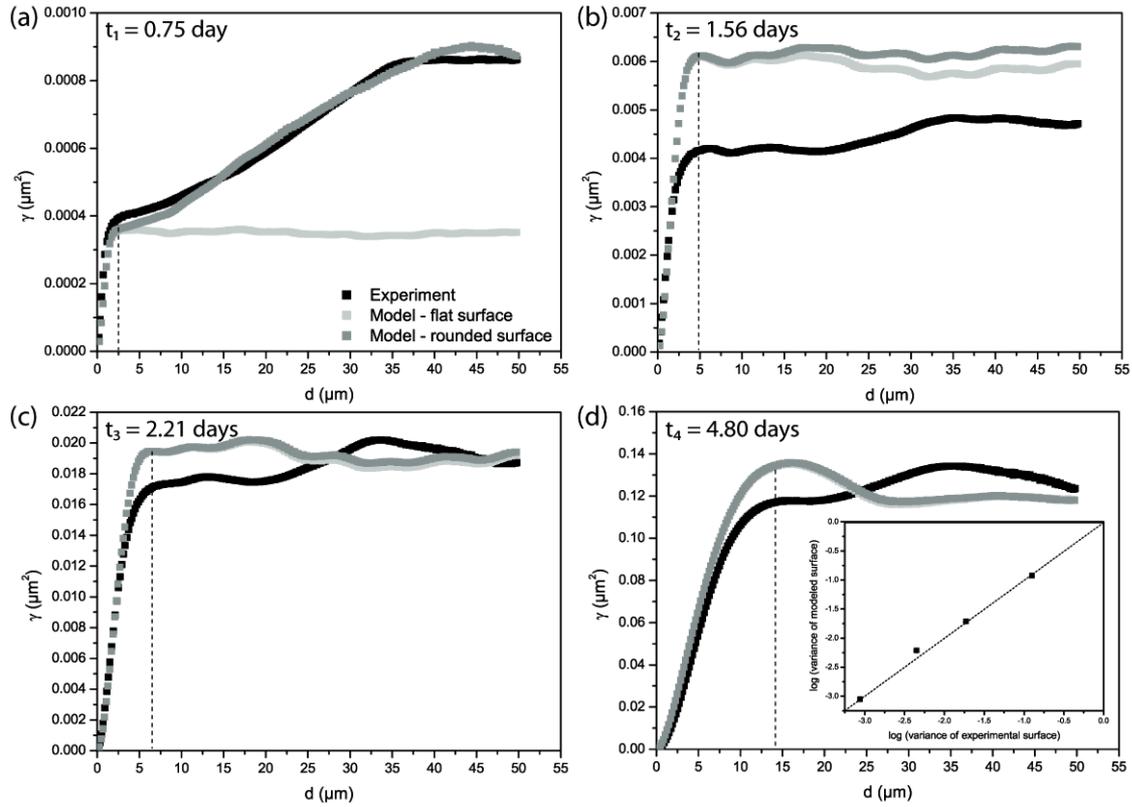


Figure XII.6: Comparison of variograms calculated on the actual (black squares) and modelled (light and dark grey) surface topography of the (001) cleavage surface at four time steps throughout the dissolution progress. Light grey symbols correspond to the variograms calculated on a perfectly flat surface. Dark grey symbols correspond to the variogram calculated on a slightly rounded surface (see text for details). The dashed line indicates the correlation length (i.e. the typical size of etch pits). This figure illustrates that the experimental data and the numerical simulations are statistically equivalent.

pographies do not overlap for $t_1 = 0.75$ day. This mismatch was attributed to the starting roughness of the sample, which was not negligible compared to the surface topography created by pit nucleation after short time durations (Fig. XII.7). Although the polishing efficiently removed the high frequency roughness, low frequency roughness (i.e. rounding) persisted, such that the initial surface topography was non-negligible when the pit depth was limited, and resulted in an increase of the variance in the calculated variogram. To overcome this complicating factor, an empirical deformation of the starting surface was introduced in the model, which we found to be correctly accounted for by the following equation:

$$z' = z + 0.058 \exp\left(-\frac{(x - 50)^2}{144}\right) \quad (\text{XII.4})$$

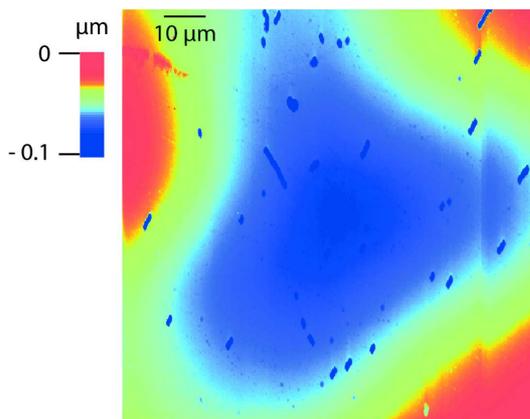


Figure XII.7: Typical AFM image of a $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ surface of orthoclase after 0.75 day of alteration at 180°C , highlighting the global rounding of the surface resulting from polishing.

When this correction is applied to each line of the modeled surface, it generates a convex surface with a maximal z heightening of $0.058 \mu\text{m}$. This heightening corresponds to the experimental value of the maximal height difference observed in the starting surface topography (Fig. XII.7). Strikingly, when this correction is taken into account for the first simulation, the variogram calculated on the modeled rounded surface topography at $t = t_1$ (dark grey curve) is equivalent to the variogram calculated on the measured surface topography. When $t > t_1$ the effect of the initial topography becomes negligible compared to the roughness resulting from etch pit formation.

In addition, the variance of the surface topography calculated on the modeled surface at $t_2 = 1.56$ days (Fig. 6 b) slightly overestimates the variance calculated on the surface monitored experimentally. Possible explanations which could account for such a gap include a slight underestimation of the actual defect density within the dissolved volume between t_1 and t_2 (which would locally be comprised between d_s and d_v), although this underestimation has an overall negligible impact on the general agreement between the evolution of the measured and calculated variances (see insert in Fig. 6d).

Finally, the output of the numerical model was used to calculate the mean dissolution rate of orthoclase following the expression:

$$R_g(t) = \frac{1}{S(t_0)} \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad \text{with} \quad \Delta n = V_{diss} \bar{V}^{-1} \quad (\text{XII.5})$$

where R_g stands for the global dissolution rate ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), $S(t_0)$ is the initial surface sample (m^2), Δn is the dissolved amount of orthoclase (mol), V_{diss} corresponds to the dissolved volume (m^3) and \bar{V} is the molar volume of orthoclase (in $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$). The calculated numerical dissolution rate after five days of alteration ($R_g = 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) and the dissolution rate obtained from the modeled global surface retreat Δh_{mod} and the equation XII.1 ($2.1 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) are in perfect agreement with the dissolution rate measured with VSI data ($R^{(001)} = (2.0 \pm 0.2) \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), which is an additional verification of the model compliance.

To sum up, variograms calculated on the modelled surface topography are equivalent to the variograms calculated on the measured surface topography. This observation validates the numerical modelling used to reproduce the evolution of the (001) orthoclase face during its dissolution. Therefore, one can confidently use this model (*i*) to anticipate the intrinsic long-term evolution of orthoclase dissolution rate, (*ii*) to estimate the contribution of etch pits to the overall dissolution rate, and (*iii*) to perform sensitivity tests and determine the parameters which primarily control K-feldspar reactivity.

3.4 Numerical results

3.4.1 Long-term (001) cleavage surface reactivity and influence of etch pits

As mentioned above, whether or not the surface topography of a dissolving mineral eventually reaches a steady-state configuration has been a debated question for over 20 years (e.g. Bandstra and Brantley 2008; Godinho et al. 2012, 2014; Lüttge 2005; MacInnis and Brantley 1992, 1993; Smith et al. 2013). To bring new constraints on this question, the simulations described in the previous section were run until complete dissolution of the considered volume (Fig. XII.8).

Starting with an initial volume of limited dimensions ($V_1 = 100 \times 100 \times 4 \mu\text{m}^3$), our results show that the geometric surface area never reaches a steady-state until completion of the reaction (Fig. XII.8a), although the surface area increase remains modest ($\sim 20\%$ reached after a reaction progress (ξ) of 60%, corresponding to ten days of reaction). This evolution of the surface area impacts the calculated dissolution rate as well. If normalized to the starting surface area ($S(t_0)$), the progressive stabilization of etch pits almost doubles the calculated dissolution rate (Fig. XII.8b). In contrast, if normalized to the ongoing surface area ($S(t)$), the dissolution rate increases by $\sim 40\%$ during the early stage of the process (for 0%

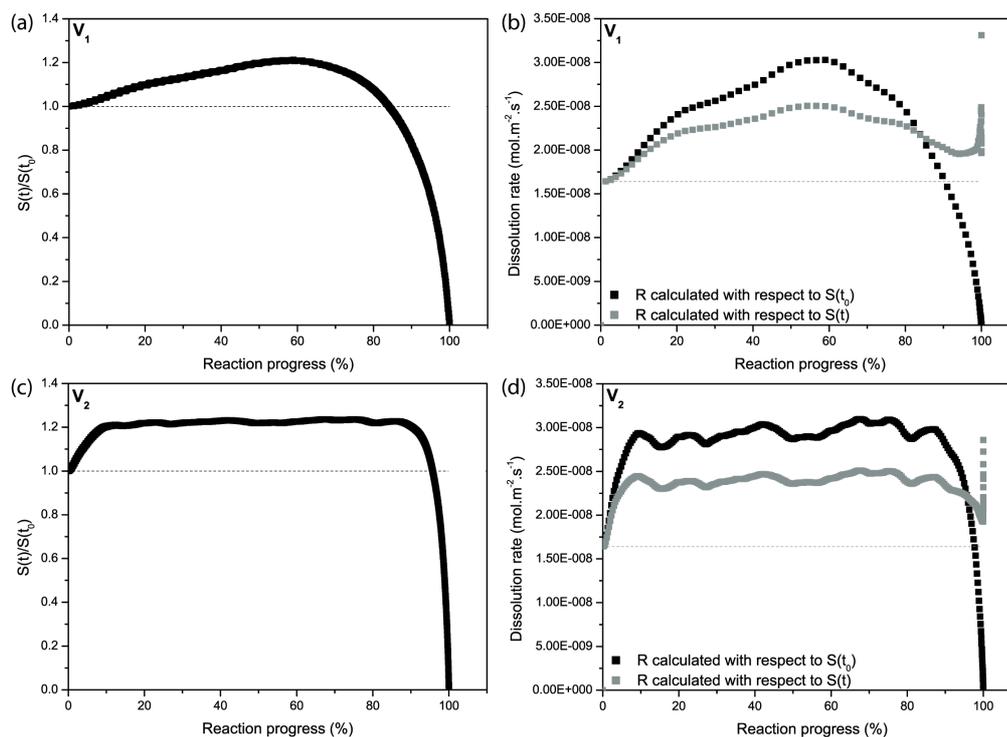


Figure XII.8: Modeled surface area and dissolution rate evolution during the dissolution process. (a), (c) Evolution of the ratio of the current surface area $S(t)$ to the initial surface area $S(t_0)$ of the (001) face as a function of the reaction progress (%) for volumes V_1 ($100 \times 100 \times 4 \mu\text{m}^3$) and V_2 ($200 \times 200 \times 20 \mu\text{m}^3$). (b), (d) Evolution of the dissolution rate ($\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$) normalized to the initial surface area $S(t_0)$ (black squares) or current surface area $S(t)$ (grey squares) for V_1 and V_2 volumes. The dashed lines represent the expected dissolution rate for a surface devoid of etch pits.

$\leq \xi \leq 20\%$), prior to fluctuating around a constant value throughout the reaction progress. The attainment of a steady-state most likely reflects etch pit coalescence, and is in qualitative agreement with the results reported by e.g. Lasaga and Lutge (2001). Note that the intrinsic increase of the dissolution rate in spite of the normalization to the current surface area is particularly interesting because it directly reflects the intrinsic contribution of pit wall reactivity to the overall dissolution rate of the (001) face (see further discussion below).

Starting with an initial volume with greater dimensions which approach the typical grain size that one could find in the field ($V_2 = 200 \times 200 \times 20 \mu\text{m}^3$) does not fundamentally change the conclusions which were drawn with the smaller volume (Figs. XII.8 c, d). The only noticeable difference is that the surface area does eventually reach a steady state for $\xi \geq 10\%$. Of note, the steady-state dissolution rates do not depend on the dimensions of the volume which is considered (compare Fig. 8 b with Fig. XII.8 d).

A final comment can be made regarding the contribution of etch pit walls to the overall dissolution rate of the (001) face. Arguably, if the dissolution rate of pit walls were identical to the reactivity of the (001) face, then normalizing the dissolution rate to the current surface $S(t)$ should result in a constant dissolution rate throughout the reaction progress. Instead, a 40%-increase is observed. To determine the dissolution rate of the pit walls, an additional simulation was run on volume V1, in which the dissolution of ECs which contact the solution with one (001) face only was suddenly set to 0 when the simulated surface reached a steady-state configuration. As such, only the pit walls kept driving the reaction, which allows for the calculation of their dissolution rate. The outputs of this simulation show that the pit walls dissolve ~ 1 order of magnitude faster than the (001) face (Fig. XII.9). As a consequence, this result is in qualitative agreement with the expected trend anticipated through the use of the PBC theory (see section 3.1), which sheds light on a possible global mechanism for mineral dissolution: the long-term dissolution rate of F-faces may systematically increase as a consequence of etch pit opening, because the pit wall orientations must belong to the S- or K-categories, whereas the long-term dissolution rate of K-faces may systematically decrease as a consequence of the stabilization of pit walls belonging to the S- or F-categories. This latter conjecture has been validated by e.g. Smith et al. (2013) for calcite. Therefore, it is probably safer to consider that the suggestion made by previous authors (e.g. Gautier et al. 2001) that etch pit walls are unreactive should be restricted to the case of K- or S-faces only.

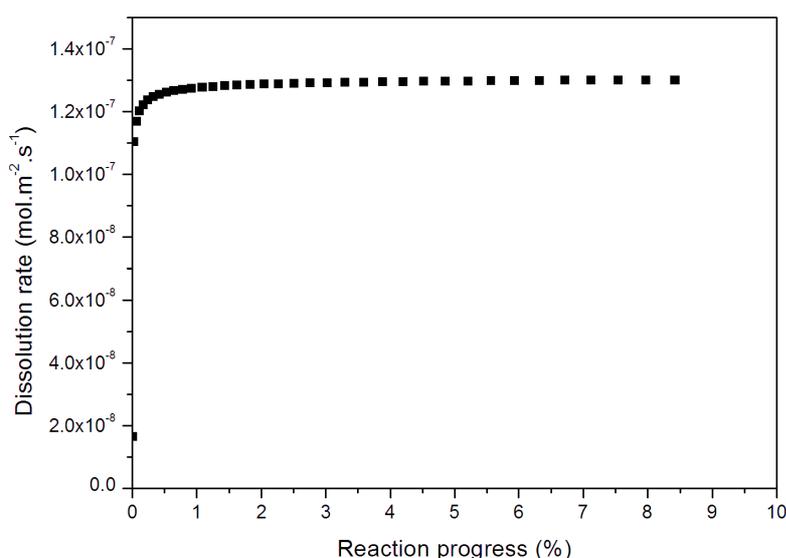


Figure XII.9: Intrinsic pit wall dissolution rate. Pit walls dissolve one order of magnitude faster than the (001) surface.

To conclude, etch pit nucleation is responsible for a maximum increase of 20% of the surface area of the (001) face at 180°C and pH 9. When a steady-state dissolution regime is reached, normalizing the dissolution rate with respect to the initial vs. current surface area results in a difference of $\sim 25\%$, which remains relatively modest. This result is likely related to the specific morphology of etch pits formed on this face: as a matter of fact, the majority of etch pits have a flat bottom which is also parallel to the (001) plane. As a consequence, the surface area of pit walls remains weak compared to the total surface area, so that the contribution of their specific reactivity remains limited. However, such a conclusion should be restricted to the specific case of the studied surface, with its intrinsic physicochemical properties. To gain further insights on the parameters which control the dynamics of the mineral topography and surface reactivity, supplementary simulations were carried out by varying the numerical values of the parameters which describe the dissolution reaction.

3.4.2 Influence of etch pits density and others defects parameters

The final set of simulations was carried out on the biggest volume (V_2) to make sure that possible steady-state behavior of the process would not be hindered by the early disappearance of the simulated volume. The supplementary simulations cover two orders of magnitude in terms of defect densities and maximal length of defects lines. As for the specific defect dissolution rate value, the parameter k_d was varied by a factor six, corresponding to the maximum variation that one could apply: actually, the variation range of this parameter is constrained by the model parameterization: since defects dissolve faster than regular ECs, their dissolution period must be smaller, so that the possible range of values for k_d is quite restricted (see Table XII.3). Overall, such sensitivity tests may be useful to enlighten the dissolution features of other minerals with intrinsic crystallographic characteristics which differ from that of the orthoclase used in the present study.

Increasing the defect density by up to two orders of magnitude results in the following two main consequences (see Figs. XII.10 a-c and Fig. XII.11 a): (i) The attainment of a steady-state surface area occurs at a much smaller reaction progress (10% vs. 60% for the simulation run with the smallest defect density) and (ii) the dissolution rate normalized to the initial surface area is increased by a 3-fold factor. Importantly, the dissolution rate does not linearly increase with the defect density, as can be seen from the mitigation of the effect of defect density on the dissolution rate (Fig. XII.11 a). This modeling result is in agreement with experi-

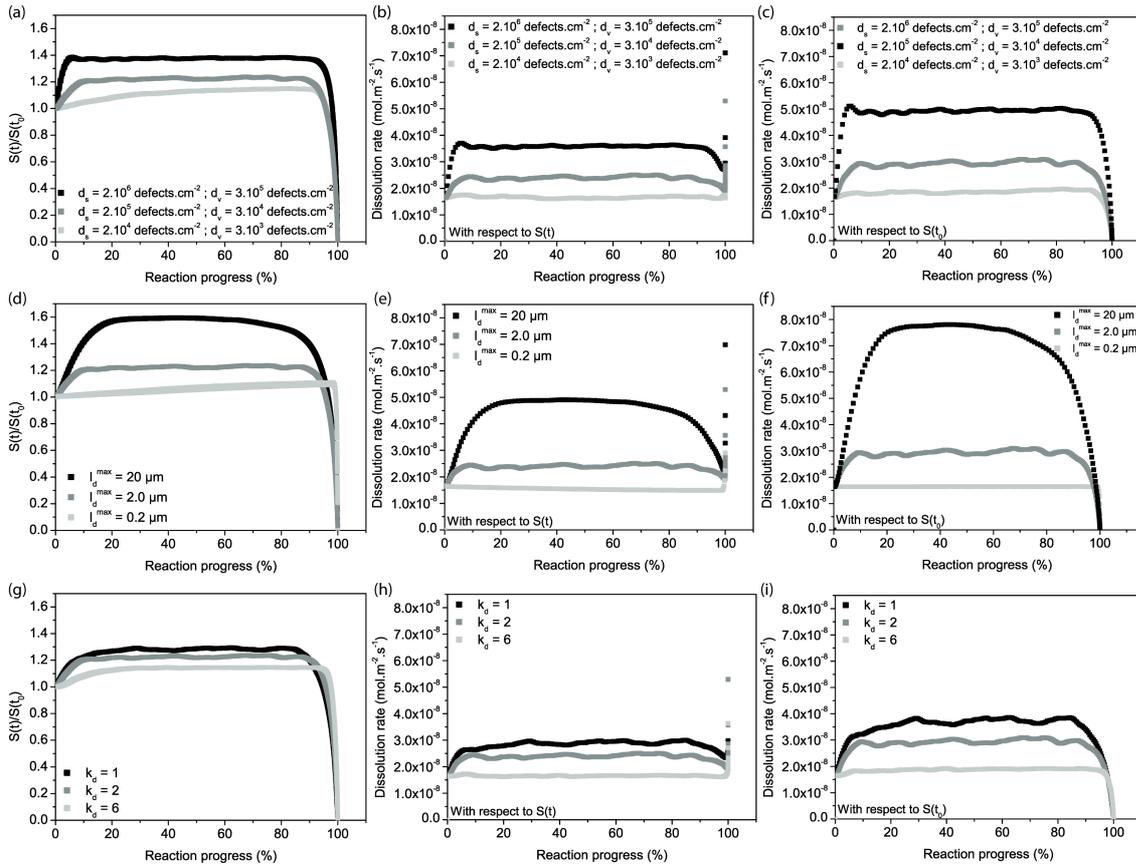


Figure XII.10: Influence of defects parameter on surface and dissolution rate evolution. Graphs (a), (b) and (c) present respectively the ratio $S(t)/S(t_0)$, the dissolution rate R calculated with respect to $S(t)$ and the dissolution rate R_0 calculated with respect to $S(t_0)$ as a function of the reaction progress for different defect densities (d_s and d_v). In figures (d), (e) and (f) we observe $S(t)/S(t_0)$ and R variations for three different maximal lengths of dislocation lines (l_d). The graphs (g), (h) and (i) show the effect of defect dissolution rate (k_d parameter) on the surface and the dissolution rate evolution.

mental studies which showed that increasing the dislocation density has a minor effect on the dissolution rate: for instance, it has been reported that increasing the dislocation density of minerals by up to four orders of magnitude results in a maximal increase of the dissolution rate by a 14-fold factor (Blum et al. 1990; Casey et al. 1988a, 1988b, MacInnis and Brantley 1992; Murphy 1989; Schott et al. 1989).

The length of the dislocation line seems to have a more dramatic impact on dissolution (see Figs. XII.10 d-f and Fig. XII.11 b). If the dislocation length is increased by a 100-fold factor, the surface area is increased by approximately 60%, and the dissolution rate is about 5 times faster, although dislocation lines of several tens of microns are probably unlikely in most minerals. It should also be noted that

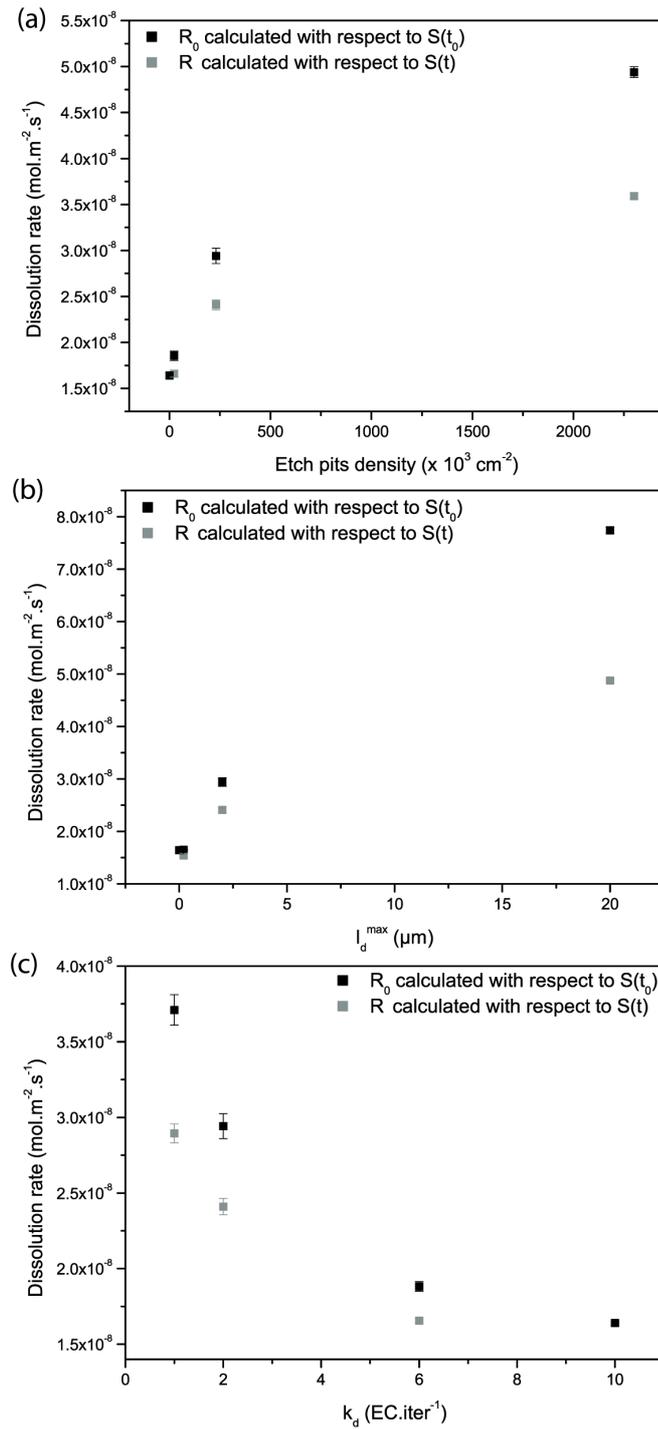


Figure XII.11: Dissolution rate evolution as a function of defects densities $d_s + d_v$, maximal dislocation line length l_d^{max} and defect dissolution rate parameter k_d .

when the dislocation line is small ($l_d < 0.2 \mu\text{m}$), the surface area never reaches a steady state over the course of the reaction progress. However, the surface area increase is limited ($\leq 10\%$) and impacts negligibly the dissolution rate of the face.

Finally, when the k_d parameter is multiplied by 6, we observe a decrease of 10% for the surface area and of 58% for the dissolution rate R . The dissolution rate R varies between 1.6×10^{-8} and $3.7 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. This range of variation is of second order compared to other factors such as the dissolution rate measurement uncertainties.

Overall, these sensitivity tests illustrate that the specific physical characteristics of the defects (dislocation length, density and reactivity) which populate minerals do impact mineral dissolution rates, and probably contribute to the dispersion of rate data that have been reported in the literature (e.g. Fischer et al. 2014). However, if the dissolution of the (001) orthoclase face is considered as an appropriate model for the dissolution behavior of feldspars as a whole, the combined effect of all of the above-described parameters do not affect the dissolution rate by more than an order of magnitude (Fig. XII.12), which remains relatively limited.

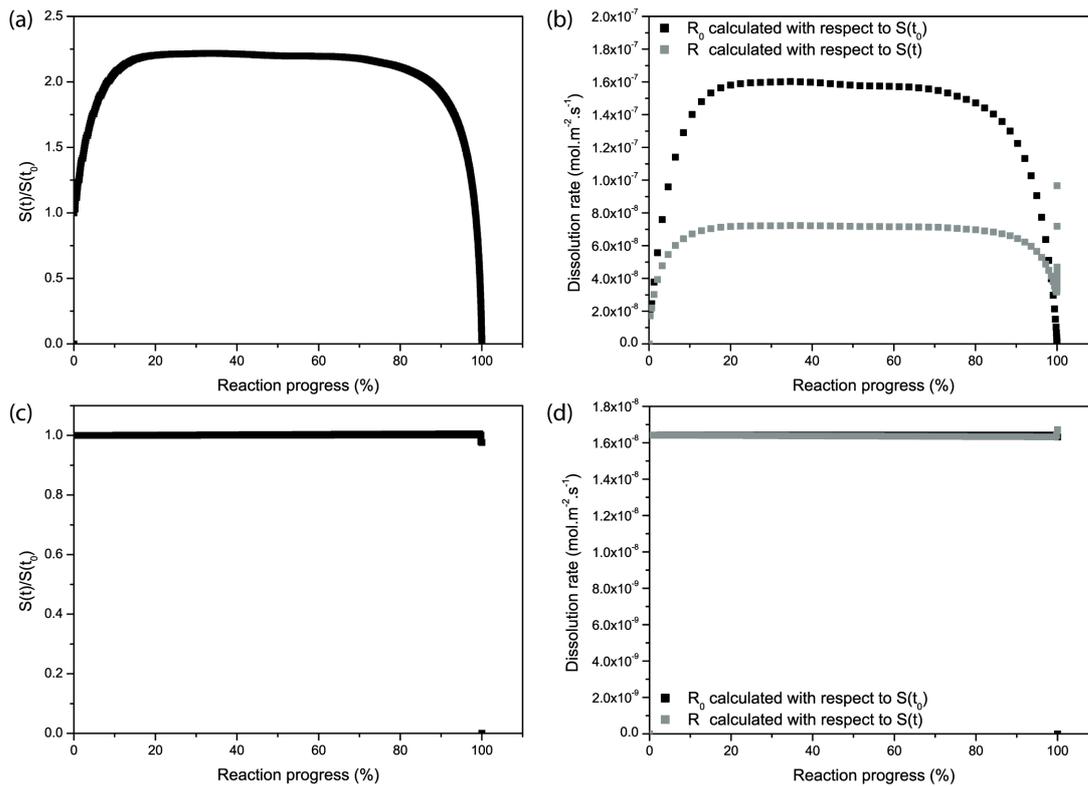


Figure XII.12: Combined effect of defect density (d_s and d_v), maximal length of dislocation l_d lines and defect dissolution rate (k_d parameter). Graphs (a) and (b) represent respectively the surface evolution and the dissolution rates as a function of the reaction progress calculated for $d_s = 2 \times 10^6 \text{ defects.cm}^{-2}$, $d_v = 3 \times 10^5 \text{ defects.cm}^{-2}$, $l_d^{max} = 20 \mu\text{m}$ and $k_d = 1$. Graphs (c) and (d) represent also the surface area and dissolution rates as a function of the reaction progress, for $d_s = 2 \times 10^4 \text{ defects.cm}^{-2}$, $d_v = 3 \times 10^3 \text{ defects.cm}^{-2}$, $l_d^{max} = 0.2 \mu\text{m}$ and $k_d = 6$.

Conclusion

The present study brought new experimental and modeling constraints on the impact of etch pits on the dissolution rate of the (001) orthoclase surface. The main results include: (i) the attainment of a steady-state surface area, in spite of the continuous nucleation and growth of etch pits, (ii) the determination of the overestimation of the (001) surface reactivity due to normalization of the data to the initial surface area, (iii) the greater reactivity of pit walls compared to the (001) surface, and (iv) the limited effect of dislocation density on the dissolution rate. In addition, the characterization of the crystallographic orientation of pit walls likely explained their greater intrinsic reactivity. Such geometric characterizations may provide useful data to assess the accuracy of more sophisticated models based on first-principles, such as kinetic Monte Carlo simulations (e.g. Kurganskaya and Lüttge 2013a; 2013b). Although the effect of dislocations remained modest in the present case, it is worth reminding that highly deformed minerals may have dislocation densities that are up to 6 orders of magnitude greater than that of the sample that we used. In this case, the impact of pitting can be greater, and may contribute to the dispersion of rate data that have been reported in the literature.

Acknowledgments

This work has been funded through a grant attributed to D.D. for the project "Feldspar reactivity in the context of Soultz-sous-Forêts: From microstructural characterizations to numerical modeling" under the framework of the LABEX ANR-11-LABX-0050 G-EAU-THERMIE-PROFONDE which benefits from a funding from the state managed by the French National Research Agency as part of the French "Investissements d'avenir". M.P.-V. thanks the Région Alsace and LABEX "G-EAU-THERMIE PROFONDE" for funding her PhD contract. K.G.K. effort at LBL was supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences, Geosciences, and Biosciences Division, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231. Thanks are due to R. Boutin, G. Morvan, M. Mombrou and A. Aubert for their help with analyses and technical contributions at the LHyGeS (Strasbourg, France). We also thank G. A. Waychunas (LBNL Berkeley, USA) for providing us the K-spar crystal used to carry out this study, A. Clément (LHyGeS, Strasbourg, France) for providing high-performance computer and G. D. Saldi (LBNL Berkeley, USA) for his help with dissolution experiments.

Résultats complémentaires

Sommaire

1	Morphologie des puits de corrosion	212
1.1	Méthode	212
1.2	Résultats	212
2	Modèle numérique à l'échelle des puits de corrosion	217
2.1	Architecture du modèle	217
2.2	Résultats du modèle	218

1 Morphologie des puits de corrosion

1.1 Méthode

Pour déterminer l'orientation des puits de corrosion une expérience complémentaire a dû être réalisée. Pour cette expérience deux échantillons ont été découpés à l'aide d'une scie munie d'un goniomètre double axe dans le but d'obtenir des habitus comprenant au minimum deux faces connues. Cela est indispensable pour déterminer un repère tridimensionnel. L'échantillon OP1 a été découpé de manière à comporter les faces (001) et (010) et l'échantillon OP2 est, quant à lui, composé des faces (010), $(\bar{1}10)$ et $(\bar{1}01)$. Chacune de ces faces a été polie en suivant le même protocole que celui présenté au chapitre VII.

L'analyse au MEB et en AFM de ces deux échantillons, réalisée à la suite de leur altération à 180°C à pH 9 dans des conditions très éloignées de l'équilibre chimique (-80 kJ.mol^{-1}), nous a permis d'obtenir certaines informations relatives à l'orientation des puits.

Les plans constitutifs des puits présents sur les faces (001), (010) et $(\bar{1}10)$, ont pu être déterminés à partir de la mesure des angles entre ces plans et la surface des échantillons. Les mesures ont été effectuées à l'aide du logiciel VISION® à partir des données AFM sur une vingtaine de puits pour chaque face. Les logiciels DIAMOND® et DEXTER ont aussi été utiles pour identifier les micro-facettes au sein des puits. Ils permettent respectivement de visualiser la maille de l'orthose en 3D et d'y effectuer des mesures de longueur ou d'angle ainsi que de réaliser des patrons. Quelques détails techniques relatifs aux mesures d'angles sont présentés en annexe C.

1.2 Résultats

La figure XIII.1 présente la morphologie des puits de corrosion se formant sur les 6 faces étudiées après 7 jours de dissolution à 180°C et pH 9 dans des conditions éloignées de l'équilibre chimique ($\Delta_r G < -80 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

La morphologie globale des puits de corrosion semble être contrôlée par la cristallographie du minéral. Elle se conserve au cours de l'avancement de la réaction et paraît indépendante de l'affinité chimique de la réaction. En effet, lors des expériences de dissolution effectuées en fonction de $\Delta_r G$ (détails au chapitre VII), la géométrie des puits sur chaque face était toujours la même. Les orientations cristallographiques étudiées sont donc reconnaissables à la morphologie des puits

de corrosion s'y formant.

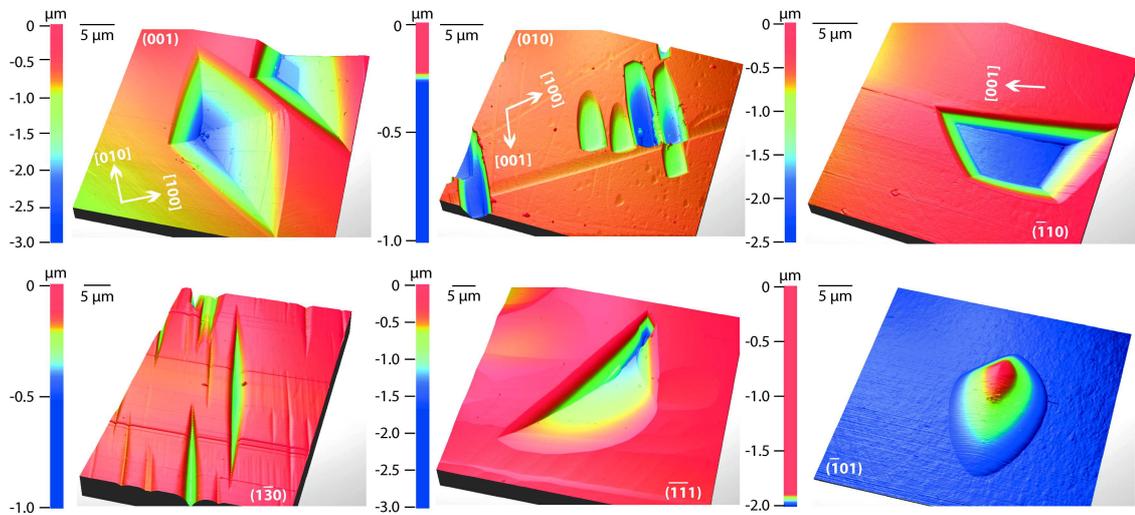


FIGURE XIII.1: Morphologie des puits de corrosion sur chaque face étudiée : (001), (010), $(\bar{1}10)$, $(1\bar{3}0)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ et $(\bar{1}01)$. Les images proviennent des analyses en AFM réalisées lors des expériences MRG7, MRG8 et MRGT1 (dissolution à pH 9 à 180°C et $\Delta_r G < -80$ kJ.mol⁻¹). La géométrie des puits dépend de l'orientation cristallographique. Le mécanisme de dissolution de la face $(\bar{1}01)$ semble particulier car on observe la formation de "bosses" et non de puits.

Face (001) : La géométrie des puits de la face (001) a été étudiée en détails dans le chapitre XII. La forme des puits projetée sur la face (001) correspond à un losange dont les diagonales suivent les axes [100] et [010]. Les micro-facettes à l'intérieur des puits semblent être parallèles aux plans (656) , $(\bar{6}\bar{5}6)$, $(\bar{6}511)$ et $(6\bar{5}11)$.

Face (010) : Les puits de la face (010) ont une forme rectangulaire dont l'arête la plus longue est parallèle à l'axe [001] et l'arête la plus courte parallèle à [100]. La majorité des puits sont composés de quatre plans a , b , c et d (figure XIII.2). On remarque cependant que pour certains puits le plan d n'est pas net. Cela peut être dû au fait que l'échantillon n'a pas été découpé parallèlement à la face (010) mais avec un léger biseau (de l'ordre de 2°). De plus, on remarque que certaines facettes sont légèrement arrondies. Cela complique les mesures et augmente l'incertitude sur les valeurs (figure XIII.2 b).

Notons que des puits de forme arrondie (non parfaitement facettés) ont déjà été observés dans d'autres études (Gratz et al. 1991). Cela peut intervenir lorsque la dissolution est contrôlée par un processus de diffusion. Par exemple, si le fluide n'est pas bien agité au cours de l'expérience, la concentration du fluide à l'interface avec le minéral peut augmenter jusqu'à atteindre des conditions proches de

l'équilibre. Dans ce cas, seuls les sites très réactifs (comme les dislocations) pourront se dissoudre et la morphologie des puits peut être modifiée. Dans notre cas, il est possible que l'agitation, si forte soit-elle, ne suffise pas à renouveler totalement le fluide piégé au sein des puits. Nous n'avons cependant pas été en mesure de vérifier ce point.

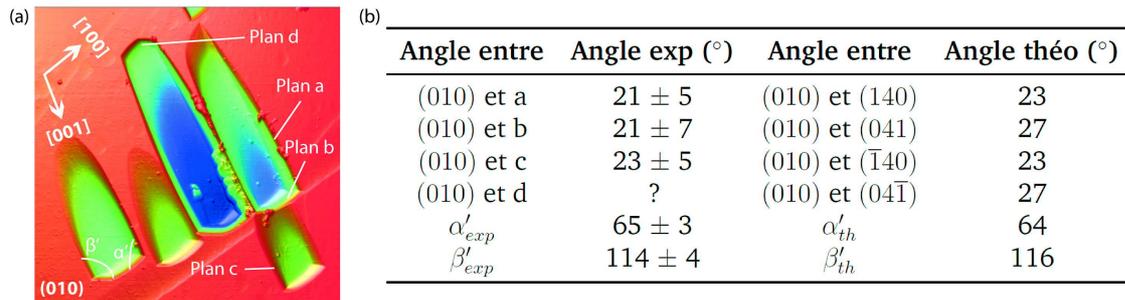


FIGURE XIII.2: Morphologie des puits de corrosion de la face (010). (a) Schéma d'un puits indiquant le nom des plans le constituant (*a*, *b*, *c* et *d*) et les angles mesurés (α' et β'). (b) Tableau présentant la valeur des angles expérimentaux et théoriques (°) entre les plans *a*, *b*, *c* et *d* et le plan (010) ainsi que les angles α' , β' .

Les valeurs des angles mesurés sont présentées dans la figure XIII.2. Elles nous ont permis d'orienter les facettes au sein des puits. Celles-ci semblent être parallèles aux plans (140), (041), ($\bar{1}40$) et (04 $\bar{1}$). Notons que l'angle du plan *d* n'a pas pu être mesuré car il n'est pas bien défini. Ce plan a été déterminé par symétrie.

Face ($\bar{1}10$) : Les puits de la face ($\bar{1}10$) sont composés de quatre plans *A*, *B*, *C* et *D* (figure XIII.3). Le plan formant le fond du puits n'est pas parfaitement parallèle à la surface. On mesure un angle de 3° entre le plan de surface et celui présent au fond du puits. Au vu des incertitudes de mesure (de l'ordre de ± 5°) et aux imprécisions de découpe des échantillons (surface pas parfaitement parallèle à la face ($\bar{1}10$) : erreur estimée à ± 2°), nous pouvons considérer que le plan au fond du puits correspond au plan ($\bar{1}10$).

De plus, on remarque que les plans *A* et *C* sont parallèles à l'axe [001], cela impose que ces plans soient du type (*hk*0).

A partir des mesures d'angle présentées figure XIII.3, nous avons pu identifier les micro-facettes *A*, *B*, *C* et *D* présentes au sein des puits. Celles-ci correspondent aux plans (210), ($2\bar{3}1$), ($1\bar{3}0$) et ($\bar{2}31$).

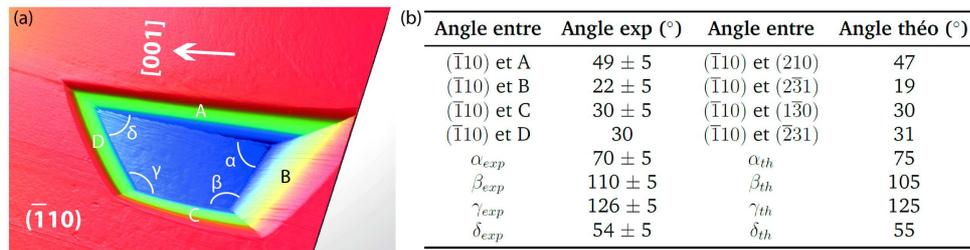


FIGURE XIII.3: Morphologie des puits de corrosion de la face $(\bar{1}10)$. (a) Schéma d'un puits indiquant le nom des plans le constituant (A, B, C et D) et les angles mesurés (α , β , γ et δ). (b) Tableau présentant la valeur des angles expérimentaux et théoriques (°) entre les plans A, B, C et D et le plan $(\bar{1}10)$ ainsi que les angles α , β , γ et δ .

Face $(1\bar{3}0)$ et $(\bar{1}\bar{1}1)$: L'orientation des puits se formant sur les faces $(1\bar{3}0)$ et $(\bar{1}\bar{1}1)$ n'a pas pu être déterminée car un seul axe du repère a été mis en évidence. Cela ne nous permet pas de trouver un plan unique satisfaisant aux angles mesurés entre la surface et les facettes présentes au sein des puits.

Face $(\bar{1}01)$: La face $(\bar{1}01)$ fait encore l'objet de nombreuses interrogations car celle-ci ne semble pas suivre le même mécanisme de dissolution que les autres faces étudiées. En effet, il semblerait que la dissolution conduise à la formation de "dôme" et non de puits de corrosion. Ces dômes pourraient être des sites moins réactifs que le reste de la surface. La formation de ce type de structure n'est pas documentée dans la littérature. Cela pourra faire l'objet d'une étude plus approfondie.

Par ailleurs, les facettes présentes au sein des puits ne sont pas les mêmes d'une orientation cristallographique à l'autre.

En se basant sur l'étude réalisée par Velbel (2009), on pourrait imaginer que la dissolution de l'orthose tend vers la formation d'un cristal "négatif" composé uniquement des facettes présentes au sein des puits. Celui-ci aurait la morphologie représentée sur le figure XIII.4

Notons que pour la face $(\bar{1}10)$, qui est une face de type F1 (d'après la théorie PBC présentée au chapitre VI), les puits semblent constitués du plan $(1\bar{3}0)$. Ce plan correspond à une face de type F2 dont la vitesse de dissolution loin de l'équilibre est équivalente (ou légèrement supérieure) à celle de la face $(\bar{1}10)$ (cf. figure VIII.5). Comme observée sur la face (001) , la réactivité des facettes au sein des puits semble donc supérieure (ou équivalente) à celle de la face.

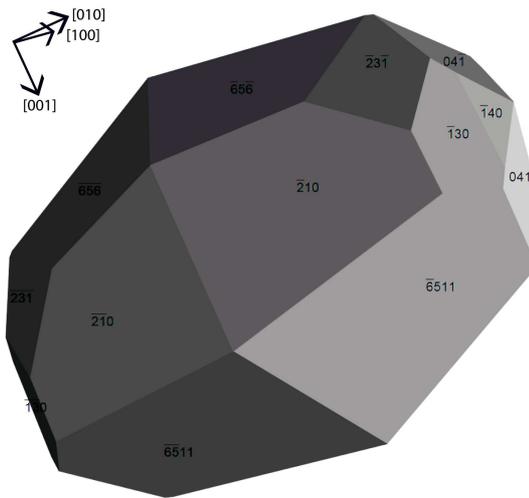


FIGURE XIII.4: Morphologie du cristal "négatif" composé des facettes constituant les puits des faces de type F1.

Ce résultat est en désaccord avec les études de Smith et al. (2013) et Godinho et al. (2012) qui observent l'accroissement de micro-facettes d'énergie plus faible lors du processus de dissolution. Cependant, la théorie PBC prévoit que les faces F1 ((001), (010) et $\bar{1}10$) sont les plus stables, il semble alors difficile d'attribuer une stabilité encore plus grande aux facettes présentes sur ce type de face. On peut alors supposer que des facettes de réactivité équivalente ou plus importante se forment sur les faces lentes alors que sur les faces rapides, les facettes seraient moins réactives.

Pour mieux comprendre les mécanismes de dissolution, il est intéressant de se placer à une plus petite échelle afin d'enquêter sur la force des liaisons chimiques présentes au sein de l'orthose et leur rôle dans la formation des puits de corrosion. Selon les vitesses de rupture des différentes liaisons on pourrait, en effet, pouvoir reproduire la forme des puits de corrosion et la valeur du retrait des surfaces lors de leur dissolution.

Ainsi, pour connaître davantage les mécanismes pouvant intervenir lors de la dissolution de l'orthose, nous avons développé un modèle numérique préliminaire de dissolution. Celui-ci est présenté dans le paragraphe suivant.

2 Modèle numérique à l'échelle des puits de corrosion

2.1 Architecture du modèle

Le modèle développé ici a pour but de reproduire la formation des puits de corrosion et l'évolution des retraits observés sur chaque orientation cristallographique. Contrairement au modèle précédent (modèle empirique présenté au chapitre XII), celui-ci se base sur des théories existantes et vise à compléter la description des mécanismes réactionnels et notre connaissance des vitesses de rupture des liaisons chimiques.

Ces modèles, dits *mécanistiques*, existent déjà dans la littérature. Ils utilisent la technique de Monte Carlo afin de procéder aux ruptures des liaisons chimiques entre atomes de manière stochastique (e.g. Lüttge et al. 2013; Kurganskaya and Lüttge 2013a).

Dans le modèle présenté ici, nous avons choisi de décrire les processus de dissolution de manière déterministe. Afin de limiter le nombre de liaisons chimiques à considérer et parce que les 3 axes $x = [100]$, $y = [010]$ et $z = [001]$ de l'orthose semblent jouer un rôle fondamental dans l'architecture des puits de corrosion, nous avons choisi la maille cristallographique de l'orthose comme entité élémentaire. Au sein de la structure cristalline, une cellule élémentaire (CE) possède donc 6 liaisons avec ses voisines (une pour chaque face).

Le processus d'ouverture des puits de corrosion à partir des dislocations est identique à celui utilisé dans le modèle présenté au chapitre XII. De plus, le principe de dissolution, basé sur le nombre d'itérations pendant lequel une CE est en contact avec le fluide reste lui aussi similaire. Cependant, dans le modèle précédent, une CE avec une face en contact avec le fluide (qui comprend 5 liaisons avec le reste du cristal) pouvait se dissoudre à la même vitesse qu'une CE ne comprenant que 3 ou 4 liaisons avec le cristal. Cela n'est pas en accord avec le modèle TLK présenté au chapitre VI. En effet, une CE sur un coin (ne possédant que trois liaisons avec le cristal) devrait se dissoudre plus rapidement qu'une CE sur un rebord (possédant 4 liaisons) ou sur une terrasse (5 liaisons).

Comme proposé par Venables (2000) (équations XI.1), nous avons alors attribué une énergie à chaque CE. Cette énergie dépend du nombre de liaisons que la CE comprend avec le reste du cristal. Plus l'énergie de la CE est grande, plus

le nombre d'itération K_{ijk} (avec i , j et k le nombre de liaisons de la CE dans les directions x , y et z) pendant lequel elle devra rester en contact avec le fluide pour se dissoudre sera grand. La valeur de la période cinétique K_{ijk} dépend donc du nombre et du type de liaisons que comprend la CE considérée. Pour chaque type de liaison (parallèle aux axes x , y et z) est attribuée une période de dissolution k^l avec $l = x, y$ ou z (une pour chaque direction de l'espace). Une CE ayant une face dirigée vers l'axe x en contact avec le fluide devra attendre une période $K_{122} = k^x + 2k^y + 2k^z$ avant de se dissoudre. De même, une CE avec seulement 3 liaisons avec le cristal, e.g. une dans chaque direction, devra attendre une période égale à $K_{111} = k^x + k^y + k^z$ avant de se dissoudre.

Les valeurs de k^l avec $l = x, y$ ou z permettant de reproduire la morphologie des puits de corrosion et la valeur du taux de dissolution nous renseigneront donc directement sur les vitesses de rupture des liaisons dans les directions x , y et z .

2.2 Résultats du modèle

Le modèle a tout d'abord été testé sur la face (001). Le but était de trouver les paramètres k^l avec $l = x, y$ ou z permettant de reproduire la forme des puits de corrosion et le retrait de la surface.

Parmi les paramètres testés, les plus satisfaisants sont : $k^x = 4$, $k^y = 4$, $k^z = 29$. Ces valeurs rendent compte d'une liaison très forte selon l'axe z alors que les liaisons le long des axes x et y sont beaucoup plus faibles. Cela est en accord avec une dissolution rapide dans le plan ($x0y$) qui correspond à l'accroissement des puits de corrosion et un retrait très lent de la surface (le long de l'axe z). Avec ces paramètres, la longueur des puits le long des axes x et y et le retrait de la surface selon z correspondent bien aux valeurs expérimentales.

La forme des puits obtenue avec ce formalisme est présentée figure XIII.5. Celle-ci ne correspond pas à la géométrie observée expérimentalement. En effet, la morphologie du puits en surface est très allongée suivant l'axe y . En revanche, à partir de la seconde couche de CEs, l'extension du puits en y est bien plus faible. Un trou dont les parois sont verticales est observé au centre du puits. De plus, au fond du puits, quatre plans distincts existent. Finalement, au sein des puits, on observe trois pentes différentes et non une seule comme c'est le cas expérimentalement. De plus, le fond du puits n'est pas parallèle à la face (001) comme ce devrait être le cas.

De nombreux autres paramètres k^l ont été testés mais sans amélioration de la morphologie des puits. Cela est dû au fait que les CEs de la surface ont une énergie beaucoup plus faible que les autres CEs car une liaison selon l'axe z est déjà rompue lorsque la simulation commence. Les CEs de surface se dissolvent alors très vite par rapport aux CEs des couches suivantes qui initient leur dissolution bien plus tard. Cela est à l'origine de la forme inadéquate des puits de corrosion. Le formalisme choisi ne permet donc pas de reproduire la forme des puits observés.

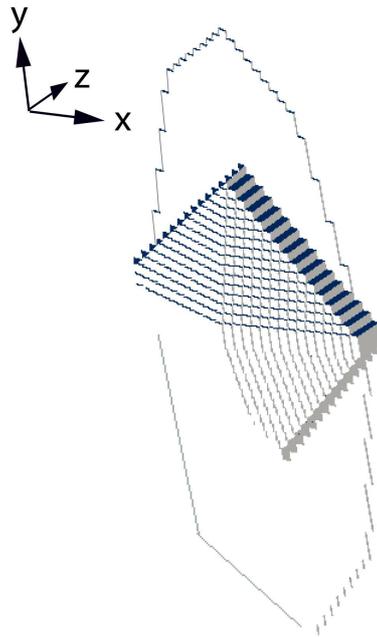


FIGURE XIII.5: Représentation en 3 dimensions de la morphologie des puits modélisés sur la face (001).

Les paramètres choisis pour la face (001) ne permettent pas de reproduire la forme des puits sur les autres faces. Prenons par exemple les puits de la face (010) : ceux-ci sont très allongés selon l'axe z . Pour reproduire cette forme, il est nécessaire que la force de la liaison selon z soit plus faible que selon la direction x . Cette observation est en totale opposition avec les paramètres utilisés sur la face (001). Le formalisme proposé ne permet donc pas de reproduire simultanément la géométrie des puits sur deux orientations cristallographiques différentes.

Un autre test a été effectué en considérant cette fois-ci les paramètres k^l comme des probabilités de rupture de liaisons chimiques dans les trois directions de l'espace. Cela revient à considérer le paramètre K_{ijk} comme le produit des k^l et non plus comme une somme. Là encore, le modèle ne satisfaisait pas la morphologie des puits de corrosion.

Finalement, il semblerait que le formalisme utilisé ne permette pas de rendre compte des mécanismes de dissolution de l'orthose. Considérer la maille de l'orthose comme entité chimique élémentaire et uniquement 6 liaisons ne semble pas suffisant. Une prochaine étape qui n'a pu être abordée dans le cadre de cette thèse consisterait donc à se placer à une échelle plus fine (probablement celle de la liaison chimique à l'échelle atomique) afin de considérer toutes les liaisons entre les atomes les plus proches de la structure. Cela permettrait sans doute de mieux rendre compte des processus réactionnels intervenant lors de la dissolution de l'orthose et plus généralement des minéraux silicatés.

Conclusion de la partie III

A partir du suivi temporel de la morphologie des puits de corrosion (par mesures AFM et VSI), nous avons pu quantifier l'influence des puits sur la vitesse de dissolution de la face (001) de l'orthose. Les puits sont à l'origine d'une augmentation de 20% de la surface totale. Malgré leur croissance, un état stationnaire peut être atteint au cours du processus. La surface totale et la vitesse de dissolution restent constantes durant la majeure partie du processus de dissolution. L'utilisation de la surface initiale pour normaliser les taux de dissolution entraîne une sur-estimation d'environ 20% du taux de dissolution. La normalisation des taux de dissolution par la surface initiale, couramment employée dans la littérature, ne semble donc pas engendrer d'erreurs significatives sur les vitesses de dissolution.

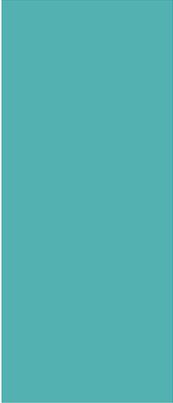
De plus, le modèle développé ici nous a permis de tester l'influence de différents paramètres sur l'augmentation de la surface réactive et le taux de dissolution. Ainsi, on montre que la densité de dislocation, la longueur des défauts ou leur vitesse de dissolution affectent modérément la surface ainsi que le taux de dissolution. Malgré la variation de deux ordres de grandeur de ces paramètres, la surface et la vitesse de dissolution n'évoluent pas de manière drastique (évolution de l'ordre de 60% au maximum).

La morphologie des puits de corrosion observés sur différentes orientations cristallographiques de l'orthose a été déterminée à partir des mesures effectuées en AFM. Il est à noter que l'orientation des micro-facettes présentes à l'intérieur des puits varie d'une face à l'autre. D'autre part, contrairement à ce qui a été proposé dans d'autres études (*e.g.* Smith et al. 2013, Godinho et al. 2012) ces micro-

facettes sont, dans le cas des faces F1, plus réactives que le reste de la surface.

Il serait intéressant d'effectuer des expériences de dissolution complémentaires afin d'orienter les puits des faces F2 et surtout étudier des faces de type S et K (selon la terminologie utilisée dans la théorie PBC par Hartman and Perdok 1955, détaillée dans le paragraphe 1.2 du chapitre VI). En effet, il est possible que ces faces, de réactivité plus importante, ne présentent pas les mêmes mécanismes de dissolution.

Enfin, il semblerait que les modèles numériques développés dans cette partie décrivent la dissolution de l'orthose à une échelle encore trop grossière pour être quantitativement prédictifs. Un modèle construit à l'échelle atomique serait plus approprié pour comprendre les mécanismes de dissolution et déterminer les vitesses ou probabilités de rupture des liaisons chimiques.



Conclusion générale et perspectives

Au cours d'un processus de dissolution, la surface réactive des minéraux évolue à différentes échelles de manière complexe. Cette évolution est très difficile à quantifier expérimentalement. Elle affecte la vitesse de dissolution effective des minéraux et peut être à l'origine d'une estimation erronée des cinétiques des interactions fluide/roche à long terme.

Ce travail de recherche, qui couple étude expérimentale et modélisation, a permis de quantifier l'impact de (i) la présence de revêtements de phases secondaires en surface, (ii) la modification de l'habitus cristallin et (iii) l'évolution de la microtopographie de surface sur la cinétique de dissolution de l'orthose.

Alors que la présence de phases secondaires et la prise en compte de la formation de puits de corrosion en surface tendent à diminuer la vitesse de dissolution effective des minéraux, l'anisotropie de leur structure cristalline a l'effet inverse : elle est à l'origine d'une augmentation de la vitesse globale des cristaux au cours du temps.

Actuellement, la loi de dissolution implémentée dans les codes de transport réactif n'intègre aucun des effets étudiés ici. Afin d'améliorer les capacités prévisionnelles des modèles géochimiques, il serait intéressant d'introduire, au sein des modèles géochimiques existants, une fonction plus réaliste d'évolution de la surface réactive des minéraux, basée sur les résultats de cette étude.

Dissolution de l'orthose en contexte géothermal : cas de Soutz-sous-Forêts

Dans le cas de l'orthose et dans les conditions expérimentales de cette étude, les résultats montrent que la présence de phases secondaires et la formation de puits de corrosion à la surface de l'orthose semblent avoir un impact mineur sur la vitesse de dissolution.

Dans le contexte des réservoirs de géothermie, et plus particulièrement dans le cas de Soutz-sous-Forêts, le fluide circule dans des fractures de taille décimétrique où les minéraux pourraient être recouverts de revêtements de phases secondaires de quelques millimètres d'épaisseur. Le modèle de diffusion présenté dans la partie I met en évidence une baisse de réactivité d'un ordre de grandeur lorsque l'épaisseur des revêtements atteint $30\mu m$ pour un fluide à pH 2. De plus, pour un revêtement de $5\mu m$, on observe une baisse de réactivité de 15% lorsque le fluide passe de pH 2 à pH 5,3 (pH du fluide présent à Soutz-sous-Forêts). Ces résultats montrent que dans les conditions de Soutz-sous-Forêts, les revêtements peuvent jouer le rôle d'une couche passivante pour l'orthose dont la réactivité diminuerait de quelques ordres de grandeurs.

Dans les conditions de Soutz-sous-Forêts, l'effet de l'anisotropie de la structure cristalline de l'orthose peut jouer un rôle déterminant sur les vitesses de dissolution. Suivant la morphologie dominante des cristaux et l'orientation des faces en contact avec le fluide au sein des fractures, la réactivité globale de l'orthose peut varier d'un facteur 10, valeur qui est probablement bien supérieure si on prend en considération les faces S et K non étudiées dans ce travail.

Afin d'obtenir une meilleure estimation des vitesses de dissolution sur le terrain, il semble alors nécessaire de connaître la nature des orientations cristallographiques en contact avec le fluide dans ce contexte.

En combinant nos travaux menés à l'échelle de l'habitus cristallin à ceux réalisés en AFM à l'échelle de la face, nous bénéficions d'un outil permettant de diagnostiquer l'orientation des cristaux au sein des fractures (via l'analyse fine de la morphologie des puits de corrosion sur les différentes faces de l'orthose), et ainsi pouvoir proposer un modèle effectif de réactivité dans le cadre des fractures de Soutz-sous-Forêts.

L'étude statistique du couplage entre fracturation mécanique et hydrolyse chimique pourrait permettre de recenser les orientations cristallographiques préfé-

rentielles des minéraux présents dans les zones fracturées du réservoir de Soultz-sous-Forêts. La connaissance des proportions de surface lente et rapide en contact avec le fluide permettrait de définir une fonction de surface plus représentative, qui correspondrait mieux à la réalité du terrain. A partir de cette fonction, une relation $r - \Delta G$ effective et plus réaliste pourrait alors être proposée.

L'implémentation de telles relations dans les codes de transport réactif développés au sein du laboratoire permettrait d'avoir une meilleure estimation des cinétiques des interactions fluide/roche à long terme. L'évaluation du bénéfice des modifications apportées aux modèles pourra être effectuée en comparant les simulations obtenues aux résultats d'expériences menées en milieu contrôlé. *In fine*, la comparaison de la réactivité des minéraux prédite sur de longs temps de réaction avec la réactivité d'analogues naturels en lien avec le réservoir de Soultz-sous-Forêts pourrait compléter cette étude.

Généralisation à d'autres minéraux dans d'autres contextes

Dans cette étude, nous avons mis en évidence que l'impact de la formation de phase secondaire à même la surface de la calcite, affecte sa vitesse de dissolution de manière beaucoup plus importante que l'orthose.

Pour tenir compte de la baisse de réactivité due à la présence de phase secondaire sur la surface d'un minéral primaire, l'implémentation d'un modèle de diffusion similaire à celui réalisé dans cette étude pourrait convenir. Ce modèle devra cependant être couplé à la définition d'une fonction de surface affectée par la croissance de phases secondaires. D'autres tests expérimentaux devront être effectués au laboratoire afin de les confronter aux résultats numériques et valider cette approche.

Pour compléter et améliorer les modèles géochimiques, il est également nécessaire d'établir une fonction universelle de surface calculée à partir des contributions de chaque plan cristallographique en contact avec le fluide et prenant en compte l'augmentation de la surface réactive due à la formation et à la croissance des puits de corrosion. La définition d'une telle surface à partir des méthodes utilisées lors de cette étude semble compliquée à ce stade.

Pour généraliser l'effet de l'évolution de l'habitus cristallin ainsi que la formation des puits de corrosion, il semble nécessaire de construire un modèle de dissolution à échelle moléculaire, basé sur des mécanismes de ruptures de liai-

sons chimiques. Réaliser des simulations numériques établies sur les cinétiques de Monte Carlo (Lüttge et al. 2013) semble une stratégie très prometteuse qui a déjà fait ses preuves dans d'autres études (e.g. Cailleteau et al. 2008). Cependant, ce type de simulations reste actuellement sous contrainte car le nombre de probabilités de rupture de liaisons chimiques au sein d'un minéral dépasse largement le nombre d'observables (e.g. pour les verres, une seule valeur de vitesse de dissolution est mesurée pour plus d'une dizaine de valeurs de probabilités de rupture de liaisons à fixer). La mesure des vitesses de dissolution face par face et l'étude de la formation des puits de corrosion permettent d'apporter de nouvelles données sur les modes de réactions dominants et *in fine*, de potentiellement sur-contraindre ces probabilités. A ce titre, l'étude de l'anisotropie de la structure cristalline sur la réactivité des minéraux offre l'opportunité de raffiner notre compréhension des interactions fluide/minéral à l'échelle moléculaire.

Questionnement sur les méthodes actuelles visant à déterminer les mécanismes de dissolution

Les résultats de cette étude ont mis en évidence que la relation $r - \Delta G$ semble dépendre de l'orientation cristallographique étudiée. La relation obtenue lors d'expériences réalisées sur poudre correspond donc à une relation moyenne qui combine celles des différentes orientations cristallographiques exprimées par les grains. Ainsi, la méthode actuelle de détermination des lois de vitesse et des mécanismes de dissolution basée sur de telles expériences est discutable.

Des approches alternatives doivent être envisagées afin de déterminer les mécanismes de dissolution. A ce titre, l'étude face par face de la dissolution des minéraux semble prometteuse car elle permet d'isoler des modes de réactions dominants et affiner notre compréhension des mécanismes de dissolution.

Axes de recherche envisagés pour la suite

A la suite de ce travail, plusieurs axes de recherches sont envisagés à court ou plus long terme.

Le développement d'un modèle stochastique de dissolution basé sur une approche de Monte Carlo va débiter prochainement. Un tel modèle permettra de décrire la dissolution à échelle moléculaire en se basant sur les vitesses de rupture des liaisons chimiques présentes au sein de la structure de l'orthose.

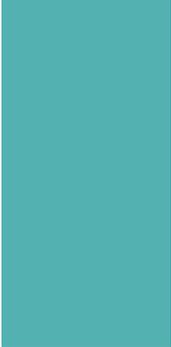
L'analyse de la vitesse de dissolution des faces S et K de l'orthose et de la formation des puits de corrosion sur ces deux types de faces permettrait de compléter cette étude et d'apporter des données importantes sur les mécanismes de formation des puits de corrosion. Les résultats contribueront à raffiner notre connaissances des vitesses de rupture des liaisons chimiques présentes au sein de la structure du minéral et viendront alimenter le modèle de dissolution. L'étude des faces S et K de l'orthose peut être réalisée directement au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) grâce à l'acquisition récente d'un interféromètre à balayage vertical (VSI) de nouvelle génération.

En parallèle, la conception d'une cellule optique de réaction est envisagé. Couplée au VSI, une telle cellule permettrait le suivi *in situ*, en temps réel et en continu, de la dissolution des faces d'un minéral et du développement des puits de corrosion. L'utilisation de cette cellule permettrait d'optimiser considérablement le temps d'expérimentation et surtout d'éliminer tout artefact lié au protocole actuellement utilisé pour effectuer le suivi temporel des réactions qui consiste à extraire, analyser et ré-introduire périodiquement les échantillons au sein du réacteur.

De manière à mieux décrire les processus de dissolution observés sur le terrain, l'effet des phases secondaires sera étudié dans les conditions spécifiques du réservoir de Soultz-sous-Forêts.

De plus, une étude statistique des orientations cristallographiques dominantes au sein des fractures du réservoir de Soultz-sous-Forêts est envisagée. Cette étude permettrait d'identifier les surfaces à analyser en priorité afin mieux rendre compte de l'altération sur le terrain.

Enfin, l'objectif à long terme est de construire une fonction de surface plus réaliste basée sur la connaissance des vitesses de rupture des liaisons chimiques au sein des minéraux. Cette fonction de surface reproduirait le développement des puits de corrosion ainsi que l'évolution de l'habitus des cristaux au cours de leur dissolution. Elle pourrait également rendre compte de la perte de réactivité induite par la présence de revêtements de phases secondaires et par la formation de couches amorphes riches en Si , couramment observées à la surface des silicates (Hellmann et al. 2012; Daval et al. 2013). L'implémentation d'une telle fonction dans les codes de transport réactif existants au laboratoire (KIRMAT, NANOKIN) permettrait de rendre compte de la baisse de réactivité des minéraux avec le temps observée sur le terrain et contribuerait à réduire la différence entre les vitesses mesurées au laboratoire et celles estimées sur le terrain.



Bibliographie

- Aagaard, P. and H. C. Helgeson (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among mineral and aqueous-solution. 1. Theoretical consideration. *American Journal of Science* 282, 237–285.
- Abramoff, M., P. Magalhaes, and S. Ram (2004). Image processing with ImageJ. *Biophotonics International* 11(7), 36–42.
- Alder, P. M., C. G. Jacquin, and J. F. Thovert (1992). The formation factor of reconstructed porous-media. *Water Resour. Res.* 28, 1571–1576.
- Alekseyev, V. A., L. S. Medvedeva, N. I. Prisyagina, S. S. Meshalkin, and A. I. Balabin (1997). Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(6), 1125 – 1142.
- André, L., V. Rabemanana, and F.-D. Vuataz (2006). Influence of water–rock interactions on fracture permeability of the deep reservoir at soultz-sous-forêts, france. *Geothermics* 35(5–6), 507 – 531.
- Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Petroleum Trans. AIME* 146, 54–62.
- Arvidson, R., M. Beig, and A. Lüttge (2004). Single-crystal plagioclase feldspar dissolution rates measured by vertical scanning interferometry. *American Mineralogist* 89, 51–56.
- Arvidson, R. S., I. E. Ertan, J. E. Amonette, and A. Lüttge (2003). Variation in calcite dissolution rates : A fundamental problem ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(9), 1623 – 1634.
- Arvidson, R. S. and A. Lüttge (2010). Mineral dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium - new experimental results. *Chemical Geology* 269(1-2), 79 – 88.
- Bandstra, J. Z. and S. L. Brantley (2008). Surface evolution of dissolving minerals investigated with a kinetic ising model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2587–2600.

- Beaulieu, E., Y. Godderis, Y. Donnadieu, D. Labat, and C. Roelandt (2012). High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change* 2, 346–349.
- Beig, M. S. and A. Lüttge (2006). Albite dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium : Implications for natural feldspar weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(6), 1402 – 1420.
- Berger, G., E. Cadore, J. Schott, and P. M. Dove (1994). Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C : Effect of the nature of surface cocomplexes and reaction affinity. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 58, 541–551.
- Berner, R. A. (1981). Kinetics of weathering and diagenesis. *Rev. Mineral* 8, 111–134.
- Berner, R. A. (1990). Atmospheric carbon dioxide levels over phanerozoic time. *Science* 249, 1382–1386.
- Berner, R. A. and G. R. Holdren (1977). Mechanism of feldspar weathering : some observational evidence. *Geology* 5, 369–372.
- Berner, R. A. and G. R. Holdren (1979). Mechanism of feldspar weathering-II. observations of feldspars from soils. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 43, 1173–1186.
- Berner, R. A., E. L. Sjöberg, M. A. Velbel, and M. D. Krom (1980). Dissolution of pyroxenes and amphiboles during weathering. *Science* 207(4436), 1205–1206.
- Bevan, J. and D. Savage (1989). The effect of organic acids on the dissolution of k-feldspar under conditions relevant to burial diagenesis. *Mineral. Mag.* 53, 415–425.
- Blake, R. E. and L. M. Walter (1996). Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH 6. *Chem. Geol.* 132, 91–102.
- Blake, R. E. and L. M. Walter (1999). Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70-80°C and near-neutral pH : effect of organic acids and pH. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 63, 2043–2059.
- Blum, A. E. and L. L. Stillings (1995). *Reviews in Mineralogy. Chemical Weathering Rate of Silicate Minerals*, Volume 31, Chapter 7 : Feldspar dissolution kinetics, pp. 291–351. Mineralogical Society of America, Washington, D. C.
- Blum, A. E., R. A. Yund, and A. C. Lasaga (1990). The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 54, 283–297.
- Bénézech, P., D. A. Palmer, and D. J. Wesolowski (2008). Dissolution/precipitation kinetics of boehmite and gibbsite : application of a pH-relaxation technique to study near-equilibrium rates. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 72, 2429–2453.
- Boudart, M. (1976). Consistency between kinetics and thermodynamics. *Journal of Physical Chemistry* 80, 2869–2870.

- Brantley, S. L. and Y. Chen (1995). Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 31, 119–172.
- Brantley, S. L., S. R. Crane, D. A. Crerar, R. Hellmann, and R. Stallard (1986). Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50(10), 2349 – 2361.
- Brantley, S. L., K. J., and W. A. F. (2008). *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer, New York.
- Britt, D. W. and V. Hlady (2014). In situ atomic force microscope imaging of calcite etch pit morphology changes in undersaturated and 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid poisoned solutions. *PMC* 13(7), 1873–1876.
- Bruggeman, D. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. *Ann. Phys.* 24, 636–664.
- Brunauer, S., P. H. Emmett, and E. Teller (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60(2), 309–319.
- Burch, T., K. Nagy, and A. Lasaga (1993). Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology* 105(1-3), 137 – 162.
- Burton, W. K., N. Cabrera, and E. C. Frank (1951). The growth of crystals and equilibrium structure of their surfaces. *Trans. Roy. Soc. (London)* A243, 299–358.
- Cailleteau, C., F. Angeli, F. Devreux, S. Gin, J. Jestin, P. Jollivet, and O. Spalla (2008). Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature materials* 7, 978–983.
- Casey, W. H., M. J. Carr, and R. A. Graham (1988). Crystal defects and the dissolution kinetics of rutile. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 52, 1545–1556.
- Casey, W. H., H. R. Westrich, and G. W. Arnold (1988). Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH = 2, 3 and 12. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 52, 2795–2807.
- Chen, Y. and S. L. Brantley (1997). Temperature- and pH- dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chem. Geol.* 135, 275–292.
- Chou, L. and R. Wollast (1984). Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(11), 2205 – 2217.
- Chou, L. and R. Wollast (1985). Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *Am. J. Sci.* 285, 963–993.
- Clarke, F. W. and H. S. Washington (1924). *The composition of the Earth's crust*. Washington Government Printing Office.
- Colville, A. A. and P. H. Ribbe (1968). The crystal structure of an adularia and a refinement of the structure of orthoclase. *American mineralogist* 53, 25–37.
- Cressie, N. A. C. (1993). *Statistics for spatial data*. Wiley Series in Probability and Statistics.

- Cubillas, P., S. Köhler, M. Prieto, C. Causserand, and E. H. Oelkers (2005). How do mineral coatings affect dissolution rates? an experimental study of coupled CaCO_3 dissolution- CdCO_3 precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(23), 5459 – 5476.
- Cubillas, P., S. Köhler, M. Prieto, C. Chairat, and E. H. Oelkers (2005). Experimental determination of the dissolution rates of calcite, aragonite, and bivalves. *Chemical Geology* 216(1–2), 59 – 77.
- Dana, J. (1844). *A System of Mineralogy. Descriptive mineral, comprising the most recent discoveries*. Wiley and Putnam.
- Daval, D., R. Hellmann, J. Corvisier, D. Tisserand, I. Martinez, and F. Guyot (2010). Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state : Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(9), 2615–2633.
- Daval, D., R. Hellmann, G. D. Saldi, R. Wirth, and K. G. Knauss (2013). Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws : New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 107, 121 – 134.
- Daval, D., I. Martinez, J. Corvisier, N. Findling, B. Goffé, and F. Guyot (2009). Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite : Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology* 265(1–2), 63 – 78.
- Daval, D., O. Sissmann, N. Menguy, G. D. Saldi, F. Guyot, I. Martinez, J. Corvisier, B. Garcia, I. Machouk, K. G. Knauss, and R. Hellmann (2011). Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO_2 . *Chemical Geology* 284, 193 – 209.
- Daval, D., D. Testemale, N. Recham, J. M. Tarascon, J. Siebert, I. Martinez, and F. Guyot (2010). Fayalite (Fe_2SiO_4) dissolution kinetics determined by X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Geology* 275, 161–175.
- Derry, L., A. Kurtz, K. Ziegler, and O. Chadwick (2005). Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature* 433, 728–731.
- Dezayes, C., A. Genter, and G. R. Hoojkaas (2005). Deep-seated geology and fracture system of the EGS Soultz reservoir (France) based on recent 5 km depth boreholes. In *Proceedings World Geothermal Congress*.
- Dhanaraj, G., K. Byrappa, V. Prasad, and M. Dudley (Eds.) (2010). *Handbook of Crystal Growth*. Springer Science & Business Media.
- Dove, P. M. (1995). *Chemical weathering rates of silicate mineral*, Chapter Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments, pp. 236–290. Mineral Society of America, Washington DC, Short course.
- Dove, P. M. (1999). The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(22), 3715 – 3727.
- Dove, P. M. and D. A. Crerar (1990). Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(4), 955 – 969.

- Dove, P. M. and C. J. Nix (1997). The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(16), 3329 – 3340.
- Duckworth, O. W. and S. T. Martin (2004). Dissolution rates and pit morphologies of rhombohedral carbonate minerals. *American Mineralogist* 89, 554–563.
- Emmanuel, S., L. M. Anovitz, and R. J. Day-Stirrat (2015). Effects of coupled chemo-mechanical process on the evolution of pore-size distributions in geological media. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 80, 45–60.
- Eyring, H. (1935a). The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews* 17, 65–82.
- Eyring, H. (1935b). The activated complex in chemical reaction. *Journal of Physical Chemistry* 3, 107–120.
- Fenter, P., C. Park, L. Cheng, Z. Zhang, M. P. S. Krekeler, and N. C. Sturchio (2003). Orthoclase dissolution kinetics probed by in situ X-ray reflectivity : effects of temperature, pH and crystal orientation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(2), 197–211.
- Fenter, P., P. Zapol, H. He, and N. C. Sturchio (2014). On the variation of dissolution rates at the orthoclase (001) surface with pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141, 598 – 611.
- Fischer, C., I. Kurganskaya, T. Schäfer, and A. Lüttge (2014). Variability of crystal surface reactivity : What do we know? *Appl. Geochem.* 43, 132–157.
- Fritz, B., E. Jacquot, B. Jacquemont, A. Baldeyrou-Bailly, M. Rosener, and O. Vidal (2010). Geochemical modelling of fluid-rock interactions in the context of the Soultz-sous-Forêts geothermal system. *Comptes Rendus Geoscience* 342(7-8), 653 – 667.
- Gautier, J.-M., E. H. Oelkers, and J. Schott (1994). Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(21), 4549 – 4560.
- Gautier, J. M., E. H. Oelkers., and J. Schott (2001). Are quartz dissolution rates proportional to bet surface areas? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(7), 1059–1070.
- Genter, A., K. Evans, N. Cuenot, D. Fritsch, and B. Sanjuan (2010). Contribution of the exploration of deep crystalline fractured reservoir of soultz to the knowledge of enhanced geothermal systems (EGS). *Comptes Rendus Geoscience* 342, 502 – 516.
- Genter, A. and H. Traineau (1992). Borehole EPS-1, Alsace, France : preliminary geological results from granite core analyses for Hot Dry Rock research. *Scientific Drilling* 3, 205–214.
- Giammar, D. E., R. G. Bruant, and C. A. Peters (2005). Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* 217(3–4), 257 – 276.

- Gin, S., C. Jégou, P. Frugier, and Y. Minet (2008). Theoretical consideration on the application of the Aagaard–Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology* 255(1–2), 14 – 24.
- Godinho, J., S. Piazzolo, and T. Balic-Zunic (2014). Importance of surface structure on dissolution of fluorite : Implications for surface dynamics and dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 398 – 410.
- Godinho, J., S. Piazzolo, and L. Evins (2012). Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 86, 392 – 403.
- Godinho, J. R. A. and A. G. Stack (2015). Growth kinetics and morphology of barite crystals derived from face-specific growth rates. *Crystal Growth & Design* 15(5), 2064–2071.
- Golubev, S. V. and O. S. Pokrovsky (2006). Experimental study of the effect of organic ligands on diopside dissolution kinetics. *Chemical Geology* 235(3–4), 377 – 389.
- Gérard, A., A. Menjoz, and P. Schwoerer (1984). L'anomalie thermique de Soultz-sous-Forêts. *Géothermie Actualités* 3, 35–42.
- Grathwohl, P. (1958). *Diffusion in Natural Porous Media : contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*. Kluwer Academic Publishers.
- Gratz, A. J. and P. Bird (1993). Quartz dissolution : Negative crystal experiments and a rate law. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(5), 965 – 976.
- Gratz, A. J., P. Bird, and G. B. Quiro (1990). Dissolution of quartz in aqueous basic solution 106–236°C : surface kinetics of "perfect" crystallographic faces. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 54, 2911–2922.
- Gratz, A. J., S. Manne, and P. K. Hansma (1991). Atomic force microscopy of atomic-scale ledges and etch pits formed during dissolution of quartz. *Science* 251, 1343–1346.
- Gruber, C., C. Zhu, R. B. Georg, Y. Zakon, and J. Ganor (2014). Resolving the gap between laboratory and field rates of feldspar weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 147, 90 – 106.
- Hartman, P. and W. G. Perdok (1955). On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Crystallographica* 8(1), 49–52.
- Helgeson, H. C., W. M. Murphy, and P. Aagaard (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(12), 2405 – 2432.
- Hellmann, R. (1994). The albite-water system : Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(2), 595 – 611.
- Hellmann, R. (1997). The albite-water system : Part IV. Diffusion modeling of leached and hydrogen-enriched layers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(8), 1595 – 1611.

- Hellmann, R., S. Cotte, E. Cadel, S. Malladi, L. Karlsson, S. Lozano-Perez, M. Cabié, and A. Seyeux (2015). Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nature Materials* 14, 307–311.
- Hellmann, R., D. Daval, and D. Tisserand (2010). The dependence of albite feldspar dissolution kinetics on fluid saturation state at acid and basic pH : Progress towards a universal relation. *Comptes Rendus Geoscience* 342, 676 – 684.
- Hellmann, R., J.-C. Dran, and G. D. Mea (1997). The albite-water system : Part III. Characterization of leached and hydrogen-enriched layers formed at 300°C using MeV ion beam techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(8), 1575–1594.
- Hellmann, R. and D. Tisserand (2006). Dissolution kinetics as a function of the gibbs free energy of reaction : An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(2), 364 – 383.
- Hellmann, R., R. Wirth, D. Daval, J.-P. Barnes, J.-M. Penisson, D. Tisserand, T. Epicier, B. Florin, and R. L. Hervig (2012). Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation : A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology* 294–295, 203 – 216.
- Hodson, M. E. (2003). The influence of Fe-rich coatings on the dissolution of anorthite at pH 2.6. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(18), 3355 – 3363.
- Holdren, G. R. J. and R. A. Berner (1979). Mechanisme of feldspar weathering - I. Experimental studies. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 43, 1161–1171.
- Holdren, G. R. J., W. H. Casey, H. R. Westrich, M. J. Carr, and M. Boslough (1988). Bulk dislocation densities and dissolution rate in calcic plagioclase. *Chem. Geol.* 70, 79–85.
- Holdren, G. W. and P. M. Speyer (1987). Reaction rate-surface area relationship during the early sages of weathering. II. Data on eight additional feldsapr. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 51, 2311–2318.
- Jacquot, E. (2000). *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques entre flfluid de bassin et socle cristallin : application au site expérimental du programme européen de recherche en géothermie profonde (Sultz-sous-Forêts, Bas-Rhin, France)*. Ph. D. thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Kampman, N., M. Bickle, J. Becker, N. Assayag, and H. Chapman (2009). Feldspar dissolution kinetics and Gibbs free energy dependence in a CO₂-enriched groundwater system, Green River, Utah. *Earth Planet Sc. Lett.* 284, 473–488.
- King, H. E., H. Satoh, K. Tsukamoto, and A. Putnis (2014). Surface-specific measurements of olivine dissolution by phase-shift interferometry. *American Mineralogist* 99, 377–386.
- Knauss, K. G. and S. A. Copenhaver (1995). The effect of malonate on the dissolution kinetics of albite, quartz, and microcline as a function of pH at 70°C. *Applied Geochemistry* 10(1), 17 – 33.

- Knauss, K. G., J. W. Johnson, and C. I. Steefel (2005). Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interaction on the geologic sequestration of CO₂. *Chemical Geology* 217, 339–350.
- Kossel, W. (1927). The theory of crystal growth. *Naoh. Ges. Wiss. Gollingen Math. Phys. Klasse*, 135–143.
- Kubicki, J., J. Sofo, A. Skelton, and A. Bandura (2012). A new hypothesis for the dissolution mechanism of silicates. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 17479–17491.
- Kurganskaya, I. and A. Lüttge (2013a). A comprehensive stochastic model of phyllosilicate dissolution : Structure and kinematics of etch pits formed on muscovite basal face. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 120, 545 – 560.
- Kurganskaya, I. and A. Lüttge (2013b). Kinetic monte carlo simulations of silicate dissolution : Model complexity and parametrization. *The journal of Physical Chemistry C* 117(47), 24894–24906.
- Laanait, N., E. Callagon, Z. Zhang, N. Sturchio, S. Lee, and P. Fenter (2015). X-ray–driven reaction front dynamics at calcite-water interfaces. *Science* 349, 1330–1334.
- Lasaga, A. (1981). *Kinetics of Geochemical Process*, Volume 8, Chapter Transition State Theory, pp. 135–169. Mineral Society of America.
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research* 89, 4009–4025.
- Lasaga, A. C. (1995). Fundamental approaches to describing mineral dissolution and precipitation rates. *Reviews in Mineralogy* 31, 23–86.
- Lasaga, A. C. (1998). *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press.
- Lasaga, A. C. and A. E. Blum (1986). Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50(10), 2363 – 2379.
- Lasaga, A. C. and A. Luttge (2001). Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model. *Science* 291, 2400–2404.
- Ledésert, B., R. Hebert, A. Genter, D. Bartier, N. Clauer, and C. Grall (2010). Fractures, hydrothermal alterations and permeability in the Soultz Enhanced Geothermal System. *Comptes Rendus Geoscience* 342, 607 – 615.
- Ledésert, B., J. Joffre, A. Amblès, P. Sardini, A. Genter, and A. Meunier (1996). Organic matter in the Soultz HDR granitic thermal exchanger (France) : natural tracer of fluid circulations between the basement and its sedimentary cover. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 70, 235 – 253.
- Lee, M. R., D. J. Brown, M. E. Hodson, M. MacKenzie, and C. L. Smith (2008). Weathering microenvironments on feldspar surfaces : implications for understanding fluid-mineral reactions in soils. *Mineralogical Magazine* 72, 1319–1328.

- Lower, S., M. Hochella, and B. T.J. (2001). Bacterial recognition of mineral surfaces : Nanoscale interactions between shewanella and α -FeOOH. *Science* 292, 1360–1363.
- Lüttge, A. (2005). Etch pit coalescence, surface area, and overall mineral dissolution rates. *American mineralogist* 90, 1776–1783.
- Lüttge, A. (2006). Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150, 248 – 259.
- Lüttge, A., R. S. Arvidson, and C. Fischer (2013). A stochastic treatment of crystal dissolution kinetics. *Elements* 9, 183–188.
- Lüttge, A., E. W. Bolt, and A. C. Lasaga (1999). An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite ; the role of reactive surface area. *American Journal of Science* 299, 652–678.
- Lucca, D. A., L. Shao, C. J. Wetteland, A. Misra, M. J. Klopstein, and M. Nastasi (2006). Subsurface damage in (100) ZnSe introduced by mechanical polishing. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 249, 907–910.
- MacInnis, I. N. and S. L. Brantley (1992). The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1113–1126.
- MacInnis, I. N. and S. L. Brantley (1993). Development of etch pit size distribution on dissolving minerals. *Chemical Geology* 105, 31–49.
- Madé, B., A. Clément, and B. Fritz (1994). Modeling mineral/solution interactions : The thermodynamic and kinetic code KINDISP. *Computers & Geosciences* 20(9), 1347 – 1363.
- Maher, K. and C. P. Chamberlain (2014). Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic carbon cycle. *Science* 343, 1502–1504.
- Maher, K., N. Johnson, A. Jackson, L. Lammers, A. Torchinsky, K. Weaver, D. Bird, and G. Brown Jr (2016). A spatially resolved surface kinetic model for forsterite dissolution. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 174, 313–334.
- Maher, K., C. I. Steefel, A. F. White, and D. A. Stonestrom (2009). The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(10), 2804 – 2831.
- Marshall, D. B. and A. C. McLaren (1977). Deformation mechanisms in experimentally deformed plagioclase feldspars. *Physics and Chemistry of Minerals* 1(4), 351–370.
- Meakin, P. and K. M. Rosso (2008). Simple Kinetic Monte Carlo models for dissolution pitting induced by crystal defects. *The journal of chemical physics* 129, 204–106.
- Millington, R. J. and J. P. Quirk (1964). Formation factor + permeability equations. *Nature* 202, 143–146.
- Montes-H, G., B. Fritz, A. Clement, and N. Michau (2005). Modelling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite. *Journal of Environmental Management* 77(1), 35 – 46.

- Morse, J. W. and R. S. A. A. Lüttge (2007). Calcium carbonate formation and dissolution. *Chem. Rev.* 107(2), 342–381.
- Murakami, T., T. Kogure, H. Kadohara, and T. Ohnuki (1998). Formation of secondary minerals and its effect on anorthite dissolution. *American Mineralogist* 83, 1209–1219.
- Murphy, W. M. (1989). Dislocations and feldspar dissolution. *Euro. J. Mineral* 1, 315–326.
- Nagy, K. L., A. E. Blum, and A. C. Lasaga (1991). Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3 ; the dependence on solution saturation state. *American Journal of Science* 291, 649–686.
- Nicoleau, L. and M. A. Bertolim (2015). Analytical model for the alite (C₃S) dissolution topography. *J. Am. Ceram. Soc.* 99(3), 773–786.
- Nicoleau, L., A. Nonat, and D. Perrey (2013). The di- and tricalcium silicate dissolutions. *Cement and Concrete Research* 47, 14–30.
- Noiriel, C. (2015). Resolving time-dependent evolution of pore-scale structure, permeability and reactivity using X-ray microtomography. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 80, 247–285.
- Nugent, M. A., S. L. Brantley, C. G. Pantano, and P. A. Maurice (1998). The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature* 395, 588–591.
- Oelkers, E. H. (2001). General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(21), 373–3719.
- Oelkers, E. H. and H. C. Helgeson (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressure and temperature : aqueous tracer diffusion coefficients of ions to 1000°C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 63–85.
- Oelkers, E. H. and J. Schott (2001). An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(8), 1219 – 1231.
- Oelkers, E. H., J. Schott, and J.-L. Devidal (1994). The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(9), 2011 – 2024.
- Ohlin, C., E. Villa, J. Rustad, and W. Casey (2010). Dissolution of insulating oxide materials at the molecular scale. *Nature Materials* 9, 11–19.
- Olsen, T. S. and D. L. Kohlstedt (1984). Analysis of dislocations in some naturally deformed plagioclase feldspars. *Physics and Chemistry of Minerals* 11(4), 153–160.
- Palandri, J. L. and Y. K. Kharaka (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. *U.S. Geological Survey* 1068.
- Petrović, R. (1976). Rate control in feldspar dissolution-II. The protective effect of precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40(12), 1509 – 1521.

- Pollet-Villard, M., D. Daval, P. Ackerer, G. D. Saldi, B. Wild, K. G. Knauss, and B. Fritz (2016). Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? a case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochemica et Cosmochimica Acta* (submitted).
- Routh, A. F. (2013). Drying of thin colloidal films. *Reports on progress in physics* 76(046603), 30.
- Ruiz-Agudo, E., C. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, and A. Putnis (2012). Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology* 40, 947–950.
- Saldi, G. D., D. Daval, H. Guo, F. Guyot, S. Bernard, C. L. Guillou, J. A. Davis, and K. G. Knauss (2015). Mineralogical evolution of Fe-Si rich layers at the olivine-water interface during carbonation reactions. *American mineralogist* 100, 2655–2669.
- Saldi, G. D., D. Daval, G. Morvan, and K. G. Knauss (2013). The role of Fe and redox conditions in olivine carbonation rates : An experimental study of the rate limiting reactions at 90 and 150°C in open and closed systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 118, 157 – 183.
- Sanjuan, B., R. Millot, C. Dezayes, and M. Brach (2010). Main characteristics of the deep geothermal brine (5 km) at Soultz-sous-Forêts (France) determined using geochemical and tracer test data. *Comptes Rendus Geoscience* 342, 546 – 559.
- Sanjuan, B., J.-L. Pinault, P. Rose, A. Gérard, M. Brach, G. Braibant, C. Crouzet, J.-C. Foucher, A. Gautier, and S. Touzelet (2006). Tracer testing of the geothermal heat exchanger at Soultz-sous-Forêts (France) between 2000 and 2005. *Geothermics* 35, 622 – 653.
- Scheiber, J., F. Nitschke, A. Seibt, and A. Genter (2012). Geochemical and mineralogical monitoring of the geothermal power plant in Soultz-sous-Forêts (France). In *PROCEEDINGS, Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*.
- Schneider, C., W. Rasband, and K. Eliceiri (2012). NIH image to ImageJ : 25 years of image analysis. *Nature Methods* 9, 671–675.
- Schott, J., S. Brantley, D. Crerar, C. Guy, M. Borcsik, and C. Willaime (1989). Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 53(2), 373 – 382.
- Schott, J. and H. Oelkers (1995). Dissolution and crystallization rates of silicate minerals as a function of chemical affinity. *Pure Appl. Chem.* 67(6), 903–910.
- Schott, J., O. S. Pokrovsky, and E. H. Oelkers (2009). The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70, 207–258.
- Scislawski, A. and P. Zuddas (2010). Estimation of reactive mineral surface area during water–rock interaction using fluid chemical data. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 74(24), 6996 – 7007.
- Smith, M. E., K. G. Knauss, and S. R. Higgins (2013). Effects of crystal orientation on the dissolution of calcite by chemical and microscopic analysis. *Chemical Geology* 360-361, 10 – 21.
- Steeffel, C. I., L. E. Beckingham, and G. Landrot (2015). Micro-continuum approaches for modeling pore-scale geochemical processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 80, 217–246.

- Stillings, L. L. and S. L. Brantley (1995). Feldspar dissolution at 25°C and pH 3 : Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(8), 1483 – 1496.
- Stockmann, G. J., D. Wolff-Boenisch, S. R. Gislason, and E. H. Oelkers (2011). Do carbonate precipitates affect dissolution kinetics? 1 : Basaltic glass. *Chemical Geology* 284, 306 – 316.
- Stockmann, G. J., D. Wolff-Boenisch, S. R. Gislason, and E. H. Oelkers (2013). Do carbonate precipitates affect dissolution kinetics? 2 : Diopside. *Chemical Geology* 337-338, 56 – 66.
- Stranski, I. N. (1928). Zur theorie des kristallwachstums. *Z. Phys. Chem.* 136, 259–278.
- Sunagawa, I. (1987). *Morphology of Crystals*. Terra Scientific Publishing Company/Tokyo.
- Taylor, A. S., J. D. Blum, and A. C. Lasaga (2000). The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(14), 2389 – 2400.
- Teng, H. H., P. Fenter, L. Cheng, and N. C. Sturchio (2001). Resolving orthoclase dissolution processes with atomic force microscopy and X-ray reflectivity. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 65(20), 3459–3474.
- Tullis, J. (1983). *Feldspar Mineralogy*, Volume 2, Chapter Deformation of feldspars, pp. 297–323. Reviews in Mineralogy.
- Turpault, M. and L. Trotignon (1994). The dissolution of biotite single-crystals in dilute HNO₃ at 24°C - Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 58, 2761–2775.
- Ullman, W. J. and R. C. Aller (1982). Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnology and Oceanography* 27, 552–556.
- Van der Lee, J. and L. De Windt (2002). *CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0*.
- Velbel, M. A. (1993). Formation of protective surface layers during silicate-mineral weathering under well-leached, oxidizing conditions. *American mineralogist* 78, 405–414.
- Velbel, M. A. (2009). Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(20), 6098 – 6113.
- Venables, J. A. (2000). *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge University Press : United Kingdom.
- Verwer, K., G. P. Eberli, and R. J. Weger (2011). Effect of pore structure on electrical resistivity in carbonates. *AAPG Bulletin* 94(20), 1–16.
- White, A. F. and S. L. Brantley (1995). *Chemical weathering rates of silicate minerals.*, Volume 31. Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.
- White, A. F. and S. L. Brantley (2003). The effect of time on the weathering of silicate minerals : why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology* 202(3-4), 479 – 506.

- Wild, B., D. Daval, F. Guyot, K. G. Knauss, M. Pollet-Villard, and G. Imfeld (20XX). pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology (submitted)*.
- Willaime, C. and M. Candais (1977). Electronmicroscopic study of plastic defect in experimentally deformed alkali feldspars. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristall.* 100, 263–271.
- Woensdregt, C. F. (1982). Crystal morphology of monoclinic potassium feldspar : a qualitative approach with special emphasis on the Periodic Bond Chain Theory of Hartman and Perdok. *Zeitschrift für Kristallographie* 161, 15–33.
- Wong, P.-Z., J. Koplik, and J. Tomanic (1984). Conductivity and permeability of rocks. *Phys. Rev. B.* 30(11), 6606–6614.
- Yanina, S. and K. Rosso (2008). Linked reactivity at mineral-water interfaces through bulk crystal conduction. *Science* 320, 218–222.
- Yanina, S. V., K. M. Rosso, and P. Meakin (2006). Defect distribution and dissolution morphologies on low-index surfaces of α -quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(5), 1113 – 1127.
- Yund, R. A., B. M. Smith, and J. Tullis (1981). Dislocation-assisted diffusion of oxygen in albite. *Physics and Chemistry of Minerals* 7(4), 185–189.
- Zhang, L. and A. Lüttge (2009). Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence : A kinetic modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6757–6770.
- Zhu, C., D. R. Veblen, A. E. Blum, and S. J. Chipera (2006). Naturally weathered feldspar surfaces in the Navajo Sandstone aquifer, Black Mesa, Arizona : Electron microscopic characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(18), 4600–4616.



Table des figures

.1	Schéma simplifié du fonctionnement de la centrale de géothermie de Soultz-sous-Forêts	6
.2	Localisation géographique et carte géologique schématique du site de Soultz-sous-Forêts	6
.3	Localisation des puits géothermiques de Soultz-sous-Forêts et profil de température	7
.4	Profils des puits de géothermie du site de Soultz-sous-Forêts	9
.5	Proportions volumiques des minéraux présents dans le granite dit "sain" de Soultz-sous-Forêts. Données obtenues par analyse d'images (d'après Ledésert et al. 1996)	10
I.1	Taux de dissolution de l'orthose en fonction du pH à 180°C	19
II.1	Images réalisées en MEB de quelques grains de la poudre d'orthose préparée pour réaliser les expériences de dissolution	28
II.2	Réacteur à circulation utilisé pour réaliser les expériences d'altération	29
II.3	Limite de solubilité de la Boehmite et de la Gibbsite en fonction du pH à 25°C . .	34
II.4	Montage expérimental utilisé à température ambiante dans le but de former un revêtement de phase secondaire alumineuse à la surface des grains d'orthose . . .	35
II.5	Analyse MEB réalisée sur les grains d'orthose après altération à 25°C en condition de sursaturation vis à vis de la boehmite et de la gibbsite	35
II.6	Limite de solubilité de quelques oxydes et hydroxydes d'aluminium en fonction du pH à 180°C	36
II.7	Conditions chimiques des solutions préparées pour les expériences MDA1 et MDA2	39
II.8	Précipités observés sur quelques grains issus des expériences MDA3 et MDA4 . . .	41
II.9	Schéma illustrant les expériences retenues pour l'étude	46
II.10	Détermination de la proportion de surface des grains recouverts de phases secondaires	47
II.11	Image MEB d'un grain d'orthose inclus et polis	48
II.12	Principe de la méthode FIB-MEB	48
II.13	Images des coupes FIB successives réalisées dans le revêtement de phases secondaires après traitement avec le logiciel <i>ImageJ</i>	49

III.2	Résultats des expériences <i>MDAf</i>	53
III.4	Résultats des expériences <i>MPA-pH>2</i>	56
III.5	Résultats des expériences <i>MPA1</i> , <i>MPA3</i> , <i>MPA8</i> et <i>MPA9</i>	58
III.6	Aperçu des grains après les expériences <i>MPA</i>	59
III.7	Évolution de la morphologie des phases secondaires en fonction du pH	60
III.8	Images MEB de revêtements de phases secondaires détachés des grains d'orthose	61
III.9	Évolution de l'épaisseur des revêtements de boehmite en fonction du temps de réaction et du pH	62
III.10	Évolution de la porosité au sein du revêtement de boehmite présent sur la poudre issue de l'expérience <i>MPA3</i>	63
III.12	Résultats des expériences <i>MDAc</i>	65
III.13	Aperçu des grains après les expériences <i>MDAc</i>	66
III.14	Résultats de l'expérience <i>MDPA</i>	68
III.15	Images MEB effectuées sur la poudre issue de l'expérience <i>MPDA</i>	69
III.16	Relation entre la vitesse de dissolution d'une poudre d'orthose et l'enthalpie libre de dissolution	72
III.17	Vitesses de dissolution mesurées à pH 2 en fonction de la concentration d'aluminium en solution	73
III.18	Vitesses de dissolution mesurées à pH 2 en fonction du pourcentage de surface couverte et de l'épaisseur des revêtements	75
IV.1	Profils des concentrations en H^+ au sein du revêtement de l'expérience <i>MPA6</i> . .	83
IV.2	Évolution de la concentration C_N dans la dernière maille du revêtement de l'expérience <i>MPA6</i> en fonction du temps de diffusion t	84
IV.3	Résultats du modèle de diffusion pour le cas de l'expérience <i>MPA3</i> (1)	85
IV.4	Résultats du modèle de diffusion pour le cas de l'expérience <i>MPA3</i> (2)	86
IV.5	Influence de la porosité du revêtement	88
IV.6	Influence de l'épaisseur du revêtement	88
IV.7	Influence du pH	89
IV.8	Influence de la température du système	91
IV.9	Influence de la vitesse de dissolution	92
VI.1	Maille cristallographique de l'orthose	102
VI.2	Schéma illustrant les différents types de surfaces pouvant s'exprimer selon la morphologie des cristaux (théorie PBC)	103
VI.3	Schéma de l'évolution de la morphologie d'un cristal et de sa topographie de surface au cours du temps	105
VI.4	Diagramme d'équipotentiels	106
VI.5	Relations expérimentales entre r et $\Delta_r G$ issues de la littérature	113
VI.6	Illustration de l'ouverture d'un puits de corrosion de forme cylindrique	117
VI.7	Bilan des énergies intervenant lors de l'ouverture d'un puits	118
VII.1	Cristal de feldspath potassique utilisé pour réaliser les expériences de dissolution	122
VII.2	Pattern de diffraction et diagramme pôle-figure (EBSD)	123
VII.3	Microscope à force atomique (AFM)	124
VII.4	Intérféromètre à balayage vertical (VSI)	125

VII.5	Évolution du $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ d'une solution préparée à $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 11,8$ en fonction du temps	128
VII.6	Figure illustrant la mesure du retrait de la surface des échantillons	129
VII.7	Mesure de la densité de surface impactée par les puits de corrosion	130
VIII.1	Retraits mesurés en fonction du temps	135
VIII.2	Graphiques représentant les taux de dissolution en fonction du $\Delta_r G$ pour les six orientations cristallographiques étudiées	138
VIII.3	Proportion de surface recouverte par les puits de corrosion en fonction du $\Delta_r G$.	140
VIII.4	Reconstruction des relations $r - \Delta_r G$ pour trois différents habitus cristallins . . .	141
VIII.5	Taux de dissolution à $\Delta_r G = -52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ des six faces étudiées et d'une poudre	142
VIII.6	Habitus moyen possible de la poudre utilisée	143
VIII.7	Résultats numériques de l'évolution de la vitesse de dissolution de différents habitus cristallin au cours du temps	147
IX.1	Surface retreat measurements after face-specific dissolution experiments	154
IX.2	$r - \Delta G$ relations for the six crystallographic orientations investigated in the present study	159
IX.3	Proportion of etch pits (%) covering the surface of (001), (010), ($\bar{1}10$), ($1\bar{3}0$) and ($\bar{1}\bar{1}1$) faces as a function of ΔG	161
IX.4	Reconstruction of the $r - \Delta G$ relations for three different ideal morphologies . .	163
IX.5	Numerical results of the evolution of the dissolution rate of various arbitrary crystal morphologies over time	169
XI.1	Schéma illustrant les différents sites actifs à la surface des minéraux	179
XI.2	Schéma de la morphologie des puits de corrosion de la face (104) de la calcite . .	181
XI.3	Lien entre les différentes morphologies de puits observées sur des échantillons naturels d'olivine	182
XII.1	Face-specific dissolution experiments on orthoclase samples	190
XII.2	Typical 3D-view of etch pits formed on the (001) orthoclase-face	195
XII.3	Evolution of etch pit morphology over the course of the dissolution of the (001)-orthoclase face at pH 9 and 180°C , at far-from-equilibrium conditions	196
XII.4	Evolution of the etch pit geometry and the surface retreat of the (001) surface over time	197
XII.5	Evolution of the (001) orthoclase surface topography over the course of the dissolution process	199
XII.6	Comparison of variograms calculated on the actual (black squares) and modelled (light and dark grey) surface topography of the (001) cleavage surface at four time steps throughout the dissolution progress	200
XII.7	Typical AFM image of a $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ surface of orthoclase after 0.75 day of alteration at 180°C	201
XII.8	Modeled surface area and dissolution rate evolution during the dissolution process	203
XII.9	Intrinsic pit wall dissolution rate	204
XII.10	Influence of defect parameters on surface and dissolution rate evolution	206
XII.11	Dissolution rate evolution as a function of defect properties	207
XII.12	Combined effect of defect properties	208

XIII.1	Morphologie des puits de corrosion	213
XIII.2	Morphologie des puits de corrosion de la face (010)	214
XIII.3	Morphologie des puits de corrosion de la face ($\bar{1}10$)	215
XIII.4	Morphologie du cristal "négatif"	216
XIII.5	Morphologie des puits modélisés	219
A.1	Spectre DRX	251
A.2	Zoom réalisé sur le spectre DRX précédent	252
B.1	Indices de Miller et orientations cristallographiques	253
C.1	Schémas illustrant l'angle limite mesurable en AFM	256



Liste des tableaux

.1	Propriétés physico-chimiques du fluide géothermal de Soultz-sous-Forêts	10
.2	Indices de saturation des minéraux dans le fluide hydrothermal circulant dans le réservoir de Soultz-sous-Forêts	11
I.1	Paramètres intervenant dans l'équation de la vitesse de dissolution des feldspaths potassiques	18
II.1	Composition chimique de l'orthose	27
II.2	Conditions chimiques des expériences visant à former un revêtement de phases secondaires sur les grains d'orthose (exp. <i>MPA</i>)	37
II.3	Conditions chimiques des expériences de dissolution sur poudre d'orthose fraîche	40
II.4	Indices de saturation des phases minérales susceptibles d'intervenir lors des expériences de dissolution <i>MDAf</i>	41
II.5	Conditions chimiques des expériences de dissolution réalisées sur poudres d'orthose couvertes de phases secondaires	43
II.6	Conditions chimiques de l'expérience <i>MPDA</i>	44
III.1	Taux de dissolution de l'orthose à 180°C et pH 2	54
III.2	Taux de dissolution de l'orthose à 180°C et pH > 2 en condition de sur-saturation vis-à-vis de la boehmite	57
III.3	Taux de dissolution de l'orthose à 180°C et pH 2 en condition de sur-saturation vis-à-vis de la boehmite	57
III.4	Propriétés des revêtements de boehmite présents sur les poudres d'orthose issues des expériences <i>MPA</i>	61
III.5	Taux de dissolution mesurés lors des expériences <i>MDAc</i> réalisées à 180°C et pH 2 en condition de sur-saturation vis-à-vis de la boehmite	66
III.6	Taux de dissolution quantifiés lors des différentes séries d'expériences réalisées à 180°C et pH 2	71
III.7	Taux de dissolution de l'orthose à 180°C et pH 2 recalculés pour une concentration en Al de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	74

VI.1	Liste des orientations cristallographiques du feldspath potassique de type F1 ou F2 selon la théorie PBC	104
VII.1	Conditions expérimentales des expériences de dissolution	127
VII.2	Composition chimique de la solution utilisée pour effectuer l'expérience de dissolution sur poudre	131
VIII.1	Retraits moyens (Δh) mesurés sur chaque échantillon	134
VIII.2	Taux de dissolution mesurés	136
VIII.3	Paramètres d'ajustement des courbes $r - \Delta_r G$	137
VIII.4	Paramètres d'entrée utilisés dans le modèle d'évolution du taux de dissolution à l'échelle de l'habitus cristallin.	146
IX.1	Summary of experimental and calculated aqueous data of face-specific K-feldspar dissolution experiments	155
IX.2	Surface retreat measurements	157
IX.3	Calculated dissolution rates based on surface retreat measurements	158
IX.4	Fitting parameters of $r - \Delta G$ relations	160
IX.5	Input parameters for the simulation of the evolution of crystal habit as a function of the reaction progress	168
XII.1	Chemical composition of orthoclase mineral	190
XII.2	Summary of experimental and calculated aqueous data of (001) orthoclase dissolution experiment	191
XII.3	Numerical model parameters	198
D.1	Acronymes et abréviations utilisés dans le rapport	257
D.2	Notations scientifiques et mathématiques	258

Annexes

Spectres DRX

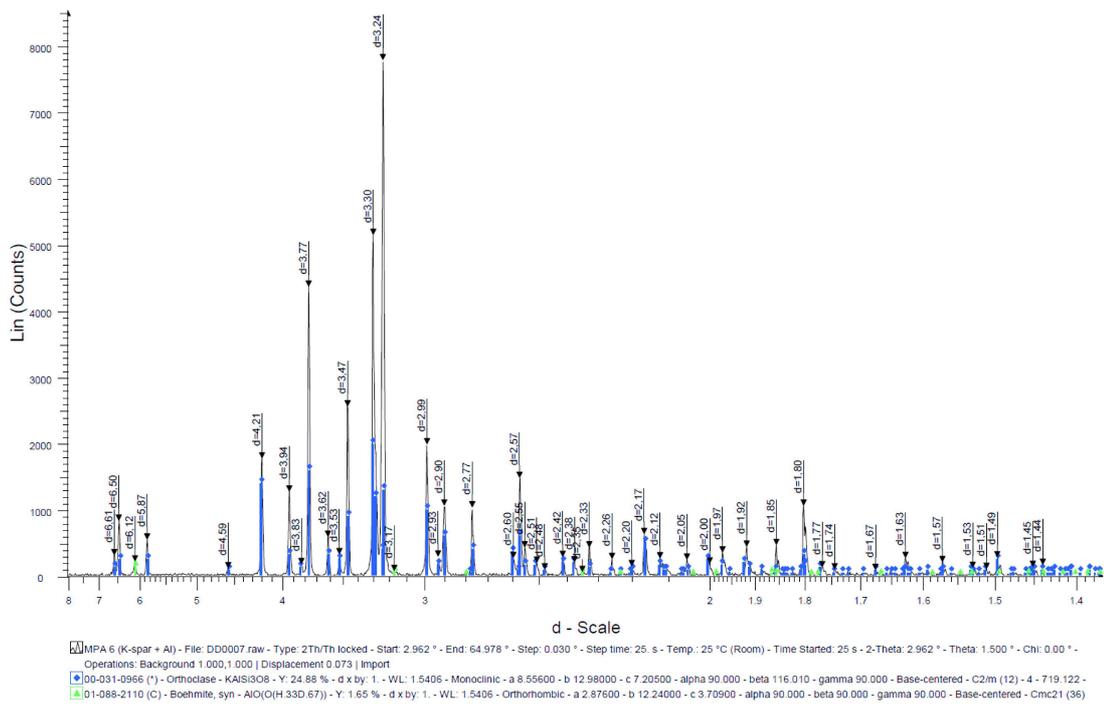


FIGURE A.1: Spectre DRX réalisé sur la poudre issue de l'expérience MPA6. Il met en évidence la présence d'orthose et de boehmite.

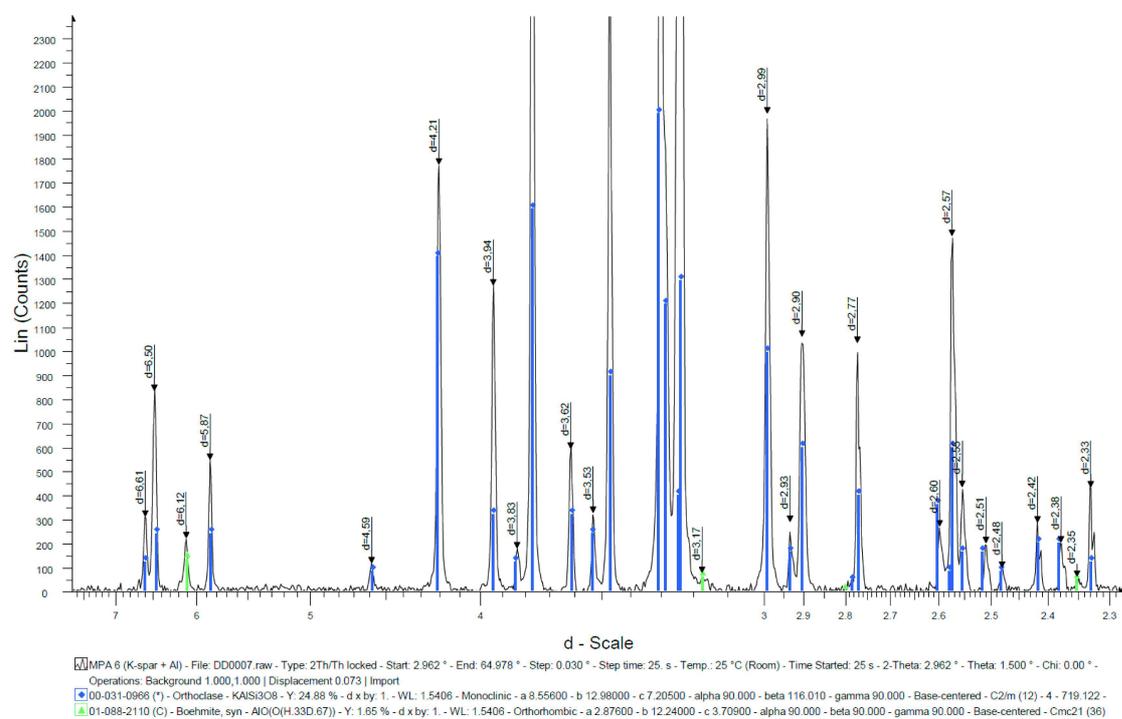


FIGURE A.2: Zoom réalisé sur le spectre DRX précédent

B

Orientation cristallographique et indices de Miller

Les indices de Miller (hkl) permettent d'identifier les plans réticulaires d'un réseau cristallin. La figure B.1 rappelle la position des plans en fonction de leurs indices (hkl). Ces indices correspondent à l'inverse du point d'intersection du plan avec les trois axes x , y , z du cristal (notés aussi a , b et c). Par exemple, le plan (211) coupe l'axe x en $\frac{1}{2}$ et les axes y et z en $\frac{1}{1}$. Si un indice est nul, le plan est parallèle à l'axe considéré. Par exemple, le plan (001) est parallèle aux axes x et y (i.e. parallèle au plan (xOy)).

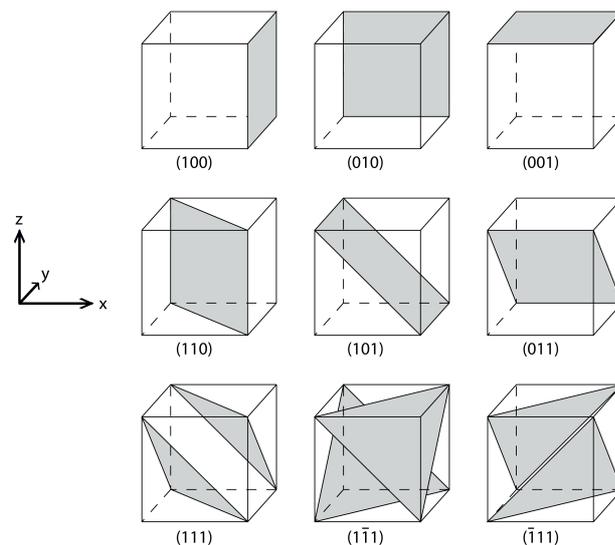


FIGURE B.1: Indices de Miller et orientations cristallographiques. On rappelle ici la position des faces en fonction de leurs indices de Miller. Figure inspirée du site https://fr.wikipedia.org/wiki/Indices_de_Miller_et_indices_de_direction.

C

Mesure d'angles à partir des données AFM

La résolution latérale du VSI ($0,5 \mu\text{m}$ pour un objectif de 50x) n'est pas suffisante pour réaliser les mesures d'angle au sein des puits de corrosion.

Les mesures sont donc réalisées à partir des données AFM. Le logiciel VISION[®] permet de tracer des sections perpendiculaires aux plans et de procéder aux mesures d'angles. Attention, les paramètres par défaut du logiciel conduisent à une modification des données brutes : si l'échantillon est penché, le logiciel le redresse en ajoutant une fonction affine aux données d'élévation z . Cette procédure ne conserve pas les angles. Il faut donc, avant toute mesure, modifier les paramètres d'analyses du logiciel et travailler sur les données brutes. Si la surface est penchée, il faudra corriger la valeur de l'angle mesuré dans le puits avec l'angle de la surface de l'échantillon.

De plus, il faut être vigilant aux artefacts liés à la géométrie de la pointe de l'AFM qui permet de réaliser l'analyse (figure C.1). En effet, lors du passage de la pointe sur des pentes très abruptes, le bras tenant la pointe peut toucher la surface rendant la mesure d'angle impossible. L'angle limite mesurable dépend de la taille de la pointe et de son inclinaison. Ces données sont disponibles dans le manuel de l'appareil.

Vérifications faites, nous pouvons procéder à l'identification de l'orientation des plans dans les puits. Pour cela, il est nécessaire de connaître la valeur théorique des angles entre les plans au sein de la maille de l'orthose. Cette maille n'est pas composée d'un repère orthonormé ce qui complique les calculs. En effet, les angles

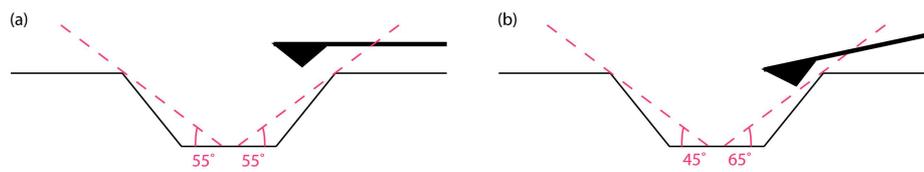


FIGURE C.1: Schémas illustrant l'angle limite mesurable en AFM lorsque (a) l'inclinaison de la pointe est nulle et (b) la pointe est inclinée de 10° par rapport à l'horizontale.

α (entre les directions $[010]$ et $[001]$) et γ (entre $[100]$ et $[010]$) sont égaux à 90° mais l'angle β est égal à 116° . Cependant, l'utilisation du logiciel DIAMOND[®], qui permet de visualiser la maille de l'orthose en 3 dimensions, d'y tracer des plans et de calculer les angles entre ces plans, facilite beaucoup l'identification des micro-facettes. Le logiciel de traitement d'image *ImageJ* ainsi que le logiciel DEXTER, qui permet la réalisation de patrons, ont aussi été utilisés en parallèle de DIAMOND[®].

D

Acronymes et notations courantes

Tableau D.1: Acronymes et abréviations utilisés dans le rapport

Acronyme	Signification
AFM	Microscope à Force Atomique <i>Atomic Force Microscope</i>
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller
BSE	Électrons rétro-diffusés (au MEB) <i>Back-Scattered Electrons</i>
CE/EC	Cellule élémentaire <i>Elementary cell</i>
EBSD	Diffraction d'électrons rétro-diffusés <i>Electron BackScatter Diffraction</i>
EDX	Microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X <i>Energy Dispersive X-ray</i>
EGS	Système géothermique stimulé <i>Enhanced Geothermal System</i>
FIB	Faisceau d'ions focalisés <i>Focus ion beam</i>
HCFC	Hydrochlorofluorocarbures
ICP-AES	Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>
MEB	Microscope Électronique à Balayage

MET	Microscope Électronique en Transmission
PBC	Chaîne de liaison périodique <i>Periodic Bond chain</i>
SE	Électrons secondaires (au MEB)
TLK	Terrasse Arrête Coin <i>Terrace Ledge Kink</i>
TST	Théorie de l'Etat de Transition <i>Transition State Theory</i>
VSI	Interféromètre à balayage vertical <i>Vertical Scanning Interferometer</i>
e.g.	<i>exempli gratia</i> = par exemple
et al.	<i>et alii</i> = et collaborateurs
i.e.	<i>id est</i> = c'est-à-dire
p. ex.	par exemple

Tableau D.2: Notations scientifiques et mathématiques

Notation	Signification
MW	Mégawatt $1 \text{ MW} = 10^6 \text{ W}$
ppb	part per billion $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
ppm	part per million $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Å	1 Angström = 10^{-10} m
ln	logarithme népérien

Evolution de la surface réactive du feldspath potassique au cours de son altération en contexte géothermal : étude expérimentale et modélisation

Résumé

L'objectif de cette thèse est de quantifier l'évolution de la surface réactive d'un silicate modèle (orthose) lors de son altération hydrothermale et estimer son impact sur la cinétique réactionnelle. L'étude porte sur : (1) l'influence de la présence de couverture de phases secondaires à même la surface de l'orthose, (2) l'impact de l'anisotropie de la structure cristalline de l'orthose et (3) l'effet de la formation de puits de corrosion en surface. Les résultats expérimentaux et numériques mettent en évidence que la vitesse de dissolution de l'orthose et son évolution au cours du temps dépendent essentiellement de sa morphologie. Certaines faces cristallines se dissolvent 10 fois plus rapidement que d'autres, entraînant une augmentation de la proportion de faces rapides au cours du processus et une élévation, jusqu'à un ordre de grandeur, de la vitesse de dissolution globale de l'orthose. Ces résultats ouvrent d'importantes pistes de réflexion sur la méthode adéquate pour rendre compte des cinétiques des interactions fluide/roche sur le terrain ainsi que sur la signification des lois de vitesse et des mécanismes réactionnels déterminés à partir d'expériences sur poudre.

Mots clés :

surface réactive, cinétique de dissolution, orthose, géothermie, altération hydrothermale

Abstract

This thesis aims at quantifying the reactive surface area evolution of dissolving K- feldspar, and evaluating the impact on the dissolution kinetics during its alteration in geothermal context. The study focuses on : (1) the influence of secondary coatings on the orthoclase surface, (2) the impact of the anisotropic crystalline structure of orthoclase and (3) the effect of etch pit formation on the mineral surface. Experimental and numerical results highlight that the orthoclase dissolution rate and its evolution over time mainly depends on its morphology. Some orthoclase faces dissolve 10 times faster than others, resulting in an increase of the surface proportion of rapid vs. slow dissolving faces during the process and the increase of up to an order of magnitude of the overall orthoclase dissolution rate. These results question the significance of rate laws and reaction mechanisms determined from powder experiments and the pave to new approaches for investigating mineral reactivity.

Keywords :

reactive surface area, dissolution kinetics, orthoclase, geothermal, hydrothermal alteration