

Titre: Détermination expérimentale des constantes de réaction
influçant la dissolution d'une roche carbonatée à différentes
températures

Auteur: Pascale Brunet

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Brunet, P. (2017). Détermination expérimentale des constantes de réaction
influçant la dissolution d'une roche carbonatée à différentes températures
Citation: [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/2591/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2591/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Philippe Pasquier, & Paul Baudron
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES CONSTANTES DE RÉACTION
INFLUENÇANT LA DISSOLUTION D'UNE ROCHE CARBONATÉE À DIFFÉRENTES
TEMPÉRATURES

PASCALE BRUNET
DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MINÉRAL)
MAI 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES CONSTANTES DE RÉACTION
INFLUENÇANT LA DISSOLUTION D'UNE ROCHE CARBONATÉE À DIFFÉRENTES
TEMPÉRATURES

présenté par : BRUNET Pascale

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. COURCELLES Benoît, Doctorat, président

M. PASQUIER Philippe, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. BAUDRON Paul, Doctorat, membre et codirecteur de recherche

M. BARBECOT Florent, Doctorat, membre externe

DÉDICACE

"A straight line may be the shortest distance between two points, but it is by no means the most interesting."
- *Third Doctor*

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Philippe Pasquier, pour sa patience et sa vaste expertise. Sans lui, je ne connaîtrais rien à la géothermie, qui est maintenant devenue une passion. Je lui souhaite beaucoup de succès dans la nouvelle unité de recherche en géothermie récemment inaugurée avec le professeur Courcelles. Je remercie également mon codirecteur de recherche, Paul Baudron, pour son regard critique et son point de vue complémentaire grâce auquel j'ai grandement enrichi mes connaissances en géochimie. Je me considère très chanceuse d'avoir pu travailler avec deux chercheurs de ce calibre, me donnant l'exemple pour le reste de ma carrière. Merci de m'avoir accordé votre confiance !

Un grand merci aussi aux membres de mon jury, les professeurs Benoît Courcelles et Florent Barbecot, pour avoir accepté de lire et d'évaluer ce travail.

Merci également à Fanny Eppner, qui su répondre à toutes mes questions avec beaucoup de patience et de clarté lorsque j'essayais de comprendre les secrets de la géochimie. Son aide précieuse et ses compétences en simulations numériques ont largement facilité l'avancement de mon projet.

Un merci particulier à Manon Leduc, pour tout son temps, son expertise en chimie et les séances de remue-méninges.

Merci aussi à Étienne Bélanger, Noura El-Harrak, Christophe Grenon, Alex Brodeur-Grenier, Nicole MacDonald, Jérôme Leroy, Dominique Claveau-Mallet et Patricia Bove pour leur aide durant différentes étapes cruciales du projet.

Je souhaite également remercier Bernard Dusseault, pour les discussions toujours sympathiques au bureau. La maîtrise aurait été beaucoup moins agréable sans toi.

Finalement, je tiens bien sûr à remercier Patrick et, aussi, mes parents, Armand et Marielle Andrée, pour leur soutien moral si apprécié durant toutes ces années à Polytechnique, sans oublier Simba et Kyanite pour leur chaleureuse complicité.

RÉSUMÉ

Les systèmes géothermiques en puits à colonne permanente (PCP) possèdent un potentiel énergétique plus efficace que la géothermie conventionnelle de basse température tout en étant moins coûteux. À Montréal, le fonctionnement d'un PCP repose sur l'utilisation de l'eau présente dans les aquifères de calcaire de la région. La dissolution et la précipitation de calcite peuvent alors poser problème, puisque celle-ci peut ensuite se précipiter dans le système, colmatant potentiellement les tuyaux et nuisant à leur utilisation à long terme.

Les études de la dissolution et de la précipitation de la calcite sont très détaillées, mais encore très peu pour les roches calcaires. De plus, l'impact de la température sur ces mécanismes géochimiques pour les roches calcaires n'a pas encore été quantifié. La température de l'eau dans un PCP étant très variable, une telle étude est donc essentielle. L'objectif de ce projet de maîtrise est donc de développer expérimentalement des équations décrivant la dissolution et la précipitation du calcium dans le but de mieux prévoir ces phénomènes lors de la conception de PCP situés dans des régions carbonatées.

Une série d'expériences d'une durée de 11 jours est faite à température constante à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45°C. Le pH et la concentration en calcium est mesurée 17 fois tandis que la somme des carbonates $H_2CO_3^*$, HCO_3^- et CO_3^{2-} est mesurée 8 fois sur l'ensemble de chaque expérience. À chaque essai, deux échantillons de calcaire sont fixés sur un dispositif par disque rotatif et étudiés en parallèle dans deux béchers distincts chacun rempli de 900 mL d'eau déionisée.

Les échantillons étudiés sont des mudstones calcaires provenant de la formation de Montréal. Ces roches très uniformes sont aphanitiques et ne contiennent pas de fossiles. Au microscope, les échantillons sont majoritairement composés de micrite partiellement recristallisée et présentent des traces d'argile et de pyrite framboïdale.

À partir du pH, du calcium et des carbonates, la concentration de tous les autres ions entrant en jeu dans le système carbonate ouvert sont calculés, en plus du taux de réaction global. L'ensemble de ces données est ensuite analysé par régression linéaire multiple, produisant des constantes de réaction directes semblables au modèle de Plummer, Wigley et Parkhurst (PWP). Finalement, trois équations polynomiales décrivant les constantes de ré-

action directes en fonction de la température sont produites, valables entre 10 et 35°C.

Des simulations numériques sur un modèle reproduisant les conditions expérimentales confirment la pertinence des équations développées dans le cadre de ce travail. En effet, ces nouvelles équations mettent de l'avant la cinétique des réactions plus lentes lorsque la calcite se dissolvant dans l'eau provient d'une roche plutôt que d'un minéral pur.

ABSTRACT

Standing column wells (SCW) as a geothermal system offers better efficiency than conventional closed loop geothermal installations while being less costly. In Montreal, its operation relies on the use of the water present in the limestone aquifers of the area, which can cause problems. The rock can easily dissolve and calcium can then precipitate in the system, potentially clogging the pipes and impairing their long-term use.

The literature is rich in studies characterizing the mechanisms of dissolution and precipitation of calcite, but little describes these phenomena for calcareous rocks. Furthermore, the impact of temperature on these geochemical mechanisms has not yet been quantified. Since temperature in a SCW is variable, such a study becomes essential. The objective of this project is therefore to develop equations based on experimental data describing the dissolution and precipitation of calcium in order to better predict these phenomena when designing SCW located in limestone.

A series of experiments lasting 11 days is done at constant temperature of 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 and 45°C. The pH and the calcium concentration are measured 17 times while the sum of the carbonates $H_2CO_3^*$, HCO_3^- and CO_3^{2-} is measured 8 times during each experiment. For each test, two samples of limestone are attached to a rotating disk apparatus and studied side by side in two separate beakers each filled with 900 mL of deionized water.

The samples studied are calcareous mudstones from the Montreal Formation. These very uniform rocks are aphanitic and contain no fossils. Under the microscope, the samples are mainly composed of partially recrystallized micrite and have traces of clay and framboidal pyrite.

From the pH, calcium and carbonate, all other ions involved in the open carbonate system are calculated as well as the overall reaction rate. All of this data is then analyzed by multiple linear regression, producing direct reaction constants similar to the Plummer, Wigley et Parkhurst (PWP) model. Finally, three polynomial equations describing the direct reaction constants as a function of temperature are produced, valid between 10 and 35°C.

Numerical simulations on a model reproducing the experimental conditions confirm the relevance of the equations developed for this project. Indeed, these new equations put forward the slower reaction kinetics occurring when the calcite dissolving in the water comes from a rock rather than a pure mineral.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xv
LISTE DES ANNEXES	xvii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Problématique	4
1.2 Objectifs	5
1.3 Plan du mémoire	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	7
2.1 Principes géochimiques	7
2.1.1 Réactions de cinétique	8
2.1.2 Réactions d'équilibre	8
2.2 Notions de géochimie pour la calcite	9
2.2.1 Systèmes ouverts et fermés	11
2.3 Modèles théoriques	13
2.3.1 Modèle PWP	13
2.3.2 Modèle de Sjöberg	15
2.4 Modèles expérimentaux	16
2.4.1 Modèle de Plummer <i>et al.</i> (1978)	16
2.4.2 Modèle de Chou <i>et al.</i> (1989)	17
2.4.3 Modèle de Sjöberg et Rickard (1983)	17

2.4.4	Montage de Alkattan <i>et al.</i> (1998)	18
2.5	Modèle de simulation numérique	19
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE		23
3.1	Assemblage initial	23
3.2	Préparation des échantillons	24
3.3	Montage expérimental	24
3.4	Protocole expérimental	26
3.4.1	Expériences à long terme	26
3.4.2	Expériences à court terme	27
3.5	Nomenclature des échantillons	27
3.6	Protocoles d'étalonnage	28
3.7	Hypothèses et limitations	28
CHAPITRE 4 PÉTROGRAPHIE DES ROCHES À L'ÉTUDE		29
4.1	Description macroscopique de la roche	29
4.2	Description de la lame mince	32
4.2.1	Fraction allochimique	32
4.2.2	Fraction orthochimique	34
4.2.3	Fraction terrigène	36
4.2.4	Nomenclature	36
4.3	Analyse des oxydes majeurs	36
4.4	Synthèse	37
CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET ANALYSES		38
5.1	Résultats expérimentaux et leur interpolation	38
5.1.1	Données exclues de l'analyse	38
5.1.2	Concentrations en calcium	41
5.1.3	Concentrations des espèces carbonatées	46
5.1.4	pH	50
5.2	Identifications des autres ions en jeu	53
5.2.1	Espèces carbonatées	53
5.2.2	Calcium	59
5.3	Taux de dissolution	59
5.4	Constantes de réaction	61
5.5	Analyses MEB	66

CHAPITRE 6 COMPARAISON AVEC DES SOLUTIONS CALCULÉES NUMÉRI-	
QUEMENT	69
6.1 Paramètres du modèle numérique	69
6.2 Modèle géochimique	70
6.3 Résultats	71
6.4 Discussion	73
6.5 Synthèse	76
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE	77
7.1 Précipitation de la calcite	77
7.2 Limite d'utilisation des modèles	77
7.3 Facteurs influençant la dissolution	79
7.3.1 Texture de la roche	79
7.3.2 Équilibre du gaz carbonique	80
7.3.3 Présence de pyrite	80
7.4 Simulations numériques	80
CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	81
8.1 Synthèse des travaux	81
8.2 Limitations de la solution proposée	81
8.3 Recommandations	82
RÉFÉRENCES	83
ANNEXES	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Constantes d'équilibre des espèces carbonatées en fonction de la température (Appelo et Postma, 1993).	11
Tableau 3.1	Protocole d'échantillonnage de l'eau durant les expériences	26
Tableau 3.2	Durée des expériences à court terme	27
Tableau 4.1	Résultats des analyses chimiques	37
Tableau 5.1	Proportion du Ca^{2+} par rapport au $CaCO_{3(aq)}$	59
Tableau 5.2	Comparaison entre les constantes expérimentales de ce travail et celles fournies par le modèle PWP	62
Tableau 5.3	Pourcentages massiques des atomes identifiés par EDS	66
Tableau 6.1	Paramètres du modèle numérique	69

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Représentations de systèmes géothermiques, adaptées de Lund <i>et al.</i> (2008).	2
Figure 1.2	Représentation d'un PCP, adaptée de Eppner (2016).	3
Figure 2.1	Domaines des réactions de cinétique et d'équilibre, adapté de Appelo et Postma (1993).	7
Figure 2.2	Système carbonate ouvert à 25°C (Stumm et Morgan, 1995).	12
Figure 2.3	Système carbonate fermé à 25°C (Appelo et Postma, 1993).	12
Figure 2.4	Taux de réactions en fonction du pH selon Plummer <i>et al.</i> (1978). . .	14
Figure 2.5	Montage expérimental de Alkattan <i>et al.</i> (1998).	18
Figure 2.6	Modèle conceptuel de la simulation numérique (Eppner, 2016).	20
Figure 3.1	Échantillons utilisés lors des essais au disque rotatif.	23
Figure 3.2	Préparation d'un échantillon avant chaque essai au disque rotatif. . .	24
Figure 3.3	Montage expérimental.	25
Figure 4.1	Colonne stratigraphique schématique de la carrière Lafarge (Beaulieu, 2010).	30
Figure 4.2	Roches en place à la carrière Lafarge à Saint-Constant.	31
Figure 4.3	Échantillon CM3.	31
Figure 4.4	Vue générale de la lame mince (grossissement 100X).	33
Figure 4.5	Sparite recristallisée (grossissement 400X).	34
Figure 4.6	Zones de pyrite vues en lame mince.	35
Figure 5.1	Valeurs expérimentales en calcium exclues de l'analyse.	39
Figure 5.2	Valeurs expérimentales en carbonates dissous exclues de l'analyse. . .	40
Figure 5.3	Courbes décrivant l'attitude du calcium en fonction du temps.	44
Figure 5.4	Synthèse des interpolations en Ca	45
Figure 5.5	Courbes décrivant l'attitude de la somme des carbonates dissous en fonction du temps.	49
Figure 5.6	Courbes décrivant l'attitude du pH en fonction du temps.	52
Figure 5.7	Synthèse des interpolations du pH.	53
Figure 5.8	Comparaison entre les carbonates mesurés par sonde spécifique au CO_2 et calculée à partir de la p_{CO_2}	57
Figure 5.9	Synthèses des valeurs des différentes espèces carbonatées selon la température.	58
Figure 5.10	Synthèse des taux de réaction R	60

Figure 5.11	Valeurs de k_4 tirées du tableau 5.2.	63
Figure 5.12	Constantes de réaction k_1 en (a), k_2 en (b) et k_3 en (c) en fonction de la température selon le modèle PWP.	65
Figure 5.13	Résultats typiques d'une analyse EDS sur une surface fraîchement poncée.	66
Figure 5.14	Évolution de la surface de l'échantillon.	68
Figure 5.15	Le quartz non soluble se détache de la surface de calcaire dissoute (X100).	68
Figure 6.1	Activités du calcium simulées sur 11 jours entre 10 et 35°C. Simulations faites à l'aide des équations de PWP.	71
Figure 6.2	Activités du calcium simulées sur 11 jours entre 10 et 35°C. Simulations faites à l'aide des équations de ce travail.	72
Figure 6.3	Activités du calcium mesurées sur 11 jours entre 10 et 35°C.	72
Figure 6.4	Activités du calcium sur 11 jours à 20°C. La ligne pleine correspond aux activités mesurées expérimentalement, la ligne tiretée correspond aux activités simulées par les équations de ce travail et la ligne pointillée correspond aux activités simulées par les équations du modèle PWP.	73
Figure 6.5	Évolution du pH sur 11 jours à 10, 20 et 30°C. Les lignes pleines correspondent aux pH mesurés expérimentalement, les lignes tiretées correspondent aux pH simulés par les équations de ce travail et les lignes pointillées correspondent aux pH simulés par les équations du modèle PWP.	75
Figure 7.1	Limites des interpolations pour k_1 , k_2 et k_3	79
Figure A.1	Données expérimentales à 10°C.	86
Figure A.2	Données expérimentales à 15°C.	87
Figure A.3	Données expérimentales à 20°C.	88
Figure A.4	Données expérimentales à 25°C.	89
Figure A.5	Données expérimentales à 30°C.	90
Figure A.6	Données expérimentales à 35°C.	91

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronymes

EDS	Analyse dispersive en énergie
EWT	Entering water temperature
LWT	Leaving water temperature
MEB	Microscopie électronique à balayage
PàC	Pompe à chaleur
PCP	Puits à colonne permanente
PWP	Plummer, Wigley et Parkhurst
RPM	Rotations par minute
THG	Thermo-hydro-géochimique

Paramètres généraux

α_i	Activité de l'ion i (mol/L)
A	Surface de la roche en contact avec l'eau (cm^2)
$[i]$	Concentration de l'espèce i (mol/L)
p_{CO_2}	Pression partielle en CO_2 (atm)
k	Constante de réaction directe (unités variables)
k_i	Constantes de réaction directes du modèle PWP (cm/s)
k_{-i}	Constantes de réaction inverses (unités variables)
K_i	Constante d'équilibre (unités variables)
R	Taux net de dissolution de la calcite ($mmol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)
t	Temps (s)
T	Température (°C ou K)
V	Volume de la solution (mL)

Paramètres hydrauliques

D_v	Coordonnée verticale (m)
g	Accélération gravitationnelle (m/s ²)
K	Conductivité hydraulique (m/s)
p	Pression (Pa)
ρ	Densité du fluide (kg/m ³)
S	Coefficient d'emmagasinement (1/Pa)

ν Vitesse de Darcy (m/s)

Paramètres thermiques

\dot{Q}_g Charge extraite ou transmise au sol (W)

\dot{V} Débit de pompage (m³/s)

ρC_p Capacité thermique volumique équivalente (J/(K·m³))

λ Conductivité thermique équivalente (W/(m·K))

Paramètres géochimiques

D Coefficient de diffusion des activités totales (m²/s)

$\mathbf{\Gamma}$ Vecteur regroupant l'activité totale de tous les ions (kg/m³)

φ Porosité du sol (-)

r_k Vecteur contenant les taux de réaction des réactions de cinétiques (-)

S_k Matrice stoechiométrique pour les réactions de cinétique (-)

U Matrice de transformation (-)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Résultats expérimentaux	86
----------	-----------------------------------	----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

De nos jours, les besoins en énergie pour tous les secteurs ne cessent de croître. Entre 1990 et 2013, la demande au Canada s’est accrue de 1,3% par année et les prévisions estiment une augmentation annuelle de 0,7% jusqu’en 2040 (Office national de l’énergie, 2016). Cette réalité entraîne une vague d’efforts dans la recherche et le développement de nouvelles méthodes pour s’approvisionner en chauffage et en électricité. Puisque le Canada possède un climat froid, le principal besoin en énergie réside dans le chauffage. En effet, au niveau résidentiel, le chauffage des locaux et de l’eau correspond à 82% de la consommation d’énergie, alors que le secteur commercial et institutionnel utilise 63% de son énergie pour les mêmes besoins (RNCan, 2016). C’est dans cette optique que la géothermie devient un choix intéressant, puisqu’elle a le potentiel de subvenir à ces besoins avec un faible impact sur l’environnement. Elle est aussi considérée comme une énergie renouvelable, puisqu’elle s’appuie sur la chaleur naturelle de la Terre. Cette technologie contribue aussi à la lutte contre les changements climatiques, car elle produit très peu de gaz à effet de serre (Grasby *et al.*, 2012). En effet, une étude a même démontré que si seulement 2% des maisons unifamiliales convertissaient leur système de chauffage à la géothermie, la réduction des émissions équivaldrait à celles de 112 000 voitures, soit 376 000 tonnes de CO_2 éq (Coalition canadienne de l’énergie géothermique, 2010). De plus, elle possède un avantage crucial par rapport aux autres sources d’énergie renouvelable, puisqu’elle n’est pas dépendante des conditions atmosphériques.

Les endroits au monde où le potentiel géothermique est le plus intéressant utilisent de la géothermie de haute température, permettant la production d’électricité. Ces endroits sont situés dans des zones de forte activité souterraine, comme l’Islande avec ses volcans ou Hawaï avec son point chaud. Le Québec ne possède cependant pas un bon potentiel en géothermie de haute température. Sa situation géologique se prête plutôt à la géothermie de faible température et de plus faible profondeur, utilisée en grande majorité pour les besoins calorifiques des bâtiments (Grasby *et al.*, 2012). Puisque les besoins énergétiques du Québec résident majoritairement dans le chauffage des locaux, tant résidentiels que commerciaux, cette façon d’extraire de l’énergie devient profitable. Plusieurs méthodes existent pour exploiter la chaleur présente dans le sous-sol québécois dont les plus importantes sont décrites ci-après.

Le système géothermique le plus utilisé au Québec utilise le circuit en boucle fermée, présenté à la figure 1.1a. Un tuyau en boucle est placé dans un ou des forages d’une profondeur variant

entre 50 et 250 mètres. Le tuyau est rempli d'un fluide antigel et celui-ci circule constamment dans le système. La température du fluide change en fonction de l'opération d'une pompe à chaleur située à la surface selon les besoins en chauffage ou en climatisation (Grasby *et al.*, 2012). Généralement, en hiver, le fluide capte la chaleur du sous-sol pour réchauffer les bâtiments, alors qu'en été ce même fluide dégage de la chaleur afin de refroidir l'air du bâtiment. Les seuls échanges ayant lieu entre le fluide et le sous-sol géologique se font par conduction. La basse conductivité thermique de ces puits apporte cependant un rendement de transfert de chaleur relativement faible. Ainsi, pour un besoin en énergie spécifique, plusieurs puits sont souvent nécessaires, ce qui entraîne de plus grands coûts de construction.

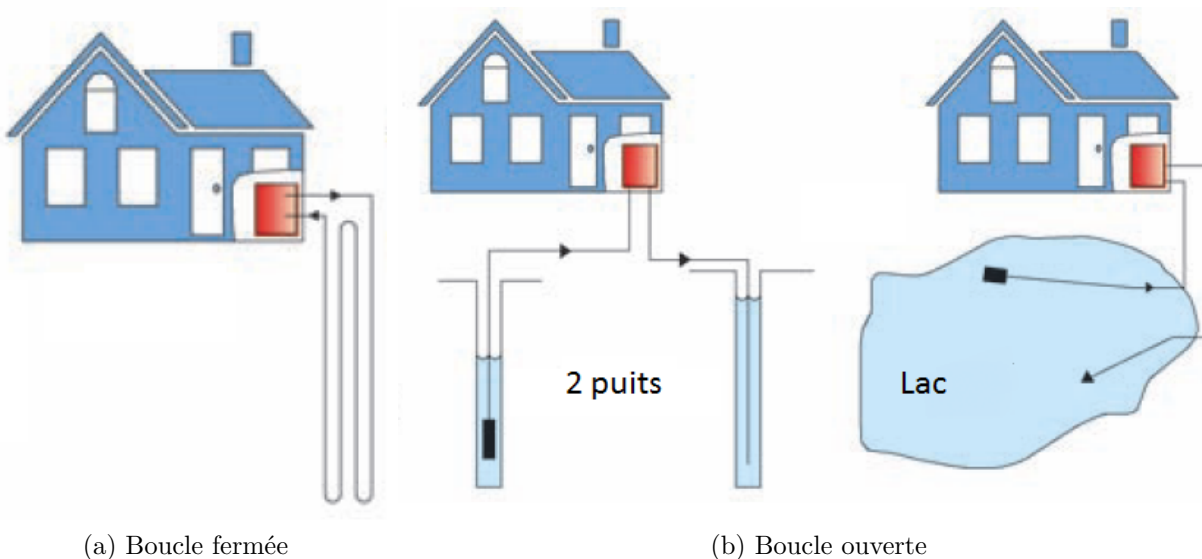


Figure 1.1 Représentations de systèmes géothermiques, adaptées de Lund *et al.* (2008).

Une seconde technique est à boucle ouverte. Dans ce cas-ci, le fluide utilisé provient directement de l'environnement naturel dans lequel est situé le puits. L'eau utilisée dans ce système peut provenir d'un aquifère ou d'un plan d'eau à la surface. Elle est ensuite rejetée dans l'environnement, à la surface ou réinjectée dans son aquifère d'origine, selon les réglementations en vigueur. Puisque la température de l'eau puisée reste stable au cours d'une année, l'efficacité thermique de ce type de système est beaucoup plus grande que pour le système fermé. Cette méthode nécessite cependant un contexte très spécifique limitant de beaucoup son utilisation. D'ailleurs, ce type de système comporte des risques environnementaux à long terme, entraînant souvent un changement de température notable dans la région des puits (Bridger et Allen, 2005).

Le puits à colonne permanente (PCP) est un hybride des deux systèmes décrits précédemment qui est peu utilisé au Québec, mais qui offre un potentiel thermique intéressant. Les principales composantes d'un PCP sont présentées à la figure 1.2.

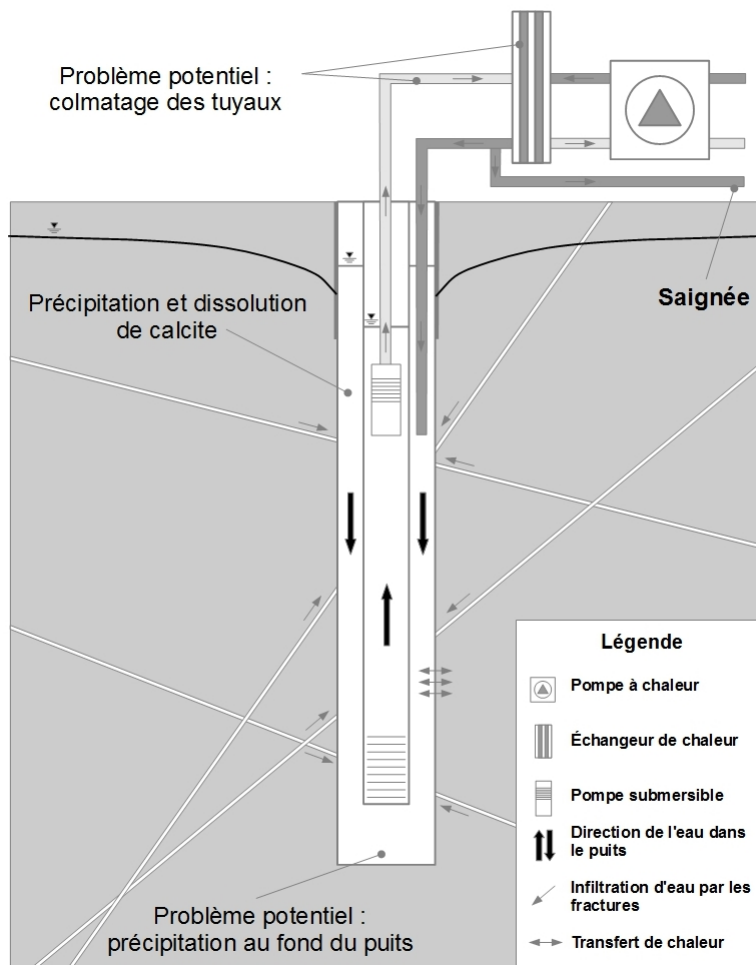


Figure 1.2 Représentation d'un PCP, adaptée de Eppner (2016).

Le système est constitué d'un forage de 20 cm de diamètre et d'une profondeur variant entre 70 et 280 mètres pour un bâtiment résidentiel et entre 180 et 460 mètres pour un bâtiment commercial (Orio *et al.*, 2005). Les variations de profondeur sont principalement influencées par le niveau statique de l'eau souterraine. Le fluide caloporteur utilisé dans un PCP est l'eau de l'aquifère naturel dans lequel le puits est situé. Un cuvelage en acier est placé dans le forage jusqu'à l'atteinte du roc, où celui-ci est alors directement utilisé comme paroi au puits géothermique. Un tuyau de diamètre inférieur au forage est ensuite inséré sur toute la profondeur et sera ultimement utilisé dans le but de pomper de l'eau à l'aide d'une pompe submersible. Ainsi, l'eau circule en boucle dans le puits, grâce à la pompe submersible. Celle-

ci pompe l'eau souterraine vers la surface par le tuyau central, puis la dirige vers la pompe à chaleur (PàC) pour finalement la renvoyer dans le puits dans le rayon externe en contact direct et continu avec le roc. À plus de 10 mètres de profondeur, la température du roc varie peu et se situe à environ 10°C, n'étant plus influencée par les variations de température saisonnières (Sanner *et al.*, 2003).

Puisque le fluide caloporteur recircule dans le système en continu, le refroidissement du puits en hiver et le réchauffement de celui-ci en été peut entraîner des variations de température pouvant nuire au rendement du système. En effet, sur une seule année la température de l'eau peut varier entre 5 et 30°C (Eppner, 2016). C'est lors des périodes de pointe énergétique qu'une saignée peut être faite, soit l'injection d'une partie de l'eau du système dans un second puits situé à plusieurs mètres du puits principal. Cette manœuvre provoque une recharge de l'eau du puits géothermique par l'aquifère, rafraîchissant ainsi le fluide caloporteur. La saignée améliore les performances de transfert de chaleur et varie entre 2% et 25% du débit total de pompage (Orio *et al.*, 2005). De l'eau souterraine peut aussi s'infiltrer en profondeur par les fractures naturellement présentes dans le roc. Contrairement au système géothermique à boucle fermée, les transferts de chaleur ne se font pas qu'en conduction, mais aussi par contact direct avec l'eau de l'aquifère et la roche en place. Un PCP est beaucoup plus efficace qu'un système fermé, sans être restreint par les difficiles contraintes d'une boucle ouverte (Ng *et al.*, 2009). De plus, son rendement de transfert de chaleur étant supérieur à un système en boucle fermée, le nombre de puits nécessaire pour subvenir aux demandes énergétiques est plus faible, ce qui en fait une technologie moins dispendieuse. En effet, le PCP diminue de 49 % à 78 % la longueur totale des tuyaux, tel que le démontrent Deng O'Neill *et al.* (2006) dans une analyse thermique et économique exhaustive. En plus des bénéfices financiers, l'ajout d'une saignée au besoin améliore le rendement des pompes à chaleur en tempérant les variations de température et réduit les risques de gel lors des opérations de chauffage (Rees *et al.*, 2004).

1.1 Problématique

Malgré le potentiel énergétique considérable des PCP, ceux-ci entraînent des défis considérables. En effet, puisque cette approche à la géothermie utilise de l'eau souterraine, la composition du fluide est influencée par l'environnement dans lequel il circule avant d'être utilisé dans le système. Lors d'une étude recensant les PCP implantés en Amérique du Nord, seuls 34 puits ont été identifiés et ceux-ci étaient situés en Nouvelle-Angleterre, dans l'état de New York et au Massachusetts, car ces régions sont constituées de roches métamorphiques et ignées très peu solubles (Orio *et al.*, 2005). L'eau pompée est donc peu chargée en ions et en

matière en suspension. Dans les basses-terres du Saint-Laurent, cependant, les aquifères où circule l'eau sont principalement composés de calcaire, une roche carbonatée soluble (Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles, 2017). Ainsi, l'eau naturelle en contact avec ce type de roche la dissout en partie et augmente donc sa concentration en ions. Puisque l'eau des aquifères est généralement en équilibre avec la roche, des variations de température, de pression et de composition chimique de l'eau peuvent provoquer la dissolution ou la précipitation de calcite (Morse et Mackenzie, 1990). Des problèmes pourraient donc apparaître si des ions naturellement présents dans l'eau venaient à précipiter dans un système géothermique. Ils pourraient alors colmater les tuyaux à la surface, encrassant les équipements, ou partiellement obstruer la circulation de l'eau dans le système, diminuant son efficacité. Il est alors indispensable de comprendre les mécanismes contrôlant la précipitation et dissolution de la calcite dans un PCP lors de la conception d'un nouveau système. En effet, afin de maximiser l'utilisation à long terme de ces infrastructures, la précipitation de calcite à la surface des tuyaux doit être comprise pour ensuite être mieux contrôlée. La figure 1.2 présente aussi ces défis potentiellement présents lors de la conception d'un PCP dans un milieu carbonaté.

Il est possible de prévoir les réactions de dissolution et précipitation de la calcite pure, de par sa composition chimique très stable, puisque des constantes de dissociation géochimiques existent pour décrire ces dernières. Pour une roche carbonatée, cependant, le procédé devient plus compliqué, puisque chaque constituant chimique présent dans la roche doit être identifié précisément et étudié en fonction de ses interactions avec l'eau (Appelo et Postma, 1993). Cette méthode est longue et ardue, ce qui ne s'applique pas à un contexte commercial.

1.2 Objectifs

L'objectif général des travaux de maîtrise présentés dans ce mémoire est de fournir des équations décrivant la dissolution de la calcite présente dans une roche calcaire en fonction de la température.

Les objectifs spécifiques sont :

1. développer un protocole expérimental permettant d'étudier l'évolution de la composition chimique de l'eau lorsqu'une roche calcaire s'y dissout ;
2. déduire des résultats expérimentaux des équations décrivant les constantes de réactions en fonction de la température afin de prévoir la dissolution et précipitation de la calcite d'un calcaire dans l'eau ;

3. intégrer ces équations dans un modèle numérique simulant les mécanismes thermo-hydro-géochimique (THG).

1.3 Plan du mémoire

La suite de ce mémoire comporte sept sections. Dans la revue de littérature, une mise en contexte de l'avancée des connaissances scientifiques au moment de la recherche est mise de l'avant. Ensuite, la méthodologie est décrite, présentant à la fois les manipulations expérimentales et le matériel choisi durant les essais en laboratoire. Puis, une description détaillée du type de roche choisi est faite, situant les grandes lignes le contexte géologique du sous-sol de la région de Montréal. Par la suite, les résultats obtenus sont détaillés, suivis de leur analyse en comparaison avec une simulation numérique reproduisant les conditions expérimentales. Une discussion critique de l'ensemble des résultats est ensuite présentée pour terminer par une conclusion résumant l'ensemble des points apportés au cours de ce mémoire, en plus d'ouvrir le sujet sur les possibles applications et recherches découlant de ce travail.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Le présent chapitre décrit différents aspects de la connaissance scientifique relative à l'utilisation d'un système géothermique à PCP dans une zone géologique carbonatée. Pour commencer, les principes géochimiques généraux en présence de carbonates sont expliqués. Ensuite, les modèles expérimentaux et théoriques les plus pertinents décrivant les processus de précipitation et dissolution de la calcite sont détaillés. Finalement, les grandes lignes d'un modèle numérique thermo-hydro-géochimique modélisant un PCP sont expliquées.

2.1 Principes géochimiques

Les interactions entre une eau voyageant dans un aquifère et la roche l'encaissant se divisent en deux procédés : les réactions d'équilibre de masse et les réactions de cinétique. Lors de la dissolution d'un minéral, celui-ci se dissociera peu à peu en ions dont la concentration augmentera graduellement dans l'eau pour éventuellement atteindre un équilibre entre toutes les espèces présentes. La halite (NaCl) est un bon exemple de solide se dissolvant facilement dans l'eau et dont les ions tendent naturellement vers une solution saturée selon la réaction :

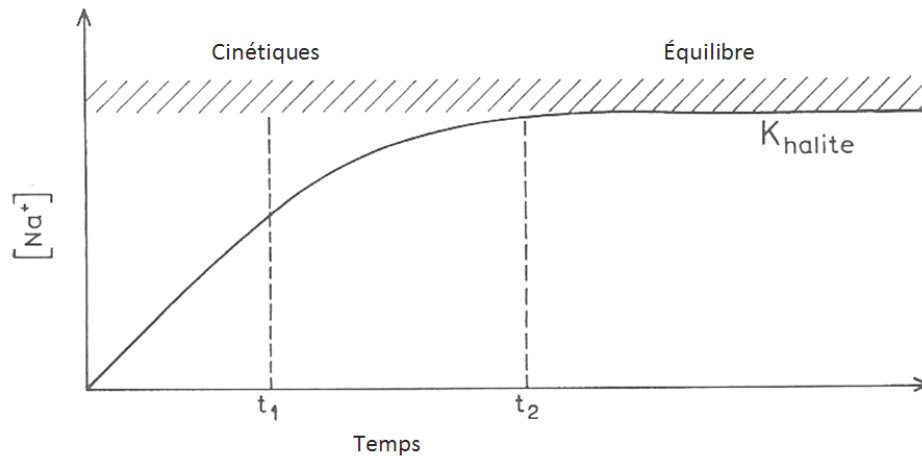


Figure 2.1 Domaines des réactions de cinétique et d'équilibre, adapté de Appelo et Postma (1993).

L'allure de la concentration de Na^+ dans l'eau en fonction du temps est représentée à la figure 2.1. Pour $t = t_1$, l'évolution de Na^+ est dominée par les réactions de cinétique. À l'approche de t_2 , les équations d'équilibre prennent de l'importance, jusqu'à éclipser l'effet des réactions de cinétique.

2.1.1 Réactions de cinétique

Les réactions de cinétique consistent en plusieurs interactions chimiques ne se faisant pas à la même vitesse et étant influencées par plusieurs facteurs externes tels la température, la pression, la surface de contact et la rapidité d'écoulement de l'eau. Appelo et Postma (1993), Chou *et al.* (1989) et Plummer et Wigley (1976), pour n'en nommer que quelques-uns, décrivent le taux de dissolution d'une espèce au temps t comme la pente de la tangente de la courbe de la concentration de cette espèce en fonction du temps.

Ainsi, une réaction :



a un taux de réaction de

$$R = -d[A]/dt = k[A]^x \quad (2.3)$$

où $[A]$ est la concentration de l'espèce A, k est la constante de réaction directe et x est l'ordre de la réaction.

Les réactions impliquant plusieurs espèces chimiques doivent respecter les équilibres stœchiométriques et tenir compte de l'ordre de chacune de leur réaction. De plus, la vitesse de collision entre les atomes impliqués a un impact, ce qui nécessite alors l'utilisation de notions de thermodynamique. De cette manière, des facteurs comme la quantité de réactifs ou de produits, l'uniformité du mélange et la nature des espèces chimiques deviennent essentiels.

2.1.2 Réactions d'équilibre

En plus des réactions de cinétique, les différents éléments présents dans une solution tendent en tout temps vers l'équilibre, tel que le dicte la loi d'action de masse (Fetter, 2001). Leur comportement est décrit par des réactions réversibles agissant simultanément en fonction de la concentration des réactifs et des produits. À l'équilibre, les vitesses des réactions directes et inverses sont les mêmes. Une réaction chimique typique peut donc être décrite par :



et la constante d'équilibre K est calculée par :

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (2.5)$$

où $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ sont les concentrations des espèces chimiques (mol/L) et a , b , c et d sont leur coefficient respectif (sans unité).

Les réactifs, A et B dans l'équation (2.4), sont ainsi consommés au profit des produits formés, ici C et D , jusqu'à l'atteinte de l'équilibre stœchiométrique. Si les conditions environnantes changent, l'atteinte de l'équilibre sera de nouveau recherchée, entraînant la formation de réactifs ou de produits au besoin. La constante d'équilibre K est donc spécifique à chaque réaction chimique et peut être décrite en fonction de la température.

Dans certains cas, il est possible d'utiliser les équations d'équilibre directement à partir des concentrations des espèces chimiques en solution, mais, en temps normal, il est nécessaire de calculer l'activité des ions entrant en jeu. En effet, les forces électrostatiques de chaque ion influencent leur comportement, ce qui fait que la concentration totale mesurée dans une solution ne correspond pas nécessairement à la quantité de moles qui influencera directement les équations d'équilibre.

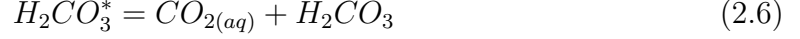
2.2 Notions de géochimie pour la calcite

Dans la région de Montréal, la majorité des aquifères sont composés de calcaire, une roche soluble dans l'eau (Morse et Mackenzie, 1990). Son principal constituant, la calcite ($CaCO_3$), est alors l'espèce étudiée lors des analyses géochimiques. La concentration en ions dissous dans l'eau souterraine est typiquement très près de l'équilibre. Des équations précises décrivant la précipitation et la dissolution de ces espèces sont donc nécessaires lors de la construction d'un PCP, car toute variation de température peut entraîner la précipitation ou la dissolution de calcite.

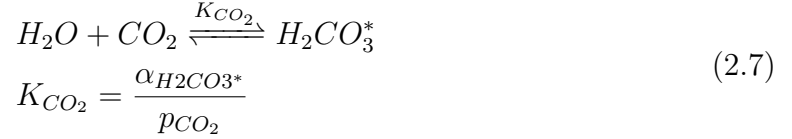
Les équations impliquant les carbonates sont typiquement classées en deux catégories : les systèmes ouverts et les systèmes fermés. Cependant, plusieurs équations sont communes aux deux systèmes, tels que décrits par Fetter (2001) :

1. À une pression partielle p_{CO_2} donnée, une portion du gaz carbonique présent dans l'air pénètre dans l'eau. L'eau forme alors de l'acide carbonique H_2CO_3 avec le gaz

carbonique CO_2 . Cependant, puisque la concentration en $CO_{2(aq)}$ est environ 250 fois plus élevée que celle du H_2CO_3 (Appelo et Postma, 1993), il est beaucoup plus simple de combiner les deux espèces, ce qui donne la réaction :

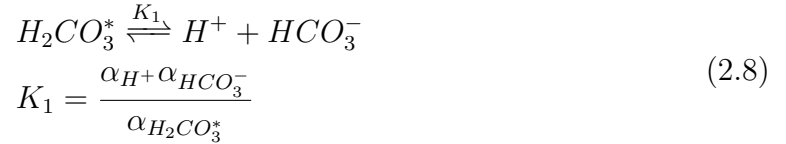


Ainsi,

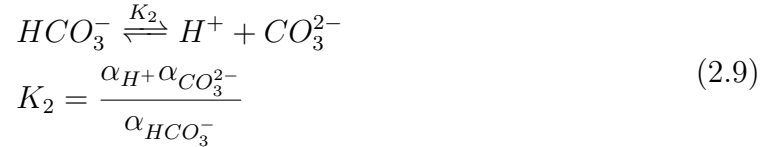


où p_{CO_2} est la pression partielle en CO_2 (atm).

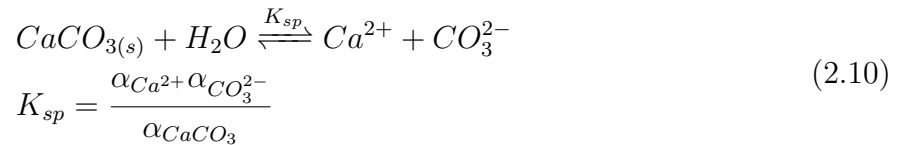
2. Une partie de l'acide carbonique se transforme ensuite dans l'eau pour former du bicarbonate HCO_3^- .



3. Le bicarbonate se dissout ultérieurement pour former du carbonate CO_3^{2-} :



Parallèlement à ces réactions, la calcite se dissout lorsqu'elle est en contact avec de l'eau selon l'équation d'équilibre suivante :



Ainsi, lorsque la roche se dissout, plusieurs ions sont déjà en solution sous l'action du contact avec le gaz carbonique de l'atmosphère. Les ions issus de la roche réagissent donc très rapidement avec l'acide carbonique, le bicarbonate et le carbonate, le tout en fonction des réactions précédentes les liant entre elles. Le tableau 2.1 regroupe plusieurs formules décrivant les constantes d'équilibre des équations (2.7) à (2.10) en fonction de la température.

Tableau 2.1 Constantes d'équilibre des espèces carbonatées en fonction de la température (Appelo et Postma, 1993).

Réaction	Équation en fonction de la température T (K)
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$\log K_w = -283.971 + 13323/T - 0.05069842 \cdot T$ $+102.24447 \cdot \log(T) - 1119669/T^2$
$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$\log K_{sp} = -171.9065 - 0.077993 \cdot T + 2839.319/T$ $+71.595 \cdot \log(T)$
$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$	$\log K_H = 108.3865 + 0.01985076 \cdot T - 6919.53/T$ $-40.45154 \cdot \log(T) + 669365/T^2$
$H_2CO_3^* + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$\log K_1 = -356.3094 - 0.06091964 \cdot T + 21834.37/T$ $+126.8339 \cdot \log(T) - 1684915/T^2$
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$\log K_2 = -107.8871 - 0.03252849 \cdot T + 5151.79/T$ $+38.92561 \cdot \log(T) - 563713.9/T^2$
$CaCO_{3(aq)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$\log K_{CaCO_{3(aq)}} = -(-1228.732 - 0.2994444 \cdot T$ $+35512.75/T + 485.818 \cdot \log(T))$

2.2.1 Systèmes ouverts et fermés

Les systèmes géochimiques impliquant les carbonates sont séparés en deux catégories, soit ouvert ou fermé. Ces deux systèmes décrivent le contact qu'a l'eau avec l'atmosphère, spécialement le gaz carbonique, puisque celui-ci joue un rôle critique dans le contrôle du pH.

Dans les systèmes ouverts, l'eau dans laquelle est dissoute la calcite est en contact constant avec l'atmosphère, la solution est alors en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère. Ainsi, la p_{CO_2} est constante et est d'environ $10^{-3,5}$ atm dans l'air ambiant et $10^{-1,5}$ atm dans l'eau souterraine (Appelo et Postma, 1993). Les équations (2.7) à (2.10) peuvent ensuite être utilisées pour trouver les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. La figure 2.2 illustre, à une p_{CO_2} de $10^{-3,5}$ atm, l'équilibre entre toutes les espèces à une température de 25°C.

Dans les systèmes fermés, aucun échange gazeux n'est possible entre l'atmosphère et la solution. Ainsi, les équations (2.7) à (2.10) peuvent toujours être utilisées, mais sans poser une p_{CO_2} stable. La somme de l'acide carbonique, du bicarbonate et du carbonate est donc constante, leurs proportions variant selon le pH. L'interaction entre ces trois espèces est présentée à la figure 2.3.

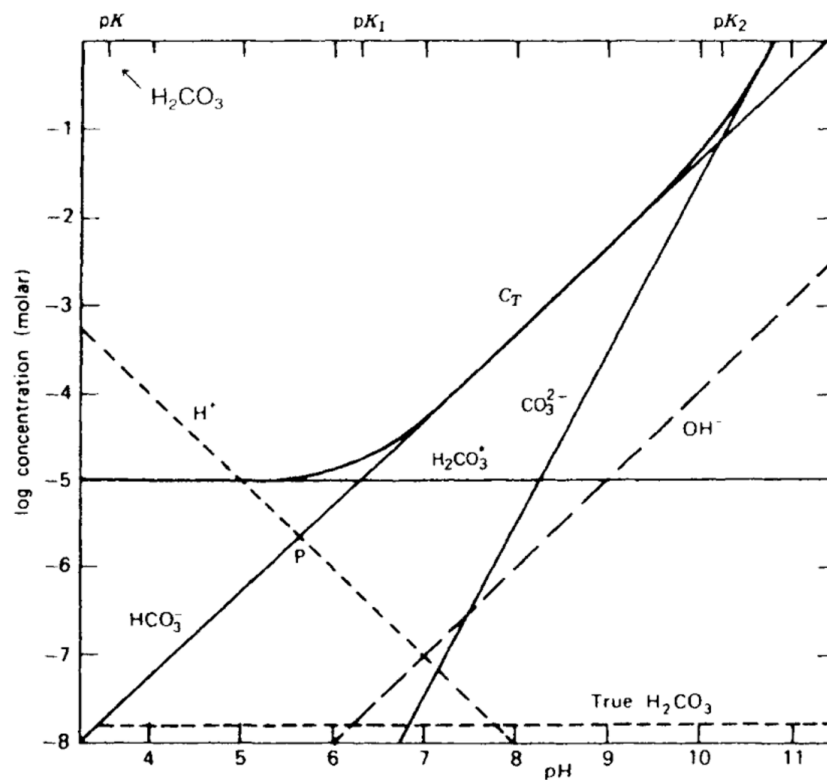


Figure 2.2 Système carbonate ouvert à 25°C (Stumm et Morgan, 1995).

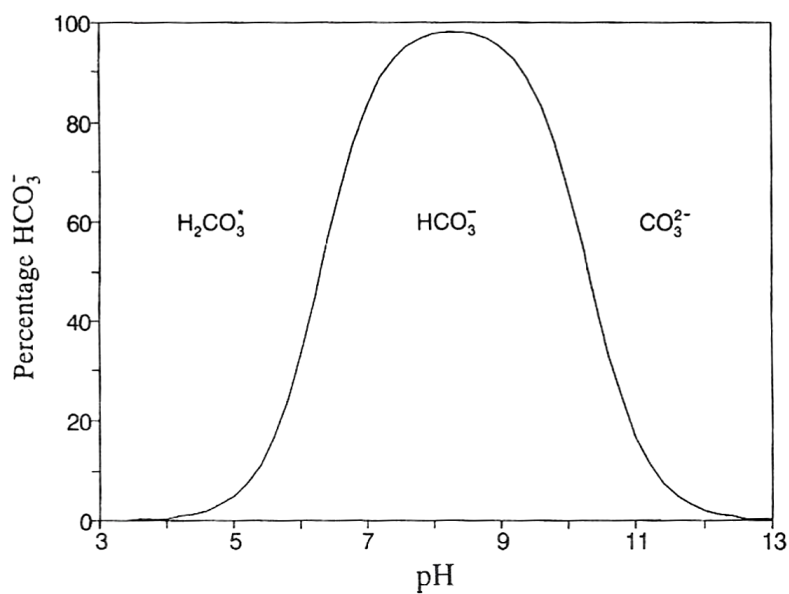


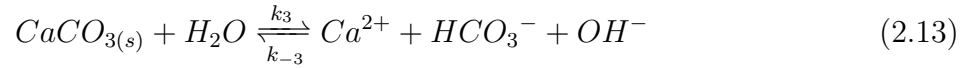
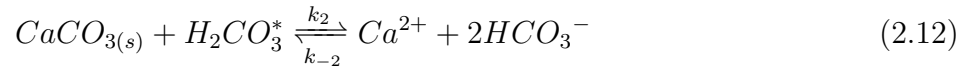
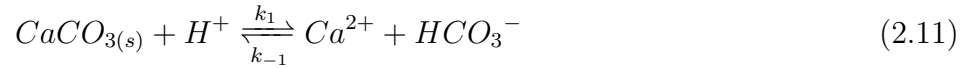
Figure 2.3 Système carbonate fermé à 25°C (Appelo et Postma, 1993).

2.3 Modèles théoriques

Un calcaire est principalement composé de calcite, c'est pourquoi son ion Ca^{2+} est utilisé pour qualifier la dissolution de la roche (Appelo et Postma, 1993). Il existe plusieurs modèles théoriques décrivant la dissolution de la calcite pure dans l'eau, dont les principes reposent sur les équations d'équilibre ou de cinétique. Les modèles les plus utilisés sont présentés ci-après.

2.3.1 Modèle PWP

Le modèle de PWP développé par Plummer *et al.* (1978) est largement répandu et reconnu par de nombreux auteurs tels que Chou *et al.* (1989), Pokrovsky *et al.* (2009), Peng *et al.* (2015) et Morera-Chavarria *et al.* (2016). Le principe repose sur le de nombreuses mesures expérimentales décrivant les procédés de dissolution de la calcite en se basant sur trois équations réversibles et simultanées :



où $H_2CO_3^* = CO_{2(aq)} + H_2CO_3$

Selon le modèle PWP, la dissolution de la calcite se divise en trois régions, tel que présenté à la figure 2.4.

La région 1, de pH inférieur à 3.5, est massivement contrôlée par l'activité des ions H^+ , tel que le montre l'équation (2.11). La région 2, de pH variant entre 3.5 et 5.5, est quant à elle principalement influencée par le pH et par la pression partielle en CO_2 dans la solution. L'ensemble de ces deux régions possède une forte variation en pH, mais celle-ci se fait très rapidement. C'est finalement à la région 3, de pH supérieur à 5.5, que les réactions de précipitations du calcium commencent à influencer le taux de réaction.

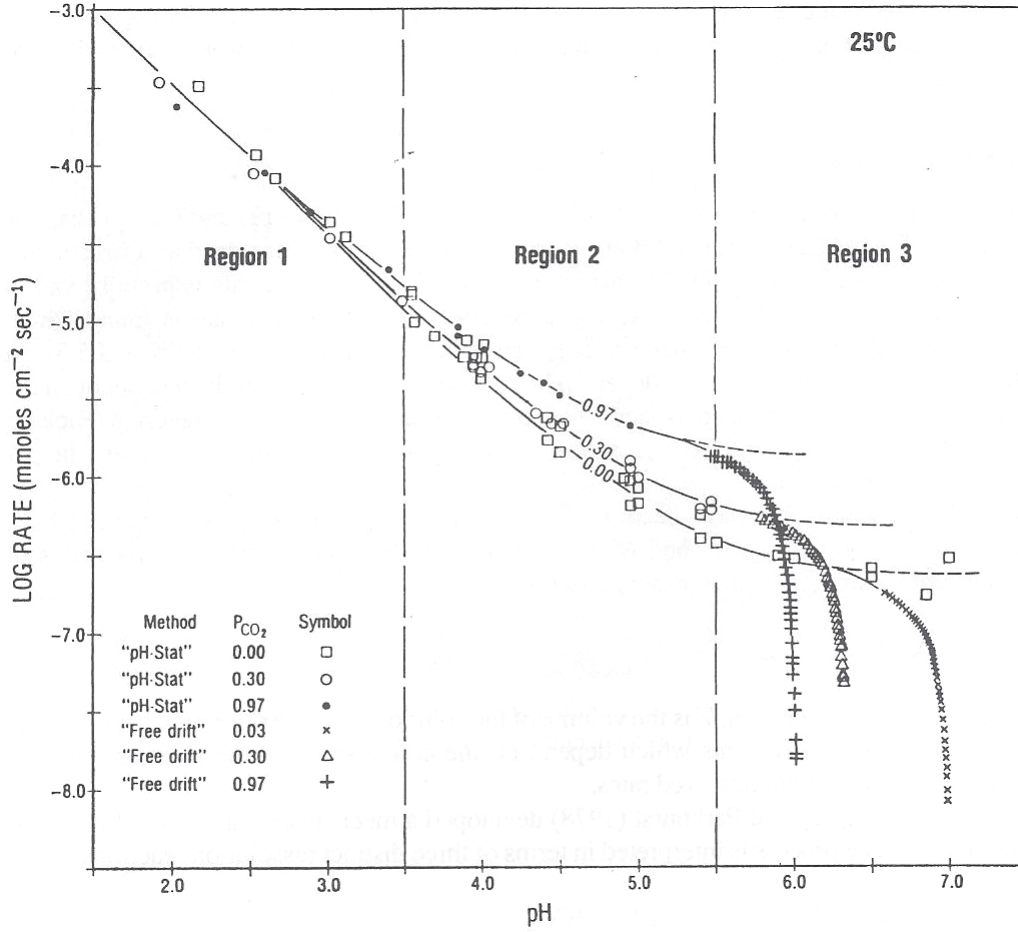


Figure 2.4 Taux de réactions en fonction du pH selon Plummer *et al.* (1978).

Ainsi, la pure dissolution de la calcite est décrite par l'équation suivante :

$$R = k_1\alpha_{H^+} + k_2\alpha_{H_2CO_3^*} + k_3 \quad (2.14)$$

L'équation (2.14) décrit donc l'ensemble de la dissolution de la calcite aux régions 1 et 2 de la figure 2.4. Cette formule correspond aussi au modèle de Peng *et al.* (2015) excluant entièrement les transferts de masse. Le modèle PWP tient aussi compte de la précipitation de la calcite, décrivant alors un taux de réaction de :

$$R = k_1\alpha_{H^+} + k_2\alpha_{H_2CO_3^*} + k_3\alpha_{H_2O} - k_4\alpha_{Ca^{2+}}\alpha_{HCO_3^-} \quad (2.15)$$

où R est le taux net de dissolution de la calcite ($mmol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) et k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont les constantes de réaction directes (cm/s).

À l'équation (2.15), la valeur de la constante k_4 décrit les procédés de précipitation de la calcite. Dans leur article, Plummer *et al.* (1978) obtiennent cette valeur expérimentalement, mais offrent aussi une formule plus simple afin de la calculer indirectement à partir des constantes k_1 à k_3 :

$$k_4 = k_{-1} + k_{-2}\alpha_{HCO_3^-} + k_{-3}\alpha_{OH^-} \quad (2.16)$$

D'ailleurs, les constantes de réaction inverses se calculent par :

$$k_{-j} = \frac{k_{+j}}{K_{eq,j}} \quad (2.17)$$

avec

$$\begin{aligned} K_{eq(2.11)} &= \log(K_{sp}) + \log(K_2) \\ K_{eq(2.12)} &= \log(K_{sp}) + \log(K_1) + \log(K_2) \\ K_{eq(2.13)} &= \log(K_{sp}) + \log(K_w) + \log(K_2) \end{aligned} \quad (2.18)$$

où k_{+j} est la constante de réaction directe, k_{-j} la constante de réaction inverse et $K_{eq,j}$ la constante d'équilibre de l'équation j , correspondant aux équations (2.11) à (2.13).

De plus, suite à leurs nombreuses observations expérimentales, Plummer *et al.* (1978) définissent les équations suivantes pour calculer les constantes de réaction directes en fonction de la température (en Kelvins) :

$$\log k_1 = 0,198 - 444/T \quad (2.19)$$

$$\log k_2 = 2,84 - 2177/T \quad (2.20)$$

$$\log k_3 = -5,86 - 317/T_{(5^\circ C \text{ à } 25^\circ C)} \quad (2.21)$$

$$\log k_3 = -1,10 - 1737/T_{(25^\circ C \text{ à } 48^\circ C)} \quad (2.22)$$

Ainsi, le modèle PWP offre un ensemble d'équations permettant de décrire à la fois la dissolution et la précipitation de la calcite en fonction de la température.

2.3.2 Modèle de Sjöberg

Sjöberg (1976) propose une approche différente de celle de Plummer *et al.* (1978). Celui-ci utilise le produit de solubilité de la calcite et l'activité des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} pour évaluer à quel point le système se rapproche de l'équilibre. Ainsi, pour un pH situé entre 8 et 10,1,

le taux de dissolution est décrit par l'équation (2.23) :

$$\frac{-d\alpha_{CaCO_3}}{dt} = \frac{d\alpha_{Ca^{2+}}}{dt} = kA \left(\sqrt{K_{sp}} - \sqrt{\alpha_{Ca^{2+}}} \cdot \sqrt{\alpha_{CO_3^{2-}}} \right) \quad (2.23)$$

où $\frac{d\alpha_{Ca^{2+}}}{dt}$ est le taux de dissolution ($mol \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}$), k est la constante de réaction apparente ($s^{-1} \cdot cm^{-2}$) et A est la surface de calcite en contact avec l'eau (cm^2).

La contrainte de pH est due au fait qu'à un pH inférieur à 7,5, la concentration en ions CO_3^{2-} devient négligeable et le taux de réaction de dissolution de la calcite est uniquement définie par la surface de contact avec l'eau et devient alors :

$$\frac{-d\alpha_{CaCO_3}}{dt} = \frac{d\alpha_{Ca^{2+}}}{dt} = kA \cdot \sqrt{K_{sp}} \quad (2.24)$$

Ainsi, le modèle de Sjöberg ne met pas en jeu les réactions de cinétiques typiques des systèmes éloignés de l'équilibre. Ces équations sont donc plus appropriées pour l'étude de l'eau subissant de faibles variations de pH.

2.4 Modèles expérimentaux

La plupart des modèles présentés précédemment sont basés sur des protocoles expérimentaux rigoureux, mais relativement différents. Plusieurs méthodes ont été utilisées au fil des années et selon différentes théories présentant différents points forts et faibles. Les modèles expérimentaux les plus intéressants sont présentés ci-dessous.

2.4.1 Modèle de Plummer *et al.* (1978)

Lors de leurs expérimentations, Plummer *et al.* (1978) utilisent des échantillons de calcite broyés de taille moyenne de 0,063 cm pour les grains grossiers et de 0,03 cm pour les grains fins. Ensuite, dans le but d'uniformiser la surface des particules et d'éliminer les impuretés, les grains maintenant sphériques sont plongés dans du HCl 0,01M durant environ 10 secondes. Les échantillons sont ensuite rincés avec de l'eau déionisée, puis avec de l'acétone pour détruire toute trace de HCl. Enfin, les grains sont séchés à 100°C et entreposés à température ambiante jusqu'à leur utilisation. Chaque expérience est faite dans un b cher de polypropylène de 1000 mL contenant une masse précise de l'échantillon et 800 mL d'eau déionisée maintenue à temperature constante par un bain-marie à circulation constante. Le b cher est ensuite couvert par une plaque de plexiglas étanche avec des ouvertures seulement pour laisser passer

une tige d'agitation, les électrons, un tube d'entrée pour le gaz et un tube d'injection du HCl au besoin. L'agitation se fait entre 800 et 2750 rotations par minute (RPM). Dans leurs expériences, Plummer *et al.* (1978) contrôlent en tout temps la température (entre 5 et 60°C) et la pression partielle de CO_2 (entre 0.0 et 1.0 atm). Le pH est maintenu constant pour les expériences concernant les régions 1 et 2 de la figure 2.4 et peut varier librement pour les expériences concernant la région 3. La variation du pH est mesurée à chaque 6 secondes pour des expériences d'une durée maximale de 7 heures. La méthodologie expérimentale de Plummer *et al.* (1978) permet le contrôle précis de plusieurs facteurs influençant la dissolution de la calcite. Les échantillons étudiés sont cependant sous la forme de poudre, ce qui ne représente pas les conditions réelles de la dissolution de la roche d'un aquifère.

2.4.2 Modèle de Chou *et al.* (1989)

Chou *et al.* (1989), quant à eux, étudient de nombreuses espèces carbonatées (calcite, aragonite, magnésite, withérite et dolomite) broyées, traitées au HCl 1%, lavées au bain ultrasonique, rincées à l'acétone et finalement séchées. Les grains de calcite choisis pour les essais ont une taille de 0,03 à 0,04 cm et sont plongés dans un lit fluidisé créant des conditions de haute turbulence dans le but de minimiser le phénomène de transport limitant les réactions, spécialement à de faibles pH. Le lit fluidisé possède aussi l'avantage d'un brassage uniforme beaucoup plus fiable que lors de l'utilisation classique de la tige agitatrice. Afin de limiter l'effet du changement de la surface de contact, chaque nouvelle expérience est faite à partir de grains frais. La pression partielle en CO_2 n'est pas contrôlée spécifiquement, mais le lit fluidisé est exempt d'échanges avec l'air ambiant, ce qui fait que la p_{CO_2} varie avec le temps, comme dans un système fermé. Puisque la mesure du pH est critique dans le système carbonate, une électrode est directement placée dans le réacteur afin d'éviter le dégazage ou l'intrusion du CO_2 dans la solution étudiée. Toutes les expériences ont été faites à 25°C. En introduisant l'utilisation d'un lit fluidisé, cette méthodologie entraîne une meilleure circulation de l'eau dans le montage expérimental. Le modèle de Chou *et al.* (1989) n'a cependant été étudié qu'à une seule température, ce qui limite de beaucoup son utilisation dans un contexte plus appliqué.

2.4.3 Modèle de Sjöberg et Rickard (1983)

Sjöberg et Rickard (1983) portent un oeil critique sur les différentes méthodes expérimentales utilisées pour mesurer les taux de dissolution de la calcite. Ils sont parmi les premiers à utiliser le dispositif par disque rotatif dans le but de mesurer les procédés de dissolution de la calcite. Par ailleurs, ils estiment cette méthode comme étant beaucoup plus fiable que les autres

techniques, avec un degré de précision de $\pm 10\%$. Selon les auteurs, les paramètres critiques de ce système sont la taille du récipient d'eau, la taille du disque et les vitesses de rotation. Ainsi, afin de tenir compte de ces facteurs et éviter l'effet de l'eau turbulente, le disque rotatif était beaucoup plus petit, avec un diamètre de 2,5 cm, que le volume d'eau (300 mL). La vitesse de rotation a été évaluée entre 100 et 10000 RPM, à une température constante de 25°C. De manière similaire au modèle précédent, les étapes expérimentales décrites ici sont limitées par une seule température, limitant les conclusions que l'on peut en tirer lors de l'utilisation des résultats dans un contexte où la température varie. L'utilisation du dispositif par disque rotatif est cependant très intéressante, puisque ce montage est beaucoup plus fiable que les techniques utilisées précédemment.

2.4.4 Montage de Alkattan *et al.* (1998)

Alkattan *et al.* (1998) utilisent aussi le dispositif par disque rotatif, mais se penchent sur différents types d'échantillons en analysant des cristaux de calcite, des morceaux de calcaire et de la poudre de calcite compressée. Leur montage expérimental est présenté à la figure 2.5.

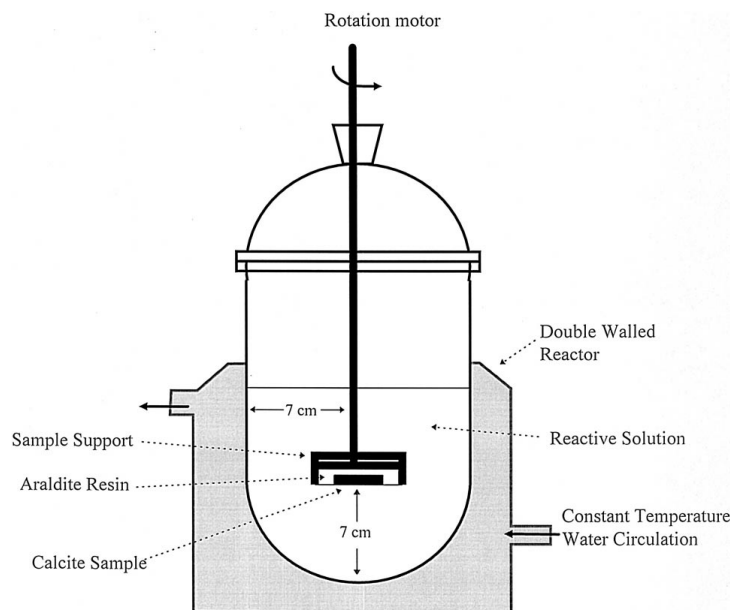


Figure 2.5 Montage expérimental de Alkattan *et al.* (1998).

Dans le cas de la calcite pure, la face exposée à la solution est perpendiculaire à l'axe cristallographique c , alors que la face étudiée dans le calcaire est perpendiculaire au clivage. La poudre de calcite, produite par les auteurs, est de taille inférieure à 0,0125 cm. Chaque échan-

tillon, d'un diamètre d'environ 2,3 cm, est fixé par de la résine d'époxy sur une monture en prenant soin de laisser une face exposée à l'eau. Ensuite, la surface est polie par un abrasif. Avant et après chaque expérience, les échantillons sont chauffés à 90°C durant 72 heures. Puisque les auteurs étudient la dissolution de la calcite à de faibles pH, les solutions sont composées d'eau déionisée et de HCl de qualité analytique. Les expériences sont faites à des températures de 25, 50 et $80 \pm 1^\circ\text{C}$ et à des rotations variant entre 10 et 2000 RPM, tout en mesurant la variation de pH. Les taux de réaction sont finalement calculés par la perte de masse due à la dissolution des échantillons dans les solutions de HCl. Alkattan *et al.* (1998) concluent finalement en observant que le taux de dissolution d'un cristal de calcite, de la poudre de calcite et du calcaire est essentiellement le même, si on tient compte des erreurs expérimentales. Le montage expérimental utilisé ici est le plus intéressant, puisque, en plus d'utiliser le dispositif par disque rotatif, il étudie l'effet du type d'échantillon en plus de mesurer la dissolution de la calcite à différentes températures. Dans le cadre de l'utilisation d'un PCP, cependant, la plage de températures choisies n'est pas adéquate.

2.5 Modèle de simulation numérique

Différents logiciels tels que PHREEQC, WATEQF et MINTEQA2 permettent de calculer la spéciation des différents ions présents dans un système lorsqu'un minéral se dissout dans l'eau. De plus, l'utilisation de ces logiciels permet d'estimer l'effet des différentes espèces minérales composant une roche. Cependant, dans le cas d'une roche calcaire, la calcite est considérée comme l'espèce minérale dictant la composition chimique de l'eau (Langmuir, 1997). Ainsi, ce sont les modèles théoriques décrits précédemment, développés sur la base de la calcite pure, qui sont utilisés pour décrire la dissolution d'une roche calcaire.

Les équations des précédents modèles permettent de décrire les mécanismes de précipitation et de dissolution de la calcite dans un volume d'eau précis et sous des conditions bien contrôlées. Les applications de ces équations dans un contexte géothermique sont cependant très peu étudiées. Seul un modèle de simulation numérique existe combinant à la fois les mécanismes thermiques, hydrologiques et géochimiques (THG) en jeu dans un tel système géothermique (Eppner, 2016). À ce jour, ce modèle THG forme la simulation la plus exhaustive d'un PCP dans un milieu carbonaté.

Afin de se rapprocher le plus possible des phénomènes réels, le modèle THG regroupe plusieurs systèmes interreliés, tel qu'illustré à la figure 2.6. Premièrement, un modèle d'écoulement de l'eau, décrit par la loi de Darcy, est implanté afin de simuler le mouvement de l'eau dans le

PWP, l'aquifère et les fractures. Ensuite, les transferts de chaleur sont simulés sur tout le système pour tenir compte des échanges par advection et conduction. Finalement, un modèle géochimique est aussi mis en place dans le but de prévoir les réactions de précipitation et dissolution de la calcite dans le puits ou dans les fractures présentes dans le roc. L'ensemble des modélisations permet ainsi de connaître en tout temps et en tout point dans le système la température et l'activité des ions présents dans l'eau en fonction de la demande en chauffage ou en climatisation à la surface. Puisque le modèle THG est simulé par éléments finis, l'ensemble des mécanismes doit respecter plusieurs équations différentielles. Celles-ci sont présentées aux équations (2.25) à (2.29) (Eppner, 2016).

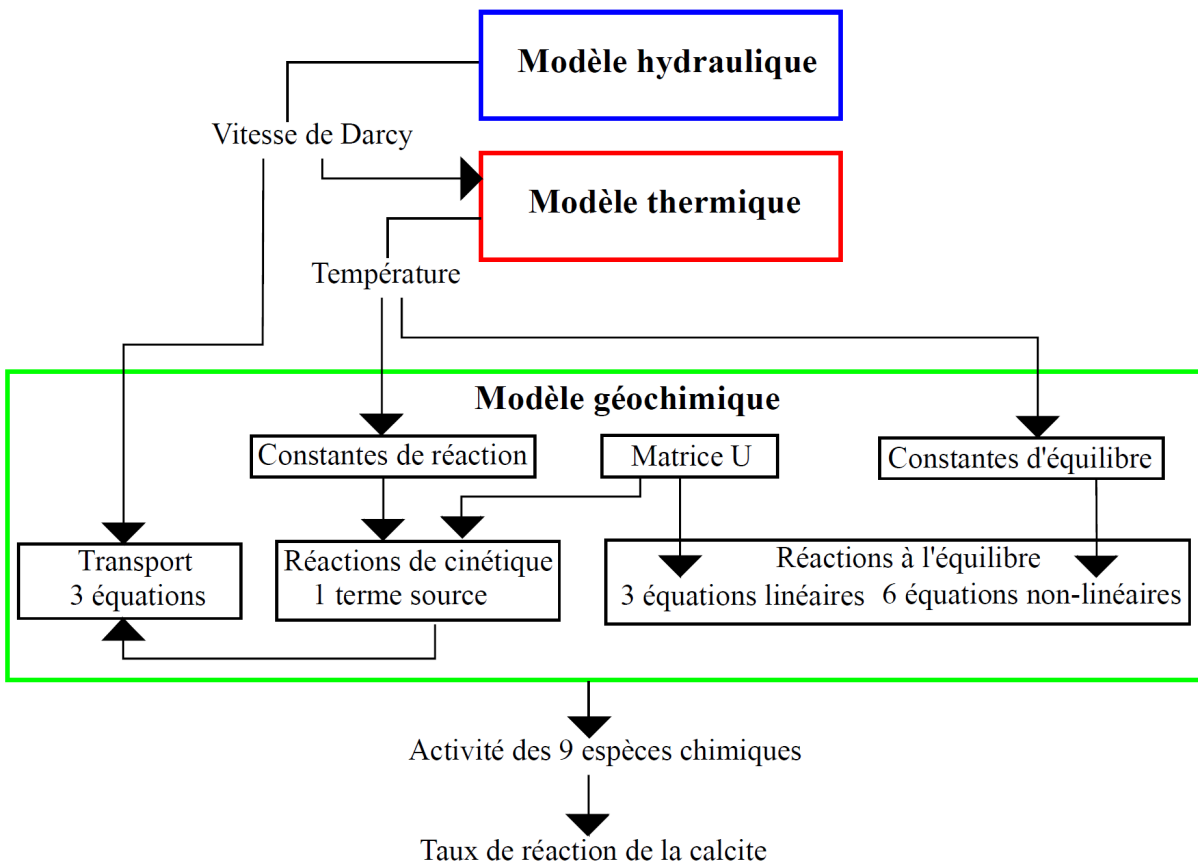


Figure 2.6 Modèle conceptuel de la simulation numérique (Eppner, 2016).

Pour commencer, la simulation de l'écoulement de l'eau se fait par le respect des équations (2.25) et (2.26) :

$$\rho S \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \nu) = 0 \quad (2.25)$$

$$\nu = -\frac{K}{\rho g} (\nabla p + \rho g \nabla D_\nu) \quad (2.26)$$

où ρ la densité du fluide (kg/m³), S le coefficient d'emménagement (1/Pa), p la pression (Pa), t le temps (s), ν est la vitesse de Darcy (m/s), K la conductivité hydraulique (m/s), g l'accélération gravitationnelle (m/s²) et D_ν la coordonnée verticale (m).

Ensuite, la simulation des transferts de chaleur se fait par le respect de l'équation (2.27) :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \nu \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (2.27)$$

où λ est la conductivité thermique équivalente (W/(m·K)), ρC_p la capacité thermique volumique équivalente (J/(K·m³)) et T la température de l'eau (K). De plus, puisqu'aucune pompe à chaleur (PàC) n'est simulée dans le modèle, son effet est décrit par :

$$LWT = EWT + \frac{\dot{Q}_g}{\dot{V} \cdot \rho C_p} \quad (2.28)$$

où LWT est l'eau quittant dans l'échangeur de chaleur (LWT pour "leaving water temperature" en anglais), EWT est l'eau entrant dans l'échangeur de chaleur (EWT pour "entering water temperature" en anglais), \dot{V} est le débit de pompage (m³/s) et \dot{Q}_g est la charge extraite ou transmise au sol (W). Lorsque la demande à la surface est en chauffage, EWT est plus grande que LWT et inversement lorsque la demande est en climatisation.

Enfin, la simulation des mécanismes géochimiques se fait par l'équation (2.29) :

$$\varphi \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{\Gamma} = \nabla \cdot (D \nabla \mathbf{\Gamma}) - \nabla \cdot (\nu \mathbf{\Gamma}) + \mathbf{U} \mathbf{S}'_k \mathbf{r}_k \quad (2.29)$$

où φ est la porosité du sol (-), $\mathbf{\Gamma}$ est le vecteur regroupant l'activité totale de tous les ions (kg/m³), D est le coefficient de diffusion des activités totales (m²/s) qui inclut la diffusion et la dispersion moléculaire. De plus, \mathbf{U} est une matrice de transformation, \mathbf{S}_k est la matrice stoechiométrique pour les réactions de cinétique, \mathbf{r}_k est le vecteur contenant les taux de réaction des réactions de cinétiques et ' est l'opérateur de matrice transposée.

Dans le cadre de ce mémoire de maîtrise, c'est le modèle géochimique qui est principalement utilisé. Dans la simulation numérique, l'ensemble des phénomènes géochimiques est décrit à la fois par les équations d'équilibre et les réactions de cinétique, pour créer un système général de neuf équations. Le modèle est cependant optimisé à l'aide de diverses méthodes mathématiques pour finalement réduire à trois le nombre d'équations à résoudre dans le système (Eppner, 2016), réduisant grandement le temps de calcul. Le modèle général est validé à l'aide du logiciel PHREEQC, largement accepté pour prédire les réactions géochimiques dans des modèles simples. Puisqu'aucune étude n'a développé d'équations de cinétique spécifiques aux calcaires, c'est le modèle PWP, spécifique à la calcite, qui est utilisé pour décrire les phénomènes géochimiques sur l'ensemble du modèle.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

Malgré les nombreuses informations disponibles dans la littérature concernant la précipitation et la dissolution de la calcite pure, peu de données décrivent la capacité d'une roche calcaire, composée d'un assemblage minéralogique, à échanger des ions avec l'eau souterraine à différentes températures en conditions ouvertes. C'est pourquoi un protocole expérimental a été élaboré dans le but de trouver des équations inspirées des modèles décrits au chapitre 2 à des températures variant entre 5 et 45°C.

3.1 Assemblage initial

Puisque la surface de la roche en contact avec l'eau est un paramètre important de plusieurs modèles, celle-ci doit être facilement évaluée. C'est pourquoi chaque échantillon de roche n'a qu'une face plane exposée à l'eau durant les différentes expériences. À partir d'une roche préalablement choisie, un cylindre de 4,1 cm de diamètre est percé perpendiculairement au clivage. Cette carotte est ensuite sciée en plusieurs disques d'environ 1 cm d'épaisseur. Puis, chaque disque est collé à l'aide d'époxy marine de la marque LePage® dans un support en PVC. Le PVC, tout comme la colle époxy choisie, ne réagit pas avec l'eau, éliminant ainsi les risques d'interactions avec les ions présents tout au long des expériences. Après avoir placé les disques de calcaire dans les supports en PVC, la colle doit reposer pendant plusieurs heures afin de bien se fixer aux surfaces. La figure 3.1a présente l'assemblage initial des roches sciées dans les supports en PVC. Finalement, le support en PVC de chaque échantillon est fixé à la tige rotative par des disques et des vis en acier inoxydable, tel que le montre la figure 3.1b.



(a) Échantillons de calcaire fixés dans leur support par de la colle époxy



(b) Supports de PVC fixés à la tige rotative par des plaques en acier inoxydable

Figure 3.1 Échantillons utilisés lors des essais au disque rotatif.

3.2 Préparation des échantillons

Avant chaque expérience, tous les échantillons sont préparés de la même manière afin de s'assurer de la répétabilité de chaque essai, d'avoir une surface fraîche de roche et d'éliminer les sources de contamination. Ainsi, pour préparer la surface de la roche à étudier, chaque échantillon est préalablement poncé à l'aide d'un abrasif de carbure de silicium de taille 40 et 240 sur une table de polissage tel que montré à la figure 3.2a. Un abrasif de taille 40 est utilisé en premier afin d'enlever plus rapidement la couche en surface de la roche, alors que la taille 240 est choisie pour la finition, créant ainsi une surface plus uniforme sur toute l'aire de l'échantillon analysé. Ensuite, pour éviter les sources de contamination issues des manipulations et de l'usage de la table à polissage, la roche est lavée à l'acide. Ainsi, chaque montage, jusqu'à la tige rotatrice, est trempé pendant quelques secondes dans du HCl 10%, puis rincé trois fois à l'eau déminéralisée. Le pH de l'eau de rinçage est finalement vérifié à la fin du nettoyage avec du papier tournesol. La mesure d'un pH de 7 confirme que tout l'acide a bien été rincé et n'influencera ainsi pas la suite des expériences. D'ailleurs, les béchers contenant l'eau durant les expériences subissent le même traitement, tel que présenté à la figure 3.2b. Ensuite, les échantillons sont séchés à l'air libre durant un minimum de 3 jours. La calcite qui se forme sur la roche est finalement essuyée afin d'uniformiser la surface qui sera en contact avec l'eau.



(a) Sablage d'un échantillon



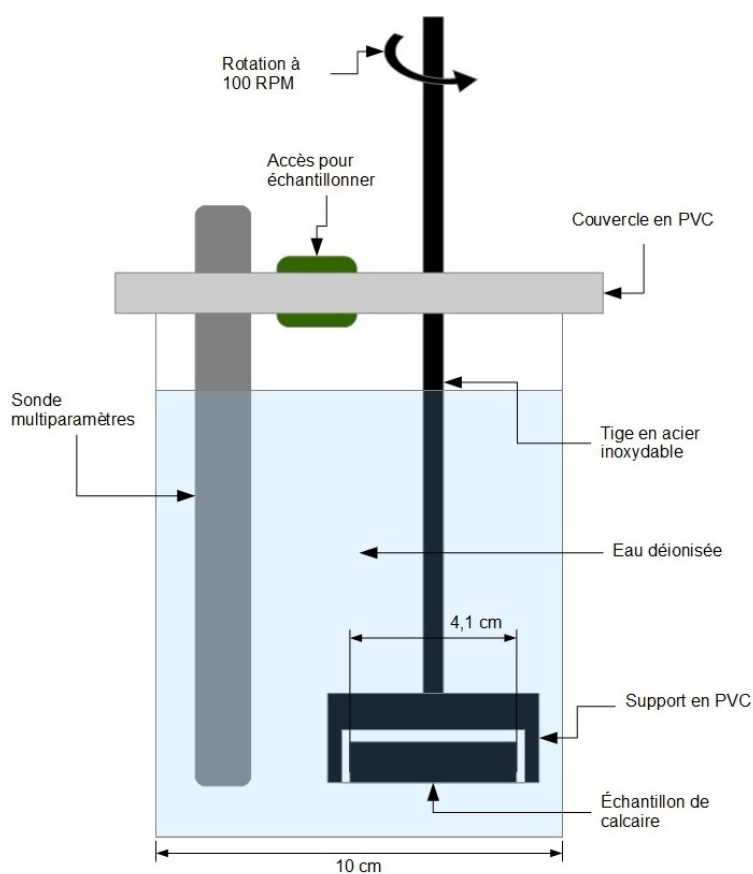
(b) Rinçage d'un bécher au HCl 10%

Figure 3.2 Préparation d'un échantillon avant chaque essai au disque rotatif.

3.3 Montage expérimental

Le montage expérimental est donc inspiré du dispositif par disque rotatif décrit au chapitre 2. L'assemblage en entier est constitué de l'échantillon de roche fixé par de la colle époxy dans un

support en PVC, elle-même vissée à une tige en acier inoxydable. Cette tige est finalement introduite dans un agitateur de la marque Caframo (modèle BDC250). Celui-ci crée une rotation fixée à 100 ± 10 RPM qui simule l'écoulement de l'eau en faisant tourner sur lui-même le disque de roche. L'échantillon est alors plongé dans 900 grammes d'eau déminéralisée reposant dans un bœcher de verre. Un couvercle de PVC est ensuite placé au-dessus du bœcher, limitant ainsi la perte d'eau par évaporation. Trois orifices sont cependant présents dans le couvercle : un trou pour la tige rotatrice, afin que celle-ci puisse tourner sans contrainte, un trou pour la prise des échantillons d'eau et une entrée pour placer une sonde multiparamètres. La prise des échantillons se fait par l'orifice prévu à cet effet et un bouchon est placé au même endroit en dehors des prélèvements. La figure 3.3a représente un schéma identifiant les différentes composantes du montage, alors que la figure 3.3b présente une vue complète du montage expérimental. Afin d'assurer la répétabilité des résultats, deux expériences sont faites en parallèle, sur deux échantillons différents.



(a) Vue schématique



(b) Deux expériences sont faites en parallèle avec les mêmes conditions ambiantes

Figure 3.3 Montage expérimental.

Afin de déduire des résultats des constantes de réactions variant selon la température, celle-ci doit être contrôlée en tout temps et rester constante, à des valeurs imposées entre 5 et 45°C. C'est pourquoi, pour la durée de chaque expérience, les montages sont placés dans un incubateur réfrigéré Thermo Scientific (modèle 3727). Dans cet espace, la température est stable à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ et correspond à la valeur affichée à $\pm 1^\circ\text{C}$. La sonde multiparamètres Schlumberger, quant à elle, est programmée pour enregistrer les données de pression (cm), de température ($^\circ\text{C}$) et de conductivité spécifique ($\mu\text{S}/\text{cm}$) chaque 2 minutes. Elle est ensuite rincée à trois reprises avec de l'eau déminéralisée avant d'être plongée dans le montage.

3.4 Protocole expérimental

3.4.1 Expériences à long terme

Chaque expérience se fait sur une période de 11 jours à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45°C. Un échantillon de 5 mL d'eau est prélevé une à deux fois par jour dans le but de faire des analyses géochimiques. Afin de contrer les possibles effets de précipitation de la calcite lors de l'entreposage des échantillons, une goutte de HNO_3 10% est ajoutée à chaque contenant. À huit reprises durant l'essai, un autre volume de 5 mL est prélevé afin de mesurer la présence de carbonates à l'aide d'une sonde prévue à cet effet. À chaque échantillonnage d'eau, le pH est mesuré. Le tableau 3.1 résume l'horaire des prises de mesures sur 11 jours.

Tableau 3.1 Protocole d'échantillonnage de l'eau durant les expériences

Horaire d'échantillonnage	Prise d'échantillon d'eau	Mesure du pH	Mesure du CO_2
Jour 1 - 8 :00	✓	✓	
Jour 1 - 12 :00	✓	✓	✓
Jour 2 - 8 :00	✓	✓	✓
Jour 2 - 12 :00	✓	✓	
Jour 3 - 8 :00	✓	✓	✓
Jour 3 - 12 :00	✓	✓	
Jour 4 - 8 :00	✓	✓	✓
Jour 4 - 12 :00	✓	✓	
Jour 5 - 8 :00	✓	✓	✓
Jour 5 - 12 :00	✓	✓	
Jour 6 - 8 :00	✓	✓	
Jour 7 - 8 :00	✓	✓	
Jour 8 - 8 :00	✓	✓	✓
Jour 9 - 8 :00	✓	✓	
Jour 10 - 8 :00	✓	✓	✓
Jour 11 - 8 :00	✓	✓	
Jour 12 - 8 :00	✓	✓	✓

Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode Thermo Scientific Orion ROSS Ultra™ (modèle 8157BNUMD) à chaque prélèvement d'eau alors que l'analyse des carbonates se fait par une électrode à membrane sélective au CO_2 de marque Thermo Scientific Orion™ (modèle 9502BNWP). Pour chaque échantillon de 5 mL prélevé selon le tableau 3.1, 0,5 mL de solution tampon est ajouté afin de placer le mélange sous conditions acides et de transformer tous les carbonates présents dans l'eau sous la forme de CO_2 , tel que le présente les figures 2.2 et 2.3. La sonde prend environ 10 minutes à se stabiliser et la valeur mesurée correspond à la somme totale des carbonates présents dans l'échantillon d'eau. Finalement, chaque échantillon d'eau est envoyé dans le laboratoire géochimique de Polytechnique afin d'analyser, par absorption atomique, les concentrations en calcium, magnésium et fer.

3.4.2 Expériences à court terme

Une seconde campagne expérimentale est faite afin de mesurer les variations très rapides du pH au tout début des expériences. Celle-ci comporte les mêmes étapes de préparation du matériel que les expériences sur 11 jours, mais ne demande pas autant d'étapes d'échantillonnage. La sonde à pH est plongée dans le bécher et les résultats sont enregistrés chaque 5 secondes et observés en temps réel jusqu'à l'approche d'une valeur plateau. Le temps avant l'atteinte d'un équilibre apparent varie selon la température et est détaillé au tableau 3.2.

Tableau 3.2 Durée des expériences à court terme

Température (°C)	Durée de l'expérience (heures)
10	15,5
20	11
30	9
40	5

3.5 Nomenclature des échantillons

Chaque échantillon est nommé selon un système de référence préalablement choisi. En premier lieu, chaque échantillon de roche est identifié. Puisque ce sont des calcaires de la région de Montréal, leur identification est "CM", suivi du numéro de l'échantillon de roche. Dans le cadre de ce travail, les échantillons CM1 et CM3 ont été observés. Puis, une carotte est forée à même la roche pour être ensuite séparée en plusieurs disques numérotés. Ainsi, les campagnes expérimentales ont été faites sur les disques CM3-1 et CM3-2. Finalement, chaque échantillon d'eau porte un nom détaillant plusieurs aspects de l'expérience duquel il provient. Ainsi, la notation se fait sur le principe : "identification de la roche + numéro du disque de

roche + numéro de l'échantillon + température + date". Le premier échantillon d'eau prélevé lors des expériences sur la roche CM3-1 à 25°C se nomme donc "CM3-1-1-25-20160411" alors que le dernier échantillon se nomme "CM3-1-17-25-20160422".

3.6 Protocoles d'étalonnage

Afin de s'assurer de la fiabilité des mesures expérimentales, quelques protocoles d'étalonnage sont respectés. Avant chaque campagne expérimentale, la sonde à pH est calibrée à l'aide de trois solutions de référence de pH 4, 7 et 10. De plus, la mesure de la sonde est validée à l'aide de la solution de pH 7 après 11 jours, afin de vérifier s'il n'y a pas eu dérive de la calibration. La validation de la calibration est aussi vérifiée à quelques reprises sur les 11 jours. L'électrode à membrane sélective au CO_2 est calibrée avec 4 solutions de référence ayant des concentrations de 1, 10, 100 et 1000 ppm de $CaCO_3$. La calibration est aussi refaite avant chaque expérience, en plus d'être validée à la fin de chaque campagne expérimentale.

3.7 Hypothèses et limitations

Il est supposé qu'aucune précipitation de calcite n'a lieu au cours de l'expérience et que l'ensemble des ions présents dans le système est diffusé uniformément sur tout le volume d'eau. De plus, il est présumé qu'aucun phénomène d'adsorption ne se fait sur les parois des béchers, de la sonde ou du reste du montage. Puisque la prise régulière d'échantillons nécessite l'ouverture de l'incubateur, la température interne varie à ces moments, mais revient rapidement à la température de contrôle après la fermeture de la porte. Des pertes de volume d'eau par évaporation sont aussi observées, typiquement à de plus hautes températures, mais cette variation est prise en compte au chapitre 5.

CHAPITRE 4 PÉTROGRAPHIE DES ROCHES À L'ÉTUDE

Le chapitre 2 décrit plusieurs modèles permettant de prévoir la précipitation et la dissolution de la calcite pure. Cependant, aucune étude pratique n'a été faite pour trouver des constantes de réaction pour des roches calcaires. C'est pourquoi le choix de la roche pour cette étude est important. Un calcaire de la formation de Montréal est donc choisi pour son uniformité et sa présence dans toute la région de Montréal. Le présent chapitre décrit en détail différents aspects qualificatifs de cette roche, de la description macroscopique, puis microscopique, pour terminer avec l'analyse en oxydes majeurs.

4.1 Description macroscopique de la roche

La roche choisie pour cette étude provient de la carrière Lafarge à Saint-Constant, au Québec. Cette carrière permet l'observation continue des groupes de Laval, Black River et Trenton tout en offrant une zone d'échantillonnage intéressante pour la formation de Montréal. La figure 4.1 met de l'avant une section stratigraphique de la carrière Lafarge sur toute sa hauteur.

Les échantillons de roche sélectionnés font partie du groupe de Trenton, de l'Ordovicien moyen, soit âgé entre 461 à 472 millions d'années. Ce groupe est composé de calcaire foncé bleu-gris séparé de fines couches de shale emprisonnant parfois des hydrocarbures. Il est situé dans la région de Montréal, mais s'étend sur plusieurs kilomètres. Son épaisseur varie entre 86 et 246 mètres. À la carrière Lafarge, une bonne section du groupe de Trenton est visible, tel que le montre la figure 4.2a. Plus spécifiquement, la formation choisie est une région plus récente du groupe de Trenton qui est composée de calcaire argileux d'épaisseur moyenne de 15 centimètres séparé par des stratifications de shale d'environ 2 cm, tel que présenté à la figure 4.2b. Le calcaire souvent micritique de cette formation présente des cassures conchoïdales. Finalement, la formation de Montréal est composée de deux membres, le Saint-Michel inférieur et le Saint-Michel supérieur, dénotant une gradation où les couches en surfaces renferment de plus en plus de fossiles tels que les bryozoaires, trilobites et gastéropodes (Gervais, 2012). La présence de fossiles crée une incertitude quant à la composition de la roche. En effet, leur concentration et leur composition dans une pierre peuvent changer selon l'échantillon et le type de fossiles présents.

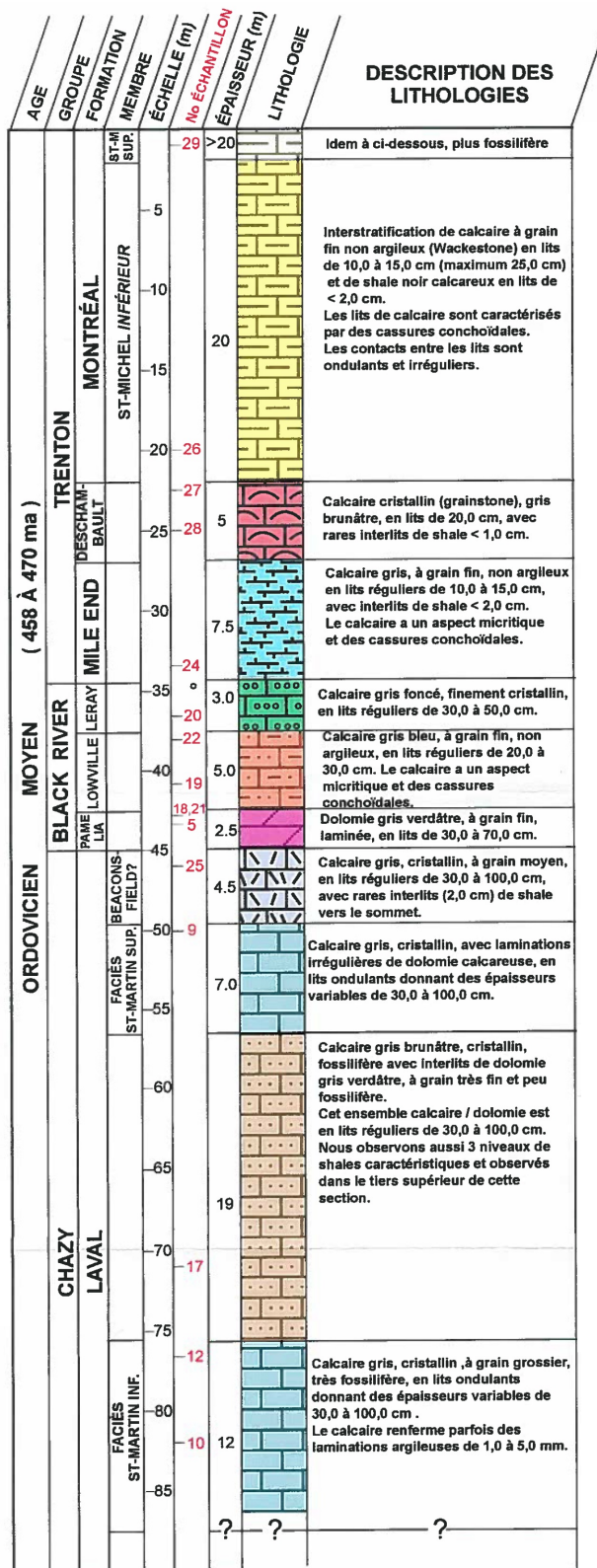


Figure 4.1 Colonne stratigraphique schématique de la carrière Lafarge (Beaulieu, 2010).



(a) Vue sur le groupe de Trenton



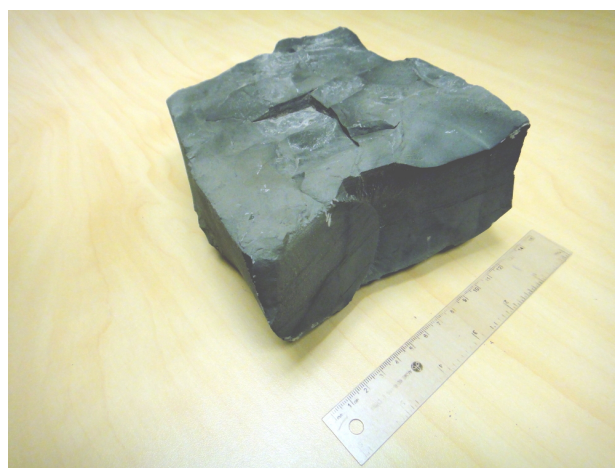
(b) Interstratifications de calcaire et de shale

Figure 4.2 Roches en place à la carrière Lafarge à Saint-Constant.

Les pierres choisies à la carrière Lafarge le sont donc spécifiquement à cause de l'absence de fossiles dans leur composition. En effet, les roches sont uniformes et aphanitiques ou à grains très fins avec présence sporadique de calcite recristallisée. De couleur gris sombre légèrement bleutée, les échantillons choisis ont tous une hauteur de moins de 10 cm et présentent de très minces strates de calcite plus foncée parallèles au litage, tel que présenté à la figure 4.3a. Les surfaces des échantillons où le shale était présent sont moins uniformes, puisque les conditions environnantes ont érodé les faces exposées lors de la formation du shale. La figure 4.3b montre une vue de haut d'un échantillon, avec une surface relativement plane où le shale s'est formé.



(a) Vue de côté de l'échantillon principal



(b) Vue de haut de l'échantillon principal

Figure 4.3 Échantillon CM3.

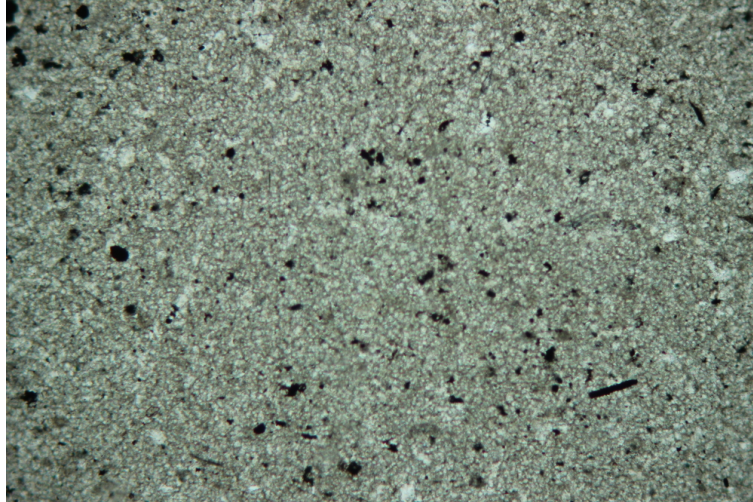
4.2 Description de la lame mince

Bien qu'une description macroscopique permette d'identifier plusieurs caractéristiques générales d'un type de roche, une étude microscopique permet cependant d'étudier beaucoup plus en détail la constitution de celle-ci. Ici, les observations sont faites à l'aide d'un microscope polarisant en lumière transmise de Leica (modèle DM750P). Ainsi, une lame mince a été faite de façon à ce que sa coupe intercepte perpendiculairement le litage de la roche. À l'oeil nu, la lame mince présente un aspect uniforme de coloration brun-grisâtre relativement translucide entrecoupé d'une ligne fine et noire de 1 mm d'épaisseur parallèle au litage. L'aspect translucide, mais non transparent de la lame mince est surtout dû à la présence de micrite, un matériel très fin s'apparentant à de la boue calcaire de la taille des argiles, soit de taille inférieure à 2 μm . La forte présence de micrite est typique des roches de la formation de Montréal (Gervais, 2012).

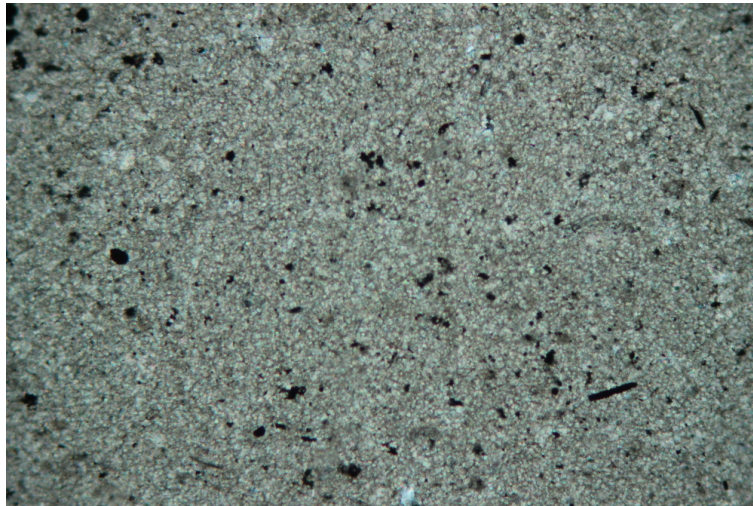
Les éléments présents dans la roche se divisent en trois groupes : allochimique, orthochimique et terrigène (Beaulieu, 2004).

4.2.1 Fraction allochimique

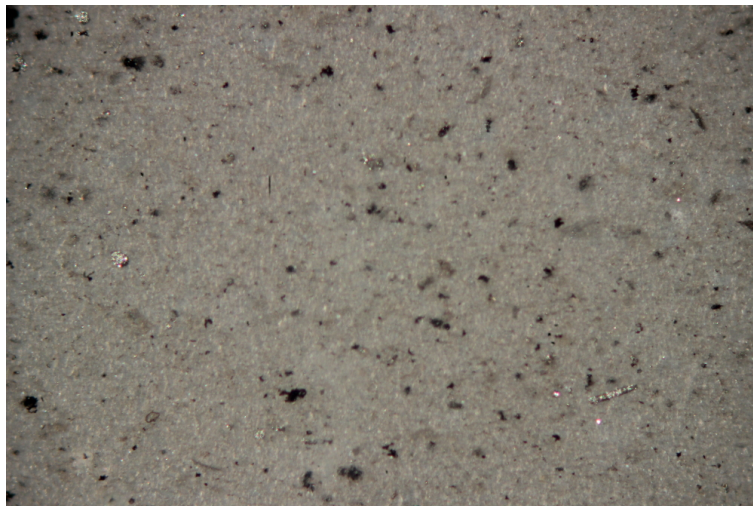
La fraction allochimique est constituée des matériaux précipités chimiquement au même moment que la création de la roche à l'étude. Ces grains subissent un léger transport, mais dans le même milieu de sédimentation que la roche. Les fossiles font partie de cette catégorie. Dans le cas présent, la matrice générale de la roche à l'étude est majoritairement composée de calcite microcristalline. En effet, 94% de la surface analysée en lame mince est composée de micrite partiellement recristallisée en microsparite mosaïque, tel que le montrent les figures 4.4a, 4.4b et 4.4c par l'aspect semi-opaque général de la lame mince. Des amas de calcite recristallisée se retrouvent aussi à plusieurs endroits sur la lame mince. En effet, plusieurs cristaux de calcite drusique très bien formés sont présents et se distinguent par leur clivage rhomboédrique caractéristique (figure 4.5a) et leur biréfringence de haut degré s'apparentant à un ciel étoilé (figure 4.5b). Finalement, aucun fossile n'est observé en lame mince.



(a) Lumière naturelle transmise



(b) Lumière polarisée



(c) Lumière réfléchie

Figure 4.4 Vue générale de la lame mince (grossissement 100X).

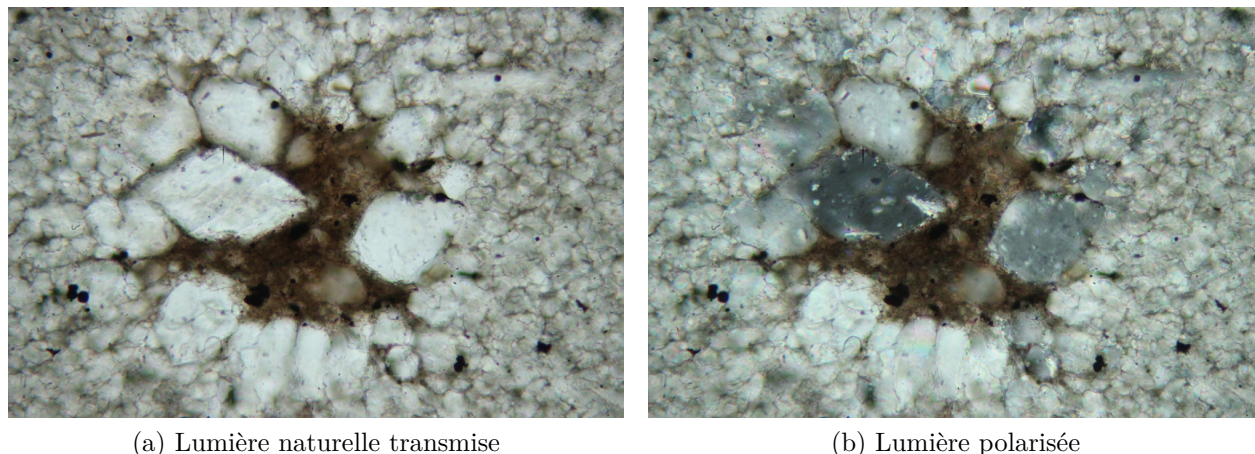


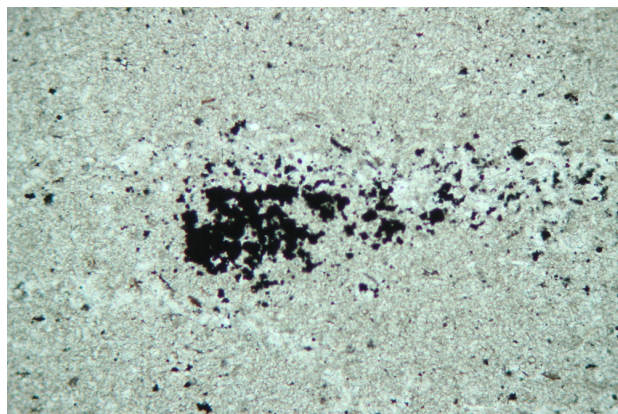
Figure 4.5 Sparite recristallisée (grossissement 400X).

4.2.2 Fraction orthochimique

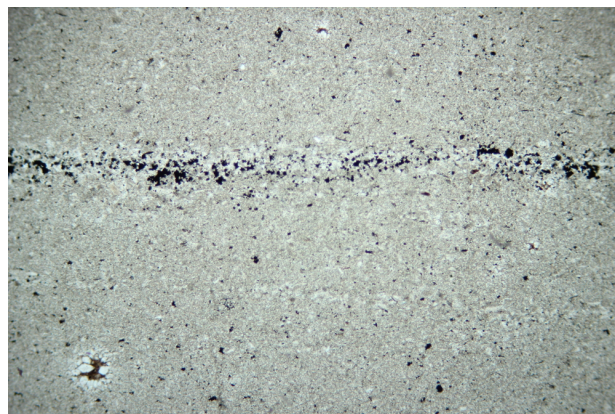
La fraction orthochimique décrit la composition des minéraux précipités sur place, sans aucun transport. Cette portion inclut des minéraux distincts, mais aussi le ciment liant la roche à l'étude. En consolidant la roche, cette pâte la différencie d'un matériau meuble. Ainsi, 4% de la roche est composée de sparite, agissant comme ciment sur l'ensemble de la roche. On la retrouve aussi au travers de la micrite recristallisée.

D'autre part, 2% de la roche est composée de pyrite disséminée parfois en amas ou concentrée dans des lits parallèles au litage de la roche. Aux figures 4.6a et 4.6c, un amas de minéraux opaques est présenté. En lumière réfléchie, cependant, leur couleur dorée est bien visible et permet l'identification de ces minéraux comme étant de la pyrite ou de la pyrrhotite (figure 4.6e). Le lit plus foncé identifié à l'oeil nu est présenté aux figures 4.6b, 4.6d et 4.6f. Encore une fois, la couleur bien dorée présente sur tout le lit est caractéristique de la pyrite. Les cristaux de pyrite sont souvent de forme irrégulière ovoïde avec parfois quelques cristaux de forme cubiques et framboïdale.

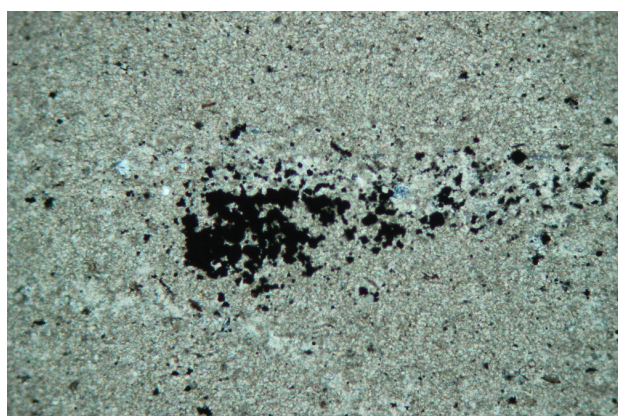
Les autres minéraux opaques et non dorés ne peuvent pas être identifiés plus précisément par les appareils utilisés, mais sont vraisemblablement composés d'oxydes de fer comme la magnétite, l'ilménite ou l'hématite. De la pyrite altérée pourrait aussi être présente dans la composition de la roche.



(a) Lumière naturelle transmise



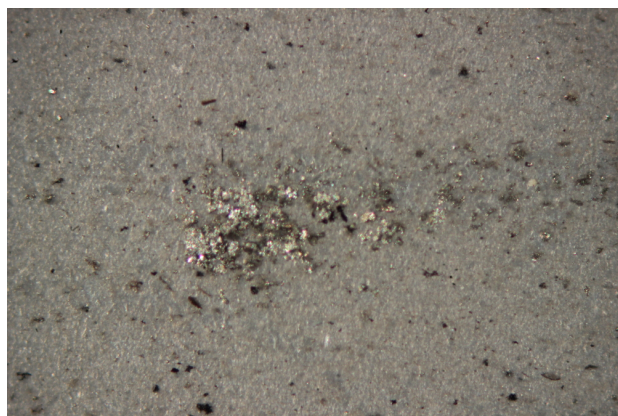
(b) Lumière naturelle transmise



(c) Lumière polarisée



(d) Lumière polarisée



(e) Lumière réfléchie



(f) Lumière réfléchie

À gauche, un amas de pyrite (grossissement 100X) et à droite, un lit de pyrite (grossissement 40X)

Figure 4.6 Zones de pyrite vues en lame mince.

4.2.3 Fraction terrigène

La fraction terrigène comprend des morceaux de roches et cristaux préalablement existants et ayant subi un transport jusqu'au bassin de sédimentation avant la formation de la nouvelle roche à l'étude. La lame mince présente seulement des traces de fraction terrigène, composées entièrement d'argile. Celle-ci se retrouve un peu partout sur la lame, sous forme de nodules. Tel que décrit précédemment, aucun fossile n'est présent sur toute la surface étudiée. Cependant, de nombreux amas circulaires brunâtres composés d'argile se retrouvent dans toute la roche. Ces formes pourraient à l'origine avoir été d'anciens fossiles qui auraient disparu et laissé des poches vides qui se seraient ensuite remplies d'argile. Ces espaces auraient permis une recristallisation de calcite, telle que présentée précédemment à la figure 4.5a.

4.2.4 Nomenclature

Beaulieu (2004) recense trois méthodes utilisées pour nommer les roches sédimentaires. Selon la convention de Dunham, soit la plus acceptée dans le domaine, la roche étudiée est un mudstone calcaire, en raison de l'agencement des grains entre eux et de la quantité d'allochèmes. D'autre part, la classification de Folk, s'appuyant sur la composition de la fraction allochimique et sur la proportion de sparite et micrite, décrit cette roche comme un calcaire micritique. Finalement, selon l'échelle de Udden-Wentworth, un système basé sur la taille des grains, la roche est une calcilutite, puisque le diamètre moyen des grains est inférieur à 0,06 mm.

4.3 Analyse des oxydes majeurs

Bien que les observations visuelles macroscopiques et microscopiques soient utiles, une analyse chimique plus poussée permet de déterminer plus en détail la composition de la roche sur tout son volume. C'est pourquoi les échantillons CM1 et CM3 ont été étudiés. Après avoir été préalablement broyés et pulvérisés, les échantillons sont analysés selon différentes méthodes. Les oxydes majeurs sont identifiés par absorption atomique à la flamme, la perte au feu est effectuée par gravimétrie et la mesure des soufre, carbone et CO_2 est faite par spectrométrie infrarouge. Un résumé de l'ensemble des résultats provenant directement du laboratoire d'analyse chimique est présenté au tableau 4.1. Même si les deux échantillons proviennent de deux roches distinctes, leur composition chimique est très semblable. Ainsi, les éléments majoritairement présents dans les roches étudiées sont le calcium, le carbone et l'oxygène, ce qui correspond à la formule chimique de la calcite, le $CaCO_3$. La roche à l'étude est donc composée à environ 80% de calcite, mais aussi de plusieurs autres minéraux.

Tableau 4.1 Résultats des analyses chimiques

Oxyde majeur	CM1 (%)	CM3 (%)
SiO_2	10,90	9,24
Al_2O_3	2,99	2,41
CaO	46,3	44,5
MgO	1,92	1,22
FeO	1,31	1,24
Na_2O	0,09	0,09
K_2O	0,45	0,42
MnO	0,04	0,03
S (total)	0,24	0,10
C (total)	10,5	9,7
CO_2	38,1	35,1
Perte au feu	38,51	36,16

Premièrement, une portion de la roche est probablement composée de $MgCO_3$, un carbonate typiquement retrouvé dans les roches carbonatées avec la calcite. Sa proportion est cependant beaucoup plus faible dans la roche par rapport à la calcite. Le $MgCO_3$ est très soluble et pourrait se dissoudre à un rythme semblable à la calcite. Ensuite, il est important de noter que la valeur obtenue par perte au feu n'est pas fiable lors d'une analyse des roches carbonatées, puisque beaucoup du carbone présent dans la roche est perdu sous forme de gaz carbonique. L'information peut cependant être utilisée afin de déterminer la quantité d'argiles présentes dans la roche, car la valeur de perte au feu regroupe l'ensemble des argiles et du CO_2 . Il est aussi possible de trouver les quantités d'argiles en comparant les valeurs en carbone total avec le carbone inorganique. Ainsi, tel qu'observé en lame mince, moins de 1% d'argile se retrouve dans les échantillons. De plus, de par la présence de fer et de soufre, il est possible de déduire qu'il y a présence de pyrite dans les échantillons, mais à moins de 1%, ce qui concorde avec les observations en lame mince. Il y a cependant un excès de fer qui doit être présent sous la forme d'autres minéraux comme l'hématite, par exemple. Finalement, d'autres éléments sont aussi présents dans la roche, tels que le silicium et l'aluminium, mais puisque leur solubilité est très faible, leur influence sur la dissolution de la roche n'a pas été comptabilisée.

4.4 Synthèse

Pour conclure, les échantillons de roche sélectionnés pour les travaux de ce mémoire sont des mudstones calcaires provenant de la formation de Montréal. Uniformes, aphanitiques et exempts de fossiles, ces roches sont principalement constituées de micrite avec des traces de calcite recristallisée, de pyrite et d'argile.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET ANALYSES

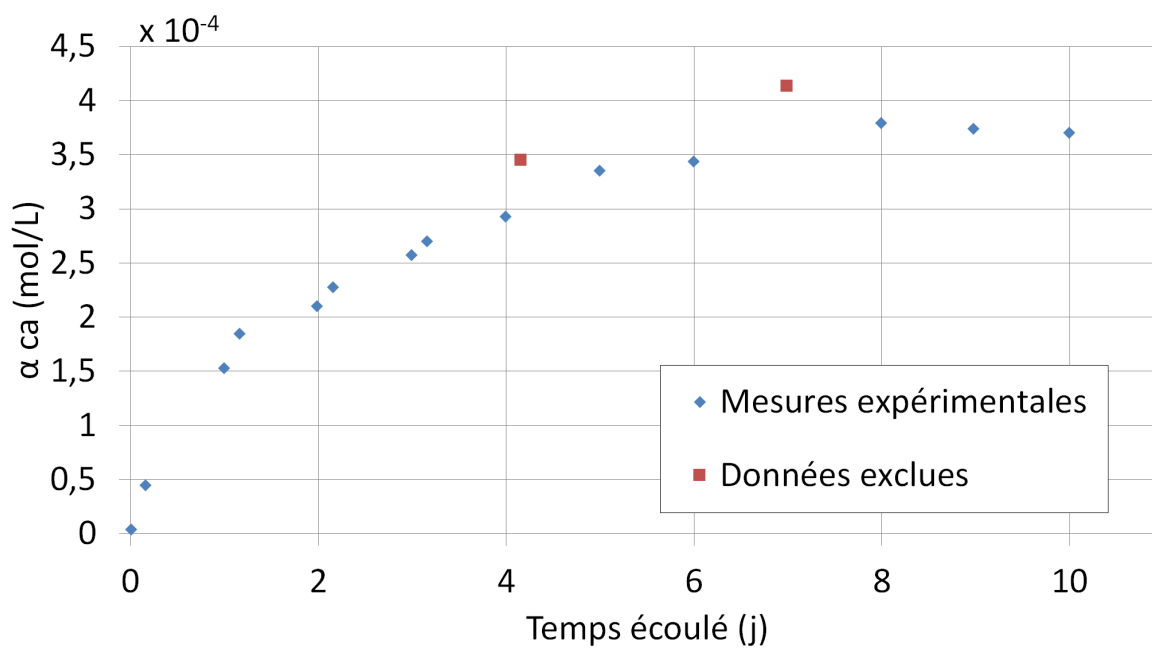
Ce chapitre présente les différents résultats recueillis pendant les essais, sur la base de la méthodologie décrite au chapitre 3 et pour les échantillons décrits au chapitre 4. Plusieurs étapes doivent être respectées avant d'atteindre des résultats pouvant décrire les procédés de dissolution et précipitation de la calcite. Ainsi, l'interprétation des résultats est expliquée, suivie des étapes nécessaires pour identifier l'ensemble des ions dissouts dans les systèmes. Puis, les constantes de réaction obtenues à chaque température par régression linéaire multiple sont présentées. Finalement, une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) est présentée pour décrire l'effet de la dissolution de la calcite sur la surface de la roche.

5.1 Résultats expérimentaux et leur interpolation

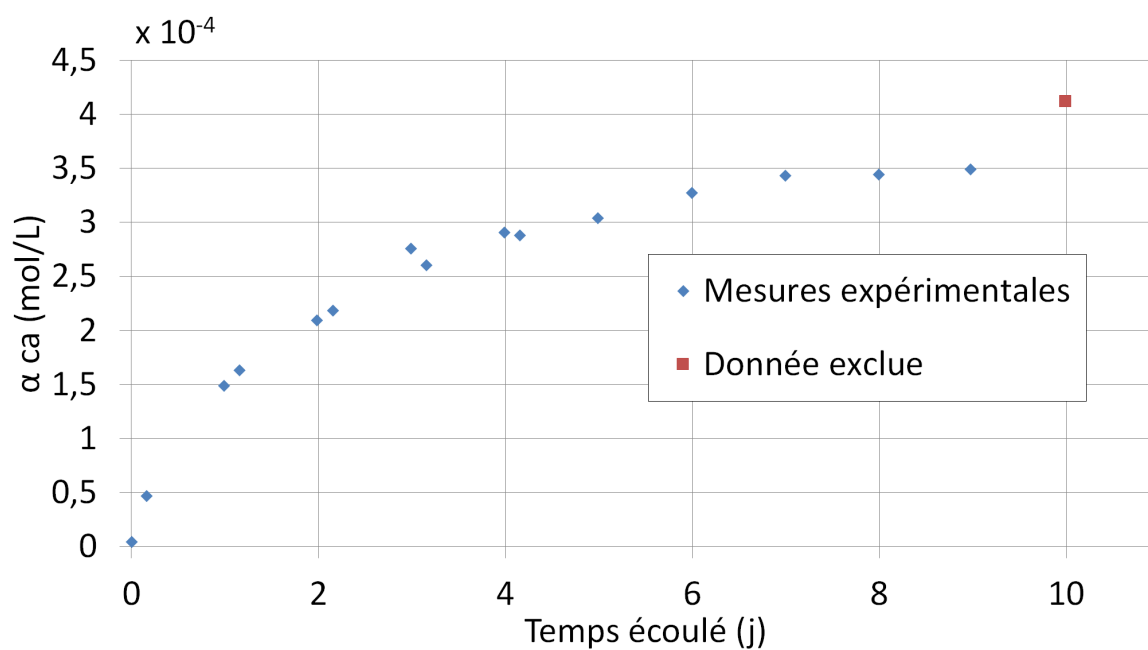
Tel que décrit au chapitre 3, la campagne expérimentale est faite à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45°C, sur 11 jours et avec deux échantillons dont les paramètres sont mesurés simultanément. Pour chaque essai, la concentration en calcium, la concentration en carbonates et le pH sont mesurés à plusieurs reprises. La présente section explique le traitement des résultats expérimentaux. Il est important de noter que seuls les résultats entre 10 et 35°C sont utilisés pour l'interprétation des résultats, puisque les informations recueillies à 5, 40 et 45°C n'étaient pas fiables. Aux plus hautes températures, les problèmes de perte de volume d'eau due à l'évaporation étaient trop forts, alors qu'à 5°C les données expérimentales sur le pH n'ont pas pu être mesurées à court terme.

5.1.1 Données exclues de l'analyse

Les données considérées aberrantes ont été exclues de l'analyse. Les figures 5.1a et 5.1b illustrent les mesures expérimentales en Ca non utilisées alors que les figures 5.2a et 5.2b mettent de l'avant celles qui ont été rejetées lors de la mesure des carbonates dissouts. Des erreurs de manipulation ou un mal fonctionnement temporaire de l'instrument de mesure pourraient expliquer l'apparition de ces valeurs trop éloignées de la tendance observée par les autres données. Afin d'éliminer leur influence non représentative de l'évolution de la courbe, ces données sont exclues de la suite des analyses des résultats.

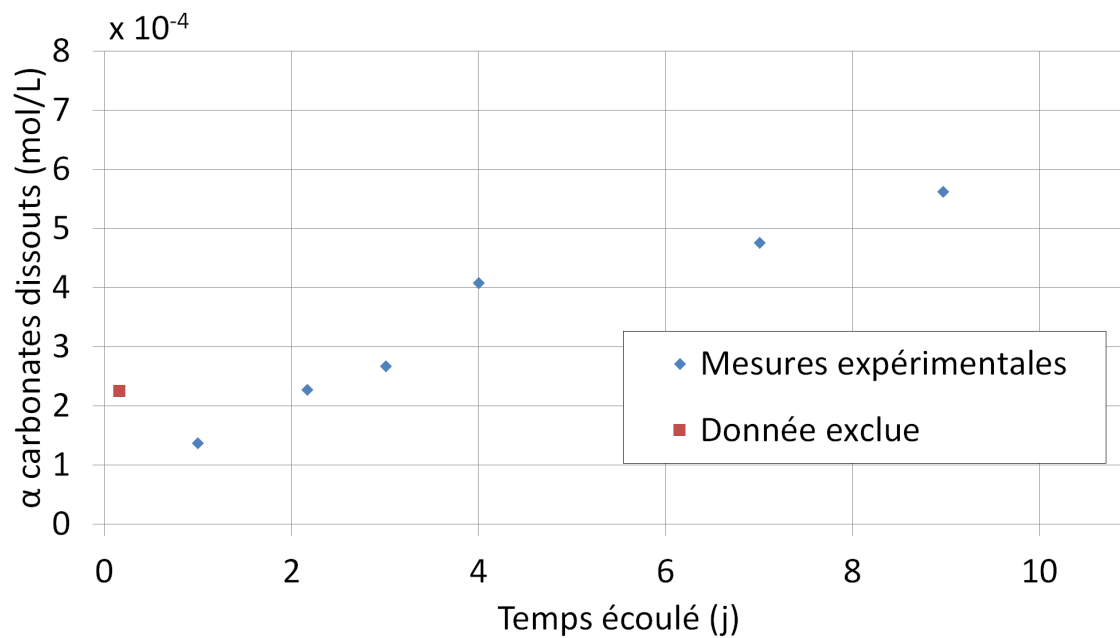


(a) Échantillon CM3-1 à 30°C

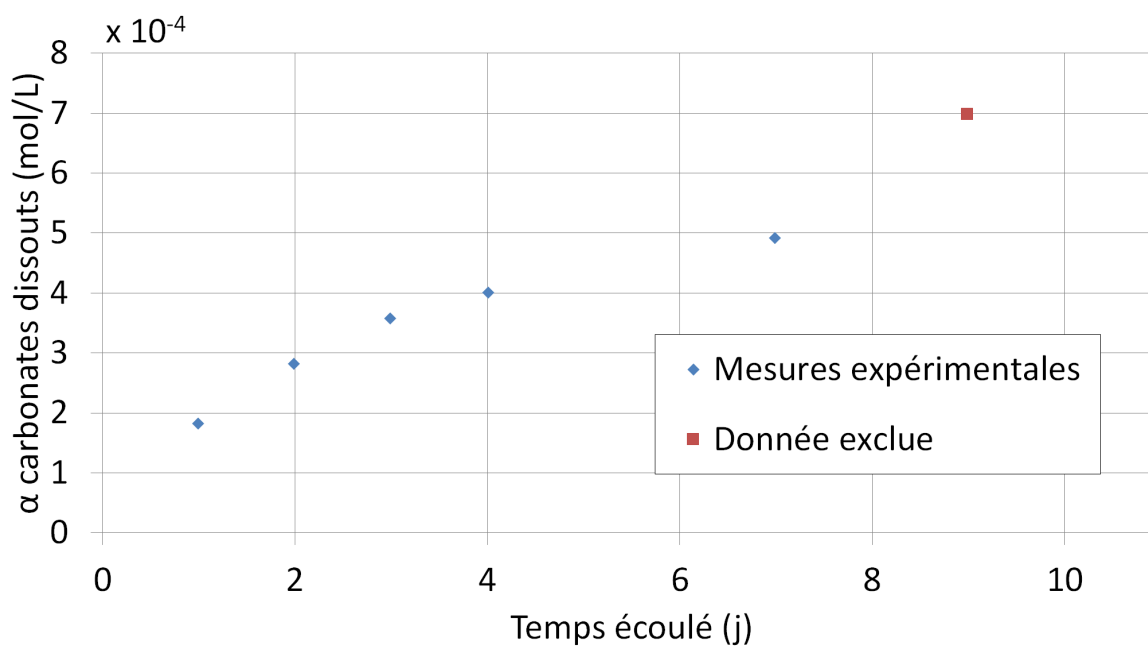


(b) Échantillon CM3-2 à 30°C

Figure 5.1 Valeurs expérimentales en calcium exclues de l'analyse.



(a) Échantillon CM3-1 à 15°C



(b) Échantillon CM3-1 à 20°C

Figure 5.2 Valeurs expérimentales en carbonates dissous exclues de l'analyse.

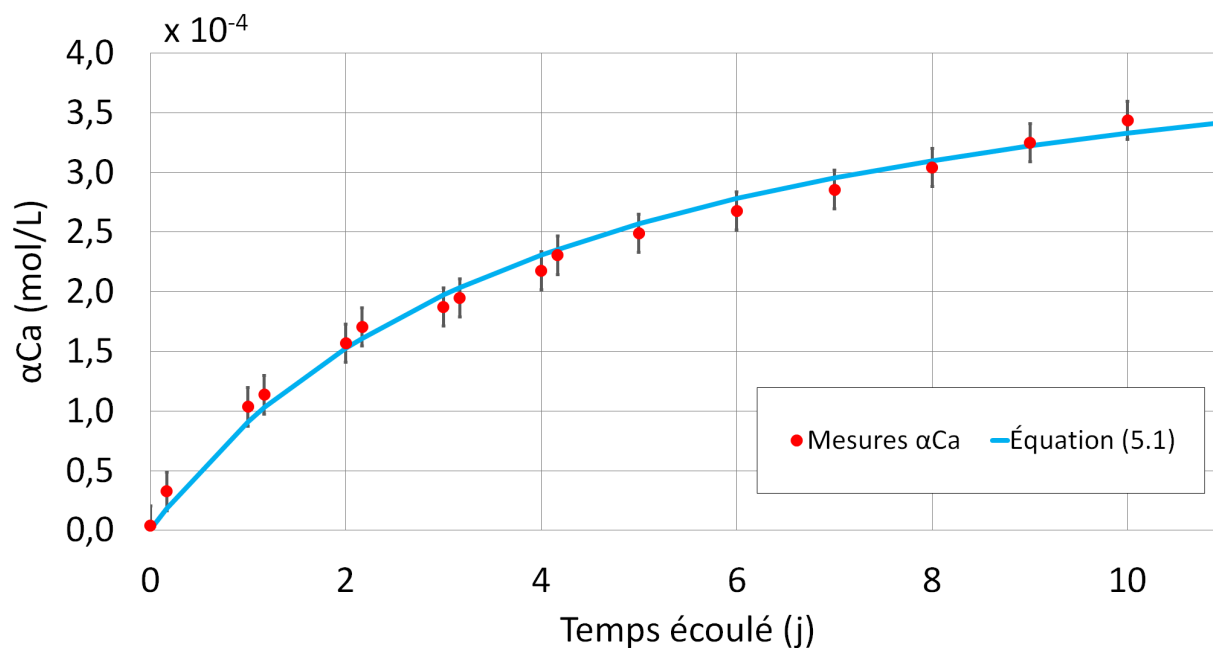
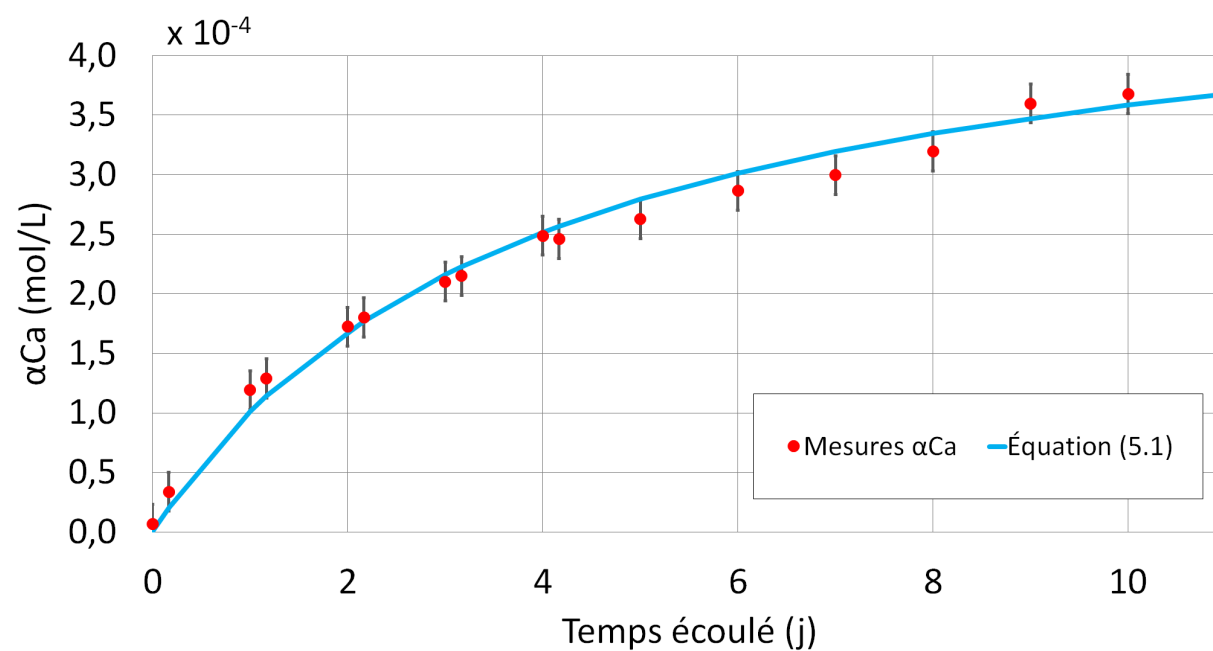
5.1.2 Concentrations en calcium

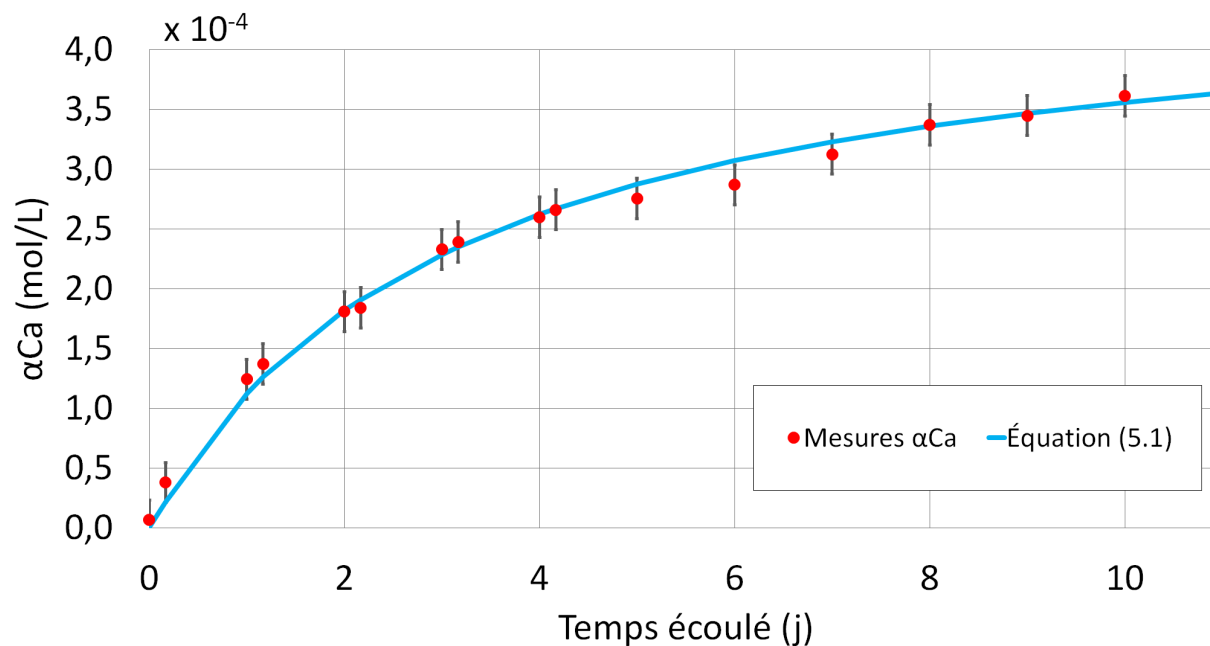
Pour chaque expérience, 17 échantillons d'eau sont prélevés et envoyés en laboratoire pour analyser leur concentration en *Ca* et en *Mg*. Pour des besoins de simplicité, et parce que les concentrations en *Mg* sont très faibles, toutes les valeurs sont ensuite converties en *Ca* équivalent. De plus, puisque deux expériences sont faites en parallèle, une moyenne des deux résultats obtenus est utilisée pour l'interprétation des résultats, à moins d'identifier des données aberrantes. Afin de lisser les données expérimentales, et ainsi éliminer le bruit dû aux manipulations et autres variations, une relation mathématique est choisie pour décrire l'évolution du *Ca* en fonction du temps. Après l'observation des résultats chimiques, une similitude avec l'isotherme de sorption de Langmuir est notée. Ainsi, la formule suivante décrit l'évolution de la concentration en calcium dans le temps, inspirée de la formulation de l'isotherme de Langmuir (Fetter, 2008) :

$$\alpha_{Ca} = \frac{\gamma \delta t}{1 + \gamma t} \quad (5.1)$$

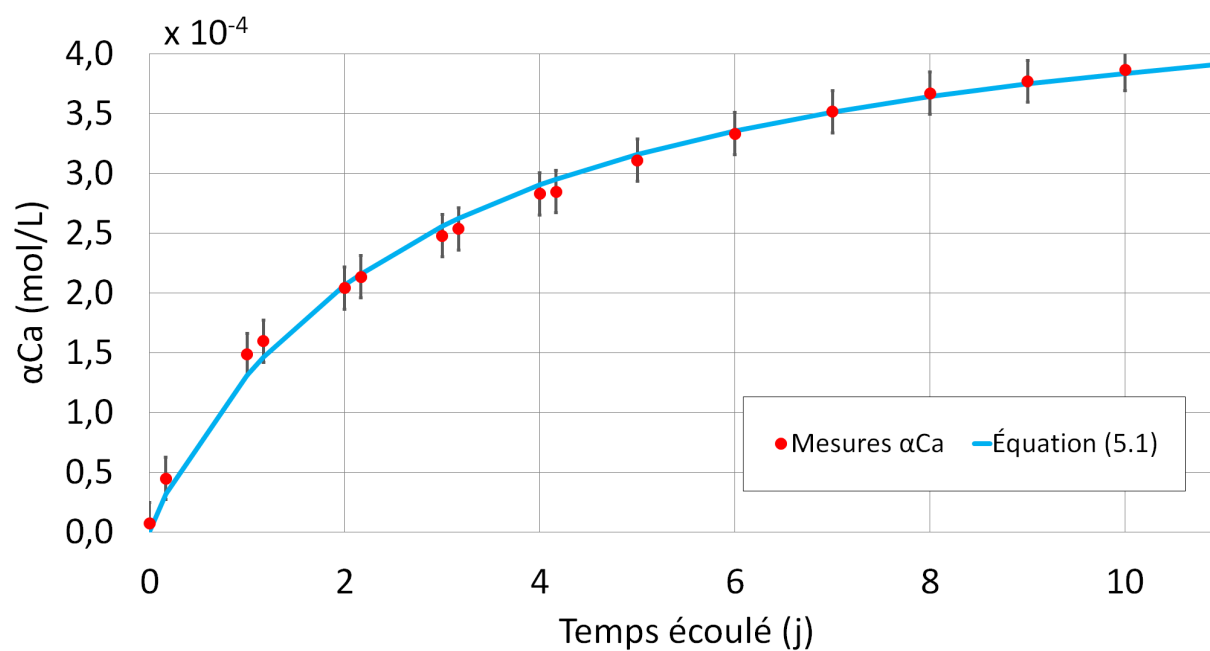
où α_{Ca} est l'activité du *Ca* (mol/L), t est le temps (s) , γ est une constante arbitraire spécifique à la température et δ est la concentration maximale en *Ca* dans l'eau.

La droite produite par le graphique de t/α_{Ca} en fonction de t permet le calcul des paramètres γ et δ . En effet, sous cette forme, l'ordonnée à l'origine correspond à $1/(\gamma\delta)$ alors que la pente décrit le facteur $1/\delta$. L'ajustement des courbes présentées dans les prochains graphiques s'est fait à l'aide des calculs précédents, ce qui permet en plus d'estimer une valeur pour l'activité du calcium à l'équilibre chimique. Selon ces prédictions, cependant, l'atteinte de l'équilibre se fait en plusieurs mois, ce qui n'entraîne pas dans les délais imposés dans le cadre de ce projet. C'est pour cette raison que l'approche de l'équilibre après une dissolution de 11 jours est posée comme suffisante pour développer les équations décrivant les constantes de réaction.

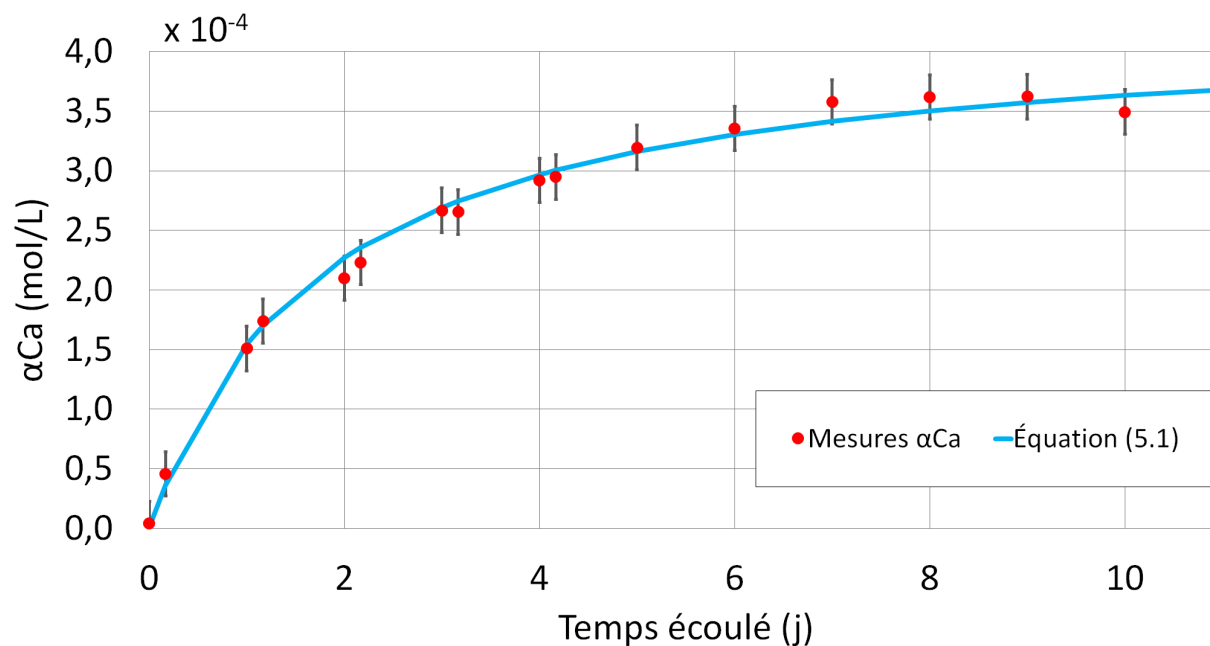
(a) Température de l'essai : 10°C (b) Température de l'essai : 15°C



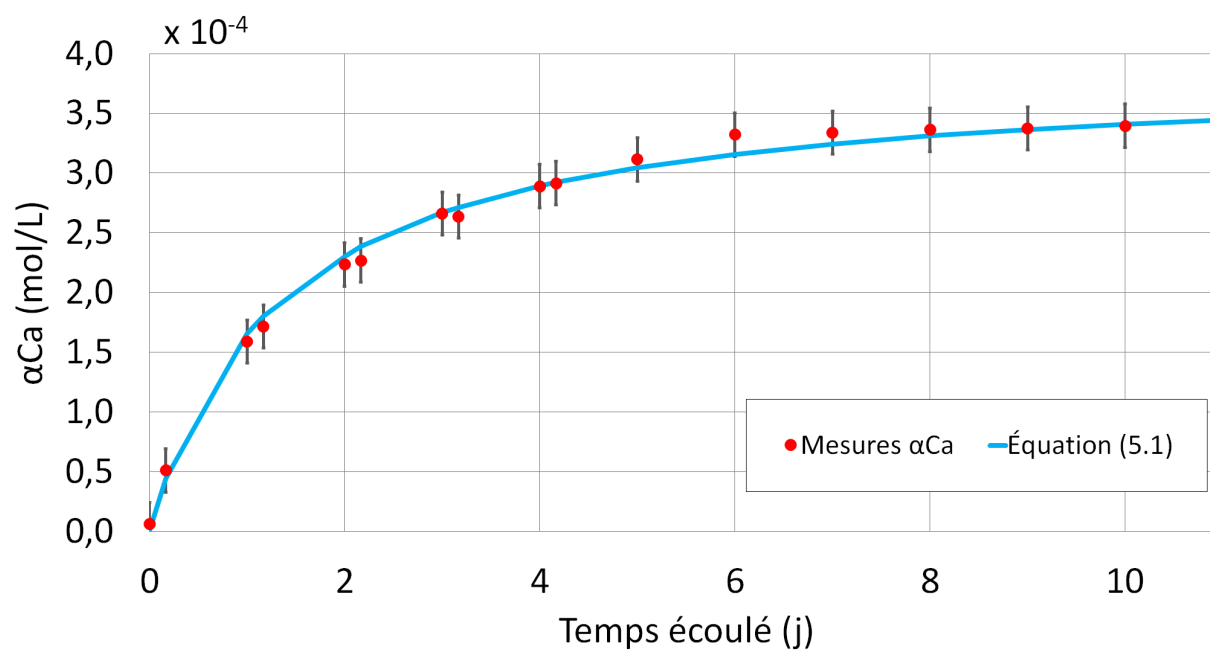
(c) Température de l'essai : 20°C



(d) Température de l'essai : 25°C



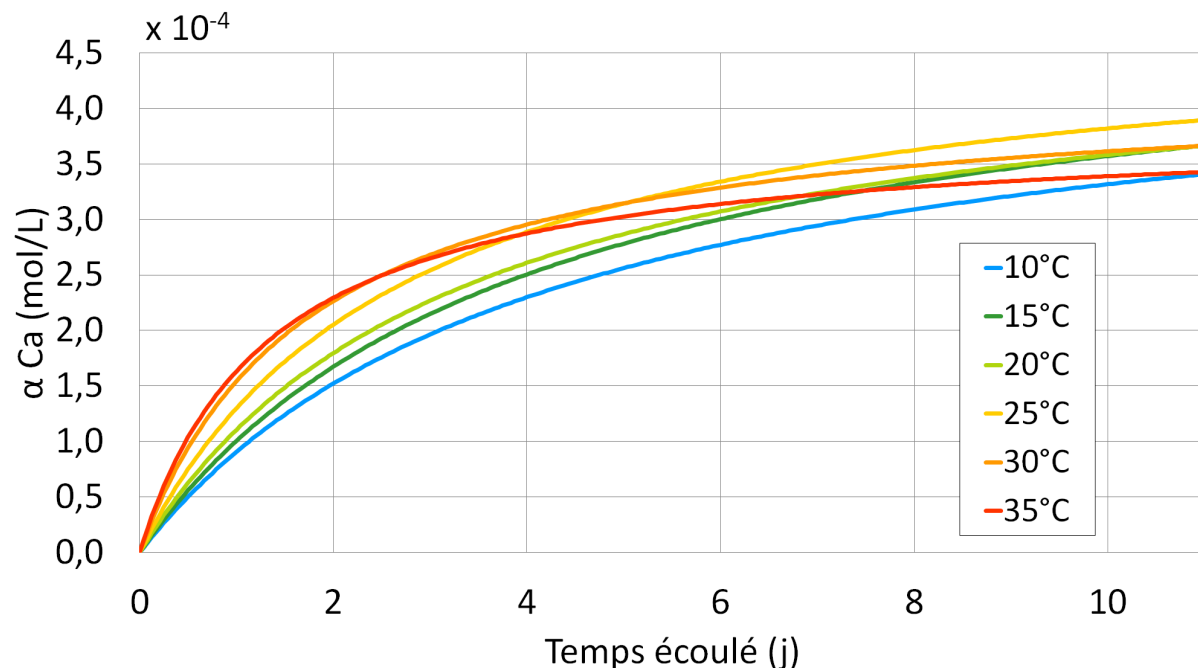
(e) Température de l'essai : 30°C



(f) Température de l'essai : 35°C

Figure 5.3 Courbes décrivant l'attitude du calcium en fonction du temps.

Les figures 5.3a à 5.3f illustrent, aux points rouges, les données expérimentales mesurées et, par la ligne bleue, présentent les isothermes de Langmuir ajustées aux données expérimentales. Ces courbes permettent d'obtenir une équation représentant la concentration en calcium dans l'eau en tout temps. L'ajustement à un isotherme permet de lisser les données et décrire le taux de variation du Ca par une équation, ce qui permet finalement d'en calculer la dérivée lors de l'évaluation du taux de réaction R . Les figures 5.3a à 5.3f mettent de l'avant un bon ajustement décrivant les variations expérimentales avec peu de données aberrantes.



La figure 5.4 regroupe les interpolations choisies pour décrire la variation en Ca selon le temps et à différentes températures. Après environ 2 jours, les résultats aux températures les plus élevées sont de plus en plus influencés par la perte de volume d'eau due à l'évaporation. Ce facteur impacte directement les procédés de dissolution de la calcite, car, dans un volume plus faible d'eau, l'atteinte de l'équilibre se fait plus rapidement. Afin de limiter l'effet de la perte d'eau, les données sont corrigées pour trouver la concentration en calcium qu'aurait eu le système s'il n'y avait eu aucune évaporation par l'équation :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (5.2)$$

où C_1 est la concentration (mol/L) s'il n'y avait pas eu de perte d'eau, V_1 est le volume initial

(mL) et C_2 et V_2 sont la concentration (mol/L) et le volume (mL) à un temps choisi.

Malgré ces corrections, la perte de volume d'eau est considérée excessive à 40 et 45°C. À ces températures, pour une même quantité totale en calcium, l'évaporation de l'eau mène à une plus grande concentration en ions, forçant le système à se rapprocher de la saturation plus rapidement. Ce phénomène entraîne un ralentissement du taux de dissolution de la calcite, puisque les mécanismes de précipitation commencent à influencer le système. C'est pour cette raison que les résultats expérimentaux à ces températures ne sont pas pris en compte ici.

5.1.3 Concentrations des espèces carbonatées

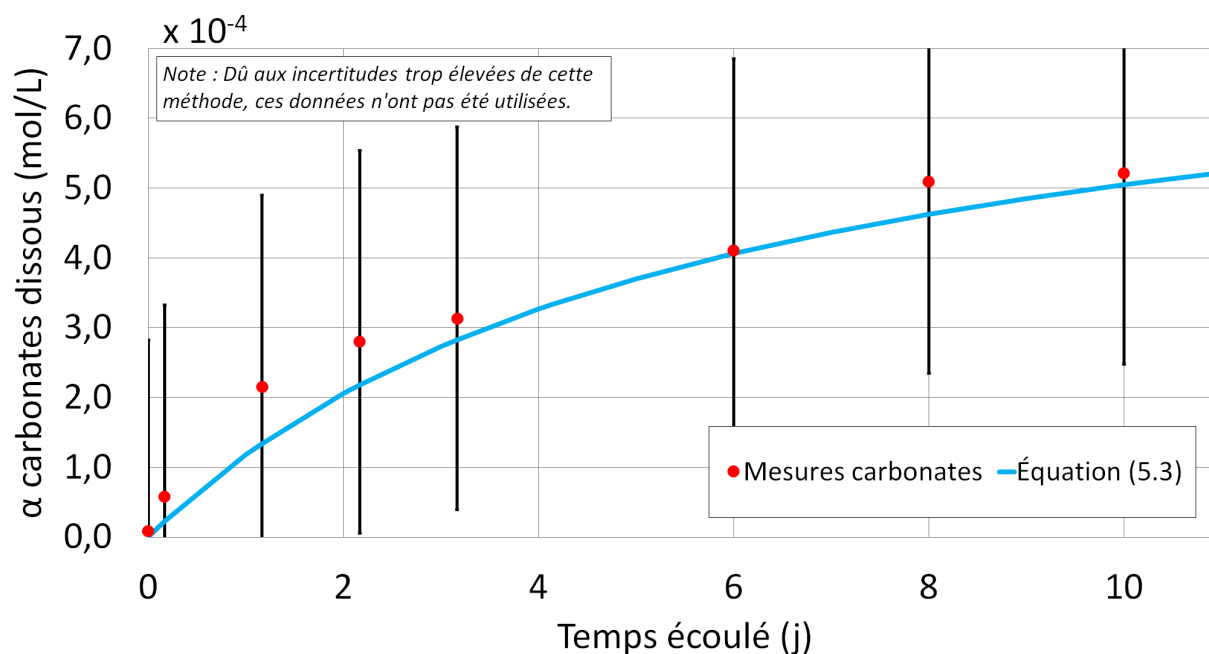
À huit reprises durant chaque expérience, un second échantillon est prélevé, et ce afin de mesurer la quantité totale en carbonates dissous dans l'eau. Pour minimiser l'effet de la perte de volume dans le montage, seules 8 mesures en carbonates sont faites pour chacune des expériences, par une sonde prévue à cet effet. De manière similaire au calcium, une moyenne des résultats expérimentaux des deux expériences parallèles est utilisée pour ensuite être décrite par une équation similaire à l'isotherme de Langmuir décrite par l'équation (5.3). Les figures 5.5a à 5.5f illustrent, aux points rouges, les données expérimentales mesurées et, par la ligne bleue, présentent les courbes utilisées pour représenter la concentration en carbonates dans l'eau en tout temps.

$$\alpha_{carbonates} = \frac{\gamma\delta t}{1 + \gamma t} \quad (5.3)$$

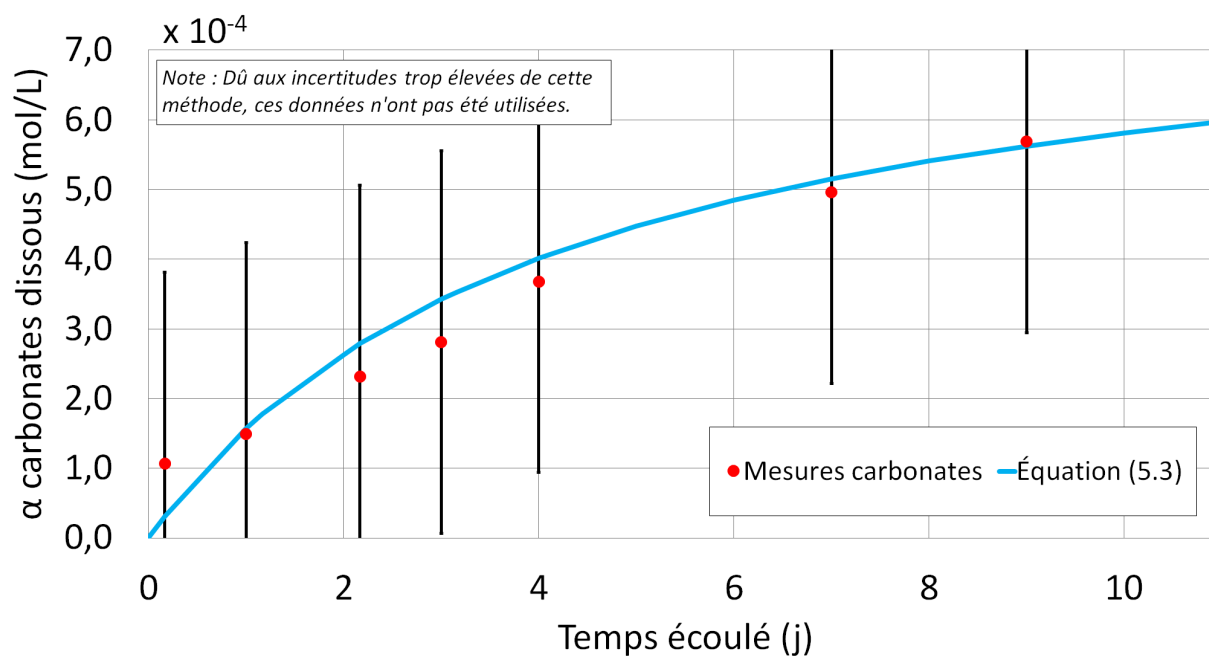
où α_{Ca} est l'activité des *carbonates* (mol/L), t est le temps (s), γ est une constante arbitraire spécifique à la température et δ est la concentration maximale en Ca dans l'eau.

Il est cependant important de noter que la méthode utilisée pour mesurer les carbonates, soit une sonde à membrane sélective au CO_2 , est non robuste, entraînant une incertitude si élevée que les mesures expérimentales ne peuvent pas être utilisées directement. En effet, celle-ci nécessite une longue période de temps avant de se stabiliser, soit entre 5 et 20 minutes. Tout ce temps permet au système de se dégazer et fausse les résultats enregistrés. De plus, la valeur de stabilité est choisie en observant plusieurs valeurs constantes de suite, mais celles-ci varient tout de même très fortement en peu de temps. Pour de prochaines expériences, la titration, une méthode légèrement plus longue, mais beaucoup plus fiable, devrait être choisie afin de mesurer les carbonates dans les échantillons d'eau. L'information recueillie par la sonde à CO_2 peut cependant être utilisée de façon qualitative. En effet, puisque la concentration en espèces carbonatées augmente de façon régulière tout au long de l'expérience, cela confirme

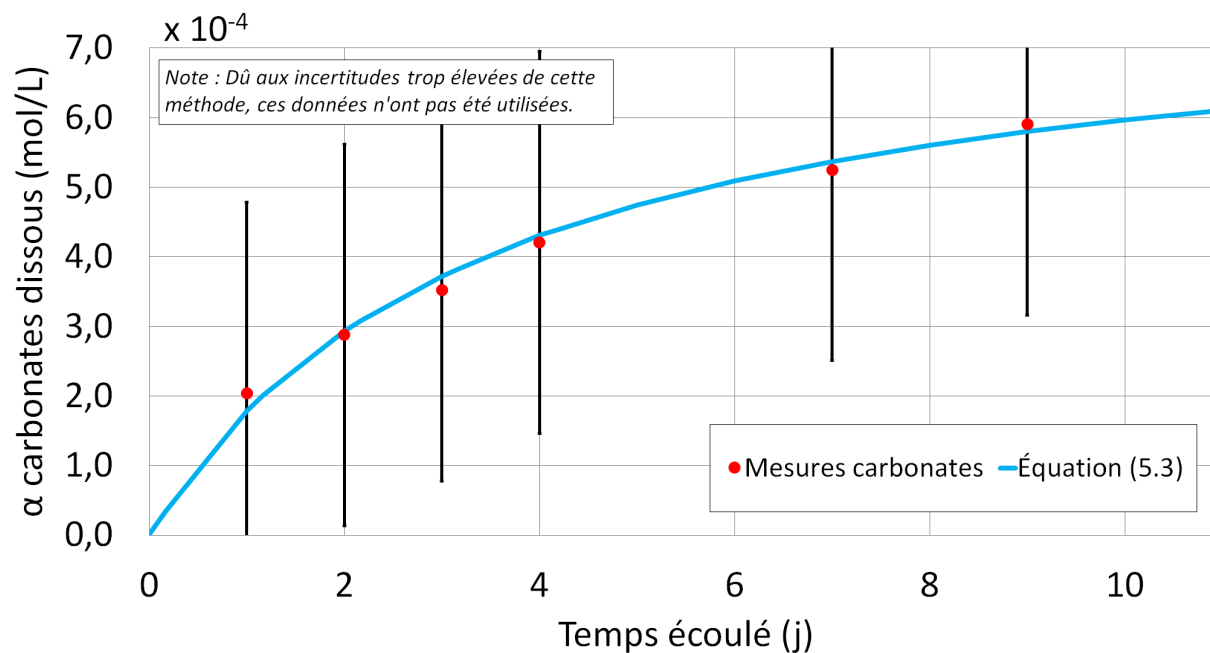
que le montage est sous les conditions d'un système carbonaté ouvert, soit en équilibre avec l'atmosphère. Les figures 5.5a à 5.5f sont donc présentées afin d'illustrer l'évolution en carbonates dissous au fil du temps, mais ne sont pas utilisées pour les calculs. C'est plutôt la pCO_2 et le pH qui dictent les concentrations en $H_2CO_3^*$, HCO_3^- et CO_3^{2-} .



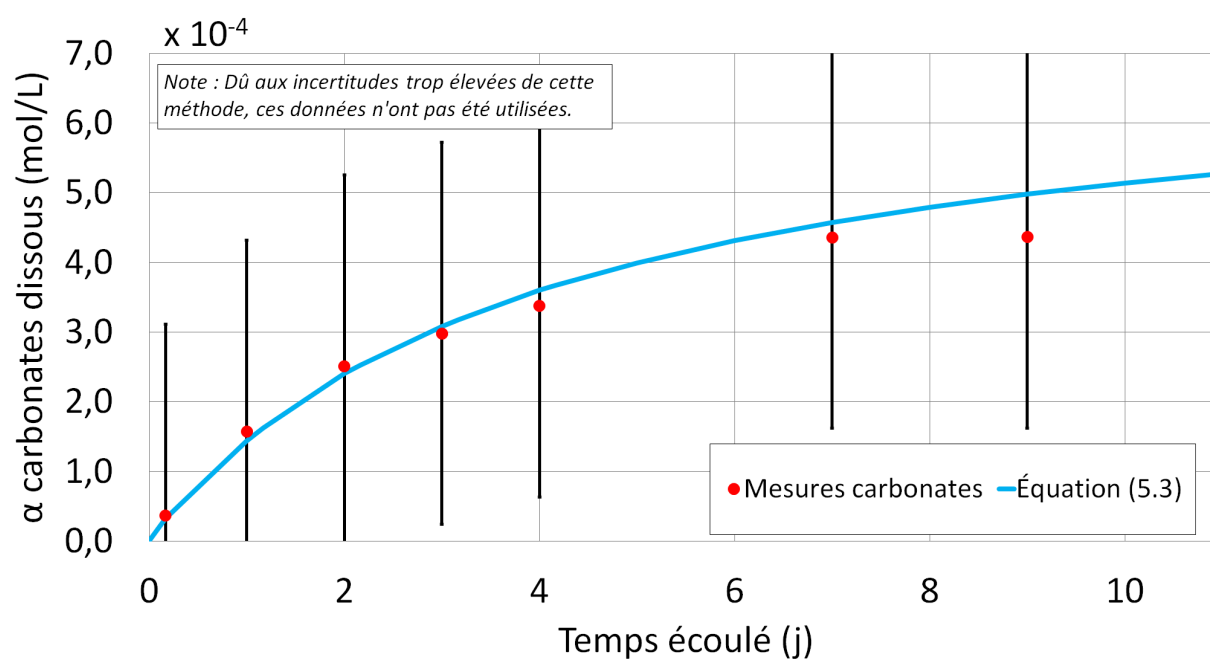
(a) Température de l'essai : 10°C



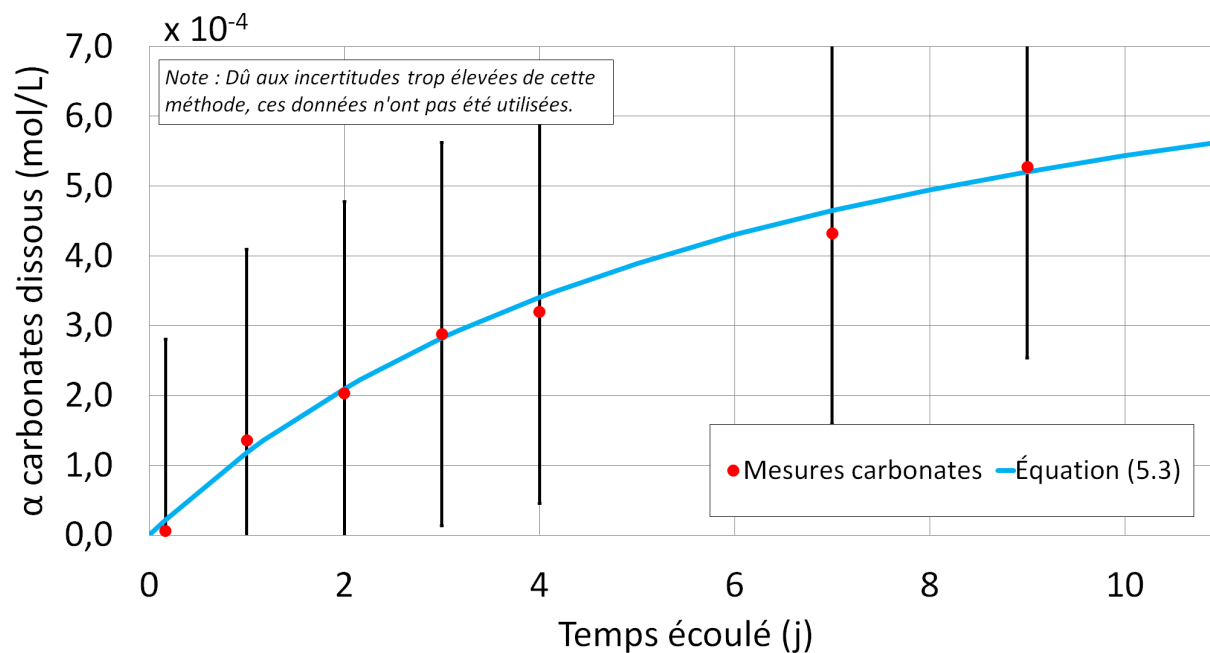
(b) Température de l'essai : 15°C



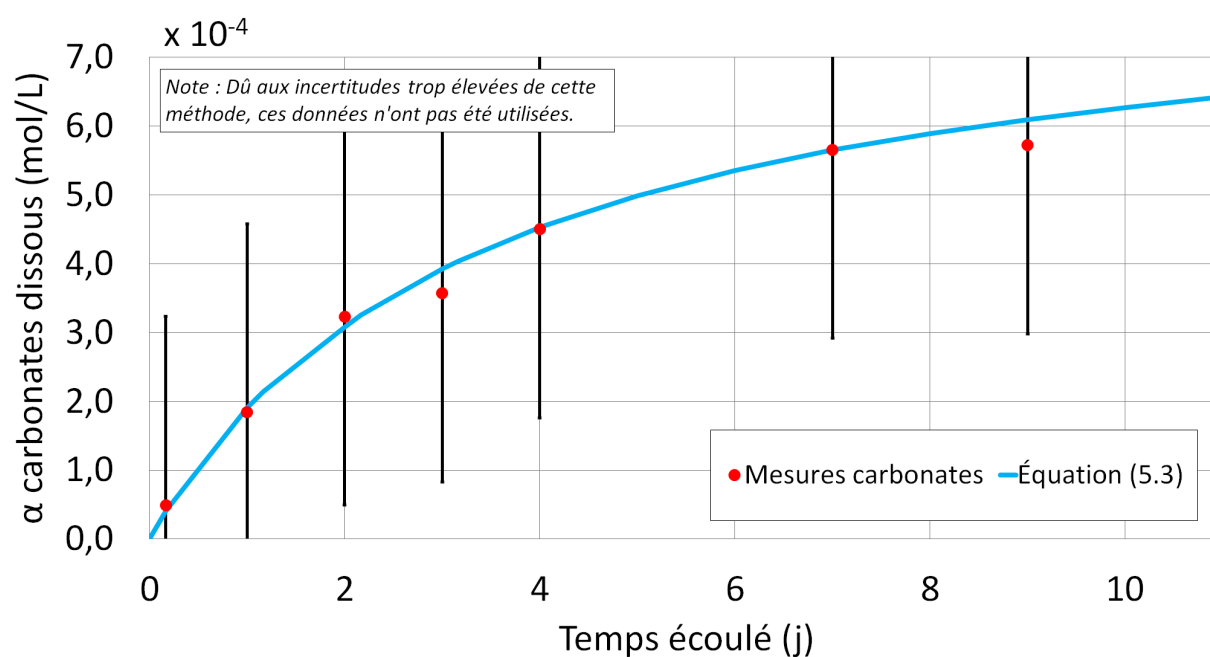
(c) Température de l'essai : 20°C



(d) Température de l'essai : 25°C



(e) Température de l'essai : 30°C



(f) Température de l'essai : 35°C

Figure 5.5 Courbes décrivant l'évolution de la somme des carbonates dissous en fonction du temps.

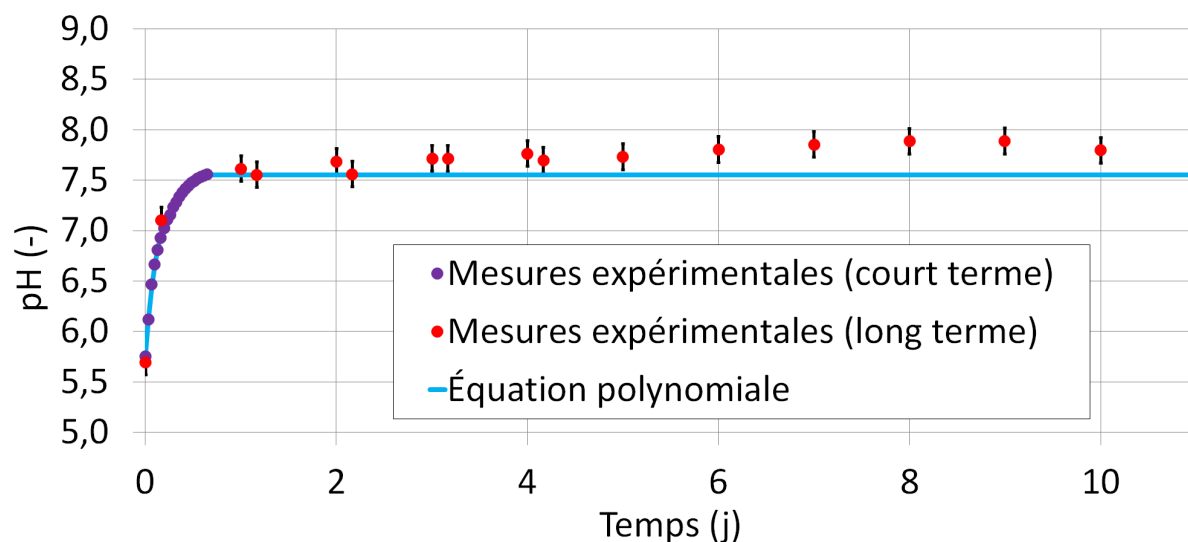
5.1.4 pH

Finalement, la dernière donnée directement mesurée au cours des expériences est le pH. Puisque celui-ci varie très rapidement en début d'expérience, deux campagnes d'échantillonnage ont été faites. Premièrement, les valeurs de pH sont mesurées 17 fois sur une période de 11 jours, au même moment que la prise d'échantillon d'eau utilisée pour mesurer la concentration en Ca . Les données expérimentales sont ainsi prises de manière intermittente et nécessitent à chaque fois l'atteinte de l'équilibre entre le système et la sonde. Ensuite, une deuxième campagne d'échantillonnage a été faite, dans le but spécifique de mesurer la variation du pH au tout début de l'expérience. Ainsi, à 10, 20, 30 et 40°C, le pH a été mesuré en continu sur une période variant entre 6 et 16 heures, jusqu'à ce que l'augmentation du pH ralentisse et que sa valeur tende vers la stabilité. Les figures 5.6a à 5.6d illustrent, aux points rouges, les données expérimentales mesurées à long terme et, aux points violets, les données expérimentales mesurées à court terme. La ligne bleue présente les courbes utilisées pour représenter le pH dans l'eau en tout temps. Ainsi, les valeurs de pH mesurées à court et à long terme ne tendent pas toujours vers la même valeur d'équilibre. De par sa mesure continue, c'est la valeur de plateau décrite par les valeurs mesurées à court terme qui est choisie, au détriment de celles mesurées de façon intermittente sur 11 jours. En effet, une mesure unique nécessite l'atteinte de l'équilibre dans des conditions différentes que dans l'incubateur, puisque le montage est directement influencé par un changement de température, de pression et par l'atmosphère du laboratoire. Les courbes bleues des figures 5.6a à 5.6d sont donc choisies en ajustant, par le logiciel Excel, un polynôme de degré 4 aux données expérimentales mesurées à court terme. Une valeur stable est ensuite posée suite à l'approche de l'équilibre. De prochains travaux gagneraient à étudier plus précisément l'évolution à long terme du pH, puisque celui-ci influence directement les concentrations de tous les ions dissouts. Ensuite, une valeur de pH continue et stable est choisie pour chaque expérience après l'atteinte du plateau. Finalement, puisque les mesures à court terme n'ont pas été faites pour chaque température, une moyenne de chaque fonction est utilisée pour décrire le pH en tout temps pour l'analyse des résultats à 15, 25 et 35°C. Puisqu'un essai à court terme n'a pas été fait à 5°C, les données mesurées à long terme à cette température ne sont pas utilisées. Finalement, à partir du pH, il est possible de trouver l'activité des ions H^+ , puisque celle-ci se définit par :

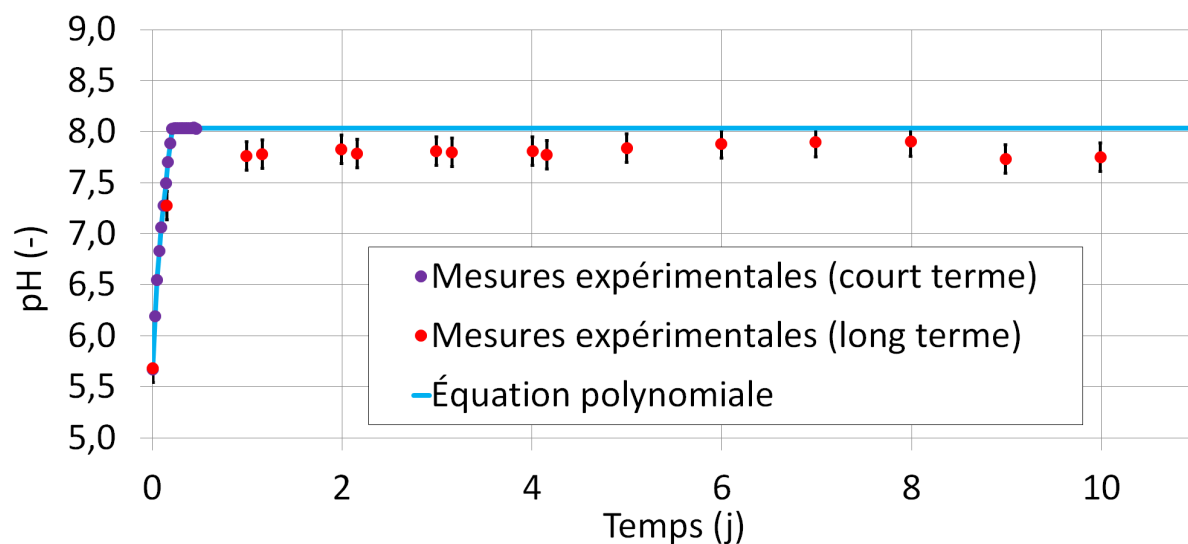
$$\alpha_{H^+} = 10^{-pH} \quad (5.4)$$

La figure 5.7 regroupe l'ensemble des courbes de pH utilisées à différentes températures dans la suite des calculs. La valeur du pH change donc en fonction de la température, avec une valeur plus élevée lorsque la température est plus grande. Cela s'explique par le fait que la

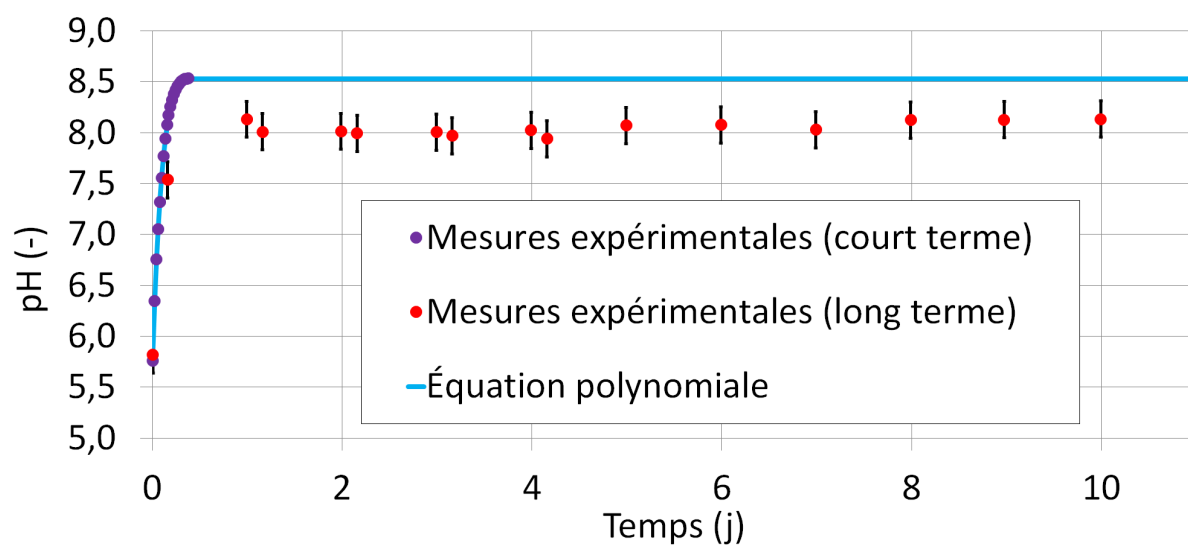
solubilité du CO_2 diminue lorsque la température augmente. Une perte de CO_2 cause une diminution de l'acidité de l'environnement, augmentant ainsi le pH. Une température basse affecte les taux de réaction de la calcite, puisque des conditions plus acides mènent à une plus forte solubilisation du calcium. Inversement, des températures élevées favoriseront une précipitation de la calcite.



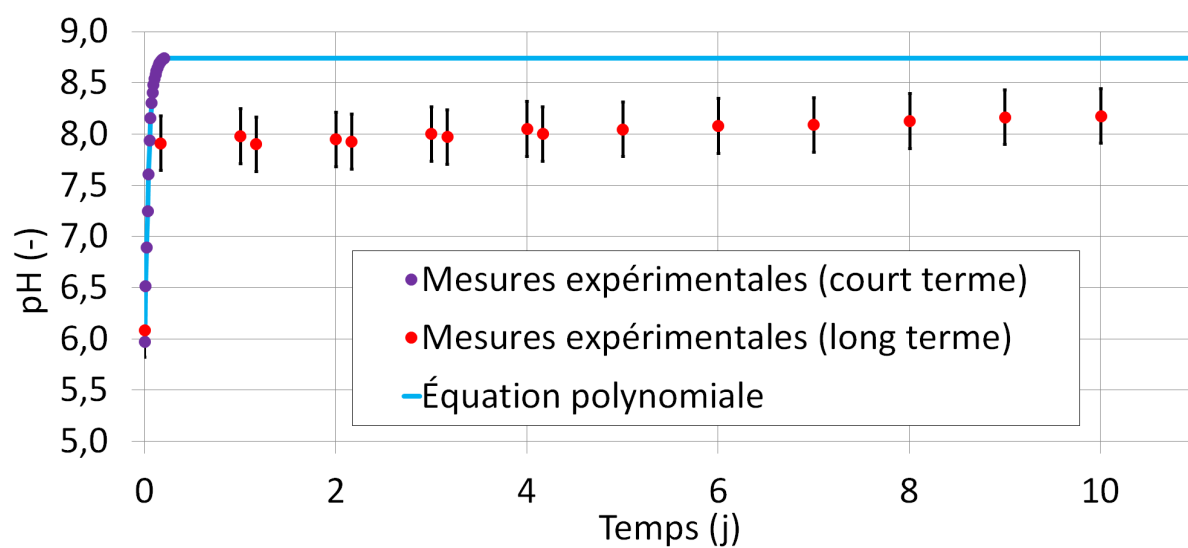
(a) Température de l'essai : 10°C



(b) Température de l'essai : 20°C



(c) Température de l'essai : 30°C



(d) Température de l'essai : 40°C

Figure 5.6 Courbes décrivant l'évolution du pH en fonction du temps.

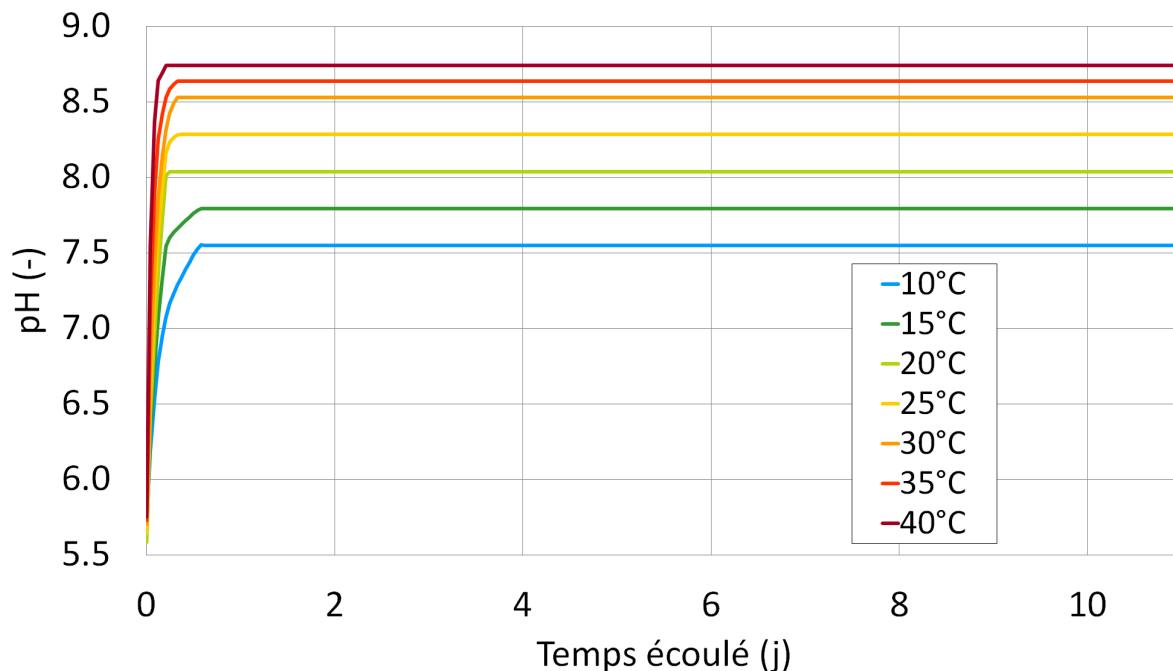


Figure 5.7 Synthèse des interpolations du pH.

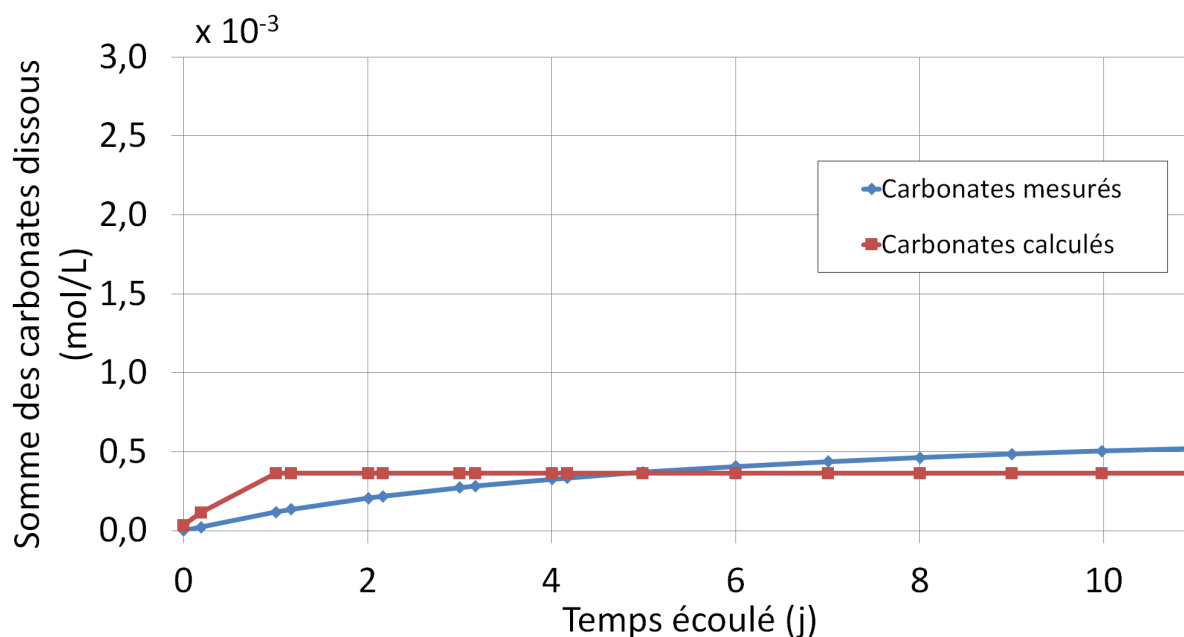
5.2 Identifications des autres ions en jeu

Tel que décrit dans le chapitre 2, un système où la calcite se dissout dans l'eau met en jeu plusieurs espèces chimiques : le calcium (Ca), l'acide carbonique (H_2CO_3), le bicarbonate (HCO_3^-), le carbonate (CO_3^{2-}) et l'ion d'hydrogène (H^+). À partir des mesures expérimentales, il est alors possible de calculer les concentrations de tous ces ions en tout temps dans le système.

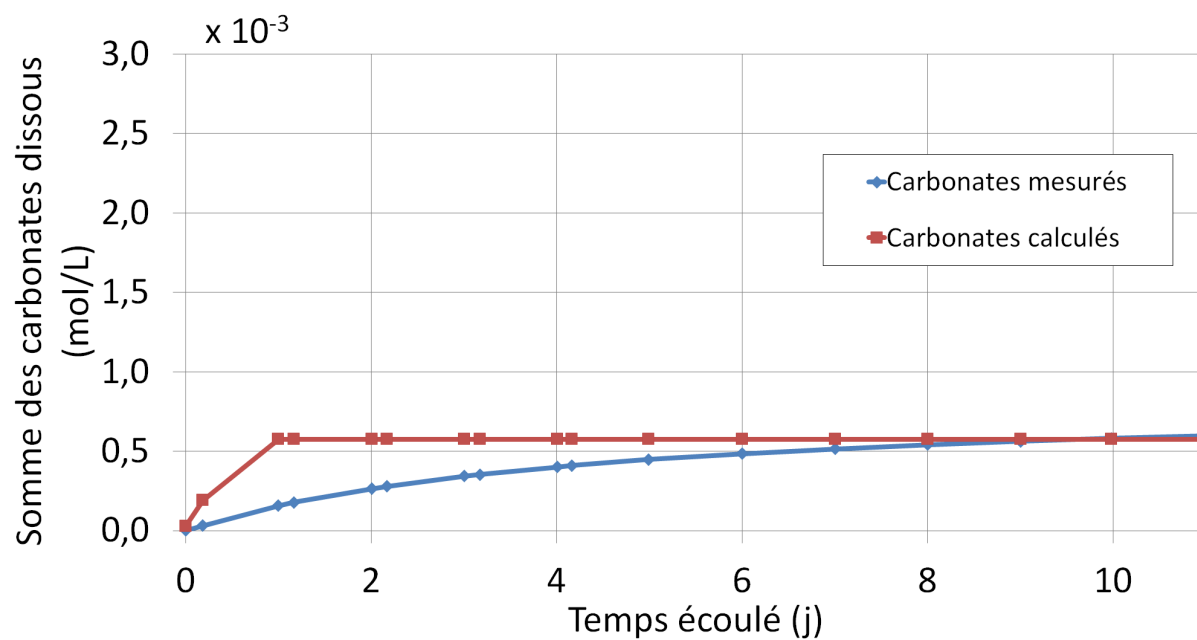
5.2.1 Espèces carbonatées

Ainsi, les concentrations des espèces carbonatées dissoutes sont directement liées au pH et à la pression partielle en CO_2 . De façon générale, la valeur de p_{CO_2} de l'atmosphère est considérée comme stable et ayant une valeur de $10^{-3,5}$ atm à 25°C (Fetter, 2001). Dans le cas présent, puisque les expériences se sont faites à l'intérieur dans un laboratoire à l'École Polytechnique de Montréal, cette valeur n'est pas choisie. Ce sont les mesures expérimentales de Dominique Claveau-Mallet (2016) qui ont été utilisées, pour finalement offrir la p_{CO_2} moyenne de $10^{-3,29}$ atm. À partir de cette valeur, l'équation (2.7) est utilisée pour trouver la concentration en $H_2CO_3^*$. Ensuite, l'équation (2.8) est utilisée pour trouver la concentration en HCO_3^- . Fi-

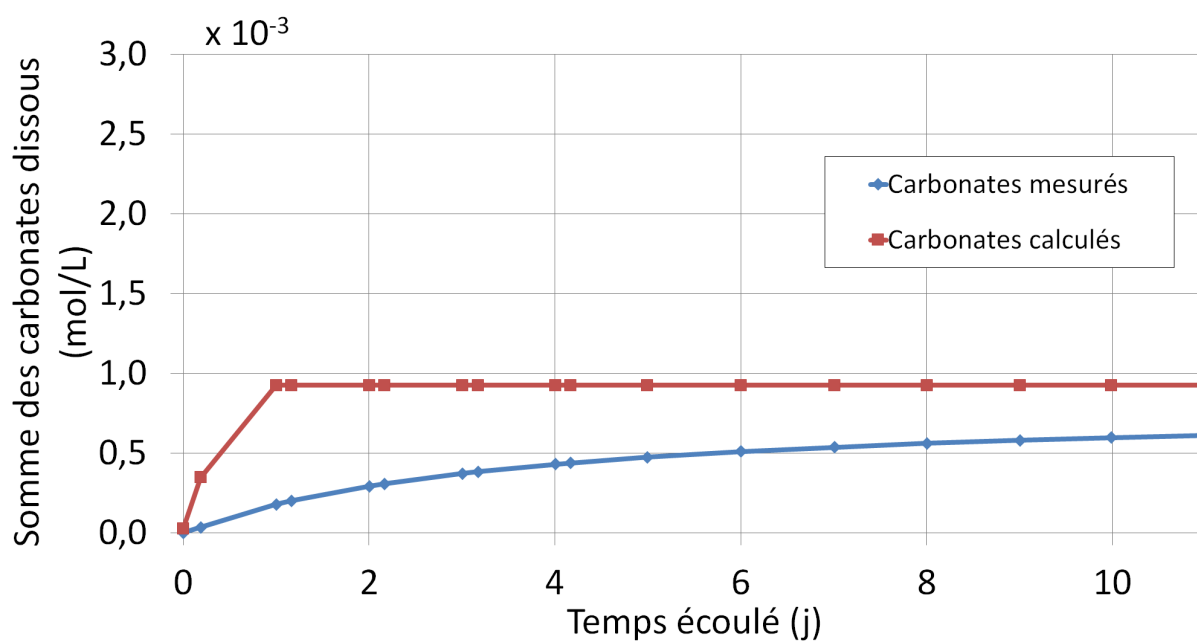
nalement, et de manière très semblable aux deux étapes précédentes, l'équation (2.9) est utilisée pour trouver la concentration en CO_3^{2-} . À partir de ces équations, l'activité de toutes ces espèces carbonatées est connue en tout temps jusqu'à 11 jours, soit la durée totale des expériences. On peut comparer la somme des concentrations calculées de cette manière à la mesure des espèces carbonatées faites par la sonde à membrane spécifique au CO_2 , tel qu'illustré aux figures 5.8a à 5.8f, dont l'échelle verticale est la même afin de mieux visualiser l'effet de la température. On remarque que les activités calculées sont presque systématiquement supérieures aux valeurs mesurées, sauf à 10°C . Cela s'explique par le temps trop long nécessaire pour atteindre la stabilité par la sonde. Cette période d'attente crée du dégazage qui influence les mesures faites dans l'eau échantillonnée. Cette perte en CO_2 diminue l'acidité de l'eau, ce qui explique pourquoi les valeurs mesurées par la sonde sont beaucoup plus faibles que celles calculées avec une p_{CO_2} stable. L'exception à 10°C pourrait être causée par une mauvaise évaluation de l'atteinte de la stabilité, qui pourrait aussi être impactée par la différence de température avec l'air ambiant. Les figures 5.9a à 5.9c décrivent la variation des trois espèces carbonatées sur 11 jours. À la figure 5.9a, aucune variation n'est visible sur toute la durée de l'expérience. Cette invariabilité est normale, puisque la valeur en $H_2CO_3^*$ est seulement influencée par la p_{CO_2} , qui elle-même est posée stable. Les figures suivantes montrent cependant une variation très marquée en début d'expérience, puisque les concentrations en HCO_3^- et en CO_3^{2-} sont directement influencées par la valeur du pH. Le pH ayant une très grande influence sur l'activité de ces espèces, il est normal que leurs valeurs soient aussi proportionnelles à la température.



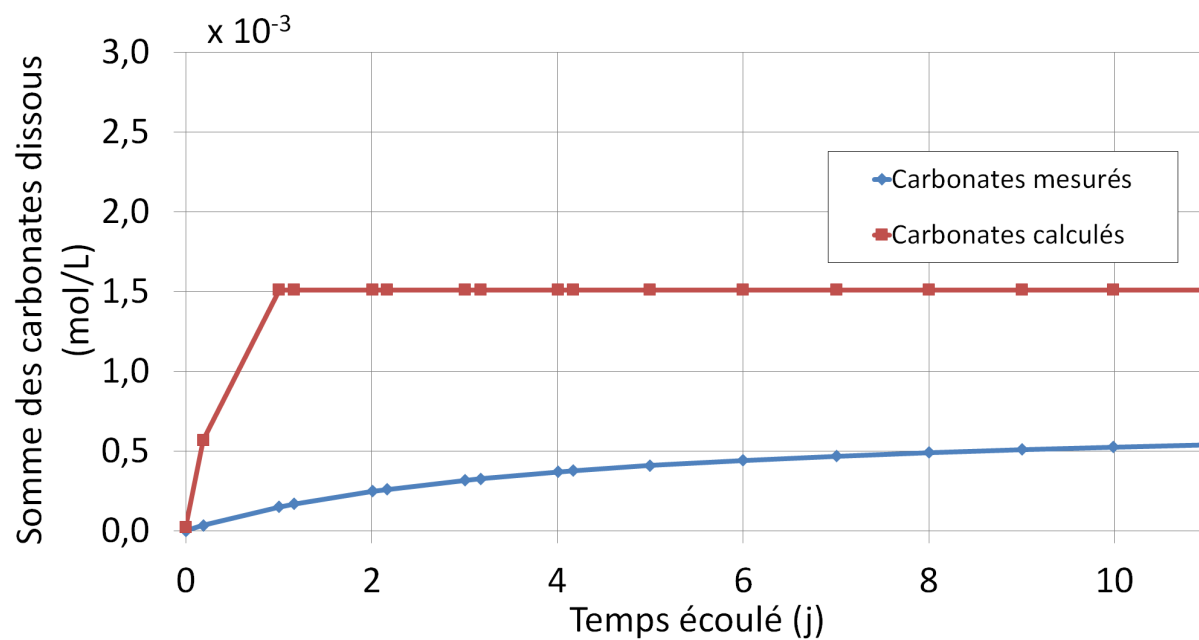
(a) Température de l'essai : 10°C



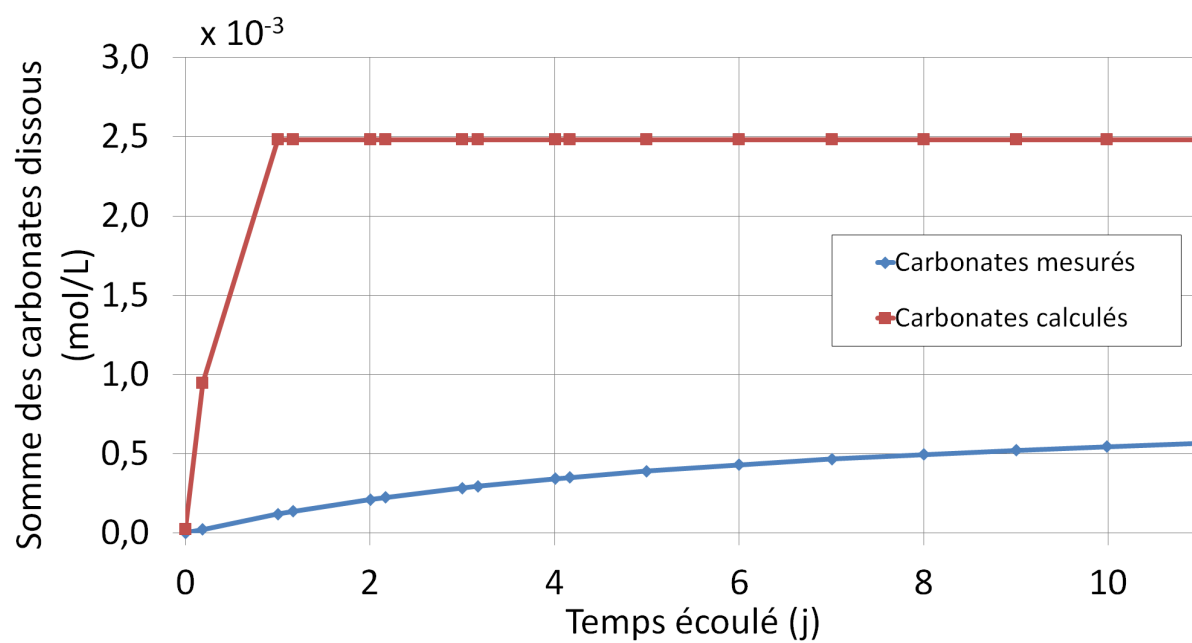
(b) Température de l'essai : 15°C



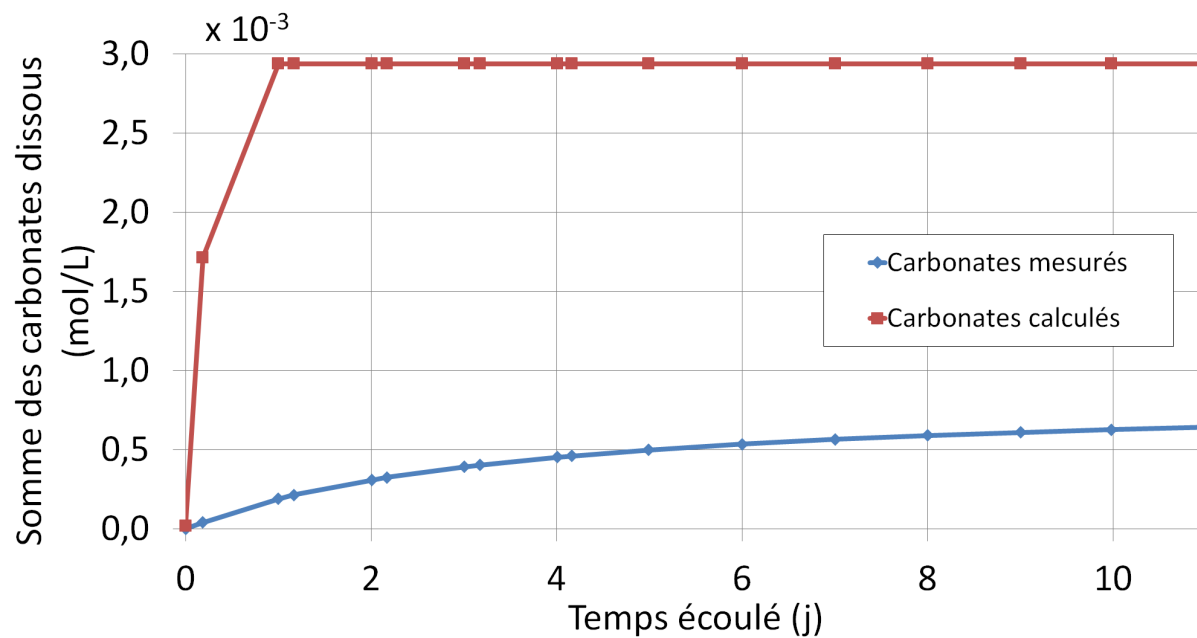
(c) Température de l'essai : 20°C



(d) Température de l'essai : 25°C

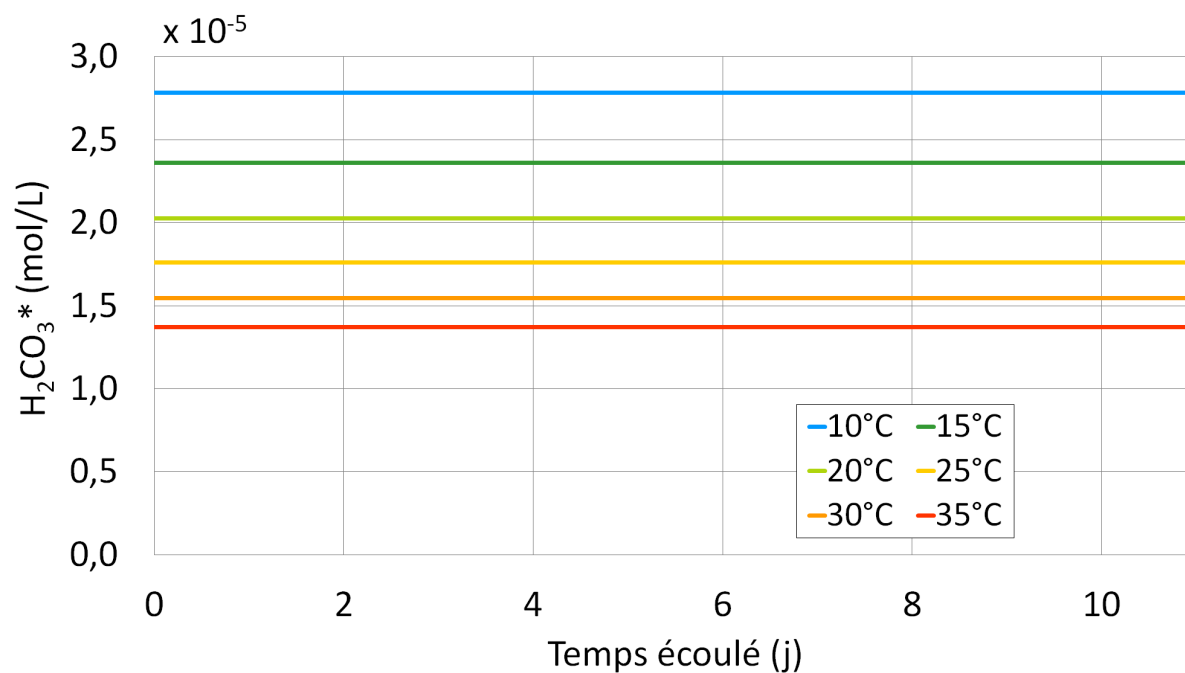


(e) Température de l'essai : 30°C



(f) Température de l'essai : 35°C

Figure 5.8 Comparaison entre les carbonates mesurés par sonde spécifique au CO_2 et calculée à partir de la p_{CO_2} .



(a) Synthèse du $H_2CO_3^*$

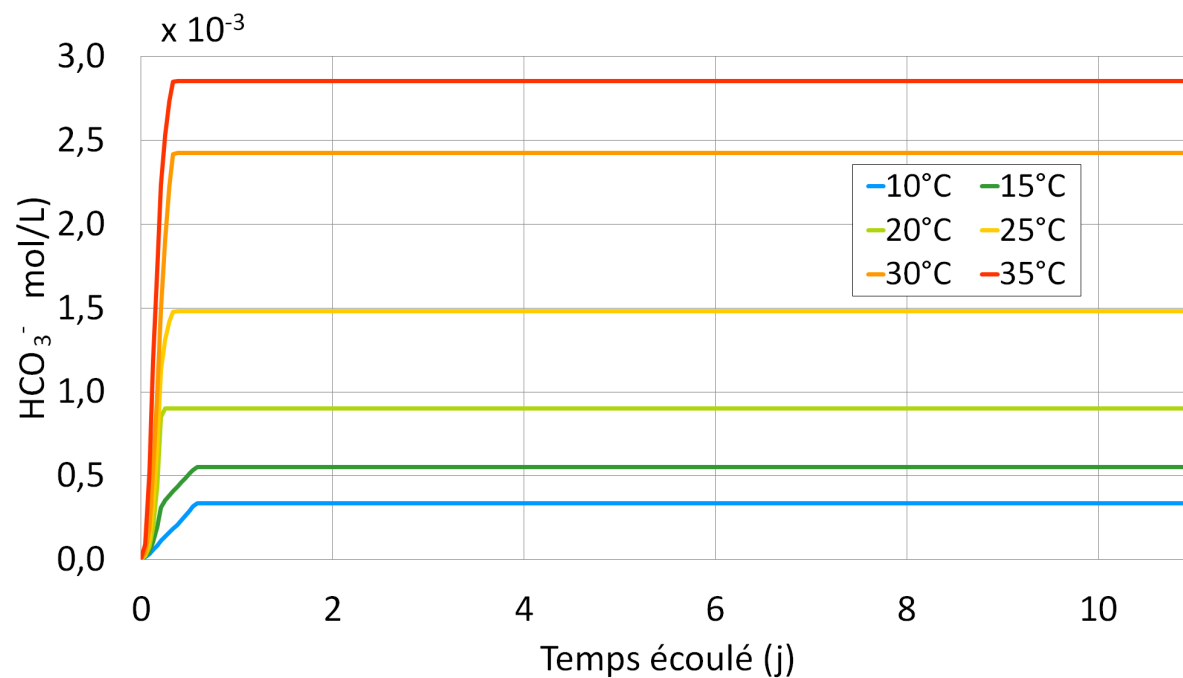
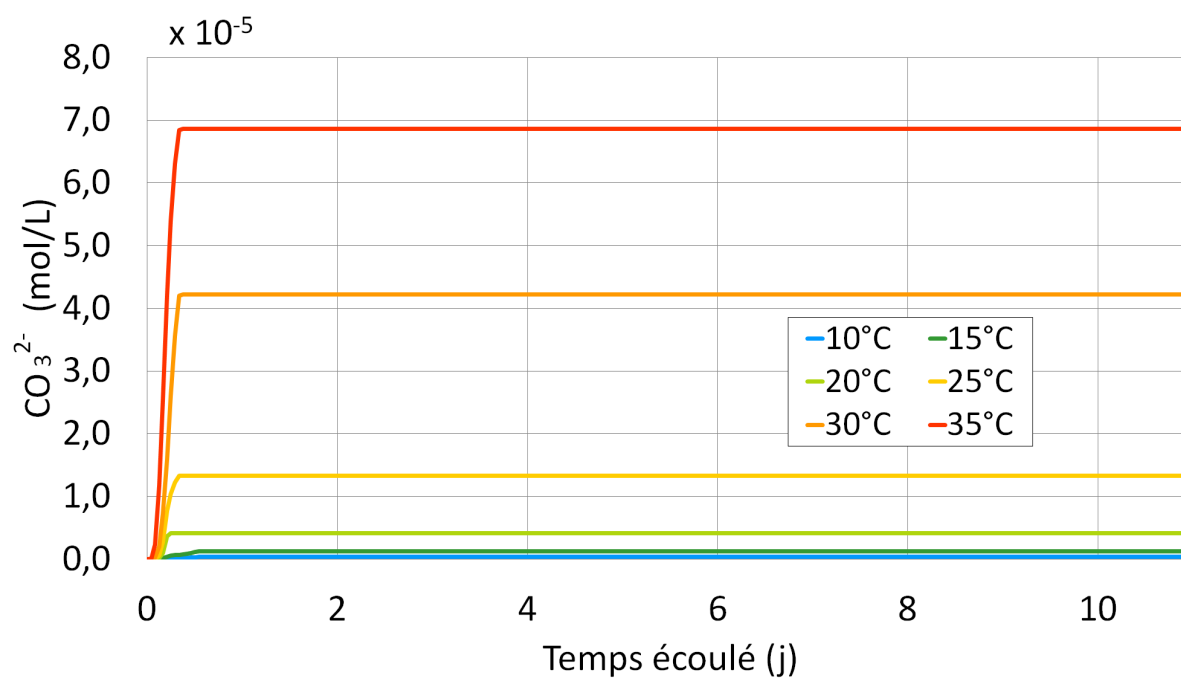
(b) Synthèse du HCO_3^- (c) Synthèse du CO_3^{2-}

Figure 5.9 Synthèses des valeurs des différentes espèces carbonatées selon la température.

5.2.2 Calcium

Lors des analyses chimiques par absorption atomique, c'est la valeur totale en calcium qui est mesurée, soit la somme de l'ion Ca^{2+} et du $CaCO_{3(aq)}$. Afin de séparer les deux espèces, une simulation numérique est utilisée. Ainsi, l'ensemble des expériences a été reproduit en simulant les mécanismes géochimiques ayant lieu dans un bécher à température constante sur 11 jours. Au final, le modèle produit les concentrations individuelles de toutes les espèces dissoutes sur l'ensemble du bécher. En sélectionnant uniquement les concentrations en Ca^{2+} et en $CaCO_{3(aq)}$, il est possible de trouver la proportion de ces deux espèces pour chaque température. Les pourcentages utilisés pour trouver la concentration en ions Ca^{2+} en tout temps pour 11 jours sur tous les résultats expérimentaux sont regroupés au tableau 5.1.

Tableau 5.1 Proportion du Ca^{2+} par rapport au $CaCO_{3(aq)}$

Température (°C)	Pourcentage de Ca^{2+}
10	99,70
15	99,66
20	99,62
25	99,56
30	99,51
35	99,44

5.3 Taux de dissolution

Dans le but de décrire les données expérimentales de la même manière que dans la littérature, le taux de dissolution R de la calcite doit être trouvé. Afin de tenir compte du volume d'eau et de la surface exposée de la roche, Plummer et Wigley (1976) décrivent le taux de dissolution par :

$$R = \frac{V}{A} \cdot \frac{dCa}{dt} \quad (5.5)$$

où V est le volume d'eau (mL), A est l'aire de la roche exposée à l'eau (cm^2), Ca est l'activité en calcium (mol/L) et t est le temps (s).

Pour trouver la dérivée de l'activité du Ca , il suffit de trouver la dérivée de l'équation utilisée pour décrire la variation du Ca en fonction du temps. Ainsi, la dérivée de l'équation (5.1) est :

$$\frac{d\alpha_{Ca}}{dt} = \frac{\gamma\delta}{(1 + \gamma t)^2} \quad (5.6)$$

Le taux de réaction R est donc décrit par :

$$R = \frac{V}{A} \cdot \frac{\gamma\delta}{(1 + \gamma t)^2} \quad (5.7)$$

La figure 5.10 dépeint les différents taux de réaction R calculés sur 11 jours entre 10 et 35°C. Au début de l'expérience, c'est aux plus hautes températures que R est le plus élevé. Après plusieurs jours, cependant, le taux de réaction diminue pour finalement devenir plus faible qu'aux températures froides. À l'approche de l'équilibre, le taux de réaction diminue. Puisque les plus hautes températures subissent l'influence de la perte d'eau par évaporation et celle de la perte du CO_2 de par sa plus faible solubilité à de hautes températures, l'équilibre survient plus rapidement, ce qui explique la plus grande variation pour R . À de plus faibles températures, cependant, le taux de réaction diminue aussi lors de l'approche de l'équilibre, mais ce dernier n'est pas atteint lors des expériences. La figure 5.10 présente néanmoins la tendance de toutes les courbes à se rapprocher de zéro. L'équilibre est simplement atteint plus lentement à de plus faibles températures.

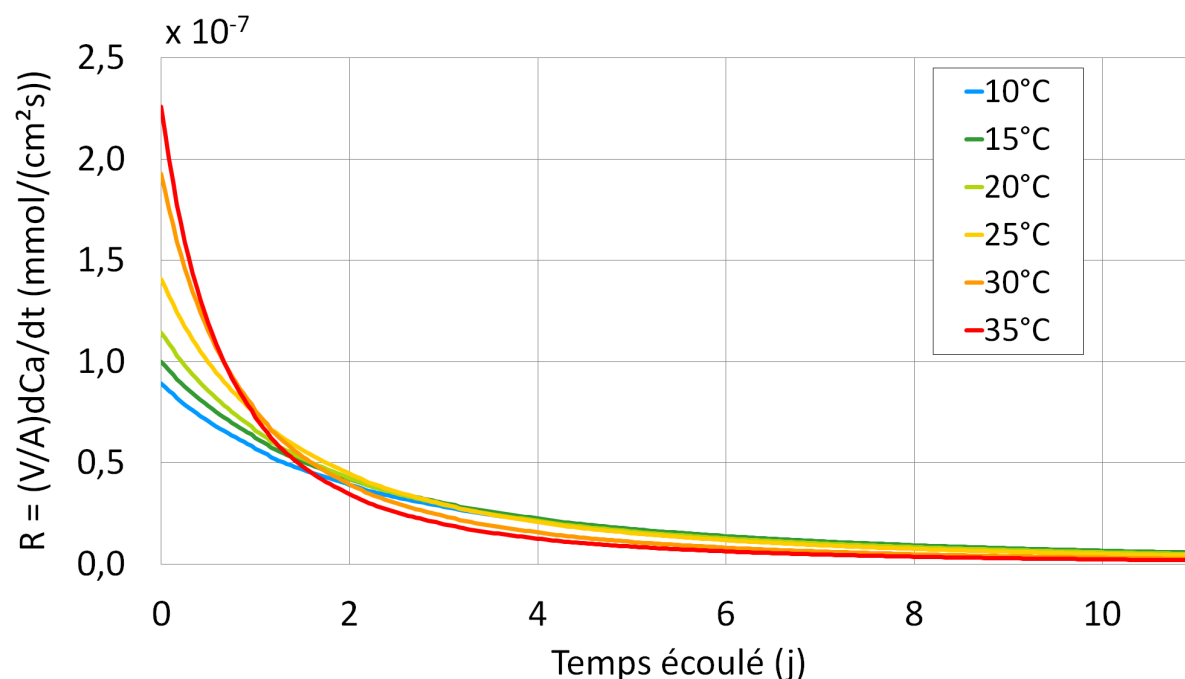


Figure 5.10 Synthèse des taux de réaction R .

5.4 Constantes de réaction

R , $\alpha_{Ca^{2+}}$, $\alpha_{H_2CO_3^*}$, $\alpha_{HCO_3^-}$, $\alpha_{CO_3^{2-}}$ et α_{H^+} forment donc 6 variables indépendantes connues reliées entre elles par les constantes de réaction k . Afin de trouver ces valeurs, une analyse par régression linéaire multiple est faite, à l'aide du logiciel MATLAB. En se référant au modèle de Plummer *et al.* (1978), les variables indépendantes sont mises en relation par régression linéaire multiple afin de respecter les équations développées par ces auteurs.

Ainsi, une régression linéaire multiple est utilisée pour définir les constantes de réaction k_1 à k_4 du modèle PWP décrit à l'équation (2.15) :

$$R = k_1\alpha_{H^+} + k_2\alpha_{H_2CO_3^*} + k_3\alpha_{H_2O} - k_4\alpha_{Ca^{2+}}\alpha_{HCO_3^-} \quad (5.8)$$

Afin d'effectuer les régressions linéaires multiples, le taux de réaction R est posé comme étant une variable dépendante de quatre variables indépendantes, soit α_{H^+} , $\alpha_{H_2CO_3^*}$, α_{H_2O} et $\alpha_{Ca^{2+}}\alpha_{HCO_3^-}$. Quatre coefficients de régression, soit k_1 à k_4 , permettent de décrire l'influence des différentes variables indépendantes sur la variable dépendante. Cette analyse statistique permet donc de calculer les valeurs de k_1 à k_4 produisant le meilleur ajustement sur l'évolution du taux de réaction R en fonction du temps.

Au tableau 5.2 sont recensés les différents résultats obtenus par régression linéaire multiple en plus des valeurs théoriques de Plummer *et al.* (1978). Ainsi, on remarque que les constantes de réactions sont différentes entre les valeurs théoriques et expérimentales, ce qui est attendu, puisque Plummer *et al.* (1978) ont formé leurs conclusions à partir de calcite pure et que les expériences décrites dans ce mémoire ont été faites sur du calcaire.

Concernant k_1 , on voit que l'influence de l'ion H^+ sur la dissolution de la calcite est très semblable. En effet, à 10, 15 et 20°C, les valeurs se retrouvent dans le même ordre de grandeur. À 25, 30 et 35°C, les résultats s'éloignent un peu de la théorie, ce qui voudrait dire que le pH devient plus critique à de plus hautes températures.

Ensuite, une différence significative se retrouve dans les résultats de k_2 , puisqu'aucune variation n'est notée dans le temps dans les expériences. En effet, cette observation est logique puisque cette constante est directement influencée par l'activité du $H_2CO_3^*$, qui ne varie pas lorsqu'un système est ouvert à l'atmosphère. Pour Plummer *et al.* (1978), la pression partielle

en CO_2 est contrôlée et donc varie selon leurs besoins, ce qui explique pourquoi ils obtiennent un k_2 non nul. Les auteurs précisent cependant que l'équation décrivant la dissolution de la calcite à température et p_{CO_2} constantes est :

$$R = k_1\alpha_{H^+} + \text{constante} - k_4\alpha_{Ca^{2+}}\alpha_{HCO_3^-} \quad (5.9)$$

Tableau 5.2 Comparaison entre les constantes expérimentales de ce travail et celles fournies par le modèle PWP

Température (°C)	Constante de réaction	PWP (cm/s)	Ce travail (cm/s)	Écart relatif (%)
10	k1	$4,27 \times 10^{-2}$	$3,19 \times 10^{-2}$	25
	k2	$1,42 \times 10^{-5}$	0	100
	k3	$1,05 \times 10^{-7}$	$7,27 \times 10^{-8}$	31
	k4	$3,15 \times 10^{-2}$	$6,33 \times 10^{-1}$	1911
15	k1	$4,54 \times 10^{-2}$	$4,36 \times 10^{-2}$	4
	k2	$1,93 \times 10^{-5}$	0	100
	k3	$1,10 \times 10^{-7}$	$8,17 \times 10^{-8}$	25
	k4	$6,88 \times 10^{-2}$	$4,05 \times 10^{-1}$	489
20	k1	$4,82 \times 10^{-2}$	$6,95 \times 10^{-2}$	44
	k2	$2,59 \times 10^{-5}$	0	100
	k3	$1,14 \times 10^{-7}$	$9,46 \times 10^{-8}$	17
	k4	$1,49 \times 10^{-1}$	$2,95 \times 10^{-1}$	98
25	k1	$5,11 \times 10^{-2}$	$1,23 \times 10^{-1}$	140
	k2	$3,45 \times 10^{-5}$	0	100
	k3	$1,19 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^{-7}$	7
	k4	$3,23 \times 10^{-1}$	$1,97 \times 10^{-1}$	39
30	k1	$5,41 \times 10^{-2}$	$2,80 \times 10^{-1}$	418
	k2	$4,56 \times 10^{-5}$	0	100
	k3	$1,48 \times 10^{-7}$	$1,39 \times 10^{-7}$	6
	k4	$8,37 \times 10^{-1}$	$1,65 \times 10^{-1}$	80
35	k1	$5,72 \times 10^{-2}$	$9,01 \times 10^{-1}$	1477
	k2	$5,96 \times 10^{-5}$	0	100
	k3	$1,83 \times 10^{-7}$	$1,55 \times 10^{-7}$	15
	k4	$1,55 \times 10^0$	$1,69 \times 10^{-1}$	89

Puisque l'influence du CO_2 est nulle, la *constante* mentionnée à l'équation (5.9) est définie par k_3 . D'ailleurs, celle-ci est légèrement inférieure dans les expériences, ce qui signifie que l'influence du H_2O , dont l'activité est posée à 1 mol/L, est relativement moins importante ici que pour Plummer *et al.* (1978).

La constante k_4 , cependant, ne suit pas la même relation que les valeurs tirées du modèle PWP. Tel que présenté à la figure 5.11, cette figure dépeint une relation pratiquement inverse

entre les valeurs calculées par interpolations linéaires multiples par MATLAB et les valeurs calculées à l'aide des équations (2.16) et (2.17).

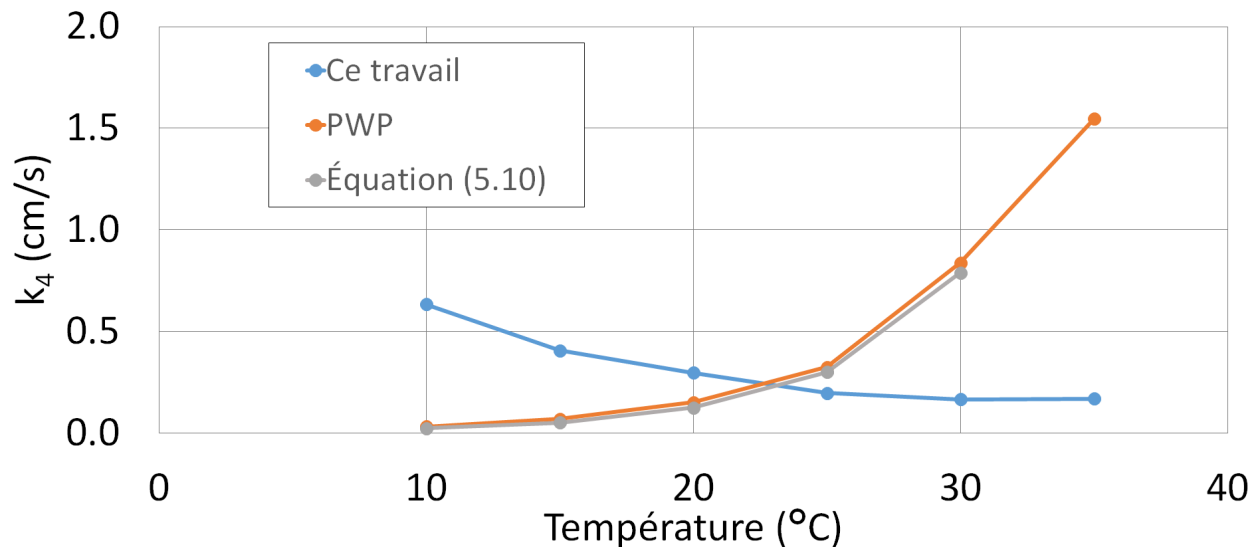
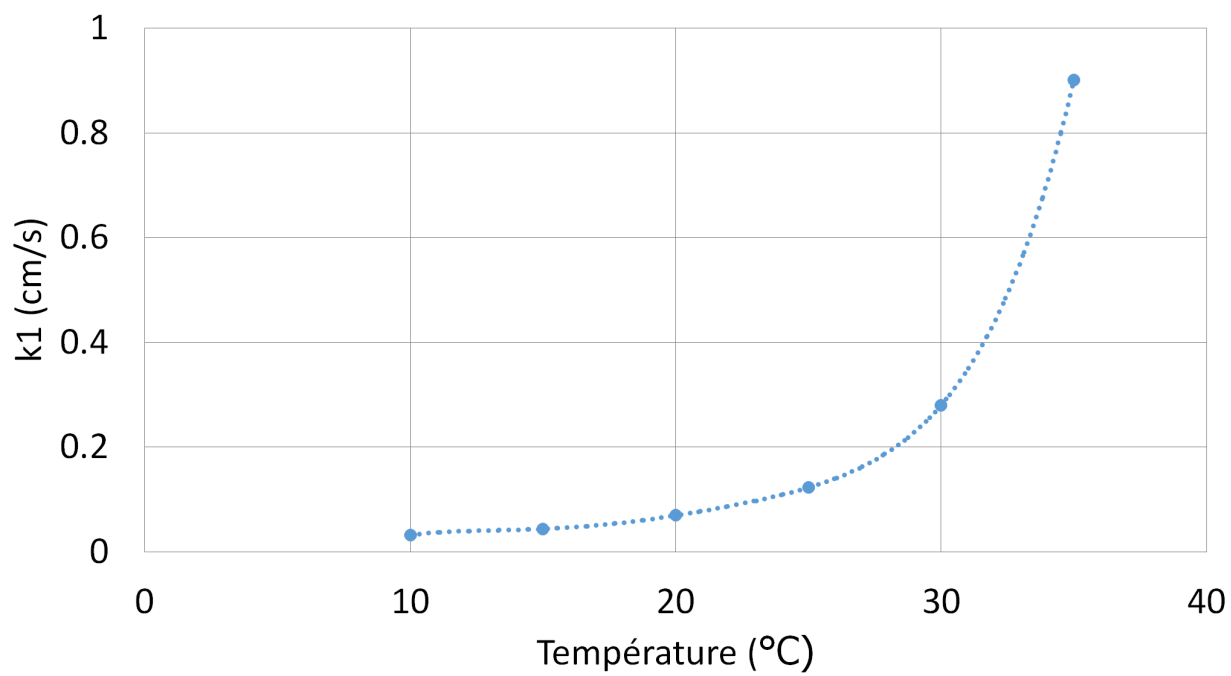


Figure 5.11 Valeurs de k_4 tirées du tableau 5.2.

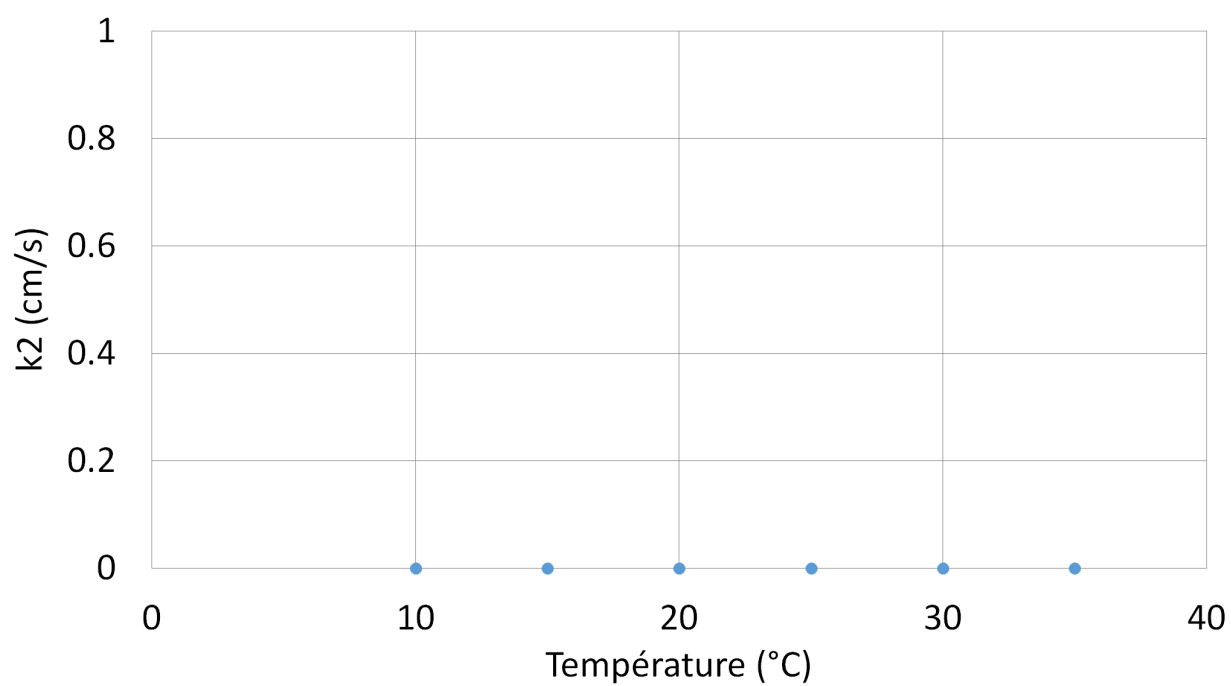
Ces résultats s'expliquent par le fait que les expériences faites dans le cadre de ce projet de maîtrise ont été faites dans des conditions de dissolution et jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, ce qui ne favorisait pas les conditions de précipitation de la calcite qui sont intégrées dans le modèle PWP par la constante k_4 . La régression ne peut alors pas bien cerner l'influence de la précipitation par rapport à l'ensemble des valeurs étudiées, ce qui, dans le cas présent, donne des résultats contraires à ce que prédit le modèle PWP. Ainsi, pour le moment, ce sont les valeurs de k_1 à k_3 , en plus de leurs constantes inverses respectives, qui devront être utilisées lors des modélisations futures, par l'équation (5.10) :

$$k_4 = k_{-1} + k_{-2}\alpha_{HCO_3^-} + k_{-3}\alpha_{OH^-} \quad (5.10)$$

En plaçant les résultats sous forme graphique en fonction de la température, des relations polynomiales sont mises de l'avant et peuvent être utilisées pour trouver ces constantes pour toutes les températures. Ces représentations visuelles sont présentées aux figures 5.12a à 5.12c.



(a)



(b)

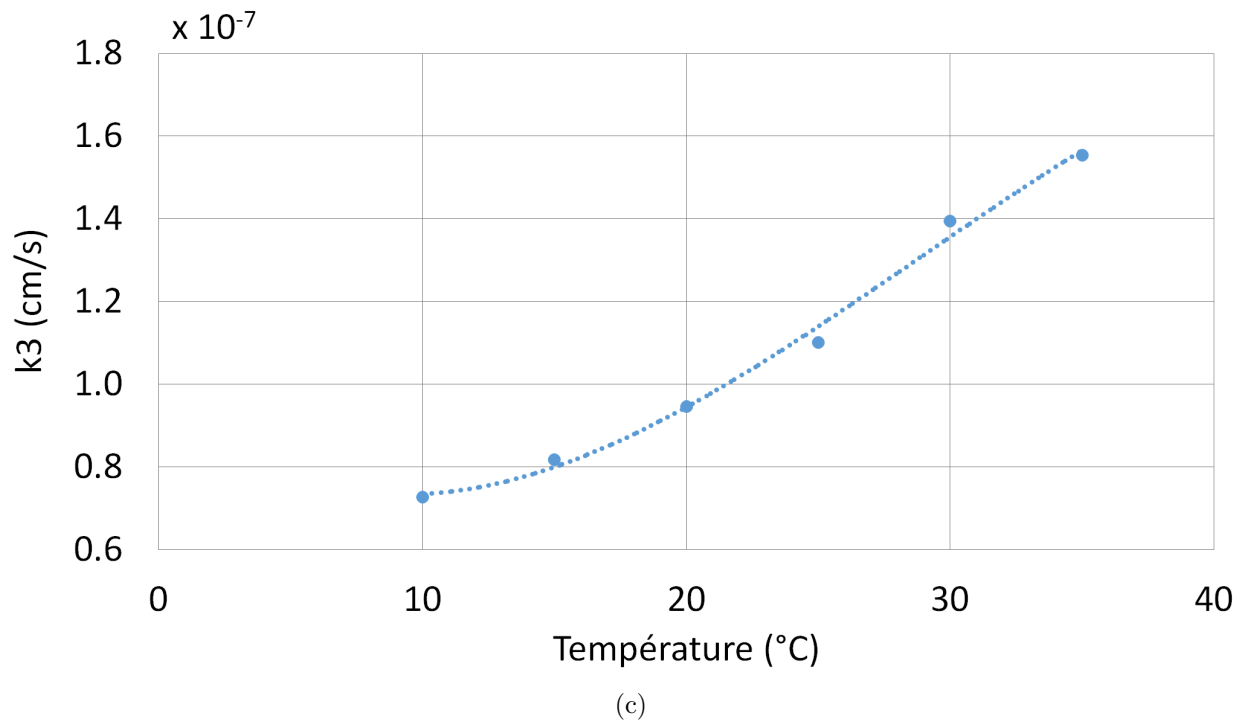


Figure 5.12 Constantes de réaction k_1 en (a), k_2 en (b) et k_3 en (c) en fonction de la température selon le modèle PWP.

Les équations décrivant la variation de k_1 à k_3 en fonction de la température sont présentées ci-après :

$$k_1 = 5,84 \times 10^{-7} T^5 - 5,41 \times 10^{-5} T^4 + 1,98 \times 10^{-3} T^3 - 3,53 \times 10^{-2} T^2 + 3,06 \times 10^{-1} T - 9,96 \times 10^{-1} \quad (5.11)$$

$$k_2 = 0 \quad (5.12)$$

$$k_3 = -3,87 \times 10^{-12} T^3 + 3,33 \times 10^{-10} T^2 - 5,19 \times 10^{-9} T + 9,58 \times 10^{-8} \quad (5.13)$$

5.5 Analyses MEB

Finalement, il est possible d'analyser la composition de la surface des roches par MEB. Ainsi, à l'aide d'un détecteur de type EDS (analyse dispersive en énergie), la surface des échantillons est étudiée à une tension d'accélération des électrons de 15 kV. La figure 5.13 décrit la présentation visuelle typique d'une analyse EDS, en l'occurrence les résultats sur une surface de calcaire de Montréal fraîchement poncée par des abrasifs, selon la méthode décrite dans le chapitre 3. Au tableau 5.3 sont recensés les résultats de cette analyse sur des échantillons étudiés avant et après l'expérience où l'échantillon se dissout dans l'eau durant 11 jours.

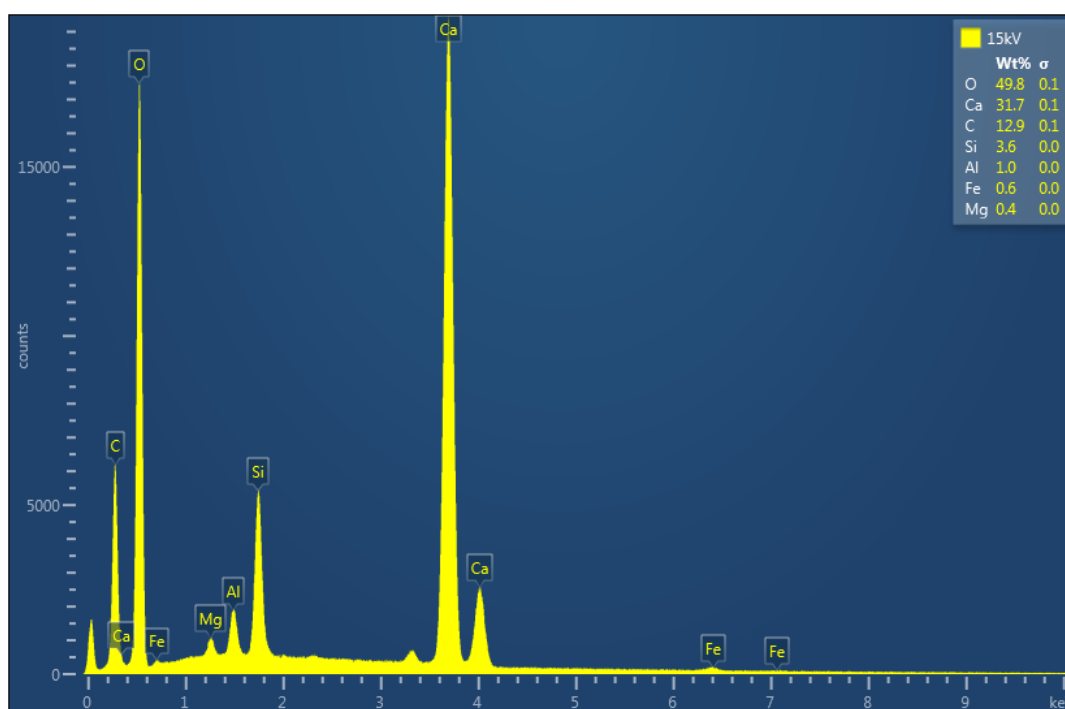


Figure 5.13 Résultats typiques d'une analyse EDS sur une surface fraîchement poncée.

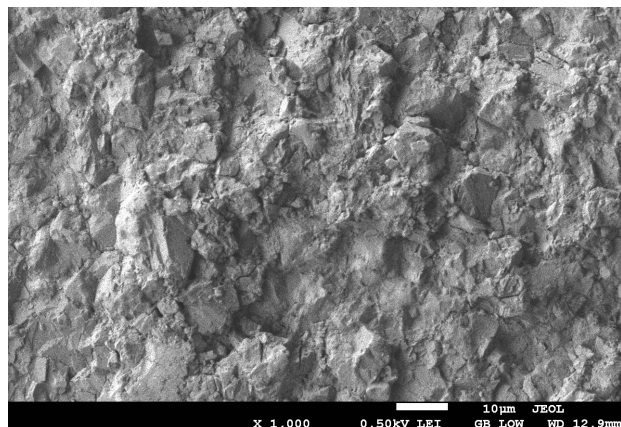
Tableau 5.3 Pourcentages massiques des atomes identifiés par EDS

Atome	Surface fraîchement poncée	Surface après une expérience
Oxygène	49,8	48,6
Calcium	31,7	17,2
Carbone	12,9	11,8
Silicium	3,6	15,1
Aluminium	1,0	4,9
Fer	0,6	1,4
Magnésium	0,4	0,9

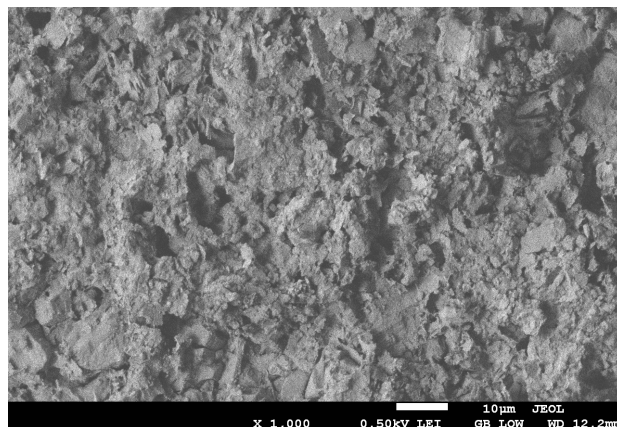
Essentiellement, les résultats obtenus avec le MEB ressemblent beaucoup aux résultats obtenus par absorption atomique. On voit bien, après l'expérience, que la masse relative en calcium est de beaucoup diminuée, puisque cet élément est fortement soluble. De plus, les éléments jugés non solubles, comme l'aluminium et le fer, sont proportionnellement plus forts après l'expérience, puisque leur masse ne change pas relativement à la perte des autres éléments solubilisés. Le silicium, quant à lui, est de beaucoup inférieur à la fin de l'expérience. Cela s'explique par le fait que l'abrasif utilisé lors du ponçage est composé de carbure de silicium. Malgré le rinçage des échantillons, il est possible que des résidus de silicium soient restés à la surface et aient ainsi influencé les résultats EDS. Cependant, puisque le silicium n'est pratiquement pas soluble, ces résidus n'ont pas d'effet sur la dissolution du calcaire.

Des analyses par MEB sont aussi utilisées afin d'étudier l'effet de la dissolution du calcaire sur la surface exposée de la roche. Puisque le point précis de la prise de l'image avant l'expérience ne pouvait pas être identifié sans influencer l'expérience subséquente, il est normal de noter des petites différences entre les surfaces avant et après le séjour de 11 jours dans l'eau. Ainsi, aux figures 5.14a et 5.14b, la surface exposée ne semble pas avoir subi une grande variation. Cependant, lorsque le microscope passe à des agrandissements plus forts, soit aux figures 5.14c et 5.14d, des cavités dont les contours semblent effilés deviennent apparentes où le calcaire s'est plus fortement dissous. Ainsi, au fil du temps, les zones de calcite se dissolvant dans l'eau forment des cavités et créent de nouvelles surfaces exposées à l'eau. La surface de contact totale augmente alors au fil du temps, modifiant ainsi le taux de dissolution du calcaire.

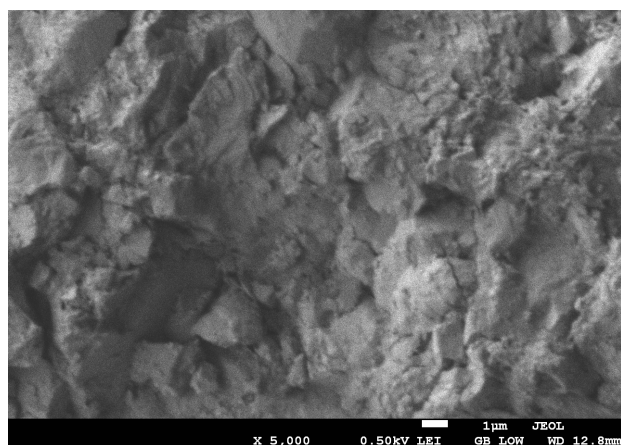
Les figures 5.15a et 5.15b montrent une autre zone d'étude de la surface exposée de la roche. En effet, avant l'expérience, la surface de la roche est relativement uniforme. Après l'expérience, cependant, de petits cristaux deviennent beaucoup plus visibles, ne s'étant pas dissous dans l'eau. D'ailleurs, une analyse EDS montre que les cristaux sont composés de Si et de O, constituants du quartz, le SiO_2 , un minéral non soluble. Cette déduction est d'autant plus confirmée par la forme pseudo-hexagonale bien caractéristique des cristaux de quartz. La dissolution de la calcite ne fait donc pas que créer de nouvelles cavités, mais dévoile aussi les cristaux non solubles présents dans la roche.



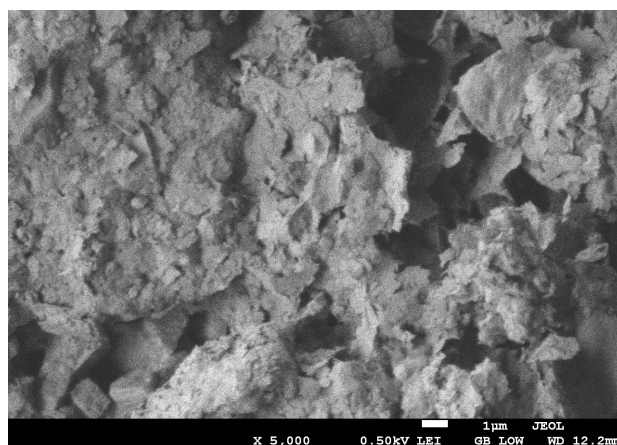
(a) Surface fraîchement poncée (X1000)



(b) Surface après une expérience (X1000)

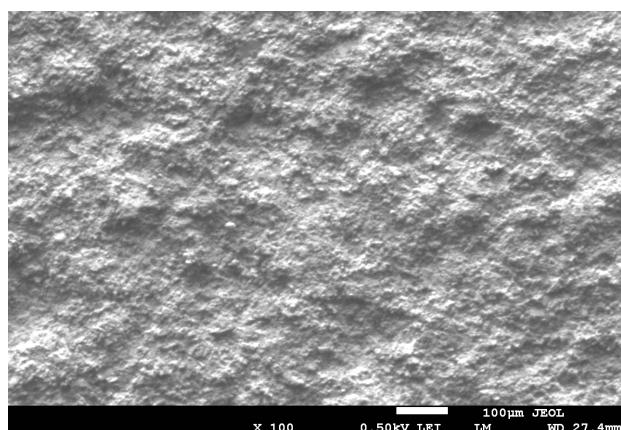


(c) Surface fraîchement poncée (X5000)

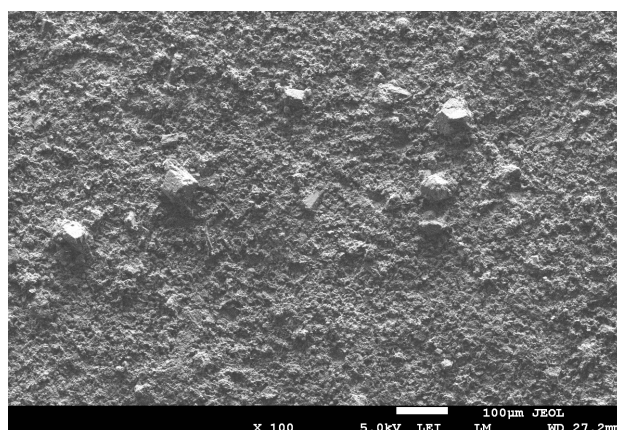


(d) Surface après une expérience (X5000)

Figure 5.14 Évolution de la surface de l'échantillon.



(a) Surface fraîchement poncée



(b) Surface après 11 jours sous l'eau

Figure 5.15 Le quartz non soluble se détache de la surface de calcaire dissoute (X100).

CHAPITRE 6 COMPARAISON AVEC DES SOLUTIONS CALCULÉES NUMÉRIQUEMENT

Ce chapitre décrit l'utilisation des équations présentées au chapitre 5 dans un modèle numérique reproduisant les conditions expérimentales. En premier lieu, le modèle de référence est présenté, suivi de l'utilisation concrète des équations dans le modèle. Finalement, une analyse des résultats est mise de l'avant.

6.1 Paramètres du modèle numérique

Le modèle numérique simule les mécanismes géochimiques ayant lieu dans un bécher rempli d'eau lorsqu'un échantillon de calcite s'y dissout pendant 11 jours. Fortement inspiré du modèle de Eppner (2016), ce modèle reproduit parfaitement les résultats fournis par le logiciel PHREEQC, largement accepté comme source fiable lors d'analyses géochimiques. La simulation numérique est, dans le cas présent, faite par le logiciel COMSOL et décrit les mécanismes géochimiques à température constante. Aucun écoulement de l'eau n'est simulé, puisqu'il est supposé que les ions sont uniformément diffusés sur tout le domaine.

Le modèle est composé d'un bécher cylindrique de 11,46 cm de hauteur et 5 cm de rayon rempli de 900 mL d'eau à un pH initial de 5,5. La surface de contact de la roche est la même que durant les essais en laboratoire, soit de 13,2 cm². Le modèle est axisymétrique et aucun flux d'eau n'est possible sur toutes les parois du bécher. La température est aussi posée constante sur tout le domaine, au choix de l'utilisateur. Finalement, afin de se rapprocher au maximum des résultats expérimentaux, le modèle est ajusté par la pression partielle en CO_2 , influençant directement l'activité du Ca à l'équilibre. Celle-ci est posée à $10^{-2,2}$ atm pour tous les essais, soit une valeur située entre la p_{CO_2} de la surface, $10^{-3,5}$ atm, et celle de l'eau souterraine, $10^{-1,5}$ atm. L'ensemble des paramètres est résumé au tableau 6.1.

Tableau 6.1 Paramètres du modèle numérique

Paramètre	Valeur	Unité
Rayon du bécher	5	cm
Hauteur du bécher	11,46	cm
Surface de contact	13.2	cm ²
Volume d'eau	900	mL
pH initial de l'eau	5,5	-
p_{CO_2}	$10^{-2,2}$	atm

6.2 Modèle géochimique

Les simulations géochimiques sont faites numériquement en se basant sur le modèle PWP. Plusieurs équations présentées au fil des précédents chapitres sont utilisées dans les modélisations numériques. Celles-ci sont répétées ici afin de mieux comprendre leur enjeu sur les différentes simulations. Ainsi, la dissolution et précipitation de la calcite sont décrites par la formule générale suivante :

$$R = k_1\alpha_{H^+} + k_2\alpha_{H_2CO_3^*} + k_3\alpha_{H_2O} - k_4\alpha_{Ca^{2+}}\alpha_{HCO_3^-} \quad (6.1)$$

où

$$k_4 = k_{-1} + k_{-2}\alpha_{HCO_3^-} + k_{-3}\alpha_{OH^-} \quad (6.2)$$

Plummer *et al.* (1978) proposent les équations (6.3) à (6.6) pour décrire les constantes k_1 à k_3 en fonction de la température :

$$\log k_1 = 0,198 - 444/T \quad (6.3)$$

$$\log k_2 = 2,84 - 2177/T \quad (6.4)$$

$$\log k_3 = -5,86 - 317/T_{(5^\circ C \text{ à } 25^\circ C)} \quad (6.5)$$

$$\log k_3 = -1,10 - 1737/T_{(25^\circ C \text{ à } 48^\circ C)} \quad (6.6)$$

Largement acceptées par la communauté scientifique, ces équations sont utilisées dans le modèle numérique de référence.

Ensuite, les équations (6.7) à (6.9) développées dans le cadre de ce travail sont utilisées dans le modèle géochimique :

$$k_1 = 5,84 \times 10^{-7} T^5 - 5,41 \times 10^{-5} T^4 + 1,98 \times 10^{-3} T^3 - 3,53 \times 10^{-2} T^2 + 3,06 \times 10^{-1} T - 9,96 \times 10^{-1} \quad (6.7)$$

$$k_2 = 0 \quad (6.8)$$

$$k_3 = -3,87 \times 10^{-12} T^3 + 3,33 \times 10^{-10} T^2 - 5,19 \times 10^{-9} T + 9,58 \times 10^{-8} \quad (6.9)$$

Ces équations modifient le modèle PWP dans le but de le rendre plus représentatif de la dissolution d'une roche carbonatée par rapport à la calcite pure.

6.3 Résultats

Afin de vérifier la validité des équations (6.7) à (6.9), plusieurs simulations numériques sont faites. En utilisant les équations du modèle PWP et celles de ce travail, chaque simulation est faite sur 11 jours et à 10, 15, 20, 25, 30 et 35°C. On voit à la figure 6.1, décrivant les résultats du modèle de référence, que l'équilibre chimique est atteint en moins de 11 jours pour toutes les températures, avec une activité en calcium inversement proportionnelle à la température. À la figure 6.2, cet équilibre n'est pas observé à 10 et 15°C et est atteint plus tard entre 20 et 35°C. À l'instar de la figure 6.1, l'activité du calcium à l'équilibre est plus élevée à de plus faibles températures.

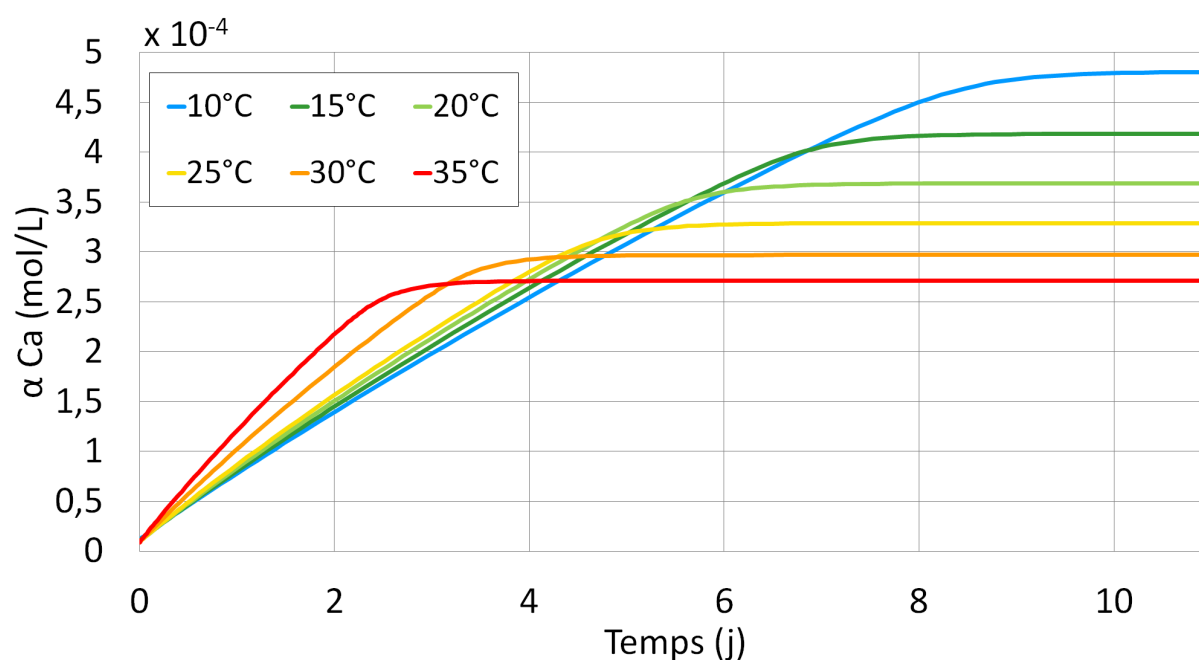


Figure 6.1 Activités du calcium simulées sur 11 jours entre 10 et 35°C. Simulations faites à l'aide des équations de PWP.

La figure 6.3 présente les résultats expérimentaux observés durant les campagnes expérimentales de ce travail. Contrairement aux simulations, l'équilibre ne semble pas avoir été atteint. De plus, les concentrations observées à 11 jours sont généralement plus élevées à de plus hautes températures, ce qui ne correspond pas à ce qui est observé lors des simulations numériques.

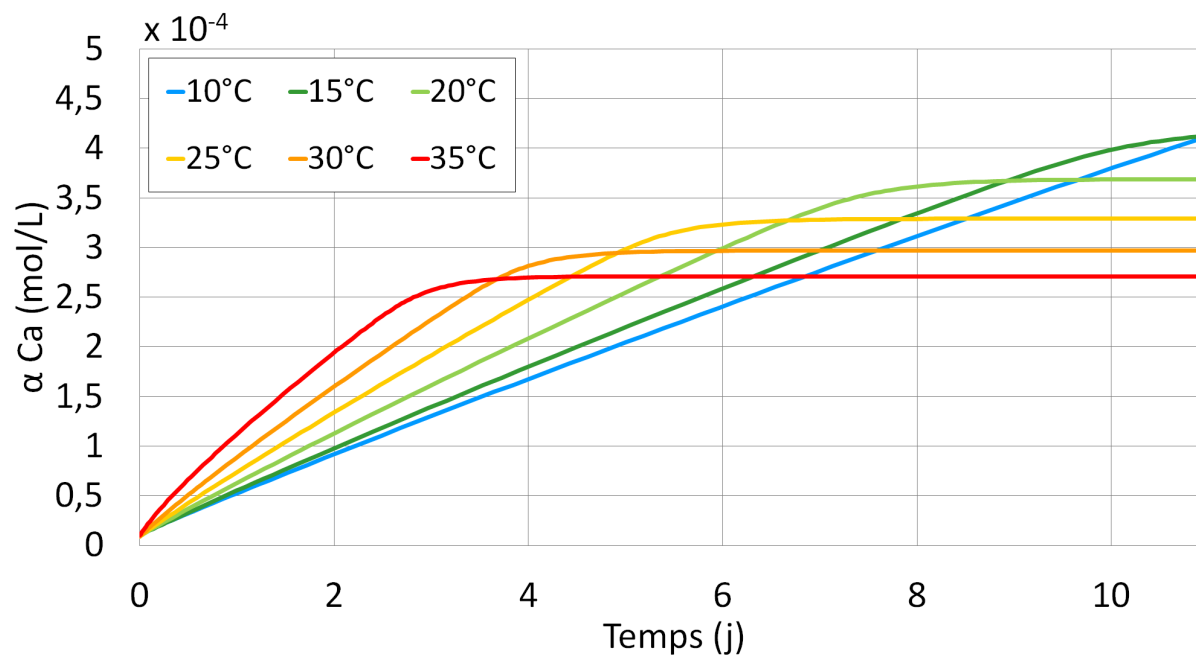


Figure 6.2 Activités du calcium simulées sur 11 jours entre 10 et 35°C. Simulations faites à l'aide des équations de ce travail.

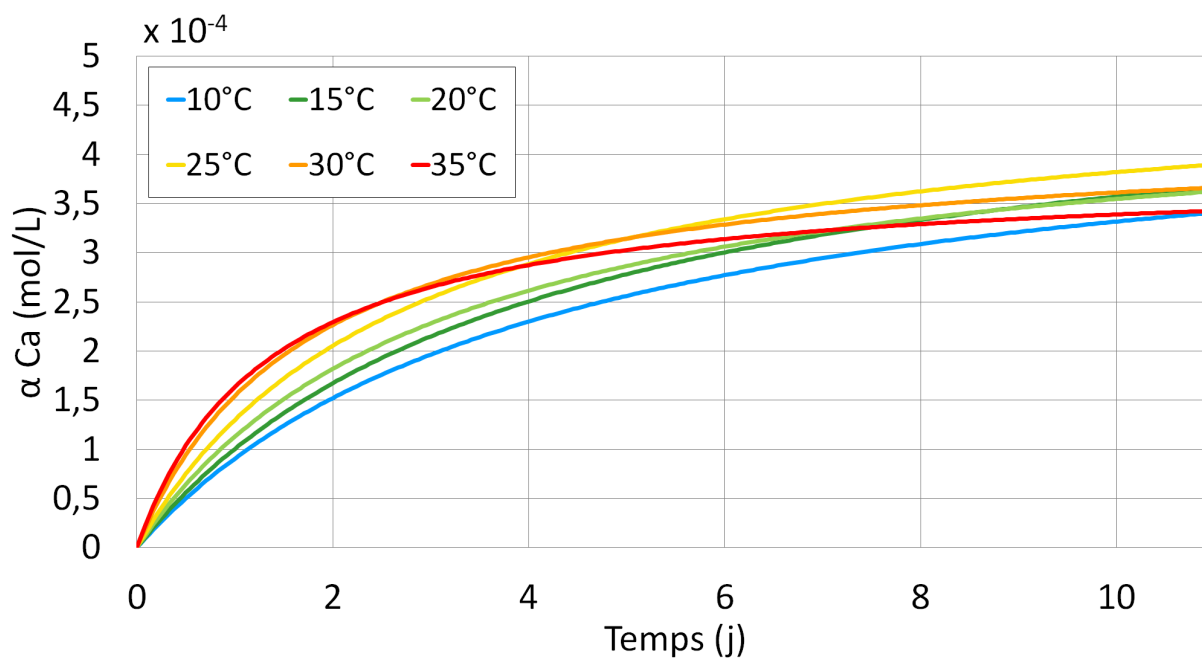


Figure 6.3 Activités du calcium mesurées sur 11 jours entre 10 et 35°C.

La figure 6.4 présente une comparaison de l'évolution du calcium entre les valeurs expérimentales et les différentes simulations à 20°C. Tel qu'observé aux figures 6.1 et 6.2, la vitesse des réactions est plus rapide pour les simulations utilisant le modèle de PWP. L'activité du calcium à l'équilibre est cependant la même pour les deux simulations. Les données expérimentales tendent aussi vers une valeur d'équilibre semblable, même si la courbure entre les simulations et les valeurs expérimentales est différente.

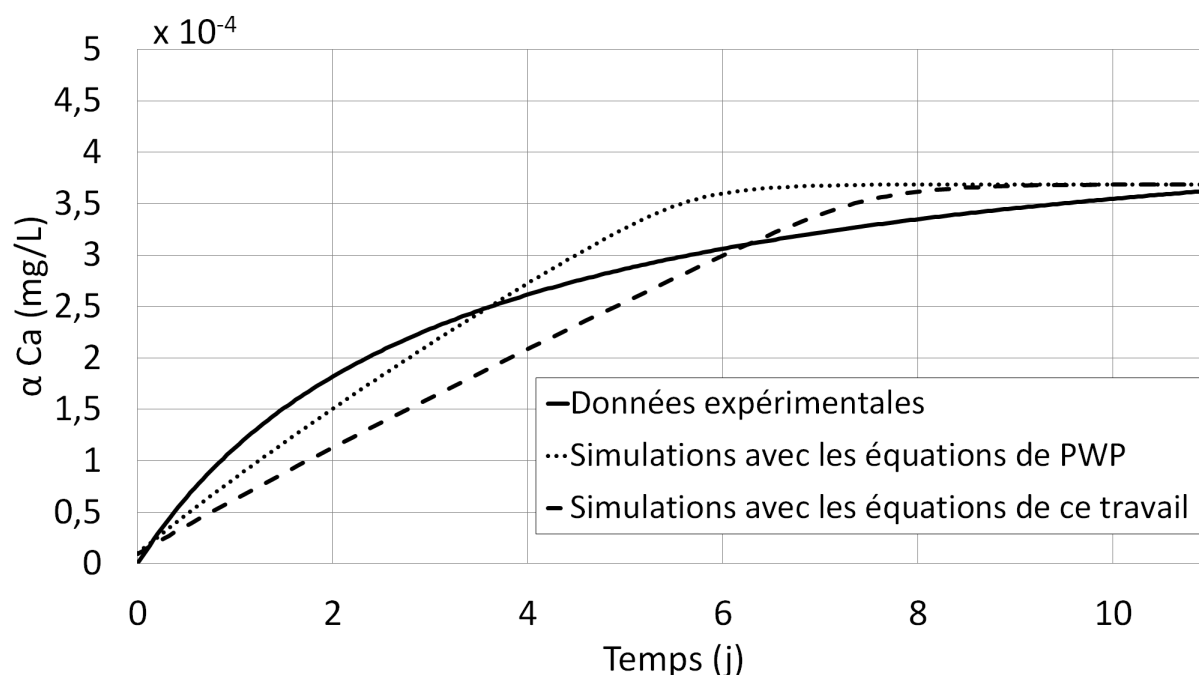


Figure 6.4 Activités du calcium sur 11 jours à 20°C. La ligne pleine correspond aux activités mesurées expérimentalement, la ligne tiretée correspond aux activités simulées par les équations de ce travail et la ligne pointillée correspond aux activités simulées par les équations du modèle PWP.

6.4 Discussion

On voit à la figure 6.4 que toutes les courbes tendent vers des valeurs maximales de calcium rapprochées. En effet, la concentration du Ca à l'équilibre à une température donnée ne devrait pas fortement changer, peu importe si l'espèce provient d'une roche ou d'un minéral. Des variations peuvent cependant être observées lorsque différentes espèces entrent en jeu dans le système géochimique, comme, par exemple, la pyrite identifiée au chapitre 4. La présence de ce minéral pourrait aussi expliquer pourquoi la courbe expérimentale de la figure 6.4 semble tendre vers une valeur légèrement supérieure à celle décrite par les simulations.

D'autre part, la figure 6.4 met de l'avant la différence de courbure entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques. En effet, l'activité du calcium simulée est graphiquement moins arrondie que celle mesurée expérimentalement. Cette différence pourrait être due à l'influence des espèces chimiques aussi présentes dans la roche calcaire, amortissant ainsi la cinétique des réactions du calcium. Dans le cas présent, il est possible que la présence d'argile, identifiée au chapitre 4, cause un ralentissement de la dissolution de la calcite, ce qui pourrait expliquer l'aspect plus courbé des données expérimentales. Une analyse plus poussée de l'effet des différentes espèces chimiques en solution permettrait de mieux définir les cinétiques de réaction de la calcite à court terme. Une autre hypothèse expliquant la courbure des données expérimentales pourrait être que le montage était influencé par différents facteurs qui n'étaient pas considérés dans le modèle numérique comme les mécanismes biologiques ou l'évaporation de l'eau. Ceci dit, le modèle PWP et le modèle décrit par les équations de ce travail présentent une évolution similaire, mis à part la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint. Ainsi, même si l'ajustement des modèles numériques n'est pas parfait dans les premiers jours, ceux-ci décrivent la même évolution que ce qui est normalement accepté avec le logiciel PHREEQC. De prochaines études expérimentales gagneraient cependant à mieux définir la cinétique de la dissolution de la calcite dans les premiers jours, avant l'atteinte de l'équilibre. Pour ce faire, des mesures plus régulières du pH et des carbonates et calcium dissouts sur les premiers jours permettraient de mieux définir l'évolution des espèces chimiques présentes en solution.

Les deux simulations présentent cependant une différence par rapport à leur cinétique de réaction, bien visible à la figure 6.4. En effet, l'équilibre est atteint plus rapidement avec le modèle PWP qu'avec le modèle ayant recourt aux équations de ce travail. Puisque les simulations présentent la même évolution mis à part les vitesses de réaction, l'effet principal des équations de ce travail par rapport à celles du modèle de PWP est sur la cinétique des réactions géochimiques. Cette observation met de l'avant la contribution qu'apportent les équations de ce travail, puisque celles-ci définissent mieux que le modèle de PWP l'impact de la présence de différentes espèces chimiques dans une roche.

Les figures 6.1 et 6.2 montrent que l'activité du calcium à l'équilibre est la même pour les deux simulations, avec une valeur plus élevée lorsque la température est plus faible. Il est intéressant de noter, cependant, que les résultats expérimentaux semblent présenter une tendance inverse, tel que le montre la figure 6.3. Cette apparente opposition est pourtant normale, puisque les données expérimentales n'ont pas atteint l'équilibre. En effet, contrairement à ce qui est observé avec les simulations numériques, l'équilibre géochimique n'est pas atteint

après 11 jours. Avant 2 jours, l'activité en calcium est plus élevée à plus haute température, à l'instar des simulations numériques. L'équilibre est ensuite observé en premier aux plus hautes températures, ce qui est seulement visible à 35°C à la figure 6.3. Si les expériences avaient duré plus longtemps, les activités à plus faibles températures auraient probablement été plus élevées que celles à plus basses températures.

La figure 6.5 décrit l'évolution du pH obtenu par simulations numériques et celle choisie pour décrire les mesures expérimentales. Ce graphique met de l'avant une différence importante entre les simulations et les expériences. En effet, le pH d'équilibre est atteint beaucoup plus tard que ce qui a été posé lors de l'analyse des résultats au chapitre 5. Les deux courbes décrivant les simulations numériques présentent cependant une attitude très semblable, si ce n'est la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint, tel qu'observé aux figures 6.1 et 6.2.

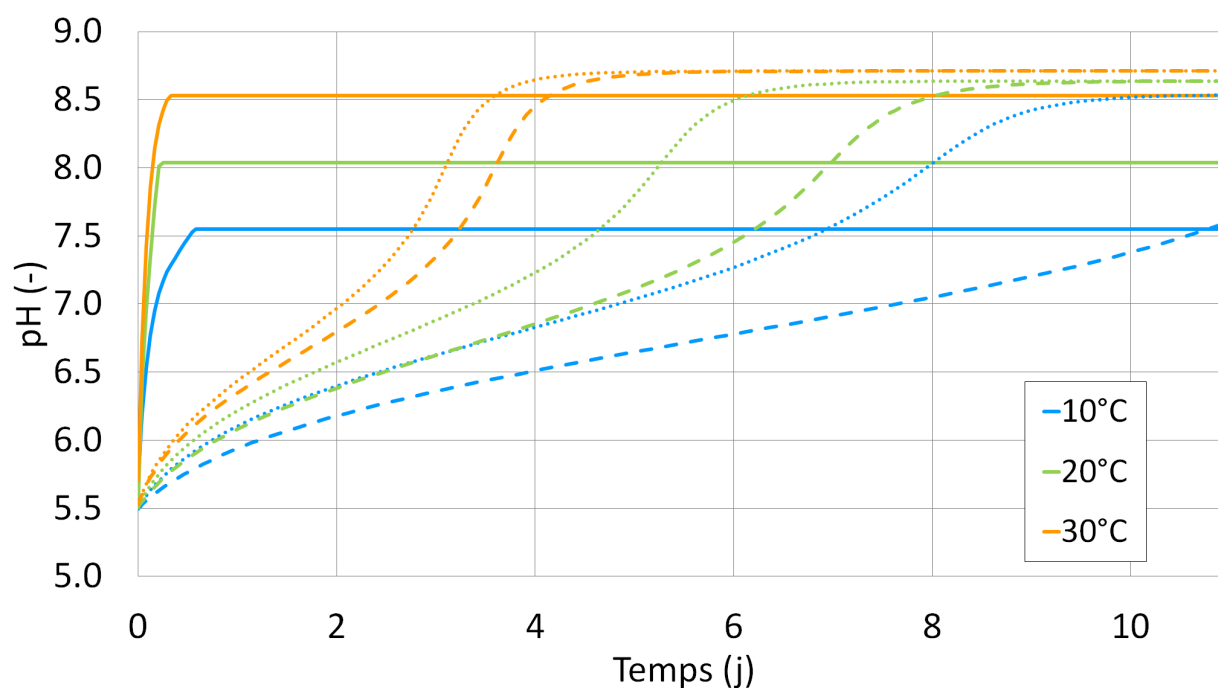


Figure 6.5 Évolution du pH sur 11 jours à 10, 20 et 30°C. Les lignes pleines correspondent aux pH mesurés expérimentalement, les lignes tiretées correspondent aux pH simulés par les équations de ce travail et les lignes pointillées correspondent aux pH simulés par les équations du modèle PWP.

La différence entre les simulations et les expériences est d'une grande importance, puisque les équations d'équilibre sont directement influencées par le pH de l'eau. Ainsi, un mauvais ajustement peut influencer le calcul des différentes espèces dissoutes dans l'eau et, par le

fait même, jouer sur le calcul des constantes de réaction obtenues par régression linéaire. Le chapitre 5 met de l'avant une incertitude quant au choix du pH décrivant le système géochimique lors des essais en laboratoire. En effet, les essais à court et long terme ne tendaient pas vers la même valeur d'équilibre. Les données expérimentales semblaient cependant tendre vers une valeur stable après peu de temps, avec une faible augmentation du pH avec le temps. Les incertitudes induites par les instruments de mesure ne permettaient cependant pas d'établir une relation aussi définie que ce que décrivent les simulations numériques. Le pH stable pourrait avoir été défini trop tôt, mais l'influence à long terme de ce choix n'est pas critique, puisque l'attitude des courbes simulées par les équations de ce travail est très semblable au modèle de PWP. Une meilleure définition de la variation expérimentale du pH pourrait potentiellement modifier les courbes des simulations de l'activité du calcium, accentuant la courbure et se rapprochant ainsi des valeurs mesurées expérimentalement.

6.5 Synthèse

Les équations (6.7) à (6.9) développées dans le cadre de ce travail décrivent la dissolution de la calcite provenant d'une roche calcaire avec des résultats se rapprochant fortement du modèle de PWP largement accepté par la communauté scientifique. Les nouvelles équations font principalement varier la cinétique des réactions, la calcite pure se dissolvant plus rapidement que la calcite d'une roche dont la composition inclut aussi différents minéraux et espèces organiques.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

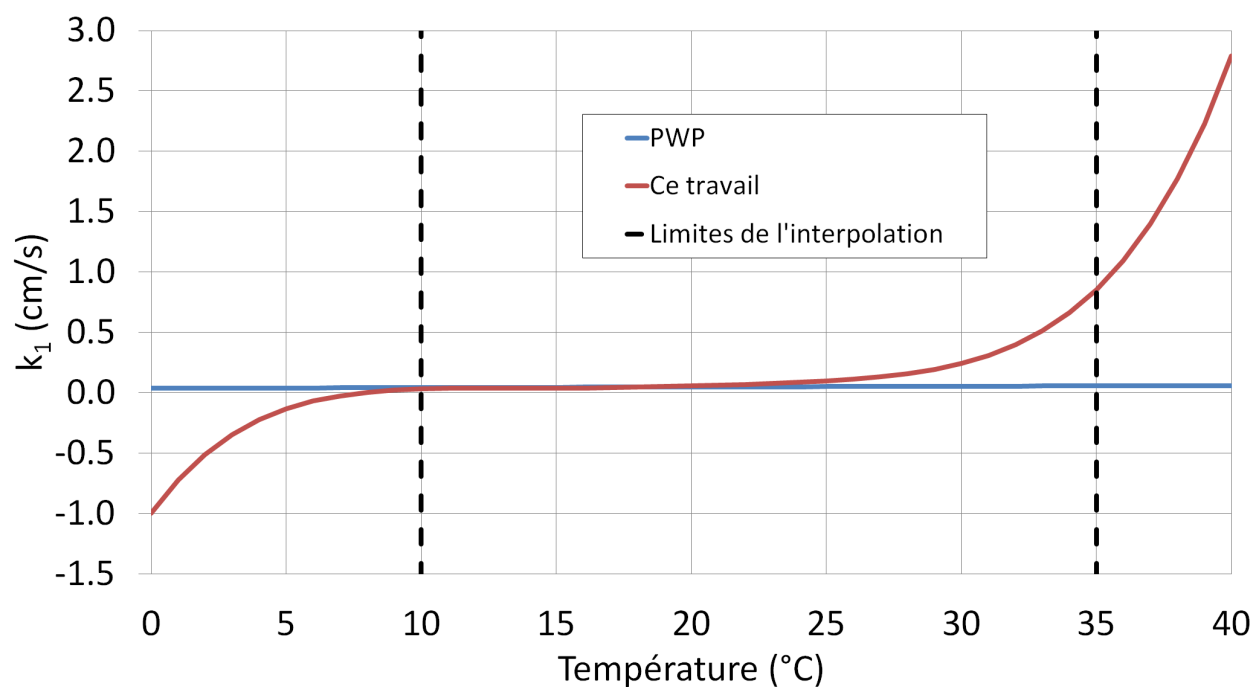
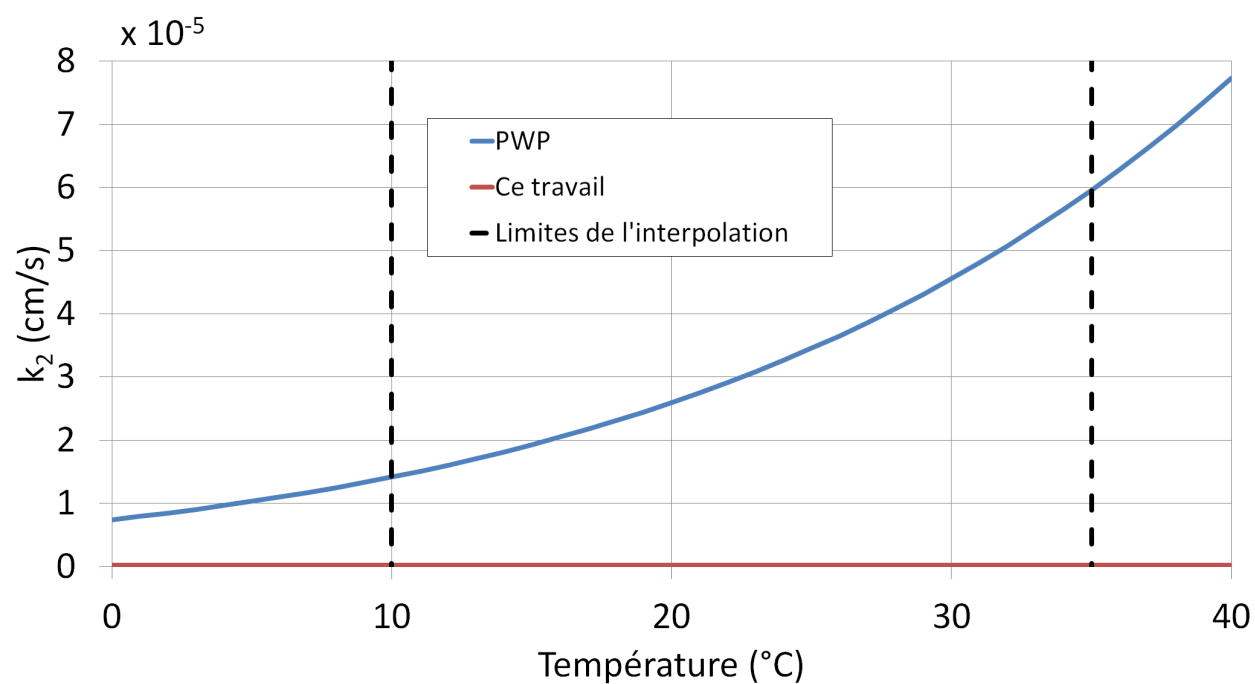
Les travaux décrits dans ce mémoire visent en premier lieu à développer des équations décrivant les constantes de réaction directe de la dissolution de la calcite. Ensuite, ces nouvelles formules sont utilisées dans un modèle numérique simulant les mécanismes thermo-hydro-géochimique présents dans un puits à colonne permanente. La présente section apporte des analyses supplémentaires quant à l'utilisation future de ces résultats.

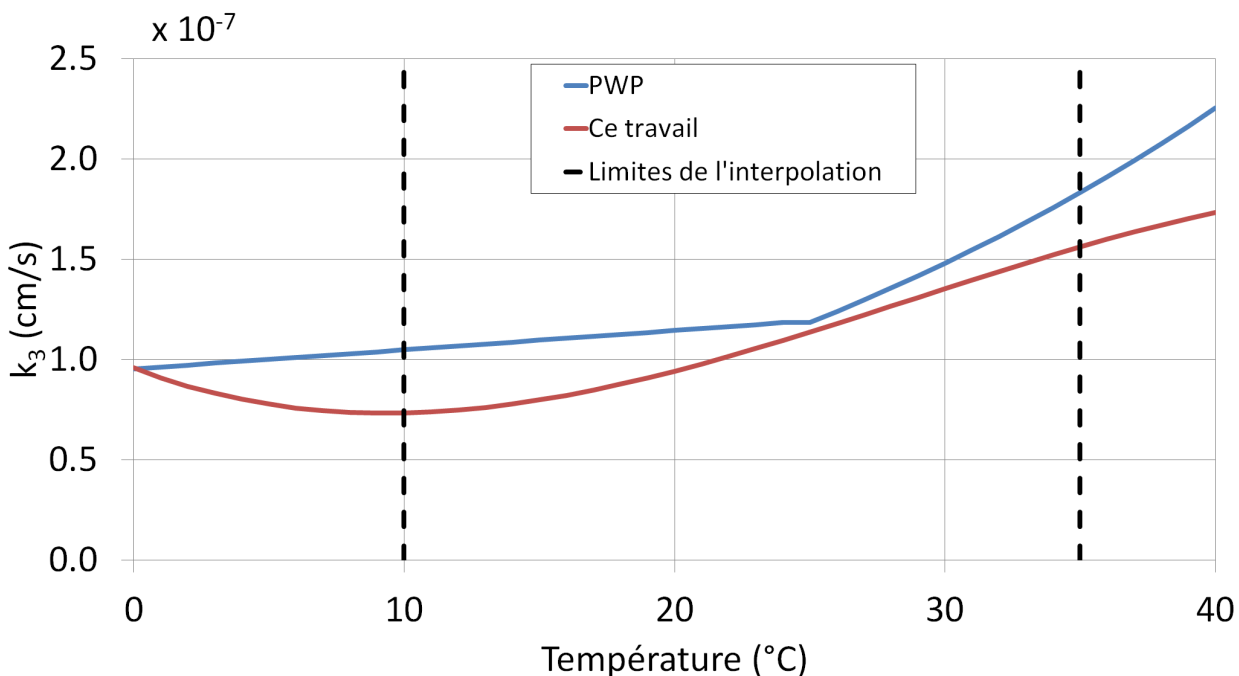
7.1 Précipitation de la calcite

Tel que décrit au chapitre 3, les essais expérimentaux sont faits en plongeant un échantillon de roche dans de l'eau distillée et en mesurant les variations des concentrations des ions jusqu'à l'approche de l'équilibre. Cette méthodologie ne favorise pas la précipitation de calcite, ce qui fait que certaines relations établies au chapitre 5 ne sont pas représentatives des conditions de précipitation pouvant se produire en pratique. En effet, la constante de réaction décrivant la précipitation, soit k_4 , n'est pas bien évaluée par interpolation linéaire multiple, tel que le montre la figure 5.11. Pour des travaux futurs, travailler en conditions sursaturées permettrait de mieux cerner la précipitation de la calcite, définissant mieux le modèle en entier. Pour le moment, l'équation (2.16) est utilisée pour décrire la précipitation de la calcite. De plus, les simulations numériques montrent que les équations trouvées dans le cadre de ce projet décrivent bien le comportement de dissolution de la calcite, mais seulement dans l'eau du puits lorsque le système est ouvert à l'atmosphère.

7.2 Limite d'utilisation des modèles

Les équations (5.11) à (5.13) ne sont valides que pour des températures variant entre 10 et 35°C. Ces températures correspondent aux données expérimentales retenues dans l'analyse présentée au chapitre 5. D'ailleurs, puisque les équations déduites de ces données expérimentales sont décrites par des polynômes, ceux-ci décrivent mal l'évolution des constantes de réaction hors de ces températures, menant à de forts problèmes d'extrapolation, tel que l'illustrent les figures 7.1a à 7.1c.

(a) Variation de k_1 selon la température(b) Variation de k_2 selon la température

(c) Variation de k_3 selon la températureFigure 7.1 Limites des interpolations pour k_1 , k_2 et k_3 .

7.3 Facteurs influençant la dissolution

Plusieurs facteurs peuvent influencer la dissolution de la calcite dans l'eau. Bien que certains aspects soient pris en compte dans le traitement des résultats expérimentaux, quelques points nécessitent une explication plus poussée.

7.3.1 Texture de la roche

De prime abord, la texture de la roche semble être un facteur qui devrait influencer la vitesse de dissolution d'une roche. En fait, celle-ci peut influencer les mécanismes géochimiques entrant en jeu dans le système, mais ces variations n'influencent pas le taux de dissolution global de la roche (Levenson *et al.*, 2015). Ainsi, même si des cavités sont observées par MEB, leur influence est probablement négligeable dans l'évaluation de la surface de contact de la roche menant au calcul du taux de réaction global. Il serait cependant intéressant d'évaluer plus précisément à quel point la surface de contact augmente lorsqu'on tient compte des textures observées au MEB.

7.3.2 Équilibre du gaz carbonique

Cheng *et al.* (2010) démontre que les vitesses de réaction des ions HCO_3^- et Ca^{2+} sont beaucoup plus rapides lorsque l'eau est en contact avec l'atmosphère, soit en zone non saturée à la surface de la nappe. En effet, le CO_2 de l'atmosphère peut ainsi plus facilement se dissoudre dans l'eau et entraîner des conditions acides. D'ailleurs, Peng *et al.* (2015) note l'importance du niveau d'uniformité dans le mélange d'eau. En effet, plus la zone stagnante est épaisse, moins les échanges avec le CO_2 se font facilement. La limite entre les équations de transfert de masse et les équations de cinétique devient plus floue et donc difficile à modéliser. Dans un PCP, l'eau n'est pas en tout temps en contact avec l'atmosphère, ce qui signifie que sa pression partielle en gaz carbonique varie selon la profondeur, généralement entre $10^{-3,5}$ et $10^{-1,5}$ atm. La p_{CO_2} posée dans les expériences et les simulations de ce travail ont été choisies en fonction de mesures expérimentales et de données théoriques. De prochains essais expérimentaux et simulations numériques gagneraient cependant à tenir compte de la variation de la p_{CO_2} selon le temps et selon la profondeur, puisque le gaz carbonique influence directement les vitesses des réactions de dissolution et précipitation de la calcite.

7.3.3 Présence de pyrite

La présence de pyrite framboïdale présentée au chapitre 4 pourrait causer une dissolution plus forte du calcaire. A pression et température ambiantes, le fer présent dans la pyrite a plus d'affinité avec l'eau qu'avec le minéral. Cette dissociation fait que le soufre se retrouve largué dans l'eau, formant ainsi de l'acide sulfurique. Celui-ci entraîne une baisse du pH, solubilisant plus fortement la calcite dont le Ca pourrait potentiellement former du gypse. Ainsi, non seulement le taux de réaction de la dissolution de la calcite pourrait être influencé à la hausse, mais la formation de gypse pourrait aussi contribuer au colmatage des tuyaux de système géothermique.

7.4 Simulations numériques

Les simulations numériques faites dans le cadre de ce projet de maîtrise montrent qu'il y a bel et bien une différence entre les mécanismes de dissolution et précipitation de la calcite pure et d'une roche carbonatée. Certains éléments sont cependant manquants dans le modèle numérique, comme l'impact d'une évaporation d'eau, des facteurs biologiques ou l'influence de différents minéraux aussi présents dans la roche. D'ailleurs, cette dernière hypothèse gagnerait certainement à être introduite dans le modèle de Eppner (2016) puisque les PCP seront certainement installés dans des géologies très variables.

CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Dans le cadre de ce mémoire de maîtrise, un protocole expérimental est élaboré afin d'étudier la dissolution d'un calcaire de la formation de Montréal. Des équations décrivant les constantes de réaction de la calcite de ces roches sont ensuite fournies, pour finalement les intégrer à un modèle numérique simulant les mécanismes thermo-hydro-géochimique (THG) ayant lieu dans un puits à colonne permanente (PCP).

8.1 Synthèse des travaux

Dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire de maîtrise, des campagnes expérimentales ont été faites à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45°C pour observer la dissolution d'un calcaire de Montréal dans un bécher rempli d'eau. À partir des résultats, trois équations sont développées, similaires au modèle de Plummer, Wigley et Parkhurst (PWP), mais décrivant cette fois les mécanismes de dissolution d'une roche calcaire plutôt que de la calcite pure. Ces équations sont ensuite intégrées dans un modèle de simulation numérique reproduisant les conditions expérimentales. Bien que très semblables aux résultats du modèle PWP, les équations de ce travail mettent de l'avant une cinétique de réaction plus lente lorsque la calcite dissoute provient d'une roche plutôt que du minéral pur. Cette différence pourrait être considérable lors du dimensionnement de projets de grande envergure.

8.2 Limitations de la solution proposée

Ce projet de maîtrise dresse les grandes lignes permettant de définir la précipitation de la calcite dans un aquifère formé de calcaire. Il reste cependant plusieurs aspects du projet qui méritent d'être améliorés. Pour commencer, les équations fournies pour décrire les constantes de réaction directes de la calcite sont définies seulement entre les températures variant entre 10 et 35°C inclusivement. Hors de ces plages de température, les relations polynomiales extrapolées varient d'une façon qui n'est pas représentative de ce qui se passe en réalité dans l'environnement géologique. Ensuite, plus la température dans l'incubateur est grande, plus l'évaporation de l'eau dans les montages est importante. Cela induit un biais grandissant dans la récolte des données expérimentales proportionnellement à la température. Les essais faits pour ce projet sont mesurés dans des conditions de laboratoire où plusieurs paramètres sont contrôlés. Lors de l'utilisation d'un PCP soumis à des conditions environnantes variables, plusieurs facteurs peuvent influencer les taux de réaction de dissolution de la calcite. Dans

les aquifères, il est souvent noté que la capacité de l'eau à stocker le CO_2 est plus grande que lorsque celle-ci est en contact avec l'atmosphère (Peng *et al.*, 2015). Cette plus forte concentration en gaz carbonique induit un plus fort pH qui influence à son tour à la hausse la dissolution de la roche. Des facteurs comme l'adsorption et la désorption des espèces sur les surfaces et la diffusion des ions sur le volume de l'eau peuvent aussi jouer sur les vitesses de réaction (Chou *et al.*, 1989). Ainsi, il n'est pas recommandé d'utiliser directement les équations développées dans le cadre de ce travail. Celles-ci devraient être raffinées à l'aide de campagnes expérimentales supplémentaires avant leur utilisation dans un projet concret.

8.3 Recommandations

Les travaux présentés dans le cadre de ce mémoire ont été faits dans une optique exploratoire dans le but de dresser les grandes lignes pour les projets subséquents à celui-ci. Les recommandations présentées ci-après décrivent donc différentes pistes permettant l'amélioration des équations obtenues pour leur utilisation à long terme.

- Les équations développées dans le cadre de ce projet décrivent, en fonction de la température, les mécanismes de dissolution d'un calcaire plutôt que de la calcite. Il serait intéressant d'intégrer ces équations à une simulation numérique plus poussée décrivant un PCP, comme le modèle développé par Eppner (2016).
- Les essais expérimentaux n'impliquent ici qu'un seul type de roche, soit le calcaire de la formation de Montréal. Bien que représentatifs de la région en général, les échantillons choisis ne décrivent pas la diversité géologique de la région. Des études faites sur plusieurs autres échantillons provenant de différentes formations géologiques permettraient de qualifier l'influence de la composition des calcaires sur leur taux de réaction.
- Afin d'affiner les résultats, il serait intéressant d'élargir la plage de températures étudiées pour la dissolution de la calcite, spécialement pour des températures sous $10^\circ C$. En effet, puisque la température de l'eau des aquifères montréalais varie autour de cette température, une meilleure définition des réactions serait souhaitable.
- Les essais expérimentaux faits ici ne favorisaient pas des conditions propices à la précipitation, ce qui fait que cet aspect du modèle est mal défini. De prochains essais devraient donc se faire sous conditions sursaturées, afin de bien observer le phénomène de la précipitation de la calcite dans l'eau.

RÉFÉRENCES

- ALKATTAN, M., OELKERS, E. H., DANDURAND, J.-L. et SCHOTT, J. (1998). An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 C. *Chemical Geology*, 151, 199–214.
- APPELO, C. A. J. et POSTMA, D. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, seconde édition.
- BEAULIEU, J. (2004). *Péetrographie des roches sédimentaires*. Presses internationales Polytechnique, Montréal, seconde édition.
- BEAULIEU, J. (2010). GLQ3705 - Projet de géologie sédimentaire.
- BRIDGER, D. W. et ALLEN, D. M. (2005). Designing aquifer thermal energy storage systems. *ASHRAE Journal*, 47, S32.
- CHENG, D., LIU, M., CHEN, H., HE, J., HE, G. et LIN, J. (2010). The Hydrogeochemical Modeling for Total Hardness in Aquifer of Urban Area. *2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*. 1–4.
- CHOU, L., GARRELS, R. M. et WOLLAST, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Kinetic Geochemistry*, 78, 269–282.
- CLAVEAU-MALLET, D. (2016). Pression partielle en CO₂ au laboratoire. Communication personnelle.
- COALITION CANADIENNE DE L'ÉNERGIE GÉOTHERMIQUE (2010). Analyse comparative des émissions de gaz à effet de serre des différents systèmes de chauffage résidentiels dans les provinces canadiennes. Rapport technique.
- DENG O'NEILL, Z., SPITLER, J. D. et REES, S. J. (2006). Performance Analysis of Standing Column Well Ground Heat Exchanger Systems. *ASHRAE Transactions*, 112.
- EPPNER, F. (2016). *Évolution thermo-hydro-géochimique d'un puits à colonne permanente conduisant à la précipitation et à la dissolution de la calcite*. Ph. D., École Polytechnique de Montréal.
- FETTER, C. W. (2001). *Applied Hydrogeology*. Prentice-Hall, New Jersey, fourth edition.
- FETTER, C. W. (2008). *Contaminant Hydrogeology*. Waveland Pr Inc, Long Grove, seconde édition.
- GERVAIS, F. (2012). Stratigraphie et sédimentologie.

- GRASBY, S., ALLEN, D., BELL, S., CHEN, Z., FERGUSON, G., JESSOP, A., KELMAN, M., KO, M., MAJOROWICZ, J., MOORE, M., RAYMOND, J. et THERRIEN, R. (2012). Geothermal Energy Resource Potential of Canada. Rapport technique, Geological Survey of Canada.
- LANGMUIR, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey.
- LEVENSON, Y., SCHILLER, M., KREISSERMAN, Y. et EMMANUEL, S. (2015). Calcite dissolution rates in texturally diverse calcareous rocks. *Geological Society, London, Special Publications*, 406, 81–94.
- LUND, J. W., BJELM, L., BLOOMQUIST, G. et MORTENSEN, A. K. (2008). Characteristics, development and utilization of geothermal resources - a Nordic perspective. *Episodes*, 31, 140–147.
- MINISTÈRE DE L'ÉNERGIE ET DES RESSOURCES NATURELLES (2017). SIGÉOM - Système d'information géominière.
- MORERA-CHAVARRÍA, A., GRIFFIOEN, J. et BEHREND, T. (2016). Optimized sequential extraction for carbonates : Quantification and delta 13c analysis of calcite, dolomite and siderite. *Chemical Geology*, 443, 146–157.
- MORSE, J. W. et MACKENZIE, F. T. (1990). Chapter 2 Interactions Between Carbonate Minerals and Solutions. *Developments in Sedimentology*, Elsevier, vol. 48 de *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. 39–86.
- NG, B. M., UNDERWOOD, C. et WALKER, S. (2009). Numerical Modelling of Multiple Standing Column Wells for 2 Heating and Cooling Buildings. Écosse.
- OFFICE NATIONAL DE L'ÉNERGIE (2016). Avenir énergétique du Canada en 2016 - Offre et demande énergétiques à l'horizon 2040. Rapport technique.
- ORIO, C. D., JOHNSON, C. N., REES, S. J., CHIASSON, A., DENG, S. et SPITLER, J. D. (2005). A Survey of Standing Column Well Installations in North America. *ASHRAE Transactions*, 111.
- PENG, C., CRAWSHAW, J. P., MAITLAND, G. C. et TRUSLER, J. M. (2015). Kinetics of calcite dissolution in CO₂-saturated water at temperatures between (323 and 373) K and pressures up to 13.8 MPa. *Chemical Geology*, 403, 74–85.
- PLUMMER, L. N. et WIGLEY, T. M. L. (1976). The dissolution of calcite in CO₂-saturated solutions at 25 degrees C and 1 atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 191–202.
- PLUMMER, L. N., WIGLEY, T. M. L. et PARKHURST, D. L. (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *American Journal of Science*, 278, 179–216.

- POKROVSKY, O. S., GOLUBEV, S. V., SCHOTT, J. et CASTILLO, A. (2009). Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 degrees C and 1 to 55 atm pCO₂ : New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology*, 265, 20–32.
- REES, S. J., SPITLER, J., DENG, Z., ORIO, C., JOHNSON, C. et OTHERS (2004). A study of geothermal heat pump and standing column well performance. *ASHRAE Transactions*, 110, 3–13.
- RNCAN (2016). Évolution de l'efficacité énergétique au Canada de 1990 à 2013. Rapport technique, Office de l'efficacité énergétique, Ottawa (Ontario).
- SANNER, B., KARYTSAS, C., MENDRINOS, D. et RYBACH, L. (2003). Current status of ground source heat pumps and underground thermal energy storage in Europe. *Geothermics* 32, 579–588.
- SJÖBERG, E. L. (1976). A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 441–447.
- SJÖBERG, E. L. et RICKARD, D. (1983). The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 2281–2285.
- STUMM, W. et MORGAN, J. J. (1995). *Aquatic Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley-Interscience, New York, troisième édition.

ANNEXE A Résultats expérimentaux

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	18/01/2016 8:00	CM3-1-1-10-20160118	5.743		0.16	0.005	< 0.01
0.2	18/01/2016 11:59	CM3-1-2-10-20160118	7.106	0.6849	1.36	0.011	< 0.01
1.0	19/01/2016 7:58	CM3-1-3-10-20160119	7.61	6.135	4.47	0.036	< 0.01
1.2	19/01/2016 11:56	CM3-1-4-10-20160119	7.516		4.94	0.04	< 0.01
2.0	20/01/2016 7:59	CM3-1-5-10-20160120	7.668	22.18	7.05	0.06	< 0.01
2.2	20/01/2016 11:57	CM3-1-6-10-20160120	7.576		7.83	0.063	< 0.01
3.0	21/01/2016 8:00	CM3-1-7-10-20160121	7.706	25.92	8.09	0.077	< 0.01
3.2	21/01/2016 11:57	CM3-1-8-10-20160121	7.703		8.48	0.081	< 0.01
4.0	22/01/2016 7:57	CM3-1-9-10-20160122	7.746	32.03	9.74	0.09	< 0.01
4.2	22/01/2016 11:58	CM3-1-10-10-20160122	7.656		10.71	0.095	< 0.01
5.0	23/01/2016 7:56	CM3-1-11-10-20160123	7.704		11.3	0.108	< 0.01
6.0	24/01/2016 7:58	CM3-1-12-10-20160124	7.78		12.05	0.123	< 0.01
7.0	25/01/2016 7:57	CM3-1-13-10-20160125	7.839	44.06	13.05	0.126	< 0.01
8.0	26/01/2016 7:57	CM3-1-14-10-20160126	7.867		13.84	0.139	< 0.01
9.0	27/01/2016 7:46	CM3-1-15-10-20160127	7.858	50.21	14.94	0.159	< 0.01
10.0	28/01/2016 7:57	CM3-1-16-10-20160128	7.855		15.76	0.163	< 0.01
11.0	29/01/2016 7:54	CM3-1-17-10-20160129	7.898	51.91	16.36	0.170	< 0.01

(a) Échantillon CM3-1

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	18/01/2016 8:00	CM3-2-1-10-20160118	5.648		0.17	0.003	< 0.01
0.2	18/01/2016 11:59	CM3-2-2-10-20160118	7.099	1.011	1.31	0.016	< 0.01
1.0	19/01/2016 7:58	CM3-2-3-10-20160119	7.617	5.533	4.29	0.044	< 0.01
1.2	19/01/2016 11:56	CM3-2-4-10-20160119	7.591		4.71	0.048	< 0.01
2.0	20/01/2016 7:59	CM3-2-5-10-20160120	7.698	20.94	6.47	0.07	< 0.01
2.2	20/01/2016 11:57	CM3-2-6-10-20160120	7.544		6.91	0.076	< 0.01
3.0	21/01/2016 8:00	CM3-2-7-10-20160121	7.724	30.15	8.2	0.092	< 0.01
3.2	21/01/2016 11:57	CM3-2-8-10-20160121	7.722		8.49	0.099	< 0.01
4.0	22/01/2016 7:57	CM3-2-9-10-20160122	7.781	30.72	9.39	0.113	< 0.01
4.2	22/01/2016 11:58	CM3-2-10-10-20160122	7.737		9.62	0.117	< 0.01
5.0	23/01/2016 7:56	CM3-2-11-10-20160123	7.76		10.8	0.135	< 0.01
6.0	24/01/2016 7:58	CM3-2-12-10-20160124	7.828		11.84	0.152	< 0.01
7.0	25/01/2016 7:57	CM3-2-13-10-20160125	7.869	38.2	12.63	0.167	< 0.01
8.0	26/01/2016 7:57	CM3-2-14-10-20160126	7.902		13.68	0.18	< 0.01
9.0	27/01/2016 7:49	CM3-2-15-10-20160127	7.914	51.76	14.64	0.195	< 0.01
10.0	28/01/2016 7:57	CM3-2-16-10-20160128	7.735		15.73	0.22	< 0.01
11.0	29/01/2016 7:54	CM3-2-17-10-20160129	7.721	52.59	16.23	0.240	< 0.01

(b) Échantillon CM3-2

Figure A.1 Données expérimentales à 10°C.

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	28/03/2016 8:00	CM3-1-1-15-20160328	4.947		0.27	0.009	< 0.01
0.2	28/03/2016 11:56	CM3-1-2-15-20160328	7.193	22.47	1.3	0.02	< 0.01
1.0	29/03/2016 7:56	CM3-1-3-15-20160329	7.883	13.73	5	0.055	< 0.01
1.2	29/03/2016 11:58	CM3-1-4-15-20160329	7.767		5.47	0.057	< 0.01
2.0	30/03/2016 7:28	CM3-1-5-15-20160330	7.778		7.57	0.078	< 0.01
2.2	30/03/2016 11:57	CM3-1-6-15-20160330	7.794	22.72	8.04	0.083	< 0.01
3.0	31/03/2016 8:06	CM3-1-7-15-20160331	7.725	26.77	9.25	0.102	< 0.01
3.2	31/03/2016 12:00	CM3-1-8-15-20160331	7.848		9.44	0.1	< 0.01
4.0	01/04/2016 7:59	CM3-1-9-15-20160401	7.774	40.81	11.52	0.119	< 0.01
4.2	01/04/2016 11:58	CM3-1-10-15-20160401	7.885		10.96	0.12	< 0.01
5.0	02/04/2016 8:10	CM3-1-11-15-20160402	7.887		11.86	0.137	< 0.01
6.0	03/04/2016 7:56	CM3-1-12-15-20160403	7.879		13.14	0.146	< 0.01
7.0	04/04/2016 8:08	CM3-1-13-15-20160404	7.872	47.67	13.56	0.159	< 0.01
8.0	05/04/2016 8:00	CM3-1-14-15-20160405	7.97		14.81	0.181	< 0.01
9.0	06/04/2016 7:10	CM3-1-15-15-20160406	7.928	56.33	16.6	0.181	< 0.01
10.0	07/04/2016 8:15	CM3-1-16-15-20160407	7.913		16.9	0.177	< 0.01
11.0	08/04/2016 7:58	CM3-1-17-15-20160408	8.046	67.12	18	0.182	< 0.01

(a) Échantillon CM3-1

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	28/03/2016 8:00	CM3-2-1-15-20160328	5.237		0.26	0.01	< 0.01
0.2	28/03/2016 11:56	CM3-2-2-15-20160328	7.456	10.7	1.45	0.02	< 0.01
1.0	29/03/2016 7:56	CM3-2-3-15-20160329	8.023	16.19	5.11	0.064	< 0.01
1.2	29/03/2016 11:58	CM3-2-4-15-20160329	7.839		5.51	0.07	< 0.01
2.0	30/03/2016 7:28	CM3-2-5-15-20160330	7.874		7.35	0.097	< 0.01
2.2	30/03/2016 11:57	CM3-2-6-15-20160330	7.808	23.68	7.6	0.103	< 0.01
3.0	31/03/2016 8:06	CM3-2-7-15-20160331	7.88	29.51	9.19	0.128	< 0.01
3.2	31/03/2016 12:00	CM3-2-8-15-20160331	7.856		9.46	0.13	< 0.01
4.0	01/04/2016 7:59	CM3-2-9-15-20160401	7.92	32.9	10.62	0.148	< 0.01
4.2	01/04/2016 11:58	CM3-2-10-15-20160401	7.897		10.93	0.158	< 0.01
5.0	02/04/2016 8:10	CM3-2-11-15-20160402	7.932		11.67	0.173	< 0.01
6.0	03/04/2016 7:56	CM3-2-12-15-20160403	7.91		12.78	0.196	< 0.01
7.0	04/04/2016 8:08	CM3-2-13-15-20160404	7.994	51.73	13.74	0.219	< 0.01
8.0	05/04/2016 8:00	CM3-2-14-15-20160405	7.914		14.58	0.227	< 0.01
9.0	06/04/2016 7:10	CM3-2-15-15-20160406	7.984	57.61	17	0.227	< 0.01
10.0	07/04/2016 8:15	CM3-2-16-15-20160407	8.017		17.7	0.244	< 0.01
11.0	08/04/2016 7:58	CM3-2-17-15-20160408	8.046	61.82	19	0.263	< 0.01

(b) Échantillon CM3-2

Figure A.2 Données expérimentales à 15°C.

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	04/01/2016 10:47	CM3-1-1-20-20160104	5.741		0.265	0.008	< 0.01
0.1	04/01/2016 14:20	CM3-1-2-20-20160104	7.192		1.56	0.02	< 0.01
1.0	05/01/2016 10:29	CM3-1-3-20-20160105	7.649	18.24	5.3	0.059	< 0.01
1.2	05/01/2016 14:29	CM3-1-4-20-20160105	7.769		5.88	0.063	< 0.01
2.0	06/01/2016 10:28	CM3-1-5-20-20160106	7.819	28.28	7.87	0.088	< 0.01
2.2	06/01/2016 14:27	CM3-1-6-20-20160106	7.785		8.02	0.09	< 0.01
3.0	07/01/2016 10:28	CM3-1-7-20-20160107	7.797	35.84	10.3	0.117	< 0.01
3.2	07/01/2016 14:29	CM3-1-8-20-20160107	7.795		10.6	0.122	< 0.01
4.0	08/01/2016 10:51	CM3-1-9-20-20160108	7.765	40.18	11.6	0.14	< 0.01
4.2	08/01/2016 14:28	CM3-1-10-20-20160108	7.732		11.9	0.146	< 0.01
5.0	09/01/2016 10:42	CM3-1-11-20-20160109	7.813		12.4	0.151	< 0.01
6.0	10/01/2016 10:36	CM3-1-12-20-20160110	7.863		13	0.167	< 0.01
7.0	11/01/2016 10:27	CM3-1-13-20-20160111	7.871	49.29	14.3	0.185	< 0.01
8.0	12/01/2016 10:30	CM3-1-14-20-20160112	7.913		15.6	0.182	< 0.01
9.0	13/01/2016 10:29	CM3-1-15-20-20160113	7.628	69.92	16.05	0.198	< 0.01
10.0	14/01/2016 10:29	CM3-1-16-20-20160114	7.691		16.96	0.209	< 0.01
11.0	15/01/2016 10:29	CM3-1-17-20-20160115	7.717	63.52	17.85	0.218	< 0.01

(a) Échantillon CM3-1

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	04/01/2016 10:47	CM3-2-1-20-20160104	5.629		0.15	0.007	< 0.01
0.1	04/01/2016 14:20	CM3-2-2-20-20160104	7.359		1.48	0.021	< 0.01
1.0	05/01/2016 10:29	CM3-2-3-20-20160105	7.873	22.57	5.24	0.07	< 0.01
1.2	05/01/2016 14:29	CM3-2-4-20-20160105	7.789		5.772	0.075	< 0.01
2.0	06/01/2016 10:28	CM3-2-5-20-20160106	7.833	29.37	7.872	0.117	< 0.01
2.2	06/01/2016 14:27	CM3-2-6-20-20160106	7.789		8.224	0.117	< 0.01
3.0	07/01/2016 10:28	CM3-2-7-20-20160107	7.824	34.7	9.6	0.141	< 0.01
3.2	07/01/2016 14:29	CM3-2-8-20-20160107	7.8		9.89	0.147	< 0.01
4.0	08/01/2016 10:51	CM3-2-9-20-20160108	7.85	44.12	10.89	0.173	< 0.01
4.2	08/01/2016 14:28	CM3-2-10-20-20160108	7.817		11.42	0.177	< 0.01
5.0	09/01/2016 10:42	CM3-2-11-20-20160109	7.864		12.42	0.196	< 0.01
6.0	10/01/2016 10:36	CM3-2-12-20-20160110	7.897		13.52	0.224	< 0.01
7.0	11/01/2016 10:27	CM3-2-13-20-20160111	7.92	55.89	15.51	0.244	< 0.01
8.0	12/01/2016 10:30	CM3-2-14-20-20160112	7.891		15.57	0.244	< 0.01
9.0	13/01/2016 10:29	CM3-2-15-20-20160113	7.839	59.16	16.49	0.266	< 0.01
10.0	14/01/2016 10:29	CM3-2-16-20-20160114	7.813		17.34	0.29	< 0.01
11.0	15/01/2016 10:29	CM3-2-17-20-20160115	7.851	59.72	17.92	0.307	< 0.01

(b) Échantillon CM3-2

Figure A.3 Données expérimentales à 20°C.

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	11/04/2016 7:57	CM3-1-1-25-20160411	5.086		0.23	0.014	< 0.01
0.2	11/04/2016 12:27	CM3-1-2-25-20160411	6.439	3.377	1.79	0.025	< 0.01
1.0	12/04/2016 8:00	CM3-1-3-25-20160412	7.127	15.97	6.31	0.065	< 0.01
1.2	12/04/2016 11:58	CM3-1-4-25-20160412	7.95		6.89	0.066	< 0.01
2.0	13/04/2016 8:07	CM3-1-5-25-20160413	7.893	25.49	9.08	0.09	< 0.01
2.2	13/04/2016 12:00	CM3-1-6-25-20160413	7.992		9.51	0.094	< 0.01
3.0	14/04/2016 8:02	CM3-1-7-25-20160414	7.989	29.89	11.2	0.112	< 0.01
3.2	14/04/2016 12:05	CM3-1-8-25-20160414	7.996		11.5	0.116	< 0.01
4.0	15/04/2016 8:08	CM3-1-9-25-20160415	8.014	31.02	13	0.133	< 0.01
4.2	15/04/2016 11:59	CM3-1-10-25-20160415	8.02		12.8	0.132	< 0.01
5.0	16/04/2016 7:48	CM3-1-11-25-20160416	8.048		14.5	0.149	< 0.01
6.0	17/04/2016 7:58	CM3-1-12-25-20160417	7.829		15.9	0.161	< 0.01
7.0	18/04/2016 8:06	CM3-1-13-25-20160418	7.962	40.76	16.3	0.171	< 0.01
8.0	19/04/2016 8:01	CM3-1-14-25-20160419	7.978		17.5	0.186	< 0.01
9.0	20/04/2016 8:05	CM3-1-15-25-20160420	7.75	44.12	18.3	0.2	< 0.01
10.0	21/04/2016 7:33	CM3-1-16-25-20160421	8.108		18.4	0.207	< 0.01
11.0	22/04/2016 8:32	CM3-1-17-25-20160422	7.799	59.59	19.1	0.220	< 0.01

(a) Échantillon CM3-1

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	11/04/2016 7:57	CM3-2-1-25-20160411	4.878		0.32	0.007	< 0.01
0.2	11/04/2016 12:27	CM3-2-2-25-20160411	7.28	4.025	1.89	0.025	< 0.01
1.0	12/04/2016 8:00	CM3-2-3-25-20160412	8.025	15.55	6.5	0.071	< 0.01
1.2	12/04/2016 11:58	CM3-2-4-25-20160412	8.057		6.96	0.079	< 0.01
2.0	13/04/2016 8:07	CM3-2-5-25-20160413	8.085	24.87	8.93	0.112	-
2.2	13/04/2016 12:00	CM3-2-6-25-20160413	8.029		9.41	0.122	< 0.01
3.0	14/04/2016 8:02	CM3-2-7-25-20160414	8.04	29.88	11.1	0.149	< 0.01
3.2	14/04/2016 12:05	CM3-2-8-25-20160414	8.048		11.4	0.148	< 0.01
4.0	15/04/2016 8:08	CM3-2-9-25-20160415	8.071	36.6	12.9	0.176	< 0.01
4.2	15/04/2016 11:59	CM3-2-10-25-20160415	8.051		13.3	0.179	< 0.01
5.0	16/04/2016 7:48	CM3-2-11-25-20160416	8.082		14.4	0.202	< 0.01
6.0	17/04/2016 7:58	CM3-2-12-25-20160417	8.11		15.5	0.23	< 0.01
7.0	18/04/2016 8:06	CM3-2-13-25-20160418	7.957	46.62	17.3	0.253	< 0.01
8.0	19/04/2016 8:01	CM3-2-14-25-20160419	8.008		18	0.275	< 0.01
9.0	20/04/2016 8:05	CM3-2-15-25-20160420	8.134	43.38	18.6	0.298	< 0.01
10.0	21/04/2016 7:33	CM3-2-16-25-20160421	8.145		19.9	0.322	< 0.01
11.0	22/04/2016 8:32	CM3-2-17-25-20160422	8.121	62.47	20.4	0.340	< 0.01

(b) Échantillon CM3-2

Figure A.4 Données expérimentales à 25°C.

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	01/02/2016 8:14	CM3-1-1-30-20160201	5.692		0.15	0.006	< 0.01
0.2	01/02/2016 12:00	CM3-1-2-30-20160201	7.047	0.5068	1.84	0.019	< 0.01
1.0	02/02/2016 8:00	CM3-1-3-30-20160202	8.127	13.46	6.61	0.066	< 0.01
1.2	02/02/2016 11:58	CM3-1-4-30-20160202	7.929		8.07	0.073	< 0.01
2.0	03/02/2016 7:50	CM3-1-5-30-20160203	7.976	20.73	9.28	0.098	< 0.01
2.2	03/02/2016 11:56	CM3-1-6-30-20160203	7.946		10.1	0.11	< 0.01
3.0	04/02/2016 7:58	CM3-1-7-30-20160204	7.981	25.91	11.54	0.128	< 0.01
3.2	04/02/2016 11:57	CM3-1-8-30-20160204	7.909		12.17	0.137	< 0.01
4.0	05/02/2016 7:57	CM3-1-9-30-20160205	7.982	30.83	13.33	0.158	< 0.01
4.2	05/02/2016 11:56	CM3-1-10-30-20160205	7.856		15.92	0.156	< 0.01
5.0	06/02/2016 7:57	CM3-1-11-30-20160206	8.038		15.51	0.179	< 0.01
6.0	07/02/2016 7:58	CM3-1-12-30-20160207	8.042		16.02	0.203	< 0.01
7.0	08/02/2016 7:59	CM3-1-13-30-20160208	7.924	37.11	19.75	0.205	< 0.01
8.0	09/02/2016 7:58	CM3-1-14-30-20160209	8.091		18.07	0.238	< 0.01
9.0	10/02/2016 7:32	CM3-1-15-30-20160210	8.086	35.46	17.93	0.253	< 0.01
10.0	11/02/2016 8:01	CM3-1-16-30-20160211	8.099		17.89	0.261	< 0.01
11.0	12/02/2016 8:06	CM3-1-17-30-20160212	8.098	51.25	18.35	0.274	< 0.01

(a) Échantillon CM3-1

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	01/02/2016 8:14	CM3-2-1-30-20160201	5.942		0.16	0.004	< 0.01
0.2	01/02/2016 12:00	CM3-2-2-30-20160201	8.028	0.7849	1.93	0.022	< 0.01
1.0	02/02/2016 8:00	CM3-2-3-30-20160202	8.135	13.68	6.46	0.081	< 0.01
1.2	02/02/2016 11:58	CM3-2-4-30-20160202	8.089		7.13	0.09	< 0.01
2.0	03/02/2016 7:50	CM3-2-5-30-20160203	8.049	20.04	9.39	0.13	< 0.01
2.2	03/02/2016 11:56	CM3-2-6-30-20160203	8.039		9.84	0.139	< 0.01
3.0	04/02/2016 7:58	CM3-2-7-30-20160204	8.028	31.8	12.82	0.175	< 0.01
3.2	04/02/2016 11:57	CM3-2-8-30-20160204	8.027		12.08	0.183	< 0.01
4.0	05/02/2016 7:57	CM3-2-9-30-20160205	8.065	33.22	13.77	0.217	< 0.01
4.2	05/02/2016 11:56	CM3-2-10-30-20160205	8.025		13.68	0.218	< 0.01
5.0	06/02/2016 7:57	CM3-2-11-30-20160206	8.102		14.73	0.247	< 0.01
6.0	07/02/2016 7:58	CM3-2-12-30-20160207	8.109		16.26	0.28	< 0.01
7.0	08/02/2016 7:59	CM3-2-13-30-20160208	8.132	43.34	17.43	0.322	< 0.01
8.0	09/02/2016 7:58	CM3-2-14-30-20160209	8.157		17.85	0.346	< 0.01
9.0	10/02/2016 7:32	CM3-2-15-30-20160210	8.167	70.26	18.51	0.374	< 0.01
10.0	11/02/2016 8:01	CM3-2-16-30-20160211	8.168		22.68	0.393	< 0.01
11.0	12/02/2016 8:06	CM3-2-17-30-20160212	8.171	65.96	19.66	0.431	< 0.01

(b) Échantillon CM3-2

Figure A.5 Données expérimentales à 30°C.

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	14/03/2016 7:47	CM3-1-1-35-20160314	5.155		0.23	0.002	< 0.01
0.2	14/03/2016 11:58	CM3-1-2-35-20160314	6.677	5.551	2.07	0.025	< 0.01
1.0	15/03/2016 8:00	CM3-1-3-35-20160315	7.35	19.08	7.12	0.08	< 0.01
1.2	15/03/2016 11:57	CM3-1-4-35-20160315	7.329		7.76	0.087	< 0.01
2.0	16/03/2016 7:29	CM3-1-5-35-20160316	7.496	34.15	10.39	0.127	< 0.01
2.2	16/03/2016 12:04	CM3-1-6-35-20160316	7.512		10.24	0.128	< 0.01
3.0	17/03/2016 8:03	CM3-1-7-35-20160317	7.509	33.73	12.22	0.153	< 0.01
3.2	17/03/2016 11:58	CM3-1-8-35-20160317	7.544		12.2	0.158	< 0.01
4.0	18/03/2016 8:14	CM3-1-9-35-20160318	7.582	42.4	13.44	0.181	< 0.01
4.2	18/03/2016 11:58	CM3-1-10-35-20160318	7.63		13.36	0.185	< 0.01
5.0	19/03/2016 7:49	CM3-1-11-35-20160319	7.673		14.92	0.205	< 0.01
6.0	20/03/2016 7:58	CM3-1-12-35-20160320	7.606		16.07	0.222	< 0.01
7.0	21/03/2016 8:13	CM3-1-13-35-20160321	7.65	55.88	16.33	0.24	< 0.01
8.0	22/03/2016 8:16	CM3-1-14-35-20160322	7.662		16.38	0.255	< 0.01
9.0	23/03/2016 7:09	CM3-1-15-35-20160323	7.733	48.15	16.73	0.277	< 0.01
10.0	24/03/2016 8:16	CM3-1-16-35-20160324	7.697		17.21	0.29	< 0.01
11.0	25/03/2016 8:47	CM3-1-17-35-20160325	8.025	67.58	16.71	0.300	< 0.01

(a) Échantillon CM3-1

Temps (j)	Date et heure de l'échantillonnage	Nom de l'échantillon	pH	(Ca-Mg)CO ₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.0	14/03/2016 7:47	CM3-2-1-35-20160314	4.637		0.26	0.004	< 0.01
0.2	14/03/2016 11:58	CM3-2-2-35-20160314	7.071	4.283	2.15	0.03	< 0.01
1.0	15/03/2016 8:00	CM3-2-3-35-20160315	7.908	17.77	6.66	0.106	< 0.01
1.2	15/03/2016 11:57	CM3-2-4-35-20160315	8.072		7.2	0.108	< 0.01
2.0	16/03/2016 7:29	CM3-2-5-35-20160316	8.026	30.63	9.55	0.156	< 0.01
2.2	16/03/2016 12:04	CM3-2-6-35-20160316	7.966		10.07	0.168	< 0.01
3.0	17/03/2016 8:03	CM3-2-7-35-20160317	7.712	37.8	12.09	0.213	< 0.01
3.2	17/03/2016 11:58	CM3-2-8-35-20160317	8.031		11.9	0.219	< 0.01
4.0	18/03/2016 8:14	CM3-2-9-35-20160318	7.797	47.8	13.44	0.261	< 0.01
4.2	18/03/2016 11:58	CM3-2-10-35-20160318	7.753		13.81	0.273	< 0.01
5.0	19/03/2016 7:49	CM3-2-11-35-20160319	7.778		14.58	0.299	< 0.01
6.0	20/03/2016 7:58	CM3-2-12-35-20160320	7.791		15.99	0.344	< 0.01
7.0	21/03/2016 8:13	CM3-2-13-35-20160321	7.752	57.5	16.38	0.368	< 0.01
8.0	22/03/2016 8:16	CM3-2-14-35-20160322	8.068		17.05	0.407	< 0.01
9.0	23/03/2016 7:09	CM3-2-15-35-20160323	8.033	57.32	17.27	0.445	< 0.01
10.0	24/03/2016 8:16	CM3-2-16-35-20160324	7.89		17.6	0.468	< 0.01
11.0	25/03/2016 8:47	CM3-2-17-35-20160325	7.887	68.66	18.06	0.517	< 0.01

(b) Échantillon CM3-2

Figure A.6 Données expérimentales à 35°C.