



**HAL**  
open science

# Les cinétiques de dissolution : de l'approche mécaniste à l'échelle atomique à la description macroscopique à l'échelle centrimétrique

Arnaud Bouissonnie

## ► To cite this version:

Arnaud Bouissonnie. Les cinétiques de dissolution : de l'approche mécaniste à l'échelle atomique à la description macroscopique à l'échelle centrimétrique. Autre [q-bio.OT]. Université de Strasbourg, 2019. Français. NNT : 2019STRAH013 . tel-02950623

**HAL Id: tel-02950623**

**<https://theses.hal.science/tel-02950623>**

Submitted on 28 Sep 2020

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

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

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT**

Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg

**THÈSE** présentée par :

**Arnaud BOUISSONNIE**

soutenue le **05 novembre 2019**

pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Géochimie**

**Les cinétiques de dissolution : de  
l'approche mécaniste à l'échelle atomique à  
la description macroscopique à l'échelle  
centimétrique**

**RAPPORTEURS**  
**FISCHER Cornelius**  
**GIN Stéphane**

Privat Dozent, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (D)  
Directeur de recherche, CEA

**EXAMINATEURS**  
**DAVAL Damien**

Chargé de Recherche CNRS, Co-encadrant,  
Université de Strasbourg  
Maitre de Conférences, Géosciences Environnement Toulouse  
Profesora Titular, Universidad de Granada (E)

**NOIRIEL Catherine**  
**RUIZ-AGUDO Encarnación**

**DIRECTEUR DE THESE**  
**ACKERER Philippe**

Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg



# Résumé

La cinétique de dissolution des géomatériaux, au premier rang desquels se trouvent les minéraux, représente un enjeu majeur pour plusieurs questions académiques et industrielles telles que la compréhension des grands cycles (bio)géochimiques, la séquestration géologique du CO<sub>2</sub> ou encore le stockage des déchets nucléaires. Bien que son importance soit reconnue au sein de la communauté scientifique, la compréhension des mécanismes la régissant ainsi que les problèmes de transfert d'échelles (aussi bien en termes d'espace que de temps) sont toujours une source de nombreux débats.

L'étude de White et Brantley (2003) expose une problématique d'actualité dans l'étude de la dissolution : d'une part, les taux de dissolution semblent diminuer avec le temps, et, d'autre part, les comparaisons entre études de laboratoire et études de terrain montrent une différence de plusieurs ordres de grandeurs des taux de dissolution estimés. Les auteurs font alors mention d'une dichotomie entre laboratoire et terrain. Deux écoles tentent d'expliquer cette apparente dichotomie. La première considère que cette problématique est une mauvaise question et que son origine réside dans la trop grande différence entre les méthodes expérimentales de laboratoire et celles de terrain. La seconde considère que cette différence résiderait dans une connaissance partielle des mécanismes régissant la dissolution. Bien que ces deux visions soient étayées par de nombreuses études, il est indispensable d'explorer les différentes conséquences qu'impliquerait chacune d'elles.

Une de ces conséquences pourrait notamment impacter directement nos capacités à représenter le milieu naturel à l'aide d'outils numériques tels que les modèles de transport réactif. En effet, si ces modèles ont été développés afin de comprendre l'évolution géochimique spatio-temporelle d'objets géologiques tels que les bassins versants, les constantes de dissolution utilisées sont généralement dérivées d'études de laboratoire. Leur utilisation à des fins de simulation du milieu naturel se traduit par des échecs de ce type de modélisation. Pour pallier à ce problème, les développeurs de ces modèles utilisent une description simplifiée nécessitant des paramètres déterminés par calage. Comme l'utilisation de ces modèles à base physique est aujourd'hui incontournable, il est essentiel d'améliorer notre compréhension des processus pour construire des modèles utilisant des paramètres pouvant être déterminés de manière indépendante (i.e. sans calage). L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à une meilleure compréhension des origines de la dichotomie entre

laboratoire et terrain à des fins de mises à l'échelle (principalement spatiales) des cinétiques de dissolution des minéraux. Si l'on considère que cette dichotomie prend son origine dans une compréhension imparfaite des mécanismes de dissolution, celle-ci peut être étudiée en analysant les facteurs intrinsèques et les facteurs extrinsèques au solide considéré. Les premiers prennent leurs sources dans la nature du minéral et sont donc en lien avec ses propriétés physico-chimiques (défauts cristallins, anisotropie dans l'organisation des atomes de la maille, ...) alors que les deuxièmes sont en lien avec l'environnement dans lequel se trouve le minéral (saturation d'une solution, vitesse d'écoulement de la solution au contact du minéral, ...).

La première partie de ce travail porte sur l'étude des facteurs intrinsèques. L'objectif est de comprendre et de quantifier l'impact de différents paramètres sur les taux de dissolution tels que l'anisotropie de la maille cristalline mais aussi de la présence de défauts dans la maille. Pour cela, l'enstatite, un pyroxène magnésien dont les chaînes de silicates sont orientées suivant une direction particulière (impliquant une forte anisotropie dans la maille du minéral), a été choisie comme minéral 'modèle'. Une étude expérimentale en batch a mis en évidence une anisotropie de dissolution selon la face du minéral exposée au fluide altérant, impliquant de fait la non-unicité de la constante de dissolution. Afin de comprendre les mécanismes se cachant derrière cette anisotropie, un modèle de dissolution basé sur une méthode de Monte Carlo a été construit. Ce modèle repose sur des considérations atomistiques et les énergies d'hydrolyse des différentes liaisons entre atomes sont traduites en probabilités de rupture afin de simuler de manière simplifiée la dissolution. Ce modèle a démontré de très bonnes capacités à reproduire les taux de dissolutions mesurés dans les conditions expérimentales. Un modèle de substitution (« *surrogate model* ») a ensuite été construit sur la base de considérations probabilistes. La construction de ce modèle de substitution, validé théoriquement pour l'état stationnaire de la dissolution, présente un intérêt tout particulier pour les modèles de transport réactif puisqu'il permettrait d'inclure des informations acquises à l'échelle atomique dans l'estimation des constantes de cinétique de dissolution, ce qui n'est pas le cas actuellement. Enfin, ces résultats remettent en question non pas l'existence, mais l'unicité d'un complexe activé, hypothèse indispensable dans les approches traditionnelles de modélisation d'une réaction de dissolution.

La deuxième partie du mémoire est dédiée à l'étude de deux facteurs extrinsèques : l'écoulement du fluide autour du minéral et la saturation d'une solution en utilisant la calcite comme minéral 'modèle'. L'évolution du taux de dissolution en fonction de la saturation

d'une solution vis-à-vis de ce minéral a été estimée à l'aide d'expériences conduites en réacteurs à flux 'ouvert'. Si cette évolution est connue depuis plusieurs années, cette étude est l'une des premières à n'utiliser que les taux de dissolution estimés par interférométrie à balayage vertical (VSI), permettant de réduire les incertitudes expérimentales par rapport aux approches plus classiques se basant sur les concentrations en éléments dissous. Ces expériences ont démontré que la théorie de l'état de transition, à l'origine de la loi de vitesse la plus utilisée dans l'étude des taux de dissolution, ne peut pas être appliquée dans les conditions expérimentales utilisées, notamment à cause de la formation de puits de corrosion loin de l'équilibre thermodynamique. L'utilisation d'une autre loi de vitesse, le StepWave model (Lasaga and Luttge, 2001) permet une bien meilleure modélisation du jeu de données expérimentales. Une deuxième étude, basée sur une expérience de dissolution de quelques cristaux de calcite dans une colonne remplie d'un milieu poreux saturé en eau, a montré que la prise en compte de l'hétérogénéité d'un écoulement dans un tel milieu était indispensable pour reproduire les taux de dissolution mesurés sur chaque cristal de calcite se trouvant dans la colonne à partir des paramètres estimés en réacteurs à flux 'ouvert'. La modélisation de cette colonne en géométrie 1D, à l'aide d'un modèle de transport-réactif développé au LHyGeS par Marianna Marinoni lors de sa thèse menée au laboratoire, a montré que ce type de géométrie entraînait une surestimation importante des taux de dissolution mais aussi une incapacité à reproduire les différences de taux de dissolution entre les faces localisées à l'amont et à l'aval hydraulique d'un même cristal. Le passage d'une géométrie 1D à une géométrie 2D a permis de reproduire cette différence amont-aval mais également de reproduire les taux de dissolution mesurés par VSI. Ainsi, cette étude montre que le choix de la loi cinétique et de la géométrie utilisées (et donc de la prise en compte de l'hétérogénéité de l'écoulement dans une colonne) est essentiel pour décrire le saut d'échelle du minéral à l'expérience de colonne.

En conclusion, cette thèse aura permis de développer une méthodologie permettant le passage de l'échelle de l'atome au minéral (échelle nanométrique à micrométrique) et du minéral à la colonne de milieu poreux (échelle micrométrique à décimétrique). C'est donc près de 10 ordres de grandeur spatiale qui ont été explorés. L'approche élaborée dans ce travail souligne l'importance des nombreux paramètres nécessaires à la détermination des cinétiques de dissolution des minéraux et conduit à une remise en cause de la vision actuelle de la dissolution qui réduit la complexité d'un minéral à une entité chimique simple et unique. Si l'ensemble de ces paramètres sont à prendre en compte, cela pose la question de la relation du

type de modèle de dissolution à utiliser en fonction de l'échelle d'application. Les paramètres 'apparents' obtenus par calage dans les applications au terrain ont montré leurs limites. Les résultats présentés dans ce manuscrit démontrent la possibilité d'en développer de manière plus rigoureuse à partir de considérations atomistiques. Les modèles géochimiques, s'ils parviennent à intégrer ces résultats obtenus à différentes échelles, n'en deviendraient alors que plus fiables.

## **Références**

- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.

# Abstract

The dissolution kinetics of geomaterials, with minerals at the forefront represents a major challenge for several academic and industrial issues such as the understanding of major (bio)geochemical cycles, the geological sequestration of CO<sub>2</sub> and the storage of nuclear waste. Although its importance is recognized within the scientific community, the understanding of the mechanisms governing it and the problems of upscaling (both in terms of space and time) are still a source of numerous debates.

White and Brantley (2003) present an issue in the study of dissolution that remains topical 15 years later: on one hand, dissolution rates appear to decrease over time, and, on the other hand, comparisons between laboratory and field studies show a difference of several orders of magnitude in the estimated dissolution rates. The authors mention a dichotomy between laboratory and field. Two schools are trying to explain this apparent dichotomy. The first considers that this problem is an irrelevant question and that its origin lies in the far too large differences between laboratory and field experimental methods. The second considers that this difference would lie in a partial knowledge of the mechanisms governing dissolution. Although these two visions are supported by numerous studies, it is essential to explore the different consequences that each of them would entail.

One of these consequences could directly impact our ability to represent the natural environment using numerical tools such as reactive transport models. Indeed, while these models were developed to understand the spatio-temporal geochemical evolution of geological objects such as watersheds, the dissolution rate constants used are generally derived from laboratory studies. Their use for simulating the natural environment has resulted in the failures of this type of modelling. To overcome this problem, the developers of these models use a simplified description requiring parameters estimated by calibration. As the use of these physics-based models is nowadays unavoidable, it is essential to improve our understanding of processes to build models using parameters that can be determined independently (i.e. without calibration). The objective of this thesis is to contribute to a better understanding of the origins of the dichotomy between laboratory and field for the purpose of upscaling (mainly spatial) mineral dissolution kinetics. Considering that this dichotomy originates in an imperfect understanding of dissolution mechanisms, it can be studied by analyzing the intrinsic factors and the extrinsic factors to the solid under consideration. The



first originates from the nature of the mineral and is therefore related to its physico-chemical properties (crystalline defects, anisotropy in the organization of the atoms in the crystal lattice.) while the second is related to the environment in which the mineral is located (saturation of a solution, flow rate of the solution in contact with the mineral,...).

The first part of this work focuses on the study of intrinsic factors. The objective is to understand and quantify the impact of different parameters on dissolution rates such as the anisotropy of the crystal lattice but also the presence of crystalline defects. For this purpose, enstatite, a magnesian pyroxene whose silicate chains are oriented in a particular direction (involving a strong anisotropy in the mineral structure), has been chosen as a "model". An experimental batch study revealed a dissolution anisotropy depending on the face of the mineral exposed to the altering fluid, implying that the dissolution constant is not unique. In order to understand the mechanisms behind this anisotropy, a dissolution model using a Monte Carlo algorithm was developed. This model is based on atomic considerations and the hydrolysis energies of the different bonds between atoms are translated into bond-breaking probabilities in order to simulate the dissolution in a simplified way. This model demonstrated very good ability to reproduce the dissolution rates measured under experimental conditions. A surrogate model was then constructed based on probabilistic considerations. The construction of this surrogate model, theoretically verified for steady-state dissolution regime, is of particular interest for reactive transport models since it would allow the incorporation of information acquired at the atomic scale in the estimation of dissolution kinetics constants, which is not currently the case. Finally, these results do not call into question the existence, but the uniqueness of an activated complex, a hypothesis that is essential in traditional approaches to modeling a dissolution reaction.

The second part of the thesis is dedicated to the study of two extrinsic factors: the fluid flow around the mineral and the saturation of a solution using calcite as a "model" mineral. The evolution of the dissolution rate as a function of the saturation state of a solution with respect to this mineral was estimated using experiments conducted in mixed-flow reactors. While this evolution has been known for several years, this study is one of the first to use only dissolution rates estimated by vertical scanning interferometry (VSI), reducing experimental uncertainties compared to more conventional approaches based on dissolved element concentrations. These experiments have shown that the transition state theory, the most commonly used framework to develop dissolution kinetics rate laws, cannot be applied under the experimental conditions we used, particularly because of the formation of etch pits far

from thermodynamic equilibrium. The use of another rate law, the StepWave model (Lasaga and Luttge, 2001), allows a much better modeling of the experimental dataset. A second study, based on a column experiment with several calcite samples, showed that taking into account the flow heterogeneity in a porous medium is essential to reproduce the dissolution rates measured on each calcite crystal in the column from the parameters estimated in mixed-flow reactors when using reactive transport models. The modelling of this column in 1D geometry, using a reactive-transport model developed at the LHyGeS by Marianna Marinoni during her thesis in the laboratory, showed that this type of geometry led to a significant overestimation of dissolution rates but also to an inability to reproduce the differences in dissolution rates between the faces located upstream and downstream of the same crystal. The transition from 1D to 2D geometry made it possible to reproduce this upstream-downstream difference but also to reproduce the dissolution rates measured by VSI. Thus, this study shows that the choice of the kinetic rate law and geometry used (and therefore the consideration of the heterogeneity of the flow in a column) are essential to describe the scale shift from mineral to column experiment.

In conclusion, this thesis developed a methodology allowing the upscaling from the atomic to the mineral scale (nanometric to micrometric scale) and from the mineral to the porous medium column (micrometric to decimetric scale). Nearly 10 orders of spatial magnitude have been explored. The approach developed in this work underlines the importance of the many parameters necessary to determine the kinetics of mineral dissolution and leads to question the current vision of dissolution that reduces the complexity of a mineral to a simple and unique chemical entity. If all these parameters are to be taken into account, this raises the question of the relationship of the type of dissolution model to be used according to the scale of application. The 'apparent' parameters obtained by calibration in field applications have shown their limitations. The results presented in this manuscript demonstrate the possibility of estimating them more rigorously based on atomic considerations. Geochemical models, if they can integrate these results obtained at different scales, would then become even more reliable.

## **Références**

Lasaga, A.C., Luttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.

White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.

# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, Philippe et Damien, sans qui rien n'aurait été possible. Ils m'auront permis d'évoluer scientifiquement et personnellement durant ces trois années. Toujours prêts à m'aider sur le moindre problème, ils ont su faire en sorte que cette thèse se passe du mieux possible tout en me laissant faire mes propres conclusions même lorsqu'ils n'étaient pas forcément en accord avec celles-ci.

Ensuite, je tiens à remercier les membres du jury et du comité de pilotage (Catherine Noirielle et Linda Luquot) pour leurs remarques et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je tiens également à remercier **M. Luc Nicoleau, membre invité** ne figurant de ce fait pas en première page de ce manuscrit.

Un grand merci également aux membres des ITAs m'ayant apporté leur aide lors de ces trois ans : René, Amélie, Colin, Thierry et particulièrement Gilles. Les heures passées au MEB n'aurait pas été les mêmes sans sa bonne humeur !

Merci également aux personnes ayant aidé sur la fabrication des lames FIB et les analyses MET qui ont suivi : T. Dintzer (ICPEES, Strasbourg), M. Cabié (CP2M, Aix-Marseille) et F. Guyot (IMPMP, Paris).

Merci également aux membres permanents du laboratoire et particulièrement ceux membres de l'équipe Thryco. Plus particulièrement, pour leur aide durant la thèse et la préparation de la soutenance ou pour tous les moments passés à discuter de choses et d'autres, un grand merci à François L, Solenn, Nolwenn, Stéphanie, Marie-Claire, Émilie, Sophie R, Sophie G, Anne-Désirée, Sylvain P et Damien L.

Merci au personnel administratif pour tout ce qu'ils font pour nous : Cathie, Rosite, Danièle et Yves.

Pour les meilleurs co-bureaux dont on puisse rêver, un grand merci : Behshad, Marianna, Fadji.

Enfin, parce que la thèse est aussi un moment pas toujours simple à passer, merci à tous ceux qui rendent ce parcours plus simple : JM, Kev, Kora, Aurélie, Matthias, Fatima, Anne, Mylène, Justine, Blandine, Andreas, Mélanie, Rémi, Bastien, Simon, Coralie, Médé, les deux Jeanne, PO...

# Table des matières / Table of contents

<b>Chapitre I : Introduction</b>	<b>1</b>
I.I. L'altération des minéraux : quels enjeux ?	3
I.II. Les cinétiques de dissolution/précipitation	4
I.II.1. Les études de terrain	5
I.II.2. Les études de laboratoire	6
I.III. Lois de vitesse et constantes de dissolution/précipitation	8
I.III.1. Effet de la température et du pH sur les taux de dissolution/précipitation	8
I.III.2. Théorie de l'état de transition	9
I.IV. Les modèles géochimiques	11
I.V. La dichotomie laboratoire-terrain	12
I.V.1. Les facteurs extrinsèques	13
I.V.2. Les facteurs intrinsèques	16
I.VI. Problématique de ce travail : La dissolution des minéraux, un problème d'échelle ?	20
I.VII. Description expérimentale et plan du manuscrit	22
I.VII.1. Choix des minéraux	23
I.VII.2. Approche expérimentale et numérique	26
I.VII.3. Plan du manuscrit	29
I.VIII. Références	30
<b>Chapitre II : Approche probabiliste de la dissolution de l'enstatite</b>	<b>37</b>
II.I. Introduction	39
II.II. L'enstatite : composition et structure	42
II.II.1. Généralités	42
II.II.2. Réseau, paramètres de maille et groupe d'espace	43
II.III. Modélisation d'un cristal d'enstatite	44
II.III.1. Formation du minéral	44
II.III.2. Amélioration de la méthode de fabrication du cristal	46
II.III.3. Conditions d'appartenance à la surface réactive	47

<b>II.IV.</b> Approche probabiliste de la dissolution	<b>47</b>
<b>II.IV.1.</b> Choix de la méthode	<b>47</b>
<b>II.IV.2.</b> Calcul de la probabilité associée au départ d'un atome	<b>51</b>
<b>II.IV.3.</b> Départ d'un atome et modification des probabilités	<b>53</b>
<b>II.IV.4.</b> Quelles informations en sortie du modèle ?	<b>54</b>
<b>II.IV.5.</b> Implémentation des dislocations et conditions aux limites	<b>55</b>
<b>II.V.</b> Références	<b>57</b>

## **Chapitre III : Enstatite dissolution anisotropy** **59**

Abstract	<b>61</b>
<b>III.I.</b> Introduction	<b>62</b>
<b>III.II.</b> Materials and methods	<b>64</b>
<b>III.II.1.</b> Starting materials and preparation	<b>65</b>
<b>III.II.2.</b> Dissolution experiments and analytical procedures	<b>65</b>
<b>III.II.3.</b> Model conception	<b>68</b>
<b>III.II.3.1.</b> Modeling enstatite crystal structure	<b>68</b>
<b>III.II.3.2.</b> Bond-breaking probabilities	<b>70</b>
<b>III.II.3.3.</b> Dislocations	<b>71</b>
<b>III.II.3.4.</b> Dissolution algorithm	<b>72</b>
<b>III.II.3.5.</b> Model results	<b>74</b>
<b>III.II.3.6.</b> Linking time to iteration	<b>75</b>
<b>III.III.</b> Results	<b>75</b>
<b>III.III.1.</b> Face-specific dissolution rates of enstatite revealed experimentally	<b>75</b>
<b>III.III.2.</b> Face-specific microstructural features revealed experimentally	<b>77</b>
<b>III.III.3.</b> Model outputs	<b>79</b>
<b>III.III.3.1.</b> Dissolution stoichiometry and steady-state dissolution rates	<b>79</b>
<b>III.III.3.2.</b> Morphology of modeled etch pits	<b>81</b>
<b>III.IV.</b> Discussion	<b>82</b>
<b>III.IV.1.</b> Factors influencing the face-specific dissolution rates of enstatite and comparison with previous studies	<b>82</b>
<b>III.IV.2.</b> Assessing the agreement between measured and simulated rate data	<b>86</b>
<b>III.IV.3.</b> Comparison between observed and modeled etch pits and related implications for enstatite dissolution mechanisms	<b>91</b>
<b>III.IV.4.</b> Relation between the dissolution regime and the formation of Si-rich surface layers	<b>93</b>
<b>III.V.</b> Conclusions and perspectives	<b>95</b>
<b>III.VI.</b> Acknowledgements	<b>96</b>
<b>III.VII.</b> References	<b>96</b>

<b>Chapitre IV : An upscaling from atomic to face scale</b>	<b>101</b>
Abstract	103
<b>IV.I. Introduction</b>	<b>104</b>
<b>IV.II. The probabilistic model</b>	<b>106</b>
<b>IV.II.1. Model description and algorithms</b>	<b>106</b>
<b>IV.II.2. Outputs of the model</b>	<b>108</b>
<b>IV.III. Results</b>	<b>108</b>
<b>IV.III.1. Dissolution rate evolution as a function of bond-breaking probabilities</b>	<b>108</b>
<b>IV.III.2. Mean first coordination sphere of released atoms</b>	<b>116</b>
<b>IV.III.3. Dislocation density</b>	<b>117</b>
<b>IV.IV. Discussion</b>	<b>118</b>
<b>IV.IV.1. Bulk dissolution rate evolution as a function of bond-breaking probabilities</b>	<b>118</b>
<b>IV.IV.2. Theoretical interpretation of the surrogate model</b>	<b>120</b>
<b>IV.IV.3. Accounting for the impact of dislocation density on the dissolution rates</b>	<b>122</b>
<b>IV.IV.4. Coordination of atoms leaving the surface and discussion of the surrogate expression: implications for the definition of an “activated complex”</b>	<b>125</b>
<b>IV.V. Conclusion</b>	<b>126</b>
<b>IV.VI. Acknowledgements</b>	<b>126</b>
<b>IV.VII. References</b>	<b>127</b>
<b>Chapitre V : From face scale to column scale</b>	<b>131</b>
Abstract	133
<b>V.I. Introduction</b>	<b>134</b>
<b>V.II. Materials and experimental methods</b>	<b>137</b>
<b>V.II.1. Sample preparations</b>	<b>137</b>
<b>V.II.2. Aqueous solution preparations</b>	<b>137</b>
<b>V.II.3. Mixed flow reactor experiments</b>	<b>138</b>
<b>V.II.4. Column experiment</b>	<b>138</b>
<b>V.II.5. Aqueous sample analyses and thermodynamic calculations</b>	<b>139</b>
<b>V.II.6. Determination of calcite dissolution rate</b>	<b>140</b>
<b>V.III. Mathematical modelling of flow and reactive transport for the column experiments</b>	<b>140</b>
<b>V.IV. Results and Discussion</b>	<b>143</b>

<b>V.IV.1. Mixed-flow reactor experiments</b>	<b>143</b>
<b>V.IV.1.1. Etching and etch pits morphology</b>	<b>143</b>
<b>V.IV.1.2. R-<math>\Omega</math> and R-<math>\Delta</math>G relationships as determined from VSI measurements</b>	<b>146</b>
<b>V.IV.2. Column experiment</b>	<b>148</b>
<b>V.IV.2.1. Dissolution rates determined from VSI measurements</b>	<b>148</b>
<b>V.IV.2.2. Etch pit morphology</b>	<b>150</b>
<b>V.IV.2.3. Comparison of the mean dissolution rates retrieved with VSI to those inferred from pit morphology</b>	<b>151</b>
<b>V.IV.3. Modeled dissolution rates using 2D reactive transport simulations of the column experiment</b>	<b>154</b>
<b>V.IV.4. Modeled dissolution rates: 1D versus 2D simulations</b>	<b>156</b>
<b>V.IV.5. Simulation of the calcium breakthrough curve</b>	<b>159</b>
<b>V.IV.6. 1D and 2D-reactive transport simulations of the column experiment: overview and perspectives</b>	<b>161</b>
<b>V.IV.6.1. Mineralogical considerations</b>	<b>161</b>
<b>V.IV.6.2. Calcium breakthrough</b>	<b>162</b>
<b>V.V. Conclusion</b>	<b>162</b>
<b>V.VI. Acknowledgments</b>	<b>163</b>
<b>V.VII. References</b>	<b>163</b>

## **Chapitre VI : Conclusions et Perspectives** **169**

<b>VI.I. Rappel de la problématique : La dissolution des minéraux, un problème d'échelle</b>	<b>171</b>
<b>VI.II. De l'atome à la face d'un minéral : apports du modèle probabiliste</b>	<b>173</b>
<b>VI.III. De la face d'un minéral au milieu poreux : surface, hydrologie et loi de vitesse</b>	<b>177</b>
<b>VI.IV. Limitations et perspectives</b>	<b>180</b>
<b>VI.V. Références</b>	<b>190</b>



# Chapitre I : Introduction Générale

---

Les cinétiques de dissolution : le problème de mise  
à l'échelle des taux de dissolution

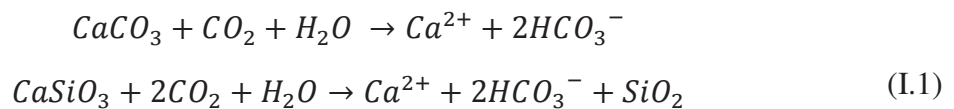
### Table des matières

<b>I.I.</b> L'altération des minéraux : quels enjeux ?	<b>3</b>
<b>I.II.</b> Les cinétiques de dissolution/précipitation	<b>4</b>
<b>I.II.1.</b> Les études de terrain	<b>5</b>
<b>I.II.2.</b> Les études de laboratoire	<b>6</b>
<b>I.III.</b> Lois de vitesse et constantes de dissolution/précipitation	<b>8</b>
<b>I.III.1.</b> Effet de la température et du pH sur les taux de dissolution/précipitation	<b>8</b>
<b>I.III.2.</b> Théorie de l'état de transition	<b>9</b>
<b>I.IV.</b> Les modèles géochimiques	<b>11</b>
<b>I.V.</b> La dichotomie laboratoire-terrain	<b>12</b>
<b>I.V.1.</b> Les facteurs extrinsèques	<b>13</b>
<b>I.V.2.</b> Les facteurs intrinsèques	<b>16</b>
<b>I.VI.</b> Problématique de ce travail : La dissolution des minéraux, un problème d'échelle ?	<b>20</b>
<b>I.VII.</b> Description expérimentale et plan du manuscrit	<b>22</b>
<b>I.VII.1.</b> Choix des minéraux	<b>23</b>
<b>I.VII.2.</b> Approche expérimentale et numérique	<b>26</b>
<b>I.VII.2.1.</b> Approches expérimentales	<b>26</b>
<b>I.VII.2.2.</b> Approches numériques	<b>28</b>
<b>I.VII.3.</b> Plan du manuscrit	<b>29</b>
<b>I.VIII.</b> Références	<b>30</b>

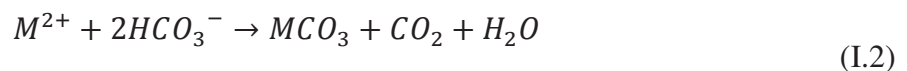
### I.I. L'altération des minéraux : quels enjeux ?

L'altération chimique des minéraux représente l'ensemble des réactions participant à la modification de l'intégrité d'un ou plusieurs minéraux lorsque ceux-ci sont en contact avec un fluide altérant (généralement de l'eau). Bien que ce phénomène puisse être particulièrement complexe, il est principalement contrôlé par des processus de dissolution (et de précipitation) qui ont lieu à l'interface entre le fluide et le minéral. La compréhension de ces réactions est essentielle car elles jouent un rôle majeur dans les grands cycles (bio)géochimiques et, par extension, dans la régulation du climat de notre planète (cycle du carbone) ou encore dans la disponibilité de nutriments essentiels au développement de la vie (calcium, magnésium...).

Lorsque l'on s'intéresse au cycle du carbone, la dissolution et la précipitation des minéraux doivent obligatoirement être prises en compte (Berner, 1991). En effet, le  $\text{CO}_2$  contenu dans l'atmosphère est en équilibre avec celui dissous dans les eaux de surface. Ce  $\text{CO}_2$  dissous va entrer en jeu dans les réactions de dissolution des carbonates mais aussi des silicates (Urey, 1952) :



Ainsi, la dissolution de ces deux types de minéraux entraîne une consommation de  $\text{CO}_2$ . Dans le cadre des carbonates, la réaction inverse, à savoir, la précipitation, va, elle, produire du  $\text{CO}_2$  :



M représentant un cation (métal) divalent.

Dès lors, ces réactions sont susceptibles d'avoir un impact sur le climat. En effet, la carbonatation des silicates (dissolution d'un silicate et précipitation d'un carbonate) va consommer au total une mole de  $\text{CO}_2$  par mole de silicate et représente donc un puits net de dioxyde de carbone. Pour les carbonates cependant, bien qu'une mole soit consommée lors de la dissolution, une mole est relâchée lors de la précipitation. L'impact climatique des carbonates n'est donc pas directement visible, tout du moins sur de longues échelles de temps ( $> 10^4$  ans). Un autre paramètre va alors être essentiel : la cinétique (i.e., la vitesse) de ces réactions. Ainsi, la prise en compte des cinétiques de dissolution et de précipitation a permis

de démontrer que si les silicates ont un impact sur le climat à des échelles de temps longues (Berner, 1990), les carbonates, eux, ont un impact à des échelles de temps courtes (quelques centaines/millier d'années ; Beaulieu et al., 2012).

Dans un contexte de changement climatique, ces réactions ont également été particulièrement étudiées pour des applications industrielles. En effet, une solution proposée pour participer à la réduction de la quantité de CO<sub>2</sub> atmosphérique d'origine anthropique est sa séquestration géologique. Cette technique consiste à injecter un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> dissous dans des aquifères profonds pour permettre son incorporation dans des minéraux (Daval et al., 2011; Guyot et al., 2011; Oelkers et al., 2008) via les réactions de carbonatation. Il est cependant indispensable de comprendre quels sont les potentiels impacts de l'infiltration d'un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> (et donc acide) dans ces aquifères notamment pour des questions de préservation du milieu mais également des conditions d'injection.

Le cycle du carbone représente donc un très bon exemple pour comprendre l'importance de l'étude de la dissolution et de la précipitation des minéraux. Ce cycle n'est évidemment pas un cas isolé et ces réactions vont également s'avérer cruciales dans l'étude des sites géothermiques (influence des changements de température), de stockage des déchets nucléaires (altération des matrices de confinement dans lesquelles ont été incorporés les radioéléments) ou encore des réactions entre des polluants tels que des pesticides et le milieu naturel.

### **I.II. Les cinétiques de dissolution / précipitation**

Comme évoqué précédemment, les cinétiques des réactions vont jouer un rôle clé dans l'étude de nombreux processus. Les études quantifiant ces cinétiques sont donc nombreuses, tout comme les méthodes permettant de les mesurer. Les scientifiques cherchant à les contraindre peuvent être divisés en deux groupes différenciés par la nature des méthodes qu'ils utilisent :

- (i) Le premier groupe est constitué de chercheurs qui considèrent que les réactions sont à analyser dans leur globalité. Les études se basent alors sur des méthodes dites descendantes (top-down) dans lesquelles les cinétiques de dissolution et de précipitation sont étudiées principalement sur le terrain par le biais de différentes techniques telles que : le dépôt (puis la récolte) d'échantillons en milieu naturel, l'analyse des eaux de fleuves/rivières ou encore la datation des processus via l'utilisation des chaînes de désintégration de l'uranium.

- (ii) Le deuxième groupe quant à lui, se fonde sur des études en laboratoire. Son but est de caractériser les processus en ayant un contrôle aussi fin que possible des conditions physico-chimiques dans lesquelles ont lieu les expériences. Les différentes cinétiques déduites sont alors transposées à l'échelle du terrain. Ces méthodes peuvent donc être qualifiées d'ascendantes (bottom-up).

### I.II.1. Les études de terrain

Les études de terrain intègrent l'ensemble des processus favorisant l'altération dans le milieu naturel. Ces processus peuvent être d'origine biologique (présence de colonies microbiennes, végétation) ou non, et intègrent la dimension du temps de contact entre l'eau et les roches, ainsi que la variabilité de la composition chimique du fluide altérant. Dans cette partie, un bref descriptif de quelques méthodes de terrain utilisées sera donné.

Les dépôts d'échantillon In situ : des échantillons de différents minéraux sont placés dans des compartiments variés d'un bassin versant (surface, sol, rivière ; voir par exemple Wild et al., 2019 qui constitue une évolution des travaux antérieurs tels que Augusto et al., 2000 et Turpault et al., 2009). Pendant plusieurs mois / ans / décennies, ils pourront être en contact avec un fluide altérant, ce qui entrainera leur dissolution si les conditions physico-chimiques de ce fluide sont favorables. Enfin, les échantillons sont récupérés et analysés pour mesurer leur perte de masse ou l'évolution de la topographie de leur surface à l'échelle nanométrique (interférométrie...) afin de déterminer leurs taux de dissolution.

La datation à l'aide d'éléments radioactifs (exemple de l'uranium et de sa chaîne de désintégration) : dans un système fermé, l'activité des éléments fils est égale à l'activité des éléments père. Dès lors que le système s'ouvre, en présence d'un écoulement d'eau par exemple, les rapports entre les différentes activités vont être modifiés. Cette modification, en la comparant avec des résultats de modélisation, permet la datation du début de l'altération d'un sol (i.e. passage d'un système fermé à un système ouvert ; Dosseto et al., 2008). Ainsi, la datation de plusieurs échantillons d'une colonne de sol prélevés à différentes profondeurs va permettre de déterminer un taux d'altération de celui-ci. Cette technique a également été appliquée sur des minéraux tels que la biotite pour déterminer le taux de dissolution du minéral lui-même (Rihs et al., *in review*).

*L'étude de la composition chimique des rivières* : le principe de cette méthode repose sur l'analyse des concentrations élémentaires en solution dans les eaux des rivières. Ces concentrations dépendent des réactions pouvant avoir lieu sur le chemin de l'eau (dans les eaux souterraines principalement). Ainsi, à partir de ces concentrations et en connaissant en partie la lithologie d'un bassin versant, il est possible de déterminer des taux d'altération (Gaillardet et al., 1999; Millot et al., 2002). Cependant, cette méthode n'offre qu'une intégration d'un ensemble de processus à l'échelle du bassin versant et ne peut pas donner d'information sur les mécanismes de l'altération.

### I.II.2. Les études de laboratoire

Contrairement aux études de terrain, les études de laboratoire présentent l'intérêt de pouvoir contraindre et contrôler les conditions physico-chimiques du milieu d'étude. Dès lors, il devient possible d'appréhender le rôle d'un unique paramètre (e.g. le pH, la température, le taux de saturation d'une solution vis-à-vis d'un minéral...) sur les variations des cinétiques de dissolution ou de précipitation.

Plusieurs types d'expériences existent, allant de l'expérience en système fermé (batch) ou ouvert (expériences dites « flow-through » ou « mixed flow ») sur des poudres monocristallines (Chen and Brantley, 2000; Oelkers, 1999; Oelkers and Schott, 2001; Schott et al., 2012; Wogelius and Walther, 1992...) aux expériences en colonnes/cellules utilisant des sols ou des roches prélevés dans le milieu naturel ou encore des milieux plus complexes que ce que permettent les deux premiers types d'expériences (Fischer and Luttge, 2017; Navarre-Sitchler A, 2019; Noiriel et al., 2007; Poonoosamy et al., 2019; Salehikhoo et al., 2013; Trindade Pedrosa et al., 2019; White and Brantley, 2003...). Généralement, ces expériences sont de courtes durée (en comparaison aux échelles de temps géologiques) bien que certaines puissent durer plusieurs années (White and Brantley, 2003).

Plusieurs techniques de détermination des taux de dissolution ou de précipitation en laboratoire existent, la plus répandue étant certainement l'analyse des solutions. Quel que soit le protocole utilisé, des échantillons de solutions sont généralement récupérés en fin ou tout au long de l'expérience. Ces solutions peuvent ensuite être analysées afin de mesurer les concentrations des espèces chimiques en solution (Daval et al., 2011; Oelkers, 2001a; Oelkers, 2001b; Perez et al., 2019; Plummer and Wigley, 1976; Salehikhoo et al., 2013; Smith

et al., 2013; White and Brantley, 2003; Xu et al., 2012) et déterminer les taux de dissolution ou de précipitation à l'aide de formules telles que (adaptée de Smith et al., 2013 pour des réactions menées en système fermé) :

$$r = \frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta(M) * V}{A} \right) \quad (\text{I.3})$$

avec  $r$  le taux de dissolution du minéral (mol/m<sup>2</sup>/s),  $t$  le temps (s),  $V$  le volume de solution dans le batch (m<sup>3</sup>),  $A$  la surface du minéral (m<sup>2</sup>) et  $\Delta(M)$  (mol/m<sup>3</sup>) la différence de concentration de l'élément M entre la solution de départ et celle prélevée au temps  $t$ . Dès lors, une des limitations des études de laboratoires intervient : qu'est-ce que la surface d'un minéral ? Dans les études sur poudres, la surface peut être approximée par des sphères dès lors que la masse et la masse volumique de la poudre sont connues. Il est également possible de la mesurer par méthode BET consistant en une adsorption mono- ou multicouche de gaz sur toutes les surfaces disponibles (Brunauer et al., 1938, Brantley and Mellot, 2000). Dans des cas où l'étude se base sur une dissolution face spécifique, généralement conduite sur des macros cristaux, la surface peut-être approximée par la surface géométrique (Perez et al., 2019).

Ces dernières années, une nouvelle méthode, permettant de s'affranchir du calcul de la surface et basée sur le suivi de l'évolution de la topographie de la surface par interférométrie à balayage vertical (VSI ; Luetge et al., 1999), a vu le jour. Cette méthode est établie sur la mesure du retard d'onde (déphasage) entre une onde réfléchi par un standard interne et une onde réfléchi par un échantillon. Les franges d'interférence obtenues provenant de la différence de chemin optique renseignent donc directement de la topographie de l'échantillon. Dès lors que la longueur d'onde du faisceau utilisé est connue, il est ainsi possible de réaliser une cartographie de la topographie de la surface d'un minéral et les différences de hauteur entre une zone préservée de la dissolution par une méthode de masquage (dépôt de point de colle, de masque en élastomère, etc...) et une zone exposée au fluide et donc dissoute donne une information sur le taux de dissolution grâce à la relation :

$$r = \frac{\Delta h}{\Delta t} V_m^{-1} \quad (\text{I.4})$$

où  $\Delta h$  est la différence de hauteur entre la zone non dissoute et la zone dissoute (m), et  $V_m$  le volume molaire du minéral étudié.

Le VSI est maintenant particulièrement utilisé dans les études de laboratoires dans le but de comprendre les effets d'anisotropie de dissolution induite par l'anisotropie de la structure cristallographique d'un minéral (Arvidson et al., 2004; Daval et al., 2013; Perez et al., 2019; Pollet-Villard et al., 2016; Saldi et al., 2017) ou encore par effet de site (voir partie V.2; Fischer et al., 2014; Lüttge et al., 2013a; Lüttge et al., 2013b).

L'intérêt du développement de l'ensemble de ces méthodes et des études conduites en laboratoire est donc de pouvoir contrôler les conditions physico-chimiques appliquées dans les expériences de dissolution/précipitation. Observer les variations des taux de réactions en fonction des changements de saturation, de pH, de température, de pression, d'avancement des réactions présente un avantage certain : la conception et l'application de lois de vitesse de dissolution et de précipitation à base mécaniste.

### I.III. Lois de vitesse et constantes de dissolution/précipitation

#### I.III.1. Effet de la température et du pH sur les taux de dissolution/précipitation

Les expériences de laboratoire permettent donc la détermination de constante de dissolution entrant en jeu dans les lois de vitesse macroscopiques existantes. Elles ont notamment permis de lier le taux de dissolution à plusieurs paramètres énoncés dans le paragraphe précédent. Ainsi, des décennies de recherche ont permis de mettre en évidence que le taux de dissolution pouvait s'écrire en fonction de différentes fonctions dépendant de chaque paramètre :

$$r = k_m f(T) f(a_i) f(\Delta_r G) \quad (\text{I.5})$$

Avec  $k_m$  la constante de dissolution propre à chaque minéral (mol/m<sup>2</sup>/s),  $f(T)$  une fonction de la température,  $f(a_i)$  une fonction des activités des différentes espèces en solution influençant la dissolution et  $f(\Delta_r G)$  une fonction dépendante de l'écart à l'équilibre thermodynamique entre le minéral et la solution dans lequel il est immergé (et donc des différences de potentiels chimiques entre solide et phase aqueuse).



Généralement, les changements de température vont avoir une influence suivant une loi de type Arrhenius sur le taux de dissolution/précipitation. Dans ce cas,  $f(T) \propto \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  avec R la constante des gaz parfaits et  $E_a$  l'énergie d'activation correspondant à l'énergie maximale à atteindre pour passer des réactifs à un état de transition (cf. ci-après).

La dépendance du taux de dissolution aux espèces influençant la dissolution/précipitation peut être de plusieurs natures. Cependant, généralement, cette dépendance est contrainte aux influences du pH de la solution et donc aux activités des ions  $H^+$  et  $OH^-$  mais également à d'autres ions tel que le magnésium (Arvidson et al., 2006; Compton and Brown, 1994; Oelkers and Schott, 2001; Ruiz-Agudo et al., 2009).

Dès lors, la relation I.5 peut se réécrire de la manière suivante (Palandri and Kharaka, 2004):

$$r = k_{acide} \exp\left(\frac{-E_{acide}}{RT}\right) a_{H^+}^n f_{acide}(\Delta_r G) + k_{neutre} \exp\left(\frac{-E_{neutre}}{RT}\right) f_{neutre}(\Delta_r G) + k_{basique} \exp\left(\frac{-E_{basique}}{RT}\right) a_{OH^-}^m f_{basique}(\Delta_r G) \quad (I.6)$$

m et n représentants des exposants déterminés expérimentalement. Cette relation et ses dérivées pausent la base commune décrivant le terme de réactivité de tous les codes de transport réactif actuels (Steeffel et al., 2015).

Une fois que les fonctions impliquant la température et la composition d'une solution sont connues, il nous reste à décrire celle qui liera les taux de dissolution/précipitation à l'écart à l'équilibre thermodynamique. Ceci est l'objet de la section suivante.

### **I.III.2. Théorie de l'état de transition**

Lorsqu'il est question d'établir un lien entre cinétique et thermodynamique, il existe un cadre conceptuel qui prévaut sur tous les autres : la théorie de l'état de transition. Cette théorie, appelée en anglais Transition State Theory (TST), a été développée par Eyring (1935) puis introduite dans les géosciences dans les années 80 via l'intermédiaire d'études telles que Lasaga (1981). Lorsqu'Eyring décrit cette loi, il l'applique alors à un système chimique simple (réaction élémentaire) bien qu'elle soit aujourd'hui également utilisée dans des cas bien plus complexes tels que la dissolution d'un minéral (et donc de réactions hétérogènes mettant en jeu des réactions qui ne peuvent plus être considérées comme élémentaires). Cette

loi se base sur le principe de l'existence d'un complexe activé. Ce complexe activé correspondrait à une configuration réactionnelle intermédiaire d'un niveau énergétique maximal qui doit être atteint pour que la réaction ait lieu.

Dans sa version originale, la TST liait le taux de dissolution et l'écart à l'équilibre thermodynamique de la façon suivante :

$$r = k_{min} \left( 1 - \exp \left( \frac{\Delta_r G}{RT} \right) \right) = k_{min} \left( 1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (I.7)$$

où  $Q$  représente le monôme des activités et  $K$  la constante d'équilibre.

Afin de l'appliquer à des réactions plus complexes (comme les réactions fluide-minéral), Boudart (1976) développe une alternative en incorporant un terme  $\sigma$  correspondant « *au taux de décomposition du complexe activé par rapport à celui de la réaction globale (qui est constante)* » sous la forme (Aagaard and Helgeson, 1982) :

$$r = k_{min} \left( 1 - \exp \left( \frac{\Delta_r G}{\sigma RT} \right) \right) \quad (I.8)$$

La TST repose sur plusieurs hypothèses discutables :

- 1) Les réactifs sont en équilibre avec le complexe activé. La démonstration fait toutefois intervenir l'hypothèse de microréversibilité du système, impliquant d'appliquer les mêmes hypothèses aux réactions considérées dans le sens direct ( $AB + C \rightarrow A + BC$ ) et inverse ( $A + BC \rightarrow AB + C$ ). Cela signifie que les réactifs ET les produits doivent ainsi être en équilibre avec le complexe activé. Ce qui implique que la TST n'est applicable que proche de l'équilibre *stricto sensu* (Gin et al., 2008).
- 2) Le terme  $\sigma$  est un terme arbitraire servant principalement à faire coïncider la TST aux résultats expérimentaux. Lasaga (1995) questionne la validité même de ce terme en attaquant la démonstration de Boudart (1976) qu'il juge fautive (le déroulement théorique contiendrait une simplification qui n'a pas lieu d'être). De plus, à l'exception de cette tentative de Boudart, aucune étude n'est parvenue à démontrer la possibilité d'intégrer ce terme à cette relation. Au contraire, Nagy et al. (1991) et Hollingsworth (1957) (repris par Lasaga, 1995)) ont démontré que ce terme est

difficilement justifiable et ce, même dans le cas de seulement deux réactions élémentaires successives.

Ces hypothèses sont fortes et remettent donc en question la validité même de l'utilisation de la TST dans l'étude de la dissolution des minéraux pour trois raisons :

- 1) Si elle n'est valable qu'à proximité de l'équilibre, alors les données acquises lors d'expériences loin de l'équilibre ne peuvent pas être utilisées pour estimer les variations des taux de dissolution lorsque  $\Delta_r G \rightarrow 0$ .
- 2) La relation utilisée pour des réactions hétérogènes ne repose pas sur une base théorique démontrable. Gin et al. (2008) explique que ce problème pourrait notamment être dû au fait que la constante cinétique repose sur des théories à l'échelle moléculaire alors que la définition du  $\Delta_r G$  est dérivé de la thermodynamique et représente donc un coefficient macroscopique. Il y aurait donc un problème de compatibilité d'échelle dans cette théorie de l'état de transition.
- 3) Lasaga, 1995) émet également l'idée que l'équation 8 n'est probablement pas valide dès lors que  $\sigma \neq 1$ .

Malgré ces différents problèmes, et en l'absence, pendant longtemps, de choix alternatifs, la TST a été et reste aujourd'hui extrêmement utilisée. La plupart des modèles géochimiques reposent sur cette relation (en supposant  $\sigma = 1$ ). Cependant, de plus en plus d'études semblent montrer qu'effectivement, elle est inapplicable pour beaucoup de minéraux tels que la calcite (Xu et al., 2012; Xu and Higgins, 2011 ; Xu et al., 2010 ; Smith et al., 2013), les feldspaths (Pollet-Villard et al., 2016 ; Hellmann and Tisserand, 2006) ou encore le diopside (Daval et al., 2010).

### I.IV. Les modèles géochimiques

Les études de terrain peuvent être longues, coûteuses et ne donnent que des informations ponctuelles (à l'exception de quelques bassins versants équipés d'instrument de mesure à haute fréquence tels que le bassin versant du Strengbach dans les Vosges) en termes d'espace et de temps sur un environnement donné. Avec les avancés que nous connaissons en informatique, il est aujourd'hui possible de simuler les processus physicochimiques se déroulant à l'échelle d'un bassin versant afin d'essayer de comprendre son évolution sur une gamme d'espace et de temps supérieur à celle de l'étude de terrain. Certains modèles vont ainsi s'intéresser aux caractéristiques géochimiques d'un bassin versant. Ces modèles

géochimiques se basent alors sur des équations physiques permettant de simuler l'écoulement d'un fluide dans le sous-sol, d'approcher les échanges eau-sol-plante ou encore, grâce à un terme réactif, de simuler la dissolution et la précipitation des minéraux composant le bassin versant (un grand nombre de modèles, ainsi que leurs différentes fonctions sont décrits dans l'article de synthèse de Steefel et al., 2015).

On retrouvera alors généralement le terme de réaction implémenté de la façon suivante (Steefel et al., 2015) :

$$r_{min,mod} = sgn\left(\log\left(\frac{Q}{K}\right)\right) A_{min} k_{min} \left(\prod a_i\right) \left(\left(\frac{Q}{K}\right)^\eta - 1\right)^n \quad (I.9)$$

où  $A_{min}$  est la surface réactive du minéral,  $\prod a_i$  représente la fonction permettant de lier le taux de dissolution/précipitation à l'activité des espèces impactant la dissolution (telles que les activités du proton, du magnésium...) et  $\eta$  et  $n$  sont des constantes empiriques.

Ces dernières ont été introduites afin de permettre à cette écriture, apparentée à la TST, de lier résultats expérimentaux et loi théorique. Elles sont alors déterminées, tout comme la constante de dissolution  $k_{min}$ , expérimentalement lors d'expériences réalisées sur poudre et généralement loin de l'équilibre thermodynamique (Lasaga and Luttge, 2001). Les résultats expérimentaux obtenus loin de l'équilibre ne peuvent pas forcément être utilisés dans le cadre de la TST (voir I.III.2.) et donc utiliser ces résultats dans des modèles de transport-réactif implique qu'il est possible de les appliquer au terrain. Cependant, les échelles spatio-temporelles extrêmement différentes rendent difficile, voire impossible la reproduction des conditions du terrain en laboratoire (Ganor et al., 2007).

La question est donc de savoir s'il est possible d'utiliser des constantes cinétiques déterminées en laboratoire loin de l'équilibre et de les appliquer par la suite au terrain où les réactions ont la plupart du temps lieu à proximité de l'équilibre (Ganor et al., 2007).

A l'heure actuelle, les études s'étant penchées sur cette question ont démontré que les taux de dissolution mesurés en laboratoire étaient souvent supérieurs à ceux mesurés sur le terrain de plusieurs ordres de grandeur.

### I.V. La dichotomie laboratoire-terrain

Les études tentant de relier les taux de dissolution mesurés sur le terrain à ceux mesurés en laboratoire sont confrontées à un challenge : la dichotomie laboratoire-terrain. En effet, les

taux mesurés sur le terrain sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs à ceux mesurés en laboratoire (Fischer et al., 2014; Ganor et al., 2007; Velbel, 1993; White and Brantley, 2003). Dès lors que les taux de dissolution mesurés en laboratoire sont utilisés dans les modèles géochimiques pour simuler l'évolution à l'échelle d'un bassin versant, cette dichotomie pose un réel problème (bien que celui-ci soit en partie compensé par l'insertion des paramètres de calage  $\eta$  et  $n$  dans l'équation I.9). Il est donc indispensable d'essayer de comprendre les origines de cette surestimation des taux d'altération en laboratoire.

L'une des raisons pouvant expliquer cette dichotomie est la différence des méthodes utilisées pour mesurer les taux de dissolution et de précipitation sur le terrain et en laboratoire. L'étude de Ganor et al. (2007) conclut notamment qu'il n'est pas possible de reproduire en laboratoire, les taux mesurés sur le terrain car les expériences sont « trop simples » et ne prennent pas en compte de nombreux processus se produisant en milieu naturel. Cependant, si les études de laboratoires sont généralement simples, elles permettent un contrôle accru des conditions physico-chimiques étudiées et elles devraient donc permettre de comprendre la nature même des réactions ayant lieu à l'interface fluide-minéral. Si ce n'est pas le cas, alors, au-delà de la différence méthodologique, cette dichotomie pourrait trouver son origine dans une mauvaise compréhension des processus de dissolution et de précipitation (Daval et al., 2013; de Assis and Reis, 2018; Fischer et al., 2014; Lasaga and Luttge, 2003; Perez et al., 2019; Pollet-Villard et al., 2016; Wild, 2017).

Afin de comprendre les mécanismes et les processus affectant la dissolution des minéraux, il est important de distinguer deux types de facteurs : les facteurs intrinsèques et les facteurs extrinsèques. Si ces deux types de facteurs peuvent jouer un rôle dans la dissolution, l'un va concerner le minéral directement (sa composition chimique, sa cristallographie...) et l'autre, l'environnement dans lequel il se trouve (saturation de la solution, activité microbienne...).

### **I.V.1. Les facteurs extrinsèques**

Les facteurs extrinsèques représentent l'ensemble des facteurs pouvant impacter la dissolution (ou la précipitation) d'un minéral mais qui ne sont pas directement liés aux propriétés physico-chimiques du minéral lui-même. Ils vont donc être liés aux conditions environnementales dans lequel se trouve le minéral.

La majeure partie des études s'intéressant à la dissolution des minéraux s'est focalisée sur l'effet de tels facteurs, et en particulier, le pH, la température et l'état de saturation du fluide altérant. Ces effets ont été brièvement décrits dans la partie III. À l'exception de la saturation, ils ne seront donc pas plus explicités ici. Ils existent cependant d'autres facteurs qui peuvent jouer un rôle tout aussi important dans les variations des taux de dissolution :

- Les microorganismes : les bactéries et champignons représentent des acteurs importants de l'activité biologique dans la zone critique (zone d'échange entre l'hydrosphère, la lithosphère, l'atmosphère et la biosphère). Ces microorganismes, et plus particulièrement la présence de colonies bactériennes à la surface des minéraux, sont soupçonnés d'avoir un rôle non négligeable sur les taux de dissolution des minéraux. Oelkers et al. (2015) montrent par exemple dans leur étude que la présence de ces colonies se concentrant sur les sites les plus réactifs de la surface des minéraux participe à la réduction des taux de dissolution de la forstérite. Lüttge and Conrad (2004) démontrent également que certains microbes peuvent réduire les taux de dissolution de la calcite. Enfin, Wild et al. (2018) émettent également l'hypothèse que certaines communautés bactériennes pourraient participer à minimiser l'impact du « vieillissement » des minéraux (voir la partie I.VI.2.). Il semblerait donc que la présence de communautés microbiennes au sein de la minéralosphère (Uroz et al., 2009) puisse avoir un réel impact sur les taux de dissolution mesuré sur le terrain. L'étude des interactions minéral-microorganisme est donc indispensable et pourrait participer à réduire l'écart entre taux mesurés sur le terrain et taux mesurés en laboratoire.
- L'écoulement du fluide : la plupart des études de laboratoire sont conduites en batch ou en réacteurs en flux ouvert (Daval et al., 2013; Daval et al., 2011; Oelkers, 2001a; Perez et al., 2019; Pollet-Villard et al., 2016; Saldi et al., 2017; Smith et al., 2013; Xu et al., 2012). Dans ces expériences, la solution est constamment agitée par un barreau aimanté induisant un écoulement turbulent dans l'ensemble du réacteur. Or, dans le milieu naturel, l'écoulement du fluide en contact avec le minéral est bien souvent laminaire et longe donc le minéral sur l'ensemble de sa surface. Cette modification de la nature de l'écoulement peut avoir un rôle important. Lis et al. (2014) ont en effet démontré que cela peut induire une modification du potentiel de la surface du minéral, ce qui peut se traduire par une modification des taux de dissolution. À cela vient s'ajouter un effet d'augmentation de la saturation le long d'une ligne de courant

longeant le minéral, et qui est rarement prise en compte dans les simulations numériques. Cette augmentation de la saturation implique alors qu'il ne serait en théorie pas possible de considérer que la surface réactive d'un minéral réagisse de la même façon sur son ensemble. Il y aurait alors une diminution de la dissolution (due à une augmentation de la saturation) le long de la ligne de courant (Molins et al., 2017). La prise en compte de ces deux effets pourrait alors expliquer une partie de la différence observée entre laboratoire et terrain mais impliquerait qu'il est essentiel de prendre en compte correctement l'écoulement lors des études de dissolution.

- La densité de dislocation en lien avec la saturation (effet des ions en solution) : la densité de dislocation est par définition un facteur intrinsèque puisqu'elle correspond à la concentration de défauts linéaires présents dans la structure du minéral (une définition plus complète sera donnée dans le chapitre II). Cependant, elle va être extrêmement importante lorsqu'elle est prise en compte dans l'étude des variations du taux de dissolution avec la saturation qui elle, est un facteur extrinsèque. Une dislocation correspond à une discontinuité de la structure cristalline, induisant une zone de modification de l'énergie d'un cristal. De nombreuses études ont fait le lien entre dislocation, puits de corrosion (zone de dépression de la surface se développant au niveau des dislocations) et augmentation des taux de dissolution (Arvidson and Luttge, 2010; Beig and Luttge, 2006; Daval et al., 2013; Lasaga and Luttge, 2001; Smith et al., 2013). La présence de défauts dans un minéral pourrait donc entraîner l'augmentation de son taux de dissolution. Cependant, les études ayant lié la présence de puits de corrosion à la saturation (Daval et al., 2010; Lasaga and Luttge, 2001; Smith et al., 2013) montrent que la présence de ces figures de dissolution n'est possible que si une certaine valeur du  $\Delta_r G$ , souvent appelée  $\Delta G_c$  ( $c$  correspondant à critique), est atteinte. Lorsque cette valeur est atteinte, l'ouverture des puits est rendue thermodynamiquement possible et le taux de dissolution augmente. C'est une des raisons avancées pour justifier la non-validité de la TST pour de nombreux minéraux. Lasaga and Luttge (2001) ont démontré qu'il est possible de prendre en compte la présence de ces puits dans un modèle reliant vitesse de dissolution et enthalpie libre de réaction. Ils ont alors proposé une nouvelle formulation de cette loi et développé le Stepwave model. Ce modèle démontre que la constante de dissolution (généralement déterminée loin de l'équilibre en laboratoire) n'est pas unique, et que pour modéliser correctement l'évolution du taux de dissolution avec la saturation, deux constantes



sont nécessaires : l'une correspondant aux valeurs de  $\Delta_r G$  où l'ouverture de puits n'est pas possible et l'autre, plus grande, correspondant aux valeurs de  $\Delta_r G$  où l'ouverture de puits est possible.

Si la saturation est dépendante de la concentration de certains éléments en solution (ceux dont est composé le minéral), d'autres ions peuvent participer à inhiber la dissolution. C'est par exemple le cas du magnésium dans le cadre de la dissolution de la calcite (Arvidson et al., 2006; Compton and Brown, 1994; Ruiz-Agudo et al., 2009)

- Les modes de dissolution contrôlés par la saturation : deux modes de dissolution existent : la dissolution contrôlée par la surface et la dissolution contrôlée par le transport. En effet, si dans un cas idéal, dans lequel une solution serait sous-saturée vis-à-vis du minéral, le taux de dissolution correspondrait à la quantité maximale d'atomes que la surface du minéral est capable d'apporter à la solution (dissolution contrôlée par la surface), la prise en compte de l'hydrodynamique du système étudié peut induire la mise en place d'une couche limite de diffusion (Molins et al., 2014; Noiriél and Daval, 2017; Ruiz-Agudo et al., 2016). Cette couche limite de diffusion constituerait alors une zone où la diffusion des ions en solution serait uniquement contrôlée par leur propre coefficient de diffusion et le gradient de concentration dans la couche (aucun transport lié à un écoulement de fluide). Elle pourrait alors se charger en éléments dissous, augmentant ainsi l'indice de saturation de la solution à l'interface eau-minéral sans pour autant que celui de la solution « bulk » n'augmente drastiquement. Ainsi, dans certains compartiments composant le milieu naturel tels que les sols et les aquifères, où les écoulements d'eau sont lents, la dissolution pourrait être contrôlée par le transport à cause du développement de cette couche alors qu'en laboratoire, les expériences favorisent plutôt une dissolution contrôlée par la surface. Cette différence dans les modes de dissolution pourrait également expliquer une partie de la dichotomie laboratoire-terrain.

### I.V.2. Les facteurs intrinsèques

Les facteurs intrinsèques correspondent à l'ensemble des propriétés directes du minéral lui-même pouvant affectés les taux de dissolution ou de précipitation. La structure d'un minéral, sa composition chimique mais aussi ses défauts sont autant de paramètres pouvant modifier sa vitesse de dissolution. Les études s'intéressant à ces facteurs se sont

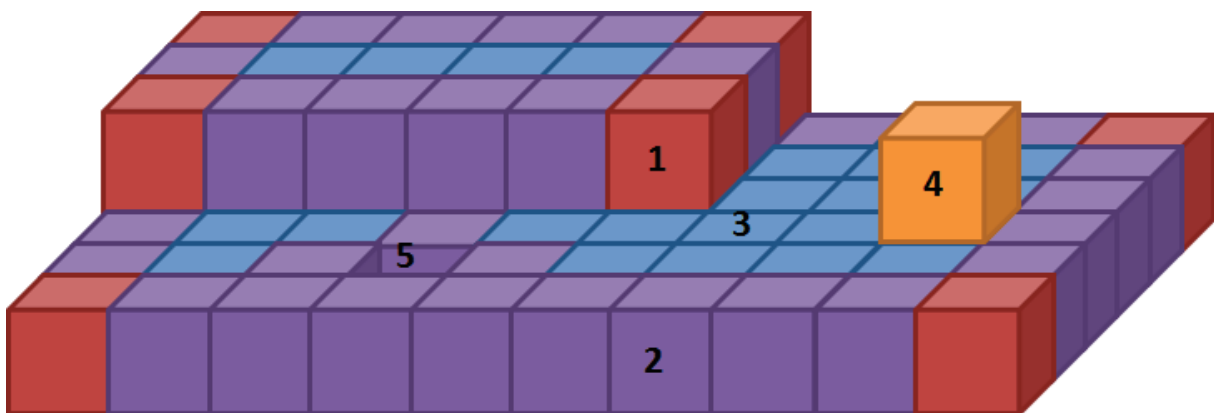


considérablement développées notamment grâce à l'apport de différents modèles numériques et technique permettant l'étude des minéraux à très petites échelles :

- L'anisotropie des minéraux : certains minéraux ont une structure particulièrement anisotrope (l'organisation des atomes au sein de la maille cristalline est différente suivant l'orientation regardée entraînant une modification des propriétés physico-chimiques du minéral en fonction de son orientation). Cela est particulièrement remarquable chez certaines familles de minéraux telles que les inosilicates où les tétraèdres de silices sont organisés en chaînes le long d'un axe cristallographique donné. De récentes études s'intéressant à différentes familles de minéraux (silicates, carbonates, fluorure) ont tenté de déterminer si cette anisotropie de réseau pouvait induire une anisotropie de dissolution (Daval et al., 2013; Godinho et al., 2014; Perez et al., 2019; Pollet-Villard et al., 2016; Saldi et al., 2017). Il a été mis en évidence que, selon la face cristalline en contact avec le fluide altérant, les taux de dissolution mesurés peuvent varier considérablement. Par exemple, Daval et al. (2013) rapportent que pour le diopside, la face (100) se dissout plus lentement que la face (001) et ce, avec une différence de plus d'un ordre de grandeur. Cette différence dans les taux de dissolution face par face d'un même minéral serait due aux énergies de liaison entre les atomes de surface. Ainsi, moins l'énergie de liaison est importante, plus la dissolution sera facilitée et sera rapide. Ceci est notamment en lien avec la théorie de la periodic bond chain (PBC ; Hartman and Perdok, 1955) qui prévoit que la dissolution est contrôlée par l'hydrolyse de la liaison la plus forte à la surface du minéral. Plus le nombre de liaisons de ce type est important, plus la dissolution est difficile. Dans le cadre des silicates, l'anisotropie est principalement contrôlée par le nombre de liaisons Si-O-Si à « hydrolyser ». L'importance de cette information dans le cadre de la dichotomie laboratoire-terrain réside principalement dans l'unicité des constantes de vitesse utilisées. En effet, si les taux de dissolution sont différents, au sein même d'un minéral et en fonction des faces exposées, alors l'unicité des constantes de vitesse doit être remise en question.
- Le développement de couche de silice amorphe : lors d'expériences de dissolution menées sur des silicates, des études ont démontré que des couches de silice amorphe pouvaient se développer à la surface des minéraux (Daval et al., 2017; Daval et al., 2010; Daval et al., 2013; Hellmann et al., 2013; Wild et al., 2016; Casey et al., 1993; Ruiz-Agudo et al., 2012; Schott et al., 2012). L'origine de ces couches est toujours

débatte et deux modes de formation sont avancés : (1) une formation par appauvrissement préférentiel en cations au profit du silicium (Hellmann et al., 1990; Gin et al., 2015; Schott et al., 2012) et (2) une formation par dissolution/re-précipitation de la silice dissoutes (Casey et al., 1993 ; Hellmann et al., 2003 ; Hellmann et al., 2012; Ruiz-Agudo et al., 2016; Ruiz-Agudo et al., 2012). Dans le premier cas, cela reviendrait à considérer que la dissolution puisse intervenir dans les premières couches du minéral et donc, qu'une molécule d'eau puisse diffuser dans le solide, au sein de ces premières couches. Le second cas implique lui la présence d'une couche limite de diffusion à l'interface fluide-solde. En effet, si la silice amorphe re-précipite à la surface du minéral, cela implique nécessairement une sursaturation locale de la solution à l'interface fluide-minéral alors que certaines démontrant la présence de ces couches se déroulent dans des conditions chimiques de la solution « bulk » ne permettant pas la précipitation de la silice (Daval et al., 2013). Quel que soit leur mode de formation, ces couches de silice amorphe vont être extrêmement importantes dans l'étude des taux de dissolution. En effet, Wild et al. (2018) suggèrent qu'elles pourraient être une des explications de la décroissance des taux de dissolution avec le temps observée par White and Brantley (2003). Cela implique cependant que les propriétés de transport de ces couches permettent une diminution des transferts de matière et d'énergie entre le minéral « bulk » et le fluide (Daval et al., 2011; Wild et al., 2016; Wild et al., 2018; Córdoba et al., 2008; Saldi et al., 2013; Schott and Berner, 1983).

- Les effets de site (modèle Terrasse-Marche-Coins ou modèle TSK) : la surface d'un



**Figure I.1.** Représentation schématique de la surface d'un minéral. 1 : site coin, 2 : site marche, 3 : site terrasse, 4 : adatome, 5 : lacune. Schéma adapté de Lasaga, 1995.

minéral est principalement composée de trois types de sites : les terrasses, les marches et les coins, chacun défini par un nombre de liaisons particuliers. Prenons l'exemple d'un cristal de Kossel (cristal dont les atomes, tous de la même espèce, sont liés les uns aux autres par six liaisons ; un atome peut alors être assimilé à un cube ; Kossel, 1927; Stranski, 1928). Une terrasse représentera un site où un atome sera lié à 5 voisins, contre 4 pour une marche et 3 pour un coin. Au-delà de ces trois sites, des défauts ponctuels tels que les lacunes (i.e., atome manquant à la surface) ou les « adatoms » (i.e., atome individuel partageant une unique liaison avec la surface, voir Fig. I.1) peuvent être retrouvés. Ces différents sites représentent donc des zones du cristal où l'énergie de surface est différente. Moins un atome a de voisin, moins il faudra apporter d'énergie pour le mettre en solution. Grâce à des études numériques telles que celle présentée par Lüttge et al. (2013b), cette conception de la surface d'un minéral et de la différence de réactivité de ses différents sites semblent validées. De plus, il a depuis été démontré que les faces comportant une majorité de sites marche ou coin se dissolvent plus rapidement que celles constituées majoritairement de site terrasse (Godinho et al., 2014, Saldi et al., 2017 et Perez et al., 2019). Ces différences sont pour partie à l'origine d'une hétérogénéité des vitesses de dissolution mesurées à la surface d'un minéral, que certains auteurs ont proposé de traiter statistiquement suivant le concept de « rate spectra » (Fischer et al., 2012).

Cette différence de réactivité est aussi à l'origine du Stepwave model (Lasaga and Luttge, 2001). En effet, la dissolution des marches, sites plus favorables à la dissolution que les terrasses, entraînerait une dissolution par propagation de celles-ci.

Un autre type de défaut peut également représenter une source de sites favorables à la dissolution : les dislocations. Cette observation est à la base de la théorie de la nucléation (Dove et al., 2005) généralement appliquée dans le cadre de la précipitation mais dont les concepts peuvent être étendus à la dissolution. Comme évoqué précédemment, les dislocations représentent une zone de modification importante de l'énergie interne du minéral, ce qui, lorsque les conditions de saturation sont favorables, favorise la dissolution via l'ouverture de puits de corrosion (Brantley et al., 1986; Johnston, 1962). Il est également à noter que certaines dislocations vont faciliter la précipitation en entraînant la formation de marches. La présence de ces marches sert alors d'appui à la précipitation, permettant le rattachement d'atomes en

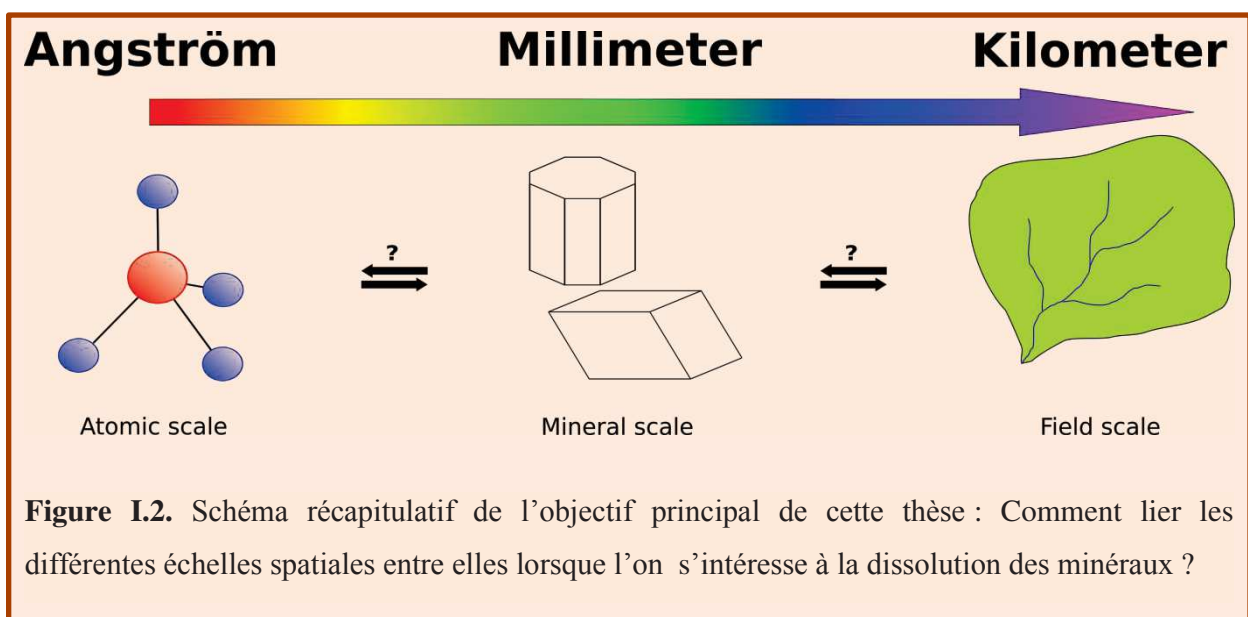
partant de la dislocation vers le reste de la surface du minéral, entraînant des formations en spirales à la surface du minéral (Putnis and Ruiz-Agudo, 2013).

Enfin, la présence de ces nombreux sites et de leur réactivité respective pourrait expliquer les différences de réactivité mesurées sur un même minéral entre les études réalisées sur poudre et celle réalisées sur macro-cristaux (Arvidson et al., 2003) ; les poudres présentant une variété de sites plus importante.

### I.VI. Problématique de ce travail : La dissolution des minéraux, un problème d'échelle ?

L'ensemble des points abordés jusqu'à présent montre que l'étude des cinétiques de dissolution des minéraux se base sur différentes échelles allant de celle de l'atome à celle du terrain. Notre capacité à réaliser des sauts d'échelle successifs entre ces deux extrêmes représente donc un enjeu capital, puisqu'elle conditionne le succès de la transposition des données acquises en laboratoire vers le milieu naturel. De plus, le mélange de considérations macroscopiques et microscopiques dans la formulation des lois de vitesse peut également être un frein à la compréhension des mécanismes permettant ce saut d'échelle (Gin et al., 2008).

Lors de cette thèse, nous nous sommes donc intéressés aux moyens de lier les différentes échelles spatiales entre elles (Fig. I.2). La gamme d'espace importante ne nous a cependant pas permis de l'étudier dans son ensemble. Ainsi, la dissolution a été étudiée de l'échelle de l'atome à celle de Darcy/du milieu poreux ( $10^{-1}$  m). Ce travail a été découpé en deux parties :



**Figure I.2.** Schéma récapitulatif de l'objectif principal de cette thèse : Comment lier les différentes échelles spatiales entre elles lorsque l'on s'intéresse à la dissolution des minéraux ?

une première liant l'échelle de l'atome à celle du minéral et une deuxième liant l'échelle du minéral à celle de Darcy.

La première partie porte sur les liens possibles entre l'échelle de l'atome et celle du minéral. Elle a représenté le plus gros du travail de cette thèse et repose sur différentes questions à la fois pratiques et théoriques :

- **Est-il possible de rendre compte de l'existence d'une anisotropie de dissolution en se basant sur l'échelle de l'atome et plus particulièrement celle de la liaison chimique ?** L'anisotropie de dissolution observée pour plusieurs minéraux dans différentes études est justifiée par la cristalochimie de ces phases et la présence de sites particulièrement réactifs. Si cela a été démontré à l'échelle atomique sur des cristaux théoriques, peu d'études se sont intéressées à quantifier cette anisotropie sur des cristaux réels. Si Zhang and Luttge (2009) se sont intéressés au cas du feldspath, il reste à démontrer que leurs conclusions sont applicables à d'autres minéraux.
- **Est-il raisonnable de considérer l'existence d'un complexe activé lors de la dissolution ? Existe-t-il une conformation unique des atomes/du complexe activé avant l'hydrolyse de leurs liaisons, ou dépend-elle de l'orientation considérée ?** La TST mais aussi le Stepwave model par exemple, reposent sur l'existence d'un complexe activé. Il a cependant été démontré de nombreuses fois que la TST ne parvenait pas à lier terrain et laboratoire, ni à respecter les variations du taux de dissolution avec la saturation du fluide. Bien que Gin et al. (2008) montrent que l'origine de la non validité de la TST provient d'un mélange de considérations macro- et microscopiques, elle pourrait aussi venir du fait que dans le cas de réactions hétérogènes et complexes, l'existence d'un complexe activé reste questionnable. Si ce dernier existe, la question de son unicité se pose également (d'une face à l'autre d'un même minéral par exemple) tout comme son effet sur l'unicité de la loi de dissolution pour le minéral considéré.
- **Est-il possible de déterminer une expression analytique de la loi de vitesse de dissolution se basant sur des énergies d'hydrolyse de liaison entre deux atomes pour reproduire des observations micro/macrosopiques ?** Une telle expression permettrait de contribuer à résoudre ce problème fondamental que constitue celui du temps de simulation nécessaire suivant une approche atomique de la réaction de dissolution, contraignant ainsi les simulations à se focaliser sur des objets d'une taille

(au mieux) nanométriques, alors que dans le milieu naturel, la taille des minéraux primaires s'étend de quelques microns à plusieurs millimètres.

- **La variation des taux de dissolution peut-elle être dépendante de l'avancement de la réaction et donc, de l'évolution temporelle de la surface ?** de Assis and Reis (2018) ont démontré l'importance de la surface (en se concentrant sur sa rugosité) dans l'évolution du taux de dissolution dans le cas d'un minéral idéal (simulation d'un cristal de Kossel) avec une extension de leurs résultats à la calcite. Or à l'échelle atomique, le nombre d'atomes composant la surface mais aussi la formation de couches de silice amorphe peut jouer un rôle essentiel sur les taux de dissolution. Cette question fait également le lien entre les études réalisées sur une simple face à celles réalisées sur des poudres. Elle sera essentiellement abordée dans les perspectives de ce travail de thèse.

La dernière partie du manuscrit aborde des questions concernant le saut d'échelle entre le minéral et le milieu poreux (Darcy) :

- **Comment aborder la dissolution dans un contexte de milieu poreux et en présence d'un écoulement laminaire ?** Comme évoqué précédemment, la présence d'un milieu poreux, entraînant des contacts entre minéraux mais aussi des chemins préférentiels du fluide peut jouer un rôle crucial dans les variations locales des taux de dissolution. De plus, le régime d'écoulement est suspecté jouer un rôle sur les taux de dissolution en modifiant l'énergie de surface des minéraux. Comprendre la dissolution dans ce contexte est donc essentiel notamment pour espérer un nouveau saut d'échelle de Darcy au terrain.
- **Les observations microstructurales à la surface des minéraux participent-elles à la dissolution ? Doivent-elles être prises en compte pour un changement d'échelle (du minéral à Darcy) ?** La rugosité mais aussi la formation de puits de corrosion affectent la dissolution. Cependant, l'importance de leur impact doit être déterminée. De plus, si la plupart des études tendent à démontrer leur importance, peu sont faites en présence d'un écoulement laminaire et en milieu poreux. Il paraît donc nécessaire d'étudier leur importance dans ce contexte particulier, plus proche du milieu naturel que les études réalisées en système fermé (batch).

### I.VII. Description expérimentale et plan du manuscrit

Afin de répondre à ces questions, différentes expériences de laboratoire ont permis de déterminer les taux de dissolution de deux minéraux : l'enstatite et la calcite. L'enstatite a servi de minéral modèle pour lier l'échelle de l'atome à celle du minéral. Ce minéral, très peu réactif, ne sera que très faiblement sensible à la variation de composition chimique potentiellement induite dans un écoulement, mais sera parfaitement adapté pour traiter les questions liées à sa réactivité. À contrario, la calcite, bien plus réactive et donc sensible aux modifications de la composition chimique du fluide que sa dissolution peut induire (sur les échelles de temps étudiées), a été utilisée dans l'étude liant l'échelle du minéral à celle de Darcy. Dans les deux études, les résultats des expériences de laboratoire ont également été comparés à ceux obtenus via des modèles numériques : l'un, basé sur la méthode de Monte Carlo, a permis l'étude de la dissolution à l'échelle atomique ; l'autre, un modèle de transport réactif (SpeCTr) développé au LHyGeS par Marianna Marinoni lors de sa thèse de doctorat, a permis de lier les expériences réalisées en réacteurs à celles réalisées en milieu poreux.

### I.VII.1. Choix des minéraux

Le choix d'un minéral résulte d'un compromis entre sa pertinence géologique (e.g., abondance et représentativité) et ses propriétés physicochimiques qui en font un matériau modèle (e.g., réactivité intrinsèque, anisotropie de sa structure). Généralement, le choix se porte sur les oxydes, les carbonates ou les silicates. L'abondance sur Terre de ces deux derniers justifie l'intérêt qui leur a été porté par de nombreuses études.

Comme expliqué précédemment, afin d'approcher expérimentalement les potentiels effets de l'anisotropie de dissolution, le minéral utilisé lors de cette étude se devait d'être anisotrope dans sa structure. Les carbonates et les silicates peuvent tout deux présenter cette propriété (calcite, magnésite, diopside, feldspaths...). Dès lors, le choix du minéral d'étude s'est basé sur d'autres paramètres : (1) le nombre d'études existantes sur ce minéral, (2) la facilité à trouver un minéral dont l'habitus donnait accès à un maximum de faces différentes, et (3) l'intérêt du minéral dans le cadre de la dichotomie laboratoire-terrain.

Au sein de la famille des carbonates, les minéraux les plus étudiés afin d'en déterminer les cinétiques de dissolution sont la calcite, l'aragonite, la calcite magnésienne (calcite riche en Mg) la dolomite (carbonate de Ca et de Mg) et la magnésite (carbonate de Mg) (Harstad and Stipp, 2007; Morse and Arvidson, 2002; Saldi et al., 2010; Saldi et al., 2017; Teng, 2004 ; Plummer and Wigley, 1976; Smith et al., 2013; Xu et al., 2012; Xu and Higgins, 2011). La



réactivité de la calcite a déjà été largement étudiée aussi bien expérimentalement (Plummer and Wigley, 1976; Smith et al., 2013; Xu et al., 2012; Xu and Higgins, 2011) que numériquement avec notamment une étude utilisant un modèle de cinétique basé sur une approche de Monte Carlo (modèle permettant de simuler la dissolution à l'échelle atomique ; Kurganskaya and Luttge, 2016), présentant ainsi un intérêt limité en terme d'innovation . Ceci est également le cas pour la dolomite que Saldi et al. (2017) ont déjà étudié, montrant ainsi l'effet de l'orientation de sa surface sur sa dissolution. Les études portant sur la calcite magnésienne ont montré que de nombreux caractères intrinsèques (e.g., hétérogénéité de distribution du Mg ou des défauts cristallins au sein de la structure) vont fortement impacter son taux de dissolution (e.g., Bischoff, 1998; Bischoff et al., 1993). Ces problèmes, associés au fait qu'en milieu naturel la calcite magnésienne est en forte proportion biogénique, rendent difficile l'interprétation des résultats expérimentaux et encore plus leurs transpositions au milieu naturel. La magnésite, quant à elle, présente une structure cristalline similaire à celle de la calcite, et n'apporte donc rien du point de vue du rôle de l'orientation des faces dans le taux de dissolution. De plus, ces carbonates ont un habitus qui privilégie l'exposition des faces (104) et complique donc l'obtention d'autres faces présentant un intérêt pour l'étude. Enfin, dans le cas de la calcite, la vitesse de dissolution très importante de ce minéral le rend particulièrement sensible aux variations de la composition chimique du fluide que sa dissolution entraîne. Ceci peut compliquer l'étude de la dissolution en fonction de l'orientation cristallographique pour une composition chimique de fluide constante.

Les silicates ont, quant à eux, pour principal intérêt d'être les minéraux les plus documentés dans le cadre de la dichotomie laboratoire-terrain (White and Brantley, 2003). De plus, à Strasbourg, ce sont ces minéraux qui sont historiquement étudiés, que ce soit en raison de leur importance dans les réactions chimiques à l'échelle des bassins versants du massif vosgien (par exemple le bassin versant du Strengbach, Aubure) ou dans le cadre de l'étude de la réactivité du socle granitique en lien avec la circulation hydrothermale (par exemple la centrale géothermique de Soultz-Sous-Forêt). Parmi les silicates, les minéraux de la famille des pyroxènes peuvent être trouvés sous la forme de phénocristaux automorphes et leurs habitus présentent une variété de faces importantes. De plus, ils appartiennent au groupe des Inosilicates regroupant les minéraux dont les tétraèdres de silicate sont organisés en chaînes, permettant l'orientation des liaisons les plus fortes (Si-O-Si) dans une direction précise de l'espace, et qui font d'excellents cas d'étude dans la compréhension de l'anisotropie de dissolution (Montel and Martin, 2014).



La famille des pyroxènes est représentée par trois pôles purs que sont l'enstatite (pôle magnésien), la wollastonite (pôle calcique) et la ferrosilite (pôle ferreux) (Morimoto, 1988). Entre ces trois pôles, plusieurs solutions solides existent tel que le diopside (solution solide entre les pôles magnésien et calcique) par exemple. En raison de leur chimie simple de type  $M_2Si_2O_6$  (où M représente Mg, Ca ou Fe), les pôles purs sont plus simple à traiter car ils sont composés de moins d'éléments différents (trois contre au minimum quatre pour les solutions solides). Dans le cadre de la ferrosilite, la présence de fer dans sa composition en fait une espèce potentiellement sensible aux variations des potentiels red/ox des solutions utilisées expérimentalement rendant les interprétations difficiles (il semble en effet que la présence de Fe(III) facilite la formation d'une couche de silice amorphe passivante sur la surface des minéraux ; Schott and Berner, 1983; Córdoba et al., 2008; Saldi et al., 2013). La wollastonite, quant à elle, cristallise dans le système réticulaire triclinique (i.e., paramètres de mailles différents, angles différents) ce qui rend complexe la modélisation de sa maille. De plus, des études ont démontré qu'une couche de silice amorphe se développe sans présenter d'état stationnaire (la couche semble « grandir » infiniment) rendant difficile l'étude du taux de dissolution de certaines faces (Schott et al., 2012). Ainsi, dans le but de minimiser le nombre de paramètres et de n'étudier que les effets de l'anisotropie du minéral sur sa cinétique de dissolution, nous avons choisi de travailler sur l'enstatite. Ce minéral cristallise dans le système réticulaire orthorhombique (i.e., ortho-enstatite ; les axes définissant sa maille ne sont pas de même longueur mais les angles sont tous égaux à  $90^\circ$ ), ce qui rend la modélisation plus aisée et qui en fait un minéral idéal pour l'étude portant sur le saut d'échelle entre l'atome et le minéral.

Concernant le saut d'échelle du minéral à l'échelle de Darcy, l'un des principaux objectifs de cette partie a été d'étudier les variations des taux de dissolution induites par les variations de la saturation du fluide le long d'une ligne de courant à la surface du minéral. Cependant, l'enstatite, dont de précédentes études sur la cinétique de dissolution d'une poudre ont mis en avant une dissolution lente (Oelkers, 1999; Oelkers and Schott, 2001), n'aurait pas permis d'appréhender expérimentalement ce changement d'échelle. Ainsi, la calcite, de par sa réactivité importante, s'est avérée une alternative idéale pour ce rôle. Elle présente en effet ainsi l'intérêt de faciliter l'étude du lien entre écoulement en milieu poreux et taux de dissolution. Si des expériences en colonnes simulant un tel milieu existent (Salehikhoo et al., 2013), elles sont généralement conduites sur poudre et l'information concernant un minéral (évolution de la surface, réactivité intrinsèque...) se perd. D'autres types d'expériences ont

également été proposés pour l'étude expérimentale de la dissolution en milieu poreux (Noiriel et al., 2004; Noiriel et al., 2009), toutefois, elles s'intéressaient plus particulièrement aux modifications des paramètres de transport (perméabilité, porosité...) tandis que l'étude proposée ici se concentre sur la réactivité du minéral en lui-même ainsi que sur les informations de la chimie locale du contact fluide-minéral.

### **I.VII.2. Approche expérimentale et numérique**

Ici, nous proposons une description synthétique des méthodes expérimentales et numériques utilisées lors de ce travail de doctorat. Une description plus complète de ces différentes méthodes est faite dans chaque chapitre.

#### **I.VII.2.1. Approches expérimentales**

Au début de chaque expérience, les minéraux utilisés ont été polis de manière à obtenir une rugosité de la surface étudiée de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Ce polissage consiste en une succession d'étape d'abrasion de la surface à l'aide de suspension de diamant de différentes tailles (la dernière étape présentant une suspension de diamant de 0.25  $\mu\text{m}$  de diamètre). Dans le cas de la calcite, la forte réactivité du minéral a été prise en compte : la solution utilisée pour permettre la lubrification des disques de polissage était saturée en calcium. Dans le cas de l'enstatite, le polissage n'ayant pas pu être réalisé au laboratoire, il a été effectué par la société PrimeVerre.

Une fois les échantillons polis, la nature de la face a été déterminée par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) aussi bien dans le cas de l'enstatite dont quatre faces devaient être isolées que dans le cas de la calcite pour s'assurer que la face polie était une face (104) (clivage parfait de la calcite, cette face est celle exposée naturellement).

Une fois les faces caractérisées, une partie de leur surface a été masquée à l'aide d'une glue RTV pour la calcite ou d'un dispositif utilisant un masque en viton développé et présenté par Daval et al. (2013). Ce masquage a permis, par la suite, d'empêcher la dissolution de cette zone pendant les expériences, permettant de mesurer des taux de dissolution à l'aide d'un interféromètre à balayage vertical.

Trois types d'expériences ont été utilisés : (1) les expériences de dissolution en système fermé, (2) les expériences de dissolution en système ouvert et, (3) une expérience en colonne.

- (1) Les expériences en système fermé ont été menées dans le cadre de l'étude sur l'anisotropie de dissolution de l'enstatite. Ces expériences consistent à insérer un minéral préalablement masqué dans une solution de composition chimique connue (et continuellement mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique) contenue dans un réacteur. Le réacteur est ensuite fermé afin d'éviter tout échange de matière avec l'environnement extérieur. Dans le cas de l'enstatite, les réacteurs étaient placés dans une étuve à 90°C permettant ainsi d'accélérer la réaction de dissolution et de maintenir une température constante. Ce type d'expérience est souvent utilisé dans les études de dissolution (Brantley et al., 1986; Daval et al., 2013; Perez et al., 2019; Pollet-Villard et al., 2016; Ruiz-Agudo et al., 2016; Smith et al., 2013; Wogelius and Walther, 1991; Wogelius and Walther, 1992).
- (2) Les expériences en système ouvert sont similaires à celles en système fermé et également beaucoup utilisées (Arvidson and Luttge, 2010; Chen and Brantley, 2000; Hamilton et al., 2000; Hellmann and Tisserand, 2006; Kurganskaya et al., 2012; Oelkers, 2001a; Pokrovski et al., 2005; Stillings and Brantley, 1995). Un minéral préalablement masqué est placé dans un réacteur contenant une solution de composition chimique connue et continuellement mélangée par un agitateur magnétique. La différence vient du fait qu'au lieu d'isoler le système, la solution est renouvelée en permanence à l'aide d'une pompe péristaltique. Ce renouvellement est particulièrement utile dans le cadre de l'étude de dissolution de la calcite puisqu'il permet de maintenir une saturation constante tout au long de l'expérience malgré l'apport en calcium et carbonate induit par la dissolution du minéral. Plusieurs solutions contenant différentes concentrations de  $\text{CaCl}_2$  ont été utilisées afin de modifier leur indice de saturation et d'étudier la relation entre indice de saturation et taux de dissolution.
- (3) L'expérience en colonne a consisté en l'utilisation d'une colonne remplie d'un milieu poreux inerte dans les conditions chimiques utilisées (le milieu étant composé de billes d'oxyde de zirconium) et saturée en eau. Plusieurs échantillons de calcite ont ensuite été placés régulièrement au centre de celle-ci. Chaque face de la calcite (celle en amont hydraulique et celle en aval hydraulique, cf. chapitre 5) a au préalable été masquée sur une partie de leur surface. Une solution semblable à celle utilisée dans les expériences en système ouvert a été injectée par le bas de la colonne. Plusieurs échantillons de solution sont ensuite récoltés lors de l'expérience.

À la fin de chaque expérience, les minéraux ont été récupérés et leur masque enlevé. Les surfaces ont ensuite été analysées à l'aide d'un interféromètre à balayage vertical afin d'obtenir leur topographie. La différence de hauteur entre la zone de la surface masquée et celle dissous (aussi appelée « retrait de la surface ») a été mesurée et a permis de calculer le taux de dissolution de ces faces.

Afin de calculer les indices de saturation et de suivre le bon déroulement des expériences, plusieurs échantillons de solution ont également été analysés par ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique) afin de connaître les concentrations des éléments en solution. Le pH a également été régulièrement suivi.

Enfin, afin d'étudier le développement de couche de silice amorphe et celui des puits de corrosion sur la surface de l'enstatite, une lame FIB (focus ion beam) a été prélevée sur chacune des faces de ce minéral. Ces lames ont ensuite été observées au microscope électronique à transmission (MET). Ceci a permis d'étudier la profondeur et les angles des puits de corrosion mais aussi, la taille de la couche amorphe. Cette technique est couramment utilisée dans les études s'intéressant à ce dernier paramètre (Daval et al., 2013)

### I.VII.2.2. Approches numériques

Deux types de modèle ont été utilisés. Le premier, un modèle probabiliste, a été construit afin d'étudier la dissolution à l'échelle de l'atome. Le second, un modèle de transport-réactif a été utilisé afin de simuler l'expérience en colonne dans l'étude sur le saut d'échelle entre le minéral et la colonne de milieu poreux.

L'utilisation de modèles probabilistes tels que les modèles de cinétique basé sur une méthode de Monte Carlo (de Assis and Reis, 2018; Fischer et al., 2012; Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016) se sont développés récemment afin de comprendre les mécanismes de la dissolution à l'échelle atomique. Ils se basent sur une relation simple entre la probabilité d'hydrolyse d'une liaison et l'énergie d'activation permettant cette hydrolyse et décrite par Lasaga and Blum (1986). Ces modèles, souvent appliqués sur des cristaux de Kossel (Kossel, 1927; Stranski, 1928), sont aussi mis en œuvre dans le cadre de minéraux réels tels que la muscovite (Kurganskaya and Luttge, 2013) ou la calcite (de Assis and Reis, 2018; Kurganskaya and Luttge, 2016). D'autres modèles probabilistes sont également utilisés dans l'étude de feldspath (Zhang and Luttge, 2009) ou

bien de verres (Cailleteau et al., 2011; Devreux et al., 2004). Lors de ce travail de doctorat, un modèle probabiliste a été conçu afin d'étudier l'anisotropie de dissolution de l'enstatite. Si la façon dont le modèle a été pensé est proche de celle existante dans la littérature, des modifications importantes ont été apportées dans le but d'élargir ses capacités d'actions (étude du développement de couche de silice amorphe, validation et détermination d'énergies d'activation...). Le chapitre II est dédié exclusivement à la description de ce modèle.

Le modèle de transport-réactif (SpeCTr) utilisé dans l'étude portant sur le saut d'échelle du taux de dissolution de la calcite a été développé par Marianna Marinoni au LHyGeS (Marinoni, 2018). Il repose sur un couplage entre un module de transport de soluté en milieux poreux et un module modélisant les réactions chimiques.

### **I.VII.3. Plan du manuscrit**

Ce manuscrit se compose de deux parties : une première (chapitres II à IV), porte sur l'exploration de l'impact de certains facteurs intrinsèques sur la dissolution de l'enstatite ainsi que sur la possibilité d'un saut d'échelle entre l'atome et le minéral ; et une seconde (chapitre V), qui explore le rôle de facteurs extrinsèques sur la dissolution de la calcite et sur le saut d'échelle du minéral à l'échelle de Darcy et donc, du milieu poreux.

Dans la première partie, nous nous intéressons particulièrement au saut d'échelle entre l'atome et le minéral. Après un premier chapitre présentant une description détaillée du modèle probabiliste utilisé, un second porte sur une validation de celui-ci grâce à la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations. À cette occasion, une étude expérimentale sur l'anisotropie de dissolution et les figures de dissolution de l'enstatite est proposée. Les différents résultats sont alors comparés aux résultats de différentes simulations permettant d'une part, la validation du modèle proposé et, d'autre part, d'apporter une discussion sur l'intérêt et les différentes utilisations possibles de ce type de modèle. Enfin, un troisième chapitre présente la démonstration analytique et numérique d'une loi liant vitesse de dissolution et probabilités (et donc, indirectement, énergies d'activation) d'hydrolyses de liaisons atomiques et appliquée sur le cas de l'enstatite par l'utilisation d'un modèle de substitution. Ce chapitre explore l'idée de l'existence d'une coordination moyenne d'un atome à l'échelle de la face d'un minéral permettant sa mise en solution et traite par conséquent la question de l'existence du complexe activé.

Dans une seconde partie, nous nous concentrons sur le saut d'échelle entre le minéral et le milieu poreux (échelle de Darcy). Les résultats de deux types d'expériences sont alors comparés : la première, réalisée en réacteurs à flux ouvert, permet de lier le taux de dissolution de la calcite à l'indice de saturation de la solution environnante ; la seconde, consiste à étudier les variations du taux de dissolution de la calcite dans un milieu poreux chimiquement inerte (à l'exception des cristaux de calcite) en présence d'un écoulement laminaire d'une solution. Les résultats de cette deuxième expérience sont également comparés à des résultats de simulations obtenues grâce à un modèle de transport réactif (SpeCTr) et utilisant les différentes informations issues de la première expérience. Deux types de simulations sont alors faits : des simulations en géométrie 1D et des simulations en géométrie 2D. Les différents objectifs sont alors de comprendre si la complexité de la prise en compte de l'écoulement (1D ou 2D) est importante pour simuler correctement la dissolution observée dans l'expérience en milieu poreux et si la loi de vitesse établie expérimentalement par le premier type d'expérience l'est également.

### I.VIII. Références

- Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. THERMODYNAMIC AND KINETIC CONSTRAINTS ON REACTION-RATES AMONG MINERALS AND AQUEOUS-SOLUTIONS .1. THEORETICAL CONSIDERATIONS. *American Journal of Science*, 282(3): 237-285.
- Arvidson, R.S., Beig, M.S., Luttge, A., 2004. Single-crystal plagioclase feldspar dissolution rates measured by vertical scanning interferometry. *American Mineralogist*, 89(1): 51-56.
- Arvidson, R.S. et al., 2006. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 583-594.
- Arvidson, R.S., Ertan, I.E., Amonette, J.E., Luttge, A., 2003. Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(9): 1623-1634.
- Arvidson, R.S., Luttge, A., 2010. Mineral dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium - New experimental results. *Chemical Geology*, 269(1-2): 79-88.
- Augusto, L., Turpault, M.P., Ranger, J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma*, 96(3): 215-237.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Donnadiou, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349.
- Beig, M.S., Luttge, A., 2006. Albite dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium: Implications for natural feldspar weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 1402-1420.
- Berner, R.A., 1990. Atmospheric Carbon Dioxide Levels Over Phanerozoic Time. *Science*, 249(4975): 1382-1386.
- Berner, R.A., 1991. A MODEL FOR ATMOSPHERIC CO<sub>2</sub> OVER PHANEROZOIC TIME. *American Journal of Science*, 291(4): 339-376.
- Bischoff, W.D., 1998. Dissolution enthalpies of magnesian calcites. *Aquatic Geochemistry*, 4(3-4): 321-336.



- Bischoff, W.D., Bertram, M.A., Mackenzie, F.T., Bishop, F.C., 1993. Diagenetic stabilization pathways of magnesian calcites. *Carbonates and Evaporites*, 8(1): 82-89.
- Boudart, M., 1976. CONSISTENCY BETWEEN KINETICS AND THERMODYNAMICS. *Journal of Physical Chemistry*, 80(26): 2869-2870.
- Brantley, S.L., Crane, S.R., Crerar, D.A., Hellmann, R., Stallard, R., 1986. Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2349-2361.
- Brantley, S.L., Mellot, N.P., 2000. Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist*, 85: 1767-1783.
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-319.
- Cailleteau, C., Devreux, F.o., Spalla, O., Angeli, F., Gin, S., 2011. Why do certain glasses with a high dissolution rate undergo a low degree of corrosion? *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13): 5846-5855.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Banfield, J.F., Ferruzzi, G., Arnold, G.W., 1993. LEACHING AND RECONSTRUCTION AT THE SURFACES OF DISSOLVING CHAIN-SILICATE MINERALS. *Nature*, 366(6452): 253-256.
- Chen, Y., Brantley, S.L., 2000. Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2<pH<5. *Chemical Geology*, 165: 267-281.
- Compton, R.G., Brown, C.A., 1994. The inhibition of calcite dissolution/precipitation: Mg<sup>2+</sup> cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165(2): 445-449.
- Córdoba, E., Muñoz, J., Blázquez, M., González, F., Ballester, A., 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*, 93(3-4): 88-96.
- Daval, D. et al., 2017. Dynamics of altered surface layer formation on dissolving silicates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 209: 51-69.
- Daval, D. et al., 2010. Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state: Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO<sub>2</sub>. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(9): 2615-2633.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- Daval, D. et al., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 degrees C and elevated pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- de Assis, T.A., Reis, F.D.A., 2018. Dissolution of minerals with rough surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 228: 27-41.
- Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P., Minet, Y., 2004. Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3): 13-25.
- Dosseto, A., Turner, S.P., Chappell, J., 2008. The evolution of weathering profiles through time: new insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4): 359-371.
- Dove, P.M., Han, N., De Yoreo, J.J., 2005. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(43): 15357-15362.
- Eyring, H., 1935. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 3: 107-120.
- Fischer, C., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2012. How predictable are dissolution rates of crystalline material? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 98(0): 177-185.
- Fischer, C., Kurganskaya, I., Schäfer, T., Lüttge, A., 2014. Variability of crystal surface reactivity: What do we know? *Applied Geochemistry*, 43(0): 132-157.
- Fischer, C., Lüttge, A., 2017. Beyond the conventional understanding of water-rock reactivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 457: 100-105.

- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1): 3-30.
- Ganor, J., Lu, P., Zheng, Z.P., Zhu, C., 2007. Bridging the gap between laboratory measurements and field estimations of silicate weathering using simple calculations. *Environmental Geology*, 53(3): 599-610.
- Gin, S., Jegou, C., Frugier, P., Minet, Y., 2008. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology*, 255(1-2): 14-24.
- Gin, S. et al., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nat Commun*, 6.
- Godinho, J.R.A., Piazzolo, S., Balic-Zunic, T., 2014. Importance of surface structure on dissolution of fluorite: Implications for surface dynamics and dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 126: 398-410.
- Guyot, F. et al., 2011. CO<sub>2</sub> geological storage: The environmental mineralogy perspective. *Comptes Rendus Geoscience*, 343(2-3): 246-259.
- Hamilton, J.P., Pantano, C.G., Brantley, S.L., 2000. Dissolution of albite glass and crystal. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2603-2615.
- Harstad, A., Stipp, S.L.S., 2007. Calcite dissolution: Effects of trace cations naturally present in Iceland spar calcites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(1): 56-70.
- Hartman, P., Perdok, W.G., 1955. On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Crystallographica*, 8(1): 49-52.
- Hellmann, R., Daval, D., Wirth, R., 2013. Formation of amorphous silica surface layers by dissolution-reprecipitation during chemical weathering: implications for CO<sub>2</sub> uptake. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7: 346-349.
- Hellmann, R., Eggleston, C.M., Hochella, M.F.J., Crerar, D.A., 1990. The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1267-1281.
- Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R.L., Thomassin, J.-H., Abrioux, M.-F., 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 192-197.
- Hellmann, R., Tisserand, D., 2006. Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 364-383.
- Hellmann, R. et al., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294–295(0): 203-216.
- Hollingsworth, C., 1957. Kinetics and equilibria of complex reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 27(6): 1346-1348.
- Johnston, W., 1962. Dislocation etch pits in non-metallic crystals. *Progress in ceramic science*, 2(1).
- Kossel, W., 1927. Zur theorie des kristallwachstums. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1927: 135-143.
- Kurganskaya, I., Arvidson, R.S., Fischer, C., Luttge, A., 2012. Does the stepwave model predict mica dissolution kinetics? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 97: 120-130.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2013. A comprehensive stochastic model of phyllosilicate dissolution: Structure and kinematics of etch pits formed on muscovite basal face. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 120(0): 545-560.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2016. Kinetic Monte Carlo approach to study carbonate dissolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12): 6482-6492.
- Lasaga, A.C., 1981. Transition State Theory. In: Lasaga, A.C., and Kirkpatrick, R.J (Ed.), *Kinetics of Geochemical Process*. Mineralogical Society of America, pp. 135-169.



- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, pp. 23-86.
- Lasaga, A.C., Blum, A.E., 1986. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2363-2379.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2003. A model for crystal dissolution. *European Journal of Mineralogy*, 15(4): 603-615.
- Lis, D., Backus, E.H., Hunger, J., Parekh, S.H., Bonn, M., 2014. Liquid flow along a solid surface reversibly alters interfacial chemistry. *Science*, 344(6188): 1138-1142.
- Lüttge, A., Bolton, E.W., Lasaga, A.C., 1999. An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite; the role of reactive surface area. *American Journal of Science*, 299(7-9): 652-678.
- Lüttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., 2013a. Fundamental controls of dissolution rate spectra: comparisons of model and experimental results. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7: 537-540.
- Lüttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., 2013b. A Stochastic Treatment of Crystal Dissolution Kinetics. *Elements*, 9(3): 183-188.
- Lüttge, A., Conrad, P.G., 2004. Direct observation of microbial inhibition of calcite dissolution. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(3): 1627-1632.
- Marinoni, M., 2018. Implémentation des isotopes dans un modèle hydrogéochimique couplé, Strasbourg.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1-2): 83-98.
- Molins, S., Trebotich, D., Miller, G.H., Steefel, C.I., 2017. Mineralogical and transport controls on the evolution of porous media texture using direct numerical simulation. *Water Resources Research*, 53(5): 3645-3661.
- Molins, S. et al., 2014. Pore-scale controls on calcite dissolution rates from flow-through laboratory and numerical experiments. *Environmental Science & Technology*, 48(13): 7453-7460.
- Montel, J.-M., Martin, F., 2014. *Minéralogie*. Dunod.
- Morimoto, N., 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogy and Petrology*, 39(1): 55-76.
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews*, 58(1-2): 51-84.
- Nagy, K.L., Blum, A.E., Lasaga, A.C., 1991. Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80 degrees C and pH 3; the dependence on solution saturation state. *American Journal of Science*, 291: 649-686.
- Navarre-Sitchler A, M.M., Jung H, Heil E, Gorman B, Squier J, 2019. Pore-scale mineral dissolution rates measured in reactive microfluidics at variable pH and fluid velocity. *Goldschmidt abstract*.
- Noiriel, C., Daval, D., 2017. Pore-Scale Geochemical Reactivity Associated with CO<sub>2</sub> Storage: New Frontiers at the Fluid–Solid Interface. *Accounts of Chemical Research*, 50(4): 759-768.
- Noiriel, C., Gouze, P., Bernard, D., 2004. Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution. *Geophysical research letters*, 31(24).
- Noiriel, C., Gouze, P., Madé, B., 2007. Time-resolved 3D characterisation of flow and dissolution patterns in a single rough-walled fracture. *Taylor & Francis*.
- Noiriel, C. et al., 2009. Changes in reactive surface area during limestone dissolution: An experimental and modelling study. *Chemical Geology*, 265(1-2): 160-170.
- Oelkers, E.H., 1999. A comparison of forsterite and enstatite dissolution rates and mechanisms, *Growth, Dissolution and Pattern Formation in Geosystems*. Springer, pp. 253-267.

- Oelkers, E.H., 2001a. An experimental study of forsterite dissolution as a function of temperature, and aqueous Mg and Si concentration. *Chemical Geology*, 175: 485-494.
- Oelkers, E.H., 2001b. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3703-3719.
- Oelkers, E.H. et al., 2015. The efficient long-term inhibition of forsterite dissolution by common soil bacteria and fungi at Earth surface conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 168: 222-235.
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J., 2008. Mineral Carbonation of CO<sub>2</sub>. *Elements*, 4(5): 333-337.
- Oelkers, E.H., Schott, J., 2001. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(8): 1219-1231.
- Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling.
- Perez, A. et al., 2019. Comparing the reactivity of glasses with their crystalline equivalents: the case study of plagioclase feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*.
- Plummer, L.N., Wigley, T., 1976. The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25 C and 1 atmosphere total pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 40(2): 191-202.
- Pokrovski, G.S., Roux, J., Hazemann, J.L., Testemale, D., 2005. An X-ray absorption spectroscopy study of argutite solubility and aqueous Ge(IV) speciation in hydrothermal fluids to 500 degrees C and 400 bar. *Chemical Geology*, 217(1-2): 127-145.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Poonoosamy, J. et al., 2019. A microfluidic experiment and pore scale modelling diagnostics for assessing mineral precipitation and dissolution in confined spaces. *Chemical Geology*.
- Putnis, C.V., Ruiz-Agudo, E., 2013. The mineral–water interface: where minerals react with the environment. *Elements*, 9(3): 177-182.
- Ruiz-Agudo, E. et al., 2016. Control of silicate weathering by interface-coupled dissolution-precipitation processes at the mineral-solution interface. *Geology*, 44(7): 567-570.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C., Jiménez-López, C., Rodríguez-Navarro, C., 2009. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: The role of magnesium ions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(11): 3201-3217.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodríguez-Navarro, C., Putnis, A., 2012. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology*, 40(10): 947-950.
- Saldi, G.D., Daval, D., Morvan, G., Knauss, K.G., 2013. The role of Fe and redox conditions in olivine carbonation rates: An experimental study of the rate limiting reactions at 90 and 150 °C in open and closed systems. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 118(0): 157-183.
- Saldi, G.D., Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2010. An experimental study of magnesite dissolution rates at neutral to alkaline conditions and 150 and 200 °C as a function of pH, total dissolved carbonate concentration, and chemical affinity. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(22): 6344-6356.
- Saldi, G.D., Voltolini, M., Knauss, K.G., 2017. Effects of surface orientation, fluid chemistry and mechanical polishing on the variability of dolomite dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 206: 94-111.
- Salehikhoo, F., Li, L., Brantley, S.L., 2013. Magnesite dissolution rates at different spatial scales: The role of mineral spatial distribution and flow velocity. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 108: 91-106.
- Schott, J., Berner, R.A., 1983. X-Ray Photoelectron Studies of the Mechanism of Iron Silicate Dissolution during Weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 47(12): 2233-2240.

- Schott, J. et al., 2012. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 98: 259-281.
- Smith, M.E., Knauss, K.G., Higgins, S.R., 2013. Effects of crystal orientation on the dissolution of calcite by chemical and microscopic analysis. *Chemical Geology*, 360–361(0): 10-21.
- Steeffel, C. et al., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 19(3): 445-478.
- Stillings, L.L., Brantley, S.L., 1995. Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(8): 1483-1496.
- Stranski, I.N., 1928. Zur theorie des kristallwachstums. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 136(1): 259-278.
- Teng, H.H., 2004. Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(2): 253-262.
- Trindade Pedrosa, E., Kurganskaya, I., Fischer, C., Luttge, A., 2019. A Statistical Approach for Analysis of Dissolution Rates Including Surface Morphology. *Minerals*, 9(8): 458.
- Turpault, M.-P., Nys, C., Calvaruso, C., 2009. Rhizosphere impact on the dissolution of test minerals in a forest ecosystem. *Geoderma*, 153(1–2): 147-154.
- Urey, H.C., 1952. The planets: their origin and development.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.-P., Frey-Klett, P., 2009. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*, 17(8): 378-387.
- Velbel, M.A., 1993. Formation of protective surface layers during silicate-mineral weathering under well-leached, oxidizing conditions. *American Mineralogist*, 78(3-4): 405-414.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- Wild, B., 2017. Changements microstructuraux et diversité microbienne associés à l'altération des silicates: influence sur les cinétiques de dissolution du laboratoire au terrain, Université de Strasbourg.
- Wild, B. et al., 2019. In-situ dissolution rates of silicate minerals and associated bacterial communities in the critical zone (Strengbach catchment, France). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 249: 95-120.
- Wild, B. et al., 2016. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442: 148-159.
- Wild, B., Imfeld, G., Guyot, F., Daval, D., 2018. Early stages of bacterial community adaptation to silicate aging. *Geology*, 46(6): 555-558.
- Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1991. Olivine dissolution at 25°C: Effects of pH, CO<sub>2</sub>, and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 943-954.
- Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1992. Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chemical Geology*, 97(1-2): 101-112.
- Xu, J., Fan, C., Teng, H.H., 2012. Calcite dissolution kinetics in view of Gibbs free energy, dislocation density, and pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 322: 11-18.
- Xu, M., Higgins, S.R., 2011. Effects of magnesium ions on near-equilibrium calcite dissolution: Step kinetics and morphology. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(3): 719-733.
- Xu, M., Hu, X., Knauss, K.G., Higgins, S.R., 2010. Dissolution kinetics of calcite at 50–70° C: An atomic force microscopic study under near-equilibrium conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4285-4297.
- Zhang, L., Luttge, A., 2009. Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6757-6770.



# Chapitre II : Approche probabiliste de la dissolution de l'enstatite

---

Construction d'un modèle probabiliste de  
dissolution de l'enstatite à l'échelle atomique

### Table des matières

<b>II.I.</b> Introduction	<b>39</b>
<b>II.II.</b> L'enstatite : composition et structure	<b>42</b>
<b>II.II.1.</b> Généralités	<b>42</b>
<b>II.II.2.</b> Réseau, paramètres de maille et groupe d'espace	<b>43</b>
<b>II.III.</b> Modélisation d'un cristal d'enstatite	<b>44</b>
<b>II.III.1.</b> Formation du minéral	<b>44</b>
<b>II.III.2.</b> Amélioration de la méthode de fabrication du cristal	<b>46</b>
<b>II.III.3.</b> Conditions d'appartenance à la surface réactive	<b>47</b>
<b>II.IV.</b> Approche probabiliste de la dissolution	<b>47</b>
<b>II.IV.1.</b> Choix de la méthode	<b>47</b>
<b>II.IV.2.</b> Calcul de la probabilité associée au départ d'un atome	<b>51</b>
<b>II.IV.3.</b> Départ d'un atome et modification des probabilités	<b>53</b>
<b>II.IV.4.</b> Quelles informations en sortie du modèle ?	<b>54</b>
<b>II.IV.5.</b> Implémentation des dislocations et conditions aux limites	<b>55</b>
<b>II.V.</b> Références	<b>57</b>

### II.I. Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, les origines de la dichotomie cinétique entre laboratoire et terrain peuvent être regroupées dans deux groupes distincts : les facteurs extrinsèques (en lien avec l'environnement dans lequel se trouve le minéral) et les facteurs intrinsèques (en lien avec les propriétés physico-chimiques du minéral et leur évolution au cours du temps). Comprendre le rôle de ces facteurs, c'est avant tout s'intéresser aux différentes échelles d'action de ceux-ci. Par exemple, comprendre le rôle de l'écoulement d'un fluide sur la dissolution demandera une étude se basant sur des échelles allant de celle du pore à celle d'un bassin versant ; aussi, on peut raisonnablement supposer que l'étude des facteurs extrinsèques se basera sur des échelles d'espace supérieures à celles des facteurs intrinsèques (Lüttge et al., 2013). Ce dernier type de facteurs va en effet jouer un rôle sur des petites échelles, la plus grande étant celle du minéral. Si l'on s'intéresse à l'impact de la structure même du minéral (composition chimique, anisotropie de réseau, défauts cristallins), il est possible de descendre à des échelles extrêmement petites pouvant aller jusqu'à celle de l'atome. Cependant, cette échelle est difficilement accessible analytiquement avec les moyens techniques actuels ; c'est pourquoi l'outil souvent utilisé pour étudier la dissolution à cette échelle est l'outil numérique.

Lorsque l'on étudie la dissolution des minéraux (ou verres), deux types de modèles numériques émergent : la dynamique moléculaire (De Leeuw, 2002; De Leeuw et al., 1999) et les modèles utilisant la méthode de Monte Carlo (modèles kMC ou probabilistes; Cailleateau et al., 2011; de Assis and Reis, 2018; Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016; Lasaga, 1995; Lüttge et al., 2013; Luttge et al., 2019). Bien qu'ayant un but similaire : la compréhension des mécanismes contrôlant la dissolution, le fonctionnement de ces deux outils est extrêmement différent. En effet, la dynamique moléculaire se base sur la physique des interactions entre atomes et molécules. Ces modèles sont donc complexes mais utilisent une approche mécanistique. Les modèles probabilistes basés sur les méthodes de Monte Carlo quant à eux sont plus simples dans leur construction. Ils se basent sur des calculs de probabilités de détachement des atomes de la surface du minéral vers le fluide et sont semi-aléatoires (les probabilités affectées au détachement d'un atome étant fixées). Cependant, physiquement, ils ne rendent pas compte de la complexité des interactions interatomiques. Par contre, ils présentent un avantage certain par rapport à la dynamique moléculaire : les surfaces ainsi que les temps simulés sont nettement plus importants (de Assis and Reis, 2018). Étudier

la dissolution des minéraux par le biais de modèles demande donc de faire un choix entre des modèles physiquement robustes mais compliqués à mettre en œuvre et des modèles plus simpl(ist)es mais permettant l'étude d'une gamme d'espace et de temps plus large.

Lors de ce travail de thèse, le choix du modèle s'est porté sur ceux, probabilistes, utilisant la méthode de Monte Carlo. Ce choix a été motivé par la récente démonstration que de tels modèles, bien que reposant sur une physique simple, sont suffisants pour reproduire les figures géométriques particulières observées lors des expériences de dissolution (Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016). Cependant, malgré la multiplication d'études utilisant cette méthode, peu s'en servent pour essayer de mesurer des taux de dissolution modélisés et d'en faire la comparaison avec des expériences (certaines études telle Zhang and Luttge, 2009 se sont cependant intéressée à la dépendance de la dissolution à la forme d'un grain de feldspath) ou s'arrêtent à l'étude d'une face particulière (par exemple, Kurganskaya and Luttge, 2016 dans leur étude de la face (104) de la calcite). Ainsi, notre objectif a été d'essayer de construire un modèle probabiliste pour comprendre s'il est possible de reproduire des expériences de dissolution aussi bien qualitativement que quantitativement, à la fois en termes de morphologie des figures de dissolution, et d'anisotropie de la réactivité entre les faces d'un même cristal.

Les méthodes de Monte Carlo ont été développés au cours des années 50 par Metropolis et al. (1953) et proposés auparavant par Metropolis and Ulam (1949). Ces approches sont basées sur des méthodes stochastiques où l'on reproduit un grand nombre de fois une même action dans le but d'obtenir des échantillonnages représentatifs de la grandeur étudiée. Depuis quelques années, les modélisations basées sur la méthode de Monte Carlo sont également utilisées en géochimie et plus particulièrement dans le domaine de la précipitation/dissolution des minéraux où elles permettent la compréhension des processus de dissolution à des échelles très petites allant de celle de l'atome à celle de la maille cristalline (de l'angström au nanomètre). En dissolution, les premiers modèles se sont basés sur la dissolution de cristaux de Kossel (Kossel, 1927; Stranski, 1928; Blum and Lasaga, 1987; de Assis and Reis, 2018; Lüttge et al., 2013; Meakin and Rosso, 2008). Ces cristaux consistent en un empilement d'« atomes » arrangés sous la forme d'un réseau cubique primitif où chaque atome est donc connecté à six autres dans le volume. Le principe de ces modèles est que la probabilité associée à la rupture d'une liaison chimique peut s'écrire de la façon suivante (Lasaga and Blum, 1986):



$$P = \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{k_b T}\right) \quad (\text{II.1})$$

Dans cette relation, P représente la probabilité de rupture d'une liaison chimique,  $\Delta E_a$  l'énergie d'activation associée à la liaison (J),  $k_b$  représente la constante de Boltzmann ( $\text{J.K}^{-1}$ ) et T la température (K).

Une fois cette relation connue, deux options existent pour étudier la dissolution : (1) considérer les liaisons et les détruire séquentiellement ou (2) considérer le détachement des atomes. Dans la littérature, c'est généralement la seconde option qui est adoptée (de Assis and Reis, 2018; Kurganskaya and Luttge, 2013). Considérer les atomes revient à calculer la probabilité que toutes les liaisons liant l'atome au minéral soient « hydrolysées » simultanément au pas de temps considéré. Ainsi, un atome se trouvant en surface (un atome dans le volume ne pouvant pas être relâché si l'on admet que la diffusion à l'état solide de la molécule d'eau est un processus trop lent pour être observé) et partageant  $n$  liaisons avec ces voisins aura, dans le cas d'un cristal de Kossel où tous les atomes sont identiques, une probabilité  $P^n$  d'être relâché. Ainsi, dans ce cas, le modèle *Terrace Step Kink* (TSK) prend tout son sens puisque moins un atome aura de voisins, plus sa probabilité de départ sera importante. Cela a notamment été démontré par Lasaga and Luttge (2001) grâce à la conceptualisation du StepWave model qui ajoute un terme dépendant de la présence de puits de corrosion à la traditionnelle théorie de l'état de transition (Eyring, 1935; Lasaga, 1981). Cet ajout vient d'un observable : la vitesse de dissolution peut drastiquement augmentée avec la présence de puits de corrosion (Bouissonnié et al., 2018; Daval et al., 2010; Pollet-Villard et al., 2016; Lasaga and Luttge, 2001; Smith et al., 2013; Xu et al., 2012...). L'ouverture de ces puits va alors former des marches à la surface du minéral. Ces marches sont, selon le modèle TSK, des sites de dissolution préférentielle (en comparaison au site de surface de type terrasse) et correspondent en réalité à des sites où les atomes ont un déficit de liaisons atomiques.

L'application des modèles probabilistes sur les cristaux de Kossel a également permis de valider leur utilisation grâce aux différents résultats qu'ils amènent. En effet, la validation du modèle TSK et du StepWave model, le rôle des dislocations dans l'ouverture des puits de corrosion mais aussi l'évolution de la rugosité de la surface sont autant de clefs qui ont permis de démontrer leur efficacité (de Assis and Reis, 2018; Lasaga and Luttge, 2001; Lüttge et al., 2013). Cependant, les cristaux de Kossel représentent un cas d'étude idéal qui ne reflète pas la complexité de la majorité des minéraux et donc des cas réels. Un certain nombre d'études

s'est donc penché sur l'application de ces modèles à des matériaux réels et d'intérêt géologique tels que le quartz, la calcite ou les verres silicatés. Dans ces cas, la complexité des modèles probabilistes reste le fruit de la diversité des éléments composant un cristal, et du nombre de combinaisons entre éléments chimiques qui en résultent. Dans le cas de l'étude de Kurganskaya and Luttge (2013) portant sur la muscovite, les auteurs ont en effet mis en avant le nombre important de liaisons chimiques et donc de probabilités à prendre en compte (jusqu'à 102 pour ce minéral) alors que la muscovite idéale considérée n'était composée que d'atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène. Malgré ces difficultés, ils ont démontré l'efficacité de leur modèle à reproduire en détail la morphologie des puits de corrosion observée sur la face (001) de la muscovite. Leur étude portant sur la calcite (Kurganskaya and Luttge, 2016) leur a également permis de démontrer que ces modèles permettent d'approcher les taux de dissolution mesurés en laboratoires ainsi que les vitesses d'ouvertures des puits de dissolution et leur coalescence. Cependant, ces études se basent sur une paramétrisation parfois importante de leurs règles de dissolution, qui pose la question de la différence entre une modélisation *a priori* et celle d'un ajustement en partie empirique.

Finalement, les modèles probabilistes ont été très utilisés depuis une dizaine d'années et ils ont démontré leur efficacité à reproduire les figures de dissolution observées en laboratoire mais également à être utilisés pour quantifier la dissolution. Cependant, les études les utilisant sur des cristaux réels passent souvent par l'ajout de paramètres ajustables avec une justification physique en partie arbitraire, servant à caler observations et sorties des modèles. De plus, si les études menées sur des cristaux de Kossel ont démontré que des sites de différentes réactivités existent, validant ainsi le modèle TSK et le concept du modèle StepWave, peut se sont penchés sur des cas de cristaux « réels » et de leur anisotropie de dissolution découlant d'une anisotropie intrinsèque dans la géométrie de la maille cristalline. En effet, si Zhang and Luttge, 2009 ont traité le cas du feldspath en considérant une poudre, ils se sont surtout penchés sur le rôle de la forme du minéral modélisé sur le taux de dissolution ainsi que l'effet de la saturation du « fluide ». Enfin, les études portant sur la dissolution face-spécifique ne sont souvent centrées que sur l'étude d'une face particulière.

### II.II. L'enstatite : composition et structure

#### II.II.1. Généralités

L'enstatite est un inosilicate et plus particulièrement un pyroxène. Ainsi, les tétraèdres de silicium qui la composent sont organisés en chaînes parallèles à l'axe c. Elle représente le pôle pur magnésien des pyroxènes et a pour formule  $Mg_2Si_2O_6$ . Elle est présente sous deux formes dans la nature : la clino et l'ortho-enstatite. L'ortho-enstatite est formée à basse pression et haute température (dans le groupe d'espace Pbc<sub>a</sub>) alors que la clino-enstatite sera formée à basse pression et basse température ou à haute pression (dans les groupes d'espaces  $P2_1/c$  et  $C2/c$  respectivement ; Shinmei et al., 1999). Naturellement, l'enstatite comporte également un peu de fer et change de nom en fonction de la quantité. Ainsi, une enstatite comportant plus de 10% de fer sera considérée comme de la bronzite et à plus de 30% de fer, comme de l'hyperstène. Dans cette partie, on considèrera une enstatite « pure », c'est-à-dire une enstatite ne contenant que du magnésium.

### II.II.2. Réseau, paramètres de maille et groupe d'espace

L'enstatite étudiée lors de ce travail de thèse est orthorhombique, c'est-à-dire que les angles qui caractérisent sa maille cristalline sont tous égaux à 90°. Sa maille est définie suivant trois vecteurs a, b et c de longueurs 18.233 Å, 8.8191 Å et 5.1802 Å respectivement (Hugh-Jones and Angel, 1994). Elle cristallise dans le groupe d'espace Pbc<sub>a</sub> (classe mmm) ce qui induit la présence de trois centres de symétrie suivant les trois axes b, c et a. Ces informations permettent la formation complète d'une maille d'enstatite à partir des coordonnées des atomes de la formule unitaire (2 Mg, 2 Si et 6 O) du minéral. Une maille est définie par un ensemble d'atomes liés par les relations données dans le système suivant (Hugh-Jones and Angel, 1994):

x	y	z	
$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y$	z	
x	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$	
$\frac{1}{2} + x$	y	$\frac{1}{2} - z$	
-x	-y	-z	(II.2)
$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	-z	
-x	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} - z$	
$\frac{1}{2} - x$	-y	$\frac{1}{2} + z$	

Ces transformations sont appliquées à chaque coordonnée d'un atome dont les coordonnées sont (Table II.1).

Atomes	x/a	y/b	z/c
Mg 1	0.3763	0.6541	0.8663
Mg 2	0.3769	0.4872	0.3589
Si 1	0.2715	0.3418	0.0506
Si 2	0.4736	0.3374	0.7981
O 1	0.1835	0.3407	0.0340
O 2	0.3114	0.5029	0.0430
O 3	0.3025	0.2224	0.8320
O 4	0.5622	0.3414	0.7980
O 5	0.4324	0.4836	0.6900
O 6	0.4483	0.1951	0.6030

**Table II.1.** Coordonnées des atomes nécessaires à la modélisation d'une maille d'enstatite d'après Hugh-Jones and Angel (1994). Les éléments de symétrie à appliquer sont donnés en Eq. II.2.

### II.III. Modélisation d'un cristal d'enstatite.

#### II.III.1. Formation du minéral

Lorsque l'on applique l'ensemble des transformations présentées en Eq. II.2 aux coordonnées des atomes de la Table II.1, les coordonnées de l'ensemble des éléments qui composent la maille d'enstatite sont connues. Dès lors, la modélisation d'un cristal va pouvoir se faire en appliquant une suite de translation de la maille de départ dans les trois directions de l'espace. Le nombre de translations dépendra alors de la surface et de la profondeur du cristal que l'on souhaite simuler. Cette étape va jouer sur les performances de simulation puisque, plus le volume modélisé sera important, plus la mémoire interne utilisée et la durée de calcul de l'ordinateur seront affectées. À chaque création de cristal, il faut donc s'assurer que la surface modélisée est suffisamment importante pour éviter tout effet de bord mais également suffisamment petite pour pouvoir être simulée de manière efficace.

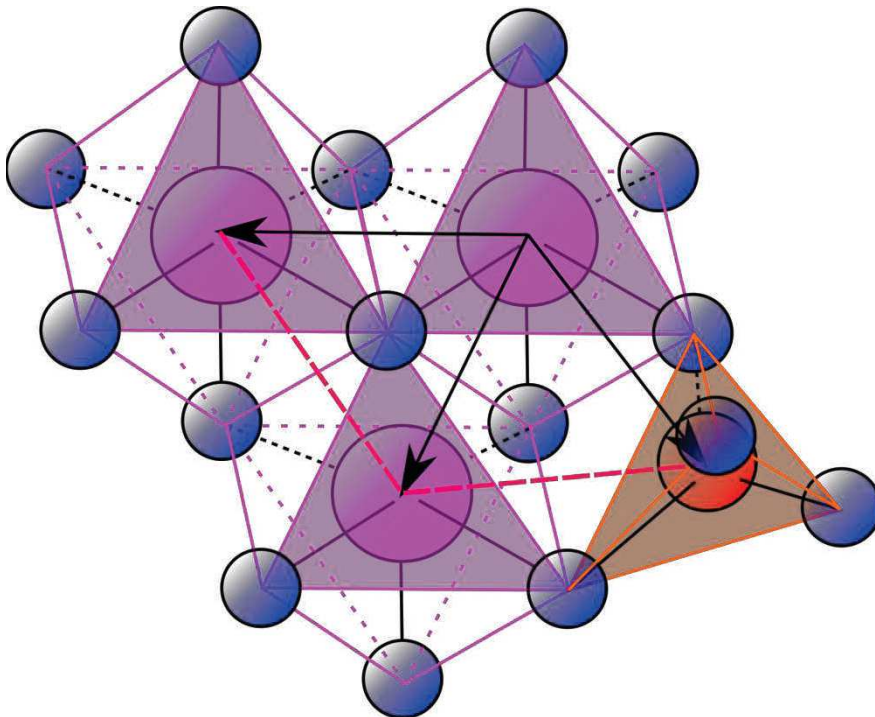
Le positionnement des atomes ne représente que la première étape de la construction du cristal. En effet, tous les atomes doivent être connectés les uns avec les autres. Pour cela, chaque liaison entre deux atomes doit respecter plusieurs règles :

- Il faut respecter la coordination des atomes. Un atome de magnésium ne peut pas être lié à plus de 6 oxygènes voisins, un atome de silicium ne peut pas être lié à plus de 4

atomes d'oxygène, et les atomes d'oxygène ne peuvent pas être liés à plus de 4 cations (magnésium et silicium confondus).

- Les atomes d'oxygène ne peuvent être liés qu'à des atomes de Mg et/ou Si, et réciproquement. Pour un atome central donné, on définit les plus proches voisins comme étant liés à cet atome à la condition que la distance les séparant ne dépasse pas une certaine limite, que l'on a pu définir suivant l'étude de Hugh-Jones and Angel (1994). Ainsi, les liaisons entre atomes sont nécessairement comprises entre 1.26 et 2.52 Å pour les liaisons Mg-O et entre 0.9 et 1.8 Å pour les liaisons Si-O. Nous avons vérifié que l'emplacement des atomes dans la maille d'enstatite et leur connectivité générée par notre modèle étaient corrects en les comparant aux résultats du logiciel Diamond<sup>TM</sup>, qui permet de générer des mailles de cristaux à partir des positions atomiques et des éléments de symétrie rappelés en table II.1 et équation II.2.

En respectant l'ensemble de ces règles, il est possible de former une matrice de connectivité entre les atomes de magnésium et les atomes d'oxygène ainsi qu'entre ceux de



**Figure II.1.** Représentation schématique d'un arrangement atomique dans un cristal. Les sphères bleues représentent les atomes d'oxygène, la rouge, un atome de silicium et les grises, des atomes de magnésium. Une partie de la première sphère de coordination de l'atome de magnésium de droite est représentée par les lignes pointillées rouges. Les polyèdres associés aux cations sont également représentés par les lignes roses et orange.

silicium et ceux d'oxygène, ce qui permet l'obtention de l'ensemble des paramètres nécessaires à la formation de la maille d'enstatite (Fig.II.2). Cependant, bien qu'il existe des relations entre l'énergie d'activation d'une liaison et la nature des éléments M et O qui la composent (avec M, l'élément rattaché à l'atome d'oxygène), généralement, dans les études utilisant les modèles stochastiques, ce sont les énergies d'activation des liaisons M-O-M qui sont utilisées (Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016; Lüttge et al., 2013). Les atomes d'oxygène ne sont alors considérés que comme des ponts liants deux autres atomes (ils sont d'ailleurs appelés « bridging oxygen » en anglais). Ainsi, le travail ne se fera pas au travers des liaisons directes entre deux atomes mais au travers de la première sphère de coordination (Fig.II.1) des cations.

Dès lors que le travail se base sur la première sphère de coordination (PSC), garder les informations concernant les atomes d'oxygène n'est plus utile. Il suffit alors, de considérer les voisins de chaque atome reliés entre eux par un atome d'oxygène pontant. Ainsi, en connaissant les coordinations de chaque type d'atome, deux matrices de connectivité peuvent être formées : l'une pour les atomes de silicium qui pourront compter jusqu'à 12 voisins dans leur PSC et l'autre pour les atomes de magnésium qui pourront en compter jusqu'à 18.

### II.III.2. Amélioration de la méthode de fabrication du cristal.

Afin de ne pas multiplier le nombre de matrices à prendre en compte et de garder en mémoire quel atome est un atome de magnésium et quel atome est un atome de silicium, le choix a été fait de numéroter chaque élément de manière différente. Ainsi, les atomes de silicium seront numérotés négativement alors que ceux de magnésium le seront positivement.

Lorsque le cristal est suffisamment petit, il est facile et rapide de calculer l'ensemble des distances entre chaque atome pour faire les connexions M-O. Cependant, dès qu'il devient grand, cette étape peut prendre du temps. Afin d'améliorer la vitesse de fabrication de ces connexions, un cristal composé de 27 mailles a été créé, ce qui correspond à un volume de 3x3x3 mailles. La maille du milieu du volume a servi à connaître les connexions que devait avoir une maille type (une maille dans le volume; qui n'est pas sur un bord). L'ensemble des connexions trouvées est alors appliqué aux cristaux de plus grande taille. De même, les matrices de connexions des PSC sont formées en simplifiant le système. En effet, un atome ne peut être connecté qu'à ceux qui sont dans son voisinage. Il n'est donc pas utile de vérifier la correspondance des oxygènes sur l'ensemble du volume mais seulement sur un sous-ensemble

qui, pour simplifier, correspond à un volume de 3x3x3 mailles autour de celle contenant l'atome étudié.

### II.III.3. Conditions d'appartenance à la surface réactive.

Naturellement, un cristal est composé de surfaces qui définissent son volume. Ces surfaces sont dans certains cas en contact avec un fluide qui, en fonction de l'écart entre leur potentiel chimique avec celui du fluide réactif, vont être susceptible de se dissoudre. Lors de cette étude, les surfaces étudiées sont celles correspondant aux faces (100), (010), (001) et (210) (Les trois premières faces sont visibles en Fig.II.2). Les atomes considérés en surface seront donc bien évidemment dépendant de la face étudiée lors d'une simulation.

Pour qu'un atome soit considéré en surface, la théorie voudrait que sa coordination ne soit pas complète. C'est-à-dire qu'il lui manque un atome d'oxygène. Cependant, sachant que les atomes d'oxygène ne sont pas considérés, le choix a été fait de considérer qu'un atome était en surface dès lors que sa PCS n'était pas complète. De manière schématique, cela signifie que la coordination de l'atome d'oxygène pontant n'est pas complète et que la réaction entre lui et le fluide est possible, rendant ainsi l'accès à ses voisins possibles.

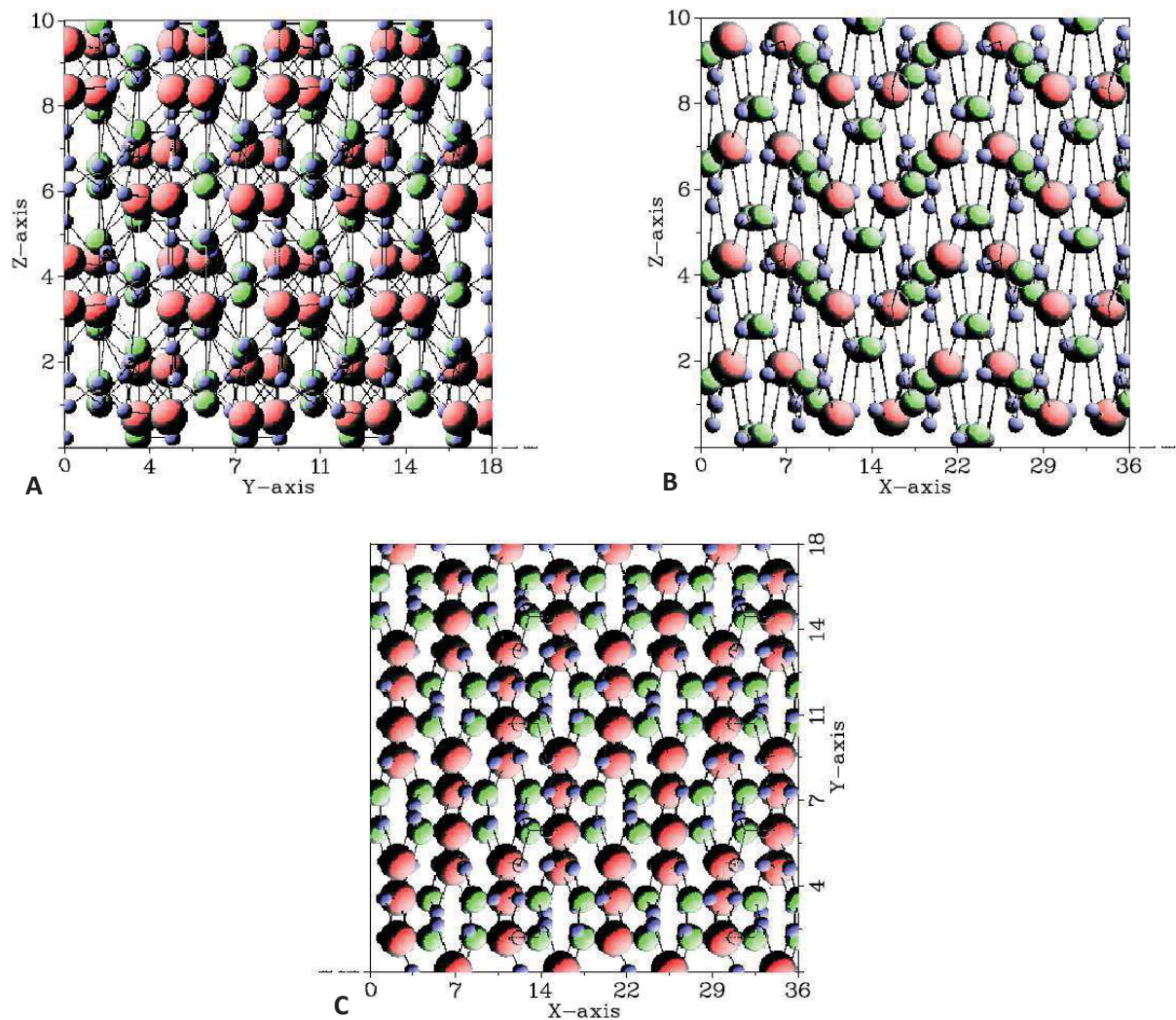
## II.IV. Approche probabiliste de la dissolution

### II.IV.1. Choix de la méthode

Il existe plusieurs méthodes pour simuler la dissolution dans les modèles probabilistes. La plus réaliste serait de prendre en compte directement l'hydrolyse de chaque liaison individuellement. Cette méthode consisterait à détruire les différentes liaisons séquentiellement, menant au détachement d'un atome dès lors que l'ensemble des liaisons qui le rattachaient à la surface a été détruit. Cependant, cela demanderait de travailler avec un grand nombre d'information. En effet, la coordination des différents éléments fait que, dans une maille d'enstatite, il existe 160 liaisons de type M-O. Si l'on se base sur les volumes modélisés par Kurganskaya and Luttge (2013), le nombre de liaison de ce type serait alors de plus de 784 millions.



Une seconde méthode, généralement utilisée, peut alors être mise en place : ne pas regarder la liaison mais directement l'atome (Mg et Si dans le cas de l'enstatite). Lorsque l'on applique cette méthode, deux solutions sont possibles à chaque itération : soit toutes les liaisons sont détruites simultanément, soit non. Dès lors, cette méthode devient moins réaliste que la première, cependant, elle présente l'avantage d'être moins coûteuse numériquement. En effet, au lieu de considérer 160 liaisons, on ne considèrera que 32 atomes (16 Mg et 16 Si), soit cinq fois moins d'information.



**Figure II.2.** Représentation des faces (100) (A), (010) (B) et (001) (C). Les sphères rouges représentent les atomes de magnésium, les vertes, de silicium et les bleues, d'oxygène. Les axes représentent les coordonnées des atomes en x, y et z (en Å) et représentent un volume composé de  $2 \times 2 \times 2$  mailles d'enstatite. Les traits noirs représentent les liaisons entre les cations et les atomes d'oxygènes.



Cette dernière méthode est largement utilisée dans les études portant sur la dissolution (de Assis and Reis, 2018; Devreux et al., 2004; Kurganskaya and Lutttge, 2013; Meakin and Rosso, 2008). Cependant, malgré le fait qu'elle soit généralement préférée, sa mise en oeuvre diffère selon les études : certaines utiliseront une méthode dite de « test après sélection aléatoire » (Devreux et al., 2004) et d'autres, de « divide and conquer » (DAC ; de Assis and Reis, 2018; Kurganskaya and Lutttge, 2013; Meakin and Rosso, 2008).

Le « test après sélection aléatoire » (random select and test, Devreux et al., 2004) est la méthode la plus directe et surtout, la plus simple à mettre en place. Le principe est de tester la mise en solution de chaque atome appartenant à la surface réactive. Ainsi, sur une itération, plusieurs départs sont possibles mais il est également possible que rien ne se produise. Les faiblesses principales de cette méthode découlent directement du fait que chaque atome est testé lors d'une simulation. Ainsi, plus le nombre d'atome sera important, plus elle demandera un temps de calcul important. De plus, afin d'associer un temps physique à une itération, il faut passer par des rapports entre deux simulations sur deux faces différentes pour les comparer aux mêmes rapports obtenus expérimentalement.

Le fait que sur une itération, la méthode de l'essai-erreur autorise le fait qu'aucun atome ne parte, implique que le nombre d'itérations où un évènement se produit peut être particulièrement faible par rapport au nombre d'itérations totales d'une simulation. Ainsi, en plus du temps de calcul important lié à l'échantillonnage de chaque atome de surface au cours d'une itération vient s'ajouter une multiplication du nombre d'itérations nécessaire à l'étude de l'évolution d'une surface lorsque les probabilités associées au départ d'un atome sont particulièrement petites. Afin de palier à ce problème de temps de calcul, Meakin and Rosso (2008) ont proposé une nouvelle méthode nommée « Divide and Conquer ».

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de décrire la méthode du Divide and Conquer (DAC) en se basant principalement sur les explications données par Kurganskaya and Lutttge (2013).

Le DAC se base sur un classement des atomes en fonction de leurs probabilités de départ. Chaque atome est classé dans différents groupes en fonction de sa probabilité de départ. Ces groupes, ou intervalles, sont délimités par des valeurs calculées grâce au nombre d'atomes présent dans ceux-ci et les probabilités de départ qui leurs sont associés :

$$INTP_i = \frac{N_i P_i}{\sum_{i=1}^n N_i P_i} \quad (\text{II.3})$$

Où  $INTP_i$  correspond à la borne supérieure de l'intervalle,  $N_i$  est le nombre d'atome associée à une probabilité  $P_i$  elle-même associée à un évènement donné.

À chaque itération, un nombre aléatoire ( $0 < x < 1$ ) est tiré et permettra la sélection d'un de ces groupes en fonction du nombre d'atomes présent dans chacun d'eux (plus un groupe contiendra d'atome, plus la chance qu'il soit sélectionné sera importante) suivant la relation :

$$\sum_{j=1}^{i-1} INTP_j < x < \sum_{j=1}^i INTP_j \quad (\text{II.4})$$

Par la suite, un des atomes du groupe sera choisi et partira en solution. En fonction de l'atome qui sera parti, un temps est ensuite calculé grâce à la relation suivante :

$$\Delta t = -\frac{1}{v \sum_{i=1}^n N_i P_i} \ln(x) \quad (\text{II.5})$$

Où  $v$  correspond à une fréquence caractéristique. Généralement, la valeur donnée à cette fréquence correspond à celle de vibration d'une molécule d'eau dans l'eau et vaut  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  (de Assis and Reis, 2018).

Il est à noter que cette façon de décrire le temps découle de celle utilisée par Bortz et al. (1975) où les auteurs cherchent à modéliser des inversions de spins dépendante des orientations de spins des voisins (pour l'étude de matériaux ferromagnétique par exemple).

L'avantage du DAC est donc qu'à chaque itération, un atome partira. Cependant, la façon dont le temps est calculé peut poser question. En effet, si pour un évènement très probable, le temps associé sera proche de 0, pour un évènement improbable, il pourra être très important. Considérons un cas simple de cristal de Kossel présentant une surface composée de  $10 \times 10$  atomes (Fig. II.3), et donc composé de 4 atomes en position coins, 32 en position marche et 64 en position terrasse et assimilés à des atomes de Silicium.

Considérons également que la probabilité de rupture d'une liaison équivaut à celle de la rupture d'une liaison Si-O-Si ( $\Delta E_a = 69 \text{ kJ/mol}$  ; Morrow et al., 2009) ce qui correspond à une probabilité de rupture relativement basse ( $P = 8.53 \times 10^{-11}$  en se basant sur l'Eq. 2.1). Dans ce cas, les probabilités d'hydrolyse de chacun des sites sont respectivement de  $P^3$ ,  $P^4$  et  $P^5$  (Fig. II.3) pour les coins, les marches et les terrasses. En utilisant l'Eq. II.3, les intervalles seraient alors respectivement de 0.04, 0.32 et 0.64. À partir d'ici, il existe une possibilité que le nombre aléatoire tiré soit inférieur à 0.04 et qu'un évènement considéré comme improbable par cette méthode (e.g. le départ d'un atome « coins » dans ce cas) ait lieu. Si le nombre aléatoire est de 0.4, alors le temps associé à l'évènement sera de  $3.7 \times 10^{-4} \text{ s}$ , ce qui, d'un point de vue microscopique, est relativement long surtout lorsque l'on considère la fréquence

de vibration d'une molécule d'eau ainsi que le coefficient de diffusion de l'eau dans l'eau. Bien que plus la surface augmente, plus le temps associé à un événement sera court (du fait de l'augmentation du nombre d'atomes en surface), ce problème persistera et le fait de considérer qu'un seul événement puisse se produire sur un intervalle de temps long lorsque la surface est de plus en plus grande ne semble pas pertinent. Pour autant, à notre connaissance, aucune analyse de sensibilité n'a été faite dans la littérature pour savoir si le problème soulevé ici est anecdotique ou non et si le DAC est réellement équivalent à l'essai-erreur.

Un autre point important est que le DAC privilégie le départ d'atomes appartenant au groupe majoritaire (dans le cas théorique décrit ci-dessus, les atomes en site de terrasse). Cette démarche favorise une dissolution « par plan » (Zhang and Lüttge, 2007) c'est-à-dire une dissolution qui agirait comme une propagation de marches. Or, l'un des objectifs de ce travail a également été de comprendre si ce genre de modèle pouvait permettre de comprendre si une couche de silice amorphe (Daval et al., 2013; Wild et al., 2016) pouvait se développer sur certaines faces. Il existe encore une discussion sur les modes de formations de ces couches (Daval et al., 2017) : sont-elles dues à une dissolution/reprécipitation ou à un départ sélectif des cations (Mg, Ca...) et une modification du réseau cristallin des tétraèdres de silicium conduisant à une amorphisation de la zone de surface. Ici, la reprécipitation n'est pas possible, une fois qu'un atome part, il ne peut pas se raccrocher au réseau. Ainsi, la première hypothèse ne peut pas être testée. Par contre, sachant qu'il n'y a pas d'interdiction de la dissolution à l'intérieur du cristal (dès que la PSC d'un atome n'est pas complète, l'atome est considéré en surface et peut donc être attaqué), la deuxième hypothèse peut donc être testée. Cependant, si la méthode choisie est le DAC, le fait d'appauvrir la surface en atomes de magnésium et donc de l'enrichir en atomes de silicium favorisera le départ de ceux-ci. Pour cette raison ainsi que celles développées ci-dessus, c'est donc une méthode proche du « test après sélection aléatoire », c'est-à-dire celle se basant sur le moins d'hypothèses et la moins restrictive qui a été choisie.

### II.IV.2. Calcul de la probabilité associée au départ d'un atome

Dans les modèles stochastiques, la probabilité de rupture d'une liaison M-O-M suit une distribution de Boltzmann et est décrite suivant l'Eq.II.1. Dans l'enstatite, quatre types de liaisons existent : Mg-O-Mg, Mg-O-Si, Si-O-Mg et Si-O-Si. Dans la suite, il sera considéré que les liaisons Si-O-Mg et Mg-O-Si sont identiques.

## Chapitre II : Approche probabiliste de la dissolution de l'enstatite

Ainsi, si pour un atome central de Si donné, on note  $n$  le nombre de liaisons Si-O-Si et  $m$  le nombre de liaisons Si-O-Mg qui le lient au cristal, la probabilité qu'il se détache de la surface du cristal s'écrit :

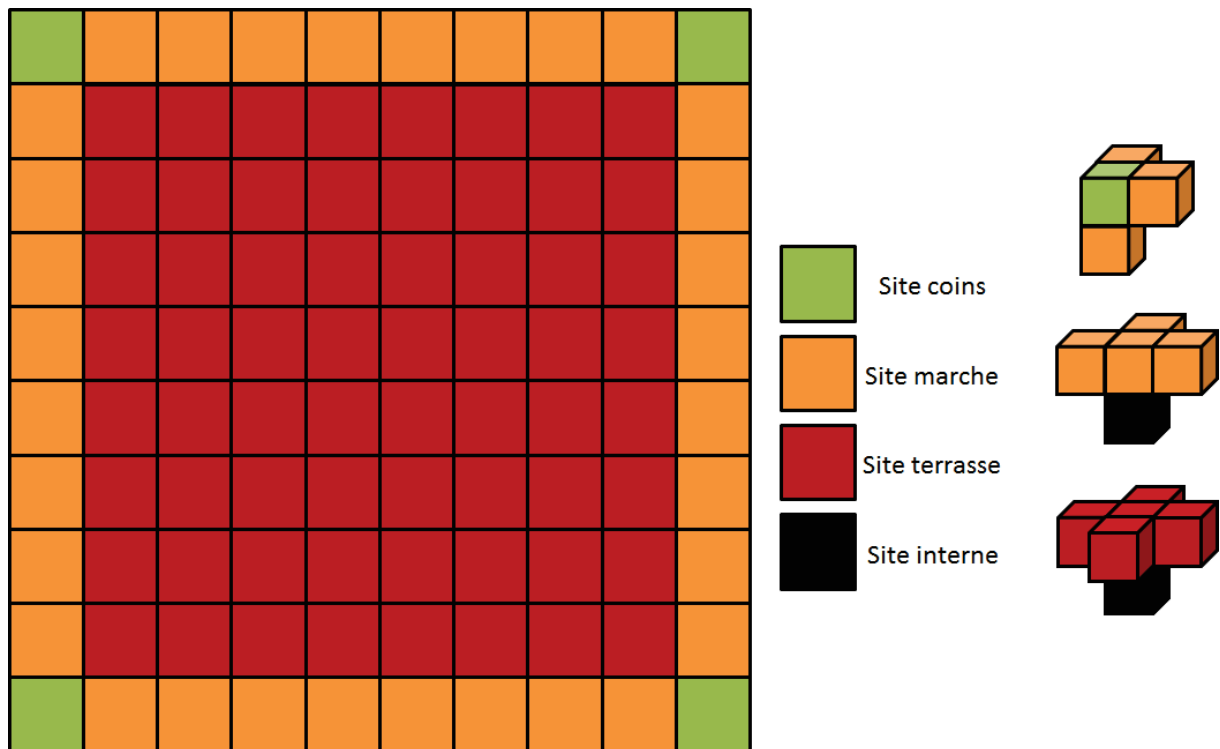
$$P_{Si} = e^{\frac{-n\Delta E_{Si-O-Si}}{k_b T}} * e^{\frac{-m\Delta E_{Si-O-Mg}}{k_b T}} \quad (II.6)$$

Plus généralement, l'atome M se détachera avec la probabilité suivante

$$P_M = e^{\frac{-n\Delta E_{M-O-Si}}{k_b T}} * e^{\frac{-m\Delta E_{M-O-Mg}}{k_b T}} \quad (II.7)$$

Le nombre de probabilités possibles associées au départ de chaque atome (magnésium ou silicium) sera donc égal au nombre de couples  $n+m$  possibles.

Lors de cette étude, afin d'observer la sensibilité du modèle aux différentes probabilités d'entrées utilisées, le choix a été fait de travailler avec des rapports de probabilités plutôt qu'avec des probabilités réelles. Ainsi, l'Eq.II.1 n'a pas été directement utilisée. La probabilité de rupture d'une liaison de type Mg-O-Mg a été fixée à 0,99 (ce choix



**Figure II.3.** Représentation de la surface d'un cristal de Kossel composé de trois types de sites : coins, marches, terrasses. La vision 3D des sites donne le nombre de liaisons à considérer dans chacun des cas. Les sites dits internes correspondent à des atomes ne se trouvant pas à la surface du minéral.

permet d'accélérer au maximum le temps de simulation tout en bornant les différents rapports entre énergies d'activation, ce qui n'aurait pas été le cas si la probabilité avait été fixée à 1). Les autres probabilités ont ensuite été calculées afin de correspondre aux gammes d'écart d'énergie d'activation entre les différentes liaisons :

$$P_2 = P_1 \exp\left(\frac{-(\Delta E_2 - \Delta E_1)}{k_b T}\right) \quad (\text{II.8})$$

Une gamme de 4 kJ/mol a été explorée pour l'écart entre Mg-O-Mg et Si-O-Mg et de 10 kJ/mol entre Mg-O-Si et Si-O-Si.

Dans un souci de s'approcher toujours plus de la physique réelle du problème, il faudrait également introduire un terme correspondant à la réaction inverse de la dissolution (e.g. la précipitation) puisque même dans un régime favorisant la dissolution, une compétition dissolution/précipitation existe. Cependant, les expériences menées pour cette étude ont été effectuées très loin de l'équilibre thermodynamique. Ainsi, la différence de potentiel chimique entre la solution et le minéral permet de ne pas considérer cette réaction (Zhang and Lüttge, 2007).

Type de liaison	O-Mg	O-Si
Mg-O	60±12 (Jordan and Rammensee, 1996)	54 (Morrow et al., 2014)
Si-O		69 (Morrow et al., 2009)

**Table II.2.** Énergies d'activation (kJ/mol) de l'hydrolyse des liaisons Mg-O-Mg, Mg-O-Si et Si-O-Si.

### II.IV.3. Départ d'un atome et modification des probabilités.

À chaque itération, chaque atome est étudié. Pour chaque atome, un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 est tiré. Si ce nombre aléatoire est inférieur à la probabilité de départ de l'atome ( $x < P_M$ ), alors l'atome part. S'il est supérieur à la probabilité de départ, l'atome reste. Il est important que lorsqu'un atome part au cours d'une itération, son départ n'affecte pas la probabilité des atomes appartenant à sa PSC. Ainsi, les atomes partis au cours d'une itération sont stockés dans un vecteur. Une fois que l'ensemble des atomes a été étudié, chaque atome indiqué dans ce vecteur est considéré comme parti. Les probabilités de départ des atomes composant leurs PSC sont alors modifiées en fonction du type de l'atome parti. Il suffit simplement de diviser leur probabilité de départ par celle correspondant à la (aux) liaison(s) qui viennent de se briser.

### II.IV.4. Quelles informations en sortie du modèle ?

Plusieurs informations sont disponibles en sortie du modèle. Toutes ne sont pas forcément nécessaires et l'utilisateur a le choix de les obtenir ou non via le fichier d'entrée où les probabilités de rupture sont données.

Pour chaque simulation, le modèle donne la valeur du retrait à différentes itérations choisies par l'utilisateur. La façon dont ce retrait est calculé se base sur l'ensemble des coordonnées des atomes de surface. Il est simplement question d'une moyenne des profondeurs des atomes de surface :

$$h_m = \frac{\sum_{i=1}^{N_s} z_i}{N_s} \quad (\text{II.9})$$

Où  $h_m$  représente la profondeur moyenne de la surface (A),  $z_i$  la profondeur de chaque atome de surface (A) et  $N_s$  le nombre d'atomes en surface.

Cette méthode suppose néanmoins qu'il n'existe pas de sorte d'îlots préservés dans la couche de surface ou que ces îlots soient suffisamment petits. Différentes observations graphiques des surfaces ont montré que cette supposition pouvait être faite. Une autre information est, elle, donnée à chaque itération. Elle concerne le nombre d'atomes de magnésium et de silicium partis ainsi que la moyenne des PSC de ces atomes (il est donc possible de savoir combien d'atomes de magnésium et combien d'atomes de silicium composait les PSC moyenne des atomes partis). Le fait de connaître le nombre d'atomes de silicium et de magnésium qui partent à chaque itération permet également de calculer un retrait basé sur les atomes partis (cela s'approche donc d'un retrait mesuré via la chimie d'une solution) :

$$h_M = \frac{N_{M,tot} * V_{maille}}{N_{M,maille} * S} \quad (\text{II.10})$$

Où  $N_{m,tot}$  représente le nombre d'atomes M partis depuis la première itération,  $V_{maille}$  est le volume de la maille de l'enstatite,  $N_{M,maille}$  est le nombre d'atomes M dans la maille d'enstatite et  $S$  la surface géométrique du minéral simulé. Ce retrait peut donc être calculé sur la base des atomes de silicium et de magnésium dissous.

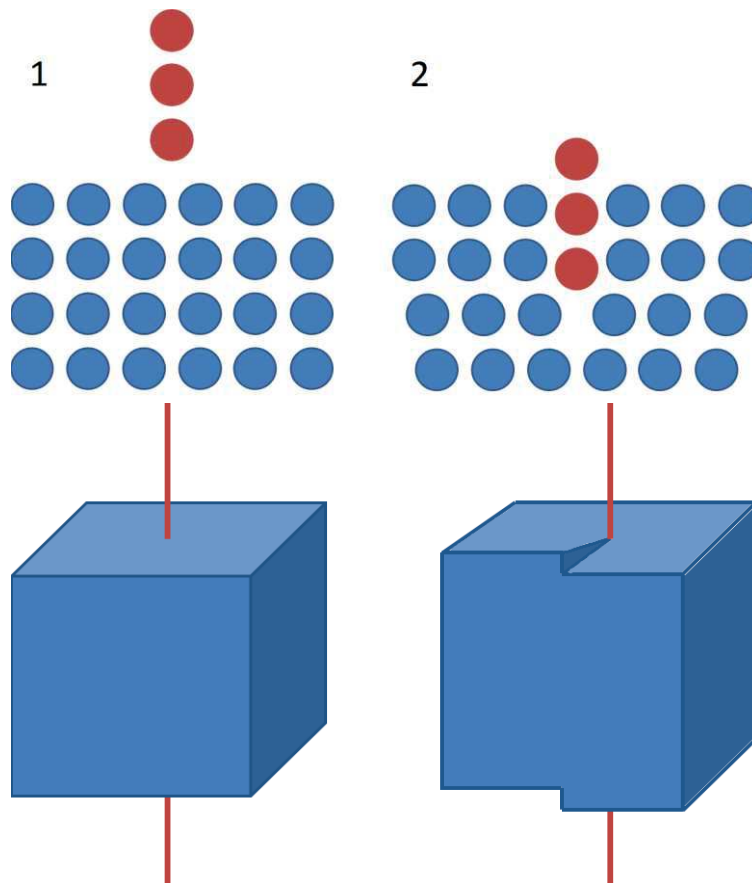
Cela permet également de savoir si la dissolution est stœchiométrique ou non lors de l'état stationnaire (il sera ainsi possible d'obtenir des informations sur le possible développement d'une couche de silice ainsi que son évolution dans le temps en comparant les

retraits donnés sur la base des atomes de silicium et ceux donnés sur la base des atomes de magnésium).

Enfin, l'utilisateur peut demander la création de fichiers contenant l'ensemble des coordonnées des atomes de surface aux itérations correspondant à celles où le retrait est calculé. Cela permet de pouvoir créer un affichage graphique de l'état de surface à une itération donnée et notamment d'observer la forme et l'évolution de puits de dissolution sur la surface de l'enstatite.

### II.IV.5. Implémentation des dislocations et conditions aux limites.

Les dislocations sont à l'origine de la formation des puits de dissolution. Il en existe



**Figure II.4.** Représentation schématique des deux types de dislocations présents dans un minéral. En haut, formation d'une dislocation coins. En bas, formation d'une dislocation vis. Généralement, une combinaison de ces deux types de dislocation est retrouvée naturellement.

deux types : les vis et les coins (Fig.II.3). Alors que la dislocation coin reviendra à l'ajout d'une ligne d'atome dans le cristal, modifiant localement l'énergie interne, la dislocation vis

représentera une déformation plus importante du réseau cristallin et sur une distance plus longue. Si on considère un plan d'atome perpendiculaire à la dislocation, à l'endroit de la dislocation, une marche sera générée, entraînant, la formation d'une déformation ayant la forme d'une hélice (d'où le nom de la dislocation) dans le volume. Ces différentes dislocations entraînent des variations de l'énergie du minéral mais c'est la dislocation vis qui entraîne la variation d'énergie à l'intérieur du volume la plus importante, ce qui favorise la formation de puits de corrosion sur ces sites. Les dislocations sont représentées par un axe dont la direction est donnée par un vecteur de Burgers. Les vecteurs de Burgers sont donnés par les symétries dans la maille cristalline. Ils représentent en effet les translations de réseau les plus courtes qui permettent la répétition d'un motif d'enchaînement d'atomes particuliers dans la maille. Dans l'enstatite, les vecteurs de Burgers principaux sont au nombre de quatre (Skrotzki, 1994). Cependant, ce sont principalement les vecteurs de Burger les plus courts, soit ceux dont la direction suit [001], [010] et [100] qui permettront la formation de puits de dissolution. Lors de cette étude, le rôle de la densité de dislocation a été investigué. Pour chacune des faces, lorsqu'une seule dislocation était modélisée, un atome se trouvant au centre de la surface était choisi comme point de départ de la dislocation. Lorsque plusieurs dislocations étaient modélisées, les atomes désignés comme point de départ étaient choisis de manière aléatoire sur la surface. Dans les deux cas, afin de prolonger la dislocation en profondeur, la méthode utilisée est la suivante :

- 1) La PCS de l'atome en surface est étudiée.
- 2) L'atome de la PCS dont la distance sur le plan xOy est la plus petite est considéré comme étant le suivant sur la ligne de dislocation.
- 3) La PCS de l'atome qui vient d'être identifié est également étudiée.
- 4) L'atome de la PCS dont la profondeur est plus importante que celle de l'atome précédent et dont la distance sur le plan xOy est la plus petite est celui considéré comme étant le suivant sur la ligne de dislocation.
- 5) Les étapes 3 et 4 sont répétées jusqu'à ce que le fond du cristal soit atteint.

Une fois l'ensemble des atomes composant la dislocation déterminé, leur probabilité de départ était fixée à 1 (Kurganskaya and Lutttge, 2013).

Concernant les conditions aux limites imposées sur les bords et le fond du cristal, il a fallu faire en sorte que la réactivité de chaque partie du minéral ne soit pas influencée par un « manque » de liaison des atomes. De ce fait, la probabilité de chaque atome faisant partie des mailles en bord de cristal a été fixée avec une valeur négative (rendant impossible leur



dissolution). De ce fait, les bords du cristal agissaient comme des masques qui empêchent la dissolution dans les expériences de laboratoires. La taille du cristal minimale a été choisie de manière à ce que ces conditions aux limites n'influencent pas la dissolution.

### II.V. Références

- Blum, A.E., Lasaga, A.C., 1987. Monte Carlo Simulations of Surface Reaction Rate Laws. In: Sons, J.W.a. (Ed.), *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, New York, pp. 255-292.
- Bortz, A.B., Kalos, M.H., Lebowitz, J.L., 1975. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *Journal of Computational Physics*, 17(1): 10-18.
- Bouissonnié, A., Daval, D., Marinoni, M., Ackerer, P., 2018. From mixed flow reactor to column experiments and modeling: Upscaling of calcite dissolution rate. *Chemical Geology*, 487: 63-75.
- Cailleteau, C., Devreux, F.o., Spalla, O., Angeli, F., Gin, S., 2011. Why do certain glasses with a high dissolution rate undergo a low degree of corrosion? *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13): 5846-5855.
- Daval, D. et al., 2017. Dynamics of altered surface layer formation on dissolving silicates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 209: 51-69.
- Daval, D. et al., 2010. Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state: Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO<sub>2</sub>. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(9): 2615-2633.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- de Assis, T.A., Reis, F.D.A., 2018. Dissolution of minerals with rough surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 228: 27-41.
- De Leeuw, N., 2002. Molecular dynamics simulations of the growth inhibiting effect of Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Sr<sup>2+</sup> on calcite crystal growth. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(20): 5241-5249.
- De Leeuw, N., Parker, S., Harding, J., 1999. Molecular dynamics simulation of crystal dissolution from calcite steps. *Physical Review B*, 60(19): 13792.
- Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P., Minet, Y., 2004. Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3): 13-25.
- Eyring, H., 1935. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 3: 107-120.
- Hugh-Jones, D.A., Angel, R.J., 1994. A compressional study of MgSiO<sub>3</sub>, orthoenstatite up to 8.5 GPa. *American Mineralogist*, 79(5-6): 405-410.
- Jordan, G., Rammensee, W., 1996. Dissolution rates and activation energy for dissolution of brucite (001): A new method based on the microtopography of crystal surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(24): 5055-5062.
- Kossel, W., 1927. Zur theorie des kristallwachstums. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1927: 135-143.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2013. A comprehensive stochastic model of phyllosilicate dissolution: Structure and kinematics of etch pits formed on muscovite basal face. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 120(0): 545-560.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2016. Kinetic Monte Carlo approach to study carbonate dissolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12): 6482-6492.

- Lasaga, A.C., 1981. Transition State Theory. In: Lasaga, A.C., and Kirkpatrick, R.J (Ed.), Kinetics of Geochemical Process. Mineralogical Society of America, pp. 135-169.
- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Mineralogical Society of America, pp. 23-86.
- Lasaga, A.C., Blum, A.E., 1986. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2363-2379.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.
- Lüttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., 2013. A Stochastic Treatment of Crystal Dissolution Kinetics. *Elements*, 9(3): 183-188.
- Luttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., Kurganskaya, I., 2019. Kinetic concepts for quantitative prediction of fluid-solid interactions. *Chemical Geology*, 504: 216-235.
- Meakin, P., Rosso, K.M., 2008. Simple kinetic Monte Carlo models for dissolution pitting induced by crystal defects. *The Journal of Chemical Physics*, 129(20): 204106.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E., 1953. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6): 1087-1092.
- Metropolis, N., Ulam, S., 1949. The monte carlo method. *Journal of the American statistical association*, 44(247): 335-341.
- Morrow, C.P., Nangia, S., Garrison, B.J., 2009. Ab initio investigation of dissolution mechanisms in aluminosilicate minerals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(7): 1343-1352.
- Morrow, C.P., Olsen, A.A., Kubicki, J.D., 2014. Quantum mechanical modeling of hydrolysis and H<sub>2</sub>O-exchange in Mg-, Ca-, and Ni-silicate clusters: Implications for dissolution mechanisms of olivine minerals. *American Mineralogist*, 99(11-12): 2303-2312.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Shinmei, T., Tomioka, N., Fujino, K., Kuroda, K., Irifune, T., 1999. In situ X-ray diffraction study of enstatite up to 12 GPa and 1473 K and equations of state. *American Mineralogist*, 84(10): 1588-1594.
- Skrotzki, W., 1994. Defect structure and deformation mechanisms in naturally deformed augite and enstatite. *Tectonophysics*, 229(1-2): 43-68.
- Smith, M.E., Knauss, K.G., Higgins, S.R., 2013. Effects of crystal orientation on the dissolution of calcite by chemical and microscopic analysis. *Chemical Geology*, 360–361(0): 10-21.
- Stranski, I.N., 1928. Zur theorie des kristallwachstums. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 136(1): 259-278.
- Wild, B. et al., 2016. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442: 148-159.
- Xu, J., Fan, C., Teng, H.H., 2012. Calcite dissolution kinetics in view of Gibbs free energy, dislocation density, and pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 322: 11-18.
- Zhang, L., Luttge, A., 2009. Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6757-6770.
- Zhang, L., Lüttge, A., 2007. Al, Si order in albite and its effect on albite dissolution processes: A Monte Carlo study. *American Mineralogist*, 92(8-9): 1316-1324.

# Chapter III : Enstatite dissolution anisotropy

---

## Validation of the probabilistic model through its comparison with experimental dissolution of enstatite

Ce chapitre se consacre à l'étude expérimentale et numérique de l'anisotropie de dissolution de l'enstatite à des fins de mise à l'échelle des taux de dissolution de l'atome au minéral. Des expériences en système fermé (pH = 0 et température de 90°C) ont permis de quantifier l'anisotropie de dissolution entre les faces (100), (010), (210) et (001) de l'enstatite. Elles ont également montré des différences de morphologie des puits de corrosion se développant sur la surface du minéral pendant la dissolution en fonction de la face observée. De plus, une étude couplant la réalisation de lames FIB et d'observations au microscope électronique à transmission ont permis une caractérisation des couches de silice amorphe se développant lors de la dissolution à l'interface fluide-minéral.

Ces expériences ont été comparées avec le modèle probabiliste décrit dans le chapitre précédent. Une gamme restreinte de probabilités a été utilisée dans le but de respecter les différences d'énergies d'activation données dans la littérature ainsi que leurs erreurs associées. La comparaison entre expérience et modèle a permis la validation de ce dernier (au moins pour les conditions expérimentales étudiées) puisqu'il a été capable de reproduire de manière très satisfaisante les taux de dissolution mesurés ; démontrant ainsi l'utilité de ce type de modèle dans les études d'anisotropie de dissolution. De plus, l'accord entre modèle et expériences dépendant des différences entre les probabilités utilisées, cette étude suggère que ce type de modèle pourrait être utilisé pour valider ou déterminer des énergies d'activation (aujourd'hui déterminées par calcul *ab initio* ou expérimentation) si l'une d'entre elle est connue. Enfin, le modèle parvient également à reproduire les puits de corrosion se développant le long des lignes de dislocation. La prise en compte de la nucléation de ces puits dans le modèle permet également de respecter le classement des vitesses entre faces, ce qui montre que la présence de dislocations contribue à augmenter la vitesse de dissolution de certaines faces de l'enstatite.

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article qui sera soumis à la revue *The Journal of Physical Chemistry C*.

<b>Table of contents</b>	
Abstract	61
<b>III.I. Introduction</b>	62
<b>III.II. Materials and methods</b>	64
<b>III.II.1. Starting materials and preparation</b>	65
<b>III.II.2. Dissolution experiments and analytical procedures</b>	65
<b>III.II.3. Model conception</b>	68
<b>III.II.3.1. Modeling enstatite crystal structure</b>	68
<b>III.II.3.2. Bond-breaking probabilities</b>	70
<b>III.II.3.3. Dislocations</b>	71
<b>III.II.3.4. Dissolution algorithm</b>	72
<b>III.II.3.5. Model results</b>	74
<b>III.II.3.6. Linking time to iteration</b>	75
<b>III.III. Results</b>	75
<b>III.III.1. Face-specific dissolution rates of enstatite revealed experimentally</b>	75
<b>III.III.2. Face-specific microstructural features revealed experimentally</b>	77
<b>III.III.3. Model outputs</b>	79
<b>III.III.3.1. Dissolution stoichiometry and steady-state dissolution rates</b>	79
<b>III.III.3.2. Morphology of modeled etch pits</b>	81
<b>III.IV. Discussion</b>	82
<b>III.IV.1. Factors influencing the face-specific dissolution rates of enstatite and comparison with previous studies</b>	82
<b>III.IV.2. Assessing the agreement between measured and simulated rate data</b>	86
<b>III.IV.3. Comparison between observed and modeled etch pits and related implications for enstatite dissolution mechanisms</b>	91
<b>III.IV.4. Relation between the dissolution regime and the formation of Si-rich surface layers</b>	93
<b>III.V. Conclusions and perspectives</b>	95
<b>III.VI. Acknowledgements</b>	96
<b>III.VII. References</b>	96

### **The dissolution anisotropy of pyroxenes: Experimental validation of a probabilistic dissolution model based on enstatite weathering**

Arnaud Bouissonnié<sup>1,\*</sup>, Damien Daval<sup>1</sup>, François Guyot<sup>2</sup>, Philippe Ackerer<sup>1</sup>

#### **Abstract**

The understanding of the atomic-scale mechanisms controlling silicate dissolution represents a necessary prerequisite for the success of upscaling exercises aimed at predicting the rates of water-silicate interactions at large space and time scales. In that respect, it has been recently shown that physically-based stochastic models of crystal dissolution at the atomic scale represent a promising alternative to the conventional treatment of silicate dissolution rates, which consists in using empirical rate laws adjusted to the results of powder dissolution experiments. However, most stochastic simulations conducted so far have been based on simple cubic solid structure, and very few were directed to ascertaining the extent to which the simulation outputs quantitatively compare to experimental measurements. In the present study, we take advantage of the anisotropic crystallographic structure and reactivity of chain silicates (pyroxenes) to tackle this issue. Face-specific enstatite dissolution experiments conducted at pH 0 and 90 °C reveal that the face-specific dissolution rates observe the following trend:  $r^{(001)} \gg r^{(210)} > r^{(010)} \geq r^{(100)}$ . Electron microscopy characterizations additionally show that lenticular etch pits elongated following the  $c$  axis grow on  $(hk0)$  faces, and that nm-thick amorphous Mg-depleted layers cover the reacted enstatite surfaces. A probabilistic model was developed, and we show that simulations conducted with bond-breaking probability ratios (and therefore, activation energy differences) that are consistent with the existing literature regarding the hydrolysis of Mg-O-Mg, Mg-O-Si and Si-O-Si bonds can quantitatively account for the measured dissolution rates. In addition, the lenticular shape, the orientation and the symmetry of the pits generated numerically on  $(hk0)$  faces are also consistent with those observed experimentally, while predicting the formation of Mg-depleted surface layers. As a consequence, this study provides a first milestone to the application of probabilistic simulations to investigate the dissolution of pyroxenes.

*Keywords:* probabilistic model, pyroxene dissolution anisotropy.

### III.I. Introduction

The interactions between aqueous fluids and silicates play a central role for many major geological, environmental and industrial processes. Silicate dissolution and precipitation reactions control on various space and time scales many aspects of the continental surfaces such as providing nutrients to living organisms (Huntington et al., 2000), participating to the surface water chemistry, mobilizing (Frugier et al., 2008) or sequestering natural and anthropic contaminants (Knauss et al., 2005), shaping landscapes (Brantley and Lebedeva, 2011) and ultimately regulating the long-term carbon cycle and climate (Beaulieu et al., 2012; Le Hir et al., 2008). On an equal footing, predicting the reactivity of silicate surfaces is further important for industrial purposes, such as cement hydration (Nicoleau and Bertolim, 2015; Robin et al., 2018) and kinetics of catalyzed reactions (Kurganskaya and Luttge, 2013). As a consequence, the dissolution rates of silicates have now been investigated for more than half a century, giving rise to a dense body of literature (e.g. Brantley and Olsen, 2014 for a review).

From a mechanistic standpoint, the conventional treatment of mineral reactivity has long been based on the fundamental assumption that silicate dissolution may be described within the framework of the transition state theory (TST), early developed by Eyring (1935) for elementary and homogeneous reactions. The extension of TST by Aagaard and Helgeson (1982) to heterogeneous fluid-solid reactions supposes that silicate dissolution reactions are controlled by a unique rate-limiting step, implicitly requiring that the surface reactivity is homogeneous, isotropic and immutable for a given fluid composition (Noiriel and Daval, 2017). Although the resulting ‘kinetic rate laws’ have been implemented into reactive transport codes for several decades, an increasing number of studies has consistently challenged this conceptual framework:

First, it has been theoretically and experimentally demonstrated that mineral reactivity is highly heterogeneous, resulting from the energetic distribution of reactive sites at the fluid-solid interface (Luttge et al., 2019). The ‘rate spectra’ concept (Fischer et al., 2012), which provides a measurement of the rate distribution at the mineral surface in the spatial domain, was developed to indirectly capture this energetic landscape.

Second, the advent of nanoscale imaging of surface topography has resulted in the demonstration that crystal dissolution is a highly anisotropic process (Daval et al., 2017; Daval et al., 2013; Godinho et al., 2012; Gratz et al., 1990; Kurganskaya and Luttge, 2016;

Perez et al., 2019; Pollet-Villard et al., 2016a; Robin et al., 2018; Smith et al., 2013; Wild et al., 2016). These studies showed that the anisotropic reactivity of minerals results from the anisotropic distribution of atomic positions in the crystal lattice, and may be described in the framework of the periodic bond chain (PBC) theory (Hartman and Perdok, 1955). This theory suggests that crystal faces may be sorted following the number of chains of energetically strong bonds (PBCs) they contain, with the faces containing the largest numbers of PBCs dissolving slower, and vice versa. Pollet-Villard et al. (2016a) further proposed that the recognition of the anisotropy of crystal reactivity challenged the idea of a unique relation between the overall dissolution rate of a crystal and the Gibbs free energy of reaction ( $\Delta G$ ), which is constitutive of the TST formulation, while questioning the existence of a unique intrinsic dissolution rate constant for crystals.

Finally, silicate dissolution is accompanied with gradual physicochemical and structural modifications of their surface, resulting in the formation of nm- to  $\mu\text{m}$ -thick silica-rich surface layers (Daval et al., 2018; Daval et al., 2009; Gin et al., 2015; Gin et al., 2011; Hellmann et al., 2015; Kwak et al., 2010). Accounting for the transport properties of such layers, especially when developed under mildly aggressive conditions (circum-neutral pH, low temperature), was also proposed to be essential to develop reliable models of silicate dissolution (Daval et al., 2017; Rébiscoul et al., 2015).

In a nutshell, all these studies converge towards the same conclusion: providing a better theoretical description of mineral dissolution crucially requires gaining knowledge on the relation between the atomic configuration of (and therefore, the energetic distribution at) the dissolving mineral surface and the overall dissolution rate of a given crystal.

Driven by this assertion, studies dedicated to the molecular-scale description of the silicate dissolution process following *ab initio* quantum mechanical calculations emerged some 20 years ago (Criscenti et al., 2006; Morrow et al., 2009; Morrow et al., 2014; Pelmeshnikov et al., 2000; Xiao and Lasaga, 1994). Such studies shed light on essential theoretical information regarding the dissolution process such as suggesting reaction paths, determining transition state configurations (i.e., bond lengths and angles) and calculating activation energies of the hydrolysis reactions for various pH domains. They also independently confirmed that the dissolution process cannot be boiled down to the kinetics of a single surface reaction. Actually, the large number of possible configurations of dangling atoms at the silicate surface over the course of the dissolution translates into as many possible different hydrolysis reactions, justifying the need for specific numerical simulations of the



dissolution process at a scale exceeding clusters of a few atoms. This was precisely one of the motivations for the development of kinetic models using a Monte Carlo approach (Briese et al., 2017; Cailleteau et al., 2008; de Assis and Reis, 2018; Devreux et al., 2004; Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016; Lasaga and Luttge, 2004; Meakin and Rosso, 2008; Zhang and Luttge, 2009; Zhang and Lüttge, 2007), whose parametrization may strongly rely on the results of *ab initio* calculations mentioned above. However, with the noticeable exception of a few very recent studies (Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016; Zhang and Luttge, 2009), to date, most of these modelling studies were conducted with simple cubic crystals (also termed Kossel crystals, Kossel, 1927; Stranski, 1928), making difficult the direct comparison of the outputs of the simulations with experimental data. However, they offer much information about site-specific reactivity and, to some extent, the validation of the Terrace-Step/Ledge-Kink (Venables, 2000) conceptual model for mineral dissolution and precipitation.

In the present study, we combined experimental measurements of the anisotropy of silicate dissolution (face-specific topographic features and dissolution rates) with probabilistic simulations to critically assess the validity of a simple dissolution model. Because of their very anisotropic crystallographic structure made of chains of silica tetrahedrons running parallel to one of the main crystallographic axes, pyroxene was chosen as a case study. It was previously shown that the anisotropic structure of this family of silicates (also known as inosilicates) resulted in a strong anisotropy of dissolution (Daval et al., 2017; Daval et al., 2013; Di Lorenzo et al., 2018), intensifying the differences of reactivity between the various faces that define their usual crystal habit. Owing to its simple chemical composition ( $\text{MgSiO}_3$ ) and structure (orthorhombic), enstatite was chosen as a model within the pyroxene group.

After a brief description of the methods used and the ensuing information, we will discuss the experimental results (i.e., the anisotropy of enstatite dissolution rates and surface features observed using electron microscopy) in regard of pre-existing studies based on pyroxene dissolution. These results will then be compared to the outputs of the probabilistic simulations, which will lead to a validation of the dissolution model and a discussion of the wider implications and conclusions for pyroxene dissolution and dissolution mechanisms at the fluid-silicate interface.

#### III.II. Materials and methods



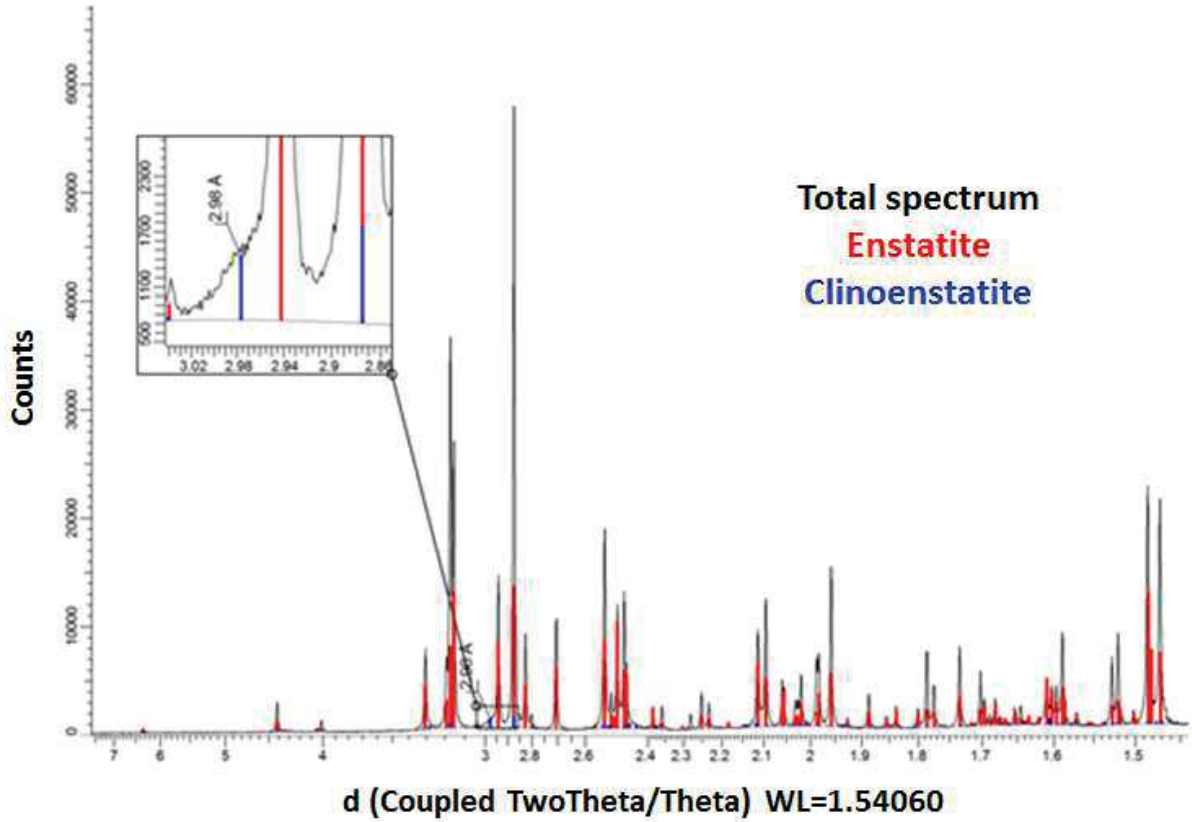
### III.II.1 Starting materials and preparation

The enstatite samples used in this study come from Kilosa (Tanzania), and were supplied by Mawingu Gems Company. Negligible amounts of clinoenstatite (around a few wt. %) were detected using X-ray diffraction (Fig. III.S1). Monolithic enstatite samples (up to several tens of mm on a side) were cut with a diamond blade saw and polished down to the nanometer scale through a multi-step abrasive sequence. The crystallographic orientation of each sample was determined using an electron backscatter diffraction (EBSD) detector attached to a scanning electron microscope (SEM) (TESCAN® Vega 2). The initial roughness of each surface was measured at different scales with vertical scanning interferometer (VSI; ZYGO® NewView 7300). For each sample, the initial average arithmetic roughness ( $Ra$ ), defined as the arithmetic average of the absolute values of the roughness profile, ranged between 5 nm and 15 nm, and  $Rq$  (the roughness calculated with the root-mean-square of the vertical distance between the surface elevation and the mean surface line) ranged between 19 nm and 70 nm. These initial roughness parameters were measured on  $270 \times 360 \mu\text{m}^2$  images obtained using VSI.

### III.II.2 Dissolution experiments and analytical procedures

Oriented samples were mounted in a passivated titanium support as designed by Daval et al. (2013), where a Viton® disk held with a screw creates a non-wetted reference area. Partially masked samples were dissolved in a synthetic acidic solution in 120 ml-PFA reactors at 90°C for durations ranging from 6 hours to 3 weeks to check for the linearity of the surface retreat as a function of time.

The aqueous solutions were made with ultrapure deionized water (18.2 M $\Omega$ .cm) and analytical grade nitric acid. The pH was adjusted to  $0.0 \pm 0.2$ . Nitric acid was chosen to avoid the dissolution of the titanium support that was observed in preliminary tests conducted with chloridric acid under similar conditions. Solution sampling was regularly carried out for the analyses of Si, Mg and Fe using ICP-AES (Thermo ICAP 6000). The CHESS code (van der Lee and De Windt, 2002) was used to determine the *in situ* pH and saturation indices with respect to enstatite and secondary phases. It was verified that all solutions were undersaturated with respect to any secondary phase.



**Figure III.S 1.** DRX spectrum of enstatite samples. The enstatite is mainly orthorhombic. Slight amounts of clinoenstatite were detected.

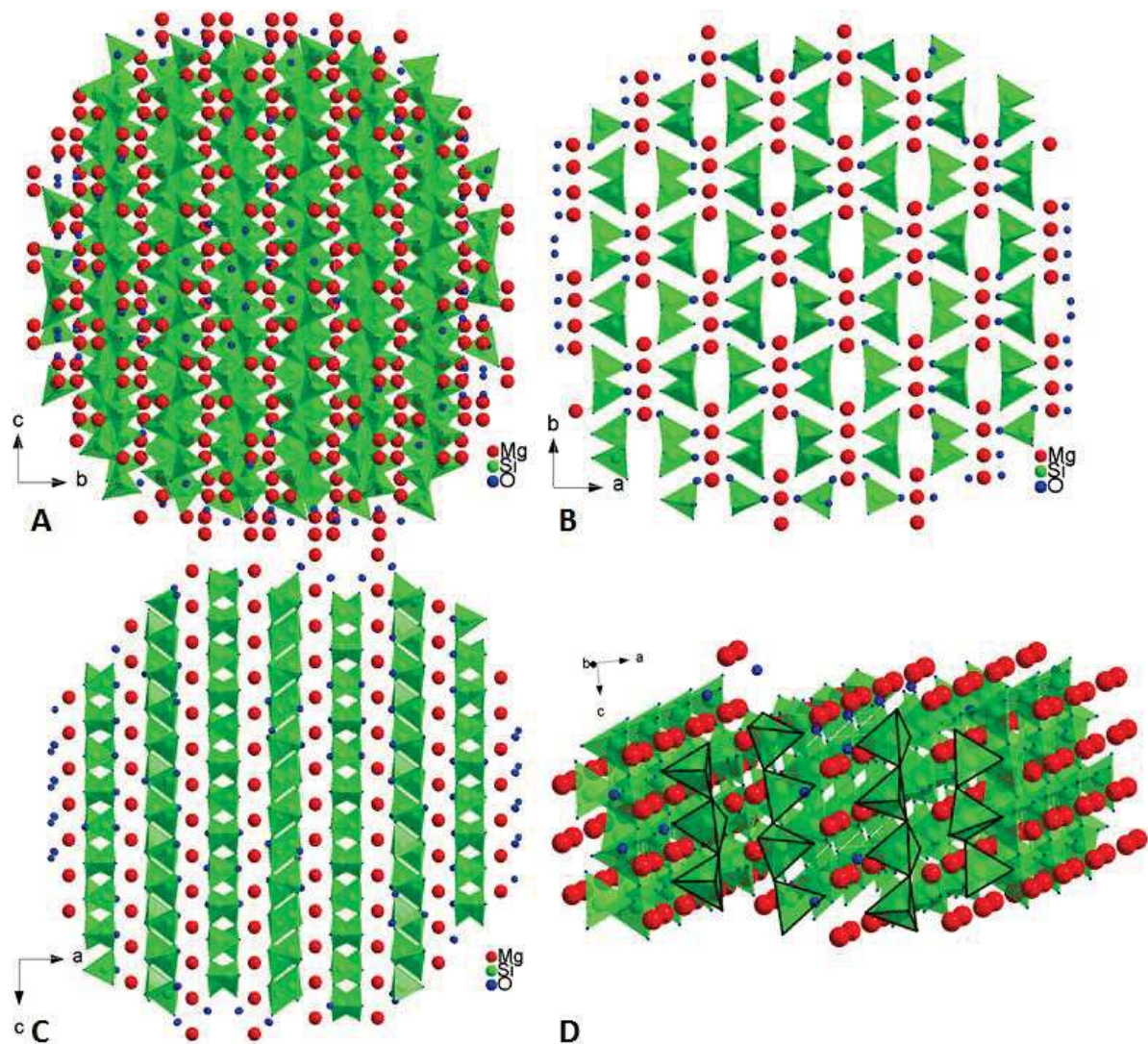
For each orientation, at least two solid samples were analyzed for topography measurements. While the first one was periodically recovered to perform the analyses and put back in reactor, the second sample was left in the reactor all over the duration of the experiment. This protocol was followed to make sure that the reactivity of samples that experience wetting/drying cycles to get time-resolved topography measurements remains similar to the reactivity of samples continuously immersed in solution. The topography measurements were performed using VSI in stitching mode (magnification:  $\times 5$ ) to estimate the average changes in height between the unreacted reference surface and the reacted mineral surface. For each oriented sample, dissolution rates were calculated according to the following equation (see e.g. Luetzge et al., 1999):

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

where  $r_{exp}^{(hkl)}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) is the dissolution rate of the  $(hkl)$  face,  $\Delta h$  is the surface retreat (m),  $\Delta t$  is the alteration duration (s) and  $\bar{V}$  ( $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) is the molar volume of enstatite. As detailed below, the minute lateral extension of etch pits ( $\sim$  a few tens of nm) prevented the investigation of individual pits by VSI even at high magnification ( $\times 100$ ; lateral resolution  $\sim$

300 nm), rendering impossible more sophisticated treatment of the surface topography using e.g. rate spectra.

After completion of the surface topography measurements, the formation of nm-thick, amorphous Si-rich layers (ASSL) was verified to make sure that the layer thickness was negligible compared to the corresponding surface retreat measured by VSI. The samples were carbon-coated and thin sections perpendicular to the investigated faces were prepared by focused ion beam (FIB) milling using the FEI Helios 600 Nanolab dual-beam operating at



**Figure III.1.** Projection of enstatite structure following  $[100]$  (A),  $[001]$  (B),  $[010]$  (C) zone axes and a rotation view of the enstatite volume (D) to highlight the chains of silicate tetrahedrons. The Mg, Si and O atoms are represented by red, green and blue spheres respectively. Si tetrahedrons are represented in light green.

CP2M (Marseille, France). The FIB Ga ion milling was carried out at an ion beam voltage of 30 kV and with beam currents from 3 nA to 10 pA for the final steps. Micrometer-thick sections were lifted out *in situ* using an Omniprobe 200 micromanipulator and transferred to a half copper grid for final ion milling to electron transparency (final thickness of about 100 nm). High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) observations were performed on FIB foils using a JEOL 2100F microscope operating at 200 kV, equipped with a field emission gun. Energy dispersive X-ray (EDX) spectra were acquired to probe the chemical compositions, with a focused electron beam (1 nm). When the FIB thin section intersected etch pits, TEM was further used to characterize their morphologies.

### III.II.3 Model conception

The probabilistic approach for mineral dissolution studies has emerged in the mid-80's (Lasaga and Blum, 1986). Since then, numerous studies have used probabilistic simulations to describe mineral dissolution at the atomic scale, principally using simple Kossel crystals and kinetics Monte Carlo approach (de Assis and Reis, 2018; Lüttge et al., 2013; Meakin and Rosso, 2008; simple cubic crystal lattice; 6-fold coordinated atoms) but some have also applied them on more complex mineral (Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016; Zhang and Luttge, 2009; Zhang and Lüttge, 2007) and glass (Cailleateau et al., 2008; Cailleateau et al., 2011; Devreux et al., 2004) structures. These studies have shown the robustness of these models through their ability to reproduce etch pit shapes (Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016) and sometimes, by comparing modeled and measured dissolution rates (Kurganskaya and Luttge, 2016).

These models are based on a simple relation that links the bond-breaking probability to the activation energy of a given bond (Lasaga and Blum, 1986):

$$P = e^{\frac{-\Delta E_a}{k_B T}} \quad (\text{III.2})$$

where  $P$  is the bond-breaking probability,  $\Delta E_a$ , the activation energy (J),  $k_B$ , the Boltzmann constant (J/K) and  $T$  the temperature (K).

#### III.II.3.1 Modeling enstatite crystal structure

Enstatite is an inosilicate made of chains of silicate tetrahedrons running parallel to the *c*-axis. The crystal lattice of orthoenstatite (used in the present study) is orthorhombic and belongs to the *Pbca* space group. Hugh-Jones and Angel (1994) have provided the coordinates of the atomic positions (Table III.1) that allow forming the enstatite cell with the following relations corresponding to the *Pbca* system:

$$\begin{array}{ccc}
 x & y & z \\
 \frac{1}{2} - x & \frac{1}{2} + y & z \\
 x & \frac{1}{2} - y & \frac{1}{2} + z \\
 \frac{1}{2} + x & y & \frac{1}{2} - z \\
 -x & -y & -z \\
 \frac{1}{2} + x & \frac{1}{2} - y & -z \\
 -x & \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} - z \\
 \frac{1}{2} - x & -y & \frac{1}{2} + z
 \end{array} \tag{III.3}$$

The length of the *a*, *b* and *c* axes is 18.233, 8.8191 and 5.1802 Å respectively and the angles  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  are equal to 90° (orthorhombic system).

The enstatite cell was created based on these parameters, and is composed of 16 atoms of magnesium, 16 atoms of silicon and 48 atoms of oxygen. The cell is then repeated following the three space dimensions in order to get a simulated crystal of several tenths to hundreds of nanometers on a side.

Atoms	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Mg 1	0.3763	0.6541	0.8663
Mg 2	0.3769	0.4872	0.3589
Si 1	0.2715	0.3418	0.0506
Si 2	0.4736	0.3374	0.7981
O 1	0.1835	0.3407	0.0340
O 2	0.3114	0.5029	0.0430
O 3	0.3025	0.2224	0.8320
O 4	0.5622	0.3414	0.7980
O 5	0.4324	0.4836	0.6900
O 6	0.4483	0.1951	0.6030

**Table III.1.** Atomic coordinates in enstatite cell (Hugh-Jones and Angel, 1994) used in Eq.III.3 to form the entire cell.



Mg and Si atoms were connected to O atoms according to the following rules: (i) Mg atoms are located in octahedral sites and Si atoms in tetrahedral sites (i.e., Mg atoms are connected to 6 O atoms and Si atoms are connected to 4 O atoms) and (ii) the closest O atoms were considered to create the coordination spheres surrounding each cation. The resulting modeled surfaces ((100), (010) and (001)) are shown in Fig. III.1.

### III.II.3.2 Bond-breaking probabilities

Most probabilistic simulations performed on silicate materials consider the cleavage of M-O-M bonds instead of single M-O bonds (Kurganskaya and Luttge, 2013). Hence, the oxygen atoms are only considered as bridges between two cations ( $O_{br}$ ). In enstatite, three types of bonds exist: Mg- $O_{br}$ -Mg, Mg- $O_{br}$ -Si and Si- $O_{br}$ -Si bonds.

Two different strategies may be considered to develop probabilistic models: the former considers that the release of a cation results from the sequential cleavage of each bond which connects it to the surface, and the latter considers that the cation release results from the simultaneous cleavage of all bonds at a given iteration step. The difference between the two methods stands in the number of information required to run a simulation (for a single enstatite cell, 160 bonds need to be considered following the first strategy whereas only 32 atoms (16 Mg and 16 Si atoms; O atoms being considered as “bridges”) are required for the second strategy). For this reason, the second strategy is generally used and has previously proven successful (Cailleateau et al., 2008; Cailleateau et al., 2011; Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016; Zhang and Lüttge, 2007). Accordingly, our probabilistic simulations were run using the following probability for the release of Mg and Si atoms:

$$P_M = e^{\frac{-n\Delta E_{M-O-Mg}}{kT}} e^{\frac{-m\Delta E_{M-O-Si}}{kT}} \quad (\text{III.4})$$

where M = Mg or Si and  $n$  and  $m$  correspond to the number of Mg and Si atoms linked to the considered M atom, respectively. This equation, together with knowledge of the connectivity of each atom, represents the core description of the physical basis adopted for our probabilistic simulations. Importantly, more sophisticated relations may be found in the literature, which attempt to account for various physical processes such as lattice resistance (Kurganskaya and Luttge, 2013; Pelmeshnikov et al., 2000), steric constraints (Kurganskaya and Luttge, 2013) or backward attachment reactions possibly resulting in self-healing of

disrupted Si-O<sub>br</sub>-Si bonds (Cailleateau et al., 2008; Devreux et al., 2004; Pelmeshnikov et al., 2000; Zhang and Lüttge, 2007). However, even if the resulting probabilistic models are physically sounder, they also introduce significant degrees of freedom in the parametrization of the resulting bond-breaking probabilities (see bond-breaking probability expressions and parametrization derived by e.g., Devreux et al., 2004; Kurganskaya and Luttge, 2013). In contrast, the present work was intended to assess the extent to which a probabilistic approach with the simplest physical basis can satisfactorily account for the main face-specific features of enstatite dissolution, explaining why we stuck to the simple relations provided by Eq. III.4.

Various algorithms may be used to run these models. In the present study, we followed a strategy close to the “random select and test” approach previously described and used in several studies (e.g. Devreux et al., 2004; Meakin and Rosso, 2008, see section III.II.3.4). As described in these studies, this approach consists in scaling to unity the most probable event, and scaling accordingly the probabilities of all other events. Equation III.4 then simply becomes:

$$P_M = P_{M-O-Mg}^n \times P_{M-O-Si}^m \quad (\text{III.5})$$

with  $0 < P_{M-O-Mg}, P_{M-O-Si} < 1$ . According to *ab initio* and experimental studies, the most probable event is the detachment of an Mg atom bonded to the surface via a single Mg-O-Mg bond. The corresponding probability was then set to 0.99 and can be associated, by identification, to the Mg-O-Mg activation energy term of Eq. III.4. The two other elementary probabilities ( $P_{Mg-O-Si}$  and  $P_{Si-O-Si}$ ) were calculated in order to observe the theoretical difference of activation energies between the hydrolysis of Mg-O-Mg and that of Mg-O-Si or Si-O-Si, respectively:

$$P_2 = P_1 \exp\left(\frac{-(E_2 - E_1)}{k_b T}\right) \quad (\text{III.6})$$

Considering the *ab initio* data from Morrow et al. (2009) and Morrow et al. (2014) for the activation energy of Si-O-Si ( $\Delta E_{Si-O-Si} = 69$  kJ/mol) and Mg-O-Si ( $\Delta E_{Mg-O-Si} = 59$  kJ/mol) hydrolysis and the experimental data from Jordan and Rammensee (1996) for Mg-O-Mg hydrolysis ( $\Delta E_{Mg-O-Mg} = 60 \pm 12$  kJ/mol), the range of difference in activation energy that was explored is [0 ; 10 kJ/mol] for the [Si-O-Si ; Mg-O-Si] pair and [0 ; 4 kJ/mol] for the [Mg-O-Mg; Mg-O-Si] pair.

### III.II.3.3 Dislocations

Etch pits are known to nucleate at dislocations outcropping at crystal surfaces (Gilman et al., 1958). In order to compare the observed and simulated morphology of etch pits on each face, screw dislocations have been introduced in the model. The main dislocations for enstatite follow the [001], [010] and [100] axes (Skrotzki, 1994). Therefore, screw dislocations are perpendicular to the different studied orientations, except for the (210) face. In order to propagate the dislocation in the volume, the distances between the first atom (located at the center of the reactive surface) and its neighbors in the xOy plan are calculated. The shortest distance defines the atom that will be the next one belonging to the dislocation line. The same process is repeated until reaching the opposite face of the simulated crystal. For the (210) face, a rotation of the volume is made before applying these steps in order to respect the dislocation directions ([100] and [010]). Finally, when all the atoms that belong to the dislocation line are identified, their bond-breaking probabilities are set to 1 (Kurganskaya and Lutttge, 2013; Kurganskaya and Lutttge, 2016).

### III.II.3.4 Dissolution algorithm

The “random select and test” (RST, Devreux et al., 2004; Meakin and Rosso, 2008) and “divide and conquer” approaches (DaC, Bortz et al., 1975; Meakin and Rosso, 2008) are two different algorithms commonly used in probabilistic simulations. Nowadays, the DaC algorithm is usually preferred because it requires less computer time. Furthermore, it provides a correspondence between iteration and time (de Assis and Reis, 2018; Kurganskaya and Lutttge, 2013). However, DaC algorithms cannot reproduce simultaneous events, and favors a “layer-by-layer” removal of atoms (Zhang and Lüttge, 2007). For these reasons, we preferred using an approach close to the “primitive” RST despite its poor computation efficiency. Moreover, time cannot be associated *a priori* to a number of iterations. This relation has to be inferred using at least two experimental data sets (e.g., two dissolution rates for two different faces). By measuring mean dissolution rates for 4 different faces, we made sure that the problem was overconstrained, ensuring a well-established relationship between time and simulation steps (iterations).

The crystal is described by the coordinates of the Mg and Si atoms and the connectivity of each atom to its neighbors follows the rules described in Section III.II.3.1. Only the cations that have an incomplete first coordination sphere (incomplete connectivity), are considered to be located at the crystal surface, and may experience dissolution. For each



Mg and Si atom, an integer number indicates the three possible states of the atom: (i) dissolved, (ii) at the crystal surface, or (iii) inside the crystal. This indicator allows counting the number of dissolved cations and their nature (Mg or Si) and identifying the atoms located at the surface in an efficient way.

The algorithm for simulating the dissolution process is as follows:

1. At each iteration step  $k$ , all cations of the simulated crystal volume are scanned sequentially (Loop 1 in Fig. III.S2).
2. For each surface cation, a random number  $Z$  uniformly distributed between 0 and 1 is generated. The probability of dissolution of that atom  $P_M$  is computed as the product of the bond-breaking probabilities of the bonds that link it to the crystal following Eq. III.5. If  $Z < P_M$ , the atom is released (dissolved). If not, the scan of the atoms is moving on (Loop 2 in Fig. III.S2).
3. When the scan of all atoms is completed, the first coordination spheres of the remaining atoms are updated if necessary (i.e., when a removed atom was belonging to

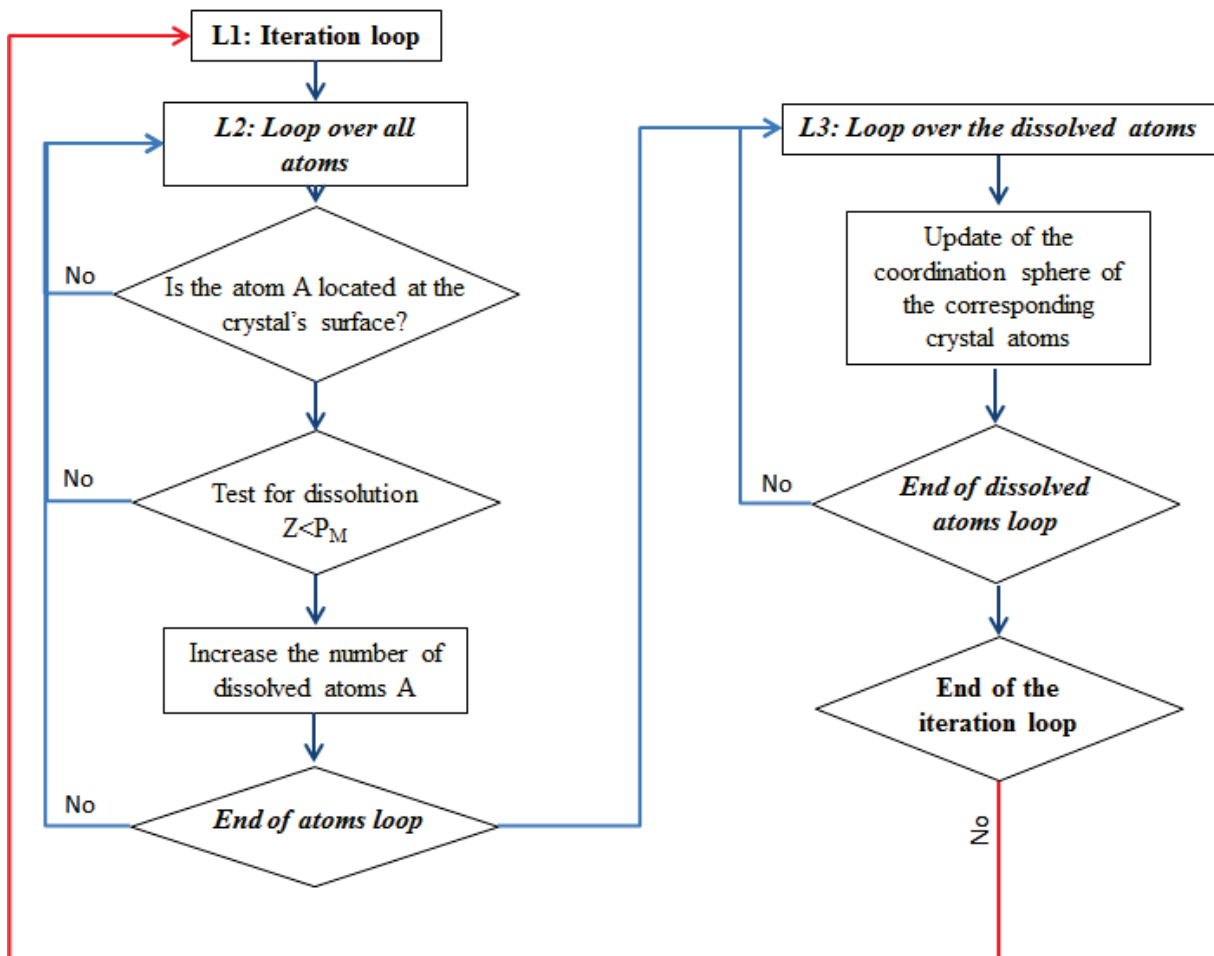


Figure III.S 2. Scheme of the numerical algorithm of the probabilistic model.

the coordination spheres of one of the remaining atoms; cf. Loop 3 in Fig. III.S2). Because the coordination spheres are modified, the probability of dissolution  $P_M$  of the corresponding atoms are increased.

4. The number of released Si and Mg atoms at iteration  $k$  is saved for post-processing.
5. The iteration number is incremented and the process continues step 1.

### III.II.3.5 Model results

The outputs of the simulations were used to document face-specific features of enstatite dissolution, such as (i) the mean dissolution rates at steady-state conditions, (ii) the thickness of the Si-rich surface layer that may result from preferential leaching of Mg (if any) and (iii) the etch pit morphology.

The dissolution rates may be calculated following two different approaches. First, the list of surface cations after a given iteration is used to calculate the corresponding mean elevation of the surface ( $z_{surface} = \sum_{i=1}^{N_{atome,surface}} z_i / N_{atom,surface}$ ) and infer the corresponding mean surface retreat rate ([nm/iteration]), which can be converted into a surface normalized dissolution rate  $r_{mod,topo}^{(hkl)}$  ([mol/m<sup>2</sup>/iter]) using Eq. III.1 (in which the number of iterations is substituted for time). When steady-state conditions are reached (i.e., when  $r_{mod,topo}^{(hkl)}$  becomes constant), this approach can be related to the dissolution rates estimated using VSI (see section III.2.2). Of note, the difference in terms of surface areas between the simulated (0.33  $\mu\text{m}^2$  for the largest) and measured (dozens of  $\text{mm}^2$ ) surfaces preclude any direct use of the rate spectra concept (Fischer et al., 2012), so that in the present study, only the mean surface retreat rates were subsequently used as a criterion to assess the correspondence between simulated and measured dissolution rates.

A second approach considers the amount of Mg and Si atoms released at each iteration, as could be determined experimentally using ICP-AES solution analyses. Distinct rates based on Mg ( $r_{mod,Mg}^{(hkl)}$  ([mol/m<sup>2</sup>/iter])) and Si ( $r_{mod,Si}^{(hkl)}$  ([mol/m<sup>2</sup>/iter])) release were calculated following:

$$r_{mod,Mg}^{(hkl)} = \frac{\sum_{i=1}^{it} N_{Mg,i} * V_{cell}}{it * N_{Mg,cell} * S * \bar{V}} \quad (\text{III.7a})$$

$$r_{mod,Si}^{(hkl)} = \frac{\sum_{i=1}^{it} N_{Si,i} * V_{cell}}{it * N_{Si,cell} * S * \bar{V}} \quad (III.7b)$$

where  $it$  represents the iteration step at which the calculation is performed,  $N_{M,i}$ , the number of Mg or Si atoms released after the  $i^{th}$  iteration,  $V_{cell}$  the enstatite cell volume,  $\bar{V}$  the molar volume of enstatite and  $S$ , the geometric surface area of the reactive surface.

While this approach eventually yielded results very close to the previous method, it further provided information regarding the stoichiometry of the dissolution by comparing the evolution of the departure of the Mg and Si atoms, and eventually, regarding the existence and thickness of a Si-rich surface layer, which was previously documented for inosilicates weathered experimentally (Daval et al., 2017; Daval et al., 2013; Hellmann et al., 2012; Petit et al., 1987; Ruiz-Agudo et al., 2012; Schott et al., 2012). Since the model does not consider the backward reaction of Si attachment to the surface (see discussion in Zhang and Lüttge, 2009; Zhang and Lüttge, 2007), it only indicates a lower bound for the thickness of the layer resulting from cation depletion, ignoring possible Si re-deposition following a interfacial dissolution-reprecipitation mechanism.

Finally, for simulations run with dislocations, the resulting etch pits and surface retreats were calculated using Surfer©. The coordinates of the atoms at the surface were stored and used as an input file for Surfer. The minimum curvature method has been used to calculate the mean surface retreat at a given iteration.

### III.II.3.6 Linking time to iteration

As mentioned above, simulation results are normalized to the number of iterations instead of elapsed time. However, in order to compare modeled and measured dissolution rates, it is necessary to link a single iteration to a physical time increment. The correspondence between time and iteration was determined following Eq. III.8:

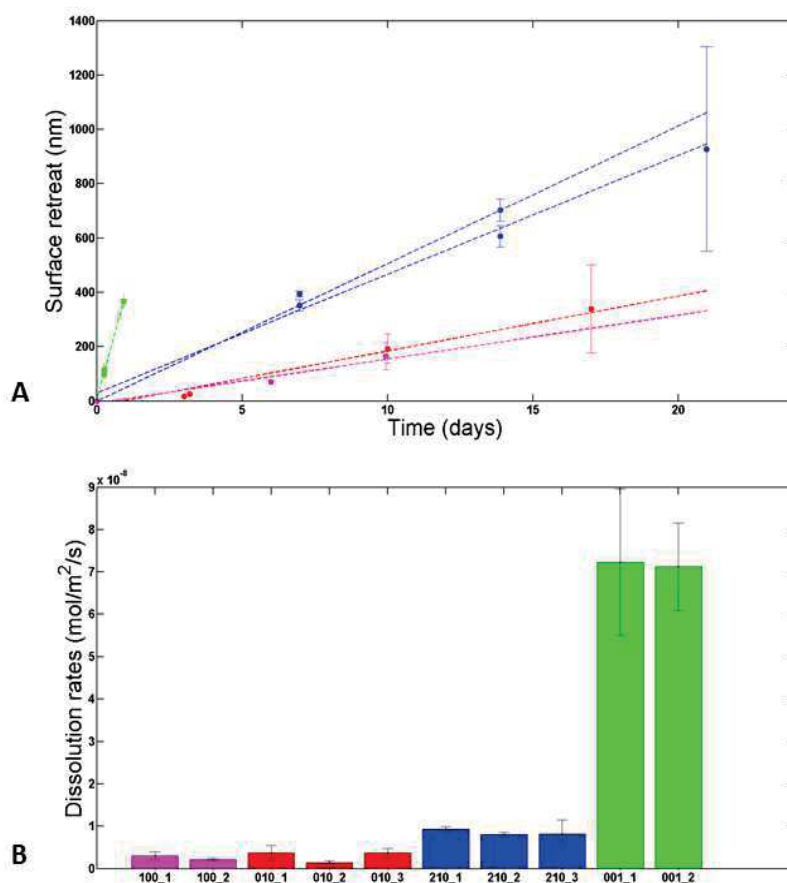
$$t = \left\langle \frac{r_{mod}^{(hkl)}}{r_{exp}^{(hkl)}} \right\rangle it \quad (III.8)$$

## III.III. Results

### III.III.1 Face-specific dissolution rates of enstatite revealed experimentally

Fig. III.2A shows the temporal evolution of the mean surface retreat measured using VSI. Whereas the  $(hk0)$  faces were reacted for durations of up to three weeks, the rapid increase of the roughness of the  $(001)$  face prevented the measurements of surface topography for durations exceeding a couple of days. The main results are as follows:

- (i) the dissolution rate is constant through time (at least from the first experimental measurements) for all of the four faces, within experimental uncertainties;
- (ii) the dissolution rates of the samples left in the reactor all over the duration of the experiments are similar to those that were periodically retrieved from the reactors;
- (iii) enstatite dissolution is an anisotropic process (i.e., the slopes of the linear



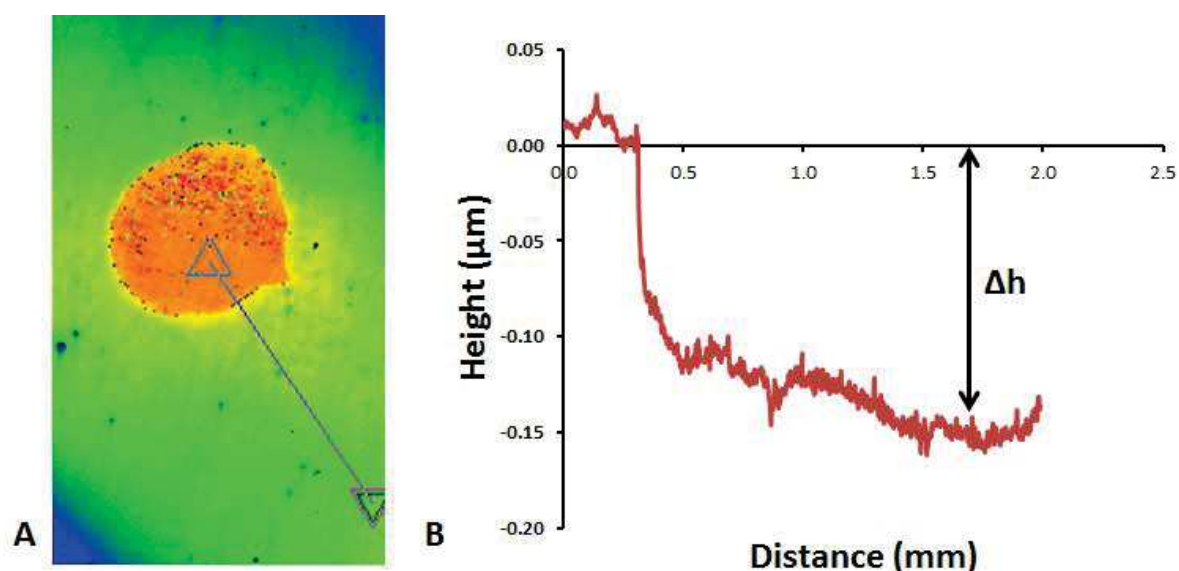
**Figure III.2.** A. Face-specific temporal evolution of the mean surface retreat measured with VSI and associated linear regressions. B. Measured face-specific dissolution rates. For both graphs, magenta, red, green and blue colors stand for the results obtained for  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  and  $(210)$  faces, respectively.

regressions differ from one face to the other). The face-specific dissolution rates ( $r_{exp}^{(hkl)}$ ) observe the following trend:  $r_{exp}^{(001)} \gg r_{exp}^{(210)} > r_{exp}^{(010)} \geq r_{exp}^{(100)}$ . The mean values of dissolution rates are  $71.8 \pm 13.9$ ,  $8.5 \pm 1.5$ ,  $3.0 \pm 1.0$  and  $2.6 \pm 0.6$  nmol/m<sup>2</sup>/s for the (001), (210), (010) and (100) faces, respectively (Fig. III.2B).

### III.III.2 Face-specific microstructural features revealed experimentally

The etch pits possibly formed on each surface were too small to be properly investigated by VSI, whose resolution is close to 300 nm at the maximum 100x-magnification. Apart from the surface retreat between the masked and unmasked portions of the samples (Fig. III.3), no specific topography feature could be evidenced using VSI.

SEM imaging of the reacted surfaces revealed that etch pits did nucleate on three of the four investigated faces (Fig. III.4), and confirmed that their lateral extension was too modest to be imaged by VSI. The (100) and (010) faces exhibited similar lenticular pits elongated following the *c*-axis (the major axis is more than 6 times larger than the minor axis). The shape of the pits projected to the horizontal surface shows a central symmetry, consistent with the shape previously described in the literature for pyroxenes in general

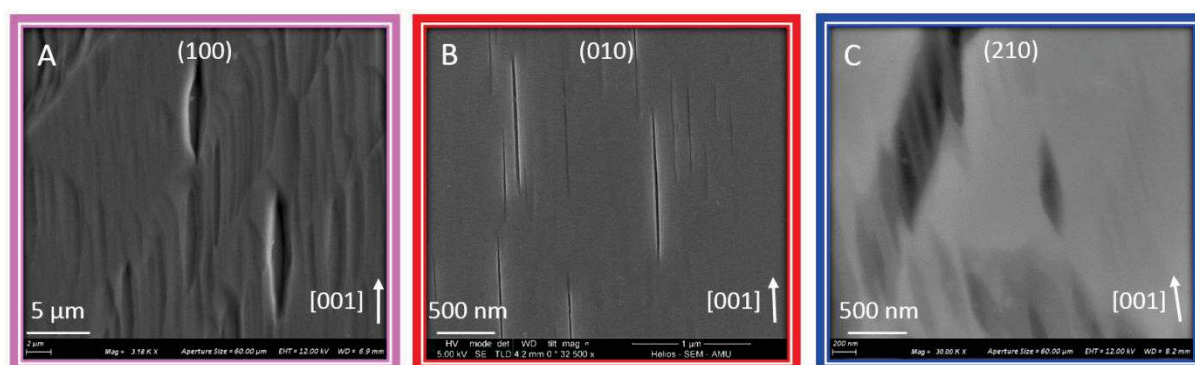


**Figure III.3.** A. Surface topography of the (001) surface dissolved for ~ 8h measured using VSI. The red spot represents the mask (non-reacted) area while the blue/green area represents the reacted surface. B. Topography of the surface (straight line in A) after dissolution. The upper part corresponds to mask area while the lower part corresponds to the reacted area.

(Berner et al., 1980; Daval et al., 2013; Phillips-Lander et al., 2014; Ruiz-Agudo et al., 2012; Velbel and Barker, 2008). Two types of pits are visible on the (210) face: while the former is similar to the ones observed on the (100) and (010) faces (with a small minor axis compare to the major axis), the latter, also elongated following the c-axis, presents a wider minor axis (3 times smaller than the major axis). In addition to this difference of minor-axis length, these pits differ from the ones observed on the other faces by their non-symmetrical shape. Whereas the lowest points for the pits developed on the (100) and (010) faces are located at the center of the pits, conversely, for pits developed on the (210) face, the lowest point is located at the center of the major-axis but shifted on one edge of the minor-axis (Fig. III.4c).

The dislocation density is also a function of crystallographic orientation. The number of dislocations has been calculated on each face by counting the number of etch pits observed by SEM on surface areas of  $\sim 300 \mu\text{m}^2$ . Of note, polishing scratches also represented an important source of etch pits. Because they can contribute to the global dissolution rate by exposing step sites, they have been taken into account in the calculation of the dislocation density.

The dislocation density on the (100) and (210) faces was found to be similar (on the order of  $4.9 \pm 0.3 \times 10^8$  dislocations /  $\text{cm}^2$ ), and is about two orders of magnitude greater than that measured on the (010) face ( $9.8 \times 10^6$  dislocation /  $\text{cm}^2$ ). The dislocation density on the (001) face could not be determined because of the rapid roughening of the surface, which impeded the identification of individual etch pits. These dislocation densities are in agreement with other studies (Olsen and Kohlstedt, 1984; Pollet-Villard et al., 2016b), which reported



**Figure 4.** SEM images of the surface of (001) (A), (010) (B) and (210) faces reacted at pH 0 for 7 to 21 days. The images reveal the nucleation of lenticular etch pits elongated following the [001] direction. Note the asymmetric shape of the pits nucleated on the (210) face, as opposed to those developed on the other two faces.

dislocation densities ranging between  $4.0 \times 10^7$  and  $7.0 \times 10^8$  dislocations /  $\text{cm}^2$ . The close correspondence between the dislocation density calculated for the (100) and the (210) faces may be explained by the main orientation of screw dislocations for the enstatite structure. As mentioned in section III.II.3.3, the main dislocations in enstatite follow the [100], [010] and [001] directions (Skrotzki, 1994). Therefore, outcropping dislocations at the (210) surface should represent the sum of the dislocation outcropping at the (100) and the (010) surfaces, which is consistent with our observations.

TEM investigations performed on FIB thin sections prepared on (010) and (001) reacted samples revealed the systematic occurrence of amorphous surface layers, with a thickness specific to the surface orientations (Fig. III.5). The thickest layers were evidenced on (001) samples (15-20 nm; cf. Figs. III.5B-C) and the thinnest layers were developed on (010) samples ( $\leq 4$  nm; cf. Fig. 5A). The layers developed on (001) samples were thick enough to analyze their chemical composition with STEM-EDX, which revealed that they are Si-rich and Mg-depleted (Fig. III.5C). The similarity of these results with those reported by Daval et al. (2013) for diopside dissolved at pH 1 is noteworthy. Finally, it was possible to determine the cross-section morphology of etch pits nucleated on the (010) face, as the FIB thin section was realized in a location where etch pits were particularly abundant. TEM images revealed that the pit geometry observes an axial symmetry with respect to the [010] axis, and that the pit walls are particularly steep, forming an angle of  $93^\circ \pm 2^\circ$  with the (010) surface. These results confirmed that profilometry techniques such as atomic force microscopy or vertical scanning interferometry would have failed to reveal the 3D-geometry of such etch pits.

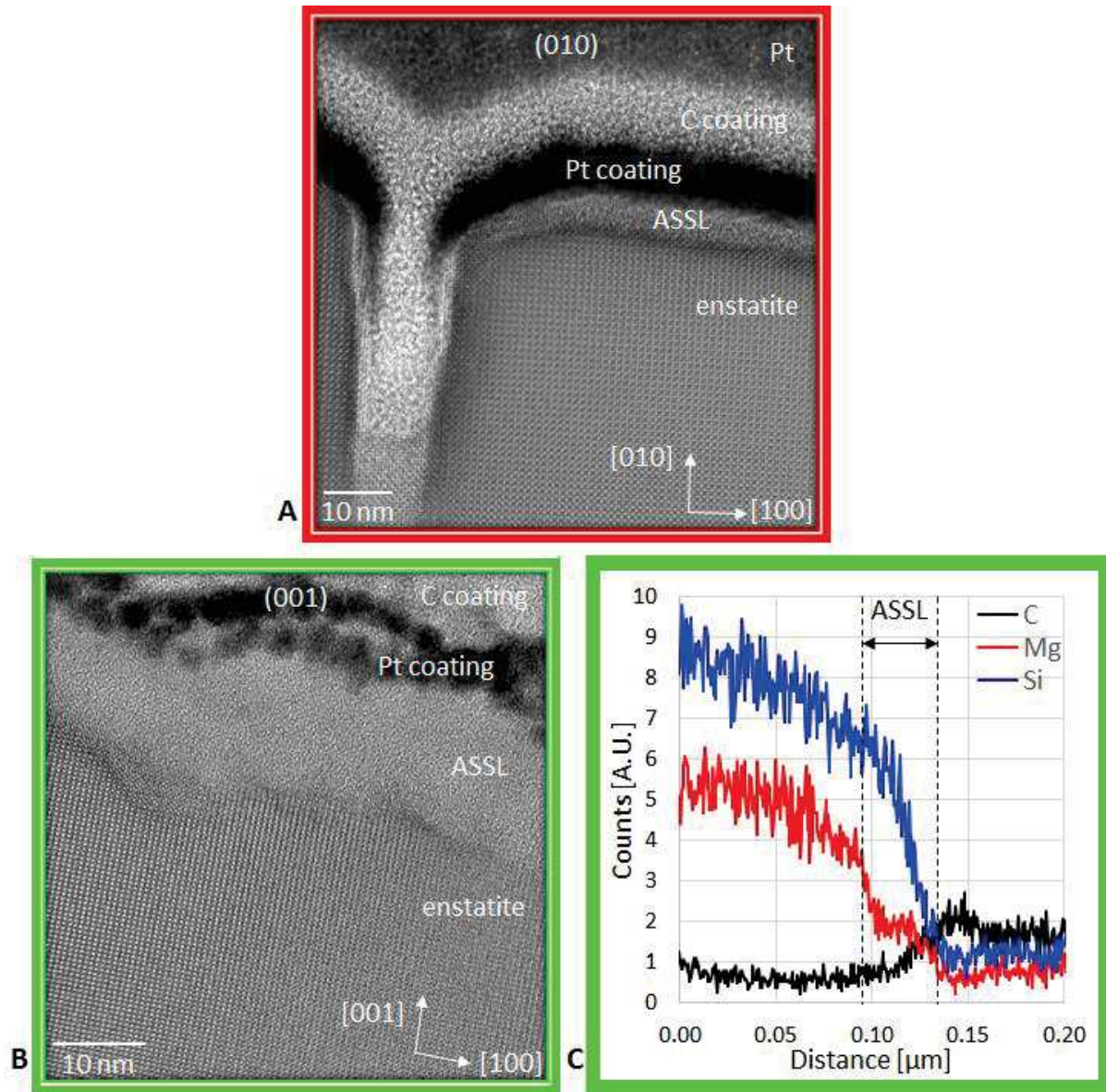
### III.III.3 Model outputs

#### III.III.3.1 Dissolution stoichiometry and steady-state dissolution rates

A common trait to all of the simulation outputs, irrespective to the set of bond-breaking probabilities that have been tested, is the attainment of a steady-state dissolution regime, which is characterized by a congruent release of Mg and Si cations and a constant dissolution rate (Fig. III.6). This steady-state regime was found to result from the attainment of a constant number of atoms at the surface of each face, as illustrated in Fig. III.6 (red lines).



During the initial transient period, Mg is released preferentially, and enstatite dissolution rate based on Si release increases gradually. The duration and the shape of the transient period depend on the set of bond-breaking probabilities that are used to run the simulations and is a function of surface orientation (these aspects will be discussed in Chapter



**Figure III.5.** TEM characterizations of FIB thin sections prepared on (010) (A), and (001) (B and C) reacted surfaces. HRTEM images in (A) and (B) and reveal the formation of a nm-thick amorphous layer formed on the surface of each of the three investigated samples, with a sharp crystallographic boundary between enstatite and the surface layer. For the FIB thin section realized on (001) surface, STEM-EDX profiles measured parallel to the [001] direction reveal that the surface layer is Si-rich and Mg-depleted (C).



4). In a general manner, the steady-state regime is achieved earlier for the  $(hk0)$  faces than for the  $(001)$  face, for which the initial non-congruence of the dissolution is also more pronounced (Fig. III.6). As a consequence, thicker ASSLs are expected to build up on the  $(001)$  face, compared to the  $(hk0)$  faces. When one considers the set of bond-breaking probabilities that allows for the best agreement between the modeled and measured steady-state face-specific dissolution rates (see below), the modeled thickness of ASSL is on the order of 1-2 atomic monolayers for all  $(hk0)$  faces, as opposed to  $\sim 10$  nm for the ASSL developed on the  $(001)$  face.

The modeled absolute values of steady-state dissolution rates and the relative differences between the reactivity of the four faces depend on the set of bond-breaking probabilities that were used to conduct the simulations. Considering a range of probabilities that is consistent with the literature (see section III.2.3.2) and the dislocation density determined experimentally for each face, the modeled face-specific dissolution rates  $r_{mod}^{(hkl)}$  observe the following trend:  $r_{mod}^{(001)} \gg r_{mod}^{(hk0)}$ . The relative differences between the modeled dissolution rates for the various  $(hk0)$  faces depend on the set of probabilities used to run the simulations. The best agreement between modeled and measured steady-state dissolution rates is obtained for  $P_{Mg-O-Mg} = 0.99$ ;  $P_{Mg-O-Si} = 0.4$  and  $P_{Si-O-Si} = 0.0146$  (i.e.,  $\Delta E_{Si-O-Si} - \Delta E_{Si-O-Mg} = 10$  and  $\Delta E_{Mg-O-Mg} - \Delta E_{Si-O-Mg} = 2.7$  kJ/mol), for which the modeled face-specific dissolution rates  $r_{mod}^{(hkl)}$  observe the following trend:  $r_{mod}^{(001)} \gg r_{mod}^{(010)} > r_{mod}^{(210)} > r_{mod}^{(100)}$ . Whereas the amplitude of the reactivity measured between the fastest and slowest dissolving face is well reproduced by the model, one can note that it slightly overestimates the reactivity of the  $(010)$  face (or slightly underestimates the reactivity of the  $(210)$  face).

### III.III.3.2 Morphology of modeled etch pits

The implementation of dislocation lines in the simulated crystals allowed to document the morphology of etch pits for the four investigated faces. Fig.III.7 depicts the modeled surface evolution of the four studied faces, centered on an outcropping dislocation line, for simulations ranging from 0 to 2,000 iterations. Screw dislocation orientations were chosen following those determined by Skrotzki (1994) for enstatite:  $[100]$  for  $(100)$  and  $(210)$  faces,  $[010]$  for the  $(010)$  face and  $[001]$  for the  $(001)$  face. These results were obtained using the set

of bond-breaking probabilities corresponding to the best agreement between the modeled and measured steady-state face-specific dissolution rates.

Etch pits growing on the (100) face were found to be lenticular and symmetric with respect to the  $b$ - and  $c$ -axes, respectively (cross-sections 1 and 2). Their aspect ratio evolves as a function of the reaction progress, as their length following the  $c$ -axis increases faster than along the  $b$ -axis. In addition, they exhibit a single lower point that may result from a slow step propagation (and thus, difficult pit opening), as suggested by the shape of their bottom along the  $c$ -axis.

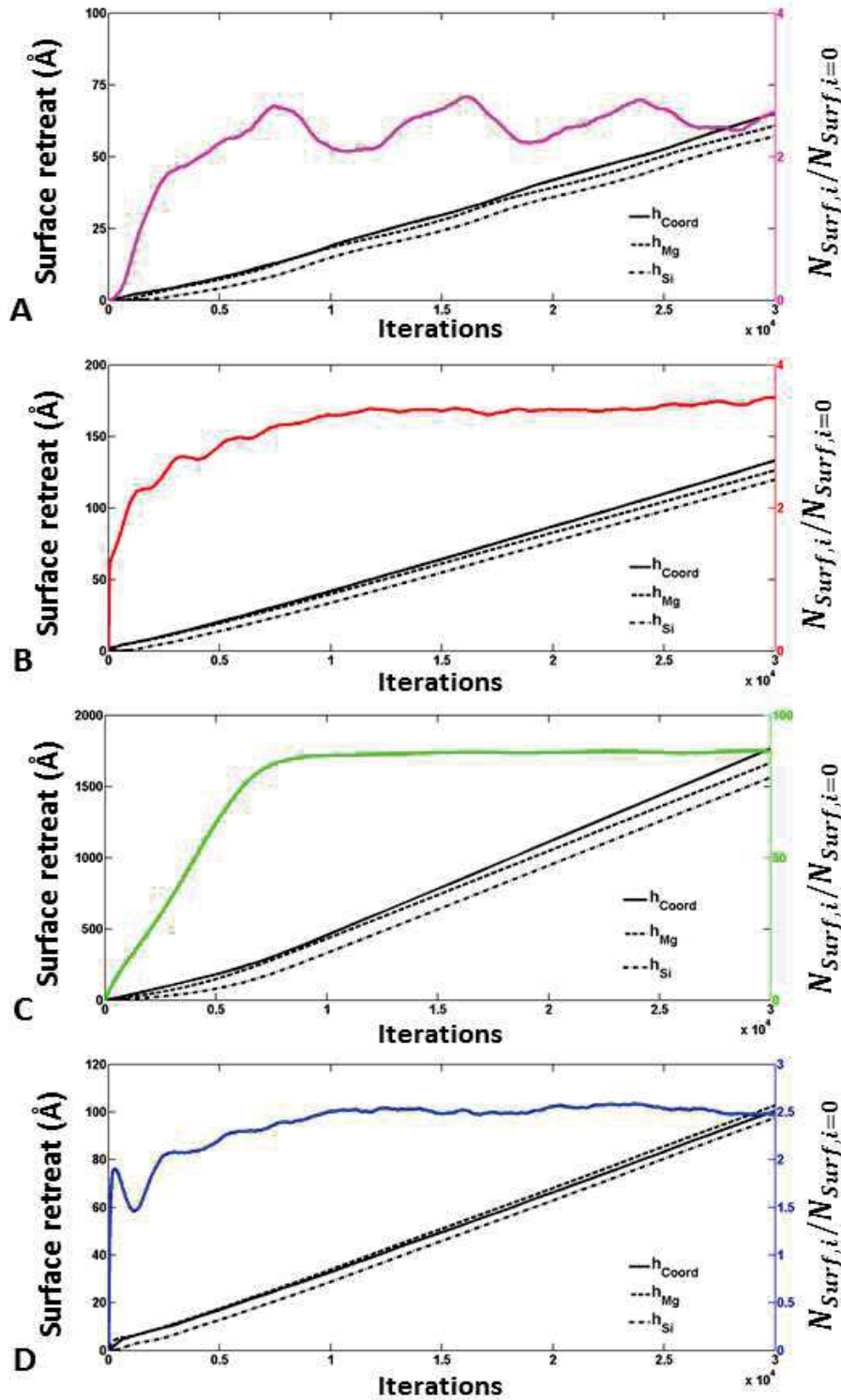
The morphology of etch pits growing on the (010) face displays similar features (elongated following the  $c$ -axis, and symmetric with respect to the  $a$ - and  $c$ -axes, with similar length and width ( $\approx 5$ -10 nm) after 2,000 iterations), although the pits are deeper ( $\approx 20$  nm against  $\approx 10$ -15 nm after 2,000 iterations) and thinner than those developed on the (100) face. Of note, their growth rate is lower than that of pits developed on the (100) face. The bottom of the pits developed on the (010) face seems flat and surrounded by steep pit walls ( $\theta \approx 95^\circ$  between the surface and pit walls).

The morphology of etch pits growing on the (210) face is similar to that of etch pits developed on (100) and (010) faces. However, their lenticular shape is not as well defined. Indeed, one edge of the pit subparallel to the  $c$ -axis is straighter than the other, which is more curvilinear. In addition, whereas the deepest point of pits modeled on (100) and (010) faces is located at the center of the pit, the pits developed on the (210) face are asymmetric (see cross-section 7) and the deepest point (3-4 nm) is located at the center of the pit following the  $c$ -axis, but shifted on one edge of the minor-axis ( $[-210]$ ).

Finally, although no etch pit could be evidenced experimentally on (001) faces, the model predicts that small ( $\approx 10$  nm) and deep ( $> 40$  nm) subcircular etch pits may grow on the (001) face if screw dislocations parallel to the  $c$ -axis are implemented. However, unlike the other faces, etch pits developed on the (001) face reach a stable radius or tend to vanish, as a result of the increasing roughness of the surrounding surface, possibly explaining why such etch pits remained out of reach of our analytical characterizations.

### III.IV. Discussion

#### III.IV.1 Factors influencing the face-specific dissolution rates of enstatite and comparison with previous studies



**Figure III.6.** Outputs of the probabilistic simulations conducted with the parameters corresponding to the best agreement between measured and modeled dissolution rates (see text for details) for (100) (A), (010) (B), (001) (C) and (210) (D) faces. The evolution of the modeled surface retreat calculated following three different methods (see text) is depicted with black lines. The color lines stand for the evolution of the number of surface cations, normalized to the initial number of cations at the enstatite surface. Note that the increase of the number of surface atoms is much greater for (001) face (about an 80-fold factor) than for the other ( $hk0$ ) faces (between a 2.5- and 3.8-fold factors).

As reported above, the face-specific dissolution rates of enstatite range between 2.6 and 71.8 nmol/m<sup>2</sup>/s at pH 0 and  $T = 90$  °C. These values are between one and two orders of magnitude lower than expected using the dissolution rate law derived from powder dissolution experiments conducted by Oelkers and Schott, 2001 (between 730 and 973 nmol/m<sup>2</sup>/s), which represents the largest enstatite dissolution kinetics dataset that we are aware of. Such discrepancies may either be ascribed to the contribution of edges and corners, whose reactivity is much greater than that of faces (Briese et al., 2017; Noiriel and Daval, 2017; Noiriel et al., 2018) and is overrepresented when using powders. It can also be due to the very low pH investigated in the present study, which may result in a saturation of proton surface sites Blum and Lasaga, 1988, possibly leading to a weaker pH-dependence of silicate dissolution rate than expected in the extreme acidic pH domain. In any case, the present study illustrates the unsuitability of isotropic dissolution rate laws derived from powder dissolution experiments to predict the amplitude and absolute values of face-specific dissolution rates, as pointed out in previous studies (Fischer et al., 2012; Fischer and Luttge, 2017; Pollet-Villard et al., 2016a).

The results show that the dissolution rate of the (001) face is about one order of magnitude greater than that of the other ( $hk0$ ) faces. Among these latter faces, the dissolution rates of the (100) and (010) faces are similar within uncertainties, and are about three times lower than that of the (210) face. If one considers the crystallographic similarities existing between the (110) face of diopside and the (210) face of enstatite (both faces correspond to the cleavage plane of these minerals, and intersect the highest density of Mg-O-Si bonds), these results are in perfect agreement with those obtained on diopside (Ca<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>SiO<sub>3</sub>; Daval et al., 2013), which also belongs to the pyroxene group (Fig. III.8B). Note however that the anisotropic reactivity of enstatite seems to be less pronounced than that of diopside. This is likely due to the presence of Ca ions in the diopside structure, which offers more combinations for the bond-breaking probabilities (and therefore, detachment rates) of Mg and Si atoms. Indeed, the hydrolysis rates of Ca-O-Si and Ca-O-Ca bonds are higher than that of Mg-O-Si and Mg-O-Mg bonds, as demonstrated experimentally (Casey and Westrich, 1992) and indirectly confirmed theoretically following *ab initio* calculations (Morrow et al., 2014).

The factors that are most frequently invoked to account for the anisotropy of silicate dissolution include (i) the crystallographic bonding structure and in particular, the connectedness of silicate tetrahedrons (Daval et al., 2017; Daval et al., 2013; Turpault and Trotignon, 1994) (ii) the dislocation density and orientation (Burch et al., 1993; Daval et al.,

2017; Daval et al., 2013; Lasaga and Lutge, 2001; Pollet-Villard et al., 2016b) and (iii) the formation of ASSLs, whose transport properties may differ as a function of the crystallographic orientation (Daval et al., 2017; Daval et al., 2013; Wild et al., 2016).

Considering the conditions that are thought to be required for the development of passivating ASSLs (i.e., oxic conditions and mildly acidic pHs, see Daval et al., 2017; Saldi et al., 2015; Wild et al., 2016; Wild et al., 2018), the latter factor (iii) can be safely ruled out in the present study.

Unravelling the relative contributions of factors (i) and (ii) to the observed anisotropic reactivity may benefit from the comparison between the outputs of the simulations and the experimental results. When the simulations are run without implementing any dislocation in the enstatite structure, the reactivity of the (001) face is strikingly greater than that of the other ( $hk0$ ) faces, as observed experimentally (Fig. III.6). Therefore, this suggests that the connectedness of silicate tetrahedrons dictates the anisotropic reactivity of enstatite at first order: as previously pointed out by Daval et al. (2013), the release of Si atoms from the (001) face to the solution requires the cleavage of one Si-O-Si bond only, while it would require the (less likely) simultaneous cleavage of two Si-O-Si bonds on the ( $hk0$ ) faces, which are parallel to the silicate tetrahedron chains.

The connectedness of Si tetrahedrons cannot be invoked to distinguish between the reactivity of the three other faces, because it is the same for all ( $hk0$ ) faces. However, because the outputs of the simulations show that the dissolution rates of these three faces are different even without implementing any dislocation, this suggests that the crystallographic bonding structure also exerts a strong control on the face-specific reactivity. As it can be seen in Fig. III.1, the Mg and Si atoms are organized following planes that are parallel to the (100) face. If one supposes that the detachment rate of Si atoms connected to two other Si atoms is lower than that of Mg atoms (in agreement with the respective activation energies for the hydrolysis of Si-O-Si, Si-O-Mg and Mg-O-Mg bonds, see section III.2.3.1), it can be assumed that the progression of the dissolution in the [100] direction will be hampered by the sluggishness of the dissolution of these Si-rich planes. Conversely, the detachment of accessible Mg atoms located below the first atomic plane of the (010) face may contribute to destroying the first coordination spheres of the topmost Si atoms, which eventually increase their probability of detachment. In turn, this explanation would account for the fact that the slowest dissolving face is (100), and the dissolution rates inferred from the simulations therefore observe the

following trend:  $r_{mod}^{(100)} < r_{mod}^{(210)} < r_{mod}^{(010)} \ll r_{mod}^{(001)}$ , the (210) face representing an intermediate configuration between the (100) and (010) faces.

Finally, these simple crystallographic considerations do not account for the observation that the dissolution rate of the (210) face is greater than that of the (010) face. Interestingly, running the simulations with the appropriate dislocation density measured experimentally allows to obtain a global trend for the face-specific reactivity of enstatite which matches exactly to that measured experimentally, with  $r_{mod,exp}^{(100)} < r_{mod,exp}^{(010)} < r_{mod,exp}^{(210)} \ll r_{mod,exp}^{(001)}$  (see details in section III.4.2). These results confirm the critical contribution of dislocations to mineral dissolution rates (e.g., Bouissonnié et al., 2018; Brantley et al., 1986; Kurganskaya and Lutttge, 2013; Lasaga and Lutttge, 2001; Pollet-Villard et al., 2016a).

To sum up, both the crystallographic bonding structure and the presence of crystal defects (and in particular, dislocations) contribute to the observed anisotropic reactivity of enstatite, in agreement with previous studies dedicated to the face-specific dissolution rates of minerals.

### III.IV.2 Assessing the agreement between measured and simulated rate data

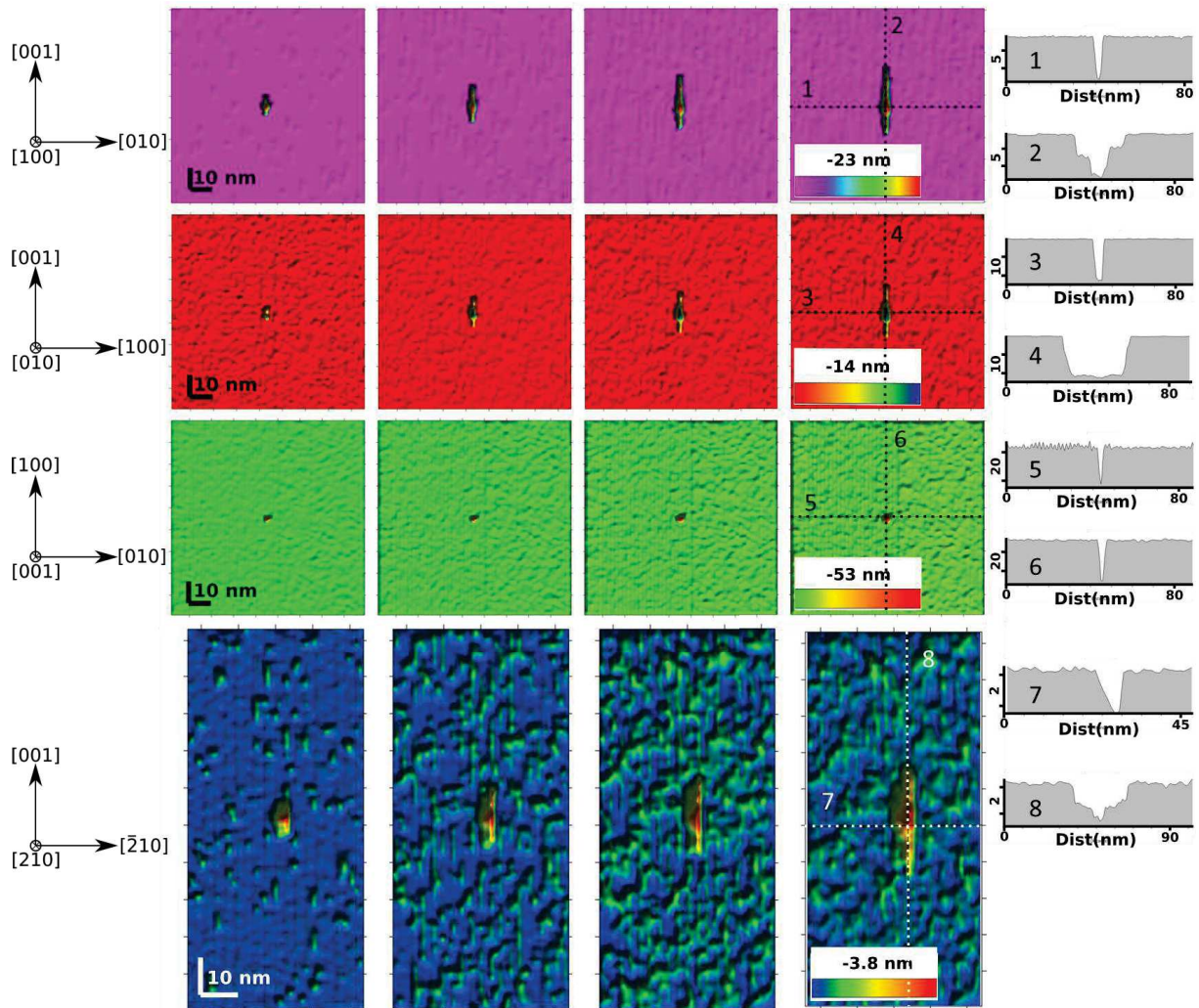
A total of 45 sets of activation energies of Mg-O-Mg, Mg-O-Si and Si-O-Si bonds were tested to cover the possible range of hydrolysis described in section III.II.3.2. Three different complementary metrics have been used to evaluate quantitatively the agreement between simulation outputs and experimental results: classical metrics such as the relative root mean square error (*RRMS*) and the relative mean error (*RME*), and an additional original metrics (*Sal*) based on a linear combination of the slope and the intercept of the line of best fit, i.e., the line obtained through linear regression between modeled dissolution rates vs. measured dissolution rates. These metrics are defined by:

$$\begin{aligned}
 RRMS &= \frac{1}{N_E} \sqrt{\sum_{n=1}^{N_E} \left( \frac{r_{mod}^{(hkl)_n} - r_{exp}^{(hkl)_n}}{r_{exp}^{(hkl)_n}} \right)^2} \\
 RME &= \frac{1}{N_E} \sum_{n=1}^{N_E} \frac{r_{mod}^{(hkl)_n} - r_{exp}^{(hkl)_n}}{r_{exp}^{(hkl)_n}} \\
 Sal &= abs(1 - a) + abs\left(\frac{b}{\langle r_{exp}^{(hkl)} \rangle}\right)
 \end{aligned} \tag{III.9}$$



where  $r_{exp}^{(hkl)}$  (resp.  $r_{mod}^{(hkl)}$ ) is the dissolution rate for face  $(hkl)$  estimated experimentally (resp. by the model),  $N_E$  is the number of experimental values (4 in our case),  $a$  is the slope of the best fit line,  $b$  is the intercept of the best fit line and  $\langle r_{exp}^{(hkl)} \rangle$  the average of all experimental dissolution rates.

The *RRMS* index indicates how spread out are the differences between the modelled values and the observed values or how close are, in average, these differences around the line of best fit. The *RME* index allows detecting possible bias, *i.e.*, if *RME* is significantly greater than 0 (resp. lower than 0), the model overestimates (resp. underestimates) the observed values. The information provided by the best fit line is gathered in the *SaI* index. Because of differences in units ( $a$  is dimensionless,  $b$  has the dimension of the dissolution rate), the



**Figure III.7.** Evolution of modeled etch pits and associated cross-sections following the directions depicted by the dotted lines. For all pictures, magenta, red, green and blue colors stand for the results obtained for (100), (010), (001) and (210) faces.

second term of  $SaI$  is divided by  $\langle r_{exp}^{(hkl)} \rangle$ . We used this reference for model performance comparisons because it is a common reference for all data.

$RRMS$ - $RME$  indices and the  $SaI$  index provide different kind of information. Any set of probabilities (or their corresponding activation energies) that minimizes the  $RRMS$  and  $RME$  indices does not necessarily minimizes the  $SaI$  index as well (e.g., the set of probabilities that minimizes the  $RRMS$  and  $RME$  indices is [ $P_{MgOMg} = 0.99$ ,  $P_{SiOMg} = 0.3$  and  $P_{SiOSi} = 0.0109$ ] ( $RRMS = 22\%$  and  $RME = 17\%$ ), whereas it overestimates the dissolution rate anisotropy ( $SaI = 0.52$ ). On the other hand, the set that allows for the best  $SaI$  is [ $P_{MgOMg} = 0.99$ ,  $P_{SiOMg} = 0.40$  and  $P_{SiOSi} = 0.0146$ ] ( $SaI = 0.06$ ), corresponding to  $RRMS$  and  $RME$  of 30% and 22%, respectively). In order to compare the 45 sets of probabilities, we finally defined a composite metric that we called best agreement ( $BA$ ) for each set  $i$  by the following formulation:

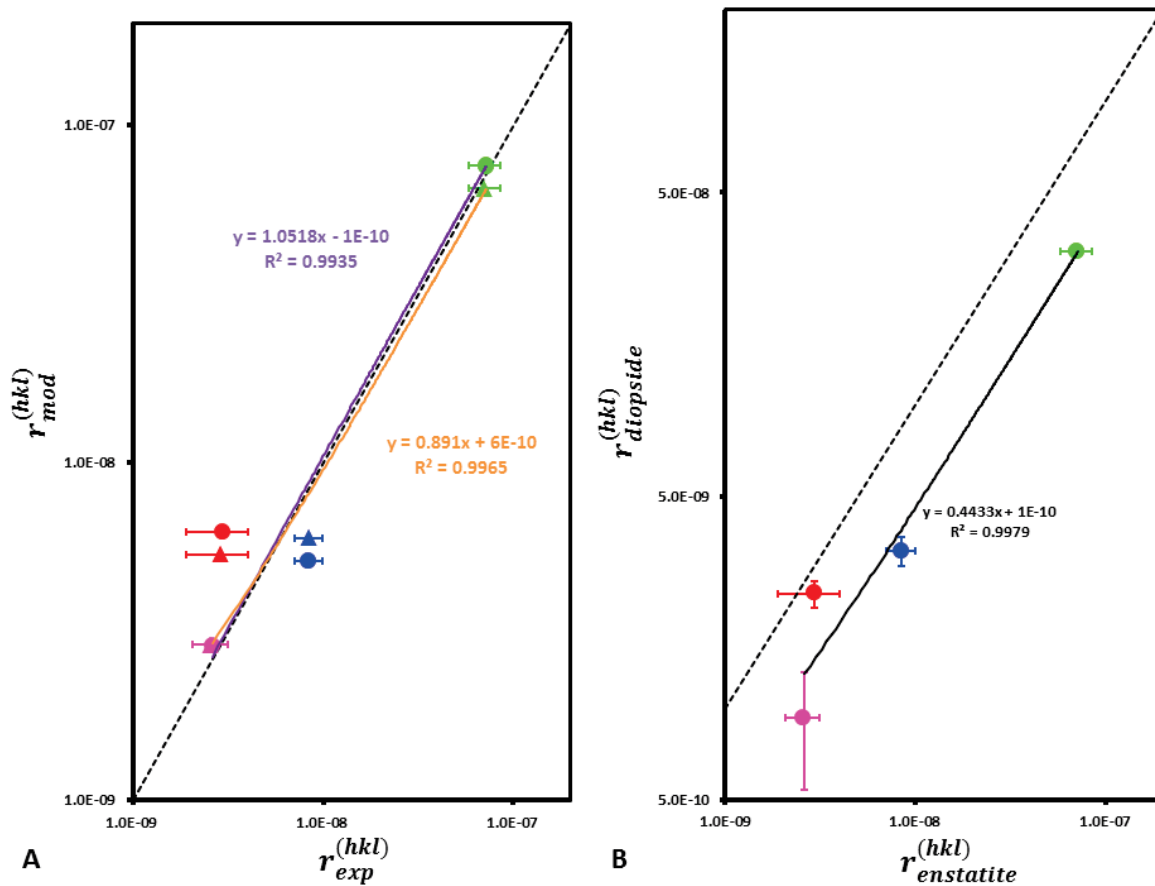
$$BA_i = \frac{1}{2} \left( \frac{RRMS_i - \min(RRMS)}{\max(RRMS) - \min(RRMS)} + \frac{RME_i - \min(RME)}{\max(RME) - \min(RME)} \right) + \frac{SaI_i - \min(SaI)}{\max(SaI) - \min(SaI)} \quad (III.10)$$

In this formulation, the three metrics are scaled by their max-min values, and we balanced the classical metrics  $RRMS$  and  $RME$  with the new metric  $SaI$ . Other formulation could have been used for  $BA$  but we privileged the balanced linear formulation that is more robust than other formulations based on single values like min-max values. Due to the small number of experimental data, more sophisticated composite metrics would have been questionable. Following this formulation, the smallest the  $BA$ , the better is the agreement between experimental dissolution rates and simulated dissolution rates.

Based on the  $BA$  metric, only a narrow range of probabilities provided a satisfactory agreement between simulation outputs and experimental data (Fig.III.9) and one set of probabilities ( $[P_{MgOMg} = 0.99$ ,  $P_{SiOMg} = 0.4$ ;  $P_{SiOSi} = 0.0146]$ ) yielded the lowest value of  $BA$  ( $BA = 0.05$ ). This set has been selected to further discuss the outputs of the simulations below, although it is noteworthy that a couple of sets of probabilities also returns similarly low  $BA$  values (e.g., the two sets of probabilities [ $P_{MgOMg} = 0.99$ ,  $P_{SiOMg} = 0.25$ ;  $P_{SiOSi} = 0.0177$ ] and [ $P_{MgOMg} = 0.99$ ,  $P_{SiOMg} = 0.3$ ;  $P_{SiOSi} = 0.0212$ ] correspond to  $BA$  values of 0.07 and 0.09, respectively), pointing towards the existence of a narrow range of possible  $P_{MgOSi}$  and  $P_{SiOSi}$  (and therefore, of  $\Delta E_{Si-O-Si} - \Delta E_{Si-O-Mg}$  and  $\Delta E_{Mg-O-Mg} - \Delta E_{Si-O-Mg}$ ) values.

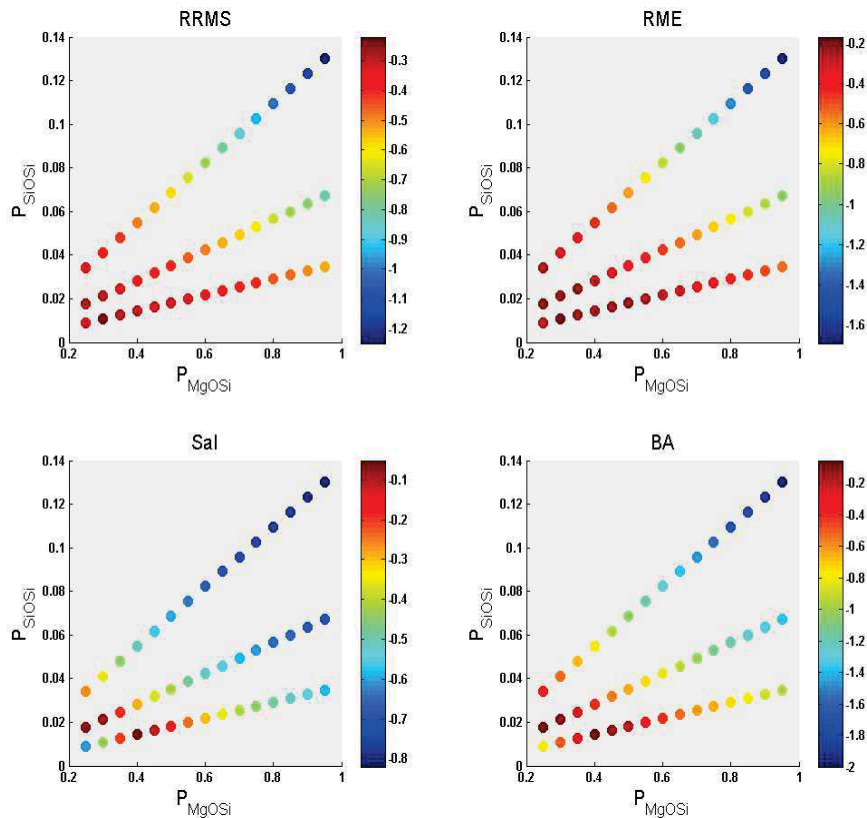


The discrepancies between the results of the simulations conducted with and without dislocations are shown in Fig. III.8A. As mentioned above, the main impact of the implementation of the right dislocation density for the (100), (010) and (210) faces consists in an inversion between the reactivities of the (210) and (010) faces. Whereas the face-specific dissolution rates observe the following trend without dislocations :  $r_{mod}^{(100)} < r_{mod}^{(210)} < r_{mod}^{(010)} \ll r_{mod}^{(001)}$ , it becomes  $r_{mod}^{(100)} < r_{mod}^{(010)} < r_{mod}^{(210)} \ll r_{mod}^{(001)}$  when dislocations are added, in good agreement with the experimental measurements. In detail, the implementation of dislocations increased the dissolution rates of the (210) and (100) faces, while the reactivity of the (010)



**Figure III.8.** A. Best agreement between modeled and measured face-specific enstatite dissolution rates. The triangles and circles stand for simulations conducted with and without dislocations, respectively. Note that the modeled dissolution rate of the (001) face is also affected because the time attribute to one iteration change as a function of the mean ration between experimental and modeled dissolution rates (Eq. III.8). B. Comparison between enstatite and diopside Daval et al., 2013 face-specific dissolution rates. For both graphs, magenta, red, green and blue colors stand for the results obtained for (100), (010), (001) and (210) faces, respectively.

face remains unaffected, probably because of the low dislocation density observed on this face. Finally, the outcropping of dislocations at the surface of the (001) face has not been considered, since it was not possible to evidence etch pits on the corresponding samples. Of note, the implementation of dislocations also has an impact on the agreement between simulation outputs and experimental results. Whereas the implementation of dislocations tend to minimize the  $RRMS$  and  $RME$  values ( $RRMS = 22\%$  and  $RME = 13\%$  with dislocations vs.  $RRMS = 30\%$  and  $RME = 22\%$  without dislocations), this also results in a modest increase of the  $SaI$  ( $SaI = 0.11$  vs.  $SaI = 0.05$ ), implying that the dissolution rate anisotropy becomes slightly underestimated. Overall, it can be concluded that adding dislocations to the model slightly improves the general agreement between simulation outputs and experimental results in terms of  $RRMS$  and  $RME$  but slightly degrades the account for the anisotropy of dissolution rates (increase of the  $SaI$  value). However, the  $BA$  index remains unaffected ( $BA = 0.06$  vs.  $BA = 0.06$ ), which indicates that for this set of probabilities, the simulations conducted with dislocations are statistically equivalent to those run without dislocations.



**Figure 9.** Color maps of the agreement between modeled and measured dissolution rates in regards to the sets of probabilities that have been tested. The browner the color, the better agreement. See section III.4.2 for a description of the  $RRMS$ ,  $RME$ ,  $SaI$  and  $BA$  indices.

To sum up, the model satisfactorily accounts for enstatite face-specific dissolution rates measured experimentally, using bond-breaking probabilities consistent with what can be inferred from literature. Moreover, adding dislocations to the simulations in proportions that are consistent with the analytical characterizations allows one to reproduce the order of the face-specific dissolution rates observed experimentally.

#### III.IV.3 Comparison between observed and modeled etch pits and related implications for enstatite dissolution mechanisms

The improvement of the agreement between modeled and experimental dissolution rates is not the only interesting output resulting from the implementation of dislocations in the simulated crystals. It also offers the possibility to compare the morphology of simulated etch pits developed at the dislocation outcrop to their counterparts revealed by electron microscopy on the different faces of enstatite (Fig. III.4). This represents an aspect of great interest, as it is regularly searched for as a tracer of weathering conditions (Bouissonnié et al., 2018; Phillips-Lander et al., 2017; Velbel, 2009).

Interestingly, both the lenticular shape, the orientation and the symmetry of the pits generated numerically on (100) and (010) faces using the best set of probabilities (see previous section) are consistent with those observed experimentally. The simulated and experimentally observed pits are very elongated along the *c*-axis and their minor-axes follow either the [010] (for pits developed on (100) faces) or the [100] (for pits developed on the (010) faces) direction, respectively. These directions also represent symmetry axes for the pits, resulting in the existence of a symmetry point at their center. The TEM characterizations performed on the FIB thin section realized on the altered (010) face further indicate that the angle formed by the pit walls with the surface ( $93^\circ \pm 2^\circ$ ) is in good agreement with the outputs of the simulations ( $95^\circ$ ).

A noticeable difference revealed by the model between the pits developed on the (100) and (010) faces consists in the shape of their bottoms following the *c*-direction (Fig. III.7). These differences may be ascribed to the crystallographic structure of enstatite. Indeed, while the deepening of pits formed on the (100) face requires to sequentially intersect Si-rich and Mg-rich planes, the deepening of pits formed on the (010) face entails that the dissolution takes place in a single plane, resulting in a faster opening of the corresponding pits. This may explain why etch pits formed on the (010) face are flat-bottomed in the *c*-direction, as

opposed to the pits formed on the (100) face, since the propagation of the dissolution following the  $c$ -axis will be easier in the case of the (010) face than the one of the (100) face. Supporting this assertion, the sequential removal of Mg atoms from Mg-planes, which are readily accessible for pits formed on (010) faces, will result in lowering the coordination of Si atoms in the Si-planes, thereby accelerating the global propagation of the pit along the  $c$ -axis. Such a mechanism is not possible for pits developed on the (100) face, where the widening of a pit involves dissolving Mg- and Si-rich planes sequentially. Finally, it is noteworthy that these differences in terms of pit morphology, which follow from the anisotropic structure of enstatite, also result in a difference of reactivity of the pits themselves, with pits developed on the (010) faces being more effective to enhance enstatite dissolution than those developed on the (100) faces.

Regarding the pits formed on the (001) face, their main features consist in their narrow subcircular shape (5 nm) and important depth (> 20 nm). As reported above, the simulations reveal that the diameter of the simulated pits never exceeds 5 nm because of the gradual and global roughening of the surface, which may explain why no etch pits were observed by VSI or SEM on the (001) samples altered experimentally. The absence of a continued lateral growth of the pits in the (001) plane also suggests that dislocation etch pits form on the (001) face (if any) have a negligible contribution to the dissolution rate of this face.

The pits that have been simulated on the (210) face are different from the ones simulated on the (100) and (010) faces. Their shape approaches that of a crescent, with one straight edge along the  $c$ -axis on one side and a curvilinear edge on the other side. This shape is consistent with that revealed experimentally for (210) samples (see Fig. III.4), and very similar to the one observed for pits developed on the (110) and ( $1\bar{1}0$ ) faces of diopside by Daval et al., 2013. The topography profile of the pits following the  $c$ -axis is similar to the one observed on the (100) face, with a deepest point ( $\approx 2.0 - 2.5$  nm) located at the center of the pit. The main difference between the pits simulated on this face and those simulated on the (100) and (010) faces is revealed when considering the topography profile of the pit following the minor-axis, which is strongly asymmetric. Whereas the angle between the (210) surface and the pit wall at the straight edge is very steep ( $\theta \approx 95^\circ$ ), the other one is much less sharp ( $\theta \approx 113^\circ$ ). The angle of the pits formed on the (210) face experimentally has still to be studied. This asymmetry is due to the fact that the direction of the dislocation is not orthogonal to the (210) face. An interesting consequence of this specific geometry is that the entire simulated pit is not visible in Fig. III.7, since part of the pit is located below the surface of the face.

Such features may correspond to the so-called “etch tubes” (Brantley et al., 1986) or “etch tunnels” (Gratz and Bird, 1993) sometimes reported in the literature, which cannot be imaged using classical surface sensitive techniques such as VSI or AFM.

Finally, the pit geometry revealed by the numerical simulations also has broader consequences for the practical measurement of crystal dissolution rates. As can be seen in Fig. III.6D, the dissolution rate of the (210) face based on Mg release exceeds that can be calculated using the overall surface topography. Such a “hidden” contribution to crystal reactivity may help explain why face-specific mineral dissolution rates determined from solution chemistry measurements sometimes overestimate dissolution rates estimated using surface sensitive techniques, such as VSI (Perez et al., 2019). Furthermore, considering that the dislocation network in crystals can be connected to the surface as a result of pit opening, intra-crystalline dissolution may occur. A detailed understanding of the solution chemistry within single pits then becomes crucial, since concentration gradients can affect the reactivity of the etch pit (Chapter 5).

To sum up, the etch pits modeled on (100) and (010) are very similar to the ones observed on enstatite samples. The orientation, shape, and symmetry of the pits are correctly predicted by the model, and result from the crystallographic structure of enstatite and orientation of dislocation lines.

#### **III.IV.4 Relation between the dissolution regime and the formation of Si-rich surface layers**

As shown in Fig. III.6, the transient regime, which is characterized by a non-stoichiometric release of Mg and Si atoms and a variable dissolution rate, spans over 7,500 to 8,250 iterations (depending on the considered face) corresponding to  $2.7 \pm 1.0$  to  $2.9 \pm 1.0$  days, when the best set of probabilities is selected (section III.II.3.6). This result suggests that the dissolution rates estimated experimentally for the (100), (010) and (210) faces were actually measured during the steady-state regime, where the dissolution is stoichiometric and the rate is constant, and may explain why the very first VSI measurements of surface retreats conducted on the (100) and (010) faces fall slightly below the regression trend line. Conversely, part of the measurements carried out on the (001) faces might have been performed during the transient regime, although this assertion is not supported experimentally, since the measured surface retreats observe a linear temporal trend. This

result is not totally surprising, considering the expected modest evolution of the dissolution rate with time inferred from the numerical outputs of the simulation for this face (Fig. III.6), which would imply that any deviation from the linear trend would fall within experimental uncertainties.

From a physical standpoint, the model outputs suggest that the transient regime corresponds to the period where the number of surface atoms increases. The number of atoms at the surface increases by a 2.5-, 2.8-, 3.5-, and 80 fold-factor for the (100), (210), (010) and (001) faces, respectively. After this transient regime, the number of each surface cation reaches a constant value, resulting in a steady-state dissolution rate. Prior to reaching the steady-state regime, the dissolution rates based on Mg or Si release have opposite trends: while the Mg release rate decreases, enstatite dissolution rate based on Si release increases with time.

The attainment of a steady-state regime thereby appears intimately connected to the dynamics of Si release, which can be explained by the large differences existing between the detachment rates of Mg and Si atoms: the preferential detachment of Mg atoms will result in a depletion of the first coordination sphere of Si atoms, in turn increasing their release rates. The simultaneous attainment of a constant dissolution rate and a constant number of Si surface atoms for the 4 faces further suggests that the mean coordination of Si surface atoms also reached a steady-state after the transient regime.

This divergence in the dynamics of Si and Mg release has another important consequence: during the transient regime, the simulations predict that the preferential release of Mg atoms results in the formation of an Mg-depleted / Si-rich surface layer. According to the simulation outputs, the thickness of the leached layer is 3.8, 6.0, 6.9 and 107 Å for (100), (210), (010), and (001) faces, respectively. Interestingly, the model therefore predicts that thick surface layers should develop on the (001) face, whereas they should be much thinner on (*hk*0) faces, which is consistent with the TEM results described in section II.III.3, and the results reported by Daval et al. (2013) for diopside dissolution. However, the model systematically underestimates the actual thickness of the layer, which may be ascribed to the fact that it neither accounts for (i) the spontaneous reorganization of the Mg-depleted layer, such as the condensation of silanol groups, which may be associated to a global variation of the volume of the surface layers, as suggested in previous studies (e.g. Schott et al., 2012; Weissbart and Rimstidt, 2000); nor for (ii) the backward reactions of Si attachment to the surface layer, following the alternative interfacial dissolution-reprecipitation mechanism

(Daval et al., 2009; Hellmann et al., 2003; Hellmann et al., 2012; Ruiz-Agudo et al., 2012). Here, and as emphasized in previous probabilistic studies Zhang and Luttge, 2009, the outputs of the model indirectly support that the preferential alkali / alkaline earth depletion during silicate dissolution is limited to the topmost layers of the minerals, and that ASSL formation should, *at least partly*, result from Si redeposition (Daval et al., 2017).

To sum up, the comparison between the experimental data and the simulation outputs suggests that the duration of the transient period is reasonably well reproduced by the model. In addition, the model predicts the formation of Mg-depleted / Si-rich layers, although their actual thickness remains underestimated. This latter result indirectly reveals that certain mechanisms that are not accounted for by the model (e.g. Si attachment reactions; condensation of silanol groups) actually occur over the course of enstatite dissolution.

#### III.V. Conclusions and perspectives

In this study, we focused on the agreement between the outputs of probabilistic simulations and the results obtained on face-specific enstatite dissolution experiments carried out at 90 °C and pH 0. Nearly 200 simulations were conducted to demonstrate that the anisotropy of enstatite dissolution rate can be satisfactorily reproduced using bond-breaking probability ratios (and therefore, activation energy differences) that are consistent with the existing literature regarding the hydrolysis of Mg-O-Mg, Mg-O-Si and Si-O-Si bonds. On the same footing, the model also correctly predicts various face-specific features, such as the orientation, symmetry, shape and dimensions of dislocation etch pits. From a physical chemistry standpoint, this agreement gives rise to the following two perspectives with respect to silicate dissolution and the silicate-water interface:

(i) Nowadays, *ab initio* calculations are generally used to feed probabilistic simulations (e.g. Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016). Conversely, our study suggests that probabilistic simulations have the ability to be a powerful tool to constrain a range of activation energies for the hydrolysis of bonds that are not available in the current literature, and/or to validate the values resulting from *ab initio* calculations. For instance, the value of  $\Delta E_{Mg-O-Mg}$  we used was selected from an experimental work Jordan and Rammensee (1996), because to the best of our knowledge, no study provided a theoretical value for this parameter. If the agreement between modeled and simulated rates and etch pit geometry is taken for granted, it could be immediately transposed to the diopside structure,



for which far-from-equilibrium rate data already exist (Daval et al., 2013), making possible the determination of a possible range for parameters such as  $\Delta E_{Mg-O-Ca}$ ,  $\Delta E_{Ca-O-Ca}$  or  $\Delta E_{Ca-O-Si}$  (note that *ab initio* data already exist for this latter parameter, see Morrow et al., 2014). This will be the subject of an upcoming paper.

(ii) On the same footing, a similar approach could be usefully transposed to other silicate structures for which rate data already exist (see Casey and Westrich, 1992, which report far-from-equilibrium rate data for a series of eight endmember orthosilicate minerals ( $M_2SiO_4$ ) which varied only by the nature of the divalent cation M they contain).

Conversely, we showed that the model underestimates the thickness of ASSLS formed on the various faces of enstatite. In itself, this result already provides insights into the dynamics of the dissolution process, as previously pointed out by Zhang and Lutge (2009): thick (i.e., several 10s of nm) ASSLS cannot be formed by a pure leaching mechanism only. This indicates where future probabilistic efforts should be directed, as the formation, growth and maturation of such layers are regularly suggested to influence the reactivity of the underlying substrate, at least in  $SiO_2(aq)$  rich solutions and mildly acidic pHs (Daval et al., 2017; Saldi et al., 2015; Wild et al., 2016; Wild et al., 2018).

#### III.VI. Acknowledgements

We warmly thank G. Morvan and R. Boutin (LHyGeS, Strasbourg) for their help with EBSD and ICP-AES measurements. M. Cabié (CP2M, Aix-Marseille) and T. Dintzer (ICPEES, Strasbourg) are acknowledged for their help with the preparation of the FIB thin sections and for providing high resolution SEM images of etch pits. A.B. thanks the University of Strasbourg for funding his PhD grant.

#### III.VII. References

- Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. THERMODYNAMIC AND KINETIC CONSTRAINTS ON REACTION-RATES AMONG MINERALS AND AQUEOUS-SOLUTIONS .1. THEORETICAL CONSIDERATIONS. *American Journal of Science*, 282(3): 237-285.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Donnadiou, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349.
- Berner, R.A., Sjöberg, E.L., Velbel, M.A., Krom, M.D., 1980. Dissolution of pyroxenes and amphiboles during weathering. *Science*, 207(4436): 1205-1206.
- Blum, A., Lasaga, A., 1988. ROLE OF SURFACE SPECIATION IN THE LOW-TEMPERATURE DISSOLUTION OF MINERALS. *Nature*, 331(6155): 431-433.
- Bortz, A.B., Kalos, M.H., Lebowitz, J.L., 1975. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *Journal of Computational Physics*, 17(1): 10-18.

- Bouissonnié, A., Daval, D., Marinoni, M., Ackerer, P., 2018. From mixed flow reactor to column experiments and modeling: Upscaling of calcite dissolution rate. *Chemical Geology*, 487: 63-75.
- Brantley, S.L., Crane, S.R., Crerar, D.A., Hellmann, R., Stallard, R., 1986. Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2349-2361.
- Brantley, S.L., Lebedeva, M., 2011. Learning to read the chemistry of regolith to understand the critical zone. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39: 387-416.
- Brantley, S.L., Olsen, A.A., 2014. 7.3 - Reaction Kinetics of Primary Rock-Forming Minerals under Ambient Conditions A2 - Holland, Heinrich D. In: Turekian, K.K. (Ed.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 69-113.
- Briese, L., Arvidson, R.S., Luttge, A., 2017. The effect of crystal size variation on the rate of dissolution—A kinetic Monte Carlo study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 212: 167-175.
- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C., 1993. Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology*, 105: 137-162.
- Cailleteau, C. et al., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7(12): 978-983.
- Cailleteau, C., Devreux, F.o., Spalla, O., Angeli, F., Gin, S., 2011. Why do certain glasses with a high dissolution rate undergo a low degree of corrosion? *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13): 5846-5855.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., 1992. CONTROL OF DISSOLUTION RATES OF ORTHOSILICATE MINERALS BY DIVALENT METAL OXYGEN BONDS. *Nature*, 355(6356): 157-159.
- Criscenti, L.J., Kubicki, J.D., Brantley, S.L., 2006. Silicate glass and mineral dissolution: Calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a Q(3) si by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> using ab initio methods. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(1): 198-206.
- Daval, D. et al., 2017. Dynamics of altered surface layer formation on dissolving silicates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 209: 51-69.
- Daval, D., Calvaruso, C., Guyot, F., Turpault, M.-P., 2018. Time-dependent feldspar dissolution rates resulting from surface passivation: Experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 498: 226-236.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- Daval, D. et al., 2009. Mechanism of wollastonite carbonation deduced from micro- to nanometer length scale observations. *American Mineralogist*, 94(11-12): 1707-1726.
- de Assis, T.A., Reis, F.D.A., 2018. Dissolution of minerals with rough surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 228: 27-41.
- Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P., Minet, Y., 2004. Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3): 13-25.
- Di Lorenzo, F. et al., 2018. The carbonation of wollastonite: A model reaction to test natural and biomimetic catalysts for enhanced CO<sub>2</sub> sequestration. *Minerals*, 8(5): 209.
- Eyring, H., 1935. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, 17: 65-82.
- Fischer, C., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2012. How predictable are dissolution rates of crystalline material? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 98(0): 177-185.
- Fischer, C., Luttge, A., 2017. Beyond the conventional understanding of water–rock reactivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 457: 100-105.
- Frugier, P. et al., 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, 380(1-3): 8-21.
- Gilman, J.J., Johnston, W.G., Sears, G.W., 1958. Dislocation Etch Pit Formation in Lithium Fluoride. *Journal of Applied Physics*, 29(5): 747-754.

- Gin, S. et al., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nat Commun*, 6.
- Gin, S.p. et al., 2011. Nuclear Glass Durability: New Insight into Alteration Layer Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(38): 18696-18706.
- Godinho, J.R.A., Piazzolo, S., Evins, L.Z., 2012. Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF<sub>2</sub>. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 86: 392-403.
- Gratz, A.J., Bird, P., 1993. Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(5): 965-976.
- Gratz, A.J., Bird, P., Quiro, G.B., 1990. Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106–236 C: Surface kinetics of “perfect” crystallographic faces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(11): 2911-2922.
- Hartman, P., Perdok, W.G., 1955. On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Crystallographica*, 8(1): 49-52.
- Hellmann, R. et al., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nat Mater*, 14(3): 307-311.
- Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R.L., Thomassin, J.-H., Abrioux, M.-F., 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 192-197.
- Hellmann, R. et al., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294–295(0): 203-216.
- Hugh-Jones, D.A., Angel, R.J., 1994. A compressional study of MgSiO<sub>3</sub>, orthoenstatite up to 8.5 GPa. *American Mineralogist*, 79(5-6): 405-410.
- Huntington, T. et al., 2000. Calcium depletion in a southeastern United States forest ecosystem. *Soil Science Society of America Journal*, 64(5): 1845-1858.
- Jordan, G., Rammensee, W., 1996. Dissolution rates and activation energy for dissolution of brucite (001): A new method based on the microtopography of crystal surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(24): 5055-5062.
- Knauss, K.G., Johnson, J.W., Steefel, C.I., 2005. Evaluation of the impact of CO<sub>2</sub>, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 217: 339-350.
- Kossel, W., 1927. Zur theorie des kristallwachstums. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1927: 135-143.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2013. A comprehensive stochastic model of phyllosilicate dissolution: Structure and kinematics of etch pits formed on muscovite basal face. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 120(0): 545-560.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2016. Kinetic Monte Carlo approach to study carbonate dissolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12): 6482-6492.
- Kwak, J.H. et al., 2010. Metal carbonation of forsterite in supercritical CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O using solid state <sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(9): 4126-4134.
- Lasaga, A.C., Blum, A.E., 1986. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2363-2379.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2004. Mineralogical approaches to fundamental crystal dissolution kinetics. *American Mineralogist*, 89(4): 527-540.
- Le Hir, G., Ramstein, G., Donnadiou, Y., Godderis, Y., 2008. Scenario for the evolution of atmospheric pCO<sub>2</sub> during a snowball Earth. *Geology*, 36(1): 47-50.
- Luetttge, A., Bolton, E.W., Lasaga, A.C., 1999. An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite; the role of reactive surface area. *American Journal of Science*, 299(7-9): 652-678.

- Lüttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., 2013. Fundamental controls of dissolution rate spectra: comparisons of model and experimental results. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7: 537-540.
- Lüttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., Kurganskaya, I., 2019. Kinetic concepts for quantitative prediction of fluid-solid interactions. *Chemical Geology*, 504: 216-235.
- Meakin, P., Rosso, K.M., 2008. Simple kinetic Monte Carlo models for dissolution pitting induced by crystal defects. *The Journal of Chemical Physics*, 129(20): 204106.
- Morrow, C.P., Nangia, S., Garrison, B.J., 2009. Ab initio investigation of dissolution mechanisms in aluminosilicate minerals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(7): 1343-1352.
- Morrow, C.P., Olsen, A.A., Kubicki, J.D., 2014. Quantum mechanical modeling of hydrolysis and H<sub>2</sub>O-exchange in Mg-, Ca-, and Ni-silicate clusters: Implications for dissolution mechanisms of olivine minerals. *American Mineralogist*, 99(11-12): 2303-2312.
- Nicoleau, L., Bertolim, M.A., 2015. Analytical model for the alite (C<sub>3</sub>S) dissolution topography. *Journal of the American Ceramic Society*.
- Noiriel, C., Daval, D., 2017. Pore-Scale Geochemical Reactivity Associated with CO<sub>2</sub> Storage: New Frontiers at the Fluid–Solid Interface. *Accounts of Chemical Research*, 50(4): 759-768.
- Noiriel, C., Oursin, M., Saldi, G., Haberthür, D., 2018. Direct determination of dissolution rates at crystal surfaces using 3D X-ray microtomography. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(1): 100-108.
- Oelkers, E.H., Schott, J., 2001. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(8): 1219-1231.
- Olsen, T.S., Kohlstedt, D.L., 1984. Analysis of dislocations in some naturally deformed plagioclase feldspars. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11(4): 153-160.
- Pelmenschikov, A., Strandh, H., Pettersson, L.G., Leszczynski, J., 2000. Lattice resistance to hydrolysis of Si–O–Si bonds of silicate minerals: ab initio calculations of a single water attack onto the (001) and (111)  $\beta$ -cristobalite surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(24): 5779-5783.
- Perez, A. et al., 2019. Comparing the reactivity of glasses with their crystalline equivalents: the case study of plagioclase feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*.
- Petit, J.C., Dellamea, G., Dran, J.C., Schott, J., Berner, R.A., 1987. MECHANISM OF DIOPSIDE DISSOLUTION FROM HYDROGEN DEPTH PROFILING. *Nature*, 325(6106): 705-707.
- Phillips-Lander, C.M. et al., 2014. Silicate dissolution in Las Pailas thermal field: Implications for microbial weathering in acidic volcanic hydrothermal spring systems. *Geomicrobiology Journal*, 31(1): 23-41.
- Phillips-Lander, C.M., Legett, C., Madden, A.S.E., Madden, M.E.E., 2017. Can we use pyroxene weathering textures to interpret aqueous alteration conditions? Yes and No. *American Mineralogist*, 102(9): 1915-1921.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016a. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016b. Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface. *Chemical Geology*, 447: 79-92.
- Rébiscoul, D. et al., 2015. Water Dynamics in Nanoporous Alteration Layer Coming from Glass Alteration: An Experimental Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(28): 15982-15993.
- Robin, V. et al., 2018. Experimental study and numerical simulation of the dissolution anisotropy of tricalcium silicate. *Chemical Geology*, 497: 64-73.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2012. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology*, 40(10): 947-950.

- Saldj, G.D. et al., 2015. Mineralogical evolution of Fe–Si-rich layers at the olivine-water interface during carbonation reactions. *American Mineralogist*, 100(11-12): 2655-2669.
- Schott, J. et al., 2012. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 98: 259-281.
- Skrotzki, W., 1994. Defect structure and deformation mechanisms in naturally deformed augite and enstatite. *Tectonophysics*, 229(1-2): 43-68.
- Smith, M.E., Knauss, K.G., Higgins, S.R., 2013. Effects of crystal orientation on the dissolution of calcite by chemical and microscopic analysis. *Chemical Geology*, 360–361(0): 10-21.
- Stranski, I.N., 1928. Zur theorie des kristallwachstums. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 136(1): 259-278.
- Turpault, M.P., Trotignon, L., 1994. The Dissolution of Biotite Single-Crystals in Dilute Hno<sub>3</sub> at 24-Degrees-C - Evidence of an Anisotropic Corrosion Process of Micas in Acidic Solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(13): 2761-2775.
- van der Lee, J., De Windt, L., 2002. CHESSTutorial and Cookbook. Updated for version 3.0., Manual Nr. LHM/RD/02/13, Paris, 116 pp.
- Velbel, M.A., 2009. Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(20): 6098-6113.
- Velbel, M.A., Barker, W.W., 2008. Pyroxene weathering to smectite: conventional and cryo-field emission scanning electron microscopy, Koua Bocca ultramafic complex, Ivory Coast. *Clays and Clay Minerals*, 56(1): 112-127.
- Venables, J., 2000. Introduction to surface and thin film processes. Cambridge University Press.
- Weissbart, E.J., Rimstidt, D.J., 2000. Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64(23): 4007-4016.
- Wild, B. et al., 2016. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442: 148-159.
- Wild, B., Imfeld, G., Guyot, F., Daval, D., 2018. Early stages of bacterial community adaptation to silicate aging. *Geology*, 46(6): 555-558.
- Xiao, Y., Lasaga, A.C., 1994. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: H<sup>+</sup> (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) catalysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(24): 5379-5400.
- Zhang, L., Luttge, A., 2009. Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6757-6770.
- Zhang, L., Lüttge, A., 2007. Al, Si order in albite and its effect on albite dissolution processes: A Monte Carlo study. *American Mineralogist*, 92(8-9): 1316-1324.

# Chapter IV: An upscaling from atomic to face scale

---

## A surrogate model of enstatite dissolution rate

Dans ce chapitre, le modèle probabiliste est utilisé afin d'explorer le rôle direct des probabilités (et donc des différences d'énergies d'activation des hydrolyses des liaisons) sur la vitesse de dissolution de l'enstatite. La réalisation d'un grand nombre de simulations montre une corrélation très forte entre cette vitesse et chacune des probabilités de rupture par une loi de puissance. Ces relations sont ensuite utilisées pour développer un modèle de substitution liant le taux de dissolution et les trois probabilités mises en jeu dans la dissolution de l'enstatite, conformément à la relation prédite analytiquement. Ce modèle de substitution est ensuite comparé aux résultats des expériences numériques menées à l'aide du modèle probabiliste. Cette comparaison permet alors de démontrer la fiabilité du modèle de substitution pour prévoir les taux de dissolution pour la gamme de probabilité étudiée.

Dans un deuxième temps, la contribution de la densité de dislocation à la dissolution est également analysée. Il est alors démontré que cette contribution peut être modélisée à l'aide d'une relation exponentielle qui prévoit notamment l'atteinte d'une valeur asymptotique à partir de laquelle une augmentation de la densité de dislocations aura un effet peu marqué sur le taux de dissolution.

Enfin, une discussion sur la notion de complexe activé est proposée. En effet, la comparaison entre le modèle de substitution et la coordination moyenne des atomes avant leur dissolution permet de discuter, non pas l'existence, mais l'unicité du complexe activé pour un minéral donné.

Ce chapitre se présente également sous la forme d'un article ayant vocation à être soumis dans une revue de spécialité.



### Table of contents

Abstract	103
IV.I. Introduction	104
IV.II. The probabilistic model	106
IV.II.1. Model description and algorithms	106
IV.II.2. Outputs of the model	108
IV.III. Results	108
IV.III.1. Dissolution rate evolution as a function of bond-breaking probabilities	108
IV.III.2. Mean first coordination sphere of released atoms	116
IV.III.3. Dislocation density	117
IV.IV. Discussion	118
IV.IV.1. Bulk dissolution rate evolution as a function of bond-breaking probabilities	118
IV.IV.2. Theoretical interpretation of the surrogate model	120
IV.IV.3. Accounting for the impact of dislocation density on the dissolution rates	122
IV.IV.4. Coordination of atoms leaving the surface and discussion of the surrogate expression: implications for the definition of an “activated complex”	125
IV.V. Conclusion	126
IV.VI. Acknowledgements	126
IV.VII. References	127



**The dissolution anisotropy of pyroxenes: A surrogate model for steady-state enstatite dissolution resulting from stochastic simulations of the hydrolysis process**

Arnaud Bouissonnié\*, Damien Daval, Philippe Ackerer

**Abstract**

Over the past decades, the field of mineral dissolution kinetics has undergone a spectacular evolution, with an increasingly detailed description of the atomic scale mechanisms of fluid-solid interactions. The development of probabilistic dissolution models has played a prominent role in this evolution, as they allow for bridging the outputs of *ab initio* calculations to macroscopic observables such as dissolution rates and nanoscale surface features. It is however admitted that these models cannot be easily adapted to simulate natural systems at large space and time scales due to the restricted dimensions and durations that can be simulated numerically. In the present study, we demonstrate that the steady-state outputs of the face-specific stochastic treatment of enstatite dissolution, which was experimentally validated in a previous paper (Chapter III), can be boiled down to a single analytical expression under the form:

$$r_{bulk}^{(hkl)} = k P_{Mg-O-Mg}^{\alpha} P_{Mg-O-Si}^{\beta} P_{Si-O-Si}^{\gamma}$$

where  $r_{bulk}^{(hkl)}$  is the steady-state dissolution rate of a defect-free (*hkl*) face [ $\text{\AA}/\text{iter}$ ],  $P_{M-O-M'}$  stands for the bond-breaking probability of the M-O-M' bond, and  $k$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  are fitting parameters adjusted following the outputs of the stochastic simulations. When dislocations are outcropping at the surface of a given (*hkl*) face of enstatite, the relation then becomes:

$$r^{(hkl)} = r_{bulk}^{(hkl)} + r_{dislocation}^{(hkl)} \left( P_{Mg-O-Mg}, P_{Mg-O-Si}, P_{Si-O-Si} \right)$$

where  $r_{dislocation}^{(hkl)}$  stands for the contribution of the dislocations to the overall dissolution rate. The derivation of simple analytical expressions to get steady-state rate data that are similar to those obtained using stochastic dissolution models may contribute to parametrize efficiently the bond-breaking probability of various atoms for pyroxene solid solutions, and raises the question of the extension of such surrogate expressions to other silicate structures. Finally, this surrogate model represents one of the possible upscaling from the atomic scale to the mineral face scale.

### IV.I. Introduction

Many complementary approaches have been developed to predict the fate of water-rock interactions, at various space and time scales. Historically, the conceptual framework underpinning the corresponding models has been closely linked to the disciplinary field in which they were developed.

When dealing with the Earth system, the first attempts to develop weathering rate laws for large space (km<sup>2</sup>) and time (Myr) scales were undoubtedly phenomenological, and strongly relied on empirical relations. The pioneering work of Berner and coworkers, aimed at reconstructing the evolution of the CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere during the Phanerozoic through the development of the BLAG (Berner et al., 1983) and GEOCARB (Berner, 1991; Berner, 1994; Berner and Kothavala, 2001) codes, was based on model weathering reactions, whose rates were largely parametrized according to empirical rate-runoff, rate-pCO<sub>2</sub> and rate-temperature relations inferred from field measurements. Since the early 90s, this approach has been gradually superseded by reactive transport models, where the source-terms of the classical reaction-dispersion-advection equation are described following kinetic rate laws derived from dissolution experiments conducted on powdered single-crystals. Although the corresponding rate equations, which relate the dissolution rate to fundamental parameters such as temperature, surface area or solution saturation state, were originally claimed to result from the transition state theory (TST) (Aagaard and Helgeson, 1982; Lasaga, 1981; Oelkers et al., 1994), several studies subsequently questioned the theoretical validity of the extension of TST to silicate dissolution (Gin et al., 2008; Lasaga, 1995), the experimental validation of which being described as nothing more than a fitting exercise with no physical basis by some authors (Luttge, 2006). More generally, a growing number of experimental studies have underlined the limitations of TST-based relations, which fail to accurately relate dissolution rates to solution saturation state (Arvidson and Luttge, 2010; Beig and Luttge, 2006; Burch et al., 1993; Daval et al., 2010; Dixit and Carroll, 2007; Hellmann and Tisserand, 2006; Nicoleau et al., 2013; Pollet-Villard et al., 2016a; Taylor et al., 2000), and are unable to account for the variability (heterogeneity and anisotropy) of crystal dissolution rates (Daval et al., 2017; Daval et al., 2013; Fischer et al., 2012; Fischer and Luttge, 2018; Godinho et al., 2012; Kurganskaya and Luttge, 2016; Perez et al., 2019; Smith et al., 2013; Wild et al., 2016). Such criticisms have emphasized the need for deeper

experimental and theoretical studies of fluid-mineral interactions from the atomic- to the nm-scale to unravel the dissolution mechanisms.

Precisely at the other end of the spatiotemporal spectrum, the advent of microscopic and spectroscopic techniques of characterization of the fluid-mineral interface offered new avenues to understand mineral reactivity (Cailleteau et al., 2008; Daval et al., 2017; Eggleston et al., 1989; Geisler et al., 2019; GRATZ et al., 1991; Hellmann et al., 2015; Jordan and Rammensee, 1996; LEONARD and HELLMANN, 2017; Luttge et al., 1999; Noiriel, 2015; Putnis and Ruiz-Agudo, 2013; Ruiz-Agudo et al., 2016; Schott and Berner, 1983; Wirth, 2004). In parallel, studies dedicated to the molecular-scale description of the silicate dissolution process following *ab initio* quantum mechanical calculations and molecular dynamics (MD) models emerged some 20 years ago (Criscenti et al., 2006; Morrow et al., 2010; Morrow et al., 2009; Morrow et al., 2014; Parker et al., 2001; Pelmeshnikov et al., 2000; Xiao and Lasaga, 1994). These studies provided essential theoretical insights into the dissolution process. Admittedly, the corresponding studies have been of limited direct interest (and were not intended) to model chemical weathering in natural settings, due the restricted durations and dimensions of the system that can be simulated numerically.

A first intermediate step in the upscaling process of dissolution reaction rates has been successfully reached with the emergence of stochastic models of silicate and carbonate dissolution (e.g. Briese et al., 2017; Cailleteau et al., 2008; de Assis and Reis, 2018; Devreux et al., 2004; Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016; Lasaga and Luttge, 2004; Meakin and Rosso, 2008; Zhang and Luttge, 2009; Zhang and Lüttge, 2007), whose parametrization may strongly rely on the results of *ab initio* calculations mentioned above, with considerable simplifications of the reaction details. Such an approach dramatically increased the size of the studied systems from clusters of a few atoms to nanocrystals of several tens of millions of atoms, simulating time scales of up to several weeks (Arvidson and Luttge, 2010 and Chapter III). However, implementing such models into reactive transport codes is not an easy task since they usually do not provide the rate laws that are required by these codes to predict the rates of water-rock interactions at large space and time scales (Godderis et al., 2006; Knauss et al., 2005). Promising strategies combining Monte Carlo simulations and Voronoi methods have been recently developed to circumvent this issue (Luttge et al., 2019; Rohlfis et al., 2018), offering the perspective to reach the next step in the upscaling process, i.e., the continuum scale, where reactive transport can be applied. Such recent breakthroughs emphasize the crucial importance of maintaining efforts to

investigate into more details the various aspects of stochastic dissolution models, which represents one of the goals of the present paper.

In a previous study (Chapter III), we showed that a stochastic model of enstatite dissolution can successfully reproduce the measured anisotropy of enstatite dissolution rates and associated surface features. In the present study, we intend to explore the hidden relations that may link together the detachment of individual atoms from the enstatite surface to the overall face-specific dissolution rates. In particular, we show that, at steady-state conditions, an analytical relation can be derived, whose parameters can be adjusted following the outputs of numerical simulations performed at the atomic scale. We then show that the resulting analytical relation can be used to predict the steady-state enstatite face-specific dissolution rates over a wide range of bond-breaking probabilities. This relation is then further extended from defect-free surfaces to defective surfaces impacted by screw dislocations. Finally, we discuss the implications of such surrogate expressions, both from the perspective of the mechanisms of pyroxene dissolution and for the upscaling of silicate dissolution rates.

### IV.II. The probabilistic model

#### IV.II.1 Model description and algorithms

A complete description of the model is given in Chapters II and III. In short, the positions of Mg, Si and O atoms provided by Hugh-Jones and Angel (1994) are used to create the enstatite cell thanks to the symmetry elements of the *Pbca* space group. Mg and Si atoms are then linked to the 6 and 4 nearest O atoms respectively. Since stochastic dissolution models generally use the bond-breaking probabilities of M-O-M' bonds (e.g., de Assis and Reis, 2018; Kurganskaya and Luttmge, 2013; Lasaga and Blum, 1986), each Mg and Si atom is then connected to its first coordination sphere (Kurganskaya and Luttmge, 2013).

Usually, the probability attributed to one event (i.e. the bond-breaking probability) is written as follows (Lasaga and Blum, 1986):

$$P = e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (\text{IV.1})$$

where  $P$  stands for the bond-breaking probability,  $E_a$  for the activation energy of the bond hydrolysis (J),  $k_B$  for the Boltzmann constant (J/K) and  $T$  for the temperature (K). In the present study, the most likely bond-breaking probability (i.e., the bond hydrolysis associated

to the lowest activation energy, Mg-O-Mg) was arbitrarily set to 0.99 and the two other probabilities were scaled according to the differences between their corresponding activation energies following:

$$\frac{P_A}{P_B} = e^{-\frac{(E_a^A - E_a^B)}{k_B T}} \quad (\text{IV.2})$$

where A and B represent two different bonds.

In agreement with previous studies (e.g., Briese et al., 2017; Cailleteau et al., 2008; de Assis and Reis, 2018; Devreux et al., 2004; Kurganskaya and Luttge, 2013; Kurganskaya and Luttge, 2016; Lasaga and Luttge, 2004; Meakin and Rosso, 2008; Zhang and Luttge, 2009; Zhang and Lüttge, 2007), an “all or none” approach has been used. This approach consists in considering the hydrolysis of atoms instead of individual bonds. In other words, for a given simulated step, an atom is released only when all the remaining bonds that connect the atom to the surface of the crystal are broken simultaneously. Otherwise, the corresponding atom remains connected to the surface. The probability of an atom M to be released in the fluid depends on the number and type of atomic bonds present in its first coordination sphere. In the case of the enstatite, this probability can be written as follow:

$$P_M = e^{-n \frac{E_{M-O-Mg}}{k_B T}} e^{-m \frac{E_{M-O-Si}}{k_B T}} = P_{M-O-Mg}^n P_{M-O-Si}^m \quad (\text{IV.3})$$

where  $n$  and  $m$  stand for the number of bonds that the considered atom shares with Mg and Si atoms respectively.

The dissolution algorithm was described in details in Chapters II and III. In brief, for each atom at the surface (i.e. for which the first coordination sphere is incomplete) a random number  $Z$  uniformly distributed between 0 and 1 is computed. If  $Z < P_M$ , the atom is dissolved (removed from the surface); if not, the atom stays at the surface. The first coordination spheres of the remaining atoms are then updated if necessary (i.e., when a removed atom was belonging to the coordination spheres of one of the remaining atoms). Because the coordination spheres are modified, the probability of dissolution  $P_M$  of the corresponding atoms is increased.

The impact of dislocation density has also been studied by additional simulations for the (100) face. Dislocations were introduced as lines running parallel to the [100] axis, in agreement with previous observations (Skrotzki, 1994). To simulate the faster dissolution at dislocation sites (placed at the center of the reactive surface), the bond-breaking probabilities

associated to the atoms belonging to the dislocation line were set to 1 following Kurganskaya and Lutge (2013).

One of the goals of this study was to understand how the dissolution rate evolves as a function of the probabilities used as input parameters. To do so, each of the three fundamental probabilities ( $P_{\text{Mg-O-Mg}}$ ,  $P_{\text{Si-O-Mg}}$ , or  $P_{\text{Si-O-Si}}$ ) was varied in a given range while the other two remained constant.

Finally, the boundary conditions (BC) were designed as follow: atoms which are part of the side cells cannot be dissolved. Since it can induce a dependence of the dissolution rate on the size of the reactive surface, we have chosen surfaces that are great enough to avoid any impact of the BC on the dissolution rate.

### IV.II.2. Outputs of the model

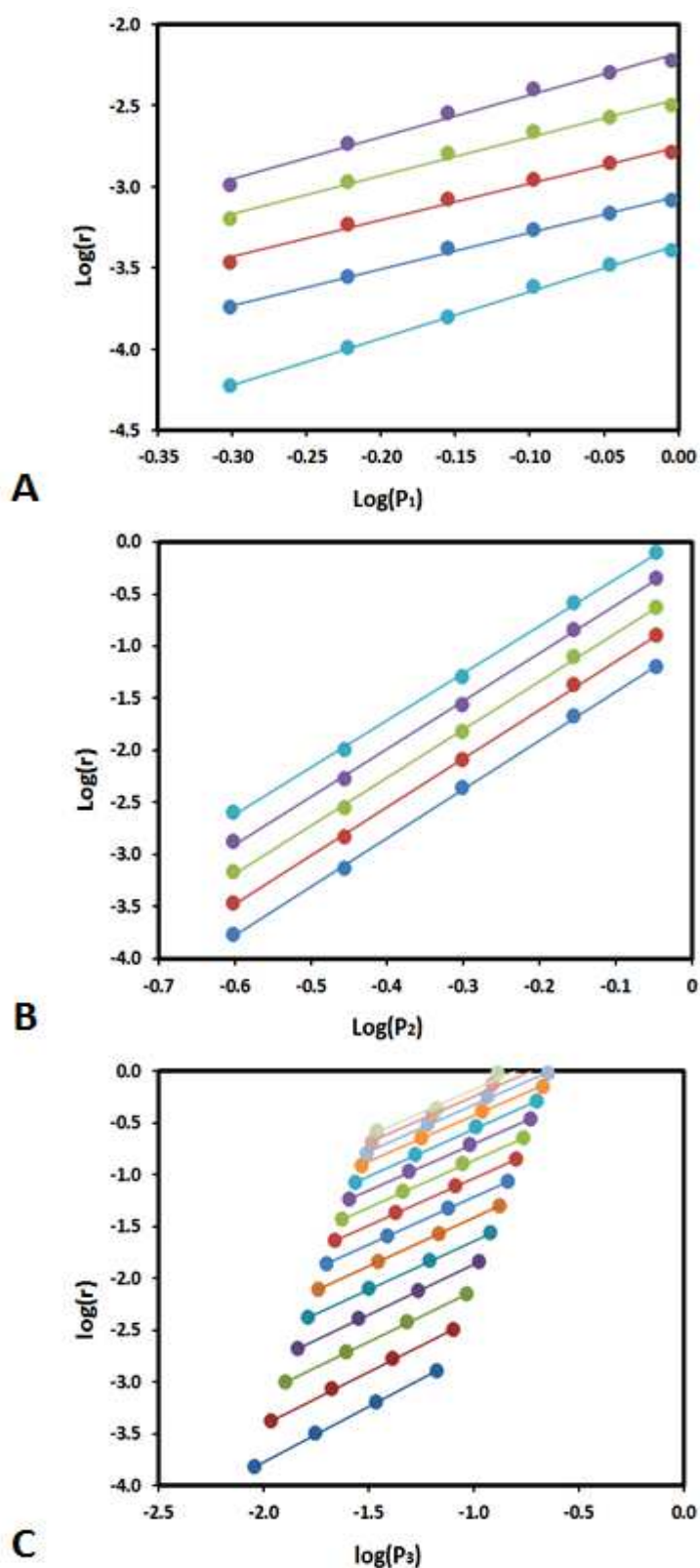
In order to determine the dissolution rate, the number of Mg and Si atoms that are released at each step (iteration) is stored. In this study, the steady-state dissolution rate calculation is based on the release of Si atoms (equivalent to the one based on Mg atoms departure and mean surface height at steady-state conditions; Chapter III):

$$r^{(hkl)} = \frac{V_{cell}}{iter \times N_{Si,cell} \times S \times \bar{V}} \sum_{i=1}^{iter} N_{Si,i} \quad (IV.4)$$

where  $r^{(hkl)}$  stands for the dissolution rate ( $\text{\AA}/\text{it}$ ) of a given face (here, either (100), (010) or (001)),  $N_{Si,i}$  for the number of Si atoms released for each iteration  $i$ ,  $N_{Si,cell}$  for the number of Si atoms in enstatite cell (16),  $iter$  for the total number of iterations,  $\bar{V}$  for the enstatite molar volume ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ), and  $S$  for the geometric surface of the crystal face ( $\text{\AA}^2$ ). The second output of the model is related to the chemical environment of the atoms when they are released from the surface. In particular, knowledge of the first coordination sphere of each atom that has been dissolved allows for the determination of the number of Mg and Si atoms that were connected to the released M atoms.

## IV.III. Results

### IV.III.1. Dissolution rate evolution as a function of bond-breaking probabilities



**Figure IV.1.** Results of the different simulations for the (100) face. Each graph represents the evolution of the steady-state dissolution rate as a function of the logarithm of: (A)  $P_1$  ( $P_{\text{Mg-O-Mg}}$ ), (B)  $P_2$  ( $P_{\text{Mg-O-Si}}$ ) and (C)  $P_3$  ( $P_{\text{Si-O-Si}}$ ). Each color represents a different  $\Delta E$  between the two other probabilities which remains fixed. Slopes and intercepts are given in Table IV.1.



## Chapter IV: An upscaling from atomic to face scale

	$P_{MgOMg}$	$P_{MgOSi}$	$P_{SiOSi}$	$\Delta E$ (MgOMg-MgOSi) (kJ/mol)	$\Delta E$ (MgOSi-SiOSi) (kJ/mol)	$\Delta E$ (MgOMg-SiOSi) (kJ/mol)	a	b	R <sup>2</sup>
	0.99 - 0.50	0.30	0.01	-	10.0	-	2.87	-3.36	1.00
	0.99 - 0.60	0.30	0.02	-	8.0	-	2.23	-3.06	1.00
	0.99 - 0.70	0.30	0.04	-	6.0	-	2.26	-2.75	0.99
	0.99 - 0.80	0.30	0.08	-	4.0	-	2.37	-2.46	0.99
	0.99 - 0.90	0.30	0.15	-	2.0	-	2.59	-2.18	0.99
	0.99	0.90 - 0.25	0.01	-	-	14.0	4.68	-0.97	1.00
	0.99	0.90 - 0.26	0.02	-	-	12.0	4.67	-0.68	1.00
	0.99	0.90 - 0.27	0.04	-	-	10.0	4.62	-0.41	1.00
	0.99	0.90 - 0.28	0.07	-	-	8.0	4.59	-0.15	1.00
(100)	0.99	0.90 - 0.29	0.14	-	-	6.0	4.53	0.10	1.00
	0.99	0.25	0.0665 - 0.0091	4.2	-	-	1.06	-1.64	1.00
	0.99	0.30	0.0798 - 0.0109	3.6	-	-	1.02	-1.37	1.00
	0.99	0.35	0.0930 - 0.0128	3.1	-	-	0.98	-1.14	1.00
	0.99	0.40	0.1063 - 0.0146	2.7	-	-	0.97	-0.90	1.00
	0.99	0.45	0.1196 - 0.0164	2.4	-	-	0.94	-0.70	1.00
	0.99	0.50	0.1329 - 0.0182	2.1	-	-	0.93	-0.49	1.00
	0.99	0.55	0.1462 - 0.0200	1.8	-	-	0.92	-0.29	1.00
	0.99	0.60	0.1595 - 0.0219	1.5	-	-	0.92	-0.12	1.00

### Chapter IV: An upscaling from atomic to face scale

0.99	0.65	0.1728 - 0.0237	1.3	-	-	0.91	0.05	1.00
0.99	0.70	0.1861 - 0.0255	1.0	-	-	0.90	0.20	1.00
0.99	0.75	0.1994 - 0.0273	8.4	-	-	0.90	0.34	1.00
0.99	0.80	0.2127 - 0.0292	6.4	-	-	0.89	0.45	1.00
0.99	0.85	0.2260 - 0.0310	4.6	-	-	0.90	0.57	1.00
0.99	0.90	0.2393 - 0.0328	2.9	-	-	0.90	0.66	1.00
0.99	0.95	0.2526 - 0.0346	1.2	-	-	0.89	0.72	0.99

	$P_{MgOMg}$	$P_{MgOSi}$	$P_{SiOSi}$	$\Delta E$ (MgOMg-MgOSi) (kJ/mol)	$\Delta E$ (MgOSi-SiOSi) (kJ/mol)	$\Delta E$ (MgOMg-SiOSi) (kJ/mol)	a	b	R <sup>2</sup>
(010)	0.99 - 0.50	0.30	0.01	-	10.0	-	2.18	-3.08	1.00
	0.99 - 0.60	0.30	0.02	-	8.0	-	2.24	-2.83	1.00
	0.99 - 0.70	0.30	0.04	-	6.0	-	2.24	-2.60	1.00
	0.99 - 0.80	0.30	0.08	-	4.0	-	2.21	-2.39	1.00
	0.99 - 0.90	0.30	0.15	-	2.0	-	2.21	-2.18	1.00
	0.99	0.90 - 0.25	0.01	-	-	14.0	4.48	-0.78	1.00
	0.99	0.90 - 0.26	0.02	-	-	12.0	4.48	-0.54	1.00
	0.99	0.90 - 0.27	0.04	-	-	10.0	4.72	-0.19	1.00
	0.99	0.90 - 0.28	0.07	-	-	8.0	4.79	0.72	1.00
	0.99	0.90 - 0.29	0.14	-	-	6.0	4.79	0.29	1.00

### Chapter IV: An upscaling from atomic to face scale

0.99	0.25	0.0665	-0.0091	4.2	-	-	0.75	-1.92	1.00
0.99	0.30	0.0798	-0.0109	3.6	-	-	0.82	-1.48	1.00
0.99	0.35	0.0930	-0.0128	3.1	-	-	0.75	-1.23	1.00
0.99	0.40	0.1063	-0.0146	2.7	-	-	0.76	-0.94	1.00
0.99	0.45	0.1196	-0.0164	2.4	-	-	0.77	-0.68	1.00
0.99	0.50	0.1329	-0.0182	2.1	-	-	0.79	-0.45	1.00
0.99	0.55	0.1462	-0.2000	1.8	-	-	0.79	-0.25	1.00
0.99	0.60	0.1595	-0.0219	1.5	-	-	0.79	-0.06	1.00
0.99	0.65	0.1728	-0.0237	1.3	-	-	0.78	0.10	1.00
0.99	0.70	0.1861	-0.0255	1.0	-	-	0.78	0.25	1.00
0.99	0.75	0.1994	-0.0273	8.4	-	-	0.77	0.38	0.99
0.99	0.80	0.2127	-0.0292	6.4	-	-	0.74	0.47	0.99
0.99	0.85	0.2260	-0.0310	4.6	-	-	0.71	0.54	0.98
0.99	0.90	0.2393	-0.0328	2.9	-	-	0.66	0.59	0.97
0.99	0.95	0.2526	-0.0346	1.2	-	-	0.60	0.60	0.94

	$P_{MgOMg}$	$P_{MgOSi}$	$P_{SiOSi}$	$\Delta E$ (MgOMg-MgOSi) (kJ/mol)	$\Delta E$ (MgOSi-SiOSi) (kJ/mol)	$\Delta E$ (MgOMg-SiOSi) (kJ/mol)	a	b	R <sup>2</sup>
(001)	0.99 - 0.50	0.30	0.01	-	10.0	-	7.46	-1.72	1.00
	0.99 - 0.60	0.30	0.02	-	8.0	-	6.77	-1.77	1.00

### Chapter IV: An upscaling from atomic to face scale

---

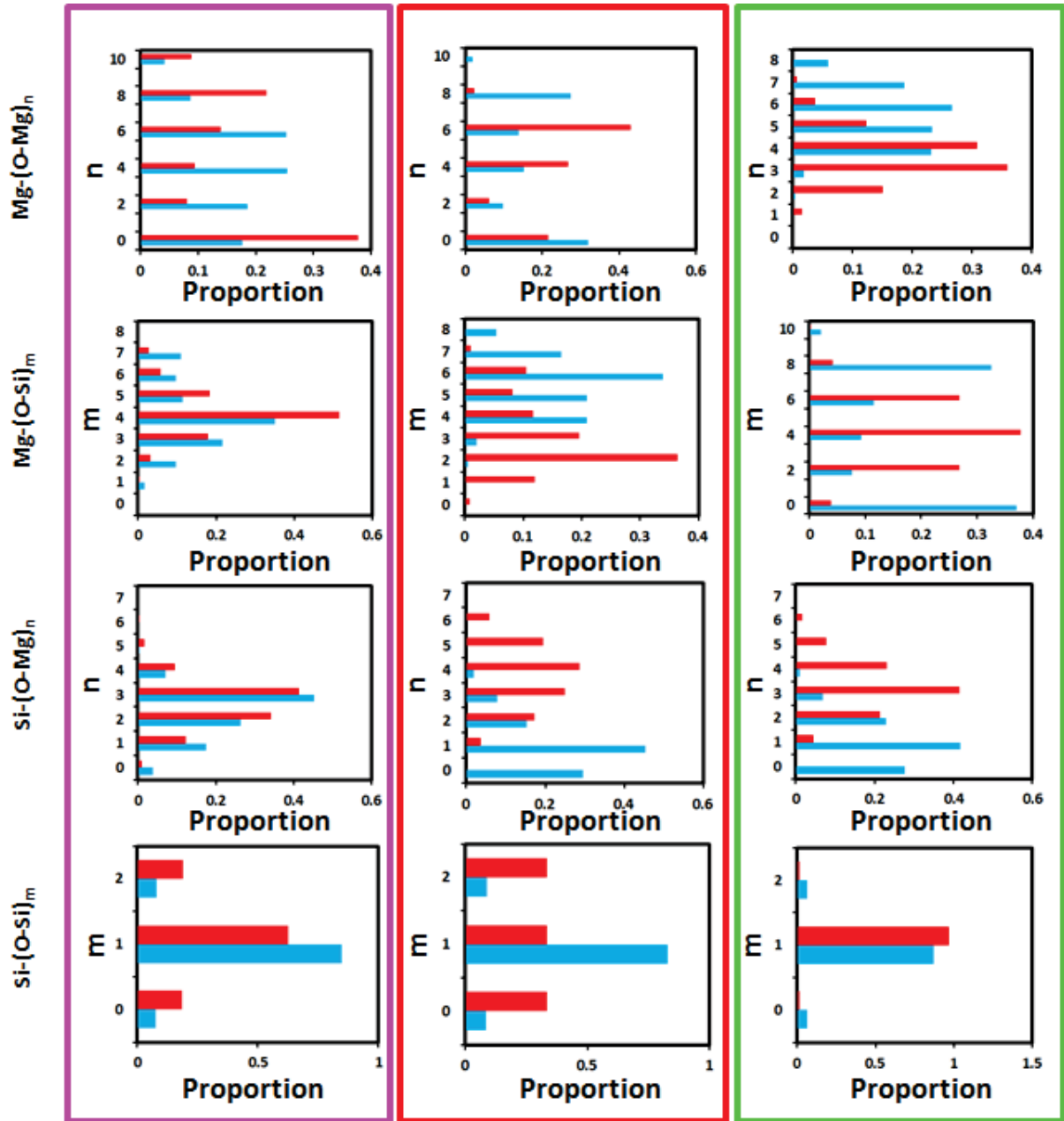
0.99 - 0.70	0.30	0.04	-	6.0	-	6.64	-1.73	0.99
0.99 - 0.80	0.30	0.08	-	4.0	-	5.88	-1.74	0.98
0.99 - 0.90	0.30	0.15	-	2.0	-	5.05	-1.73	0.96
<hr/>								
0.99	0.90 - 0.25	0.01	-	-	14.0	4.09	0.39	1.00
0.99	0.90 - 0.26	0.02	-	-	12.0	4.20	0.46	1.00
0.99	0.90 - 0.27	0.04	-	-	10.0	4.23	0.48	1.00
0.99	0.90 - 0.28	0.07	-	-	8.0	4.21	0.49	1.00
0.99	0.90 - 0.29	0.14	-	-	6.0	4.23	0.51	1.00
<hr/>								
0.99	0.25	0.0665	-0.0091	4.2	-	0.17	-1.81	0.99
0.99	0.30	0.0798	-0.0109	3.6	-	0.15	-1.52	0.97
0.99	0.35	0.0930	-0.0128	3.1	-	0.13	-1.27	0.98
0.99	0.40	0.1063	-0.0146	2.7	-	0.12	-1.04	0.99
0.99	0.45	0.1196	-0.0164	2.4	-	0.15	-0.80	0.99
0.99	0.50	0.1329	-0.0182	2.1	-	0.12	-0.63	0.99
0.99	0.55	0.1462	-0.2000	1.8	-	0.12	-0.45	0.99
0.99	0.60	0.1595	-0.0219	1.5	-	0.11	-0.30	0.99
0.99	0.65	0.1728	-0.0237	1.3	-	0.12	-0.14	1.00
0.99	0.70	0.1861	-0.0255	1.0	-	0.14	0.02	1.00
0.99	0.75	0.1994	-0.0273	8.4	-	0.14	0.14	0.99
0.99	0.80	0.2127	-0.0292	6.4	-	0.14	0.26	0.99

## Chapter IV: An upscaling from atomic to face scale

0.99	0.85	0.2260 - 0.0310	4.6	-	-	0.14	0.35	0.98
0.99	0.90	0.2393 - 0.0328	2.9	-	-	0.15	0.44	0.98
0.99	0.95	0.2526 - 0.0346	1.2	-	-	0.16	0.51	0.95

**Table IV.1.** Different  $\Delta E_a$  values used in this study (the “-” symbol indicates that  $\Delta E_a$  varies). The slope (a), intercept (b) and correlation coefficient ( $R^2$ ) of the linear regression of  $\log(\mathbf{r}) = \mathbf{f}(\log(\mathbf{P}))$  are given in the last three columns (see text for details). When  $P_{Mg-O-Mg}$  was left constant, its value was set to 0.99. This value allows for minimizing the simulation time required while having the possibility to associate a physical corresponding  $E_a$  value. When the relation between dissolution rate and  $P_{Mg-O-Mg}$  was studied,  $P_{Mg-O-Si}$  was arbitrarily set to 0.3. Finally, all simulations were constrained to verify the following relation  $P_{Mg-O-Mg} > P_{Mg-O-Si} > P_{Si-O-Si}$ .

In total, 345 simulations have been conducted (115 per face) to explore a wide range of activation energies. Over these 115 simulations, 30 were dedicated to unravelling the dependence of the dissolution rate evolution on  $P_{Mg-O-Mg}$  ( $P_1$ ), 25 on  $P_{Mg-O-Si}$  ( $P_2$ ), and 60 on



**Figure IV.2.** Distribution of the different coordination spheres of an atom (the two first lines for Mg, the two others for Si) right before its dissolution. The proportion is defined by the number of atoms at the surface having  $m$  or  $n$  bounds divided by the total number of atoms. Blue and red bars correspond to a set of low ( $P_1 = 0.5$ ,  $P_2 = 0.3$  and  $P_3 = 0.0109$ ) and high ( $P_1 = 0.99$ ,  $P_2 = 0.3$  and  $P_3 = 0.1547$ ) probability values, respectively. Magenta, red and green rectangle stand for the simulations on (100), (010) and (001) faces respectively.

$P_{Si-O-Si}$  ( $P_3$ ). As an illustration, the treatment of the outputs of the simulation conducted with the (100) face is depicted in Fig. IV.1. As expected, the simulations with the lowest probabilities correspond to those resulting in the lowest steady-state dissolution rates. The different datasets of probabilities (one set corresponds to one value of  $P_1$ ,  $P_2$  and  $P_3$  as the master variable, all else being constant) have been sorted into different groups according to their fixed  $\Delta E$  value. A total of 25 groups per face were analyzed (5 groups of 6 datasets, 5 groups of 5 datasets and 15 groups of 4 datasets for the  $r = f(P_1)$ ,  $r = f(P_2)$  and  $r = f(P_3)$  cases respectively). These different groups and the full data set are listed in the Table 1.

A linear relationship between the logarithm of the dissolution rate and the logarithm of the bond-breaking probabilities can be observed for the different experiments (see Fig. IV.1). This linear model provides quite satisfactory results. Moreover, the slope remains constant when changing the activation energy for the hydrolysis of one bond, whatever the difference in the activation energy of the two other bonds (i.e. the slopes are the same for the results shown in Fig. IV.1A, IV.1B and IV.1C). Slopes, intercepts and  $R^2$  of these linear regressions are listed in Table. IV.1.

### IV.III.2. Mean first coordination sphere of released atoms

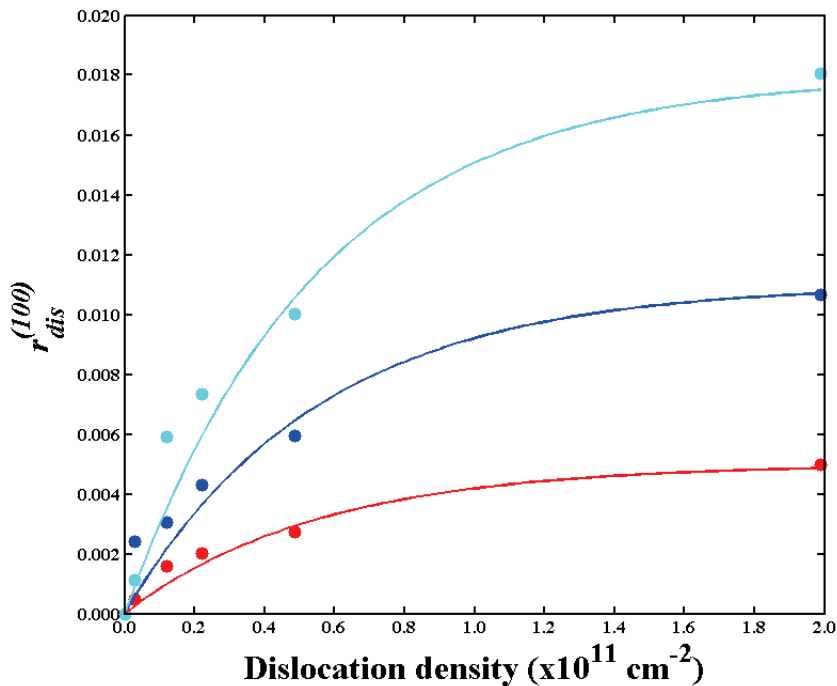
The attainment of a mean surface configuration when steady-state dissolution rates are reached represents a common trait of all simulations. The corresponding mean first coordination spheres of the M atoms at the iteration step of their detachment from the surface are depicted in Fig. IV.2. The coordination spheres will be referred as M-(O-Mg) $_n$  or M-(O-Si) $_m$  in the following ( $m$  and  $n$  standing for the number of Mg and Si neighbors, respectively). Whereas the coordination of Si-(O-Si) $_m$  is dominated by a single mode for which  $m = 1$ , others are more dispersed around one or more principal modes. Regarding the Mg-(O-Mg) $_n$ ,  $n$  is always an even number, regardless of the set of probabilities, consistent with the structure of enstatite. The value of the principal modes of Mg-(O-Mg) $_n$ , Mg-(O-Si) $_m$ , and Si-(O-Mg) $_m$  depends on the probability and differs from one face to another, as illustrated in in Fig. IV.2, where the blue and red bars corresponds to two distinct sets of probabilities ( $[P_1 = 0.99, P_2 = 0.3, P_3 = 0.0109]$  and  $[P_1 = 0.7, P_2 = 0.3$  and  $P_3 = 0.1547]$ ) selected from the slowest and fastest range of dissolution rates respectively. However, these distributions reveal that the mean coordination spheres remain constant, regardless of the set of probabilities used to run



the simulation or the face that is considered ( $4.02 \pm 0.01$ ;  $6.64 \pm 0.02$  and  $1.002 \pm 0.002$  for MgOMg; MgOSi+SiOMg and SiOSi bonds, respectively).

### IV.III.3. Dislocation density

The results of simulations conducted with dislocations are reported in Fig. IV.3. The dislocation density has been investigated by varying the size of the reactive surface (i.e., all simulations were conducted using a single dislocation line, while varying the simulated surface area). Simulations containing dislocations have been conducted on the (100) face. The presented result show the relation between the dissolution rate and the dislocation density after subtraction of the “bulk” contribution to the overall dissolution rate (i.e.,



**Figure IV.3.** Contribution of dislocation rate ( $r_{dis}^{(100)}$ ) to the total dissolution rate ( $r_{tot}^{(100)}$ ) as a function of the dislocation density. The filled circles represent the results of the different simulations and lines, the application of Eq. IV.16 using the parameters that allow for the best fit of all the simulations. Colors represent different  $[P_1; P_2; P_3]$  input probabilities: [0.99; 0.25; 0.0669], [0.99; 0.3; 0.0109] and [0.99; 0.25; 0.0096] for the cyan, blue and red lines respectively. Values of  $k_{app}$  are 0.018, 0.011 and 0.005 for the cyan, blue and red lines respectively.

$r_{dis}^{(hkl)} = r^{(hkl)} - r_{bulk}^{(hkl)}$ ). The results highlight an asymptotic relationship between dissolution rate and dislocation density.

#### IV.IV. Discussion

##### IV.IV.1 Bulk dissolution rate evolution as a function of bond-breaking probabilities

From the numerical experiments described in Section IV.III.1, the steady state dissolution rates of enstatite (defined as congruent and constant dissolution rates with time) are proportional to each individual bond-breaking probability raised at a given power inferred from the linear regressions depicted in a log-log diagram (Fig. IV.1). Moreover, since the slope of the linear regression between  $\text{Log}(P_i)$  ( $i$  stands for MgOMg or MgOSi or SiOSi) and  $\text{Log}(r)$  is constant whatever the difference between the two other involved probabilities; a more general function of the dissolution rate can be written as:

$$r_{bulk}^{(hkl)} = k P_{MgOMg}^{\alpha} P_{MgOSi}^{\beta} P_{SiOSi}^{\gamma} \quad (\text{IV.5})$$

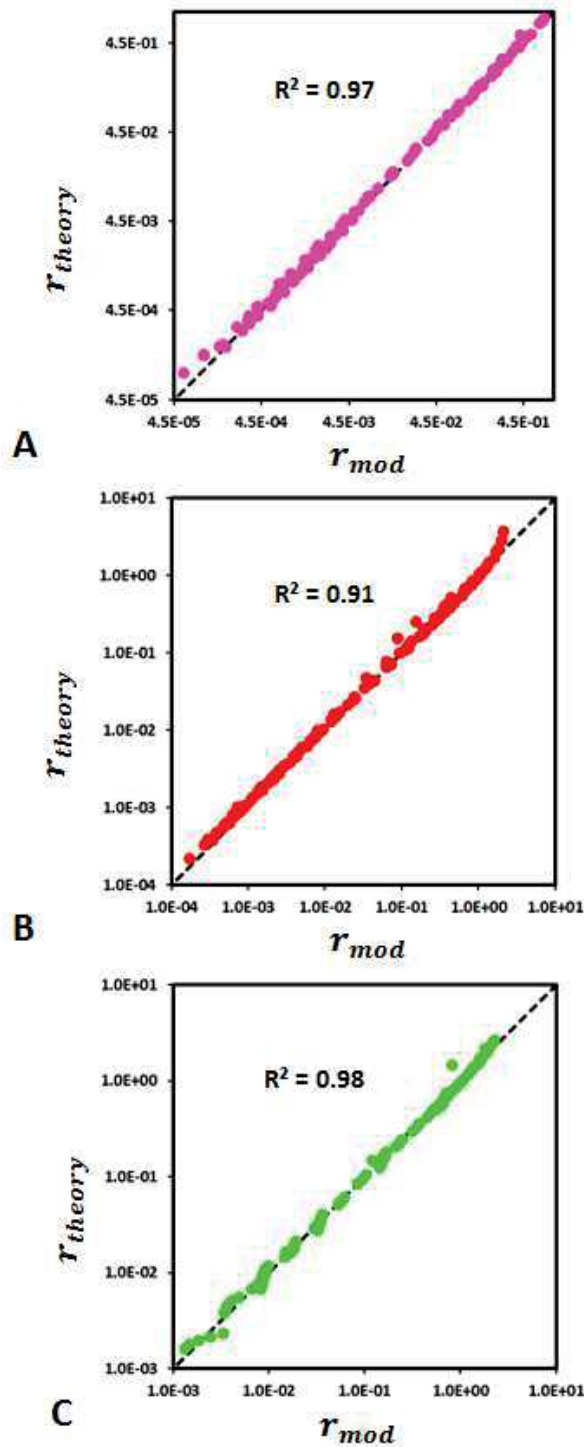
where  $k$  is a constant and  $\alpha, \beta, \gamma$  are the corresponding slopes listed in Table IV.2 for the various regressions. The parameter  $k$  is then obtained using equation IV.5 and is constant for each face. The different parameter values are summarized in Table IV.2, the  $\alpha, \beta, \gamma$  values are obtained by taking the average values of the corresponding slopes and the dissolution rates calculated with the surrogate model (Eq. IV.5) are compared with the simulated one in Fig. IV.4.

Face	$k$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
(100)	8.87	2.46	4.62	0.94
(010)	7.80	2.22	4.65	0.75
(001)	4.72	6.36	4.19	0.14

**Table IV.2.** Values of the different face-specific parameters of the surrogate model.

If the parameter  $\alpha$  can be considered as constant for (100) and (010) faces, it is a rough approximation for some of the simulations conducted on the (001) face (Table IV.1). The slope that corresponds to a variation of  $P_1$  decreases from 7.46 to 5.05 when the difference between  $E_{MgOSi}$  and  $E_{SiOSi}$  decreases i.e. when  $E_{MgOSi}$  gets closer to  $E_{SiOSi}$ . Considering that the limiting factor of the dissolution is the SiOSi bond, this limiting effect can become predominant and the dissolution is mainly driven by the bond-breaking probability of the

SiOSi bond. However, despite this approximation and the apparent trend for the (001) face, the proposed model described by equation IV.5 is able to reproduce the simulated dissolution rates (Figure IV.4) for the three different faces.



**Figure IV.4.** Comparison between the dissolution rates estimated with the surrogate model ( $r_{theory}$ ) and experimental dissolution rates ( $r_{mod}$ ) for faces (100) (A), (010) (B) and (001) (C).

#### IV.IV.2. Theoretical interpretation of the surrogate model

The development of the surrogate expression given in Eq. IV.5 is derived from a statistical analysis of the outputs of the stochastic simulations of enstatite dissolution, with no preconception of the mathematical form that should be used to relate the steady-state dissolution rates to the individual bond-breaking probabilities describing enstatite hydrolysis. In the present section, we provide a theoretical validation of Eq. IV.5.

The dissolution rate can be defined as the derivative of the number of atoms that are dissolved with time:

$$r = \frac{dN_{M,d}}{dt} \quad (\text{IV.6})$$

where  $N_{M,d}$  stands for the amount of dissolved atoms belonging to the M species during the time interval  $dt$ . Arguably,  $N_{M,d}$  should depend on two parameters: the amount of atoms located at the mineral surface ( $N_{M,S}$ ) and the intrinsic detachment rate of these atoms. Importantly, classical theories of dissolution kinetics suggest that at steady-state conditions,  $N_{M,S}$  is constant and proportional to the considered surface area (e.g., Aagaard and Helgeson, 1982). This aspect was numerically verified in our previous study (Chapter III), where we showed that the amount of surface atoms level to a plateau as soon as the dissolution becomes congruent and the dissolution rate is constant.

At steady state, the number of dissolved atoms of Mg or Si is given by:

$$N = \hat{N}_{Mg} P_{Mg} = \hat{N}_{Si} P_{Si} \quad (\text{IV.7})$$

where  $N$  is the number of dissolved atoms of Mg or Si,  $\hat{N}_A$  is the number of atoms A (Mg or Si) at the mineral surface,  $P_A$  is the probability that A atom is dissolved. Following the previous equation,  $N$  can be rewritten as:

$$N = \sqrt{\hat{N}_{Mg} P_{Mg} \hat{N}_{Si} P_{Si}} \quad (\text{IV.8})$$

The dissolution of an A atom for a given coordination sphere  $i$  is given by:

$$P_{A,i} = P_{A-A}^{\alpha_i} P_{A-B}^{\beta_i} \quad (\text{IV.9})$$

where  $\alpha_i$  and  $\beta_i$  are the number of bonds connecting the considered A atom to another A or to a B atom (Si or Mg accordingly), respectively. At the solid surface, we consider that there are  $N_C$  different coordination spheres and  $n_i$  atoms with a coordination sphere  $i$ . Therefore, the probability to dissolve the A atom over the mineral face is:

$$P_A = \frac{1}{\hat{N}_A} \sum_{i=1}^{N_C} n_i P_{A-A}^{\alpha_i} P_{A-B}^{\beta_i} \quad \text{and} \quad \hat{N}_A = \sum_{i=1}^{N_C} n_i \quad (\text{IV.10})$$

Or

$$P_A = \frac{1}{\hat{N}_A} \left( \sum_{i=1}^{N_C} n_i P_{A-A}^{\alpha_i - \alpha_A} P_{A-B}^{\beta_i - \beta_A} \right) P_{A-A}^{\alpha_A} P_{A-B}^{\beta_A} = k_A P_{A-A}^{\alpha_A} P_{A-B}^{\beta_A} \quad (\text{IV.11})$$

with

$$k_A = \frac{1}{\hat{N}_A} \sum_{i=1}^{N_C} n_i P_{A-A}^{\alpha_i - \alpha_A} P_{A-B}^{\beta_i - \beta_A} \quad (\text{IV.12})$$

Therefore, the number of dissolved atoms is:

$$\begin{aligned} N &= \sqrt{\hat{N}_{Mg} \hat{N}_{Si}} \sqrt{k_{Mg} P_{MgOMg}^{\alpha_{Mg}} P_{MgOSi}^{\beta_{Mg}} k_{Si} P_{SiOSi}^{\alpha_{Si}} P_{MgOSi}^{\beta_{Si}}} \\ &= \sqrt{\hat{N}_{Mg} k_{Mg} \hat{N}_{Si} k_{Si}} P_{MgOMg}^{\alpha} P_{MgOSi}^{\beta} P_{SiOSi}^{\gamma} \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

with  $\alpha = \alpha_{Mg}$ ,  $\beta = \beta_{Mg} + \beta_{Si}$ ,  $\gamma = \alpha_{Si}$ .

The statistical analysis of the numerical experiments provides some values of the parameters  $k$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (see table 2). Surprisingly, the parameter  $k$  does not depend on the probabilities  $P_{A-A}$  and  $P_{A-B}$  in the range of the numerical values used for the experiments. An appropriate choice of  $(\alpha_A, \beta_A)$  may explain this property. Assume that  $\alpha_A = \alpha_j$  and  $\beta_A = \beta_j$ , the constant  $k_A$  can be rewritten as:

$$k_A = \frac{n_j}{\hat{N}_A} + \frac{1}{\hat{N}_A} \sum_{i=1, i \neq j}^{N_C} n_i P_{A-A}^{\alpha_i - \alpha_j} P_{A-B}^{\beta_i - \beta_j} \quad (\text{IV.14})$$

Therefore,  $k_A$  is a constant value if  $n_j \gg \sum_{i=1, i \neq j}^{N_C} n_i P_{A-A}^{\alpha_i - \alpha_j} P_{A-B}^{\beta_i - \beta_j}$  which is possible since  $P_{A-A}$  and  $P_{A-B}$  are smaller than 1 and if  $(\alpha_i > \alpha_j, \beta_i > \beta_j)$  to have positive exponents. Furthermore, in the simulations, this assumption may be validating since  $k_A \approx \frac{n_j}{\hat{N}_A}$  is verified ( $\frac{n_j}{\hat{N}_A}$  is close

to the principal coordination modes)

Finally, this demonstrates that the dissolution rate is therefore compatible with Eq. IV.5:

$$r = W \frac{N}{dt} = W \frac{k P_{MgOMg}^{\alpha} P_{MgOSi}^{\beta} P_{SiOSi}^{\gamma}}{dt} \quad \text{with} \quad W = \frac{V_{cell}}{iter \times N_{cmx} \times S \times \bar{V}} \quad (\text{IV.15})$$

with  $N_{cmx}$  standing for the number of "complex" (see IV.IV.4) in the enstatite cell.

### IV.IV.3. Accounting for the impact of dislocation density on the dissolution rates

Dislocations have a measurable impact on the dissolution rate, whatever the set of probabilities that was tested. This result is consistent with numerical and experimental studies that showed that the presence of dislocations outcropping at mineral surfaces globally increases the dissolution rate when the nucleation of etch pits is thermodynamically favorable (i.e., at far-from-equilibrium conditions, see Arvidson and Luttge, 2010; Burch et al., 1993; Hellmann and Tisserand, 2006; Lasaga and Luttge, 2001; Pollet-Villard et al., 2016b; Smith et al., 2013). However, when dealing with natural samples, the dislocation density remains a parameter impossible or difficult to control *a priori*, which complicates the prediction of its impact on dissolution rate. Furthermore, several studies showed that the mineral dissolution rate is not a strictly increasing function of the dislocation density (e.g., Lasaga and Luttge, 2001; Pollet-Villard et al., 2016b; Schott et al., 1989) since above a given threshold, the dissolution rate no longer varies with the dislocation density.

To qualitatively comply with the above-mentioned studies, the results for the (100) face (Fig. IV.3) were fitted using the following empirical relation between dislocation density and the additional dissolution rate resulting from etch pit opening at dislocation outcrop (see Section IV.III.3.), which verifies that the dissolution rate levels to a plateau value when the dislocation density tends towards infinity:

$$r_{dis}^{(100)} = k_{app} \left( 1 - e^{-\frac{\rho_d}{\omega}} \right) \quad (IV.16)$$

where  $k_{app}$  and  $\omega$  ( $\approx 5.51 \times 10^{10}$ ) are empirical parameters that were obtained by calibration on the the outputs of the simulations, and  $\rho_d$  is the dislocation density. Whereas  $\omega$  does not seem to vary with the probabilities used as input parameters, it clearly appears that  $k_{app}$  (Fig. IV.3) depends on the individual bond-breaking probabilities. From a physical standpoint, this observation may result from the fact the first coordination spheres of atoms in the vicinity of a dislocation line differ from those of atoms considered for defect-free surface.

Considering this apparent relationship between  $k_{app}$  and the probabilities, a first tentative to link the global rate to the probabilities and the dislocation density was performed using the same exponent for each probability as the “bulk” case. Since the global rate is equivalent to  $r^{(hkl)} = r_{bulk}^{(hkl)} + r_{dis}^{(hkl)}$ , it is possible to assume the following relation:

$$r^{(hkl)} = \left[ k + k_{dis} \left( 1 - e^{-\frac{\rho_d}{\omega}} \right) \right] P_1^\alpha P_2^\beta P_3^\gamma \quad (IV.17)$$

A comparison between this relation and the experimental results is given in Fig. IV.5A and the value of  $k_{dis}$  is given in Table IV.3. If the relationship between the surrogate model and the results of the simulations has shown a good agreement in the “bulk” case ( $R^2 > 0.9$  in all cases), it is not the case when using Eq. IV.17 for which  $R^2 = 0.76$ . However, this may be due to the fact that  $\omega$  was chosen to be independent on the probabilities in order to reduce the number of parameters sensitive to them.

In order to improve the agreement between the surrogate model of the global rate and the results of the simulations, numerical experiments were run for face (100) with dislocations similarly to Section IV.IV.1.

The dissolution rates were fitted using the following model:

$$r_{dis}^{(hkl)} = k_{dis} P_1^{\alpha_{dis}} P_2^{\beta_{dis}} P_3^{\gamma_{dis}} \left( 1 - e^{-\frac{\rho_d}{\omega}} \right) \quad (IV.18)$$

The values of  $\alpha_{dis}, \beta_{dis}, \gamma_{dis}$  are lower than those obtained in the “bulk” (defect-free) case (Table IV.3), which makes sense since the coordination spheres of atoms are arguably lower in the vicinity of the dislocation line, resulting in greater measured dissolution rates.

$k_{dis}$	$\alpha_{dis}$	$\beta_{dis}$	$\gamma_{dis} \gamma$	$R^2$
<b>227.9</b>	<b>2.46</b>	<b>4.62</b>	<b>0.94</b>	<b>0.72</b>
<b>44.7</b>	2.09	4.09	0.67	0.86

**Table IV.3.** Values of the parameters involved in the model described by equation (IV.17) and (IV.18) and the correlation factor R. In bold the fitted parameters.

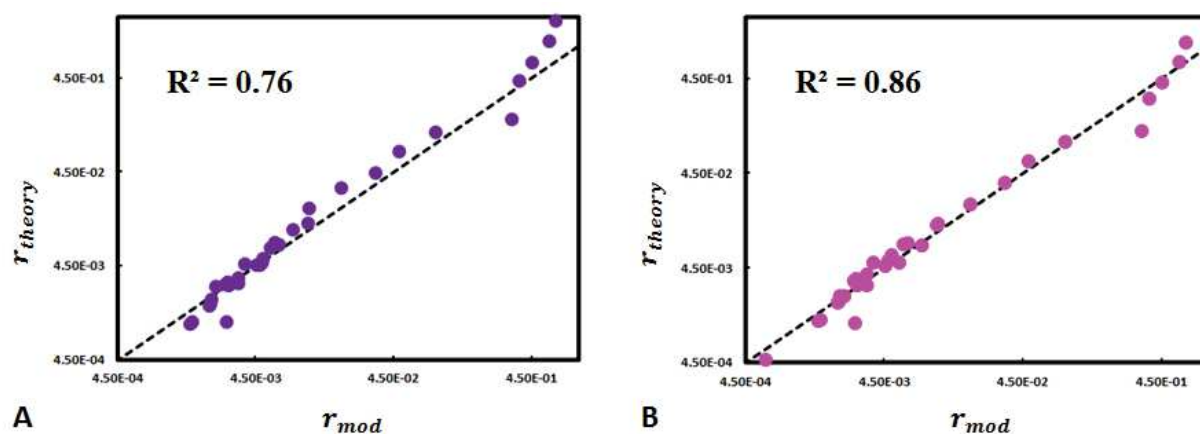
The global dissolution rate of enstatite can then be calculated by summing  $r_{bulk}^{(hkl)}$  and  $r_{dis}^{(hkl)}$ , resulting in the following relation:

$$r^{(hkl)} = k P_1^\alpha P_2^\beta P_3^\gamma + k_{dis} P_1^{\alpha_{dis}} P_2^{\beta_{dis}} P_3^{\gamma_{dis}} \left( 1 - e^{-\frac{\rho_d}{\omega}} \right) \quad (IV.19)$$

Therefore, the agreement between the results of the simulations and the surrogate model is improved and its correlation coefficient increases from 0.72 to 0.86 (Fig. IV.5B).



If this type of relations can be extended to other minerals, they may represent an interesting method to link together dissolution rates derived from atomistic considerations and those derived from mineral scale observations. This type of relations can also represent a significant progress for reactive transport models that simulate steady-state dissolution reactions. Indeed, even though the present work represents a preliminary step to link atomistic relations to macroscopic dissolution rates, it shows that there is a possibility to express steady-state dissolution rate as a function of the bond-breaking probabilities (and therefore, of the activation energies of hydrolysis) of the different types of bonds that exist for a given mineral. While some studies have questioned the possibility to use the outputs of Monte Carlo simulations in reactive-transport codes because of the limited space- and time-scales investigated following such stochastic treatments of the dissolution process, here we show that steady-state dissolution rates may be satisfactorily calculated from atomistic considerations. As a consequence, rate equations similar to Eq. IV.17 or Eq. IV.19 may be simply implemented in reactive transport codes as the rate-constant of the source term of the classical reaction-advection-diffusion equation. More work remains however needed to assess whether this result is limited to the pyroxene group (there is a priori no reason to think so), as well as expanding the relation to the transient regime, where the dissolution rate is neither stoichiometric nor constant. As long as this latter task remains not fulfilled, alternate approaches such as the use of Voronoi distance maps (Luttge et al., 2019; Rohlfs et al., 2018) probably represents the most promising compromise to upscale kinetic Monte Carlo



**Figure IV.5.** Comparison of experimental dissolution rates ( $r_{mod}$ ) and dissolution rates determined with the surrogate model ( $r_{theory}$ ) with the presence of dislocation. Agreement using (A) Eq. IV.17 and (B) Eq. IV.19.

simulations. This strategy nonetheless remains far more complicated than just using a surrogate expression as proposed above.

### **IV.IV.4. Coordination of atoms leaving the surface and discussion of the surrogate expression: implications for the definition of an “activated complex”**

Interestingly, when atoms are released from the mineral surface, they seem to have a specific average coordination. This assertion is supported by the analysis of the environment of Mg and Si when they leave the surface, since the mean values of MgOMg, MgOSi+SiOMg and SiOSi bonds remain constant and unaffected by the set of probabilities used to run the simulations for all faces (see Section IV.III.2). However, the numerical values of the parameters used in the surrogate expression of the dissolution rate are face-specific. This apparent paradox can be easily explained by recalling that the histograms reported in Fig. IV.2 actually take into account all atoms leaving the surface, including those whose departure is not rate-limiting of the dissolution process.

By analogy with Eq. IV.3, the surrogate expression given by Eq. IV.17 or Eq. IV.19 may reflect the average coordination of atoms involved in the rate-limiting step of the dissolution process, which may be viewed as the so-called “activated complex” or “surface precursor” frequently invoked in the literature dedicated to mineral dissolution kinetics (see Oelkers et al., 1994; Schott et al., 2009). This interpretation is consistent with the existence of a transient regime where the system has to reach a preferential steady-state configuration corresponding to the onset of the steady-state dissolution regime, which is face-specific (Chapter III). Within this framework, the fact that the numerical values of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  are face-specific would indicate that the average rate-limiting configuration (corresponding to the activated complex) is not unique for a given mineral. While this assertion is consistent with the conjecture reported in Pollet-Villard et al. (2016a), it challenges the conventional definition of a unique activated complex specific to a mineral structure, as postulated within the framework of the transition state theory applied to mineral dissolution kinetics (e.g., Aagaard and Helgeson, 1982; Oelkers et al., 1994). Interestingly, this result appears as an emerging feature of our dissolution model, which was built without introducing any preconception regarding the existence of a so-called “activated complex”. Although these assertions remain difficult to confirm through the sole use of Monte Carlo simulations, they point out that more work should be directed to ascertain the full consequences that the

anisotropic structure of minerals may have on the development of dissolution kinetics theories.

### IV.V. Conclusion

In this study, we presented the results of hundreds of probabilistic simulations of enstatite dissolution to link the dissolution rate to the bond-breaking probabilities used as input parameters. By varying independently each probability, we showed that it is possible to introduce a surrogate model that links the different probabilities to the dissolution rate following a power law. This result contributes to the general effort of upscaling of mineral dissolution kinetics, since this surrogate expression is based on a mechanistic approach developed from atomistic consideration, from which the resulting dissolution rate constants can be used as a source term in reactive transport simulations. However, the relation remains valid at steady-state conditions only, and the transient regime must be treated following other upscaling approaches, such as the use of Voronoï distance maps (Luttge et al., 2019; Rohlfes et al., 2018).

The various simulations conducted with dislocations have shown that it is possible to link the dissolution rate to the dislocation density by introducing an exponential factor to the global  $r = f(\prod_i P_i^{z_i})$  relation. This relation further extends the interest of probabilistic simulations of mineral dissolution to account for the impact of some important parameters that are hardly controlled in experimental studies.

Finally, these different relations between the dissolution rate, the probabilities (i.e., the activation energies of bond hydrolysis) and the dislocation density may also be used to discuss the existence and the unicity of an activated complex formed at the mineral surface over the course of the dissolution. In particular, the similarities existing between the face-specific surrogate equation and those describing the detachment of individual atoms from the mineral may indicate that pyroxene dissolution is rate-limited by the detachment of a mean entity or complex which is face-specific. Although this assertion requires further work, it would challenge the commonplace assumption that a unique activated complex controls the dissolution kinetics of a given mineral (e.g., Oelkers et al., 1994).

### IV.VI. Acknowledgements

A.B. thanks the University of Strasbourg for funding his PhD grant.

### IV.VII. References

- Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. THERMODYNAMIC AND KINETIC CONSTRAINTS ON REACTION-RATES AMONG MINERALS AND AQUEOUS-SOLUTIONS .1. THEORETICAL CONSIDERATIONS. *American Journal of Science*, 282(3): 237-285.
- Arvidson, R.S., Luttge, A., 2010. Mineral dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium - New experimental results. *Chemical Geology*, 269(1-2): 79-88.
- Beig, M.S., Luttge, A., 2006. Albite dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium: Implications for natural feldspar weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 1402-1420.
- Berner, R.A., 1991. A MODEL FOR ATMOSPHERIC CO<sub>2</sub> OVER PHANEROZOIC TIME. *American Journal of Science*, 291(4): 339-376.
- Berner, R.A., 1994. 3GEOCARB-II - A REVISED MODEL OF ATMOSPHERIC CO<sub>2</sub> OVER PHANEROZOIC TIME. *American Journal of Science*, 294(1): 56-91.
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. GEOCARB III: A revised model of atmospheric CO<sub>2</sub> over phanerozoic time. *American Journal of Science*, 301(2): 182-204.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *American Journal of Science*, 284: 641-683.
- Briese, L., Arvidson, R.S., Luttge, A., 2017. The effect of crystal size variation on the rate of dissolution—A kinetic Monte Carlo study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 212: 167-175.
- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C., 1993. Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology*, 105: 137-162.
- Cailleteau, C. et al., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7(12): 978-983.
- Criscenti, L.J., Kubicki, J.D., Brantley, S.L., 2006. Silicate glass and mineral dissolution: Calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a Q(3) si by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> using ab initio methods. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(1): 198-206.
- Daval, D. et al., 2017. Dynamics of altered surface layer formation on dissolving silicates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 209: 51-69.
- Daval, D. et al., 2010. Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state: Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO<sub>2</sub>. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(9): 2615-2633.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- de Assis, T.A., Reis, F.D.A., 2018. Dissolution of minerals with rough surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 228: 27-41.
- Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P., Minet, Y., 2004. Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3): 13-25.
- Dixit, S., Carroll, S.A., 2007. Effect of solution saturation state and temperature on diopside dissolution. *Geochemical Transactions*, 8.
- Eggleston, C.M., Hochella Jr, M.F., George, P.A., 1989. Sample preparation and aging effects on the dissolution rate and surface composition of diopside. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(4): 797-804.
- Fischer, C., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2012. How predictable are dissolution rates of crystalline material? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 98(0): 177-185.

- Fischer, C., Luttge, A., 2018. Pulsating dissolution of crystalline matter. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(5): 897-902.
- Geisler, T., Dohmen, L., Lenting, C., Fritzsche, M.B., 2019. Real-time in situ observations of reaction and transport phenomena during silicate glass corrosion by fluid-cell Raman spectroscopy. *Nature materials*, 18(4): 342.
- Gin, S., Jegou, C., Frugier, P., Minet, Y., 2008. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology*, 255(1-2): 14-24.
- Godderis, Y. et al., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(5): 1128-1147.
- Godinho, J.R.A., Piazzolo, S., Evins, L.Z., 2012. Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF<sub>2</sub>. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 86: 392-403.
- GRATZ, A.J., MANNE, S., HANSMA, P.K., 1991. Atomic Force Microscopy of Atomic-Scale Ledges and Etch Pits Formed During Dissolution of Quartz. *Science*, 251(4999): 1343-1346.
- Hellmann, R. et al., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nat Mater*, 14(3): 307-311.
- Hellmann, R., Tisserand, D., 2006. Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 364-383.
- Hugh-Jones, D.A., Angel, R.J., 1994. A compressional study of MgSiO<sub>3</sub>, orthoenstatite up to 8.5 GPa. *American Mineralogist*, 79(5-6): 405-410.
- Jordan, G., Rammensee, W., 1996. Dissolution rates and activation energy for dissolution of brucite (001): A new method based on the microtopography of crystal surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(24): 5055-5062.
- Knauss, K.G., Johnson, J.W., Steefel, C.I., 2005. Evaluation of the impact of CO<sub>2</sub>, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 217: 339-350.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2013. A comprehensive stochastic model of phyllosilicate dissolution: Structure and kinematics of etch pits formed on muscovite basal face. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 120(0): 545-560.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2016. Kinetic Monte Carlo approach to study carbonate dissolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12): 6482-6492.
- Lasaga, A.C., 1981. Transition State Theory. In: Lasaga, A.C., and Kirkpatrick, R.J (Ed.), *Kinetics of Geochemical Process*. Mineralogical Society of America, pp. 135-169.
- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, pp. 23-86.
- Lasaga, A.C., Blum, A.E., 1986. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2363-2379.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2004. Mineralogical approaches to fundamental crystal dissolution kinetics. *American Mineralogist*, 89(4): 527-540.
- LEONARD, D.N., HELLMANN, R., 2017. Exploring dynamic surface processes during silicate mineral (wollastonite) dissolution with liquid cell TEM. *Journal of Microscopy*, 265(3): 358-371.
- Luttge, A., Bolton, E.W., Lasaga, A.C., 1999. An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite; the role of reactive surface area. *American Journal of Science*, 299(7-9): 652-678.
- Luttge, A., 2006. Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150(2-3): 248-259.
- Luttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., Kurganskaya, I., 2019. Kinetic concepts for quantitative prediction of fluid-solid interactions. *Chemical Geology*, 504: 216-235.

- Meakin, P., Rosso, K.M., 2008. Simple kinetic Monte Carlo models for dissolution pitting induced by crystal defects. *The Journal of Chemical Physics*, 129(20): 204106.
- Morrow, C.P., Kubicki, J.D., Mueller, K.T., Cole, D.R., 2010. Description of Mg<sup>2+</sup> Release from Forsterite Using Ab Initio Methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(12): 5417-5428.
- Morrow, C.P., Nangia, S., Garrison, B.J., 2009. Ab initio investigation of dissolution mechanisms in aluminosilicate minerals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(7): 1343-1352.
- Morrow, C.P., Olsen, A.A., Kubicki, J.D., 2014. Quantum mechanical modeling of hydrolysis and H<sub>2</sub>O-exchange in Mg-, Ca-, and Ni-silicate clusters: Implications for dissolution mechanisms of olivine minerals. *American Mineralogist*, 99(11-12): 2303-2312.
- Nicoleau, L., Nonat, A., Perrey, D., 2013. The di- and tricalcium silicate dissolutions. *Cement and Concrete Research*, 47: 14-30.
- Noiriel, C., 2015. Resolving time-dependent evolution of pore-scale structure, permeability and reactivity using X-ray microtomography. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 80(1): 247-285.
- Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2011-2024.
- Parker, S.C., de Leeuw, N.H., Bourova, E., Cooke, D.J., 2001. Application of lattice dynamics and molecular dynamics techniques to minerals and their surfaces. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 42(1): 63-82.
- Pelmenschikov, A., Strandh, H., Pettersson, L.G., Leszczynski, J., 2000. Lattice resistance to hydrolysis of Si–O–Si bonds of silicate minerals: ab initio calculations of a single water attack onto the (001) and (111)  $\beta$ -cristobalite surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(24): 5779-5783.
- Perez, A. et al., 2019. Comparing the reactivity of glasses with their crystalline equivalents: the case study of plagioclase feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016a. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016b. Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface. *Chemical Geology*, 447: 79-92.
- Putnis, C.V., Ruiz-Agudo, E., 2013. The mineral–water interface: where minerals react with the environment. *Elements*, 9(3): 177-182.
- Rohlf, R., Fischer, C., Kurganskaya, I., Lutge, A., 2018. Crystal dissolution kinetics studied by a combination of Monte Carlo and Voronoi methods. *Minerals*, 8(4): 133.
- Ruiz-Agudo, E. et al., 2016. Control of silicate weathering by interface-coupled dissolution-precipitation processes at the mineral-solution interface. *Geology*, 44(7): 567-570.
- Schott, J., Berner, R.A., 1983. X-Ray Photoelectron Studies of the Mechanism of Iron Silicate Dissolution during Weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 47(12): 2233-2240.
- Schott, J. et al., 1989. Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(2): 373-382.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2009. The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. *Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction*, 70: 207-258.
- Skrotzki, W., 1994. Defect structure and deformation mechanisms in naturally deformed augite and enstatite. *Tectonophysics*, 229(1-2): 43-68.
- Smith, M.E., Knauss, K.G., Higgins, S.R., 2013. Effects of crystal orientation on the dissolution of calcite by chemical and microscopic analysis. *Chemical Geology*, 360–361(0): 10-21.
- Taylor, A.S., Blum, J.D., Lasaga, A.C., 2000. The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2389-2400.



## Chapter IV: An upscaling from atomic to face scale

---

- Wild, B. et al., 2016. pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442: 148-159.
- Wirth, R., 2004. Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, 16(6): 863-876.
- Xiao, Y., Lasaga, A.C., 1994. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: H<sup>+</sup> (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) catalysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(24): 5379-5400.
- Zhang, L., Lüttge, A., 2009. Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6757-6770.
- Zhang, L., Lüttge, A., 2007. Al, Si order in albite and its effect on albite dissolution processes: A Monte Carlo study. *American Mineralogist*, 92(8-9): 1316-1324.



# Chapter V: From face scale to column scale

---

## From face scale to column scale : rate law and flow heterogeneities matter

Alors que les deux chapitres précédents abordent la cinétique de dissolution d'un minéral de l'échelle atomique à celle de la surface en supposant l'absence d'interférences avec le fluide, ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale et numérique des cinétiques de dissolution de la calcite à une échelle centimétrique et dans des conditions de fluide en mouvement. Dans un premier temps, deux séries d'expériences ont été menées : l'une, utilisant des réacteurs en flux ouvert a permis l'étude des variations des taux de dissolution en fonction du taux de saturation de la solution ; l'autre, réalisée à l'aide d'une colonne, a permis l'étude des taux de dissolution de ce carbonate de calcium en contexte de milieu poreux saturé en eau et soumis à un écoulement. Une confrontation entre la Théorie de l'état de transition et du Stepwave model a alors été effectuée afin de comprendre l'importance du choix de la loi de dissolution utilisée dans la problématique d'un changement d'échelle.

Dans un deuxième temps, les résultats expérimentaux obtenus dans les réacteurs en flux ouvert ont été utilisés pour déterminer a priori les paramètres nécessaires à la simulation de la dissolution dans un modèle de transport réactif afin de simuler l'expérience en colonne. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Marianna Marinoni. Le but de cette comparaison était de comprendre dans quelles mesures il est possible de reproduire les résultats obtenus expérimentalement à l'aide de ce type de modèle et ce, sans utiliser le moindre paramètre de calage. Pour cela, des simulations en géométrie 1D et 2D utilisant la théorie de l'état de transition et le stepwave model ont été réalisées. Si la dimension (géométrie) utilisée semble jouer un rôle sur l'accord entre expérience et modèle, la loi de dissolution, elle, semble avoir un impact de second ordre pour les conditions de l'expérience menée.

Ce chapitre présente un article publié dans *Chemical Geology* en avril 2018.

### Table of contents

Abstract	133
V.I. Introduction	134
V.II. Materials and experimental methods	137
V.II.1. Sample preparations	137
V.II.2. Aqueous solution preparations	137
V.II.3. Mixed flow reactor experiments	138
V.II.4. Column experiment	138
V.II.5. Aqueous sample analyses and thermodynamic calculations	139
V.II.6. Determination of calcite dissolution rate	140
V.III. Mathematical modelling of flow and reactive transport for the column experiments	140
V.IV. Results and Discussion	143
V.IV.1. Mixed-flow reactor experiments	143
V.IV.1.1. Etching and etch pits morphology	143
V.IV.1.2. R- $\Omega$ and R- $\Delta G$ relationships as determined from VSI measurements	146
V.IV.2. Column experiment	148
V.IV.2.1. Dissolution rates determined from VSI measurements	148
V.IV.2.2. Etch pit morphology	150
V.IV.2.3. Comparison of the mean dissolution rates retrieved with VSI to those inferred from pit morphology	151
V.IV.3. Modeled dissolution rates using 2D reactive transport simulations of the column experiment	154
V.IV.4. Modeled dissolution rates: 1D versus 2D simulations	156
V.IV.5. Simulation of the calcium breakthrough curve	159
V.IV.6. 1D and 2D-reactive transport simulations of the column experiment: overview and perspectives	161
V.IV.6.1. Mineralogical considerations	161
V.IV.6.2. Calcium breakthrough	162
V.V. Conclusion	162
V.VI. Acknowledgments	163
V.VII. References	163

### From mixed flow reactor to column experiments and modelling: upscaling of calcite dissolution rate

Arnaud Bouissonnié\*, Damien Daval, Marianna Marinoni, Philippe Ackerer

#### Abstract

The objective of this work was to assess the extent to which calcite dissolution rate ( $R_{calcite}$ ) measured at controlled saturation state in mixed flow set-ups could be upscaled to column experiments, where the solution composition was variable in space and time. The dissolution rate of the (104) calcite face was investigated in mixed flow reactor set-ups at room temperature and pH 8. Various saturation conditions were studied by changing the composition of the inlet solution, enabling the determination of an empirical relation between  $R_{calcite}$  and the Gibbs free energy of calcite dissolution ( $\Delta G$ ) by measuring the surface topography with vertical scanning interferometry (VSI). The prevalent dissolution mode (i.e., etch pit nucleation or homogeneous surface retreat) was assessed with the same method. A dramatic decrease of the dissolution rate was observed for  $-8 < \Delta G < -3$  kJ/mol, correlated with a switch in the dissolution regime (inhibition of etch pit nucleation). The resulting  $R_{calcite}$ - $\Delta G$  relation, which is at odds with that derived from transition state theory (TST), was successfully fitted using the stepwave model (SWM). These experiments were supplemented with plug-flow column experiments, consisting of a chemically inert porous medium and oriented rhombohedral calcite single-crystals ( $0.4 \times 0.4$  cm<sup>2</sup>) regularly distributed in the column. The dissolution rates of calcite single crystals all along the column were retrieved using VSI on the recovered crystals at the end of the experiments. These latter experiments were compared with 1D and 2D reactive transport simulations, using either the TST- or the SWM-derived rate equation determined from our mixed-flow reactor experiments. The reactive transport simulations revealed that (i) 1D-simulations overestimated the dissolution rate of upstream and downstream calcite faces by a ~3- and ~20-fold factor, (ii) 2D-simulations satisfactorily reproduced the dissolution rates of all faces without any fitting parameter, within experimental uncertainties and (iii) both models slightly overestimated the steady-state concentration of calcium at the outlet of the column. Overall, this study can be considered as one of the multiple intermediate steps between chemostatic experiments and field measurements to assess the validity of the classical bottom-up upscaling approach. It also provides insight into our ability to model fluid flow and solution composition in the vicinity of dissolving single crystals.

### V.I. Introduction

Considerable advances concerning our understanding of chemical weathering processes and their impact on water chemistry or Earth's climate occurred over the last decades. Various processes impact weathering, but one of the most significant is the chemical weathering (dissolution or precipitation) of minerals. The kinetics of these reactions contribute to (bio)geochemical cycles as important as the C cycle, as the chemical weathering of silicate and carbonate minerals represents a net sink for CO<sub>2</sub> over long (Berner, 1990) and short (Beaulieu et al., 2012) timescales, respectively. As a consequence, a significant body of experimental and theoretical studies was dedicated to the development of kinetic rate laws of mineral dissolution and precipitation (Brantley and Olsen, 2014). However, bridging the gap between laboratory experiments and field data remains an elusive goal, as mineral dissolution/precipitation rates measured in the laboratory generally remain orders of magnitude greater than those measured in the field (Fischer et al., 2014; White and Brantley, 2003). A common way to circumvent this upscaling issue is to tune several modeling parameters (e.g., Aradóttir et al., 2012; Montes-H et al., 2005), albeit this strategy is not devoid of risks, because it does not account for the mechanistic origins of the so-called “field-lab” discrepancy.

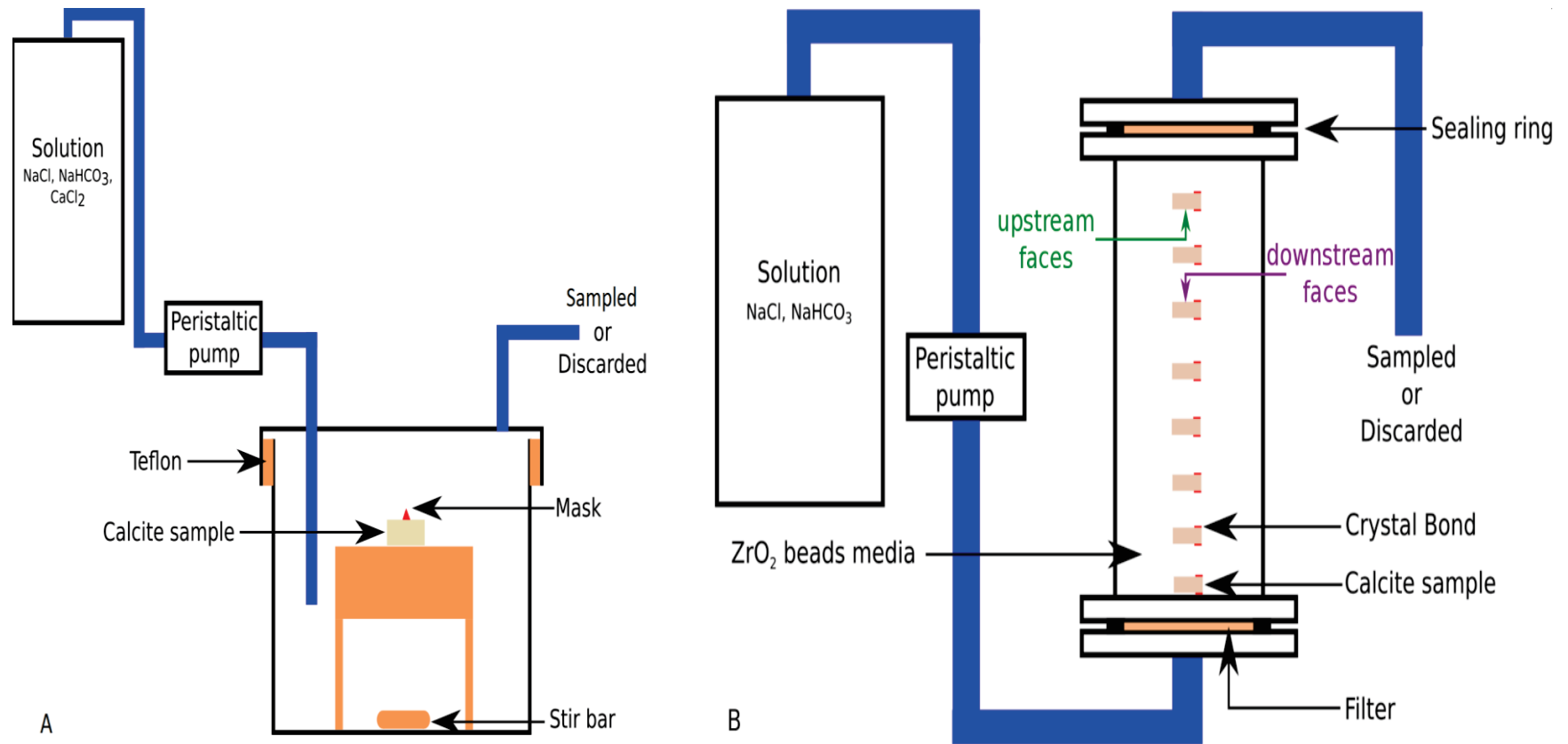
Several non-exclusive explanations have been proposed to account for such discrepancies, which can be divided into intrinsic and extrinsic factors (White and Brantley, 2003). Intrinsic factors are related to the physicochemical properties of the reacting mineral itself, such as the density of line defects (e.g., screw dislocations) outcropping at the mineral surface (Fischer et al., 2012; Macinnis and Brantley, 1992; MacInnis and Brantley, 1993; Pollet-Villard et al., 2016b; Smith et al., 2013; Teng, 2004), which represent favorable surface energy sites that promote the nucleation of etch pits (Lasaga and Blum, 1986; Pollet-Villard et al., 2016b), or the distribution of crystal morphologies, which results in a wide range of crystal reactivities due to dissolution anisotropy (Daval et al., 2013; Godinho et al., 2012; Pollet-Villard et al., 2016a; Smith et al., 2013). Extrinsic factors encompass all processes and parameters that are not derived from the nature of the dissolving mineral, such as the microbial activity or the chemical composition of the aqueous phase and, in particular, the saturation state of the solution with respect to the considered mineral (Schott et al., 2009; Smith et al., 2013; Teng, 2004). In that respect, it has been suggested that the effect of the driving force of the reaction (i.e., the Gibbs free energy of reaction,  $\Delta G$ ) on the dissolution

rate ( $R$ ), often implemented in reactive transport codes by using a relation derived from transition state theory (TST; Eyring, 1935; Lasaga, 1995), fails to account for the actual  $R$ - $\Delta G$  relations (e.g., Burch et al., 1993; Lasaga and Luttge, 2001; Pollet-Villard et al., 2016a; Smith et al., 2013), and that the use of alternative relations such as the stepwave model (Lasaga and Luttge, 2001) helps to improve the agreement between modeled and measured weathering rates (Maher et al., 2009). Hence, a possible improvement of the reliability of reactive transport simulations (at least partly) relies on the implementation of the actual dependence of mineral dissolution rates on the solution saturation state.

Closely related to the issue of  $R$ - $\Delta G$  relations, other critical extrinsic factors that may contribute to bridging the gap between laboratory- and field-derived chemical weathering rates are the knowledge of the local fluid composition surrounding the dissolving minerals that impacts their dissolution rates (Molins et al., 2014; Noiriél and Daval, 2017), and the existence of diffusive boundary layers (Ruiz-Agudo et al., 2016).

In general, flow and solute transport in a porous medium are modelled at the scale of a representative elementary volume (REV) where the porous medium is described as continuous. Depending on the spatial discretization of the domain (1D to 3D, size of the control volume used to compute the numerical solution), the computation of the fluid velocity will show different kinds of variability. Conversely, at the pore scale, flow paths are complex and might have a significant impact on the reactivity of a given geological formation. In that respect, the use of geochemical models in a simplified 1D geometry (e.g., WITCH model, Godderis et al., 2006) allows for fast computation, but may miss important issues related to the complex fluid velocity around minerals and to the mixing due to lateral dispersion/diffusion in case of concentration gradients.

The objective of this work was to quantify the dissolution rate of calcite using mixed flow reactor (MFR) experiments performed on cleaved and polished {104} calcite surfaces and to use the corresponding model and parameters to evaluate the dissolution of calcite under different flow conditions, i.e. in a column filled with an inert material. The key question that we aimed to tackle can be summarized as follows: can we use the dissolution rate law defined by experiments performed in MFR in turbulent flow conditions to model the dissolution rate of calcite measured in a porous medium under laminar flow and in cylindrical configuration? Furthermore, because column experiments are usually described in one dimension, we also analyzed the effects of this additional simplification on the modelling of the dissolution processes. This comparison can be considered as one of the many intermediate steps between



**Figure V.1.** A. Sketch of the experimental apparatus for mixed flow reactor experiments. A solution with a fixed chemical composition is injected via a peristaltic pump in a continuously stirred reactor. A sample of masked calcite is placed over a Teflon tripod in the reactor. The solution at the outlet of the reactor is either discarded or sampled. B. Sketch of the experimental apparatus of the column experiment. The solution is injected at the bottom of the column via a peristaltic pump with a flow rate of 0.25 mL/min. The column is filled with zirconia beads to mimic an ideal porous medium with 38% porosity. Calcite samples are placed every 1.5 cm in the column and are masked with CrystalBond™ on each side of the crystal surface with (104) orientation. The column is 15 cm-long and 3.75 cm in diameter.

chemostatic experiments and field tests to assess the validity of the classical bottom-up upscaling approach (see e.g. Galeczka et al., 2014; Molins et al., 2014 for similar attempts). It also provides insights into our ability to model fluid flow and solution composition in the vicinity of dissolving single crystals.

### V.II. Materials and experimental methods

#### V.II.1. Sample preparations

A decimeter-sized calcite sample (see Table V.1 for chemical composition) optically transparent coming from the Massif des Ecrins (Alpes, France) was cleaved following the natural {104} calcite plane to obtain several single crystals of calcite with a size ranging from 0.3 to 0.6 cm. The crystallographic orientation was verified over the entire surface of each sample using electron backscatter diffraction (EBSD) on a Tescan Vega 2 scanning electron microscope (SEM). Each sample was subsequently polished down to the nanometer-scale in aqueous solution saturated with respect to calcite to avoid etching of the surface through a multi-step abrasive sequence. The obtained samples had a similar initial average arithmetic roughness ( $Ra$ ), defined as the arithmetic average of the absolute values of the roughness profile, ranging between 43 and 100 nm, enabling us to minimize the effect on the dissolution rate of various step densities on the mineral surfaces. This initial roughness parameter was measured on  $350 \times 85 \mu\text{m}^2$  images collected using vertical scanning interferometry (VSI, see below).

Two types of experiments were conducted: mixed-flow reactor experiments and a flow-through column experiment. Regarding mixed-flow reactor experiments, only one face was polished whereas for the column experiment, both the front (upstream) and back (downstream) faces of each crystal were polished (see sections V.II.3 and V.II.4).

Finally, for each sample, a portion of the surface was masked with either RTV glue or CrystalBond<sup>TM</sup> (CB) for mixed flow or column experiments, respectively. This protocol prevented interactions between the portion of the mineral underneath the mask and the fluid and, thus, provided a non-reacted reference surface to measure the height difference between the masked and unmasked portions (that is, the dissolution rate) using VSI.

#### V.II.2 Aqueous solution preparations



Reagent-grade NaCl, NaHCO<sub>3</sub> and CaCl<sub>2</sub> were added to ultra-pure water (18 MΩ.cm) in different concentrations similar to Smith et al. (2013). NaCl (5.85 g/L) was added to fix the ionic strength to approximately 0.1 molal. The addition of 0.086 g/L of NaHCO<sub>3</sub> fixed the alkalinity and various concentrations of CaCl<sub>2</sub> were used to vary the saturation index of the solution with respect to calcite (see Table V.2). Before experiments, the solutions were left at rest for a day to allow equilibration with atmospheric CO<sub>2</sub>. The measured pH of these solutions was 8.0 ± 0.1.

Elements	Loss 1000°C %	CaO %	MgO ‰	MnO ‰	Sr ppm
Calcite	42.3	57.2	2	0.08	475

**Table V.1.** Chemical composition of calcite used in experiments. Concentrations are determined from 3g of calcite by loss on ignition and alkaline fusion.

### V.II.3 Mixed flow reactor experiments

Classical mixed-flow reactor experiments such as described in, e.g., Pokrovsky and Schott (2000) were conducted on calcite single crystals as a function of the solution saturation state. In brief, a 50 mL Teflon reactor containing the single-faced polished calcite samples placed on a Teflon tripod with a Teflon-coated stir bar was connected with Tygon tubing to a Gilson Minipuls 3 peristaltic pump running at a constant flow rate (0.25 mL/min). The aqueous solution at the outlet of the reactor was regularly sampled for pH and calcium measurements. All experiments were run for 7 to 9 days in an air-conditioned room at 22±1 °C. The experimental apparatus is illustrated in Fig. V.1a.

### V.II.4 Column experiment

To investigate the effects of the fluid velocity variability at the calcite surface, of the mixing through dispersion and, more generally, of the role of aqueous concentration gradient, a column experiment was performed (Fig. V.1b). A 15 cm-long and 3.75 cm in diameter column was filled with inert zirconia beads (yttria stabilized, 1 mm in diameter, American

Experiment	NaCl (g/L)	NaHCO <sub>3</sub> (g/L)	CaCl <sub>2</sub> (g/L)	Ω
Stirred-reactor	5.8	0.087	0	0
Stirred-reactor	6.1	0.086	0.014	0.054
Stirred-reactor	5.8	0.085	0.028	0.11
Stirred-reactor	5.8	0.086	0.05	0.201
Stirred-reactor	5.9	0.09	0.07	0.24
Stirred-reactor	5.8	0.084	0.09	0.31
Stirred-reactor	5.8	0.087	0.12	0.45
Stirred-reactor	5.9	0.084	0.15	0.49
Stirred-reactor	5.8	0.086	0.2	0.67
Stirred-reactor	5.8	0.086	0.25	0.8
Column	5.8	0.081	0	0

**Table V.2.** Concentration of reagent grade NaCl, NaHCO<sub>3</sub> and CaCl<sub>2</sub> added in solution. The corresponding values of saturation index (Ω) calculated using the Chess code van der Lee and De Windt, van der Lee and De Windt, van der Lee and De Windt, are also reported.

Elements®), which resulted in an idealized inert porous medium with 38% porosity. Eight partially masked samples of rhombohedral calcite polished on their two opposite {104} surfaces were placed horizontally every 1.5 cm in the mean flow direction. The solution (5.83 g/L of NaCl, 0.0812 g/L of NaHCO<sub>3</sub>) was injected at the bottom of the column at a flow rate of 0.25 mL/min via a Gilson Minipuls 3 peristaltic pump. The outlet solution was regularly sampled for pH and Ca<sup>2+</sup> concentration measurements. The experiment was run in an air-conditioned room at 22±1 °C and lasted 10 days.

#### V.II.5 Aqueous sample analyses and thermodynamic calculations

The experiments were regularly sampled for pH measurements and chemical analyses. Calcium concentration was determined from inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) data acquired with a ThermoICAP 6000 Series apparatus. The measured aqueous concentration of Ca<sup>2+</sup> together with the known concentrations of the chemical reagents introduced in the inlet solution were implemented in the CHESS code (van der Lee and De Windt, 2002) to estimate the in situ pH and saturation indices with respect to

calcite dissolution. Activity coefficients for aqueous species were calculated using the Davies equation.

### V.II.6 Determination of calcite dissolution rate

Average changes in height measured by VSI (Zygo NewView 7300) between the unreacted reference surface and the reacted mineral surface allowed for the determination of the nanoscale dissolution rate of the specific face following (e.g., Smith et al., 2013; Luettge et al., 1999):

$$R = \frac{\Delta h}{\Delta t} \frac{1}{V_m} \quad (\text{V.1})$$

where  $R$  is the dissolution rate (mol/m<sup>2</sup>/s),  $\Delta h$  is the average height difference (m) between the reacted and the non-reacted surface,  $\Delta t$  is the experiment time (s) and  $V_m$  is the molar volume of calcite (m<sup>3</sup>/mol). The data were analyzed with the Metropro software (stitch7k application).

### V.III. Mathematical modelling of flow and reactive transport for the column experiments

The flow was assumed to be at steady state and the corresponding mathematical model is given by:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \\ \mathbf{q} = -\nabla \cdot \mathbf{K} \nabla h \end{cases} \quad (\text{V.2})$$

where  $\mathbf{q}$  (m/s) is the Darcy flux,  $\mathbf{K}$  is the hydraulic conductivity tensor (m/s) and  $h$  the hydraulic head (m). A constant flux (Neumann condition) was prescribed at the column inlet whereas a constant hydraulic head (Dirichlet condition) was set at the column outlet. It is worth noting that under these boundary conditions and considering the column as homogeneous, it is not necessary to determine the exact value of the hydraulic conductivity to compute the fluid velocities.

The mathematical model used to simulate the reactive solute transport was the classical reaction-dispersion-advection equation defined by:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} C_i - \mathbf{D} \cdot \nabla C_i) = - \left( \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{ij} S_j + \sum_{m=1}^{N_m} \nu_{im} S_m \right) \\ \mathbf{D} = D_m \mathbf{I} + (\alpha_L - \alpha_T) \mathbf{q} \mathbf{q} / |\mathbf{q}| + \alpha_T |\mathbf{q}| \mathbf{I} \end{cases} \quad (\text{V.3})$$

where  $\phi$  (dimensionless) is the kinematic porosity,  $C_i$  (mol/m<sup>3</sup>) is the concentration of the  $i^{\text{th}}$  primary species,  $D$  is the dispersion tensor (m<sup>2</sup>/s),  $\alpha_L$ ,  $\alpha_T$  the longitudinal and transverse dispersivity (m),  $D_m$  the pore water diffusion coefficient (m<sup>2</sup>/s),  $I$  the unit tensor;  $S_j$  (mol/m<sup>3</sup>/s) and  $S_m$  (mol/m<sup>3</sup>/s) are the homogeneous (aqueous phase) and heterogeneous (mineral) reaction rates, respectively;  $\nu$  stands for the stoichiometric reaction coefficients (dimensionless).

The solute concentrations were prescribed at the column inlet and the dispersive flux is neglected at the column outlet.

Both partial differential equations were solved using our own numerical code, SpeCTr (Carrayrou et al., 2010, Marinoni et al., 2017) which was verified by comparisons with different existing codes like CrunchFlow (Steeffel, 2009), a widely used reactive transport code to model geochemical reactions (e.g. Knauss et al., 2005; Dontsova et al., 2009; Molins et al., 2014). The speciation was treated using the extended Debye-Hückel equation for activity coefficients calculation, equations of mass conservation and combination of laws of mass actions for the various considered species and chemical reactions, respectively. The CHESS code (van der Lee and De Windt, 2002) was used to determine all possible aqueous species considering the different solutes added to the column inlet solution (Table V.2) and solutes provided by the calcium dissolution (Table V.3).

The calcite dissolution rate ( $S_{calcite}$  which corresponds to  $S_m$  in Eq. V.3) was computed using either the first order transition state theory (TST) formulation (Lasaga, 1981) or using the stepwave model (SWM) formulation suggested by Lasaga and Luttge (2001) and modified after Gruber et al. (2014). The TST formulation is defined by:

$$S_{calcite} = A_{min}k(1 - e^{\frac{\Delta G_r}{R_g T}}) = A_{min}k(1 - \Omega) \quad (\text{V.4})$$

where  $A_{min}$  is the reactive surface area of the mineral (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), which is computed as a function of the size of grid cells and porosity,  $k$  is the rate constant (mol/m<sup>2</sup>/s),  $\Delta G_r$  (J/mol) is the Gibbs free energy of the reaction,  $R_g$  (J/K/mol) is the gas constant,  $T$  is the temperature (K) and  $\Omega$  is the saturation index of the solution with respect to calcite. The SWM formulation can be written as follows (Gruber et al., 2014):

$$\begin{cases} S_{calcite} = A_{min} (k_1 (1 - e^{\Delta G_r / R_g T}) \tanh\left(\frac{B}{f(\Delta G)}\right) f(\Delta G_{crit}) + k_2 (1 - e^{\Delta G_r / R_g T})) \\ f(\Delta G) = 1 - \frac{1 - e^{\Delta G_{crit} / R_g T}}{1 - e^{\Delta G_r / R_g T}} \end{cases} \quad (V.5)$$

where  $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants (mol/m<sup>2</sup>/s),  $\Delta G_{crit}$  is the Gibbs free energy that is required to form etch pits and B (dimensionless) is a constant that depends on surface diffusion distance. Note that for each formulation (TST or SWM), no specific dependence of the dissolution rate on pH was implemented, as calcite dissolution rate is essentially pH-independent in the pH range investigated here (Brantley and Olsen, 2014).

Since the porous medium in the column is chemically inert (except calcite crystals) and the dissolution of calcite resulted in a tiny modification of calcite dimensions (surface retreat of a few micrometers at most), the changes of porosity and permeability were not considered.

Flow and transport equations in SpeCTr are solved using mixed finite elements for flow and a combination of discontinuous-mixed finite elements for the transport equation (Siegel et al., 1997; Younes et al., 2010). This combination allowed accurate simulations of sharp solute fronts with very limited numerical dispersion. The equilibrium reactions were solved using a constraint Newton-Raphson method (Marinoni et al., 2017) and the solver DASPK for the kinetic reactions (Brown et al., 1994). The constraint Newton-Raphson method coupled a zero-order method called the positive continuous fraction method (PCF) with the classical Newton-Raphson method. PCF reduces the search domain for Newton-Raphson and therefore improves its efficiency.

We performed 1D and 2D simulations. In the column, the fluid velocity is mainly one dimensional, except some local variations very close to the inlet and outlet of the column and around the crystals. Tracer tests have already been successfully simulated by a 1D model for similar columns (Toloni et al., 2014). Due to the laminar flow condition (Reynolds number around 10<sup>-2</sup>), the fluid velocity variations around the crystal are assumed negligible in the 1D model. However, because dissolution occurs where the fluid velocity is not 1D, we performed 2D simulations to better describe the fluid velocity field around the crystals. The spatial discretizations for both 1D and 2D simulations were set to 1 mm after preliminary runs performed to define the optimal spatial discretization. For the 1D simulation, the reactive mineral CaCO<sub>3</sub>(s) was discretized by two grid cells, representing the two faces of each

crystal. For the 2D simulation, the grid cells were square and the calcite crystals were described by 4 impermeable cells corresponding to the crystal geometry.

	H+	H2O	HCO3-	Cl-	Na+	Ca++	Log(K)
CaOH+	-1	1	0	0	0	1	-12.83
CaCl+	0	0	0	1	0	1	-0.70
CaHCO3+	0	0	1	0	0	1	1.05
NaCO3-	-1	0	1	0	1	0	-9.81
NaHCO3	0	0	1	0	1	0	0.15
NaCl(aq)	0	0	0	1	1	0	-0.78
CaCO3(aq)	-1	0	1	0	0	1	-7.01
CaCl2(aq)	0	0	0	2	0	1	-0.64
NaOH(aq)	-1	1	0	0	1	0	-14.79
HCl(aq)	1	0	0	1	0	0	-0.67
CO2(aq)	1	-1	1	0	0	0	6.34
CO3--	-1	0	1	0	0	0	-10.33
OH-	-1	1	0	0	0	0	-13.99

**Table V.3.** Aqueous complexation reactions and corresponding thermodynamic parameters  $\log(K)$ . The numbers refer to the stoichiometric coefficients of the species in the considered reactions (positive values for reactants). Notice that the equilibrium constant  $K$  is intended as:

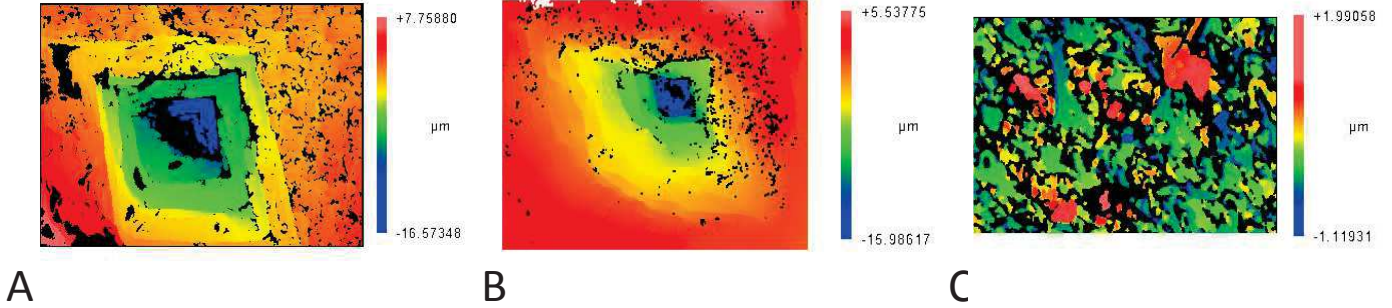
$$C_i = K_i \prod_j^{N_i} X_j^{V_{ij}} \text{ where } X_j \text{ is the activity of the primary species.}$$

## V.IV. Results and Discussion

### V.IV.1. Mixed-flow reactor experiments

#### V.IV.1.1. Etching and etch pits morphology

In order to understand the role of saturation on the dissolution rate and on the specific topographic patterns of the (104) calcite face, experiments have been run under a large range of saturation indices ( $\Omega$ ), i.e., from  $\sim 0$  to 0.8. The aqueous conditions were purposely similar to those chosen by Smith et al. (2013), as they were well suited for VSI investigations. Note



**Figure V.2.** Typical dissolution patterns observed with VSI on sample surfaces after dissolution. The images were acquired on samples reacted at (a)  $\Omega = 0.02$ , (b)  $\Omega = 0.20$ , and (c)  $\Omega = 0.67$ . These images show that etch pits vary from (a) rhombohedral to (b) triangular shape and are not visible for  $\Omega > 0.3$ . Field of view:  $100 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ .

however that a wider range of  $\Omega$  values were investigated (using vertical scanning interferometry) in the present study, in order to better refine the  $R$ -  $\Omega$  relation at low  $\Omega$  values. VSI images of the surface of the dissolved samples are characterized by an evolution of the dissolution patterns: while for low saturation indices ( $0 \leq \Omega \leq 0.31$ ), the surface was dominated by the formation of etch pits (Fig. V.2a and b), at higher  $\Omega$  values ( $0.31 < \Omega \leq 0.80$ ), the dissolution was homogeneous and weaker all over the mineral surface (Fig. 2c). This transition of dissolution mode occurred at  $\Omega \approx 0.3$ - $0.4$ . This result is in reasonable agreement with previous studies, which reported pitted surfaces for  $\Omega$  values ranging between  $\sim 0$  and  $0.4$  (Smith et al., 2013 and Teng, 2004). In the present study, data had not been collected for  $0.31 < \Omega < 0.45$ , and the presence of pits for  $\Omega$  values around  $0.4$  cannot be excluded.

Similar transitions from deeply pitted surfaces to more homogeneous topography have been previously documented for carbonates (e.g. Arvidson et al., 2003; Teng, 2004; Vinson and Lüttge, 2005; Xu et al., 2012) and other minerals (Beig and Luttge, 2006; Burch et al., 1993; Hellmann and Tisserand, 2006; Pollet-Villard et al., 2016a; Luttge, 2006). These transitions were explained by the existence of a critical Gibbs free energy value ( $\Delta G_{crit}$ ), above which the opening of etch pits is no longer spontaneous, resulting in a homogeneous dissolution all over the mineral surface. Lasaga and Blum (1986) showed that a basic expression for calculating the numerical value of  $\Delta G_{crit}$  at screw dislocations can be written as follows:

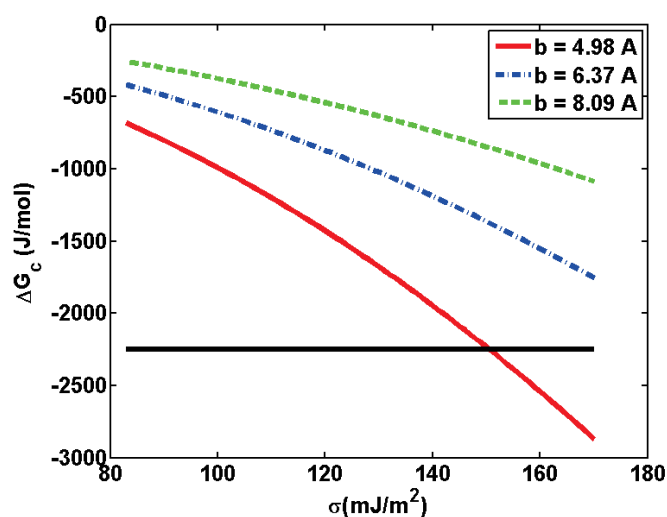
$$\Delta G_{crit} = \frac{-2\pi^2\sigma^2V_m}{\mu b^2} \quad (\text{V.6})$$



where  $\sigma$  is the surface free energy ( $\text{J/m}^2$ ),  $V_m$  is the molar volume ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ),  $\mu$  is the bulk shear modulus (Pa), and  $b$  is the length of the Burgers vector of the dislocation (m). Considering the range of acceptable values reported respectively by Fernandez-Martinez et al. (2012), Dvorkin et al. (2014) and Goetze and Kohlstedt (1977) for  $\sigma$ ,  $\mu$  and  $b$  allows one to calculate the corresponding range of  $\Delta G_{crit}$  (Fig. 3), which varies between -0.26 and -2.88 kJ/mol (i.e.  $0.31 < \Omega < 0.90$ ). These values are in reasonable agreements with the saturation index of the solution for which etch pit are no longer observed ( $0.31 \leq \Omega < 0.45$ ).

The surface of the samples after dissolution at low saturation ( $\Omega \leq 0.2-0.3$ ) was characterized by different etch pit geometries. For  $\Omega \approx 0$ , etch pits were mostly rhombohedral, while the increase in saturation ( $\Omega \approx 0.1-0.2$ ) led to etch pits becoming triangular (Fig. 2a-b). These observations are in agreement with several studies (Smith et al., 2013; Teng, 2004; Xu et al., 2012). The change in pit morphology from rhombohedral to triangular shape has been discussed by Xu and Higgins (2011). Curvilinear shapes on acute-acute corners of pit kinks were proposed to stem from the preferential occurrence of a backward reaction on these sites. The kink detachment rate at the acute-acute site would also be significantly reduced compare to that of obtuse-acute kink sites.

Interestingly, we also observed that etch pit morphology changed from rhombohedral at the top of the pits to triangular at the bottom (Figure V.2a). This observation may imply

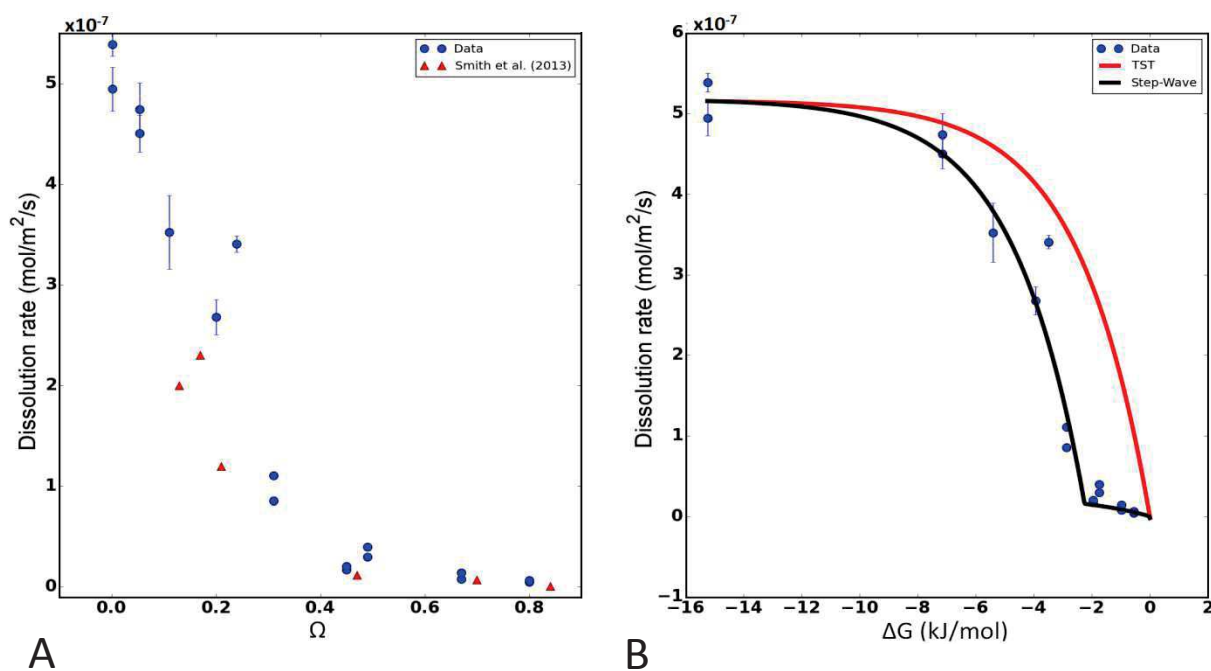


**Figure V.3.** Variation of the critical Gibbs free energy of etch pit nucleation as a function of surface free energy. Each curve represents one Burgers vectors. Note that  $\Delta G_{crit}$  varies from -260 to -2880 J/mol, depending on the values of  $b$  and  $\sigma$  that are considered. Notice that the  $\Delta G_{crit}$  revealed in this study is compatible with one Burgers vector only (the shortest one).

that a chemical aqueous gradient developed along the etch pits depth, which might have limited the deepening of the pits.

#### V.IV.1.2. R- $\Omega$ and R- $\Delta G$ relationships as determined from VSI measurements

Dissolution rates from mixed flow reactor experiments are plotted as a function of the saturation index in Fig. V.4a, together with those previously reported by Smith et al. (2013) over a narrower range of  $\Omega$  values for the same {104} cleavage plane. The figure illustrates the good agreement between both datasets despite differences in the experimental protocols (flow-through versus batch experiments). For low saturation indices (i.e.,  $\Omega \leq 0.45$ ), the dissolution rate decreases sharply from  $5.2 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>/s to  $1.8 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s. For  $\Omega \geq 0.45$ , the dependence of the dissolution rate on solution saturation is less pronounced, ranging from  $1.8 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s ( $\Omega = 0.45$ ) to  $5.6 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>/s ( $\Omega = 0.80$ ). As emphasized by Smith et al. (2013), a simple linear function between  $R$  and  $\Omega$ , such as expected from the



**Figure V.4.** A. Relations between  $R$  and  $\Omega$ . A sharp decrease is observed over the range  $0 < \Omega < 0.45$ . Below this value, the dissolution rate is mostly controlled by etch pitting while for  $\Omega > 0.45$ , the dissolution is homogeneous over the entire surface of the samples. B. Relation between  $R$  and  $\Delta G$ . The stepwave model is represented by the black line and the TST by the red line. The parameters used to fit the data with the SWM are listed in Table V.4.

transition state theory (Eq. V.4) cannot account for the measured  $R$ - $\Omega$  relation.

The existence of a non-TST relationship is even more obvious when the data are compared to the TST-curve as a function of  $\Delta G$  (Figure V.4b). As previously discussed by Xu et al. (2012), this non-TST behavior can be fitted using more complex empirical relations such as parallel rate laws. In the present study, the relation derived from the stepwave model (SWM; Gruber et al., 2014; Lasaga and Lutge, 2001) was preferred. This relation (Eq. V.5) is based on the sum of two independent terms: the first term of the equation results from the theoretical formulation of the defect-generated dissolution stepwave model, which prevails at far-from-equilibrium conditions (Lasaga and Lutge, 2001). The second term of the equation is a simple TST term, which accounts for the dependence of the dissolution rate on  $\Delta G$  when the nucleation of dislocation etch pits is no longer spontaneous. The mechanistic switch between the two dissolution modes occurs at  $\Delta G = \Delta G_{crit}$ . The values of the different parameters used in the SWM-relation, determined by fitting the data points, are listed in Table V.4. Interestingly, the fitted value of  $\Delta G_{crit}$  (-2.25 kJ/mol) falls within the range of possible theoretical  $\Delta G_{crit}$  values determined above ( $-0.26 \geq \Delta G_{crit} \geq -2.88$  kJ), which is in excellent agreement with the  $\Delta G$  range where etch pits were no longer observed experimentally ( $0.31 \leq \Omega < 0.45$ ; i.e.  $-1.96 \geq \Delta G_{crit} > -2.87$  kJ).

The choice of using the SWM-relation in this study rather than an empirical parallel rate law (Xu et al., 2012) was motivated by the mechanistic basis of this model. However, this model misses a possibly important point in its construction: the multiplicity of  $\Delta G_{crit}$  values. Indeed, a single  $\Delta G_{crit}$  value is required in Eq. V.5, which corresponds to the length of a single Burgers vector, whereas dislocations with various Burgers vector orientations can outcrop at the (104) calcite face (Fig. V.3). Therefore, the model fails to take into account the variety of Burgers vector orientations of the dislocations, while some of them may remain active sources of etch pits for  $\Delta G_{crit} > -2.25$  kJ/mol. As a consequence, for calcite samples having a wide range of dislocation orientations, the actual dissolution rate in the vicinity of the  $\Delta G_{crit}$  determined in the present study may be higher than that calculated using our set of parameters.

	H+	H2O	HCO3-	Cl-	Na+	Ca++	$\Delta G_{crit}$	$k_1$	$k_2$	B
Calcite	1	0	1	0	0	1	-2248.6	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$2.58 \cdot 10^{-8}$	4.27

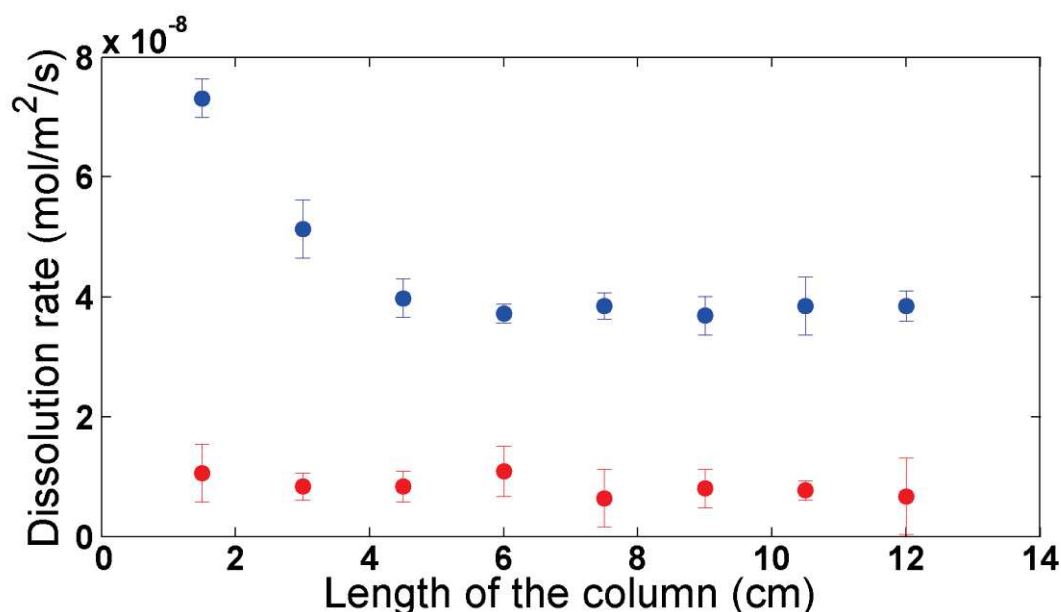
**Table V.4.** Dissolution reaction and kinetic parameters of the mineral reaction (see reaction rate; equation V.5).

### V.IV.2 Column experiment

Column experiments represent one of the several intermediate steps in an upscaling exercise, which could possibly help to understand the differences of mineral dissolution rates between field and laboratory (Salehikhoo et al., 2013). Indeed, while mineral dissolution in mixed flow reactors occurs in a chemically homogeneous solution, column experiments reveal the importance of flow and dispersion (longitudinal and lateral) due to the porous medium. In this section, dissolution rates obtained by a column experiment are presented and linked to etch pit morphologies. This link is then discussed regarding results obtained in mixed flow reactor experiments. The column experiment lasted 10 days (57.2 pore volumes) and we assumed that steady state was reached because the calcium concentration at the column outlet remained constant since the second day of experiment.

#### V.IV.2.1 Dissolution rates determined from VSI measurements

Dissolution rates determined by VSI measurements are shown in Fig. V.5. Two distinct behaviors are visible, with upstream-faces dissolving systematically faster than the



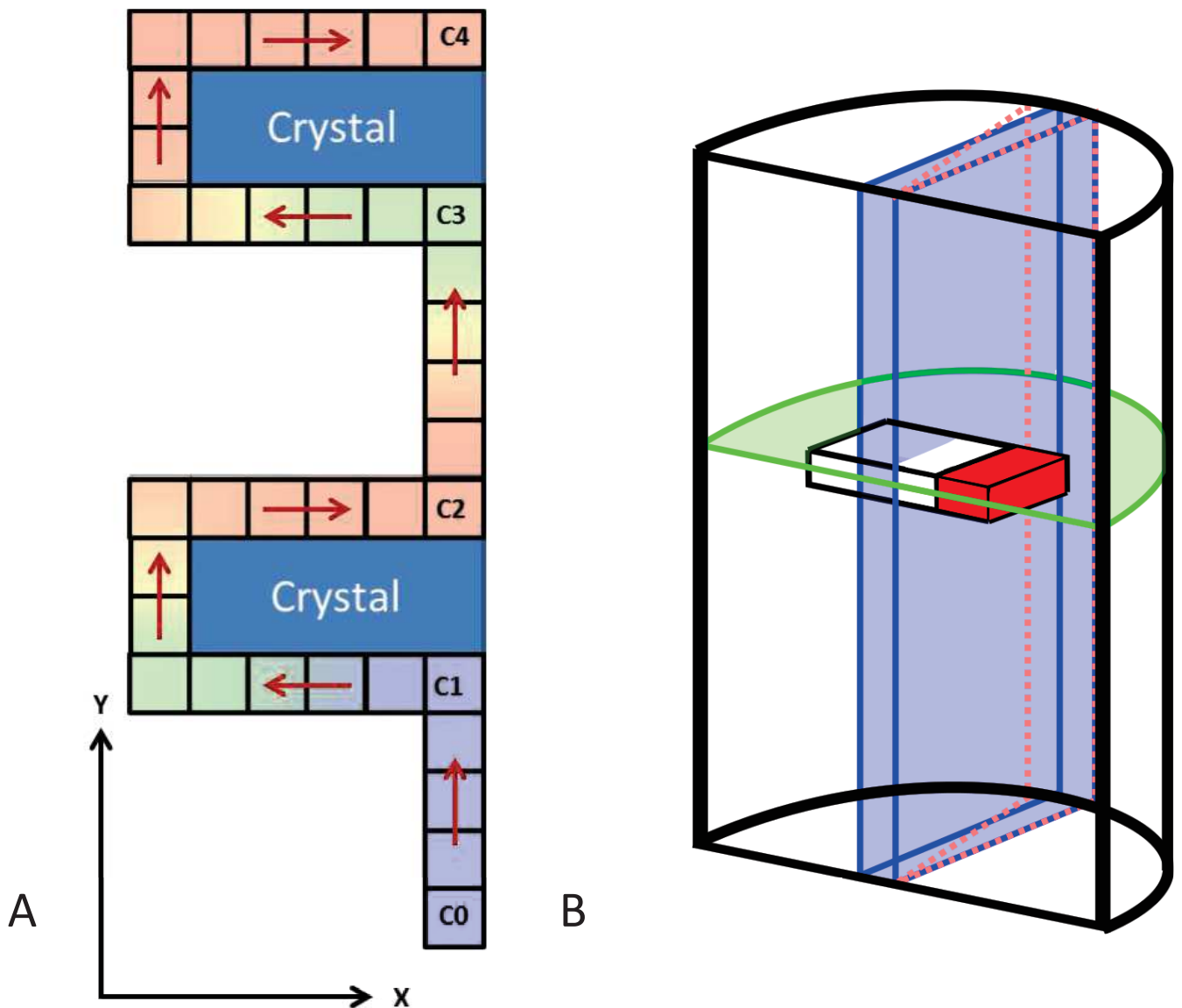
**Figure V.5.** Variation of the dissolution rate of the (104) faces in the column, calculated after 10 days of experiment. Blue and red symbols were used to depict the dissolution rate of upstream- and downstream-faces, respectively.

downstream-faces (upstream and downstream with respect to the flow direction). Furthermore, the evolution of the dissolution rate of upstream-faces along the column

behaved differently from those of downstream-faces: while for upstream-faces, the dissolution rate decreased steadily along the column prior to reaching a plateau, the dissolution rate of downstream-faces remains relatively constant ( $R \sim 8.33 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>/s). For upstream faces, a rate decrease, from  $7.31 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s to  $3.72 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s, was observed up to the fourth mineral, after which it became nearly constant.

Qualitatively, these differences between upstream-faces and downstream-faces cannot be explained by different flow conditions but may result from the evolution of the saturation state in the vicinity of the calcite surface. Figure V.6a represents a schematic view of the transport along a path line. Due to laminar flow conditions, the velocity magnitude at both sides of the crystal (upstream and downstream) is the same for the same  $x$  location and for the eight crystals placed in the column, assuming here that the errors due to the lateral crystal positioning and to the location of column's inflow and outflow can be neglected. However, the velocity does not remain constant along the path line as qualitatively depicted in figure V.6a. At the column inlet, the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  of the injected solution is equal to zero. At steady state, the concentration at location C1 represents the average concentration due to dissolution and transport (advection and dispersion) fluxes. Along the crystal, concentration changes (as the saturation index) are due to dissolution and lateral dispersion. Assuming that the dissolution flux is greater than the lateral dispersive-diffusive flux, the concentration increases from location C1 to C2; this explains the differences between the upstream and downstream dissolution rates. The concentration decreases from C2 to C3 due to lateral dispersion-diffusion, which explains the higher dissolution rate of the upstream face compared to the dissolution rate of the previous downstream face. Of note, the difference of reactivity between upstream and downstream faces was likely promoted by/due to the relatively large crystal dimensions. Moreover, because the concentration in C2 is higher than in C1, the dissolution rate between two successive upstream faces decreases. However, the dispersion process depends on the concentration gradient and this effect diminishes with the distance, which explains why the dissolution rates between successive upstream faces remain constant after the fourth crystal. Finally, the average concentration at the downstream faces is more or less the same for each crystal (same dissolution rate).

Overall, these results suggest that accounting for the modification of the fluid flow direction and velocity in the vicinity of the crystals, as well as accounting for the dispersion between two consecutive crystals will be central to accurately model calcite reactivity all along the column..



**Figure V.6.** A. Scheme of a flow path along the crystals in the column experiment. Colors represent the evolution of the calcium concentration along this path. The color gradient from blue to red stands for low to high concentrations, respectively. B. Scheme of a half-section of the column. Blue planes represent the conceptual thickness considered in the 2D model. Then, the crystal is not considered in its entirety. The red part represents the mask on the crystal surface. The green plane represents the separation between two elements considered in the 1D model. Finally, salmon pink lines represent the best width that should have been considered for the best agreement between model and experiment.

#### V.IV.2.2 Etch pit morphology

As emphasized in section V.III.1.1, etch pit morphologies strongly depend on the saturation index of the solution that contacts the dissolving surface. A triple bijective link between etch pit morphologies, solution composition and crystal dissolution rates may be a clue to determine dissolution rates in the field or the chemical composition of the reactive solution, directly from mineral surface analyses (Berner et al., 1980; Velbel, 2009). However, the significant discrepancies between dissolution rates measured in the field and in the laboratory indirectly suggest that differences may exist in the etching patterns observed in the laboratory and those observed in the field.

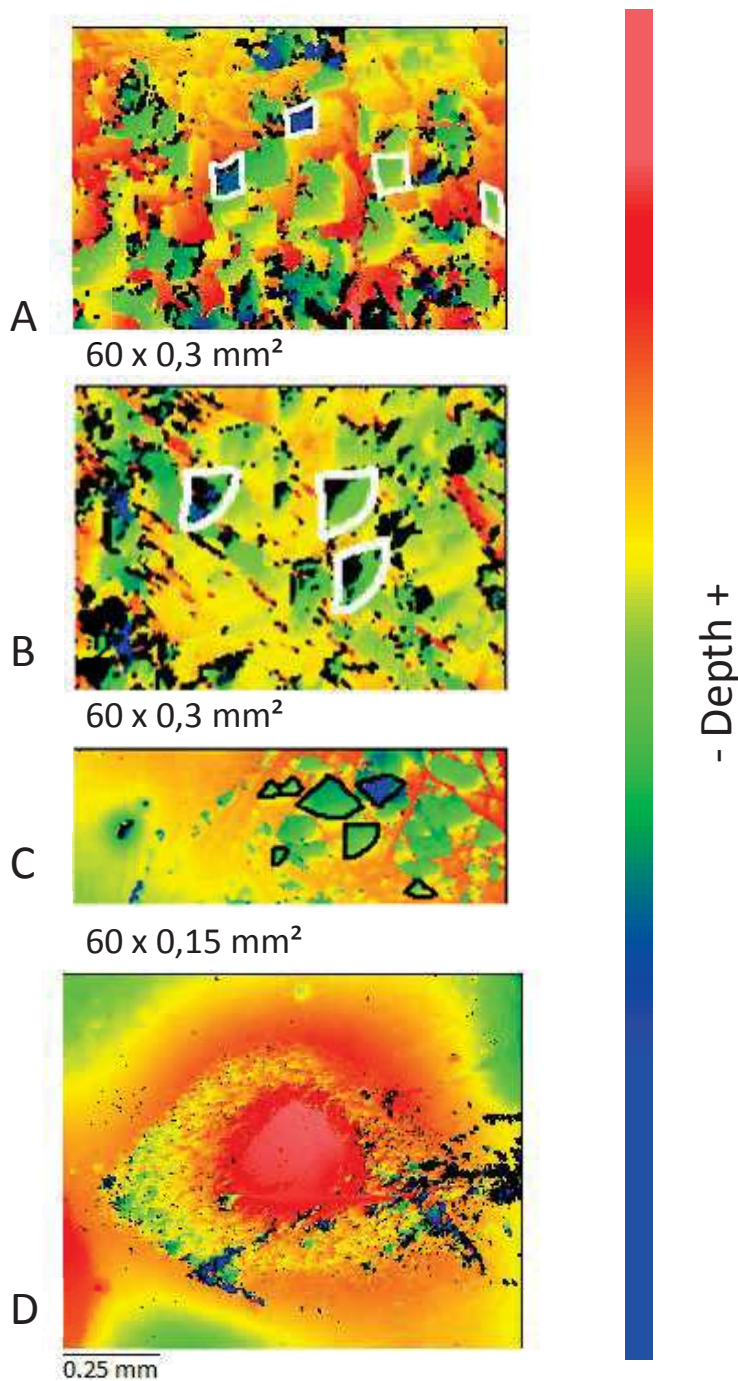
Overall, all crystals in the column (both upstream and downstream faces) recovered after ten days of dissolution exhibited triangular etch pits. In addition, upstream faces of the first two crystals contained also some rhombohedral pits. As opposed to the rhombohedral pits observed in mixed flow reactor experiments, the rhombohedral pits observed on these faces were almost flat (possibly resulting from point defects such as foreign ions, or to the outcrop of edge dislocations (Lee and Parsons, 1997; Fig. V.7). Considering the qualitative relation between solution saturation state and pit morphology discussed in section V.IV.1.1, the theoretical fluid saturation state at these specific mineral-water interfaces may have ranged between 0 and 0.3-0.45. These values correspond to a dissolution rate ranging between  $5.2 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>/s and  $1.8 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s.

### **V.IV.2.3 Comparison of the mean dissolution rates retrieved with VSI to those inferred from pit morphology**

While the range of calcite dissolution rates inferred from etch pit morphologies (from  $5.2 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>/s to  $1.8 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s) was in reasonable agreement with the mean dissolution rate calculated from VSI measurements for upstream faces (from  $7.31 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s to  $3.72 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s), this method overestimated the mean calcite dissolution rate of downstream faces by more than a two-fold factor ( $\geq 1.8 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s vs.  $\sim 8.33 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>/s). In addition, the occurrence of pits on upstream-faces was consistent with the observations from mixed flow reactor experiments, whereas the mean dissolution rate of downstream faces was not compatible with the spontaneous nucleation of triangular pits. Below, we briefly discuss some tentative explanations that might contribute to resolve this apparent paradox, namely:



- (i) etch pits represented relict structures inherited from the early stage of the experiment, while the saturation state was still lower than 0.45;
- (ii) a direct observed effect of the porous medium (and in particular, the contact between zirconia beads and mineral surfaces), which may exert an inhibiting role on



**Figure V.7.** Typical features observed on upstream and downstream faces of calcite crystals in the column experiment. A. Rhombohedral pits observed on the first two upstream faces. B. Triangular pits observed on upstream faces. C. Triangular pits observed on downstream faces. d. The red circular area is likely due to the contact between mineral surface and zirconia beads, which creates a non-wetted surface.

the dissolution kinetics;

(iii) the hydrodynamics of the solution (turbulent in mixed flow reactor experiments vs. laminar in the column experiment) may have controlled the relation between etch pit morphology,  $R$  and  $\Omega$  beyond the simple development of compositional gradients in the fluid contacting the mineral surface.

With respect to (i), as the column experiment was initiated in a Ca-free solution, the early nucleation of etch pits could have occurred on the (upstream and downstream) faces of all crystals. While this process may explain the observation of triangular etch pits on faces that were supposedly in contact with a solution close to calcite saturation, it does not explain why such etch pits did not contribute to raise the dissolution rate, as expected from the dissolution mechanism discussed in section V.III.1.2 (see also Beig and Lutge (2006), who observed enhanced dissolution rates of pre-treated albite powders, even at close-to-equilibrium conditions).

The next explanation (ii) is suggested by the observation of circular zones on the mineral surface with a mean height close to that of the reference surface (Fig. V.7d). These zones were present on all mineral surfaces and were undoubtedly due to the contact between mineral surface and zirconia beads. These contacts may have played a role equivalent to that of the masks we applied on the surface, and one could wonder the extent to which an elevated density of such additional masks could impede the propagation of step-waves at the calcite surface, eventually playing a role similar to that of step bunches or macrosteps, which ultimately result in a significant reduction of local dissolution rates (Saldi et al., 2017; Smith et al., 2013). In that sense, the relation between etch pit morphology,  $R$  and  $\Omega$  should not hold because  $R$  is lowered by the inhibiting role of zirconia beads.

The last explanation (iii) is supported by studies that showed that the effect of the fluid hydrodynamics goes beyond the simple development of a diffusion boundary layer (DBL), which drives the interfacial solution towards higher  $\Omega$  values and may lead to a transport-controlled process (Molins et al., 2014; Noiriel and Daval, 2017; Ruiz-Agudo et al., 2016). It has been further suggested that the laminar flow on mineral surfaces may lead to a reversible change in surface charge and a modification of the surface potential (Lis et al., 2014), which ultimately affect the dissolution rate. If this explanation prevails, the results obtained from mixed flow reactor experiments may not directly apply to model the column experiment, and more generally questions the conceptual bases of the upscaling approach of water-rock interactions developed over the last three decades. The extent to which this mechanism is

detrimental to the modeling of calcite dissolution in the column experiment is discussed in the next section, by means of reactive transport simulations.

### V.IV.3 Modeled dissolution rates using 2D reactive transport simulations of the column experiment

2D-models represent an efficient way to describe the hydrodynamics inside the column, and hence, to represent the complexity of the flow, which is not possible with 1D models. They also allow for the implementation of transversal mixing processes due to transverse dispersion and diffusion.

A rigorous modelling of the column geometry (cylinder) would be a half of the cylinder's section due to symmetry (rectangular parallelepiped crystals centered in a cylinder with Crystalbond<sup>TM</sup> on one side – see Fig V.6b). To avoid excessive computational effort, the simulations are performed on a 2D domain representing one vertical centered slice of the column.

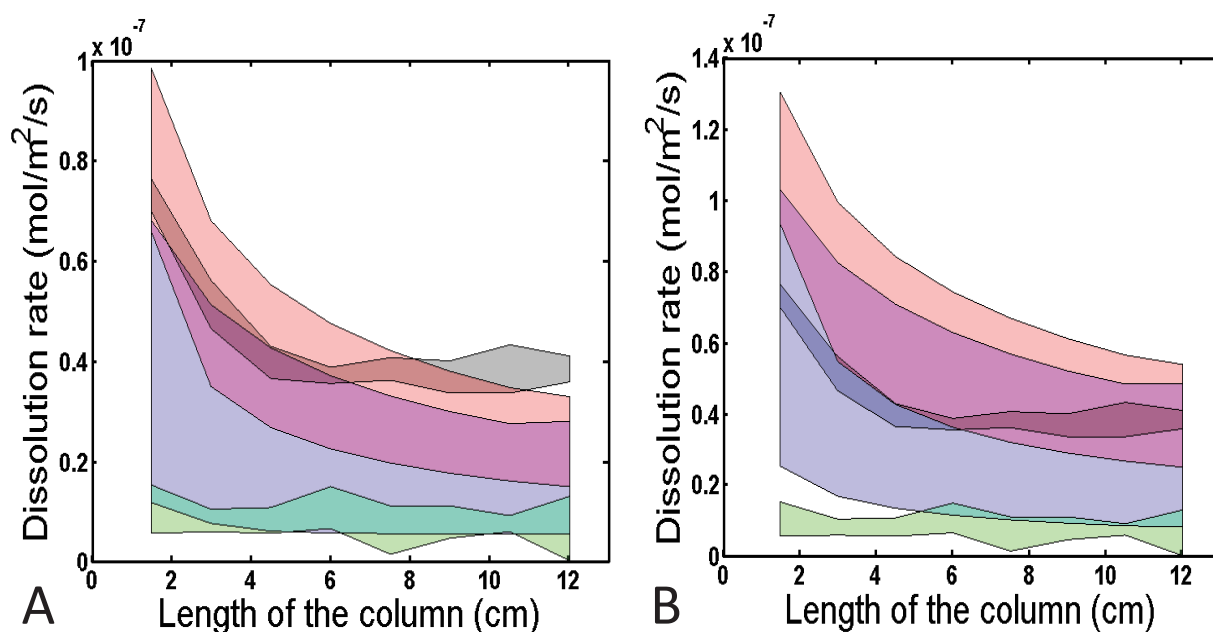
The simulations were run without adjustment of any boundary conditions and/or model parameter. The only unknown parameters were dispersivities. The longitudinal dispersivity was assumed to be equal to the average grain size and the transverse dispersivity was set to 1/10<sup>th</sup> of the longitudinal dispersivity, which are usual values for the simulation of solute transport in homogeneous porous media (Ballarini et al., 2012; Maina et al., 2017). We also analyzed the effect of the uncertainty on the dispersivities by using values ten times greater. Although the mixed flow reactor experiments showed that the stepwave model better described the relationship between the dissolution rate and the saturation index, the transition state theory was also used as an alternative dissolution rate model, as TST-based rate laws are commonly implemented into most reactive transport codes. This will allow us to discuss some potential limitations of using TST-based rate equations for modeling purposes. Chemical reactions and chemical parameters are summarized in Table V.3 and the transport parameters are summarized in Table V.5.

Parameters	$\phi$ (-)	$\alpha_L$ (m)	$\alpha_T$ (m)	$D_m$ (m <sup>2</sup> /s)
	0.380	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-3</sup>	0.3 × 10 <sup>-9</sup>

**Table V.5.** Transport parameter values.

SpeCTr allows for the computation of the dissolved mass for each grid cell. To assess the reliability of our modelling, the cumulated dissolved mass computed for each upstream and downstream crystal face was compared to the dissolved mass measured by VSI on the corresponding faces at the end of the experiment. This local validation of the model was complemented by a more global validation based on the comparison between measured and computed  $\text{Ca}^{2+}$  concentration at the column outlet (see section V.IV.5).

Simulation results using SWM are depicted in Fig.8a. The agreement between modelled and measured dissolution rates was within the range of both experimental and numerical uncertainties, except for the upstream face of the crystal located close to the outlet (computed  $R$  between  $1.5 \times 10^{-8}$  and  $3.3 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s and measured  $R$  between  $3.6 \times 10^{-8}$  and  $4.1 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>/s). The model further confirmed the decrease of the dissolution rates for both faces of each crystal from the column inlet to its outlet. It also showed the sensitivity of the dissolution processes to the mixing conditions, i.e., dispersion/diffusion, as discussed in section V.IV.2. The highest dissolution rates were obtained with the highest dispersivity values. For each crystal, the change in dispersion values resulted in the same dissolution rate



**Figure V.8.** Outputs of the 2D simulations using SWM (A) and TST (B) rate laws. The grey and green areas depict the experimental data for the upstream and downstream faces, respectively, together with associated uncertainties. The red and blue areas are modeled predictions for upstream and downstream faces, respectively, for dispersivity varying between 1 mm and 10 mm.

variations for the upstream faces. This was not the case for the downstream faces, where the dispersion changes led to a decreasing variation of the dissolution rates with the distance to the column inlet. This may be explained by the concentration gradients, which are higher close to the inlet compared to the outlet.

Quite unexpectedly, the agreement between measured and computed dissolution rates using the TST model were similar to that obtained using the stepwave model for upstream faces, except for the two first crystals (Fig. V.8b). Conversely, simulations performed using the TST rate law generally overestimated the reactivity of downstream faces. Taken together, these results illustrate that in the specific case of this set-up, the outputs of the simulation are more impacted by the uncertainty related to the transport parameters (i.e., dispersivity/diffusion) than to the choice of the rate law. This may be related to a dissolution regime where the increment of solutes released from the crystals is no longer enough to result in a drastic change in the saturation state from one crystal to the next, so that the whole system is fixed at a dissolution regime set by the absolute dissolution rate of calcite, regardless of the rate law that was used to model the experiment.

### V.IV.4 Modeled dissolution rates: 1D versus 2D simulations.

In this section, as for the 2D model, a 1D model was used to study the geochemical evolution of the column experiment. One dimensional simulations are the most commonly used to model geological processes such as pedogenesis (e.g. Maher et al., 2009; Schott et al., 2012) and water-rock interactions at the catchment scale (e.g. Godderis et al., 2006; Lucas et al., 2017) and in aquifers (Vital et al., 2018). The same chemical reactions, flow and transport parameters as in the 2D simulations were used to run the 1D simulations, with the aim to decipher whether such simulations already provided satisfactory agreement with the experimental results.

Fig. V.9 shows the modeled dissolution rates for the calcite upstream and downstream faces. The first striking result is that TST- and SWM-based simulations provided similar results, while significantly overestimating the dissolution rate of upstream and especially downstream faces (by a factor of ~3 to 19 for the first crystal and by a factor of ~5 to 29 for the last one, regarding upstream and downstream faces, respectively). This result can be ascribed to the velocity magnitude, which is constant for the 1D simulation and is very low at the crystal/porous medium interface for the 2D simulations. The higher velocity in the 1D

simulation leads to lower saturation indices close to the crystal and demonstrates the little interest of 1D simulation for kinetic dissolutions when the fluid velocity is an important component of the solute transport. In addition, a fundamental assumption of 1D-simulations is that the solid matrix is homogeneously distributed in an elementary cell, so that the solution composition is also homogeneous in each cell. This condition is not met here. Therefore, the computed solution composition in the column is always far-from-equilibrium, where the TST and the SWM predict similar dissolution rates (Fig. V.4).

Secondly, while dissolution rates decrease with the distance to the column inlet, there are no significant differences between upstream and downstream faces of the same crystal. This result means that the saturation index of the solution contacting the downstream face is not sufficiently different from the saturation index of the solution that contacts the upstream face of the same crystal. This difference between the 2D and 1D simulations is a direct consequence of the space discretization. Indeed, in the 2D-simulations, the circulation of the solution around the crystal results in a gradual increase in calcium concentration in the cells in contact with the crystal surface, because of calcite dissolution. The corresponding increase of the saturation index results in a dramatic decrease of the dissolution rate of the downstream faces compared to the upstream faces. Conversely, in the 1D-simulations, this gradual loading does not occur since the surface area of one face is considered to be homogeneously distributed into the cell. The difference of saturation index between upstream and downstream faces is thus weaker than it is for the 2D simulations.

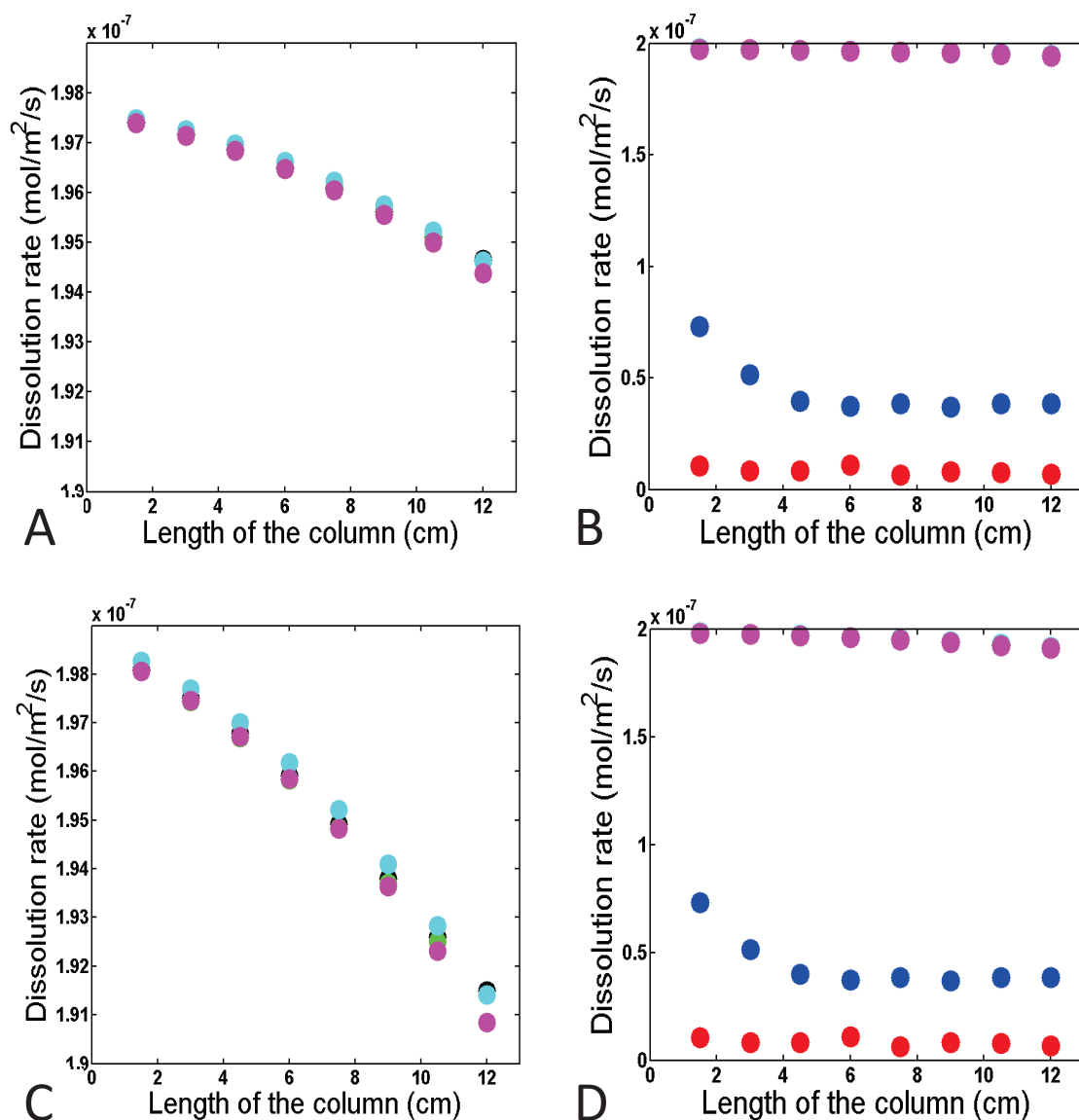
Finally, the third significant difference between the 2D and 1D simulations is the sensitivity to transverse mixing, which cannot be taken into account in the 1D computation.

Overall, these results show that the saturation state of the fluid in the vicinity of the calcite crystal is not satisfactorily modeled in a 1D geometry. The lack of agreement between the simulations and the observations most likely originates from an improper definition of the spatial representation of the mineral inside the column and/or the need of effective (upscaled) parameters for the 1D-simulations.

While the failure of the 1D-simulations to account for the measured calcite dissolution rates may be attributed to the specific configuration of the column experiment (heterogeneous distribution of highly reactive minerals submitted to dissolution at relatively high fluid flow), it is noteworthy that this case is often met in aquifers (Vital et al., 2018) or in soil profiles (Godderis et al., 2006), where the dissolution of trace minerals disseminated in the bedrock was suggested to have a first order impact on the concentration of major elements in the soil



horizons. For instance, Godderis et al. (2006) proposed that the dissolution of apatite was the main contributor to the dissolved concentration of calcium in the spring collector of the Strengbach catchment (Vosges massif, France). In that sense, our study suggests that 1D



**Figure V.9.** Results from the 1D model. A. Results based on a TST- dissolution rate law and dispersivity values of 1 mm and 10 mm. B. Results using TST compared to experimental data. C. Results using a dissolution rate law based on SMW, and dispersivity values of 1 mm and 10 mm. D. Results using SWM compared to experimental data. In all cases, black and cyan points represent modeled dissolution rates of upstream faces and green and magenta points, the modeled dissolution rates of downstream faces for dispersivity values of 10 mm and 1 mm, respectively. The blue points depict the measured dissolution rates of upstream faces. The red points depict the measured dissolution rates of downstream faces.

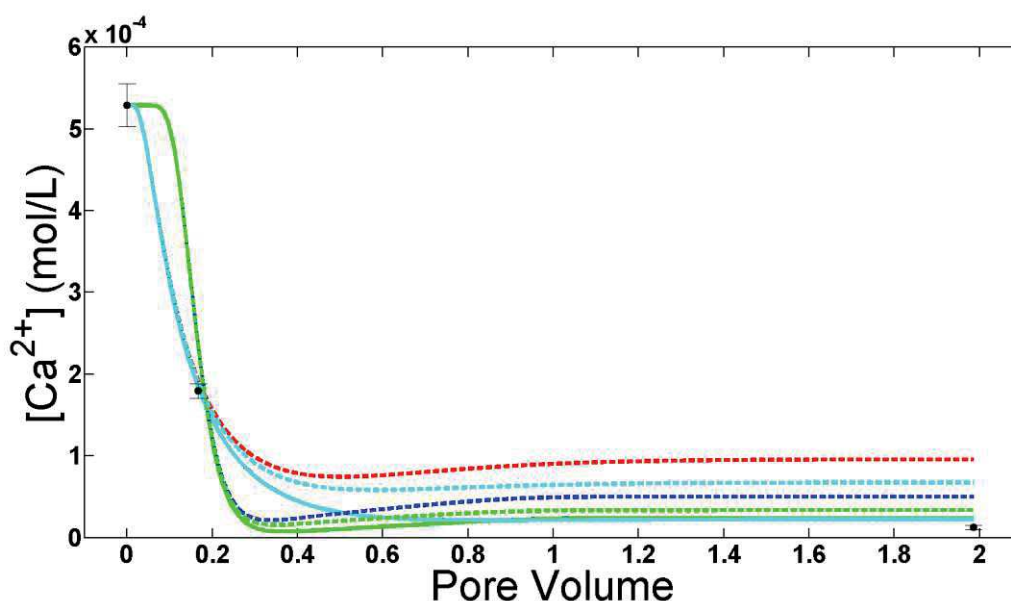


models may significantly overestimate the reactivity of such phases for various geological settings.

#### V.IV.5 Simulation of the calcium breakthrough curve.

A proper estimation of dissolution rates in the column represents a major issue for mineralogical concerns or for the lifetime of a mineral in natural environment (the longer a mineral is present in the system, the greater its contribution to the geochemical evolution of the solutions), but this does not reflect all the possible highlights that a column experiment can provide. Indeed, another concern at a large scale is the evolution through time of the elemental concentration at the outlet of a system (soil, catchment...).

During the run of the column experiment, the solution was regularly sampled at the outlet of the column. These samples have surprisingly shown a significant initial calcium



**Figure V.10.** Evolution of the calcium concentration at the column outlet as a function of the pore volume. The decrease at the beginning of the experiment corresponds to dissolved calcite fines resulting from the preparation step of the column. Dashed lines correspond to 2D simulations and solid lines to 1D simulations. Blue and red correspond to simulations using TST as dissolution rate law and dispersivity of 1 mm and 10 mm respectively. Green and cyan lines correspond to simulations using SWM as dissolution rate law and dispersivity of 1 mm and 10 mm respectively. Black points are ICP measurements. Notice that the last ICP point correspond to the calcium concentration at steady state but it was measured at 4.3 pore volume.

concentration followed by a decrease of the concentration at the very beginning of the experiment (Fig. V.10). This initial value and the decrease might be explained by the column's filling procedure. The column was filled under dry conditions to avoid dissolution before water injection and the calcite samples were deposited using a clamp. This clamp possibly damages the crystal samples and leads to the production of fines. When the injection of the solution started, these particles started to be dissolved but also pulled away towards the outlet of the column.

This assumption was checked by adding calcium as initial condition in some cells of the numerical grids. This represents the only scaling parameter in this study. The number of cells that contained calcium was chosen in order to match the calcium concentration measured in the first collected sample, after the outflow of a volume of solution ( $V_s$ ) equivalent to  $1.67 \times 10^{-1}$  pore volume ( $V_p$ ). A good match was obtained by setting an initial calcium concentration of  $5.29 \times 10^{-4}$  mol/L over the last 2.5 cm of the column (corresponding to 2 mg of calcite powder distributed in this part of the column). Importantly, it was verified that adding this initial concentration did not impact the outputs of the simulations, neither in terms of the steady-state concentration of Ca at the outlet, nor in terms of mean dissolution rates retrieved for each crystal face.

Fig. V.10 shows the evolution of the experimental and modeled calcium concentrations over time at the outlet of the column. Over this time period, only two samples have been collected. At the beginning of the experiment, the Ca concentration was  $5.29 \times 10^{-4}$  mol/L. This concentration decreased rapidly to  $1.80 \times 10^{-4}$  mol/L after  $1.67 \times 10^{-1} V_p$  and finally reaches a steady-state with a concentration of  $1.25 \times 10^{-5}$  mol/L. Note that, for the last datum, the calcium could have been considered as a trace element because of its weak concentration, resulting in a high ICP-AES measurement error (20%).

2D and 1D simulations shown in Fig. V.10 were performed with both TST and SWM dissolution rate laws. For the simulations conducted with a 1 mm dispersivity, the concentration remains constant for  $V_s \leq 5.16 \times 10^{-2} V_p$ , and decreased rapidly to reach a minimum before increasing slightly to a constant value for  $V_s$  close to  $1 V_p$ . This minimum represents the outflow volume of solution after which the initial calcium concentration is balanced with the calcium plume resulting from calcite dissolution. The increase of dispersivity to 10 mm led to a more smeared concentration variation. The steady state concentration values are different for the two values of dispersivity for the 2D configuration compared to the 1D configuration. For the 2D configuration, the most likely dispersivity value

(1 mm) led to a better estimate of the measured steady state concentration. The steady state was obtained for  $V_s$  close to  $1 V_p$  for almost all simulations, except for the one run using TST and a dispersivity of 10 mm, where the steady state was reached for  $V_s = 1.75 V_p$ .

At steady state, the measured concentration was equal to  $1.25 \times 10^{-5}$  mol/L and the simulated concentration for a dispersivity of 1 mm and the SWM rate law was  $3.36 \times 10^{-5}$  mol/L for the 2D configuration and  $2.27 \times 10^{-5}$  mol/L for the 1D geometry. This better match between measured and computed concentrations for the 1D configuration is in contradiction with the simulation of the dissolution where the 2D configuration outperformed the 1D configuration. This apparent paradox is discussed in section V.IV.6.2.

### V.IV.6 1D and 2D-reactive transport simulations of the column experiment: overview and perspectives

#### V.IV.6.1 Mineralogical considerations

Overall, the simulations conducted using the SWM-based rate law have provided a better agreement with the measured dissolution rates than the simulations run with a TST-based rate law. However, it is striking that the greatest improvement was obtained using 2D-reactive transport models instead of 1D-simulations. In spite of this improvement, it is clear that we were unable to obtain a perfect match between the simulations and the model using an *ab initio* approach, even with 2D-simulations implemented with SWM. Because these latter simulations provided the best agreement between the model outputs and the data, the discussion below is mainly based on the results of these simulations:

A first important point to emphasize is that the dissolution of each crystal is not independent from the dissolution of the others. In particular, the entire system is primarily driven by the dissolution rate (and therefore the dissolution rate law) of the upstream face of the first crystal.

Regarding the downstream faces, the strong dependence of their dissolution rates on the transverse dispersivity allows for a fine tuning of this parameter. For homogeneous porous media, the usual value of longitudinal dispersivity is equal to the mean grain size and the transverse dispersivity is set to  $1/10^{\text{th}}$  of the longitudinal dispersivity (Ballarini et al., 2012; Maina et al., 2017). Using a longitudinal dispersivity of 1 mm provided an excellent agreement between the modeled and measured dissolution rates of downstream faces.

However, it results in a greater underestimation of the dissolution rates of all upstream faces. As suggested by Beig and Luttge (2006), the measured dissolution rates might be greater than expected from the simulations because of the early formation of etch pits, which might have remained active even when the solution composition exceeded  $\Delta G_{crit}$ , resulting in enhanced dissolution rates. Knowing that these models did not take into account the mineral surface's history, they would ultimately result in underestimations of the dissolution rates.

### V.IV.6.2 Calcium breakthrough

Considering the calcium breakthrough curve, the 1D simulation allowed for a better agreement with experimental data than the 2D simulation. This paradox could be explained by the domain considered in the 2D case. The 2D model considers a projection of the cylinder on a plane of a prescribed thickness. Therefore, the 2D geometry does not allow for a detailed representation of the velocity variations, and the radial dispersion is hampered in the 2D geometry compared to the 3D. Furthermore, the concentration at the column outlet is a flux weighted concentration where the fluxes with very low calcium concentration (close to the column limits) are overestimated in the 2D configuration.

Despite the better agreement between the 1D simulation and experiment ( $C_{1D} = 1.8 \times C_{exp}$ ), there is no significant difference between the 2D simulation and experiment ( $C_{2D} = 1.5 \times C_{1D} = 2.7 \times C_{exp}$ ; i.e. less than an order of magnitude). Considering that the difference in terms of mineral reactivity is much bigger in the 1D simulations than in the 2D simulations, these latter simulations remain, overall, much more satisfactory to model the dissolution rate of fairly reactive solids disseminated in a porous medium.

### V.V. Conclusion

In this study, the dissolution rate model developed and parameterized with mixed flow reactors has been quite successfully applied to simulate a column experiment without any calibration of the parameters involved in this model. Under our experimental conditions and set-ups, calcite dissolution considered in a mixed flow reactor and in a column highlighted the following results:

In agreement with several studies, the experiments conducted in mixed-flow reactors demonstrated that a simple TST-based equation cannot capture the  $R$ - $\Omega$  relation followed by

the (104) face, whereas a strong relation between the saturation index, the nucleation of etch pits and the dissolution kinetics was observed. The stepwave model proposed by Lasaga and Luttge (2001) was found to accurately describe the dissolution of the (104) face. However, depending on the saturations, the difference between both models can be negligible.

The face orientation of the crystal with respect to the flow (upstream or downstream) significantly impacts the dissolution of the crystal. Upstream faces dissolved more rapidly than downstream faces.

The effects of the face orientation are due to a balance between the calcium flux resulting from dissolution and the transported flux due to advection and dispersion/diffusion. Both transport fluxes play an important role in the dissolution: advection with low velocities around the crystal compared to the average water velocity, and transverse dispersion/diffusion that reduces the concentration in the streamline that follows the crystals.

Overall, this study emphasized that 1D-reactive transport simulations may be improper to model the dissolution rate of fast dissolving trace minerals because neither the flow field variability nor the transverse mixing can be taken into account. Therefore, 1D simulations would require modifications of the parameters (at least) to describe the dissolution processes within a 1D geometry. These results show that the upscaling from mixed flow reactor to the column scale is possible if the geometry of the system is properly described.

### V.VI. Acknowledgments

We thank Gilles Morvan and René Boutin for their help with EBSD and ICP-AES measurements. A.B. and M.M. thank the University of Strasbourg and the IDEX program for funding their respective PhD grants. Finally, we thank K.G. Knauss, an anonymous reviewer and the editor for their supportive comments and suggestions.

### V.VII. References

Aradóttir, E., Sonnenthal, E., Björnsson, G., Jónsson, H., 2012. Multidimensional reactive transport modeling of CO<sub>2</sub> mineral sequestration in basalts at the Hellisheidi geothermal field, Iceland. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9: 24-40.

Arvidson, R.S., Ertan, I.E., Amonette, J.E., Luttge, A., 2003. Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(9): 1623-1634.

- Ballarini, E., Bauer, S., Eberhardt, C., Beyer, C., 2012. Evaluation of transverse dispersion effects in tank experiments by numerical modeling: parameter estimation, sensitivity analysis and revision of experimental design. *Journal of Contaminant Hydrology*, 134: 22-36.
- Beaulieu, E., Godderis, Y., Donnadieu, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5): 346-349.
- Beig, M.S., Luttge, A., 2006. Albite dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium: Implications for natural feldspar weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 1402-1420.
- Berner, R.A., 1990. Atmospheric Carbon Dioxide Levels Over Phanerozoic Time. *Science*, 249(4975): 1382-1386.
- Berner, R.A., Sjöberg, E.L., Velbel, M.A., Krom, M.D., 1980. Dissolution of pyroxenes and amphiboles during weathering. *Science*, 207(4436): 1205-1206.
- Brantley, S.L., Olsen, A.A., 2014. 7.3 - Reaction Kinetics of Primary Rock-Forming Minerals under Ambient Conditions A2 - Holland, Heinrich D. In: Turekian, K.K. (Ed.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 69-113.
- Brown, P.N., Hindmarsh, A.C., Petzold, L.R., 1994. Using Krylov methods in the solution of large-scale differential-algebraic systems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 15(6): 1467-1488.
- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C., 1993. Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology*, 105: 137-162.
- Carrayrou, J., Kern, M., Knabner, P., 2010. Reactive transport benchmark of MoMaS. *Computational Geosciences*, 14(3): 385-392.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- Dontsova, K., Steefel, C., Desilets, S., Thompson, A., Chorover, J., 2009. Coupled modeling of hydrologic and geochemical fluxes for prediction of solid phase evolution in the Biosphere 2 hillslope experiment. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss*, 6: 4449-4483.
- Dvorkin, J., Gutierrez, M.A., Grana, D., 2014. *Seismic reflections of rock properties*. Cambridge University Press.
- Eyring, H., 1935. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, 17: 65-82.

- Fernandez-Martinez, A., Hu, Y., Lee, B., Jun, Y.-S., Waychunas, G.A., 2012. In situ determination of interfacial energies between heterogeneously nucleated CaCO<sub>3</sub> and quartz substrates: thermodynamics of CO<sub>2</sub> mineral trapping. *Environmental Science & Technology*, 47(1): 102-109.
- Fischer, C., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2012. How predictable are dissolution rates of crystalline material? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 98(0): 177-185.
- Fischer, C., Kurganskaya, I., Schäfer, T., Lüttge, A., 2014. Variability of crystal surface reactivity: What do we know? *Applied Geochemistry*, 43(0): 132-157.
- Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., Oelkers, E.H., Gislason, S.R., 2014. An experimental study of basaltic glass–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> interaction at 22 and 50 °C: Implications for subsurface storage of CO<sub>2</sub>. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 126: 123-145.
- Godderis, Y. et al., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(5): 1128-1147.
- Godinho, J.R.A., Piazzolo, S., Evins, L.Z., 2012. Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF<sub>2</sub>. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 86: 392-403.
- Goetze, C., Kohlstedt, D., 1977. The dislocation structure of experimentally deformed marble. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 59(3): 293-306.
- Gruber, C., Zhu, C., Georg, R.B., Zakon, Y., Ganor, J., 2014. Resolving the gap between laboratory and field rates of feldspar weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 147: 90-106.
- Hellmann, R., Tisserand, D., 2006. Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 364-383.
- Knauss, K.G., Johnson, J.W., Steefel, C.I., 2005. Evaluation of the impact of CO<sub>2</sub>, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 217: 339-350.
- Lasaga, A.C., 1981. Transition State Theory. In: Lasaga, A.C., and Kirkpatrick, R.J (Ed.), *Kinetics of Geochemical Process*. Mineralogical Society of America, pp. 135-169.
- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, pp. 23-86.
- Lasaga, A.C., Blum, A.E., 1986. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2363-2379.



- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.
- Lee, M.R., Parsons, I., 1997. Dislocation formation and albitization in alkali feldspars from the Shap granite. *American Mineralogist*, 82(5-6): 557-570.
- Lis, D., Backus, E.H., Hunger, J., Parekh, S.H., Bonn, M., 2014. Liquid flow along a solid surface reversibly alters interfacial chemistry. *Science*, 344(6188): 1138-1142.
- Lucas, Y. et al., 2017. Hydrogeochemical modeling (KIRMAT) of spring and deep borehole water compositions in the small granitic Ringelbach catchment (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, 87: 1-21.
- Luetge, A., Bolton, E.W., Lasaga, A.C., 1999. An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite; the role of reactive surface area. *American Journal of Science*, 299(7-9): 652-678.
- Luttge, A., 2006. Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150(2-3): 248-259.
- Macinnis, I.N., Brantley, S.L., 1992. THE ROLE OF DISLOCATIONS AND SURFACE-MORPHOLOGY IN CALCITE DISSOLUTION. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 56(3): 1113-1126.
- MacInnis, I.N., Brantley, S.L., 1993. Development of etch pit size distributions on dissolving minerals. *Chemical Geology*, 105(1-3): 31-49.
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A.F., Stonestrom, D.A., 2009. The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(10): 2804-2831.
- Maina, F.H., Ackerer, P., Younes, A., Guadagnini, A., Berkowitz, B., 2017. Benchmarking numerical codes for tracer transport with the aid of laboratory-scale experiments in 2D heterogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*.
- Marinoni, M., Carrayrou, J., Lucas, Y., Ackerer, P., 2017. Thermodynamic equilibrium solutions through a modified Newton Raphson method. *AIChE Journal*, 63(4): 1246-1262.
- Molins, S. et al., 2014. Pore-scale controls on calcite dissolution rates from flow-through laboratory and numerical experiments. *Environmental Science & Technology*, 48(13): 7453-7460.
- Montes-H, G., Fritz, B., Clement, A., Michau, N., 2005. Modelling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite. *Journal of Environmental Management*, 77(1): 35-46.

- Noiriel, C., Daval, D., 2017. Pore-Scale Geochemical Reactivity Associated with CO<sub>2</sub> Storage: New Frontiers at the Fluid–Solid Interface. *Accounts of Chemical Research*, 50(4): 759-768.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19): 3313-3325.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016a. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016b. Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface. *Chemical Geology*, 447: 79-92.
- Ruiz-Agudo, E. et al., 2016. Control of silicate weathering by interface-coupled dissolution-precipitation processes at the mineral-solution interface. *Geology*, 44(7): 567-570.
- Saldi, G.D., Voltolini, M., Knauss, K.G., 2017. Effects of surface orientation, fluid chemistry and mechanical polishing on the variability of dolomite dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 206: 94-111.
- Salehikhoo, F., Li, L., Brantley, S.L., 2013. Magnesite dissolution rates at different spatial scales: The role of mineral spatial distribution and flow velocity. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 108: 91-106.
- Schott, J., Oelkers, E.H., Bénézech, P., Goddérès, Y., François, L., 2012. Can accurate kinetic laws be created to describe chemical weathering? *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11–12): 568-585.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2009. The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. *Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction*, 70: 207-258.
- Siegel, P., Mosé, R., Ackerer, P., Jaffré, J., 1997. Solution of the advection–diffusion equation using a combination of discontinuous and mixed finite elements. *International journal for numerical methods in fluids*, 24(6): 595-613.
- Smith, M.E., Knauss, K.G., Higgins, S.R., 2013. Effects of crystal orientation on the dissolution of calcite by chemical and microscopic analysis. *Chemical Geology*, 360–361(0): 10-21.
- Steeffel, C., 2009. CrunchFlow software for modeling multicomponent reactive flow and transport. User's manual. Earth Sciences Division. Lawrence Berkeley, National Laboratory, Berkeley, CA. October: 12-91.

- Teng, H.H., 2004. Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(2): 253-262.
- van der Lee, J., De Windt, L., 2002. CHESH Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0., Manual Nr. LHM/RD/02/13, Paris, 116 pp.
- Toloni, I., Lehmann, F., Ackerer, P., 2014. Modeling the effects of water velocity on TiO<sub>2</sub> nanoparticles transport in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 171: 42–48.
- Velbel, M.A., 2009. Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(20): 6098-6113.
- Vinson, M.D., Lüttge, A., 2005. Multiple length-scale kinetics: an integrated study of calcite dissolution rates and strontium inhibition. *American Journal of Science*, 305(2): 119-146.
- Vital, M. et al., 2018. Importance of accessory minerals for the control of water chemistry of the Pampean aquifer, province of Buenos Aires, Argentina. *CATENA*, 160: 112-123.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- Xu, J., Fan, C., Teng, H.H., 2012. Calcite dissolution kinetics in view of Gibbs free energy, dislocation density, and pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 322: 11-18.
- Xu, M., Higgins, S.R., 2011. Effects of magnesium ions on near-equilibrium calcite dissolution: Step kinetics and morphology. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(3): 719-733.
- Younes, A., Ackerer, P., Delay, F., 2010. Mixed finite elements for solving 2-D diffusion-type equations. *Reviews of Geophysics*, 48(1).

# Chapitre VI : Conclusions et Perspectives

---

### Table des matières

<b>VI.I.</b> Rappel de la problématique : La dissolution des minéraux, un problème d'échelle	<b>171</b>
<b>VI.II.</b> De l'atome à la face d'un minéral : apports du modèle probabiliste	<b>173</b>
<b>VI.III.</b> De la face d'un minéral au milieu poreux : surface, hydrologie et loi de vitesse	<b>177</b>
<b>VI.IV.</b> Limitations et perspectives	<b>180</b>
<b>VI.IV.1.</b> Études des surfaces « bulk » et prise en compte des sites réactifs	<b>180</b>
<b>VI.IV.2.</b> Développement de couches amorphes, dissolution intra-cristalline	<b>182</b>
<b>VI.IV.3.</b> Effets de la température et de la saturation	<b>183</b>
<b>VI.IV.4.</b> Physique des paramètres de calage	<b>184</b>
<b>VI.IV.5.</b> Développement de puits de corrosion : coalescence, profondeur et aide au choix des lois vitesse	<b>186</b>
<b>VI.IV.6.</b> Vers une unification des échelles d'espace ?	<b>188</b>
<b>VI.V.</b> Références	<b>190</b>

### VI.I. Rappel de la problématique : La dissolution des minéraux, un problème d'échelle

Ce travail de doctorat apporte une contribution à la compréhension de la dichotomie observée entre les taux de dissolution déterminés au laboratoire et sur le terrain qui montre une surestimation importante de ces taux estimés au laboratoire par rapport à ceux estimés sur le terrain (White and Brantley, 2003). Cette dichotomie pourrait avoir pour origine une mauvaise compréhension des mécanismes associés à la dissolution et met en évidence la difficulté rencontrée lors du saut d'échelle entre les différents objets étudiés (l'atome, la surface, le minéral, le bassin versant etc...). Or, la compréhension de ces mécanismes est indispensable pour pouvoir appréhender le fonctionnement du milieu naturel, notamment dans le cadre des phénomènes d'altération ou de la sûreté des stockages (éléments radioactifs, CO<sub>2</sub>, ...) dans ces milieux. Le travail accompli durant ces trois années a alors consisté à comprendre les mécanismes de la dissolution et à développer une approche permettant d'effectuer le saut d'échelle pour les taux de dissolution (1) de l'atome à la face d'un cristal et (2) de la face d'un cristal à l'échelle de Darcy (centimètre/décimètre), soit plus 8 ordres de grandeurs dans le rapport des dimensions spatiales.

Ce travail comporte deux volets abordant d'une part, les facteurs intrinsèques (facteurs liés aux propriétés physico-chimiques du minéral) et, d'autre part, les facteurs extrinsèques (facteurs liés à l'environnement du minéral). Ces deux types de facteurs jouent un rôle plus ou moins important sur les cinétiques de dissolution et leur caractérisation est donc essentielle.

Les questions inhérentes à la problématique de la dichotomie entre laboratoire et terrain sont nombreuses, tout comme les méthodes utilisées pour l'étudier. Les différentes expériences conduites et décrites dans ce manuscrit présentent cependant un intérêt particulier puisqu'elles permettent non seulement une caractérisation précise des taux de dissolution à l'échelle d'une face d'un minéral mais surtout, grâce au développement de l'expérience en colonne, d'avoir pour l'une des premières fois une information de la chimie locale d'une solution dans un contexte de milieu poreux sans utiliser de modèle numérique. Ceci est notamment dû à la possibilité d'utiliser un interféromètre à balayage vertical, principal outil utilisé lors de ce travail et qui permet une étude poussée de la dissolution non seulement à l'échelle du minéral mais également à plus petite échelle (micron/nano) afin de comprendre les différents processus se produisant à l'interface fluide-minéral. Bien que cette méthode présente des limitations, notamment liées au développement d'une couche amorphe à la surface des silicates ou encore à l'impossibilité de sonder un minéral « en profondeur », les

informations qu'elle apporte se sont avérées suffisantes dans le cadre de cette étude. Elle est, par ailleurs, agrémentée d'autres méthodes (FIB + MET par exemple) lorsque cela a été nécessaire.

Si les expériences de laboratoire participent grandement à l'élargissement des connaissances actuelles, un autre outil s'est considérablement développé au cours de la dernière décennie : le recours à des modèles probabilistes de dissolution à l'échelle atomique (de Assis and Reis, 2018; Devreux et al., 2004; Kurganskaya et al., 2012; Kurganskaya and Luttge, 2016; Lasaga, 1995; Lüttge et al., 2013). Ces modèles, tout d'abord appliqués sur des cristaux de Kossel (cristal composé d'un unique atome avec un réseau cubique), sont aujourd'hui appliqués sur des cas réels tels que la calcite ou la muscovite. Ils présentent l'intérêt de reproduire efficacement les figures de dissolution mais également les taux de dissolution mesurés expérimentalement. Cependant, dans la littérature, ces modèles ne sont régulièrement utilisés que dans l'étude d'une face d'un minéral et n'ont été que rarement appliqués pour simuler l'anisotropie de dissolution observée sur de nombreux minéraux (Arvidson et al., 2004; Daval et al., 2013; Fenter et al., 2003; Godinho et al., 2014; Perez et al., 2019; Pina, 2009; Pollet-Villard et al., 2016a; Saldi et al., 2017; Zhang and Luttge, 2009).

Enfin, le recours grandissant aux modèles de transport-réactif (Steeffel et al., 2015; Steefel, 2019) rend l'importance de la compréhension des origines de la dichotomie laboratoire-terrain toujours plus importante. En effet, les couplages de termes découlant de considérations à différentes échelles pour le terme de réaction implémenté dans ces modèles (Gin et al., 2008) peuvent introduire des biais importants dans nos compréhensions des mécanismes agissant à l'interface fluide-minéral, induisant de fait une mauvaise compréhension et quantification/modélisation des flux de matière. Les réactions hétérogènes qui s'y produisent sont complexes et demandent une attention toute particulière.

À ce jour, les modèles de transport réactif décrivent la dissolution par une équation macroscopique faisant intervenir des paramètres estimés uniquement par calage. Si cette approche est la seule possible actuellement, elle n'est évidemment pas satisfaisante. Un modèle peut être calé et donc simuler les variables mesurées telles que les concentrations de manière satisfaisante, avec différents jeux de paramètres (qui ne sont pas uniques) qui ne sont définis que dans les conditions ayant servi au calage. Il en résulte des modèles à capacité de prédiction limitée et non transposables aux sites où les mesures nécessaires au calage ne sont pas en nombre ou en qualité suffisante. De plus, des erreurs de conception du modèle peuvent être occultées par les paramètres calés et il n'est donc pas possible de vérifier que le modèle



proposé est pertinent. Dans ce contexte, notre démarche consiste à proposer un modèle de dissolution à une échelle donnée qui i) tient compte de la physique observée à une échelle plus petite et ii) s'appuie sur des paramètres estimés à cette échelle. Il n'y a donc plus de calage nécessaire et la non-adéquation entre observation et simulation indique une mauvaise compréhension des processus.

Ces différentes problématiques ont été abordées tout au long de ce manuscrit. Les différentes expériences conduites en milieu chimiquement contrôlé, le modèle probabiliste développé ainsi que le modèle de transport-réactif utilisé ont permis d'établir un lien entre les différentes échelles, de celle de l'atome à celle du minéral et du minéral au milieu poreux.

### VI.II. De l'atome à la face d'un minéral : apports du modèle probabiliste

Le modèle probabiliste développé lors de ce travail de doctorat aura permis de caractériser la dissolution de l'enstatite, minéral pris pour 'référence', à l'échelle atomique. Ce modèle, liant probabilité et énergie d'activation de l'hydrolyse d'une liaison, a permis de reproduire aussi bien les taux de dissolution mesurés en laboratoire sur les 4 faces de l'enstatite étudiées que les figures de dissolution observées sur celles-ci. De plus, le fait qu'un atome dont la première sphère de coordination n'est pas complète soit considéré en surface, permettant au front de dissolution de se propager en profondeur dans les premières couches du cristal, impliquant la possibilité d'une pénétration de l'eau dans cette zone, a permis d'étudier indirectement la formation d'une couche de silice.

La principale motivation ayant amené à la construction de ce modèle était de savoir s'il était possible de prévoir ou de rendre compte d'une anisotropie de dissolution à l'échelle d'un minéral en se basant sur des considérations à l'échelle de l'atome. Si Zhang and Luttge (2009) ont apporté une première contribution dans l'utilisation de ce type de modèle dans l'étude de l'anisotropie de dissolution, ce travail, à notre connaissance, est le premier qui porte sur un pyroxène et sur un nombre d'orientations cristallographiques supérieur à 2.

Les nombreuses simulations effectuées, aussi bien en prenant en compte la présence des dislocations qu'en l'absence de celles-ci, ont démontré l'utilité de ces modèles pour de telles études. L'accord entre expériences et modélisation a été satisfaisant et les informations apportées par ce modèle sont nombreuses. Tout d'abord, si aujourd'hui les énergies d'activation sont essentiellement calculées à l'aide d'expériences ou de calculs *ab initio*, le modèle développé peut être utilisé pour des fins de validations ou de détermination de ces

énergies. En effet, seule une gamme restreinte de probabilités permet d'obtenir une bonne adéquation entre expériences et simulations. Les probabilités étant liées aux énergies d'activation, dès lors que l'une d'elle est connue, les autres peuvent être déduites en utilisant les différences d'énergies entre les différentes liaisons à hydrolyser. Si, dans le cas de l'enstatite, toutes les énergies étaient connues (ce qui était nécessaire pour la validation de cette méthode), certaines restent encore à être explorées pour d'autres minéraux. Notamment, la construction en cours d'un modèle similaire pour l'étude du diopside (pyroxène, solution solide entre les pôles magnésiens et calcique) pourrait permettre de déterminer l'énergie d'activation de la rupture d'une liaison Ca-O-Mg, qui, dans l'état de nos connaissances, reste indéterminée.

Dans un deuxième temps, le nombre important de simulations effectuées aura permis le développement d'un modèle de substitution (surrogate model) qui démontre qu'une relation entre vitesse de dissolution macroscopique et probabilités de rupture (et donc indirectement, énergies d'activation) est possible. Cette relation découle donc directement de l'échelle de l'atome et permet de relier cette échelle à celle de la face d'un cristal. Cependant, malgré différentes tentatives, les paramètres utilisés dans cette relation n'ont pas permis d'en apprendre plus sur leur base physique. Nous y reviendrons dans les perspectives de ce travail concernant le modèle. Malgré cela, l'intérêt du développement de ce type de modèle de substitution pour fournir des termes source pour les modèles géochimiques de transport-réactif est certain. De plus, si ce modèle de substitution a tout d'abord été développé pour relier vitesse de dissolution et retrait de surface « bulk » (sans dislocation), une expression prenant en compte la présence mais également la densité de dislocations a pu être développée. Cette expression prévoit notamment que si la vitesse de dissolution tend à augmenter avec la densité de dislocation, elle atteint également une valeur asymptotique où l'ajout de dislocation n'impactera plus la vitesse. Cette observation a également été suggérée par Lasaga and Luttge (2001). En prenant en compte le fait que de nombreuses études portent sur la détermination de ces densités de dislocation (Blum et al., 1990; Cygan et al., 1989; Marshall and McLaren, 1977; Olsen and Kohlstedt, 1984; Pollet-Villard et al., 2016b; Schott et al., 1989; Yund et al., 1981, par exemple), pouvoir lier celle-ci à la vitesse de dissolution au travers d'une relation du type de celle développée dans le modèle de substitution présente une avancée certaine.

De manière plus théorique, les sorties des simulations et leurs comparaisons avec le modèle de substitution auront permis de mettre en évidence que l'approche stochastique introduit de façon implicite le détachement de la surface minérale d'une entité comparable au

concept de « complexe activé », tout en questionnant l'unicité de ce complexe pour un minéral donné. Lorsque Eyring (1935) décrit la théorie de l'état de transition et que Lasaga (1981) la développe dans le cas des interactions fluide-minéral, ils prévoient la formation d'un complexe correspondant à un état énergétique nécessaire à atteindre pour qu'une réaction ait lieu. Si l'on considère un minéral comme une espèce à part entière qui se dissout de manière homogène, le complexe activé devrait être unique. Cependant, si l'étude des coordinations des atomes lors de leur mise en solution a montré une certaine unicité de la coordination suivant les différentes faces étudiées, les exposants des probabilités déduits dans le modèle de substitution sont face-dépendants. Ceci implique que selon le modèle :

- 1) Un atome dissous ne représente pas l'étape cinétiquement limitante à la dissolution. Dès lors, l'étape cinétiquement limitante correspondrait en réalité à l'appauvrissement des sphères de coordination permettant d'atteindre la coordination moyenne de mise en solution.
- 2) L'espèce prise en compte dans le modèle de substitution correspondrait à une molécule pouvant représenter le complexe activé et celui-ci ne serait pas unique pour l'ensemble des faces de l'enstatite.

Cette deuxième hypothèse peut être validée par nos modélisations, puisque ce complexe activé n'est pas explicitement pris en compte. Cependant, à ce stade, cela reste une hypothèse qui demande à être vérifiée notamment en contraignant la nature du complexe. Si Oelkers and Schott (2001) donnent des informations la concernant, les auteurs se basent sur la dissolution d'une poudre d'enstatite, qui intègre plusieurs orientations cristallographiques. Ainsi, si l'on admet que le complexe activé est bien face-dépendant, alors sa nature ne peut pas être déterminée par le biais d'expériences sur poudres, puisque celles-ci intègrent une diversité de faces et donc de complexes activés.

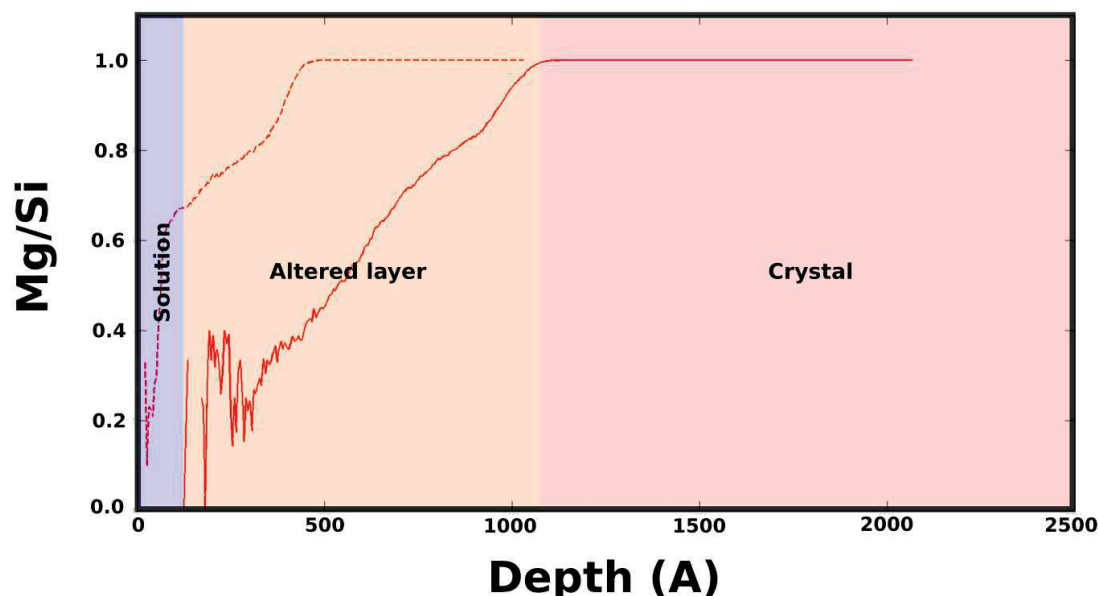
Enfin, une dernière conclusion liée à l'ensemble des simulations peut également être faite : la « constante » de dissolution est dépendante de l'état de surface du minéral/de la face. L'influence de l'état de surface sur les taux de dissolution a été explorée par de Assis and Reis (2018) principalement sur un cristal de Kossel tout en élargissant leurs propositions à l'étude de la calcite. Cependant, les carbonates et les silicates sont très différents dans leur mode de dissolution. En effet, la formation de couche de silice amorphe rend la surface des silicates plus complexe et le mode de formation ainsi que les propriétés de transport de ces couches sont encore débattues (Daval et al., 2011; Gin et al., 2015; Hellmann et al., 2003; Hellmann et al., 2012; Jordan et al., 1999; Ruiz-Agudo et al., 2016; Ruiz-Agudo et al., 2012; Schott et al.,

2012). Les différents résultats de l'étude des retraits modélisés montrent que le taux de dissolution devenait constant lorsque la configuration chimique de la surface atteignait un état stationnaire. Cet état stationnaire de la surface est caractérisé par le nombre d'atomes qui la compose. Si dans le cas des faces (100), (010) et (210), le nombre d'atomes composant la surface réactive ne variait que modérément (d'un facteur 2 à 4 suivant la face), celui des atomes composant la face (001) augmentait de près de deux ordres de grandeurs. Cette différence s'accompagne également d'un appauvrissement des premières couches de la face (001) en atomes de magnésium (Fig. VI.1) sur une profondeur d'une dizaine de nanomètres.

Cet appauvrissement en atomes de magnésiums indique alors la formation d'une couche de silice. Cependant, si ce mode de formation des couches de silice amorphe existe dans la littérature (Gin et al., 2015; Schott et al., 2012), le modèle ne peut pas en rendre pleinement compte sous sa forme actuelle. Cela sera abordé dans le paragraphe concernant les limites du modèle.

### VI.III. De la face d'un minéral au milieu poreux : surface, hydrologie et loi de vitesse

L'étude des facteurs extrinsèques a permis de déduire la relation entre taux de



**Figure VI.1.** Rapports simulés des atomes de magnésium et de silicium dans les premières couches de la face (001). Les deux courbes représentent deux temps différents.

dissolution de la calcite et saturation de la solution vis-à-vis de ce minéral. Si cette relation

avait été étudiée (Smith et al., 2013; Teng, 2004; Xu et al., 2012; Xu et al., 2010) auparavant, cette étude a permis une nouvelle validation des données existantes sur une gamme élargie de saturation. L'ensemble des taux de dissolution calculés par interférométrie à balayage vertical présente également des erreurs de mesure faibles, permettant de déterminer plus précisément la relation  $r - \Delta_r G$  que dans les études classiques utilisant l'analyse des concentrations des éléments en solution.

Ces expériences, conduites en réacteurs à flux « ouvert » ont mis en cause une nouvelle fois la validité de la théorie de l'état de transition (TST) dans les conditions chimiques étudiées. Si le taux de dissolution diminue effectivement lorsque la saturation se rapproche de l'équilibre thermodynamique, leur relation n'est pas linéaire. En effet, la formation de puits de corrosion sur la surface de la calcite dans les expériences conduites loin de l'équilibre semble accélérer la dissolution. Cette accélération de la dissolution par formation de puits de corrosion a été largement démontrée dans la littérature, aussi bien pour la calcite que pour d'autres minéraux (Arvidson et al., 2003; Daval et al., 2013; Dove et al., 2005; Fischer et al., 2014; Lasaga and Luttge, 2001; Pollet-Villard et al., 2016a; Smith et al., 2013; Teng, 2004; Xu et al., 2010) et peut être expliquée (1) par la théorie de la nucléation (Dove et al., 2005) et (2) par le modèle StepWave (Lasaga and Luttge, 2001):

- 1) Les dislocations représentent des sites favorables à la dissolution, permettant l'ouverture de puits de corrosion (Brantley et al., 1986; Johnston, 1962).
- 2) L'ouverture de puits augmente la quantité de marches (et donc de site de surface particulièrement réactifs) ce qui favorise la dissolution.

Cette accélération doit donc être prise en compte et le modèle 'StepWave' a été utilisé avec succès. Sa prise en compte de l'ouverture des puits, lorsque l'enthalpie libre de la solution est inférieure à une valeur  $\Delta G_c$ , permet en effet de reproduire les données expérimentales. L'utilisation de ce type de modèle, contrairement à la TST, permettrait donc de reproduire plus fidèlement les variations des taux de dissolution en fonction de la saturation dans les modèles géochimiques lorsque la solution étudiée est significativement sous-saturée vis-à-vis d'un minéral donné.

La seconde expérience, conduite dans un dispositif de colonne, a indirectement permis l'étude de la composition chimique locale d'une solution ainsi que l'effet des paramètres hydrodynamiques que sont la dispersion et l'écoulement du fluide autour du minéral dans un contexte de milieu poreux. Si cette expérience peut sembler simple, notamment à cause du nombre limité de matériaux réactifs (huit échantillons de calcite dans un milieu poreux

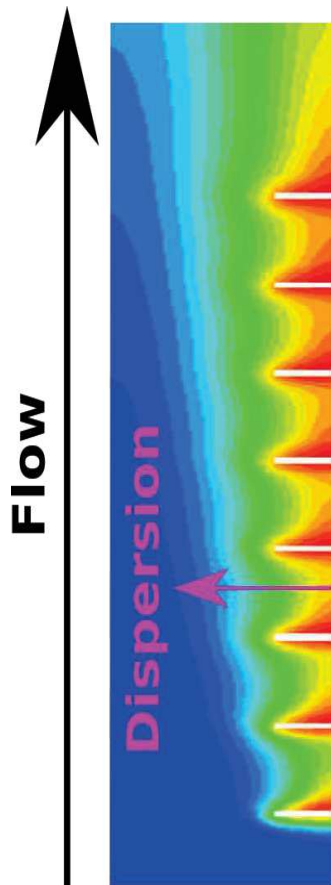
inerte), les informations qu'elle apporte sont importantes. La différence entre les taux de dissolution des faces situées à l'amont hydrodynamique (diminuant entre le premier et le quatrième cristal puis constants) et ceux des faces situées à l'aval hydrodynamique (constants sur toute la longueur de la colonne) démontre que, malgré la distance très faible entre ces deux types de faces (quelques millimètres au maximum), celle-ci est suffisante pour que l'augmentation de l'indice de saturation induise une diminution drastique du taux de dissolution le long du cristal. Dans les études rapportées à l'échelle des bassins versant, ce résultat montre que la discrétisation spatiale du domaine doit être adaptée aux temps caractéristiques des différents processus de dissolution intégrés dans les modèles de transport réactif. L'implémentation de pas de temps adaptés et s'adaptant à l'échelle étudiée et au processus mis en jeu pourrait alors être un outil intéressant (Molins et al., 2017)

Si la différence de taux de dissolution entre face amont et face aval d'un même cristal est importante, le plus surprenant vient de l'augmentation du taux de dissolution entre deux cristaux. En effet, cette augmentation traduit nécessairement une baisse de l'indice de saturation entre les deux cristaux. La raison permettant d'expliquer ce phénomène, validée par la suite grâce aux simulations conduites en géométrie 2D, est qu'entre les cristaux, la dispersion transversale conduit à une diminution des concentrations et agit comme un processus de dilution (Fig. VI.2).

Le rôle de la dispersion prend alors une envergure importante : il est impossible de reproduire ces résultats en simulant la colonne à l'aide d'une géométrie 1D. Les différentes simulations ont en effet démontré que l'utilisation d'une géométrie 1D, en plus de surestimer grandement les taux de dissolution mesurés expérimentalement sur chaque face amont et aval des huit cristaux de calcite, ne parvenait pas à reproduire les différences de taux de dissolution observés entre face amont et aval. Le passage à une géométrie 2D a alors permis de corriger ce désaccord entre simulations et résultats expérimentaux. Les taux de dissolution simulés en géométrie 2D ont en effet reproduit ces différences amont-aval. De plus, l'accord avec les taux estimés par VSI en réacteur à flux ouvert était particulièrement satisfaisant. Cependant, si les taux de dissolution aval se sont avérés identiques entre simulations et expériences, les taux de dissolution amont ont été sous-estimés avec le modèle. Ceci peut venir de la formation de puits de corrosion dans les premières heures de l'expérience en colonne. En effet, des puits ont été observés sur la surface des minéraux. Or, ces puits participent à augmenter la surface réactive du minéral et à propager des « vagues de marche » (stepwave) particulièrement efficaces pour dissoudre le minéral. La surface réactive, dans les simulations, était maintenue

constante car son évolution n'a pas pu être quantifiée dans le temps dans l'expérience. Cette non prise en compte de l'augmentation de la surface réactive peut donc expliquer cette différence entre simulations et résultats expérimentaux. En effet, si la surface réactive augmente, une augmentation plus rapide de la saturation due à une augmentation de la dissolution devrait être observée. Cette augmentation de la saturation, si elle est suffisante pour atteindre le régime de dissolution où l'ouverture des puits est encore possible mais que le taux de dissolution tend vers celui d'une dissolution ne permettant pas leur ouverture ( $\Delta_r G \rightarrow \Delta G_c$ ) pourrait permettre d'augmenter le temps passé dans un régime de dissolution contrôlé par cette ouverture et donc, d'augmenter « artificiellement » le taux de dissolution. Ceci impliquerait alors que la différence entre les taux de dissolution mesurés et les taux de dissolution modélisés est entièrement portée par la durée de l'état transitoire de l'expérience.

Enfin, cette expérience a montré que le contact entre les billes composant le milieu poreux et les cristaux de calcite agissait comme un masque de la surface des échantillons. En effet, les billes de 1 mm de diamètre masquent une zone de 0.25 mm de diamètre sur plusieurs endroits de la surface. Comme les masques utilisés pour les mesures au VSI, ces zones ne semblent pas influencer le taux de dissolution global (une zone de dissolution



**Figure VI.2.** Résultats d'une simulation en géométrie 2D de l'expérience en colonne (seule la moitié de la colonne est représentée ; le centre de celle-ci correspond donc au bord droit de cette image ; les rectangles blancs représentent les cristaux de calcite). L'écoulement de la solution se fait du bas vers le haut de la colonne et les couleurs représentent les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ . Les zones rouges correspondent aux concentrations les plus élevées, les bleues, aux concentrations les plus faibles. La dispersion radiale agit comme un processus de dilution entre les cristaux.



préférentielle autour des zones de masque existe cependant localement). Cependant, elles influencent obligatoirement la surface réactive totale de l'échantillon en la réduisant. De plus, cet effet de masque est particulièrement important pour un contact qui, en théorie, ne devrait être qu'en un point (si l'on suppose la surface de la calcite parfaitement plane et les billes parfaitement sphériques). Si l'on considère maintenant le milieu naturel, où les billes peuvent représenter des phases secondaires ou d'autres minéraux, il est donc possible que les zones de masque par ces entités soient plus importantes que la seule zone de contact. Cet effet de masque, réduisant la surface réactive, pourrait également expliquer la sous-estimation des taux de dissolution modélisés des faces amont par rapport à ceux mesurés. En effet, si la surface réactive diminue, alors le temps passé dans un régime de saturation permettant d'important taux de dissolution sera plus important. Cependant, tout comme l'explication proposée lorsque la surface réactive augmente, cette explication n'est valable que pour l'état transitoire de l'expérience et n'a pas pu être vérifiée expérimentalement.

Ces différentes observations prouvent une fois de plus l'importance de l'hydrologie dans les études de dissolution et de saut d'échelle. Il reste donc important de continuer à lier ces deux aspects notamment par le biais de la complexification d'expériences contrôlées. Cet aspect sera abordé dans les perspectives.

### VI.IV. Limitations et perspectives

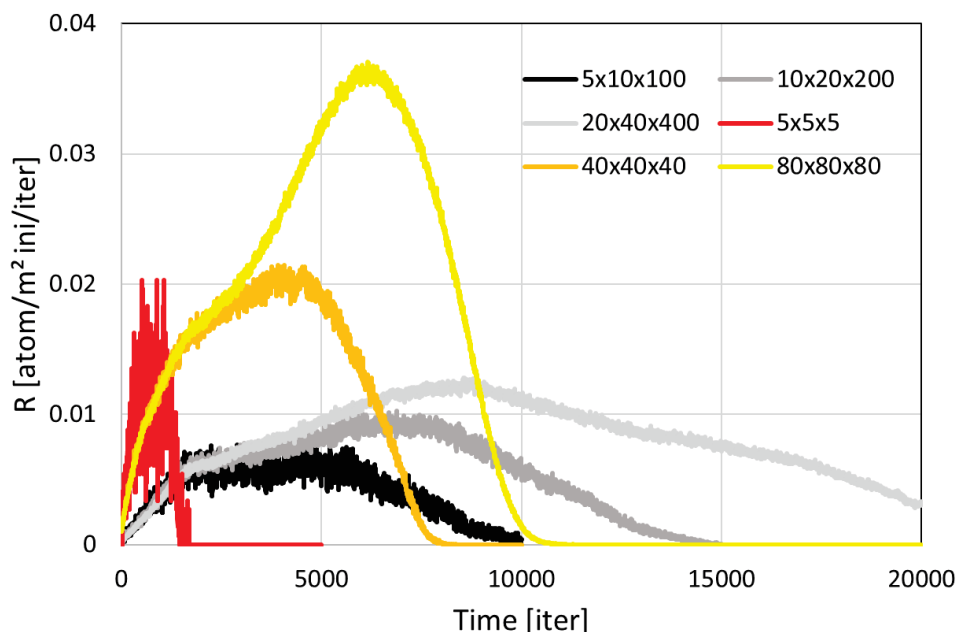
#### VI.IV.1. Études des surfaces « bulk » et prise en compte des sites réactifs

Si l'ensemble des études décrites dans ce manuscrit a apporté des informations et des implications importantes quant à notre compréhension des mécanismes liés à la dissolution des minéraux et des possibilités de mise à l'échelle de celle-ci, le problème de la dichotomie entre laboratoire et terrain est loin d'être résolu. Dans chacun des cas présentés, les taux de dissolution étudiés sont ceux d'une face d'un minéral dans son ensemble (surface « bulk »). Or, de nombreuses études ont démontré qu'au sein même d'une face, la dissolution est hétérogène (Fischer and Luttge, 2017; Noiriél et al., 2018; Saldi et al., 2017; Trindade Pedrosa et al., 2019; Zhang and Luttge, 2009). Ces observations ont notamment motivé la création du concept de « rate spectra » (Fischer et al., 2014; Fischer and Luttge, 2017; Lüttge et al., 2013). Les « rate spectra » consistent à quantifier l'impact de différents paramètres (puits de corrosion, bords et coins d'un cristal, joints de grains dans un milieu poly-cristallin)

sur le taux de dissolution en se basant sur les fréquences des hauteurs mesurées en VSI. En comparant une carte des topographies avant et après expériences, il est donc possible de déterminer si la dissolution est hétérogène au sein d'une même face.

Si l'effet des puits de corrosion a été étudié lors de ce doctorat par une approche itérative couplée expériences-modèles, l'effet des bords et des coins des cristaux n'a pas été quantifié. La raison de la non prise en compte de ces sites vient du choix de travailler sur les taux de dissolution face-spécifique. S'ils avaient été pris en compte, les taux de dissolution mesurés auraient été dépendants de la taille de grain (si l'on suppose que la propagation des « vagues » de dissolution est assez rapide pour impacter la zone de mesure dans le cas de l'enstatite). Du point de vue du modèle, cela aurait également impliqué de simuler des tailles de cristaux de l'ordre de ceux utilisés dans les expériences (ce qui n'est pas possible) et de permettre la dissolution des coins et des bords. Ainsi, il aurait fallu avoir un contrôle accru de ces sites pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux et ceux des simulations. Cependant, la problématique des coins et des bords, tout comme celle des joints de grains devrait être prise en compte. En effet, les travaux de Noiriél et al. (2018) démontrent notamment que ces sites particuliers sont d'une importance cruciale pour les cinétiques de dissolution pour des cristaux de faible dimension ( $< 1$  mm). Les travaux expérimentaux (Fischer and Luttge, 2017; Noiriél and Daval, 2017; Noiriél et al., 2018; Trindade Pedrosa et al., 2019) apportent déjà les données nécessaires au développement de modèles probabilistes qui pourraient constituer un apport particulièrement important à la compréhension de ces sites de hautes réactivités.

L'ajout de ce degré de complexité est d'ailleurs en cours de développement. En effet, le modèle probabiliste permet l'étude d'un parallélépipède d'enstatite. Les premiers résultats montrent que le taux de dissolution d'une poudre dépend de la taille et du facteur d'aspect du système considéré (Fig. VI.3), ce qui est en accord avec plusieurs études (Pollet-Villard et al., 2016a; Zhang and Luttge, 2009). La quantification des effets de ces sites réactifs pourrait donc être déterminée. De plus, cela permettrait de proposer une relation entre variation de la vitesse de dissolution et avancement de réaction (et donc, par extension, le temps).



**Figure VI.3.** Variation du taux de dissolution en fonction du temps à partir de différentes tailles de cristaux d'enstatite simulée par le modèle probabiliste. L'évolution des taux de dissolution est dépendante de la morphologie de départ.

#### VI.IV.2. Développement de couches amorphes, dissolution intra-cristalline

L'une des principales interrogations survenue lors de la création du modèle probabiliste était la question de la pénétration de l'eau dans le cristal et la notion de surface réactive d'un minéral. Plusieurs études tendent à démontrer qu'une molécule d'eau (ayant le même comportement physique que l'eau liquide) ne peut pénétrer/diffuser dans un pore que si ce pore est d'une taille suffisante (entre 0.7 et 2 nm suivant les études ; Bourg and Steefel, 2012; Bunker, 1994; Kerisit and Liu, 2009). Théoriquement, cela signifie que pour l'enstatite, la pénétration en profondeur dans le cristal pourrait ne pas être possible (il faudrait alors dissoudre des atomes pour permettre l'ouverture d'espaces suffisamment grands pour que l'eau puisse y diffuser).

Or, le modèle a été construit sans prise en compte de ce facteur : dès lors qu'un atome n'avait plus sa première sphère de coordination complète, il était considéré comme étant en surface. L'objectif était alors d'avoir un modèle le plus simple possible qui pourrait reproduire les observations expérimentales. De plus, l'appauvrissement en atomes de magnésium observé sur chacune des faces et particulièrement marqué sur la face (001) laisse

supposer que de telles ouvertures se forment durant les premiers stades de la dissolution et que les atomes de magnésium en profondeur pourraient être en contact avec le liquide. En sachant que le modèle a pu reproduire correctement les données expérimentales, le complexifier en ajoutant des effets stériques ou inductifs (qui auraient pu permettre de ne pas dissoudre en profondeur dans le cristal) n'était donc pas nécessaire pour le minéral étudié. De plus, certaines études ont fixé la limite de taille de pores accessible aux protons aux alentours de 0.13 nm (cf. Perez et al., 2019), pour de l'eau perdant alors ses propriétés d'eau « bulk ». En d'autres termes, l'hypothèse faite lors de ce travail concernant la définition d'un atome de « surface » n'ayant pas été invalidée par la comparaison des résultats de modélisation aux résultats expérimentaux, elle pourrait demeurer correcte. La discussion concernant le sens d'un « atome de surface » reste donc ouverte.

Cette façon de concevoir le modèle permet de plus de comprendre si la formation de la couche de silice amorphe observée expérimentalement est possiblement due à un appauvrissement en cations (Gin et al., 2015; Schott et al., 2012) de celle-ci. Si la méthode de formation de la couche est liée à un appauvrissement en cations, Gin et al. (2015) précisent que cela implique une réorganisation du réseau de silice. Cette réorganisation n'ayant pas été prise en compte dans cette étude, les tailles de couches données ne peuvent pas être directement reliées à celles mesurées expérimentalement. Toutefois, elles donnent une idée de l'existence et d'un ordre de grandeur des tailles de ces couches. Il serait cependant intéressant de permettre une réorganisation du réseau de silice dans le modèle afin de comprendre si un appauvrissement en cation est suffisant pour expliquer la formation de ces couches ou s'il est nécessaire de prendre en compte la dissolution-reprécipitation de la silice tel que le suggèrent plusieurs études (Hellmann et al., 2003; Hellmann et al., 2012; Ruiz-Agudo et al., 2016; Ruiz-Agudo et al., 2012).

### VI.IV.3. Effets de la température et de la saturation

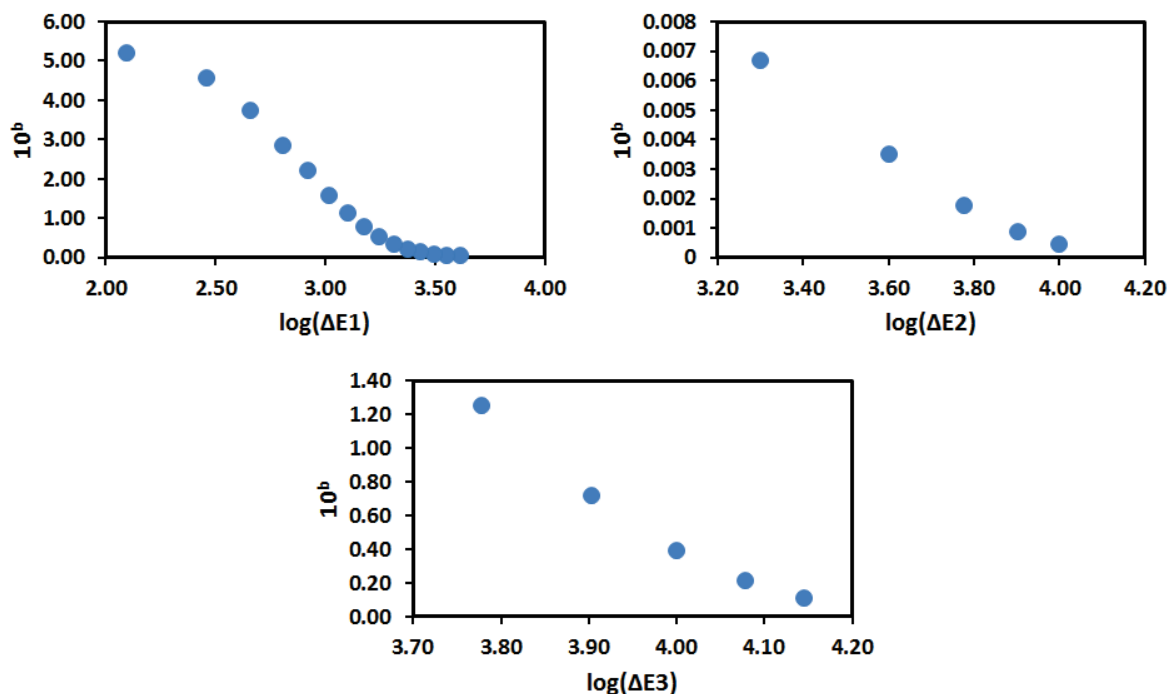
Comme cela a été suggéré, les modèles probabilistes pourraient représenter une alternative au calcul *ab initio* pour déterminer des énergies d'activation d'hydrolyse de liaison. L'avantage serait entre autre de déterminer des énergies propres au minéral et donc, d'offrir une alternative à l'utilisation de valeurs dérivées de calcul sur des molécules plus simples. Un autre intérêt de ces modèles pourrait venir de la relation entre probabilités et température. En effet, si la probabilité est dépendante de l'énergie d'activation, elle l'est

également vis-à-vis de la température. Cette relation, couplée à l'utilisation du modèle de substitution permettrait alors de déterminer le taux de dissolution sur une gamme de température donnée. Grâce à ces taux de dissolution, il serait alors en théorie possible de déterminer des énergies d'activation macroscopiques à l'échelle de la face, ou, grâce à la dissolution de parallélépipèdes, à l'échelle du minéral à partir des énergies d'activation d'hydrolyse des liaisons entre atomes. Cela permettrait également de lier les énergies d'activation à différentes échelles.

La prise en compte de la saturation dans les modèles probabilistes n'est pas triviale. Premièrement, dans des conditions chimiques proches de l'équilibre thermodynamique, les réactions inverses de ré-attachement doivent obligatoirement être prises en compte (ces réactions devraient, en théorie, toujours être prises en compte, bien que pour des conditions chimiques loin de l'équilibre thermodynamique et particulièrement acide, ces réactions peuvent être négligées devant l'hydrolyse, cf. formalisme de Devreux et al., 2004). Afin de prendre en compte les variations de saturation, et donc de la différence de potentiels chimiques entre la solution et le minéral, Zhang and Lüttge (2007) proposent l'ajout d'un terme prenant en compte cette différence :  $\exp(\Delta\mu/k_bT)$  ou  $\Delta\mu$  représente la différence de potentiels chimiques,  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.  $\Delta\mu$  étant relié à l'enthalpie libre, il est donc possible de prendre en compte la saturation dans les modèles probabilistes. Cependant, si la prise en compte de la saturation est possible, elle ne permettrait pas de reproduire toutes les observations expérimentales. Par exemple, le changement de forme des puits de corrosion sur la calcite lié à l'augmentation de la saturation entraînant une baisse de réactivité des sites des angles aiguës-aiguës (Smith et al., 2013; Xu et al., 2010) ne pourrait pas être simulé sans l'utilisation de paramètres de calage car les atomes aux bords des puits sont identiques du point de vue de leur coordination. L'une des méthodes permettant d'étudier ces variations de saturation tout en rendant compte des observations expérimentales pourrait alors être le couplage entre un modèle probabiliste et un modèle de dynamique moléculaire afin de donner plus de sens physiques aux modèles probabilistes tout en permettant une étude sur une surface plus grande et une simulation sur des temps plus longs que ce que permet actuellement la dynamique moléculaire.

### VI.IV.4. Physique des paramètres de calage

Le modèle de substitution liant l'échelle atomique à celle de la face d'un cristal nécessite l'estimation de 4 paramètres ( $k$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). Si  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont supposément liés à la nature du complexe activé,  $k$  a été déterminé par calage du modèle de substitution aux résultats des simulations. La nature physique de ce paramètre est indéterminée et il dépend des différentes ordonnées à l'origine des droites reliant  $\log(r)$  et  $\log(P)$  données dans le chapitre IV. La Fig. VI.4 présente les relations entre ces ordonnées à l'origine et les  $\Delta E_a$  fixées dans les différents jeux de simulations. Il semble possible de déterminer des modèles reliant ces différents paramètres. Si différentes fonctions ont été explorées (notamment une fonction erreur complémentaire et un modèle de tangente hyperbolique, au vu de la forme de la relation possible entre  $b$ , l'ordonnée à l'origine des droites  $\log(r)=f(\log(\Delta E))$  et  $\Delta E_1$ , la différence entre les énergies d'activation d'hydrolyse de Mg-O-Si et Si-O-Si), cela n'a pas amené à une relation permettant la construction d'un modèle de substitution satisfaisant pour reproduire les résultats du modèle à l'exception de cas très particuliers. Cependant, il semble possible de déterminer une relation afin de pouvoir estimer  $k$  a priori. Un plus grand nombre de simulations permettant d'augmenter le nombre de données sur  $\Delta E_2$  et  $\Delta E_3$  pourrait peut-être permettre de mieux identifier une relation entre le paramètre  $k$ , la nature de la surface et les



**Figure VI.4.** Relation entre les ordonnées à l'origine données dans le Chapitre 4 et les différences d'énergies d'activation fixées dans les simulations pour la face (100) de l'enstatite.  $\Delta E_1$  représente la différence d'énergie entre Mg-O-Mg et Si-O-Mg,  $\Delta E_2$ , celle entre Si-O-Mg et Si-O-Si et  $\Delta E_3$  entre Mg-O-Mg et Si-O-Si.

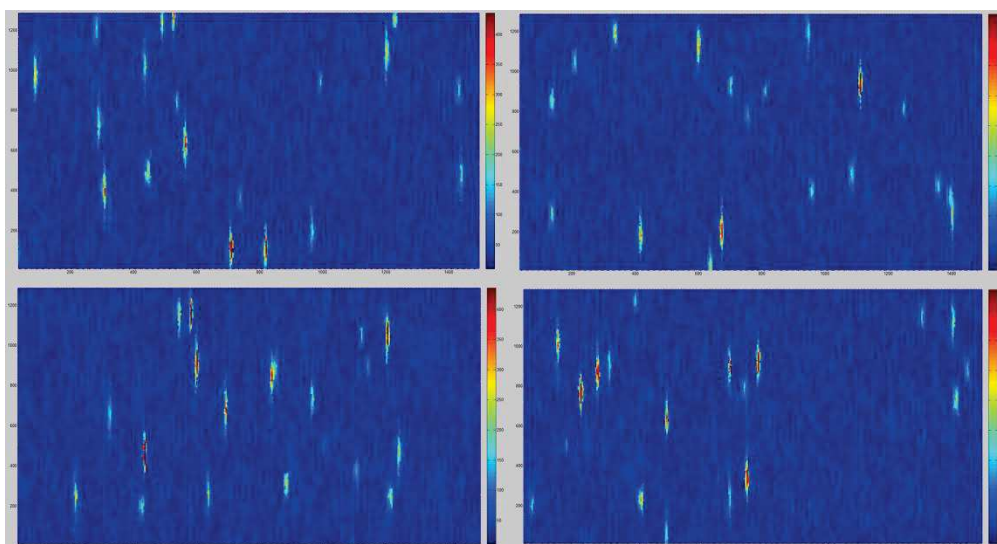
énergies d'activation.

### VI.IV.5. Développement de puits de corrosion : coalescence, profondeur et aide au choix des lois vitesse

Les puits de corrosion présentent une variété de formes importante selon le minéral mais aussi selon la face étudiés (Awad et al., 2000; Daval et al., 2013; Kurganskaya and Lutge, 2013; Perez et al., 2019; Pollet-Villard et al., 2016a; Saldi et al., 2017; Smith et al., 2013; Velbel; Xu et al., 2010...) et leur impact sur le taux de dissolution est également dépendant de la face. Dans le cas de l'enstatite, il semblerait que les puits de corrosion aient un impact moins important sur la face (010) que sur les faces (100) et (210). L'impact des puits sur la dissolution d'une face dépend de deux facteurs :

1. la densité de dislocations ; l'effet des puits sera d'autant plus important que la densité de dislocations est élevée, jusqu'à l'atteinte d'une densité seuil où la vitesse n'augmente plus avec la densité de dislocations ;
2. la vitesse d'ouverture du puits (vitesse de propagation des bords du puits et vitesse de propagation dans le cristal) si elle est plus élevée que celle de la surface dépourvue de défauts.

La densité de dislocation a été abordée dans ce travail au travers de la variation de la taille des surfaces simulées et non pas du nombre de dislocations implémentées. Il est



**Figure VI.5.** Quatre résultats de simulations sur la face (100) de l'enstatite comportant 20 dislocations placées aléatoirement sur une surface de  $1.8 \times 10^4 \text{ nm}^2$ . La profondeur maximale des puits est de 45 nm sur ces simulations.



cependant possible de quantifier les effets du nombre de dislocations à l'aide du modèle développé (Fig. VI.5 – travaux en cours). Il est également possible d'étudier l'impact de la position de ces dislocations sur la surface ainsi que de la façon dont elles sont modélisées. Pour cela, au lieu d'imposer la position des dislocations, il est possible de les placer aléatoirement sur la surface. Ainsi, si un contrôle de la densité de dislocation est possible, chaque simulation sera différente car la place des dislocations ne sera jamais identique. Concernant la manière dont elles sont modélisées, le choix a été fait de suivre le même procédé que celui développé par Kurganskaya and Luttge (2013). Les atomes composant la ligne de dislocation ont alors une probabilité de départ imposée de 1. D'autres méthodes peuvent cependant être imaginées et le choix de la méthode peut avoir un impact sur l'ouverture des puits et donc sur le taux de dissolution. Par exemple, si les atomes qui composent les dislocations n'ont plus une probabilité de départ de 1 mais plutôt que leurs liaisons -O-Si ne sont pas considérées (augmentant ainsi artificiellement leur probabilité de départ), l'état transitoire de la dissolution sera impacté (contrairement à l'état stationnaire qui, lui, ne semble pas affecté par la façon dont sont modélisées les dislocations). Dans ce dernier cas, les premiers résultats montrent que l'ouverture des puits est hétérogène bien que les dislocations soient toutes implémentées de la même manière. Lors de l'état transitoire, l'estimation de la vitesse de dissolution à l'échelle d'une face ne revient donc pas à sommer la dissolution de la zone dépourvue de défauts et la dissolution des puits ( $r_{transitoire} \neq r_{bulk} + n * r_{dis}$  avec  $n$  le nombre de dislocation). De plus, si le nombre de dislocation est le même dans chaque simulation de la Fig. VI.5, leur place n'est pas identique (leur positionnement sur la surface est aléatoire dans le modèle). Lorsque deux dislocations sont suffisamment proches, les puits qu'elles engendrent peuvent donc coalescer. Cette coalescence peut alors amener à la formation de « jumbo pits » (Gratz et al., 1990). Il serait donc intéressant d'étudier l'effet de la coalescence des puits de corrosion sur le taux de dissolution et de le quantifier. Il est également à noter que ces dernières propositions sont faites sur la base de simulations comportant une densité de dislocation très importante ( $1.1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ ). Cette valeur de la densité de dislocation se trouve donc dans la gamme où le taux de dissolution n'est en théorie plus sensible à une augmentation de celle-ci (Chapitre IV). Ainsi, ceci est cohérent avec les résultats des simulations obtenus avec une méthode d'implémentation des dislocations différente.

Les études conduites en réacteurs à flux ouvert ainsi que l'étude des puits de corrosion de la face (210) de l'enstatite ont montré que (1) un gradient chimique existe possiblement au

sein même d'un puits et (2), une partie des puits n'est pas visible depuis la surface du minéral (lorsque la dislocation n'est pas perpendiculaire à la surface). Ces deux observations posent alors la question de la profondeur maximale d'un puit.

Les techniques telles que le VSI, l'AFM ou la tomographie X 3D (Noiriel et al., 2018) ne permettent pas l'étude complète d'un puits si celui-ci ne se développe pas perpendiculairement à la surface ou que sa taille n'est pas suffisante (la taille d'un pixel en tomographie X 3D est de l'ordre de 50 nm). L'une des méthodes pouvant se prêter à ce type de configuration serait alors de faire une lame FIB suivant l'un des axes du puits et d'analyser cette lame au microscope électronique à transmission.

Un autre phénomène pourrait également compliquer l'étude des puits de corrosion : la formation d'« etch tunnels » (Gratz et al., 1990). Observés au fond des puits de corrosion du quartz et en lien avec une dissolution particulièrement forte (corrosion par utilisation d'acides tels que l'acide fluorhydrique), ils correspondent à une dissolution qui se limite le long de la ligne de dislocation sur une grande profondeur (plusieurs centaines de micromètres dans le cas reporté par Gratz et al., 1990). Or, si cela est possible, les lignes de dislocations pourraient être dissoutes très rapidement et une dissolution se propageant en profondeur à l'intérieur du cristal et sur l'ensemble du réseau de dislocation pourrait avoir lieu. Ceci serait alors particulièrement difficile à mesurer mais pourrait constituer une explication possible à la différence observée entre les taux de dissolution mesurés sur poudre et ceux mesurés sur macro-cristaux (comme les effets de bord et de coins). Cependant, le potentiel gradient de potentiels chimiques observé le long d'un puits de corrosion de la calcite pourrait permettre d'atteindre l'équilibre thermodynamique à une certaine profondeur, et ainsi d'empêcher une ouverture plus profonde de ce puits.

Enfin, le modèle probabiliste permet l'étude des taux de dissolution en présence ou en l'absence de dislocation et donc, d'ouverture de puits. Si l'ouverture des puits est une des raisons de la non validité de la TST sur un minéral donné, alors ce type de modèle pourrait être utilisé pour savoir si la TST peut ou non être appliquée ou s'il faut préférer un modèle prenant en compte l'effet de ces puits de corrosion.

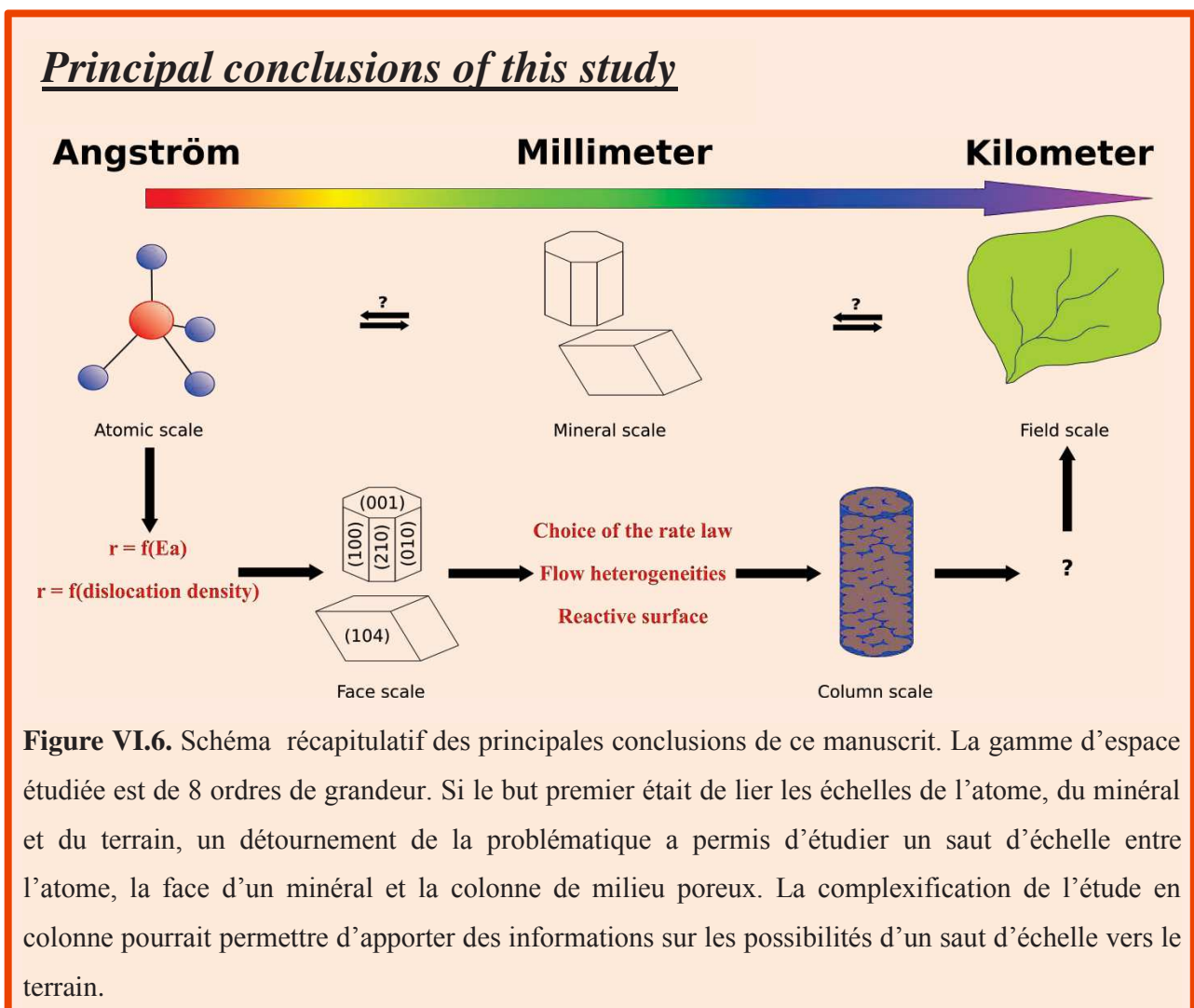
### **VI.IV.6. Vers une unification des échelles d'espace ?**

Lors de cette thèse, nous avons démontré qu'il était possible de développer des relations entre le taux de dissolution à l'échelle de la face et les probabilités de rupture de

liaisons à l'échelle atomique, en lien avec les énergies d'activation d'hydrolyse de ces liaisons. Ceci a été rendu possible grâce au développement d'un modèle de substitution (Fig. VI.6). Il est donc possible de lier l'échelle de l'atome à celle de la face, voire du grain (cf. Section VI.IV.1, Fig. VI.3), toutes deux abordables en laboratoire.

Les expériences de laboratoires présentent l'intérêt de pouvoir être totalement contrôlées et amènent au développement de modèles et/ou à la modélisation mécaniste d'un processus en particulier. Si elles représentent une simplification importante du milieu naturel, elles ont toutefois permis, par exemple, de démontrer l'importance des conditions d'écoulement du fluide, de la dispersion du soluté lors de son transport et de la loi de vitesse de dissolution utilisée (Fig. VI.6).

Le lien entre l'échelle de l'atome et celui de la face d'un minéral via le modèle de substitution peut alors amener à penser qu'un tel développement puisse également être mené



**Figure VI.6.** Schéma récapitulatif des principales conclusions de ce manuscrit. La gamme d'espace étudiée est de 8 ordres de grandeur. Si le but premier était de lier les échelles de l'atome, du minéral et du terrain, un détournement de la problématique a permis d'étudier un saut d'échelle entre l'atome, la face d'un minéral et la colonne de milieu poreux. La complexification de l'étude en colonne pourrait permettre d'apporter des informations sur les possibilités d'un saut d'échelle vers le terrain.

entre le minéral et la colonne. Si cela est possible, la complexification de l'expérience en colonne partiellement réactive vers une colonne composée uniquement de calcite (ou d'un autre minéral) pourrait apporter de nombreuses informations sur le développement d'un modèle global permettant le lien entre elles de toutes les différentes échelles. Ceci représenterait une amélioration possible de notre compréhension des mécanismes agissant à des échelles plus importantes que celles étudiées dans ce travail de doctorat. Toutefois, la proposition d'un modèle global ne pourra se faire que lorsque l'ensemble des paramètres (activité bactérienne, variations temporelles des propriétés physicochimiques, formation de phases secondaires, alternance entre saturation et non saturation en eau dans les sols...) aura été maîtrisé.

### VI.V. Références

- Arvidson, R.S., Beig, M.S., Luttge, A., 2004. Single-crystal plagioclase feldspar dissolution rates measured by vertical scanning interferometry. *American Mineralogist*, 89(1): 51-56.
- Arvidson, R.S., Ertan, I.E., Amonette, J.E., Luttge, A., 2003. Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(9): 1623-1634.
- Awad, A., Koster van Groos, A.F., Guggenheim, S., 2000. Forsteritic olivine: Effect of crystallographic direction on dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(10): 1765-1772.
- Blum, A.E., Yund, R.A., Lasaga, A.C., 1990. The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(2): 283-297.
- Bourg, I.C., Steefel, C.I., 2012. Molecular Dynamics Simulations of Water Structure and Diffusion in Silica Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(21): 11556-11564.
- Brantley, S.L., Crane, S.R., Crerar, D.A., Hellmann, R., Stallard, R., 1986. Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2349-2361.
- Bunker, B.C., 1994. MOLECULAR MECHANISMS FOR CORROSION OF SILICA AND SILICATE-GLASSES. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179: 300-308.
- Cygan, R.T. et al., 1989. Dissolution kinetics of experimentally shocked silicate minerals. *Chemical Geology*, 78(3-4): 229-244.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 107(0): 121-134.
- Daval, D. et al., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 degrees C and elevated pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.
- de Assis, T.A., Reis, F.D.A., 2018. Dissolution of minerals with rough surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 228: 27-41.
- Devreux, F., Ledieu, A., Barboux, P., Minet, Y., 2004. Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3): 13-25.
- Dove, P.M., Han, N., De Yoreo, J.J., 2005. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(43): 15357-15362.
- Eyring, H., 1935. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, 17: 65-82.

- Fenter, P. et al., 2003. Orthoclase dissolution kinetics probed by in situ X-ray reflectivity: effects of temperature, pH, and crystal orientation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(2): 197-211.
- Fischer, C., Kurganskaya, I., Schäfer, T., Lüttge, A., 2014. Variability of crystal surface reactivity: What do we know? *Applied Geochemistry*, 43(0): 132-157.
- Fischer, C., Luttge, A., 2017. Beyond the conventional understanding of water–rock reactivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 457: 100-105.
- Gin, S., Jegou, C., Frugier, P., Minet, Y., 2008. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology*, 255(1-2): 14-24.
- Gin, S. et al., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nat Commun*, 6.
- Godinho, J.R.A., Piazzolo, S., Balic-Zunic, T., 2014. Importance of surface structure on dissolution of fluorite: Implications for surface dynamics and dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 126: 398-410.
- Gratz, A.J., Bird, P., Quiro, G.B., 1990. Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106–236 C: Surface kinetics of “perfect” crystallographic faces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(11): 2911-2922.
- Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R.L., Thomassin, J.-H., Abrioux, M.-F., 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 192-197.
- Hellmann, R. et al., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–precipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294–295(0): 203-216.
- Johnston, W., 1962. Dislocation etch pits in non-metallic crystals. *Progress in ceramic science*, 2(1).
- Jordan, G. et al., 1999. Acidic dissolution of plagioclase: In-situ observations by hydrothermal atomic force microscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(19-20): 3183-3191.
- Kerisit, S., Liu, C.X., 2009. Molecular Simulations of Water and Ion Diffusion in Nanosized Mineral Fractures. *Environmental Science & Technology*, 43(3): 777-782.
- Kurganskaya, I., Arvidson, R.S., Fischer, C., Luttge, A., 2012. Does the stepwave model predict mica dissolution kinetics? *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 97: 120-130.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2013. A comprehensive stochastic model of phyllosilicate dissolution: Structure and kinematics of etch pits formed on muscovite basal face. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 120(0): 545-560.
- Kurganskaya, I., Luttge, A., 2016. Kinetic Monte Carlo approach to study carbonate dissolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12): 6482-6492.
- Lasaga, A.C., 1981. Transition State Theory. In: Lasaga, A.C., and Kirkpatrick, R.J (Ed.), *Kinetics of Geochemical Process*. Mineralogical Society of America, pp. 135-169.
- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America, pp. 23-86.
- Lasaga, A.C., Luttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291: 2400-2404.
- Lüttge, A., Arvidson, R.S., Fischer, C., 2013. Fundamental controls of dissolution rate spectra: comparisons of model and experimental results. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7: 537-540.
- Marshall, D., McLaren, A., 1977. The direct observation and analysis of dislocations in experimentally deformed plagioclase feldspars. *Journal of Materials Science*, 12(5): 893-903.
- Molins, S., Trebotich, D., Miller, G.H., Steefel, C.I., 2017. Mineralogical and transport controls on the evolution of porous media texture using direct numerical simulation. *Water Resources Research*, 53(5): 3645-3661.

- Noiriel, C., Daval, D., 2017. Pore-Scale Geochemical Reactivity Associated with CO<sub>2</sub> Storage: New Frontiers at the Fluid–Solid Interface. *Accounts of Chemical Research*, 50(4): 759-768.
- Noiriel, C., Oursin, M., Saldi, G., Habberthür, D., 2018. Direct determination of dissolution rates at crystal surfaces using 3D X-ray microtomography. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(1): 100-108.
- Oelkers, E.H., Schott, J., 2001. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(8): 1219-1231.
- Olsen, T.S., Kohlstedt, D.L., 1984. Analysis of dislocations in some naturally deformed plagioclase feldspars. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11(4): 153-160.
- Perez, A. et al., 2019. Comparing the reactivity of glasses with their crystalline equivalents: the case study of plagioclase feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*.
- Pina, C.M., 2009. Nanoscale dissolution and growth on anhydrite cleavage faces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(23): 7034-7044.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016a. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 190: 294-308.
- Pollet-Villard, M. et al., 2016b. Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface. *Chemical Geology*, 447: 79-92.
- Ruiz-Agudo, E. et al., 2016. Control of silicate weathering by interface-coupled dissolution-precipitation processes at the mineral-solution interface. *Geology*, 44(7): 567-570.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, A., 2012. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology*, 40(10): 947-950.
- Saldi, G.D., Voltolini, M., Knauss, K.G., 2017. Effects of surface orientation, fluid chemistry and mechanical polishing on the variability of dolomite dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 206: 94-111.
- Schott, J. et al., 1989. Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(2): 373-382.
- Schott, J. et al., 2012. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 98: 259-281.
- Smith, M.E., Knauss, K.G., Higgins, S.R., 2013. Effects of crystal orientation on the dissolution of calcite by chemical and microscopic analysis. *Chemical Geology*, 360–361(0): 10-21.
- Steeffel, C. et al., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computational Geosciences*, 19(3): 445-478.
- Steeffel, C.I., 2019. Reactive Transport at the Crossroads. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 85: 1-26.
- Teng, H.H., 2004. Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(2): 253-262.
- Trindade Pedrosa, E., Kurganskaya, I., Fischer, C., Luttge, A., 2019. A Statistical Approach for Analysis of Dissolution Rates Including Surface Morphology. *Minerals*, 9(8): 458.
- Velbel, M.A., 2009. Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(20): 6098-6113.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- Xu, J., Fan, C., Teng, H.H., 2012. Calcite dissolution kinetics in view of Gibbs free energy, dislocation density, and pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 322: 11-18.
- Xu, M., Hu, X., Knauss, K.G., Higgins, S.R., 2010. Dissolution kinetics of calcite at 50–70° C: An atomic force microscopic study under near-equilibrium conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4285-4297.



- Yund, R., Smith, B., Tullis, J., 1981. Dislocation-assisted diffusion of oxygen in albite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 7(4): 185-189.
- Zhang, L., Lüttge, A., 2009. Morphological evolution of dissolving feldspar particles with anisotropic surface kinetics and implications for dissolution rate normalization and grain size dependence: A kinetic modeling study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6757-6770.
- Zhang, L., Lüttge, A., 2007. Al, Si order in albite and its effect on albite dissolution processes: A Monte Carlo study. *American Mineralogist*, 92(8-9): 1316-1324.







## Les cinétiques de dissolution : de l'approche mécaniste à l'échelle atomique à la description macroscopique à l'échelle centimétrique

### Résumé

Les cinétiques de dissolution représentent un composant majeur des flux de matière sur Terre. Lors de cette thèse, plusieurs facteurs pouvant impacter la dissolution ont été étudiés afin de lier différentes échelles spatiales. Cette thèse reporte l'étude de la dissolution de minéraux modèles (enstatite et calcite) de l'échelle de l'atome à celle de la face pour le premier, et de celle de la face à celle du milieu poreux pour le deuxième. L'anisotropie de dissolution observée expérimentalement sur l'enstatite a pu être reproduite à l'aide d'un modèle probabiliste des ruptures de liaisons. L'intérêt de ce type de modèle est démontré et des propositions quant à l'extension de son utilisation ont été faites. Un modèle de substitution du taux de dissolution de l'enstatite liant l'échelle atomique à celle de la face a également été proposé.

L'étude de la calcite a, quant à elle, démontré l'importance du choix de la loi de vitesse dans les études de mise à l'échelle des taux de dissolution. Une expérience en colonne et sa simulation à l'aide d'un modèle de transport-réactif ont démontré que l'hétérogénéité de l'écoulement du fluide autour d'un minéral joue un rôle de premier ordre dans la dissolution des minéraux.

Mots clés : dissolution, minéraux, mise à l'échelle, anisotropie, modèle probabiliste, transport réactif

### Résumé en anglais

Dissolution kinetics represent a major challenge in the understanding of geological phenomena. During this thesis, several factors that could impact dissolution were studied in order to link different spatial scales. The dissolution of the model minerals of this thesis, enstatite and calcite, was studied from the atomic scale to the face scale for the first and from the face to the porous medium scale for the second. The dissolution anisotropy observed experimentally on enstatite could be reproduced using a probabilistic model. The interest of this type of model has been demonstrated and proposals for extending their use have been made. A surrogate model for the dissolution rate of enstatite linking the atomic scale to the face scale was also established.

The study of calcite has demonstrated the importance of the selection of the rate law in dissolution rates upscaling studies. A column experiment and its simulation using a reactive-transport model demonstrated that the heterogeneity of the fluid flow around a mineral plays a major role in the dissolution of minerals.

Keywords: mineral, dissolution, upscaling, anisotropy, probabilistic model, reactive transport