

Les interférences géochimiques dans les projets de géothermie en système ouvert

Auteur : François, Constance

Promoteur(s) : Brouyère, Serge; Orban, Philippe

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master en ingénieur civil des mines et géologue, à finalité spécialisée en géologie de l'ingénieur et de l'environnement

Année académique : 2024-2025

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/24925>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

Université de Liège

Faculté des sciences appliquées



Les interférences géochimiques dans les projets de géothermie en système ouvert

Travail de fin d'études réalisé par

FRANCOIS Constance

en vue de l'obtention du grade de master ingénieur civil des mines et géologue

Composition du jury :

Serge BROUYERE (Promoteur académique, Université de Liège)

Philippe ORBAN (Co-promoteur académique, Université de Liège)

Lune DELERUE (Artesia)

Bertrand FRANCOIS (Université de Liège)

Année académique 2024 – 2025

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de mon travail de fin d'études.

Tout d'abord, je tiens à remercier particulièrement mon promoteur, Monsieur Brouyère, pour sa patience et son suivi tout au long de l'élaboration de ce travail. Je le remercie pour son implication et sa disponibilité, au cours des nombreuses réunions de suivi, ainsi que pour ses relectures et ses nombreuses corrections.

Je remercie également mon co-promoteur, Monsieur Orban, pour sa participation aux différentes réunions de suivi, pour ses nombreux conseils, ainsi que pour la relecture de certaines parties de mon travail.

Je remercie par ailleurs les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et à l'évaluation de mon travail de fin d'études.

Un grand merci à Vincent Dardenne, mon promoteur de stage chez Artesia, et à Lune Delerue, membre de mon jury et de l'entreprise Artesia, pour leur suivi attentif de l'évolution de mon travail et leur participation aux réunions avec mes promoteurs. Je les remercie également pour leurs conseils et leur accompagnement sur le terrain.

Un grand merci à toute l'équipe de l'entreprise Artesia, où j'ai réalisé mon stage. Je leur suis reconnaissante pour leur accueil chaleureux et pour tout ce qu'ils m'ont appris au cours de celui-ci.

Merci à l'Université de Liège et à la société Artesia pour les ressources mises à disposition, dont les résultats des analyses des échantillons d'eau, nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier ma famille pour leur soutien. Un merci tout particulier à ma maman qui a relu bon nombre de mes travaux durant toutes ces années d'études.

Pour conclure, un remerciement tout spécial à Julien pour sa patience, son écoute et son soutien moral pendant toutes ces années d'études, qui n'ont pas toujours été faciles.

Résumé

La transition énergétique impose une diminution de la consommation d'énergies fossiles. La géothermie fait partie des formes d'énergie envisagées pour atteindre cet objectif. Elle permet d'exploiter la chaleur présente dans le sous-sol. Deux principaux types de systèmes géothermiques existent : les systèmes fermés et les systèmes ouverts. Ces derniers reposent sur le pompage et la réinjection d'eau souterraine. Cependant, leur développement peut présenter certaines limites, notamment l'apparition d'interférences géochimiques. Elles peuvent impacter le fonctionnement et la durabilité des installations mises en place, principalement via des problèmes de colmatage des installations. L'étude des interférences géochimiques dans les projets de géothermie en système ouvert constitue l'objectif principal de ce travail de fin d'études.

Dans un premier temps, des recherches bibliographiques ont permis d'identifier différents problèmes rencontrés dans les systèmes géothermiques ouverts. Le principal est le colmatage des installations par précipitation de minéraux carbonatés ou de minéraux de fer et de manganèse. Ce phénomène résulte de la variation des paramètres de base de l'eau souterraine. En effet, lorsque l'eau est chauffée pour les besoins énergétiques, sa température varie. De la même façon, lors du pompage, l'eau entre en contact avec l'atmosphère, entraînant la perte de dioxyde de carbone et la dissolution d'oxygène. Ces variations modifient l'équilibre chimique et favorisent la précipitation de certains minéraux.

Dans un second temps, le travail se base sur des cas concrets afin d'évaluer l'influence de la composition de l'eau sur le fonctionnement des systèmes géothermiques ouverts. Les sites d'étude correspondent à des projets développés par l'entreprise Artesia. Des échantillons y ont été prélevés et analysés à l'aide du logiciel de modélisation hydrochimique PHREEQC.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'impact de la variation de plusieurs paramètres sur le risque de colmatage. Les minéraux carbonatés, sensibles aux variations de température, précipitent plus facilement lorsque l'eau se réchauffe. Un pH acide réduit significativement ce risque de précipitation. En ce qui concerne le fer et le manganèse, leur précipitation dépend des conditions rédox du milieu. Les conditions oxydantes ne sont pas uniquement liées à la présence d'oxygène dissous, mais également à la présence d'autres couples rédox comme NH_4^+/NO_3^- . Si les conditions oxydantes suffisent à oxyder les métaux avant l'introduction d'oxygène dans le système, le fer et le manganèse seront déjà sous forme de phases minérales dans l'encaissant géologique et ils ne précipiteront pas pendant le pompage. Dans le cas contraire, l'oxygénation de l'eau au cours des opérations de pompage peut entraîner la précipitation des minéraux secondaires associés à ces éléments au sein des équipements géothermiques.

Pour finir, ce travail propose plusieurs recommandations pour des futures études. Divers paramètres, tels que la température, le pH et l'oxygène dissous, doivent être mesurés sur le terrain lors du prélèvement des échantillons d'eau. La mesure de ces paramètres est nécessaire pour connaître les conditions du milieu et prédire le risque de colmatage. De plus, il est important que les concentrations totales et dissoutes de fer et de manganèse soient analysées en laboratoire. Ces mesures rendent compte de l'état d'oxydation du milieu naturel.

Mots-clés : géothermie - interférence géochimique – colmatage – précipitation

Abstract

The energy transition requires a reduction in fossil fuel consumption. Geothermal energy is among the energy sources considered to achieve this goal, as it allows the exploitation of heat stored in the subsurface. Two main types of geothermal systems exist: closed-loop and open-loop systems. The latter rely on the pumping and reinjection of groundwater. However, their development can face certain limitations, particularly the occurrence of geochemical interferences. These interferences can affect both the performance and the durability of the installations, through clogging issues. The study of geochemical interferences in open-loop geothermal projects constitutes the main objective of this thesis.

In a first stage, a literature review identified the main issues encountered in open-loop geothermal systems. The most significant one is clogging due to the precipitation of carbonate minerals or iron and manganese minerals. This phenomenon results from variations in the fundamental parameters of groundwater. Indeed, when water is heated for energy purposes, its temperature changes. Similarly, during pumping, water comes into contact with the atmosphere, leading to the loss of carbon dioxide and the dissolution of oxygen. These changes alter the chemical equilibrium and promote the precipitation of certain minerals.

In a second stage, the study focuses on real case studies to assess the influence of water composition on the operation of open-loop geothermal systems. The study sites correspond to projects developed by the company Artesia. Water samples were collected and analysed using the hydrochemical modelling software PHREEQC.

This work highlighted the impact of variations in several parameters on clogging risk. Carbonate minerals, which are sensitive to temperature changes, precipitate more readily as water warms. An acidic pH significantly reduces this precipitation risk. About iron and manganese, their precipitation depends on the redox conditions of the environment. Oxidizing conditions are not only linked to the presence of dissolved oxygen, but also to the presence of other redox couples such as $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$. If oxidizing conditions are sufficient to oxidize metals before oxygen is introduced into the system, iron and manganese will already be present as mineral phases in the host rock and will not precipitate during pumping. Conversely, if this is not the case, oxygenation of the water during pumping operations may lead to the precipitation of secondary minerals associated with these elements within the geothermal equipment.

Finally, this work proposes several recommendations for future studies. Parameters such as temperature, pH, and dissolved oxygen must be measured in the field during water sampling. Measuring these parameters is essential to determine in-situ conditions and predict clogging risks. Furthermore, both total and dissolved concentrations of iron and manganese should be analysed in the laboratory, as they provide insights into the oxidation state of the natural environment.

Keywords: geothermal energy – geochemical interference – clogging – precipitation

Table des matières

Table des matières	5
Liste des figures	8
Liste des tableaux	12
Abréviations.....	13
Introduction.....	14
Contexte	14
Cadre de l'étude	14
Objectifs	15
Structure	15
1. Chapitre 1 : État de l'art	17
1.1. La géothermie	17
1.1.1. La géothermie de faible énergie en Belgique.....	17
1.2. Interférences géochimiques.....	22
1.2.1. La corrosion	22
1.2.2. Le colmatage	27
2. Chapitre 2 : Cadre de l'étude	35
2.1. Introduction	35
2.2. Présentation des sites	36
2.2.1. Parlement Européen à Bruxelles	36
2.2.2. UCB Pharma à Braine-l'Alleud	37
2.2.3. Clinique Saint-Pierre d'Ottignies (CSPO).....	38
2.2.4. Takeda à Lessines.....	40
2.2.5. Vayamundo à Houffalize.....	40
2.2.6. Anciennes ardoisières de Martelange.....	42
2.2.7. Safran à Herstal	42
2.2.8. Ahlstrom à Malmedy	44
2.2.9. Libération à Droixhe	45
2.2.10. Résumé des sites	46
2.3. Paramètres analysés	48
2.3.1. Métaux et ions majeurs.....	48
2.3.2. Oxygène dissous	48
2.3.3. Température	49

2.3.4.	pH	49
2.3.5.	Potentiel d'oxydo-réduction	49
2.3.6.	Conductivité électrique	51
2.3.7.	Titre alcalimétrique	51
3.	Chapitre 3 : Acquisition des données	52
3.1.	Introduction	52
3.2.	Contexte du site	52
3.3.	Prise d'échantillons	55
3.3.1.	Méthode d'échantillonnage dans les cavités et dans la descenderie	55
3.3.2.	Méthode d'échantillonnage dans les piézomètres.....	56
4.	Chapitre 4 : Traitement des données.....	60
4.1.	Introduction	60
4.2.	Balance ionique.....	60
4.2.1.	Calcul des ions bicarbonates	60
4.2.2.	Fiabilité des résultats.....	63
4.3.	Caractérisation hydrochimique des eaux à l'aide du diagramme de Piper.....	67
4.4.	Caractérisation hydrochimique des eaux à l'aide du diagramme de Stiff.....	69
5.	Chapitre 5 : Analyse des données par PHREEQC	72
5.1.	Introduction	72
5.2.	Logiciel PHREEQC	73
5.2.1.	Indice de saturation.....	73
5.2.2.	Paramètres nécessaires à PHREEQC pour calculer les indices de saturation	73
5.2.3.	Minéraux dont les indices de saturation sont calculés par PHREEQC.....	75
5.3.	Impact du chauffage de l'eau	78
5.3.1.	Les minéraux sulfatés	78
5.3.2.	Les minéraux carbonatés.....	81
5.3.3.	Les minéraux de fer et de manganèse	87
5.4.	Impact de l'oxygénation de l'eau.....	91
5.4.1.	Les minéraux de fer	91
5.4.2.	Les minéraux de manganèse	96
5.4.3.	Les minéraux sulfatés	99
5.4.4.	Les minéraux carbonatés.....	99
5.5.	Impact de la variation du pH.....	101
5.5.1.	Les minéraux carbonatés.....	101

5.5.2.	Les minéraux de fer et de manganèse	102
5.6.	Impact des sulfates sur la précipitation des carbonates.....	103
6.	Chapitre 6 : Discussion.....	104
6.1.	Interférences géochimiques.....	104
6.2.	Comparaison des différents sites	105
6.2.1.	Minéraux sulfatés	106
6.2.2.	Minéraux carbonatés	106
6.2.3.	Minéraux de fer et de manganèse	107
7.	Conclusion et perspectives	109
A.	Annexe A : Carte hydrogéologique de la Wallonie	112
B.	Annexe B : Graphiques des indices de saturation.....	113
C.	Annexe C : Graphiques des indices de saturation des différents échantillons d'eau.....	114
C.1.	Graphiques des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température	114
C.2.	Graphiques des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de l'oxygène dissous	121
C.3.	Graphiques des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de l'oxygène dissous.....	125
	Bibliographie.....	130

Liste des figures

Figure 1-1 : Différents types de géothermie (Do Couto, 2022, d'après un schéma du BRGM).....	17
Figure 1-2 : Évolution de la température du sol avec la profondeur (Energie Plus, 2019).....	18
Figure 1-3 : Puits géothermiques en système ouvert (Dassargues et Wildemeersch, 2014).....	19
Figure 1-4 : Différence entre la corrosion généralisée et la corrosion localisée (Schnepf, 2018)	22
Figure 1-5 : Les différentes phases de la corrosion par piqûres sur l'acier inoxydable (Sodiags, s.d.)..	23
Figure 1-6 : Production d'hydrogène sulfuré en milieu oxygéné et non oxygéné (Sadowski, 2012).....	25
Figure 1-7 : Variation du pH et du pE avec la température (Palmer et al, 1984).....	28
Figure 1-8 : Solubilité de la calcite, de la magnésite et du sulfate de calcium en fonction de la température (Al-Gailani, 2022)	29
Figure 1-9 : Domaines d'apparition des différentes variétés de carbonates de calcium obtenues à 30°C en fonction de la pression partielle de CO ₂ et de la concentration en CaCO ₃ (Cailleau et al. 1977) ...	30
Figure 1-10 : Solubilité de la silice amorphe dans de l'eau pure en fonction de la température (Dixit, 2014).....	31
Figure 1-11 : Solubilité de la silice amorphe dans de l'eau pure à 25°C en fonction du pH d'après Krauskopf (Dixit, 2014)	32
Figure 1-12 : Séquence des réactions d'oxydoréduction (Shand et al, 2007)	33
Figure 2-1 : Localisation des différents sites d'étude	36
Figure 2-2 : Carte géologique de la région de Bruxelles (Artesia, 2021)	37
Figure 2-3 : Carte géologique de la région de Braine-l'Alleud (SPW, 2023).....	38
Figure 2-4 : Carte géologique de la région de Wavre (SPW, 2023).....	39
Figure 2-5 : Carte géologique de la commune de Lessines (SPW, 2023).....	40
Figure 2-6 : Carte géologique de la région de Houffalize (SPW, 2023)	41
Figure 2-7 : Carte géologique de la région de Martelange (SPW, 2023).....	42
Figure 2-8 : Carte géologique de la région de Herstal (SPW, 2023).....	44
Figure 2-9 : Carte géologique de la région de Malmedy (SPW, 2023).....	45
Figure 2-10 : Carte géologique de la région de Droixhe (SPW, 2023).....	46
Figure 2-11 : Taux d'oxygène dissous à saturation	49
Figure 3-1 : Localisation des puits et des piézomètres par rapport aux cavités 0 et 1 des anciennes ardoisières de Martelange qui vont être exploitées pour du stockage thermique (Wingest Srl, 2024)	53
Figure 3-2 : Localisation des puits et des piézomètres dans les ardoisières de Martelange.....	54
Figure 3-3 : Pompage dans Pz2 des anciennes ardoisières de Martelange.....	57
Figure 3-4 : Eaux pompées dans Pz2	58
Figure 3-5 : Eaux pompées dans Pz1	58
Figure 3-6 : Filtre avant et après filtration.....	58
Figure 4-1 : Diagramme des espèces carbonatées en fonction du pH (Howarth et Harvey, 2021).....	61
Figure 4-2 : Diagramme de Piper avec étiquettes des échantillons	67
Figure 4-3 : Diagrammes de Stiff	70
Figure 5-1 : Évolution des indices de saturation des minéraux sulfatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP2 à Takeda.....	79
Figure 5-2 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le bas de la salle 1 des ardoisières de Martelange	82

Figure 5-3 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le haut de la salle 1 des ardoisières de Martelange	84
Figure 5-4 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda.....	86
Figure 5-5 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Ahlstrom.....	87
Figure 5-6 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda en condition oxique (10 mg/L d'O ₂).....	88
Figure 5-7 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda en condition oxique (10 mg/L d'O ₂).....	89
Figure 5-8 : Diagramme de Pourbaix du fer (Channei et al, 2017, modifié).....	91
Figure 5-9 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda.....	93
Figure 5-10 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PzP2 à Ahlstrom	95
Figure 5-11 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Ahlstrom	96
Figure 5-12 : Diagramme de Pourbaix du manganèse (Yi et Majid, 2018, modifié).....	97
Figure 5-13 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda.....	98
Figure 5-14 : Évolution des indices de saturation des minéraux sulfatés en fonction de la température en milieu anoxique (à gauche) et en milieu oxique (à droite).....	99
Figure 5-15 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda en milieu anoxique (à gauche) et oxique (à droite).....	100
Figure 5-16 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Ahlstrom à pH=5,78 (à gauche) et pH=7 (à droite)	101
Figure 5-17 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de l'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PzP2 à Ahlstrom à pH=6.13 (à gauche) et pH=7 (à droite)	102
Figure 5-18 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le haut de la salle 1 des ardoisières de Martelange pour deux concentrations de sulfates différentes (720 mg/L à gauche et 30 mg/L à droite).....	103
Figure 7-1 : Flowchart des recommandations pour des futures études sur le projet.....	110
Figure A-1 : Carte des masses d'eau souterraine de la Wallonie.....	112
Figure B-1 : Évolution des indices de saturation en fonction de la température des minéraux sulfatés pour le puits PP2 à Takeda.....	113
Figure B-2 : Évolution des indices de saturation en fonction de l'oxygène dissous des minéraux de fer pour le puits PP1 à Takeda.....	113
Figure C-1 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau des ardoisières de Martelange	115
Figure C-2 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de Takeda	115

Figure C-3 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de UCB	116
Figure C-4 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de CSPO.....	116
Figure C-5 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau d'AhIstrom.....	117
Figure C-6 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau du Parlement	118
Figure C-7 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de Vayamundo	119
Figure C-8 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour l'échantillon d'eau de Droixhe	119
Figure C-9 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de Safran.....	120
Figure C-10 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau du Parlement.....	121
Figure C-11 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Takeda	121
Figure C-12 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de CSPO.....	121
Figure C-13 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau d'UCB	122
Figure C-14 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau d'AhIstrom.....	123
Figure C-15 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Droixhe.....	123
Figure C-16 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau des ardoisières de Martelange.....	124
Figure C-17 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Safran	124
Figure C-18 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau du Parlement.....	125
Figure C-19 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Takeda	125
Figure C-20 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau d'UCB	126
Figure C-21 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Vayamundo	126
Figure C-22 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau d'AhIstrom.....	127
Figure C-23 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Droixhe.....	128
Figure C-24 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau des ardoisières de Martelange.....	128

Figure C-25 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Safran 129

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Synthèse des différents sites reprenant les formations et les lithologies où les échantillons d'eau ont été prélevés.....	47
Tableau 3-1 : Mesure des paramètres de l'eau in-situ dans Pz1 et Pz2 des ardoisières de Martelange.....	59
Tableau 4-1 : Détermination des concentrations en bicarbonates à partir du TAC.....	62
Tableau 4-2 : Balance ionique des différents échantillons d'eau	64
Tableau 5-1 : Produits de solubilité des minéraux dont les indices de saturation sont calculés par PHREEQC (L'unité du produit de solubilité n'est pas universelle. Elle s'exprime sur base des activités des ions. Pour chaque ion, l'activité est exprimée en mol/L)	76
Tableau 5-2 : Température à partir de laquelle l'indice de saturation de la calcite est supérieur à 0,5 pour les différents échantillons des ardoisières de Martelange	85
Tableau 5-3 : Produits de solubilité de la ferrihydrite, l'hématite et la goethite à 4°C et 40°C.....	88
Tableau 5-4 : Produits de solubilité de la hausmannite, le manganite, la pyrochroïte et la pyrolusite à 4°C et 40°C.....	90
Tableau 6-1 : Risque de précipitation de la calcite, de la ferrihydrite et de la hausmannite pour les différents échantillons d'eau. Les cases grises correspondent aux échantillons d'eau pour lesquels les analyses en fer et manganèse n'ont pas été réalisées ou dont les concentrations en ions sont inférieures à la limite de détection. Les cases saumon représentent les minéraux susceptibles de précipiter. Lorsqu'un risque de précipitation est identifié, la température ou la concentration en oxygène dissous nécessaire à la précipitation est indiquée. Quand le risque de précipitation est absent, la case affiche « non ». Le risque de précipitation est considéré comme probable quand l'indice de saturation est supérieur à 0,5.....	105

Abréviations

BI	Balance ionique
CE	Conductivité électrique
COP	Coefficient de performance
COP_c	Coefficient de performance de Carnot
Eh	Potentiel d'oxydoréduction
IAP	Produit des activités ioniques
K_{sp}	Produit de solubilité
PAC	Pompe à chaleur
pE	Potentiel électronique
SI	Indice de saturation
TA	Titre alcalimétrique
TAC	Titre alcalimétrique complet

Introduction

Contexte

À partir des années 1970, la crise de l'énergie a mis en évidence la nécessité de diversifier l'approvisionnement énergétique. La géothermie est alors susceptible d'y contribuer dans un grand nombre de pays, de manière plus ou moins significative selon les ressources et la demande. Ensuite, depuis les années 1990, les politiques de réduction des émissions de gaz à effet de serre ont entraîné à nouveau un intérêt particulier pour les énergies décarbonées dont la géothermie fait partie. Contrairement aux autres énergies renouvelables, comme les énergies solaire, éolienne et hydroélectrique, la géothermie est la seule à exploiter un flux véritablement terrestre. Depuis 2005, c'est l'augmentation du prix des énergies fossiles qui suscite à nouveau l'intérêt pour le développement de l'énergie géothermique. Finalement, plus récemment, ce sont les risques liés à l'industrie nucléaire qui amènent à revoir les choix énergétiques antérieurs, avec un regard plus favorable pour ces énergies renouvelables trop longtemps négligées comme la géothermie. (Varet, 2011)

La géothermie fait donc partie des nouvelles formes d'énergie évoquées à la suite de la transition énergétique, qui pousse l'humanité à changer ses modes de production et de consommation énergétique. Dès lors, même si l'utilisation de la géothermie est une pratique connue depuis des siècles, cette dernière a connu un essor tout particulier ces dernières décennies. (Do Couto, 2022)

Cadre de l'étude

L'étude de ce travail porte sur la géothermie en système ouvert. Ce système de géothermie implique le pompage de la nappe aquifère pour échanger sa chaleur avec un bâtiment et être réinjectée dans un puits d'injection.

La faisabilité de ces projets de géothermie en système ouvert dépend du dimensionnement hydraulique du système. Tout d'abord, il est nécessaire de déterminer si le site possède une ressource aquifère capable de fournir un débit suffisant, lors du pompage de l'eau souterraine, pour assurer les besoins énergétiques du site. Différents paramètres hydrogéologiques comme la transmissivité, la perméabilité des formations géologiques ou encore le niveau piézométrique doivent être déterminés. Dans un second temps, il faut aussi étudier le rabattement de la nappe au cours du temps par modélisation. En effet, le pompage sur le site pourrait interagir avec d'autres pompages ou assécher la nappe si le débit pompé est trop important au cours du temps. Il faut donc également tenir compte du temps de recharge de la nappe pour déterminer le débit maximal d'exploitation du site.

Le facteur le plus important pour dimensionner un système géothermique est donc la quantité d'eau qui peut être pompée au cours du temps.

Cependant, dans certains cas, il peut être judicieux de vérifier qu'il n'y aura pas des problèmes en lien avec la qualité de ces eaux. Les paramètres chimiques de l'eau peuvent, en effet, impacter la performance du système géothermique mis en place. De la corrosion sur les équipements peut apparaître ou encore du colmatage, qui réduirait la capacité du système.

Ces problèmes peuvent apparaître par une modification des paramètres de l'eau suite à la mise en place du système géothermique. La géothermie a pour but de chauffer l'eau et ce chauffage peut modifier le comportement de celle-ci. L'eau pompée peut également s'oxygéner en entrant en contact

avec l'atmosphère. Tous ces impacts doivent être étudiés et modélisés pour prédire l'apparition de problèmes liés à la chimie de l'eau.

Le dimensionnement hydraulique reste la première étape incontournable de la mise en place d'un système géothermique mais l'étude sur la qualité des eaux permet de vérifier qu'il n'y aura pas de problèmes à long terme.

Objectifs

L'objectif de ce travail de fin d'études est donc de déterminer les interférences géochimiques potentielles dans les projets de géothermie en système ouvert, pour évaluer leur impact sur la durabilité des installations. Pour ce faire, plusieurs projets géothermiques présentant des caractéristiques hydrogéologiques différentes vont être pris en exemple. Ils permettront d'illustrer les différents problèmes, qu'il est possible de rencontrer, en lien avec la qualité de l'eau souterraine. Les différents sites étudiés sont situés en Belgique.

Dans un premier temps, une analyse chimique de l'eau de différents sites sera réalisée. Neuf sites différents vont être considérés. Pour huit de ces sites, l'objectif principal est de réduire la consommation d'énergie fossile et l'empreinte carbone. Pour y parvenir, ils veulent exploiter l'énergie du sous-sol par la mise en place d'un système géothermique en circuit ouvert. Le dernier site, quant à lui, a également pour but de réduire la consommation d'énergie fossile mais en favorisant le stockage thermique. Il s'agit d'un site, avec des anciennes carrières souterraines, qui exploitait des ardoises. L'objectif ici est d'utiliser deux chambres d'extraction envoyées, l'une pour l'eau chaude et l'autre pour l'eau froide.

Ensuite, pour chaque site, les réactions chimiques susceptibles de se produire, lors de l'exploitation géothermique, seront modélisées. Cette étape de modélisation nécessite l'utilisation d'un logiciel, qui permet de simuler la saturation des phases minérales. Le logiciel utilisé dans ce travail est PHREEQC. Ces modélisations permettront de prédire les interférences géochimiques en fonction du contexte hydrogéologique du site d'études.

Pour finir, les résultats obtenus seront comparés, afin d'identifier les contextes géologiques dans lesquels des problèmes géochimiques sont les plus susceptibles d'apparaître.

Structure

Pour atteindre les objectifs fixés dans la section précédente, il est important de structurer le déroulement de l'étude. Ce travail est organisé en plusieurs parties.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art relatif à ce travail. Dans un premier temps, les principes fondamentaux de la géothermie, ainsi que ceux spécifiques aux systèmes géothermiques ouverts, sont présentés. Ensuite, les résultats des recherches bibliographiques menées sur les interférences géochimiques, déjà documentées dans la littérature, sont exposés.

Le second chapitre décrit le cadre du projet. Une description du contexte géologique et hydrogéologique des différents sites de l'étude est donnée.

Le troisième chapitre porte sur l'acquisition des données nécessaires à la réalisation du travail. Il décrit notamment la procédure de prélèvement des échantillons d'eau sur le terrain, qui sont ensuite analysés en laboratoire.

Le quatrième chapitre traite les résultats des analyses des échantillons d'eau reçus du laboratoire. Le but est de s'assurer de la fiabilité des résultats. Pour ce faire, les balances ioniques sont calculées pour chaque échantillon d'eau.

Le cinquième chapitre, qui constitue le cœur du travail, est consacré à l'analyse des données obtenues. Le logiciel PHREEQC modélise l'effet des modifications des paramètres physico-chimiques, suite à la mise en place d'un système géothermique ouvert. Cette modélisation permet d'une part, d'évaluer comment ces changements influencent les réactions chimiques. Elle permet, d'autre part, de prédire les problèmes potentiels, liés à la qualité de l'eau, qui pourraient apparaître.

Pour terminer ce travail, une discussion sur les résultats obtenus est présentée et une réponse au problème de départ est proposée.

1. Chapitre 1 : État de l'art

1.1. La géothermie

L'énergie géothermique est dérivée de la chaleur interne de la Terre et est contenue dans la roche et les fluides présents sous la croûte terrestre. Elle peut être trouvée depuis des sols peu profonds jusqu'à plusieurs kilomètres sous la surface, et même plus loin jusqu'à la roche en fusion extrêmement chaude appelée magma. (National Geographic, s.d.)

On distingue trois principaux types de géothermie, différenciables selon la profondeur, la température ou encore l'utilisation de la ressource de chaleur. (Do Couto, 2022)

- La géothermie de très faible à faible énergie (température inférieure à 90°C)
- La géothermie de moyenne énergie (température supérieure à 90°C)
- La géothermie de haute énergie (température supérieure à 120°C)

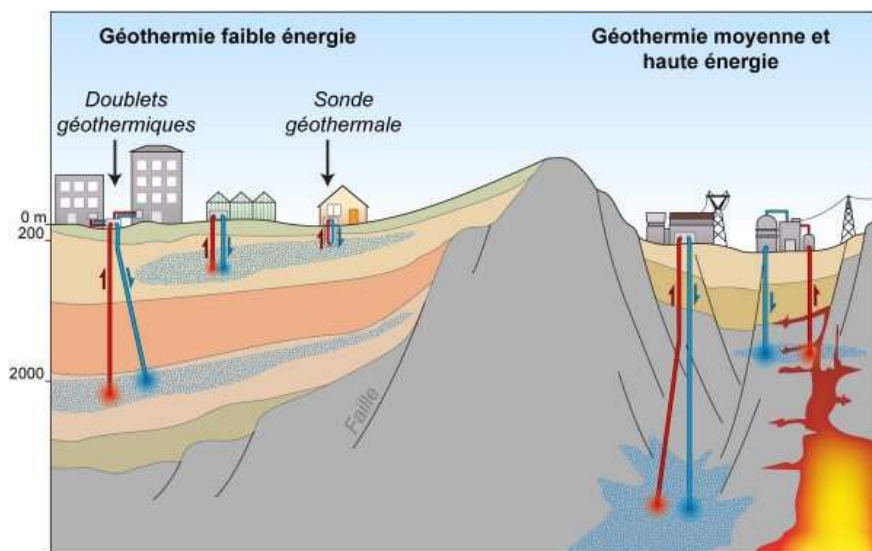


Figure 1-1 : Différents types de géothermie (Do Couto, 2022, d'après un schéma du BRGM)

Ces différents types de géothermie dépendent également de la géologie du sous-sol. En effet, sur Terre, la température augmente en moyenne de 30°C tous les kilomètres, c'est ce qu'on appelle le gradient géothermique. Cependant, ce gradient n'est pas identique en tout point du globe. Plus le gradient sera élevé, moins il faudra creuser pour trouver des températures élevées. (Do Couto, 2022)

Ce gradient thermique est valable dans la lithosphère. Les différents types de géothermie, qui se distinguent notamment par leur profondeur d'exploitation, utilisent tous la chaleur présente au sein de la lithosphère.

1.1.1. La géothermie de faible énergie en Belgique

Les différents sites d'étude géothermique, qui sont analysés au sein de ce rapport, sont des projets de géothermie en système ouvert, localisés en Belgique.

Comme expliqué précédemment, la température dans le sol augmente en fonction de la profondeur avec un gradient géothermique de 3°C tous les 100m dans la lithosphère. À la surface du sol, la

température varie en fonction de la saison. En Belgique, à partir d'une dizaine de mètres de profondeur, la température devient constante aux alentours de 10°C, peu importe la période de l'année. C'est ce qui est observé sur le graphique de la Figure 1-2.

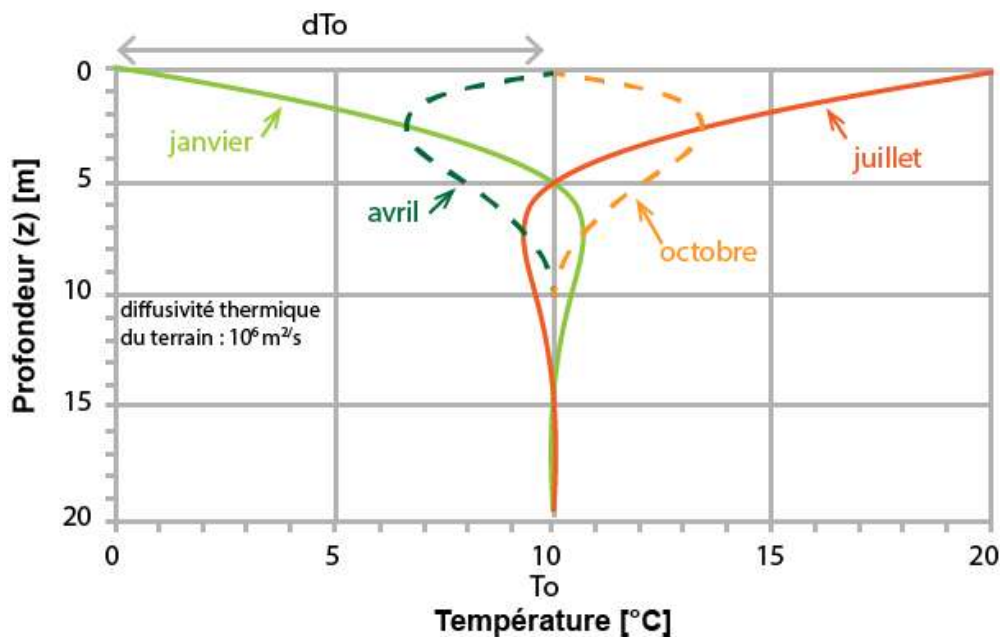


Figure 1-2 : Évolution de la température du sol avec la profondeur (Energie Plus, 2019)

Les températures du sous-sol belge ne permettent pas de réaliser de la géothermie de moyenne ou haute énergie. C'est pourquoi la Belgique développe des projets de géothermie de faible énergie. C'est donc ce type de géothermie qui est développé au sein de ce travail de fin d'études.

La géothermie de faible énergie s'applique à très faible profondeur et à faible température. La profondeur atteinte est inférieure à 200m et la température maximale atteinte est ainsi de l'ordre de 16°C, dans nos régions. Cependant la Belgique se caractérise par un sous-sol géologique varié. Des températures de 40°C et plus, températures généralement requises pour du chauffage direct, peuvent être atteintes dans certaines régions belges. Les bassins de la Campine sont des réservoirs adaptés pour trouver ce type de température. (Vito team géo, 2012)

Dans la majorité des cas, la température maximale que l'eau peut atteindre est de l'ordre de 16°C. Dans ce cas, la température du sous-sol est insuffisante pour un système de chauffage. Le meilleur moyen de récupérer la chaleur du sous-sol est d'utiliser des pompes à chaleur géothermiques. Ces dernières permettent de revaloriser de la chaleur ambiante à relativement basse température (10°C-16°C) pour des applications à une température plus élevée (40°C). La fraîcheur du sous-sol peut aussi être directement utilisée, sans coût supplémentaire, pour la climatisation des bâtiments ou le refroidissement de certaines installations (Vito team geo, 2012). Ce type de géothermie permet d'utiliser la ressource pour de la chaleur en hiver, ou du refroidissement en été. En cas de refroidissement, on parle de géo-cooling. (Planete energies, 2021)

Pour récupérer la chaleur du sous-sol, deux possibilités existent. Soit un fluide caloporteur circule dans le sol, on parle alors de géothermie en système fermé. Soit le fluide présent naturellement dans le sous-sol est pompé, et dans ce cas, on parle de géothermie en système ouvert.

Dans un système géothermique en circuit fermé, des sondes verticales, ou des échangeurs horizontaux, font circuler dans le sous-sol un liquide caloporteur. Ce dernier se réchauffe au contact de la chaleur du sous-sol, et se refroidit dans la pompe à chaleur par un système de compresseur/détendeur. Il cède alors ses calories au milieu que l'on souhaite réchauffer. L'échange de chaleur se produit uniquement par diffusion thermique. La profondeur de ce type de géothermie étant relativement faible, il est possible de la mettre en place presque partout. (Do Couto, 2022)

Un système géothermique en circuit ouvert peut être mis en place lorsqu'un aquifère, c'est-à-dire une roche dont la porosité et la perméabilité permettent à l'eau de circuler librement, est présent dans le sous-sol. (Do Couto, 2022).

La géothermie en système ouvert présente l'avantage de requérir, à puissance égale, nettement moins de forage que la géothermie en système fermé. En effet, la géothermie fermée nécessite une surface d'échange importante alors que la géothermie ouverte ne demande qu'un accès à de l'eau qui sert de fluide caloporteur. (Relais des ingénieurs, s.d.)

Des interactions entre le fluide et son environnement ne peuvent se produire qu'en présence de systèmes géothermiques en circuit ouvert, ce qui explique le sujet du travail de fin d'études.

La Figure 1-3 présente le fonctionnement d'un système géothermique en circuit ouvert. L'eau souterraine est d'abord extraite par pompage dans un puits de production. Elle est ensuite envoyée dans une pompe à chaleur, (PAC), puis réinjectée dans la même nappe aquifère via un puits d'injection. (Vito team geo, 2012)

Lorsque l'eau souterraine, captée par le puits de pompage et servant de fluide géothermique, est réinjectée dans la nappe via le puits de réinjection, le système est qualifié de « doublet géothermique ». Une distance minimale doit être calculée entre les puits de pompage et de réinjection pour éviter toute interférence susceptible de limiter les performances du système. (Dassargues et Wildemeersch, 2014)

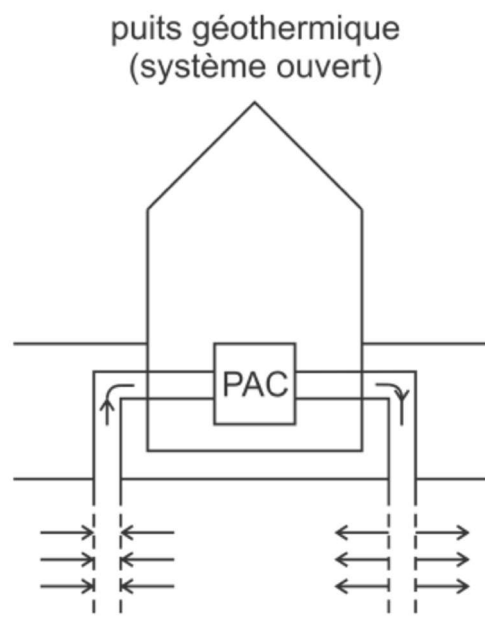


Figure 1-3 : Puits géothermiques en système ouvert (Dassargues et Wildemeersch, 2014)

Le système qualifié de « puits chaud/puits froid » va allier chauffage et climatisation en couplant les deux puits sur une pompe à chaleur. En hiver, l'eau souterraine est pompée dans le « puits chaud » et, après passage dans la pompe à chaleur, est réinjectée plus froide dans l'autre puits (« puits froid »). En été, le système est inversé. L'eau souterraine est pompée dans le « puits froid » et, après passage dans le milieu à climatiser, est réinjectée plus chaude dans le « puits chaud ». Ce système mise sur une certaine inertie thermique de l'aquifère pour obtenir de meilleures performances (Dassargues et Wildemeersch, 2014). Il est alors préférable que le milieu possède un gradient hydraulique assez faible pour que le nuage de chaleur ne se dissipe pas dans le milieu et puisse être pompé l'hiver suivant.

1.1.1.1. Puissance thermique

Pour produire de l'énergie thermique avec une pompe à chaleur, la puissance P peut être exprimée par :

$$P = \frac{Q\Delta T\rho_w c_w}{\left(1 - \frac{1}{COP}\right)} \text{ [Watt]} \quad (1-1)$$

Avec :

- P : la puissance thermique [Watt]
- Q : le débit pompé [m^3/s]
- ρ_w : la densité de l'eau [kg/m^3] qui vaut $1000 \text{ kg}/m^3$
- c_w : la capacité de chaleur de l'eau [$J/kg/^\circ C$] qui vaut $4,184 \text{ kJ}/kg/^\circ C$
- ΔT : $T(\text{production}) - T(\text{injection})$ [$^\circ C$]
- COP : le coefficient de performance de la pompe à chaleur

Le coefficient de performance de la pompe à chaleur s'exprime comme le rapport de la chaleur utile délivrée par la pompe à chaleur sur l'électricité nécessaire. Il se détermine de façon théorique par le calcul du coefficient de performance de Carnot, COP_c . Le COP de la pompe à chaleur représente 50% du COP_c . Ce dernier se détermine comme suit :

$$COP_c = \frac{\text{Température de chauffage}}{\text{Température de chauffage} - \text{Température de l'eau souterraine}} \quad (1-2)$$

Comme expliqué précédemment, la température de l'eau souterraine en Belgique est de l'ordre de 10-12°C et la pompe à chaleur a pour but d'atteindre des températures de l'ordre de 40°C. Le coefficient de performance des pompes à chaleur en Belgique est donc de l'ordre de 5,2 à 5,59.

1.1.1.2. Impacts indirects de la géothermie ouverte

L'eau des aquifères destinée à la géothermie en système ouvert est caractérisée par une certaine hydrochimie. En utilisant ces aquifères, l'hydrochimie de l'eau peut être modifiée à cause de différents facteurs.

Dans un premier temps, l'eau de l'aquifère considéré est en équilibre avec son milieu. Lors du pompage de l'eau de l'aquifère, elle se retrouve en contact direct avec l'atmosphère. La quantité d'oxygène dissous dans l'eau peut donc changer, ce qui peut entraîner des modifications dans la chimie de l'eau.

De plus, lors de l'utilisation de l'eau pour la géothermie, cette dernière est pompée et est ensuite réinjectée dans le milieu à une température différente de la température de l'aquifère de départ. Une augmentation de la température peut également modifier la chimie de l'eau.

La modification de la quantité d'oxygène dissous dans l'eau et de la température peut ainsi avoir un impact sur la composition de l'eau. Les impacts de la modification de ces paramètres sont étudiés dans la suite de ce travail : d'abord par des recherches bibliographiques sur le sujet et ensuite par une application sur des cas d'étude.

1.2. Interférences géochimiques

L'objectif de cette partie est de présenter les principales interférences géochimiques existantes. D'autres types d'interférences, non liées à la chimie de l'eau, existent également. Elles ne sont pas abordées dans ce travail, qui se concentre spécifiquement sur les interférences géochimiques.

Parmi les problèmes liés à la chimie de l'eau, seuls les mieux documentés dans la littérature sont développés. Il est important de noter que tous ces problèmes ne sont pas systématiquement associés à la géothermie faible énergie. Certains ne sont rencontrés qu'en géothermie haute énergie.

Puisque ce travail traite des interférences géochimiques de manière générale, il est pertinent d'aborder ces problèmes dans l'état de l'art afin de souligner leur existence, même s'ils ne seront pas développés dans la suite du travail.

1.2.1. La corrosion

Le premier problème rencontré sur les installations de géothermie est la corrosion. La corrosion est un phénomène qui impacte les matériaux métalliques, par des réactions entre ces matériaux et les espèces chimiques présentes dans le fluide. Dans les systèmes géothermiques, les équipements qui pourraient être impactés par cette corrosion sont les tubages en acier et les équipements liés à la pompe. Les tubages en PVC ne sont pas sujets à la corrosion au sens classique du terme.

La perte de métal, résultant de la corrosion, réduit la vie utile des systèmes, augmente les coûts de maintenance et se solde par une défaillance prématurée de l'équipement. La corrosion peut également produire des dépôts qui entravent l'écoulement de l'eau et encrassent les surfaces d'échange. (Schnepf, 2018)

1.2.1.1. Les différents types de corrosion

Différents types de corrosion existent. La corrosion peut être généralisée ou localisée. On parle de **corrosion généralisée** quand la corrosion est présente de manière uniforme sur une surface métallique exposée. La **corrosion localisée**, quant à elle, peut entraîner une perforation rapide du métal. Ce type de corrosion est plus grave que la corrosion généralisée. Les principales formes de corrosion localisée sont la corrosion par piqûres, la corrosion galvanique ou encore la corrosion microbologique. (Schnepf, 2018)

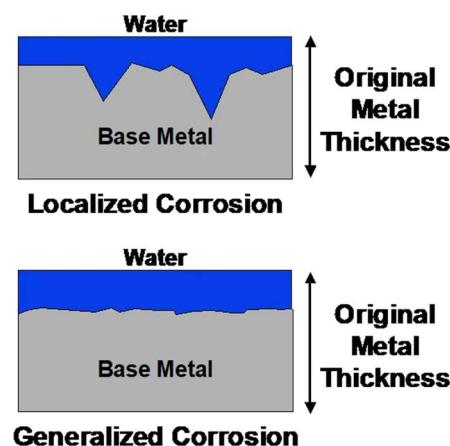


Figure 1-4 : Différence entre la corrosion généralisée et la corrosion localisée (Schnepf, 2018)

La **corrosion par piqûres** est l'une des formes de corrosion les plus destructrices et les plus difficiles à prévoir. Ce type de corrosion engendre la formation de petites cavités à la surface d'un matériau. Ce processus corrosif se déclenche lorsque la couche passive, qui agit comme une barrière protectrice, se dégrade de manière localisée. Des métaux et alliages passifs comme l'aluminium, le titane et les aciers inoxydables sont des matériaux sujets à ce type de corrosion, en raison de la fine couche d'oxyde qui les recouvre. Les cavités sont généralement de taille minuscule, à peine plus larges qu'une tête d'épingle. (Sodiags, 2025)

Ce type de corrosion apparaît principalement dans des environnements qui sont agressifs, avec des températures élevées et une concentration élevée en ions chlorures.

La Figure 1-5 montre les différentes étapes de la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable. Les ions chlorures viennent localement dégrader la couche passive présente à la surface de cet acier. Le fer est alors en contact avec l'oxygène. Une oxydation du fer et une réduction de l'oxygène ont lieu, entraînant la dissolution du métal et la formation de trous.

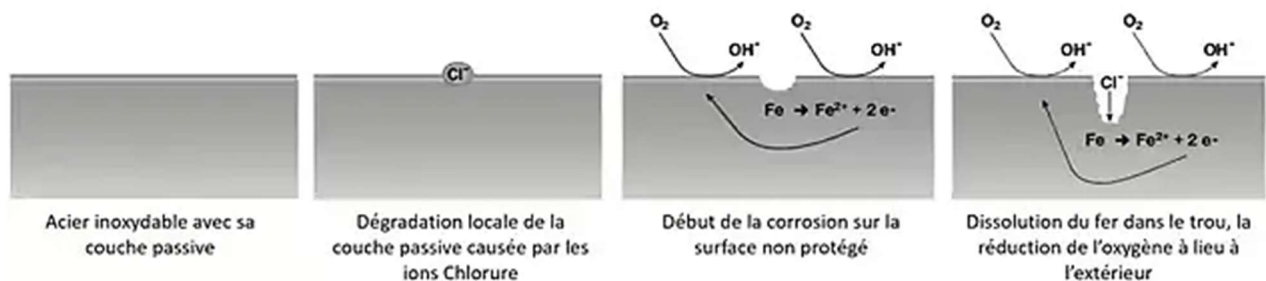


Figure 1-5 : Les différentes phases de la corrosion par piqûres sur l'acier inoxydable (Sodiags, s.d.)

Une **corrosion galvanique** peut se produire quand les équipements d'un puits sont constitués de différents métaux. Si ces métaux sont en contact ou placés dans une solution conductrice, de la corrosion peut apparaître, surtout lorsqu'ils sont éloignés sur l'échelle galvanique. Plus la différence de potentiel entre les deux métaux est importante, plus il est probable qu'une corrosion galvanique se produise rapidement. Dans ce processus, le métal le moins résistant à la corrosion, qu'on appelle métal le moins « noble », agit comme l'anode et se corrode. Tandis que le métal le plus « noble » devient la cathode, et voit son processus de corrosion ralenti. Cette forme de corrosion ne conduit donc à la dégradation que d'un seul des métaux en contact. (Sodiags, 2025)

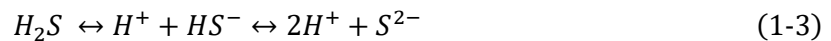
La **corrosion microbiologique** est un processus de corrosion dans lequel les bactéries jouent un rôle important. Cependant les bactéries n'attaquent pas directement les métaux. Dans la plupart des cas, les sous-produits métaboliques associés à la croissance bactérienne attaquent le métal sous-jacent ou réagissent avec celui-ci. (Schnepf, 2018)

L'**érosion-corrosion** est une autre forme de corrosion qui ne peut pas être catégorisée comme généralisée ou localisée. L'érosion-corrosion résulte de la combinaison de la corrosion, et de l'abrasion physique résultant du débit. Tous les métaux peuvent y être sensibles mais en particulier ceux protégés contre la corrosion par la présence d'une couche passive. Une fois cette couche enlevée, la surface métallique nue est exposée au matériau corrosif. Des matières en suspension présentes dans l'eau peuvent aggraver le phénomène d'érosion-corrosion. (Schnepf, 2018)

Sur le plan chimique, la corrosion peut être provoquée par diverses espèces.

1.2.1.2. Corrosion par l'hydrogène sulfuré

L'**hydrogène sulfuré** (H_2S) est un gaz relativement soluble dans l'eau et dont la dissociation est la suivante :



Une augmentation de la concentration en ions H^+ , c'est-à-dire une diminution du pH, se traduit par une évolution des sulfures vers la forme H_2S . Une fois sous cette forme, des problèmes de corrosion peuvent apparaître. Les sulfures peuvent provenir de la décomposition de composés soufrés, de sulfates inorganiques (SO_4^{2-}) ou de molécules organiques par des bactéries anaérobies de type sulfato-réductrices. Ces bactéries sont très résistantes. Elles croissent entre pH = 5 et pH = 9,6 à des températures comprises entre -5°C et +75°C, et peuvent supporter des pressions élevées. Cette décomposition aboutit à la formation de sulfures (S^{2-}), de sulfates (SO_4^{2-}) ou de composés soufrés volatils. Lorsque l'eau pompée contient de l'hydrogène sulfuré et qu'elle est en contact avec l'atmosphère, l' H_2S est oxydé en acide sulfurique selon la réaction suivante :



D'après Sadowski (2012), une théorie sur la formation de H_2S basée sur un biofilm a été développée. Le long des parties immergées des parois de tuyau, une couche de biofilm constituée de biomasse peut se développer. Cette couche de biofilm se développe, que le milieu soit oxygéné ou non. La différence est alors présente dans la composition de cette couche.

Dans le cas où le milieu est **oxygéné**, l'oxygène diffuse à l'intérieur du biofilm, et est rapidement consommé par des bactéries aérobies. En dessous de cette couche de biofilm aérobie, une autre couche, anaérobie cette fois, se développe. L'oxygène n'y diffuse plus car il a été consommé par les bactéries aérobies. Si du SO_4^{2-} est présent dans l'eau, il diffuse à travers la couche aérobie et est consommé par les bactéries anaérobies présentes sous cette couche, ce qui conduit à la production de sulfures. Cette production de sulfures n'est cependant pas en contact direct avec l'eau. Il n'y a donc pas de sulfures dissous dans l'eau, et par conséquent, pas de production d'hydrogène sulfuré.

Dans le cas où le milieu est **non-oxygéné**, le peu d'oxygène qui est peut-être présent dans l'eau, est épuisé dans la zone d'écoulement laminaire, le long du biofilm. Le développement de bactéries aérobies est alors impossible et une couche de bactéries anaérobies se met en place grâce à la diffusion de nutriments. La diffusion du sulfate aboutit à la production de sulfures qui peuvent alors diffuser dans l'eau. Cette diffusion aboutit, cette fois, à la formation d'hydrogène sulfuré.

Ces deux cas sont représentés à la Figure 1-6. (Sadowski, 2012)

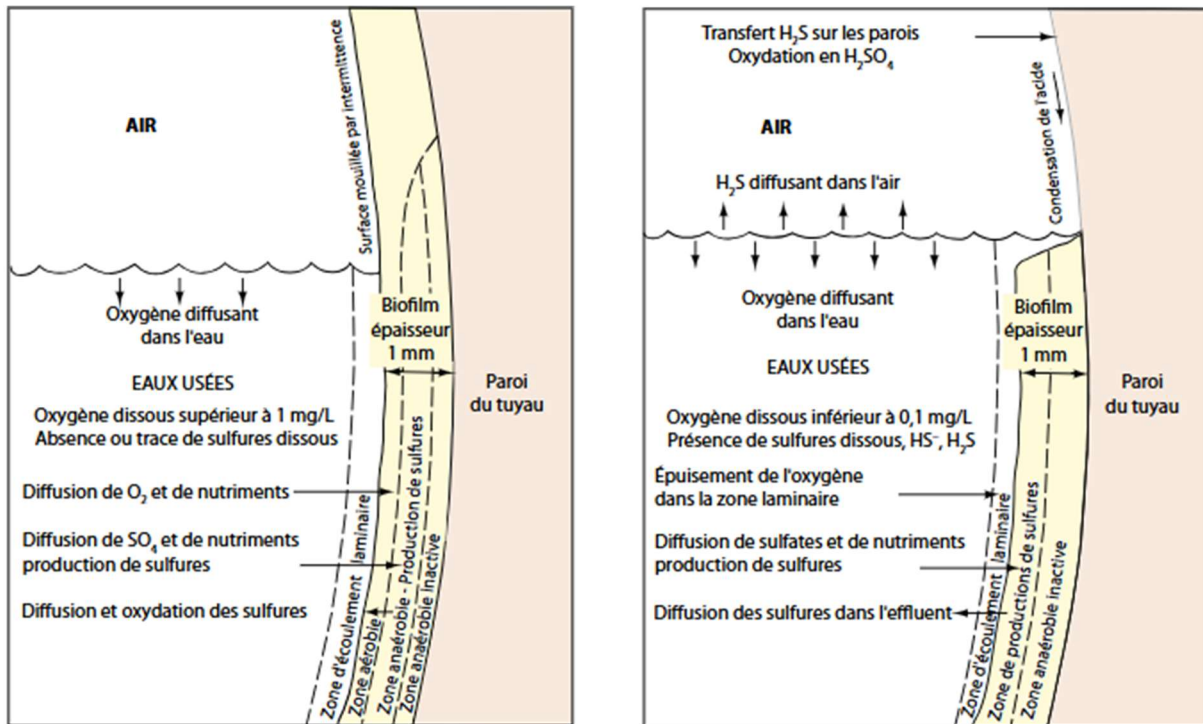


Figure 1-6 : Production d'hydrogène sulfuré en milieu oxygéné et non oxygéné (Sadowski, 2012)

La corrosion par l'hydrogène sulfuré est dû à un processus chimique qui, parfois couplé à l'intervention de bactéries, devient un processus biochimique.

1.2.1.3. Corrosion par l'oxygène

L'**oxygène** est l'un des principaux agents responsables de la corrosion à cause de son pouvoir oxydant. Il joue un rôle dans la corrosion des métaux et de leurs alliages. La dissolution de l'oxygène dans l'eau est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la salinité et la température augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. Par exemple, la solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20°C en eau pure, alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20°C pour une salinité de 35%. (Haroune et Kaim, 2019)

La présence d'oxygène dissous dans l'eau peut entraîner des réactions d'oxydoréduction.

Si dans le forage, des équipements en acier sont présents, des réactions d'oxydoréduction peuvent apparaître entre l'acier, qui est principalement composé de fer, et l'oxygène dissous.

L'oxygène dissous, O_2 , subit une réduction en captant des électrons,



Et le fer subit une oxydation car il y a perte d'électrons,



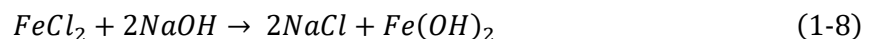
La réaction d'oxydoréduction globale qui a lieu est la suivante :



Cette réaction entraîne alors la corrosion de l'acier. Si d'autres métaux sont présents dans les équipements mis en place dans le puits, des réactions d'oxydoréduction peuvent également avoir lieu en présence d'oxygène dissous dans l'eau.

Cette corrosion est accentuée en présence de chlorure de sodium : d'une part à cause de la conductivité importante de l'eau salée, d'autre part à cause d'un rôle spécifique de l'ion chlorure dans la cinétique de la corrosion. Les ions chlorures pénètrent les couches protectrices d'oxydes qui ralentissent la corrosion. (Legrand, s.d.)

Les ions Na^+ se réunissent aux ions OH^- de l'eau pour former de la soude $NaOH$. Les ions Cl^- au contact du métal forment, avec les ions Fe^{2+} , du chlorure ferreux $FeCl_2$. La diffusion de la soude et du chlorure ferreux donne la réaction suivante :

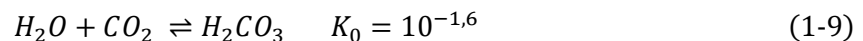


De l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ soluble se forme, et au contact de l'oxygène dissous dans l'eau, il donne progressivement de l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$, insoluble. En présence d'une quantité importante d'oxygène, l'hydroxyde ferrique insoluble se forme d'emblée à la surface du métal, et adhère à celle-ci en la protégeant contre la suite de la corrosion. (Waquet, 2024)

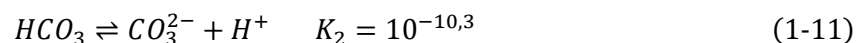
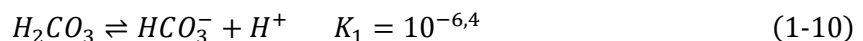
1.2.1.4. Corrosion par le dioxyde de carbone

Le **dioxyde de carbone** est directement responsable de la corrosion généralisée des surfaces métalliques par acidification de la solution. (Cos et al, 1981)

La corrosion au dioxyde de carbone est connue sous le nom de corrosion acide. Lorsque le dioxyde de carbone est dissous dans l'eau, de l'acide carbonique se forme. Cet acide carbonique peut réagir chimiquement avec les parois du tuyau. (Renpu, 2011)



L'acide carbonique se dissocie ensuite à son tour en libérant des ions H^+ :



Suite à l'augmentation de la concentration en ions H^+ , le pH de l'eau diminue, provoquant une corrosion du métal. Le produit de corrosion formé est le bicarbonate de fer, $Fe(HCO_3)_2$, très soluble. Une dissolution a donc lieu sans formation de sels précipités, exposant encore plus le métal à une corrosion généralisée.

Du carbonate de fer, beaucoup moins soluble, peut également se former, en particulier quand le pH est élevé. Le pH augmente quand la pression partielle de CO_2 diminue, réduisant ainsi la production d'acide. Le carbonate de fer forme une couche protectrice qui ralentit la corrosion. Il est alors responsable d'une corrosion par piqûres très localisée, autour des zones non protégées par la couche protectrice. (Le Dinh Bao, 1990)

Grâce aux constantes d'équilibre, on peut prédire en fonction du pH, les espèces qui seront majoritairement présentes dans l'eau. Ces constantes dépendent également de la température, elles sont données ici pour une température de 25°C (298K). Lorsque la température varie, les équilibres peuvent être déplacés.

La constante d'équilibre K_1 montre qu'à $pH < 6,4$, l'espèce dominante qui sera présente sera H_2CO_3 . À un pH de 6,4, l'équilibre est atteint entre les concentrations des espèces H_2CO_3 et HCO_3^- . Entre $pH = 6,4$ et $pH = 10,3$ on retrouve comme espèce dominante HCO_3^- . C'est dans cet intervalle que le bicarbonate de fer est majoritairement formé et provoque une corrosion généralisée du métal. À un pH de 10,3 l'équilibre est atteint entre les concentrations des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} . Quand $pH > 10,3$, CO_3^{2-} devient l'espèce dominante et le carbonate de fer peut se former.

La vitesse de corrosion du dioxyde de carbone peut être estimée sur base de la pression partielle du dioxyde de carbone en phase gazeuse. (Renpu, 2011)

- Corrosion grave si $P_{CO_2} > 2 \text{ atm}$
- Corrosion si $P_{CO_2} = 0,2 \text{ à } 2 \text{ atm}$
- Pas de corrosion si $P_{CO_2} < 0,2 \text{ atm}$

En géothermie de faible énergie, il est très rare d'avoir une pression partielle en CO_2 supérieure à $0,2 \text{ atm}$. Ainsi, ce type de problème est principalement rencontré en géothermie haute énergie.

1.2.2. Le colmatage

Le colmatage est un processus par lequel des matériaux s'accumulent dans les forages. Ce phénomène peut être causé par des facteurs naturels tels que la précipitation de minéraux ou la croissance de bactéries. Mais des facteurs liés à l'exploitation des forages peuvent aussi en être la cause, tels que la mobilisation de particules fines lors du pompage de l'eau ou la corrosion des tubages. (Herli, 2023)

Les problèmes de colmatage susceptibles d'impacter les doublets géothermiques peuvent avoir diverses origines :

- Chimique : précipitation chimique de carbonate de calcium
- Biochimique : précipitation chimique du fer et/ou du manganèse oxydé pouvant être activée par des processus bactériens
- Biologique : formation de biofilm lié à l'activité des bactéries
- Physique : colmatage particulaire

Dans ce travail de fin d'études, seul l'aspect chimique des eaux nous intéresse. Ainsi, uniquement les colmatages chimiques et biochimiques seront décrits plus en détail. Il est cependant important de savoir que des problèmes dans les systèmes géothermiques peuvent apparaître suite à du colmatage biologique ou physique également.

1.2.2.1. Facteurs influençant le colmatage

Les eaux des aquifères utilisées dans les systèmes géothermiques ouverts contiennent différents éléments chimiques dissous, en équilibre dans leur milieu naturel.

Dans un premier temps, la **température** de l'eau influence les transformations chimiques subies par l'eau. Lorsque l'eau est pompée et chauffée par une pompe à chaleur, sa composition chimique évolue. Le chauffage de l'eau souterraine modifie les constantes d'équilibre des complexes et des paires d'ions. Ces changements provoquent une redistribution des espèces chimiques en solution, afin d'atteindre un nouvel équilibre. Ce phénomène ne modifie pas la concentration totale en ions dans la solution, mais impacte le pH et les équilibres rédox de l'eau souterraine. Cette redistribution des espèces

aqueuses, combinée aux variations des constantes de solubilité des minéraux, entraîne un changement de saturation par rapport à des phases minérales données. (Palmer et al, 1984)

Ainsi, la variation de température entraîne une redistribution des ions chimiques, provoquant des variations de pH et de pE, comme illustré à la Figure 1-7. Lorsque la température augmente, le pH et le pE diminuent, rendant l'eau plus acide et plus corrosive.

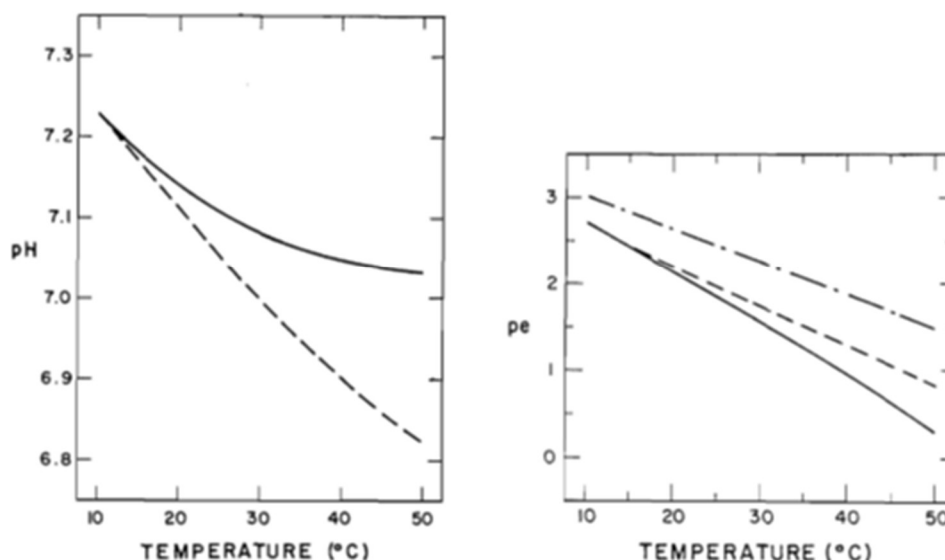


Figure 1-7 : Variation du pH et du pE avec la température (Palmer et al, 1984)

Un autre aspect à considérer est le **contact de l'eau de l'aquifère avec l'atmosphère**, lors du pompage des eaux dans les puits.

L'eau souterraine est généralement sursaturée en CO_2 par rapport à la teneur normale qu'on devrait y trouver, si elle était au contact avec l'atmosphère. Dans l'atmosphère, la pression partielle en CO_2 est de l'ordre de $10^{-3,5}$ bar. Lorsque ces eaux remontent à la surface et s'équilibrent avec l'atmosphère, le CO_2 tend à s'échapper de la solution aqueuse. Cette perte de dioxyde de carbone provoque une augmentation du pH et la précipitation de minéraux carbonatés.

Inversement, la concentration en oxygène dans l'eau souterraine est inférieure à celle qui prévaut lorsque l'eau est en contact et en équilibre avec l'atmosphère. Un apport supplémentaire d' O_2 se produit alors, lors du contact avec l'air. Cette oxygénation favorise l'oxydation des espèces, notamment le fer ferreux (Fe^{2+}). Le potentiel rédox de la solution devient oxydant et provoque la précipitation d'oxydes amorphes de fer, tels que $Fe(OH)_3$. (Palmer et al, 1984)

1.2.2.2. Précipitation des carbonates et des sulfates

Il existe des précipités de carbonates et de sulfates.

Différents types de précipités de **carbonates** peuvent se former, des carbonates de calcium ou de magnésium. Les carbonates de calcium anhydres, tels que la calcite et l'aragonite, précipitent facilement à température ambiante. La précipitation du carbonate de magnésium anhydre, c'est-à-dire la magnésite, semble être inhibée à des températures inférieures à 80°C. (Berninger et al, 2014)

Concernant les précipités de **sulfates**, comme la baryte ou l'anhydrite, ils ne sont pas traités ici. En effet, ils sont plus rarement rencontrés dans le contexte de la géothermie très basse énergie sur nappes superficielles, qui est le sujet de ce travail de fin d'études. (Bounoua, 2010)

La Figure 1-8 représente la solubilité de la calcite, de la magnésite et du sulfate de calcium en fonction de la température. Les espèces ioniques dissoutes dans l'eau cristallisent sous forme de sels minéraux, lorsque la solubilité est dépassée, en raison de différentes conditions. Sur le graphique, on voit qu'une augmentation de la température réduit la solubilité des minéraux. (Al-Gailani, 2022)

Pour une température de 40°C, la calcite a le produit de solubilité le plus faible, ce qui signifie que c'est le composé le moins soluble. Sa solubilité diminue progressivement quand la température augmente. La magnésite est plus soluble que la calcite mais moins que le sulfate de calcium. Sa solubilité diminue plus rapidement avec la température. Il faut attendre une température plus importante pour voir apparaître des minéraux de magnésite. Le sulfate de calcium est le composé le plus soluble parmi les trois, nécessitant des températures encore plus importantes pour précipiter. La solubilité de ces composés explique pourquoi, en géothermie basse énergie, on retrouve principalement de la calcite comme minéral de précipitation.

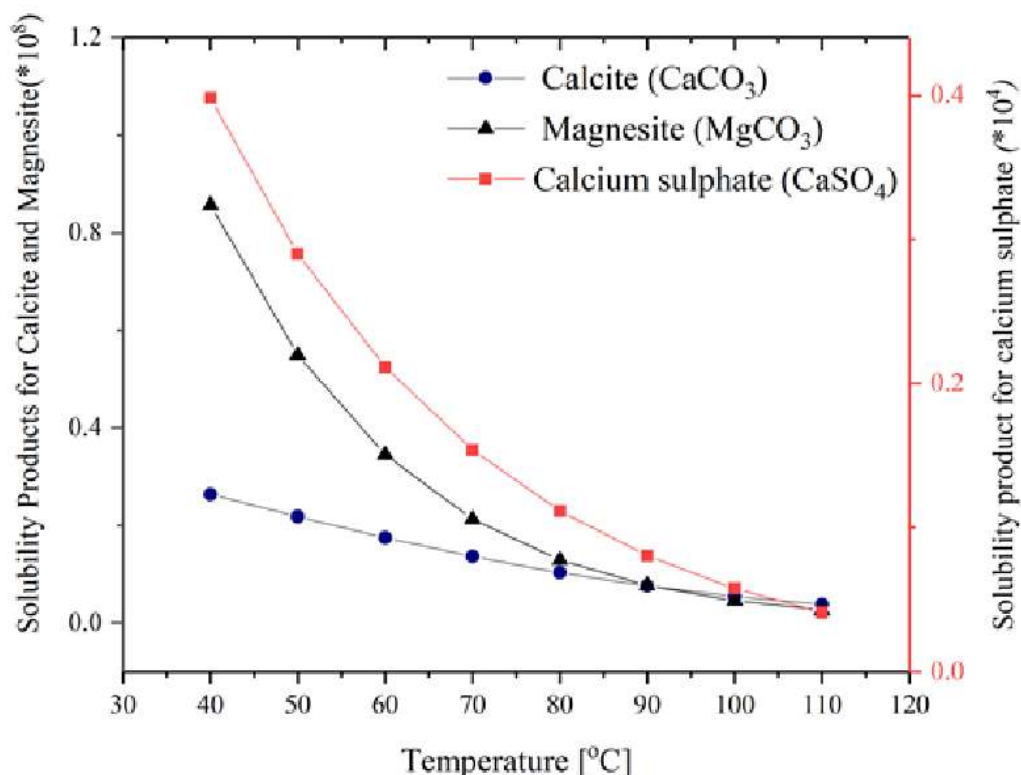
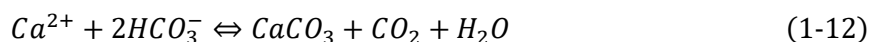


Figure 1-8 : Solubilité de la calcite, de la magnésite et du sulfate de calcium en fonction de la température (Al-Gailani, 2022)

Les **carbonates de calcium** sont donc les principaux précipités à base de carbonates.

Le colmatage chimique, induit par la précipitation de carbonates de calcium, vient de la déstabilisation de l'équilibre calco-carbonique. Parmi les différents éléments composant une eau naturelle, certains sont susceptibles de réagir entre eux, au sein d'un système que l'on appelle le système calco-carbonique. La réaction de base entre ces éléments peut s'écrire : (Bounoua, 2010)



Les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont à l'équilibre avec le carbonate de calcium.



Cet équilibre régit le potentiel de solubilisation ou de précipitation des carbonates. La proportion des carbonates et des hydrogénocarbonates dans l'eau dépend des conditions d'équilibre, principalement influencées par la pression partielle en CO_2 et la température. (Bounoua, 2010)

La Figure 1-9 représente la courbe d'équilibre de la calcite à 30°C. Les conditions situées au-dessus de cette courbe correspondent à une sous-saturation, où la calcite a tendance à se dissoudre. En dessous de la courbe, l'eau est sursaturée et la calcite peut précipiter. Les différentes zones représentées sous la courbe correspondent aux diverses formes cristallines du $CaCO_3$, la calcite étant la plus répandue dans les aquifères.

Lors du pompage des eaux souterraines, la pression partielle de CO_2 diminue. À alcalinité constante, on passe dans la zone de sursaturation vis-à-vis de la calcite qui précipite. De plus, une élévation de la température réduit la solubilité du CO_2 , provoquant à son tour une diminution de la P_{CO_2} , reproduisant le même effet.

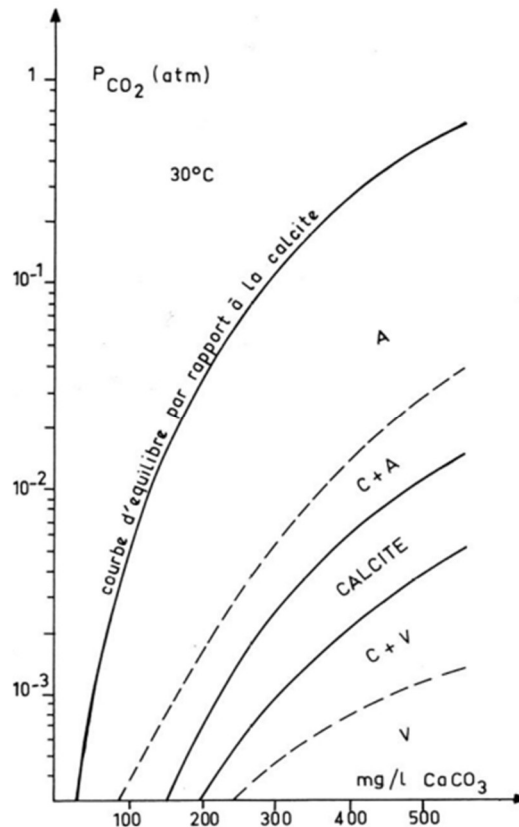


Figure 1-9 : Domaines d'apparition des différentes variétés de carbonates de calcium obtenues à 30°C en fonction de la pression partielle de CO_2 et de la concentration en $CaCO_3$ (Cailleau et al. 1977)

Une augmentation de la température de l'eau peut être provoquée par le fonctionnement de la pompe à chaleur en mode climatisation. L'eau géothermale réinjectée a une température plus élevée que la température naturelle de l'aquifère, ce qui peut favoriser la précipitation de carbonates de calcium. De plus, l'augmentation de la température entraîne une augmentation des vitesses de réaction, et donc du taux de formation de dépôts carbonatés. (Burté et al, 2018)

Selon Cailleau et al. (1977), la présence de l'ion Mg^{2+} durant la précipitation de $CaCO_3$ a un effet d'orientation du dépôt vers l'aragonite. Différents tests ont été réalisés en ajoutant différentes concentrations de Mg^{2+} à une solution de concentration initiale en Ca^{2+} de 360 mg/l. La température et la pression partielle en CO_2 sont également maintenues constantes, pour que le seul paramètre qui varie soit la concentration en Mg^{2+} . Les conclusions sont telles que l'ajout de l'ion Mg^{2+} entraîne une diminution de la vitesse initiale de précipitation, et une augmentation du pourcentage d'aragonite dans le dépôt recueilli en fin de précipitation. (Cailleau et al, 1977)

1.2.2.3. Précipitation de la silice

Un autre colmatage possible lié à la chimie de l'eau est la précipitation de la **silice**, puisqu'avec les carbonates, ce sont les constituants prédominants du sous-sol (Abou Akar, 2005). Cependant, ce phénomène a principalement lieu dans les eaux fortement chargées en silice, car sa solubilité est élevée, et dans les eaux à haute température. Ce phénomène est donc assez rare en géothermie de faible énergie mais pas impossible.

En effet, la silice à l'état dissous est sous forme d'unités monomériques neutres, notées H_4SiO_4 ou $Si(OH)_4$. La silice minérale SiO_2 peut, quant à elle, exister sous différentes formes comme la silice amorphe, le quartz ou encore la calcédoine. Elle est toutefois principalement rencontrée sous sa forme amorphe en géothermie. La silice amorphe est la forme la plus soluble de la silice quelle que soit la température considérée. Sa solubilité dépend principalement de la température, du pH et de la présence d'autres espèces chimiques dans la solution. (Dixit, 2014)

L'effet de la température sur la solubilité de la silice a été étudié par de nombreux auteurs, à partir de solutions à pH neutre. Le graphique de la Figure 1-10 illustre les résultats expérimentaux obtenus par ces différents auteurs. À partir de ces résultats, une relation empirique a été obtenue par régression non linéaire. (Dixit, 2014)

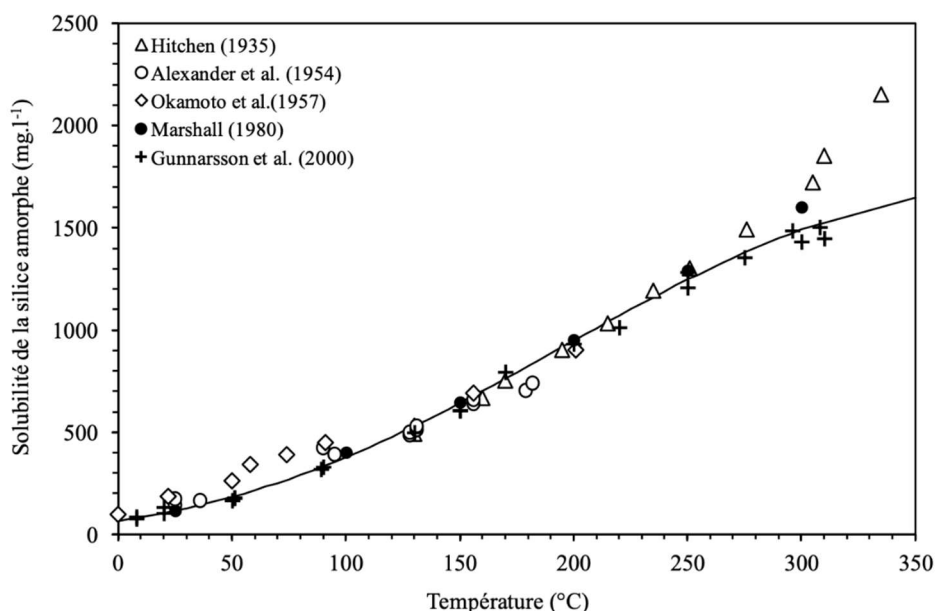


Figure 1-10 : Solubilité de la silice amorphe dans de l'eau pure en fonction de la température (Dixit, 2014)

La Figure 1-10 montre que la solubilité de la silice amorphe dissoute augmente avec la température. À température ambiante (25°C), sa solubilité est de l'ordre de 150 mg/l, bien supérieure aux

concentrations dans les eaux souterraines exploitées en Belgique. Cela explique pourquoi le colmatage par la silice est peu probable dans les cas étudiés ici. Bien que la solubilité de la silice soit plus faible à basse température, ce qui suggérerait des problèmes de colmatage dans la géothermie à faible énergie, le problème de précipitation de la silice se pose essentiellement quand les eaux sont à haute température. A des températures supérieures à 200°C, la silice est très soluble et reste sous forme dissoute. Cependant, lors du refroidissement, sa solubilité diminue et si la concentration en silice dissoute devient supérieure à la solubilité de la silice amorphe, une précipitation peut avoir lieu. (Dixit, 2014)

Concernant l'effet du pH sur la solubilité de la silice, cette dernière est quasiment indépendante du pH pour des valeurs de pH inférieures à 9, et elle augmente fortement avec le pH ensuite. La Figure 1-11 illustre ce résultat avec les données expérimentales de différents auteurs. Les données de Correns (1941) s'écartent de celles des autres et cet écart est attribué par certains à des erreurs expérimentales.

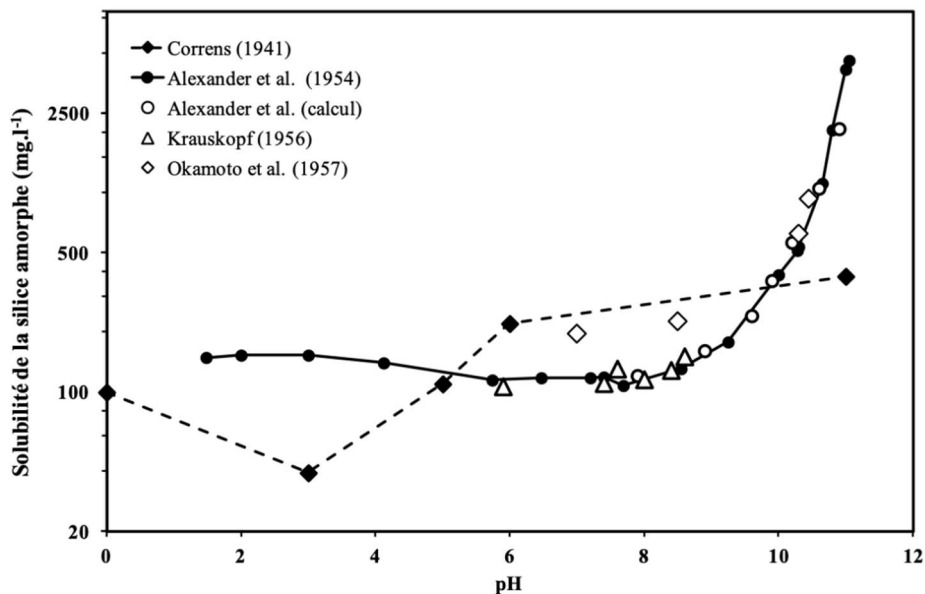


Figure 1-11 : Solubilité de la silice amorphe dans de l'eau pure à 25°C en fonction du pH d'après Krauskopf (Dixit, 2014)

1.2.2.4. Précipitation du fer et du manganèse

Dans le colmatage biochimique, on retrouve principalement des réactions d'oxydoréduction, car elles sont généralement initiées et accélérées par l'activité microbienne.

Les réactions d'oxydoréduction modifient les concentrations de nombreux éléments comme l'oxygène dissous, le carbone organique, le soufre, l'azote ou encore le fer et le manganèse.

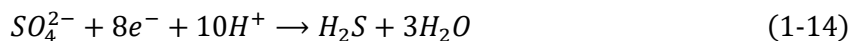
Le colmatage le plus observé en forage d'eau, et en particulier pour les doublets géothermiques, est lié à la précipitation des oxydes de fer et de manganèse. Ces phénomènes d'oxydation résultent de processus chimiques. Ils se produisent lorsque les ions de fer et de manganèse, existant naturellement à l'état réduit (Fe^{2+} et Mn^{2+}) dans l'eau souterraine, entrent en contact avec des espèces oxydantes. Parmi ces espèces, on retrouve l'oxygène ou encore le nitrate. (Burté et al, 2018)

Lorsque l'eau souterraine est située dans des aquifères captifs ou qu'elle n'est pas en contact avec l'atmosphère, le milieu est souvent réducteur. On parle d'un milieu suboxique lorsque l'oxygène dissous

est très faible mais pas totalement absent. On parle d'un milieu anoxique quand il n'y a pas du tout d'oxygène dissous dans l'eau.

Comme le montre la Figure 1-12, en milieu suboxique, les concentrations en oxygène ou nitrates sont assez faibles et les concentrations en Fe^{2+} et Mn^{2+} peuvent être assez élevées.

En milieu anoxique, on peut observer une réduction des sulfates avec une production de sulfure d'hydrogène associée.



Ce type de réaction est développée précédemment dans la partie relative à la corrosion par l'acide sulfurée.

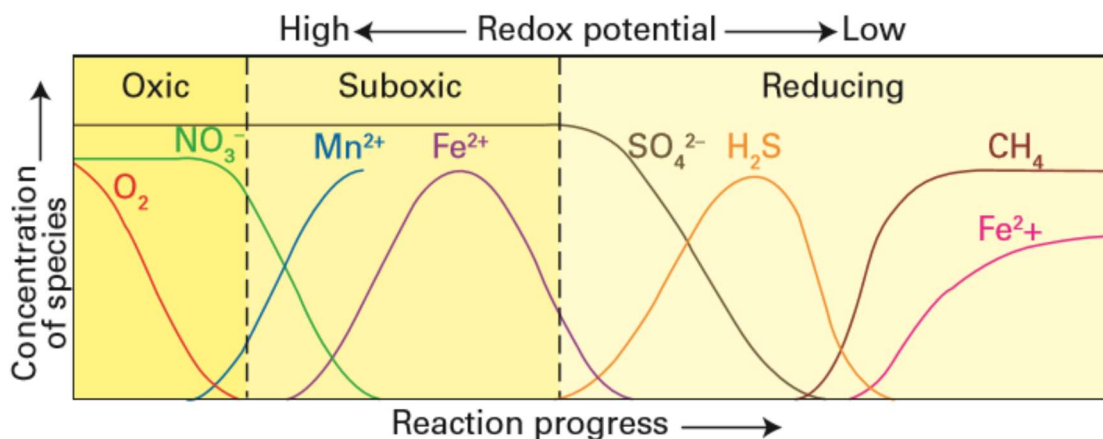


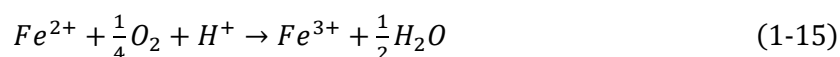
Figure 1-12 : Séquence des réactions d'oxydoréduction (Shand et al, 2007)

Lorsque l'on extrait l'eau du forage en géothermie ouverte, l'eau souterraine entre en contact avec l'atmosphère. De l'oxygène se retrouve alors dans l'eau souterraine sous forme dissoute, et le milieu devient oxic. Des réactions d'oxydation peuvent ainsi avoir lieu entre des espèces oxydantes et des ions de fer et de manganèse, présents dans l'eau.

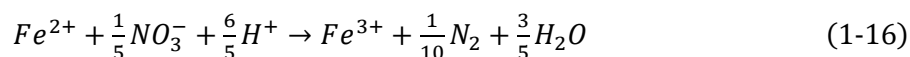
Dans un premier temps, le fer réagit avec l'oxygène. En effet, on remarque bien sur la Figure 1-12, que la concentration en oxygène diminue avant celle du nitrate. Lorsque la consommation en oxygène est épuisée, le fer Fe^{2+} est oxydé par le nitrate.

Les réactions d'oxydation du fer sont alors les suivantes :

Oxydation du fer Fe^{2+} par l'oxygène :

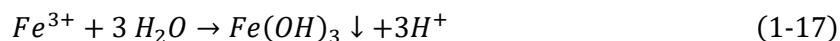


Oxydation du fer Fe^{2+} par le nitrate :



Ensuite, lorsque le fer Fe^{2+} s'oxyde en fer Fe^{3+} , il précipite sous forme d'hydroxyde insoluble.

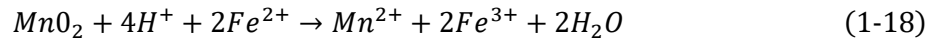
Hydrolyse du fer Fe^{3+} :



Le fer est alors présent sous forme de rouille.

Si le milieu ne contient pas d'oxygène dissous mais du nitrate, ce dernier peut quand même être oxydant.

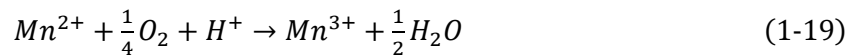
Un colmatage conjoint des oxydes de manganèse et des oxydes de fer est rare. Le colmatage par oxydation du manganèse est visible uniquement quand les ions ferreux sont en très faible concentration, ou absents de l'eau. En effet, les ions Fe^{2+} ont la capacité de réduire les oxydes de manganèse sous forme d'ions Mn^{2+} . (Burté et al, 2018)



La présence d'oxydes de manganèse dans l'eau influence donc l'oxydation du fer Fe^{2+} en fer Fe^{3+} .

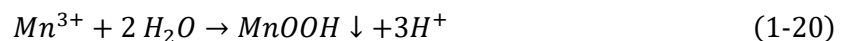
Ce n'est qu'une fois que les ions Fe^{2+} sont entièrement oxydés que la formation de dépôts d'oxydes de manganèse commence.

Oxydation du manganèse Mn^{2+} par l'oxygène :

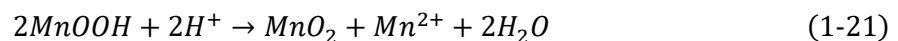


Lorsque le manganèse est oxydé et présent sous forme Mn^{3+} dans l'eau, il devient instable et peut précipiter sous forme d'oxyhydroxyde.

Hydrolyse du manganèse Mn^{3+} :



Dans l'oxyhydroxyde de manganèse, $MnOOH$, le manganèse Mn^{3+} n'est pas sous sa forme la plus stable à cet état d'oxydation. Une réaction de dismutation se produit pour que le manganèse se retrouve dans des états d'oxydation dans lesquels il est stable, à savoir Mn^{2+} et Mn^{4+} , dans un précipité d'oxyde de manganèse.



Ces phénomènes d'oxydation sont d'autant plus importants, quand des bactéries, capables d'oxyder le fer et le manganèse, sont présentes. Elles consomment l'oxygène, qu'elles utilisent comme accepteur d'électrons, et tirent leur énergie en oxydant le fer réduit (Fe^{2+}) en fer ferrique (Fe^{3+}). Les hydroxydes de fer, $Fe(OH)_3$, forment alors un biofilm qui induit un colmatage. Certaines bactéries sont capables d'oxyder le fer par réduction des nitrates. Ces bactéries se retrouvent dans les dépôts et sont souvent non décelées dans les échantillons d'eau, car elles sont sessiles et se fixent préférentiellement sur les surfaces. (Burté et al, 2018)

2. Chapitre 2 : Cadre de l'étude

2.1. Introduction

Pour prédire l'apparition de colmatage ou d'érosion dans les systèmes géothermiques, des analyses chimiques de l'eau peuvent être réalisées.

Dans ce chapitre, des cas concrets permettent d'évaluer l'impact de la composition de l'eau sur le fonctionnement des systèmes géothermiques. La société Artesia, spécialisée dans la géothermie en système ouvert, constitue la base de notre étude à travers ses différents projets. Neuf sites distincts sont choisis comme cadre expérimental pour ce travail. Des prélèvements et des analyses d'eau ont été effectués sur chacun de ces sites.

Pour développer de la géothermie en système ouvert, l'entreprise Artesia a foré des puits et installé des piézomètres exploratoires pour déterminer les potentiels géothermiques des différents sites.

Ces puits de forage permettent d'étudier la géologie du lieu et de prélever des échantillons d'eau pour analyse chimique.

En premier lieu, le contexte des différents sites est présenté en évoquant la localisation, la géologie et l'hydrogéologie.

Ensuite, les différents paramètres des échantillons d'eau analysés sont expliqués.

2.2. Présentation des sites

Les analyses d'échantillons d'eau proviennent de différents sites à travers la Belgique. Ces sites sont replacés sur la carte de la Belgique à la Figure 2-1.

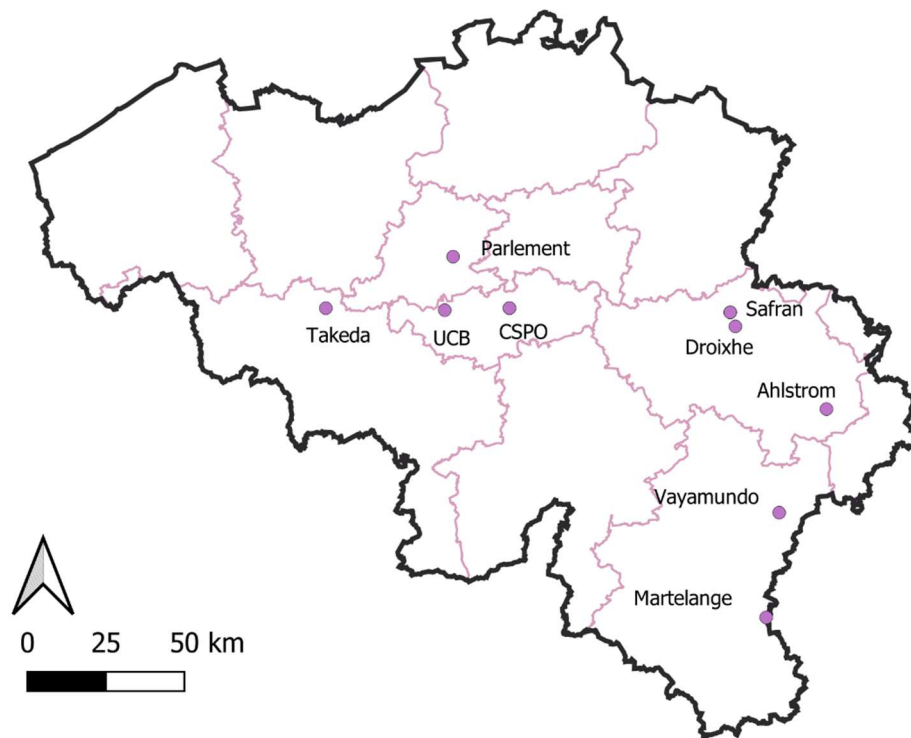


Figure 2-1 : Localisation des différents sites d'étude

2.2.1. Parlement Européen à Bruxelles

Le Parlement Européen est situé à Bruxelles.

D'un point de vue géologique, il est situé sur le Socle Paléozoïque également appelé « Massif du Brabant ».

La Figure 2-2 représente la carte géologique réalisée par Artesia et basée sur les données de Bruxelles-Environnement.

Selon Bruxelles Environnement (s.d.), le Parlement européen est implanté sur les formations géologiques suivantes (de la plus récente à la plus ancienne), qui sont associées à des unités hydrogéologiques :

- *Formation de Bruxelles* : constituée des sables de l'Eocène moyen qui sont des sables quartzeux fins à grossiers, hétérogènes et très faiblement glauconieux. Ces sables sont caractérisés par la présence de bancs durs (calcaires sableux ou grès carbonatés). Cette formation fait partie de l'aquifère des sables du Bruxellien, représenté par la masse d'eau souterraine *BR05*.
- *Formation de Kortrijk* : constituée d'argiles et d'argiles sableuses/silteuses de l'Eocène inférieur. Cette formation constitue l'aquitard des sables et argiles de Kortrijk.
- *Formation de Hannut* : constituée d'argiles et de sables fins glauconieux du Paléocène. Cette formation comprend l'aquifère des sables du Landénien, noté *BR03*.

- *Formation de Gulpen* : constituée de craies blanches à grises et rognons de silex gris-noir du Crétacé supérieur. Il s'agit de l'aquifère des craies du Crétacé *BR01*.
- *Socle Cambrien ou socle Paléozoïque* : formant le socle rocheux du Cambrien constitué de grès, de siltites, de shales et de quartzites. On distingue les formations de Tubize (plutôt gréseuses et donc aquifère) et Blanmont (plutôt schisteuse et donc aquiclude). La formation de Tubize représente l'aquifère du socle *BR02* qui est en contact avec la masse d'eau *BR01*.

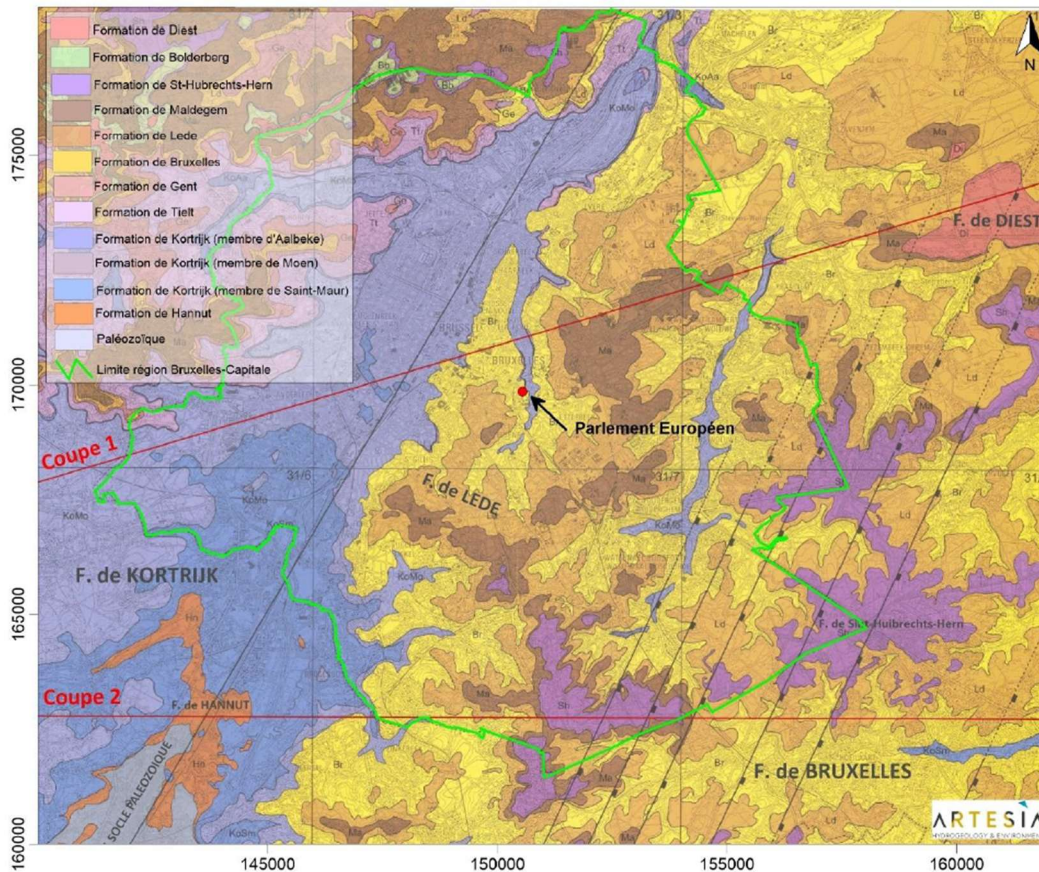


Figure 2-2 : Carte géologique de la région de Bruxelles (Artesia, 2021)

Les forages réalisés pour le Parlement Européen vise l'aquifère du socle *BR02*. Le socle étant situé sous une importante couche argileuse, on parlera d'aquifère captif. Les échantillons d'eau prélevés et analysés proviennent de cet aquifère. Dans les différents forages réalisés sur le site, le socle est atteint aux alentours de 120m de profondeur.

La masse d'eau *BR02* s'étend en Wallonie et correspond à la masse d'eau *BERWE160* du Socle du Brabant.

2.2.2. UCB Pharma à Braine-l'Alleud

Le site UCB Pharma se situe à Braine-l'Alleud dans la province du Brabant Wallon.

Tout comme pour le Parlement Européen, le site d'UCB repose sur le socle Paléozoïque. La Figure 2-3 représente la carte géologique, provenant du Service géologique de Wallonie. Le site y est localisé en rouge.

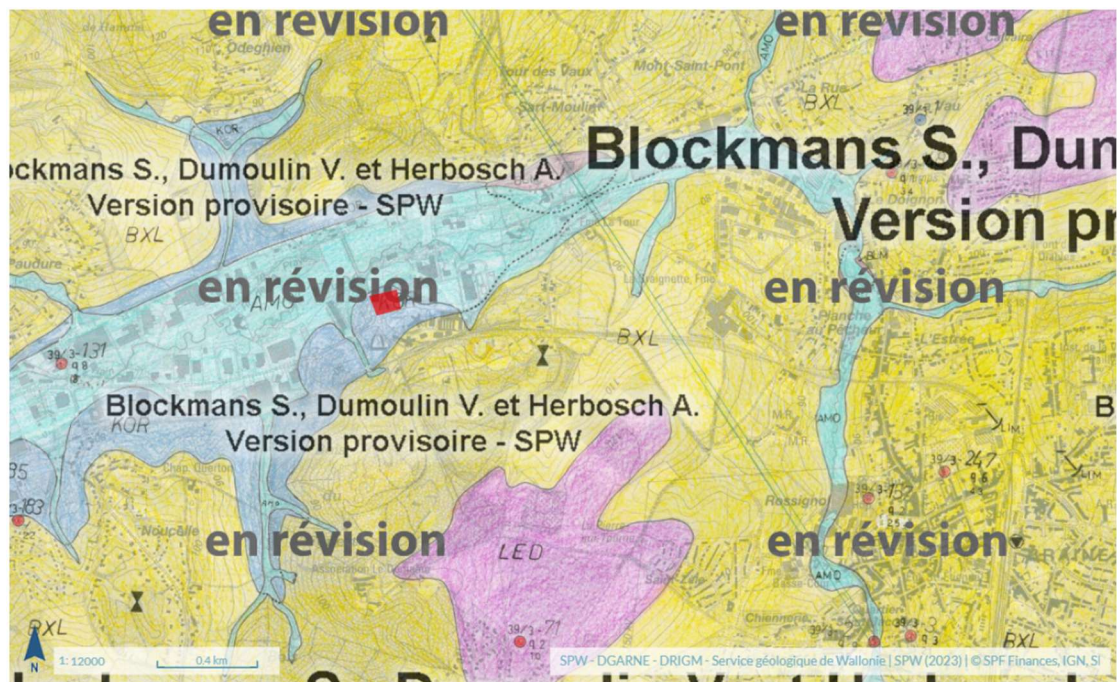


Figure 2-3 : Carte géologique de la région de Braine-l'Alleud (SPW, 2023)

D'après les forages réalisés sur le site et la carte géologique, on retrouve la succession des couches géologiques suivantes (de la plus jeune à la plus ancienne) :

- *Alluvions modernes et anciennes (AMO)* : principalement constituées d'un mélange d'argiles et de limon, représentant un aquitard limoneux.
Certains piézomètres sont situés sur cette couche mais elle n'apparaît pas pour tous.
- *Formation de Bruxelles (BXL)* : constituée des sables de l'Eocène moyen sur la partie sud du site et représentant l'aquifère des sables de l'Eocène.
- *Formation de Kortrijk (KOR)* : constituée d'argiles et d'argiles sableuses/silteuses de l'Eocène inférieur et constituant un aquitard.
- *Socle Cambrien ou socle Paléozoïque* : formant le socle rocheux du Cambrien constitué de grès, de siltites, de shales et de quartzites avec des niveaux aquifères, et correspondant à la formation de *Blanmont*.

D'après la carte hydrogéologique de Wallonie visible à l'Annexe A, deux masses d'eau souterraine sont visibles à l'endroit du site. On repère la masse d'eau souterraine supérieure *BERWE051*, correspondant à l'aquifère des sables du Bruxellien, et la masse d'eau souterraine inférieure *BERWE160*, correspondant à l'aquifère du Socle du Brabant.

L'aquifère dont provient les échantillons d'eau est l'aquifère du socle du Brabant.

2.2.3. Clinique Saint-Pierre d'Ottignies (CSPO)

Le site de la clinique Saint-Pierre d'Ottignies est situé au sud-est de la ville de Wavre dans la province du Brabant Wallon. Il se situe également sur le socle Paléozoïque datant du Cambrien.

La carte géologique du site est représentée à la Figure 2-4. Le site CSPO y est localisé en rouge.

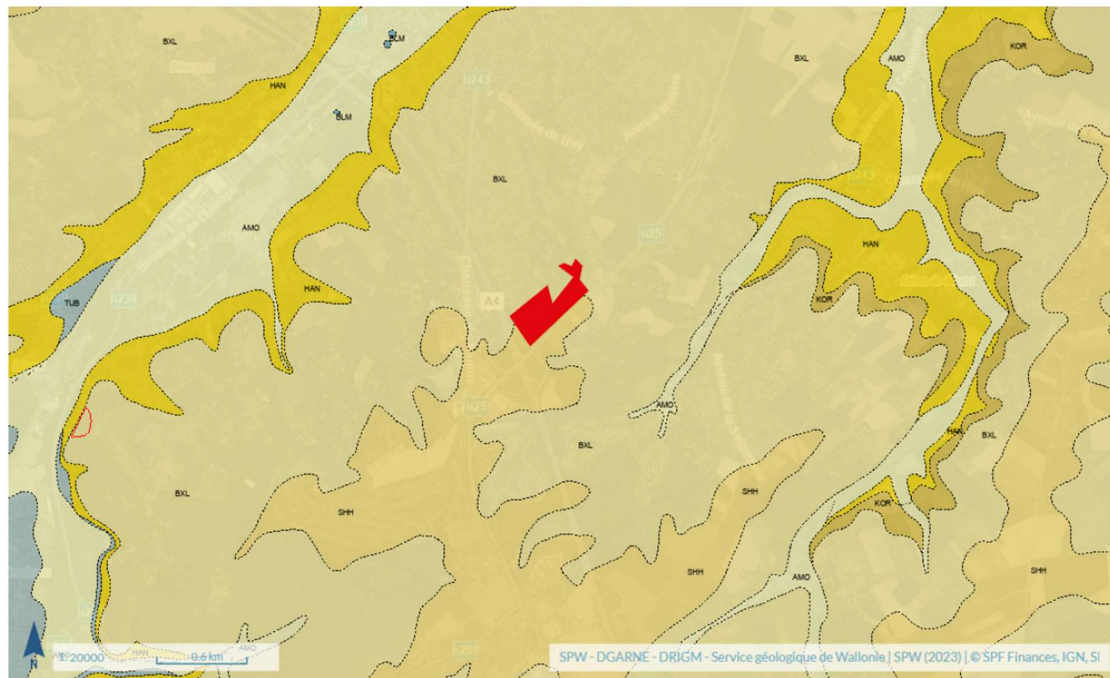


Figure 2-4 : Carte géologique de la région de Wavre (SPW, 2023)

On constate que le site est situé sur deux ensembles géologiques différents qui se superposent : la formation de *Sint-Huibrechts-Hern (SHH)* et la formation de *Bruxelles (BXL)*.

D'après les différents forages réalisés et la notice explicative de la carte géologique Wavre-Chaumont-Gistoux 40/1-2 (Herbosch et Blockmans, 2012), la séquence géologique de la région du site (de la formation la plus récente à la plus ancienne), est la suivante :

- *Formation de Sint-Huibrechts-Hern (SHH)* : datant de l'Eocène supérieur. Elle est caractérisée par des sables très fins plus ou moins argileux ou d'argiles sableuses, parfois glauconieux ou micacés, orange-rougeâtre par altération. Des petits graviers sont parfois observés à sa base.
- *Formation de Bruxelles (BXL)* : plus vieille et datant de l'Eocène moyen. Elle est constituée d'une alternance de faciès siliceux, sableux ou gréseux, plus ou moins glauconieux et de faciès carbonatés. Des grès ferrugineux s'observent fréquemment.
- *Formation de Kortrijk (KOR)* : présentant des argiles légèrement sableuses ou silteuses, avec des intercalations irrégulières de lentilles sablo-silteuses nettement moins argileuses. Cette formation n'est pas présente partout sur le site et n'est pas traversée par certains forages réalisés.
- *Socle Paléozoïque avec la formation de Blanmont* : caractérisé par des quartzites et des grès quartzitiques massifs, avec parfois des intercalations de grès, de siltites ou de grès argileux.

Les formations de *Bruxelles* et de *Sint-Huibrechts-Hern* constituent la nappe aquifère des sables de l'Eocène. Il s'agit d'une nappe libre et correspondant à la masse d'eau souterraine supérieure *BERWE051*. On retrouve ensuite la masse d'eau souterraine inférieure *BERWE160* qui correspond à l'aquifère du socle Cambro-silurien.

Les échantillons d'eau prélevés proviennent des deux aquifères. Certains proviennent de l'aquifère des sables de l'Eocène (PA2, PA4, PA7), situé entre 2m et 57m de profondeur. Un seul échantillon provient de l'aquifère du socle Paléozoïque (PO3), prélevé dans le socle sain à partir de 132m de profondeur.

2.2.4. Takeda à Lessines

Le site de Takeda est situé sur la commune de Lessines dans la province de Hainaut. Tout comme les trois sites précédents, le site de Takeda se situe sur le *Massif du Brabant*.

La Figure 2-5 représente la carte géologique du site de Takeda, qui y est localisé en rouge. Le site est situé sur des *alluvions modernes*, des *alluvions anciens* et sur la *formation de Orchies*. On retrouve alors la séquence géologique suivante :

- *Alluvions modernes (AMO) et anciennes (ALA)* : dépôts fluviaux sablo-argileux, pouvant localement incorporer des petits niveaux tourbeux, discontinus et peu épais.
- Formation de *Kortrijk (KOR)* : principalement le membre d'*Orchies (ORC)*, datant de l'Eocène inférieur, constitué essentiellement d'argile ocre à grise, compacte et parfois sableuse à la base.
- Formation de *Hannut (HAN)* : constituée de sables fins, verts, glauconieux à passées argileuses, avec des passées gréseuses très dures. Cette formation date du Paléocène.
- *Socle Paléozoïque* : socle rocheux du Cambrien constitué de grès, siltites, phyllades, quartzophyllades et quartzites fissurés.

Parmi ces différentes formations, le socle paléozoïque est considéré comme un aquifère et correspond à la masse d'eau souterraine *BERWE160 « Socle du Brabant »*. Les échantillons d'eau prélevés proviennent de cet aquifère.

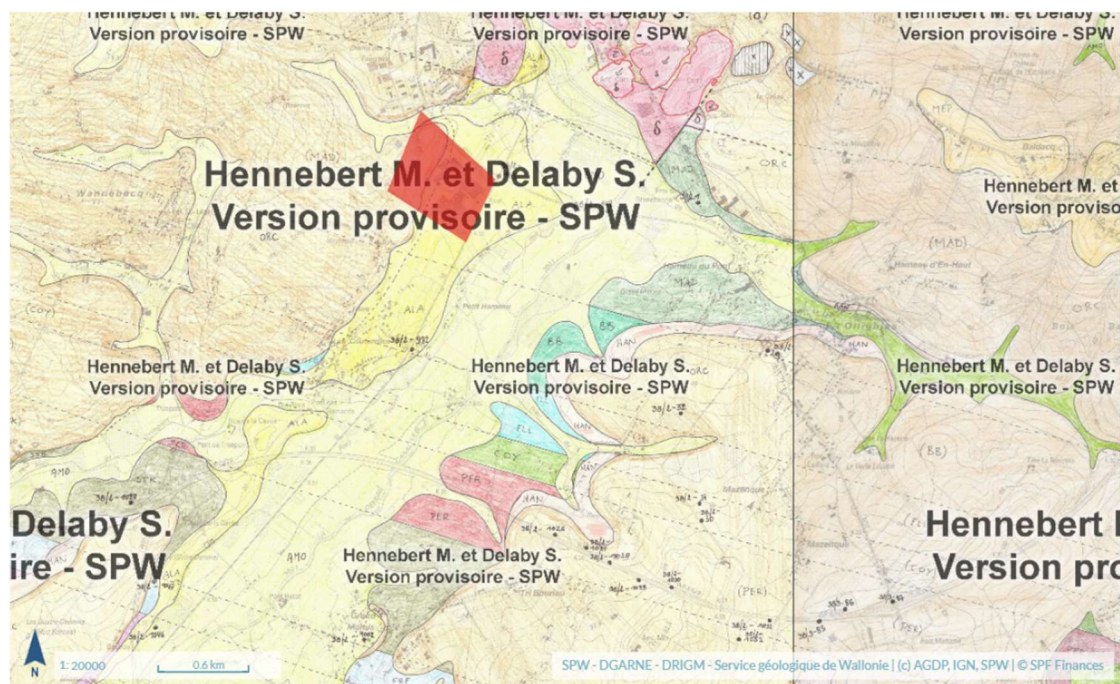


Figure 2-5 : Carte géologique de la commune de Lessines (SPW, 2023)

2.2.5. Vayamundo à Houffalize

L'hôtel de Vayamundo se situe à Houffalize dans la province de Luxembourg.

D'après la carte de la Figure 2-6, le site de Vayamundo se situe sur la *formation de Villé*.

Selon la notice explicative de la carte hydrogéologique Wibrin-Houffalize 60/3-4 (Bouezmarni et Debbaut, 2012), la séquence géologique de la région s'établit comme suit (des formations les plus jeunes aux plus anciennes) :

- *Alluvions modernes (AMO)* : produits d'altération de phyllades et de quartzites. Mélange de limon argileux, de silt, de sable et de gravier.
- *Alluvions anciennes (ALA)* : graviers et galets roulés de quartz et de quartzites.
- *Formation de la Roche (LAR)* : datant du Praguien supérieur dans le Dévonien inférieur. Cette formation est dominée par des phyllades, des phyllades silteux ou des schistes phylladeux bleu sombre.
- *Formation de Villé (VIL)* : datant du Praguien moyen dans le Dévonien inférieur. C'est un faciès caractérisé par des quartzophyllades souvent gréseux, des quartzites grossiers micacés, des quartzites, des phyllades purs ou quartzeux et des schistes quartzeux.
- *Formation de Mirwart (MIR)* : datant du Praguien inférieur dans le Dévonien inférieur. Elle se caractérise par une alternance de phyllades, de schistes avec des quartzophyllades et avec des bancs ou des paquets de quartzites.

Parmi ces formations, celle de *La Roche* est un aquiclude tandis que celles de *Villé* et de *Mirwart* sont des aquicludes à niveaux aquifères.

Le site étudié se trouve principalement sur la *formation de Villé*. Cette formation se distingue des formations voisines par ses teneurs carbonatées plus importantes. Cette fraction carbonatée lui assure un potentiel aquifère plus grand, ainsi qu'une minéralisation et un pH plus élevés (Bouezmarni et Debbaut, 2012). Cet aquifère est localisé au sein de la masse d'eau souterraine *BERWM100*, nommée « Grès et schistes du massif ardennais : Lesse, Ourthe, Amblève et Vesdre ».

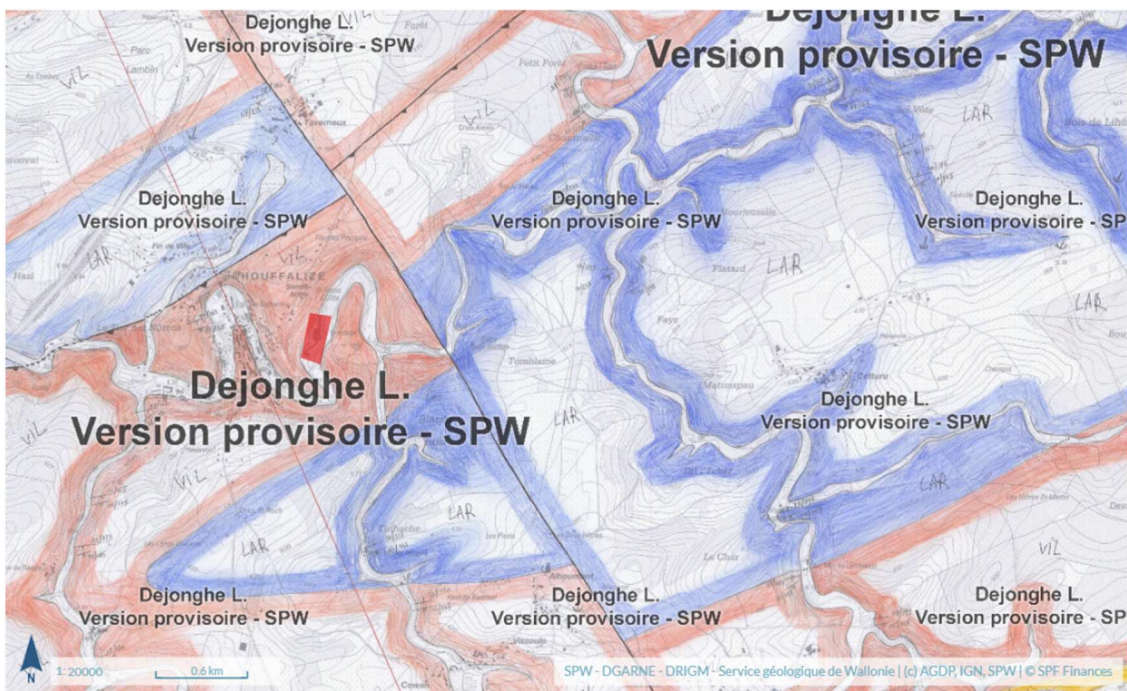


Figure 2-6 : Carte géologique de la région de Houffalize (SPW, 2023)

2.2.6. Anciennes ardoisières de Martelange

Le site des anciennes ardoisières de Martelange se situe dans la province de Luxembourg, à la frontière avec le Grand-duché de Luxembourg.

D'après la Figure 2-7, le site des ardoisières de Martelange se situe sur les *formations de Martelange et de Villé*. Selon la notice explicative de la carte hydrogéologique Fauvillers-Romeldange 65/7-8 (Bouezmarni et Debbaut, 2015), la séquence géologique de la région s'établit comme suit (des formations les plus jeunes aux plus anciennes) :

- *Alluvions modernes (AMO)* : produits d'altération de phyllades et de quartzites. Mélange de limon argileux, de silt, de sable et de gravier.
- *Formation de la Roche (LAR)* : datant du Praguien supérieur dans le Dévonien inférieur. Cette formation est dominée par des phyllades, des phyllades silteux ou des schistes phylladeux bleu sombre. À la base de la formation, le *membre de Martelange (MTL)* forme un corps homogène de shale noir.
- *Formation de Villé (VIL)* : datant du Praguien moyen dans le Dévonien inférieur. C'est un faciès caractérisé par des quartzophyllades souvent gréseux, des quartzites grossiers micacés, des quartzites, des phyllades purs ou quartzeux et des schistes quartzeux.

D'un point de vue hydrogéologique, le site se situe au niveau de l'aquiclude du Dévonien inférieur.

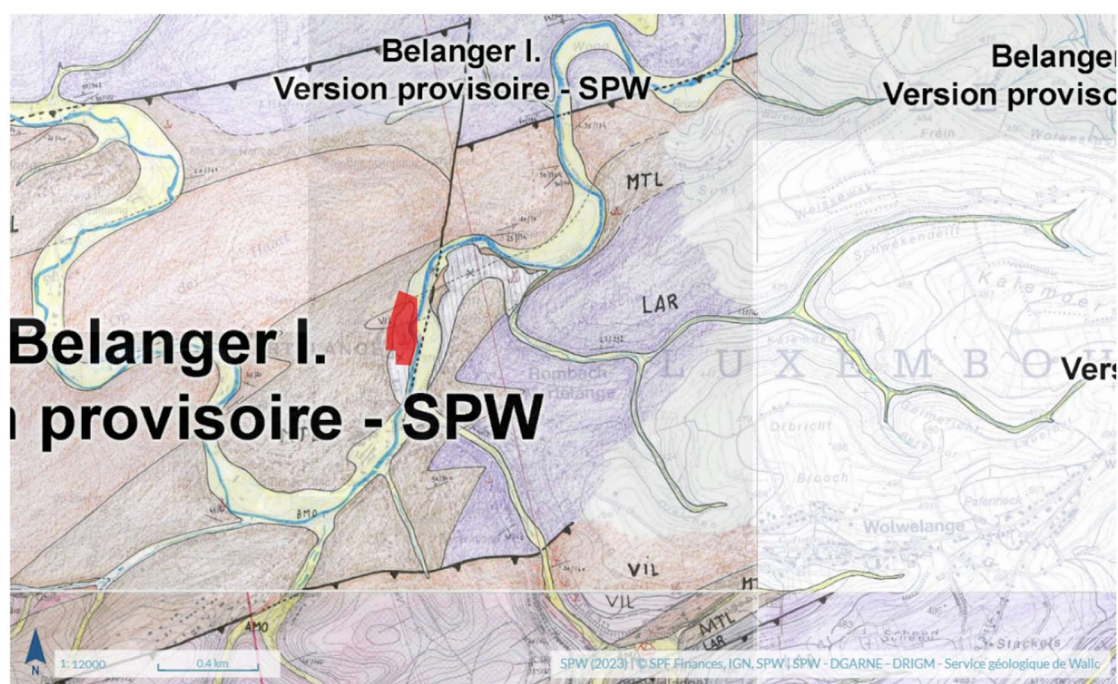


Figure 2-7 : Carte géologique de la région de Martelange (SPW, 2023)

2.2.7. Safran à Herstal

Le site de Safran se situe à Herstal dans la province de Liège.

D'après la carte géologique visible à la Figure 2-8, issue du service géologique de Wallonie, le site se situe sur deux formations différentes : la *formation de Gulpen (GUL)* et la *formation de Rocourt (RCT)*.

Selon la notice explicative de la carte hydrogéologique Allier-Liège 42/1-2 (Ruthy et Dassargues, 2006), la séquence géologique de la région du site, de la formation la plus récente à la plus ancienne, est la suivante :

- *Limons du plateau de Hesbaye* : limon éolien datant du quaternaire et recouvrant l'ensemble du plateau.
- *Formation de Rocourt (RCT)* : formation datant du Paléogène pendant l'ère Cénozoïque et plus précisément de l'Oligocène. Ce sont des sables graveleux avec des amas de cailloux et de glaises plastiques. Ils se répartissent irrégulièrement sur le plateau de Hesbaye, sous forme de grandes étendues ou de lambeaux épars. Ils proviennent de dépôts continentaux.
- *Formation de Gulpen (GUL)* : datant du Crétacé pendant l'ère Mésozoïque. On retrouve une succession de lithologies différentes dans cette formation :

Dans le Maastrichtien :

- Craie grossière : tuffeaux ou calcarénites à gros bancs de silex. Les calcarénites sont l'équivalent carbonaté du grès formé par la consolidation de sables calcaires.
- Craie tigrée : calcarénites blanchâtres avec des couches continues de silex.
- Craie grise : craie marneuse parsemée de quelques rares silex gris.
- Horizon de Froidmont : niveau de craie indurée qui sert de marqueur lithostatigraphique.

Dans le Campanien :

- Craie blanche : craie blanche avec quelques petits silex noirs dans sa partie supérieure.
- Horizon de Loën : niveau métrique de craie hautement glauconifère, qui marque le début de la formation.
- *Smeectite de Herve* : datant du Campanien inférieur dans le Crétacé, elle consiste en un matériau marneux, aux teintes vertes, gris vert ou gris foncé, contenant 20 à 35% de $CaCO_3$. La base est fréquemment soulignée par un fin conglomérat à cailloux arrondis de quartz, quartzites, grès, schistes ou calcaires. Elle constitue le mur imperméable des craies du Crétacé.
- *Houiller (HOU)* : datant du Carbonifère pendant l'ère Paléozoïque, il est formé par des alternances de schistes plus ou moins gréseux, de psammites et de grès avec intercalations de veines de charbon.

D'un point de vue hydrogéologique, les craies de la formation de Gulpen, et en particulier les craies grises et tigrées, représentent l'aquifère des craies de Hesbaye. Lorsque les sables de l'Oligocène sont présents, ils constituent un aquifère de remplissage. En effet, lorsque les terrains sous-jacents sont suffisamment perméables, la nappe des sables alimente l'aquifère crayeux. Ces aquifères forment la masse d'eau souterraine *BERWM040* « Crétacé du bassin du Geer ». (Ruthy et Dassargues, 2006)

La *smeectite de Herve* correspond ensuite à l'aquiclude des marnes du Campanien. Elle constitue le mur imperméable des craies du Crétacé.

Finalement, on retrouve localement la nappe de fissures du Houiller dans les horizons les plus gréseux. On parlera d'aquifère local car il n'est pas considéré comme étant productif dans son ensemble, mais il l'est à l'endroit du site d'étude. Cette eau contient souvent une minéralisation élevée en fer et en sulfates, ainsi qu'un pH acide, liés à l'altération des sulfures de fer (pyrite), souvent abondants dans ces formations. (Ruthy et Dassargues, 2006)

Certains des échantillons d'eau prélevés proviennent de l'aquifère des craies de Hesbaye (FC2, FC4, FC1, FC5, FC2-4, FC2-6), et un autre de l'aquifère du Houiller (FH1).

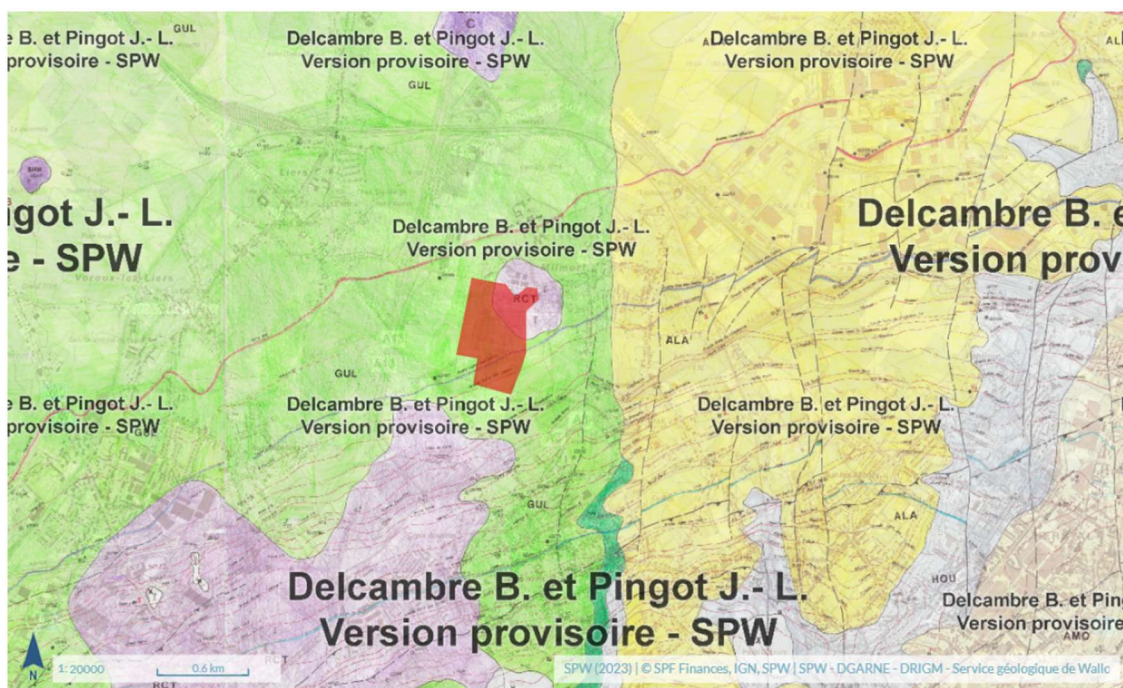


Figure 2-8 : Carte géologique de la région de Herstal (SPW, 2023)

2.2.8. Ahlstrom à Malmedy

Le site Ahlstrom se situe à Malmedy en province de Liège.

Il se situe sur le Graben de Malmedy, dont les sédiments datent du Permien. Ces sédiments ont été déposés en discordance sur les roches cambro-siluriennes du Massif de Stavelot.

Parmi les différents forages réalisés sur le site, tous rencontrent une seule lithologie, celle de la *formation de Malmedy*. Le forage le plus profond atteint 159m.

Selon la notice explicative de la carte hydrogéologique Stavelot - Malmedy 50/5-6 (Briers et al, 2018), la *formation de Malmedy* est le seul dépôt d'âge Permien en Belgique. Il est principalement constitué par un complexe conglomératique à ciment schisteux rougeâtre et rarement verdâtre. Il est divisé en 3 membres qui sont non différenciés à la cartographie :

- Membre inférieur : constitué d'une brèche avec des débris quartzitiques, surmontée d'un micro-conglomérat à lentilles gréseuses.
- Membre intermédiaire : caractérisé par une matrice calcaro-argileuse rouge à débris calcaires fossilifères, avec des intercalations de lentilles gréseuses et silteuses et de rares lits gréseux.
- Membre supérieur : constitué d'une brèche avec des fragments de quartz à ciment argileux rouge.

Des dépôts cénozoïques sont également présents sous forme d'alluvions modernes à l'endroit du site, comme le montre la Figure 2-9.

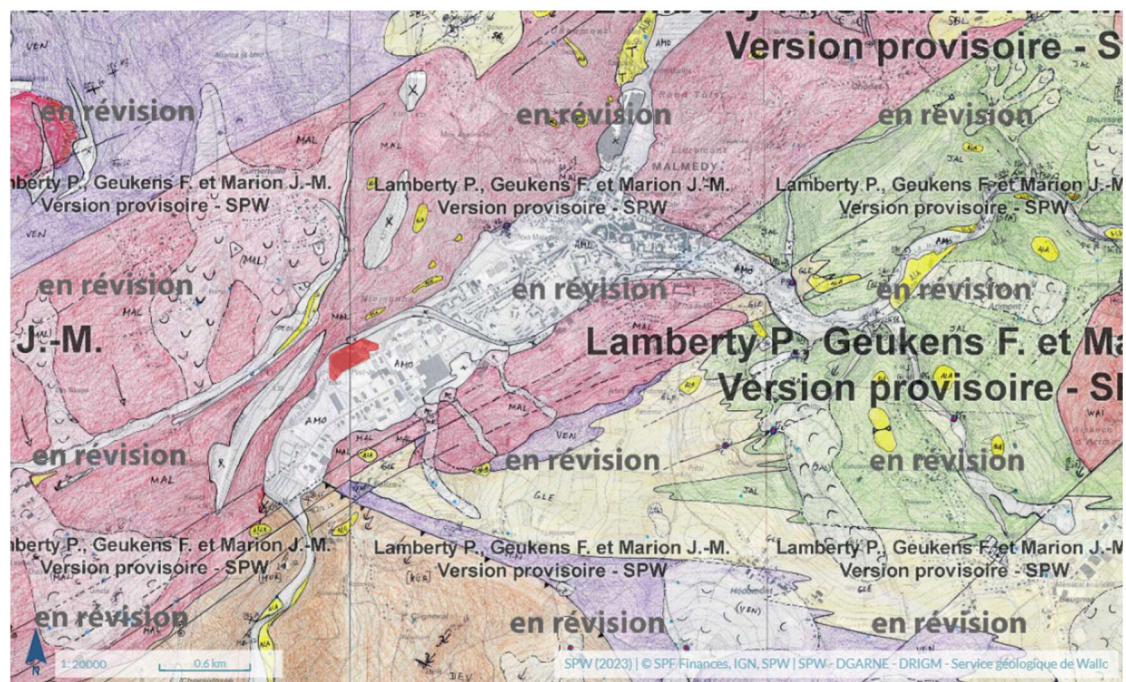


Figure 2-9 : Carte géologique de la région de Malmédy (SPW, 2023)

Le site est situé sur la plaine alluviale du cours de la Warche. Les alluvions modernes constituent un premier aquifère superficiel.

Sous ce premier aquifère, un second aquifère est présent. Il s'agit de l'aquifère du Permien. Dans le membre intermédiaire du Permien, certains phénomènes karstiques sont observés. Des réseaux de diaclases verticales s'élargissent sous l'action de la dissolution.

Ces aquifères font partie de la masse d'eau souterraine *BERWM100* « Grès et schistes du massif ardennais : Lesse, Ourthe, Amblève ».

2.2.9. Libération à Droixhe

Le site de la Libération est situé à Droixhe dans la province de Liège.

Selon la carte de la Figure 2-10, le site de Droixhe se situe sur les alluvions modernes de la Meuse, datant du Quaternaire. Celles-ci sont constituées de limon argileux, de silts et de graviers.

Ces alluvions constituent un aquifère qui forme la masse d'eau souterraine *BERWM073* « Alluvions et Graviers de la Meuse (Engis-Herstal) ».

Sous ces alluvions, on trouve directement le toit du Houiller, datant du Carbonifère pendant l'ère Paléozoïque. Le toit du Houiller se trouve à une profondeur variant entre 12 et 13,50m.

Le but est d'exploiter la nappe des alluvions et graviers de la Meuse. Lors des forages, lorsque le toit du Houiller apparaît, ils sont stoppés.

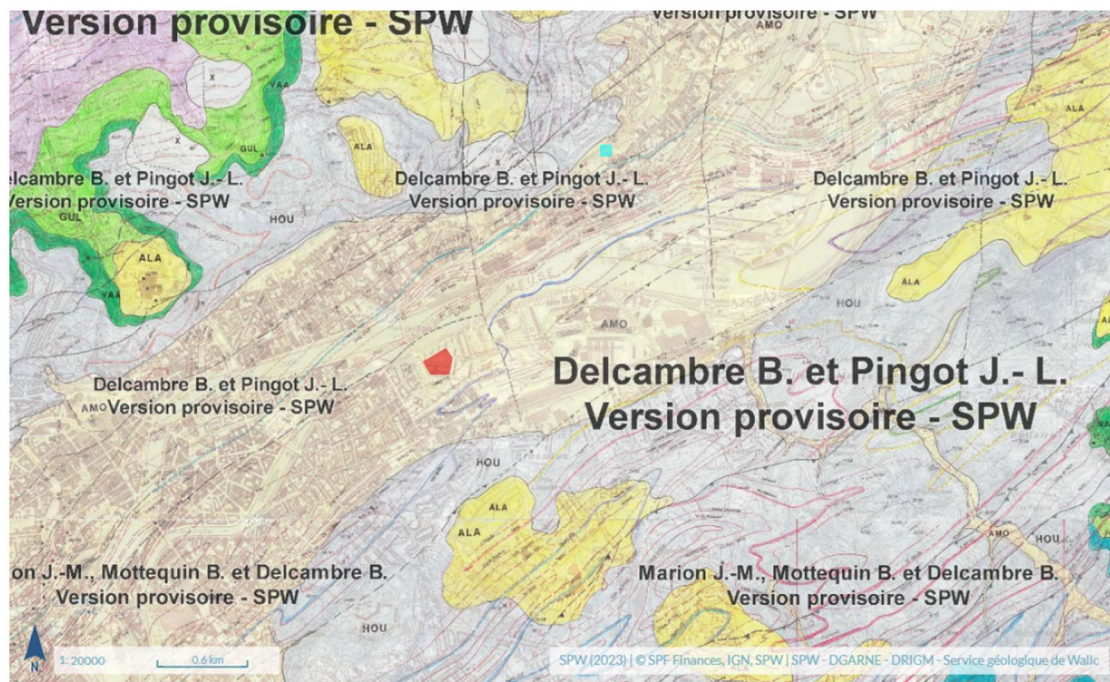


Figure 2-10 : Carte géologique de la région de Droixhe (SPW, 2023)

2.2.10. Résumé des sites

Le Tableau 2-1 reprend l'ensemble des sites sur lesquels des échantillons d'eau sont prélevés. Les différents sites sont triés en fonction de l'âge géologique des formations dans lesquelles les échantillons d'eau sont prélevés.

Pour chaque site, la formation géologique est donnée, ainsi que l'ère, le système et la série auxquels elle correspond dans l'échelle lithostratigraphique. On retrouve également dans ce tableau la géologie dominante de la formation ainsi que le caractère aquifère ou non du site.

Deux sites sont repris deux fois dans le tableau car les échantillons d'eau sont prélevés dans deux formations géologiques différentes.

Site	Ere	Système/série	Formation	Lithologie	Hydrogéologie
Droixhe	Cénozoïque	Quaternaire/ Holocène	Alluvions modernes	Limon argileux Silt Graviers	Aquifère libre des alluvions de la Meuse
CSPO	Cénozoïque	Paléogène/ Eocène	Bruxelles	Sables	Aquifère libre des sables de l'Eocène
Safran	Mésozoïque	Crétacé/ supérieur	Gulpen	Craies	Aquifère captif des craies du Crétacé
Ahlstrom	Paléozoïque	Permien	Malmedy	Conglomérat Matrice calco- argileuse	Aquifère libre du Permien
Safran	Paléozoïque	Carbonifère	Houiller	Schistes	Aquifère captif du Houiller
Martelange	Paléozoïque	Dévonien / Inférieur	Martelange	Phyllades légèrement calcareux	Aquiclude du Dévonien Inférieur
Vayamundo	Paléozoïque	Dévonien / Inférieur	Villé	Phyllades Quartzites (Carbonatées)	Aquiclude à niveaux aquifères
Takeda	Paléozoïque	Cambrien	Blanmont	Grès Siltites Phyllades Quartzites	Aquifère captif du Socle du Brabant
CSPO	Paléozoïque	Cambrien	Blanmont	Grès Siltites Phyllades Quartzites	Aquifère captif du Socle du Brabant
UCB	Paléozoïque	Cambrien	Blanmont	Grès Siltites Phyllades Quartzites	Aquifère captif du Socle du Brabant
Parlement	Paléozoïque	Cambrien	Tubize	Grès Siltites Phyllades Quartzites	Aquifère captif du Socle

Tableau 2-1 : Synthèse des différents sites reprenant les formations et les lithologies où les échantillons d'eau ont été prélevés

2.3. Paramètres analysés

Pour déterminer les interférences géochimiques susceptibles de se produire, un certain nombre de paramètres doivent être analysés sur les échantillons d'eau. Ces paramètres sont listés et expliqués.

Il est préférable de prendre certains paramètres sur terrain comme le pH, la température de l'eau, la conductivité électrique, le potentiel rédox ou encore l'oxygène dissous présent dans l'eau. Cependant, tous ces paramètres sont également analysés au laboratoire, même s'ils n'ont pas toujours du sens.

- Les concentrations en ions majeurs : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et HCO_3^-
- Les concentrations en différents métaux dont le fer et le manganèse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le potentiel d'oxydoréduction
- Le pH, la conductivité électrique, l'alcalinité

2.3.1. Métaux et ions majeurs

Les concentrations des **ions majeurs** sont nécessaires pour le calcul des balances ioniques. De plus, certains ions participent à la formation de minéraux qui sont susceptibles de précipiter.

Pour le **fer** et le **manganèse**, il est nécessaire d'avoir les analyses en $Fe_{dissous}$ et en Fe_{total} , ainsi qu'en $Mn_{dissous}$ et Mn_{total} . Différencier les deux permet de distinguer la quantité de fer (ou de manganèse) présente sous forme de particules ou sous forme dissoute. Le fer présent sous forme particulaire peut être associé à des particules en suspension, ou précipité sous forme solide. Pour prévoir des problèmes de colmatage, il faut suivre l'évolution des concentrations sous forme dissoute, mais également totale. Connaissant la fraction dissoute, on peut déduire la fraction présente sous forme particulaire. La quantité de fer dissous permet de connaître la quantité de fer disponible à la formation de futurs dépôts. Le fer total permet, quant à lui, d'évaluer la quantité de matière disponible pour l'encrassement des installations. Ces encrassements sont alors dus à la fois à du colmatage chimique (précipitation du fer sous forme d'oxydes), mais aussi particulaire.

2.3.2. Oxygène dissous

La mesure de l'**oxygène dissous** doit préférentiellement se prendre in-situ. Lorsque celle-ci est mesurée au laboratoire, il y a un grand risque que l'eau ait été en contact avec l'atmosphère, et que la mesure d'oxygène dissous ne corresponde plus à l'état réel du milieu de prélèvement.

En présence d'oxygène dissous, les conditions sont oxydantes et le fer est sous sa forme oxydée, Fe^{3+} , peu soluble. Il précipite alors sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. L'absence d'oxygène indique qu'on est dans des conditions plus réductrices. Elles sont potentiellement plus favorables à la présence du fer sous sa forme réduite, Fe^{2+} , soluble dans l'eau. Cependant, l'absence d'oxygène n'est pas toujours synonyme de conditions réductrices. Si du nitrate est présent dans l'eau, Fe^{2+} peut s'oxyder en Fe^{3+} . Pour avoir un milieu réducteur, il faut également que le nitrate soit absent.

La concentration en oxygène dissous dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. Dans ce travail, il est surtout intéressant d'observer son évolution en fonction de la température.

Le graphique de la Figure 2-11 montre que plus la température est élevée, plus la solubilité de l'oxygène dans l'eau est faible.

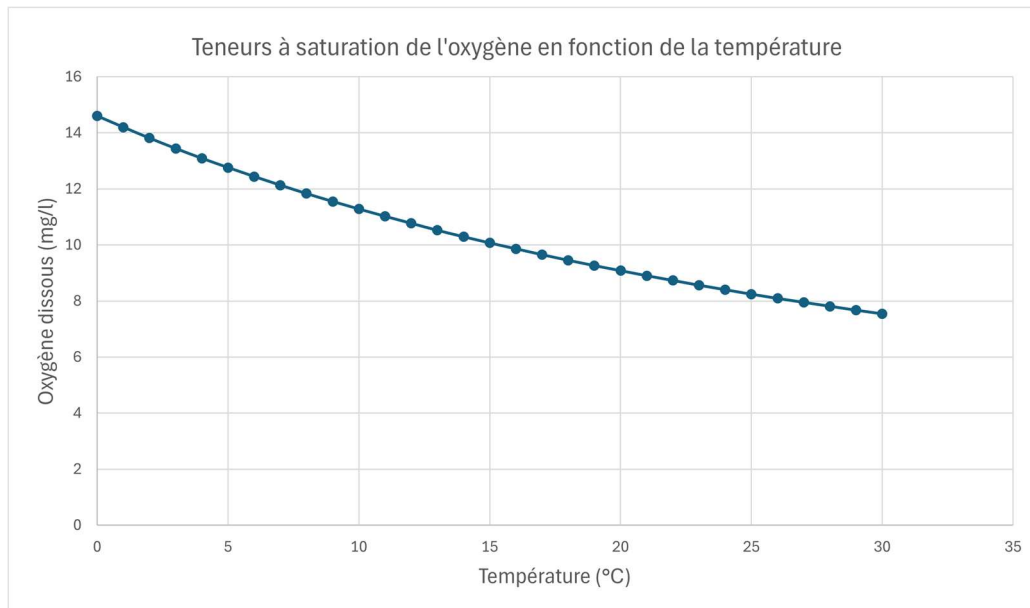


Figure 2-11 : Taux d'oxygène dissous à saturation

2.3.3. Température

La mesure de la **température** doit être prise in-situ pour connaître les conditions de température de l'eau sur terrain. Les mesures prises en laboratoire n'ont pas de sens puisque la température de l'eau s'équilibre avec la température de l'air ambiant.

2.3.4. pH

Le **pH**, potentiel hydrogène, est un indicateur d'acidité de l'eau. Lorsque le pH est inférieur à 7, le milieu est dit acide tandis que lorsqu'il est supérieur à 7, le milieu est dit basique. Un milieu neutre affiche un pH égal à 7, c'est le cas de l'eau pure à 25°C. C'est une grandeur sans unité.

Il est toujours préférable de mesurer le pH sur terrain grâce à un pHmètre. Dans tous les cas, le pH est toujours mesuré en laboratoire également. Cependant en laboratoire, divers paramètres peuvent affecter la mesure du pH.

Lorsque l'échantillon d'eau est en contact avec l'atmosphère, il y a dégazage du CO_2 avec une diminution des ions H^+ produits, ce qui provoque une diminution du pH.

2.3.5. Potentiel d'oxydo-réduction

Le **potentiel d'oxydoréduction** d'une eau, aussi appelé potentiel rédox et noté Eh, est un paramètre physico-chimique. Il traduit les conditions oxydantes ou réductrices d'un milieu aqueux. Il permet de déterminer la capacité d'une espèce chimique à gagner ou à perdre des électrons. (Gal et Ghestem, 2019)

Le potentiel d'oxydoréduction s'exprime en millivolt (mV). La référence de base rédox est fixée à 0 mV et correspond au potentiel rédox de l'eau pure. La mesure idéale doit être réalisée à l'abri de l'air pour éviter toute introduction d'oxygène. Dans le cas contraire, on ne doit retenir que la plus faible valeur de Eh mesurée. (Grondin, 1982)

Les déterminations du potentiel rédox ne sont valables que pour des espèces rédox qui sont électro-actives, c'est-à-dire quand les réactions de transfert d'électrons sont rapides et réversibles, de sorte qu'un état d'équilibre soit atteint. Il est alors fréquent de mesurer des **potentiels apparents**, qui résultent de la présence de plusieurs couples rédox. Mais si des réactions non-réversibles sont impliquées, alors le potentiel rédox mesuré n'est pas représentatif du potentiel rédox réel. (Gal et Ghestem, 2019)

Des valeurs de potentiel rédox élevées indiquent des conditions d'oxydation fortes, tandis que des valeurs plus faibles indiquent des conditions de réduction fortes. En général, une valeur supérieure à 650 mV suggère une forte oxydation, tandis qu'une valeur inférieure à -200 mV suggère une forte réduction. (IconProCon, 2024)

Compte tenu du caractère non conservatif de ce paramètre, le potentiel rédox est mesuré sur terrain et non au laboratoire (Gal et Ghestem, 2019). Dans la majorité des résultats d'analyses d'eau étudiées dans ce travail, le potentiel d'oxydoréduction n'a pas été mesuré.

Le potentiel rédox peut cependant être calculé en utilisant les espèces chimiques, présentes en solution qui participent aux réactions rédox, en utilisant l'équation de Nernst. (Gal et Ghestem, 2019)

Pour un système rédox $aOx_1 + bRed_2 + ne^- \rightleftharpoons cRed_1 + dOx_2$, l'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox_1]^a [Red_2]^b}{[Red_1]^c [Ox_2]^d} \quad (2-1)$$

Avec :

- E : le potentiel en Volt
- E^0 : le potentiel standard en Volt qui se calcule par $E_1^0 - E_2^0$
- R : la constante des gaz parfaits qui vaut $8,314 \text{ J/molK}$
- T : la température en Kelvin (K)
- F : la constante de Faraday qui vaut 96485 C/mol
- n : le nombre d'électrons échangés

Pour les corps purs solides, la concentration est remplacée par « 1 ».

Lorsque plusieurs couples rédox sont présents, le potentiel rédox correspond à un potentiel global résultant de l'équilibre entre tous les couples. Il n'existe pas de formule pour calculer ce potentiel global. Pour avoir une idée du potentiel rédox par calcul, il faut utiliser le couple dominant présent dans le milieu.

2.3.5.1. Diagramme potentiel-pH

Un diagramme potentiel-pH, également appelé diagramme de Pourbaix, est relatif à un élément chimique donné présent en solution aqueuse. Il montre cet élément dans ses divers nombres d'oxydation et espèces chimiques. Ce type de diagramme permet de faire apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce en fonction du potentiel d'oxydoréduction et du pH. La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet, par une méthode graphique simple, de prévoir les réactions mises en jeu et leur sens d'évolution, pour des concentrations initiales fixées. (Duperay, s.d.)

Un diagramme de Pourbaix est utilisé ultérieurement dans ce travail à la Figure 5-12.

2.3.5.2. Potentiel électronique

Dans l'utilisation du logiciel PHREEQC, ce n'est pas directement le potentiel rédox qui est donné mais pE , le potentiel électronique. Ce dernier n'a pas de dimension scientifique et est équivalent au potentiel rédox. Le passage du potentiel rédox au potentiel électronique s'obtient par la formule suivante :

$$pE = \frac{Eh * F}{RT \ln(10)} \quad (2-2)$$

Avec :

- pE : le potentiel électronique [-]
- Eh : le potentiel rédox en Volt
- R : la constante des gaz parfaits qui vaut $8,314 J/molK$
- T : la température en Kelvin (K)
- F : la constante de Faraday qui vaut $96485 C/mol$

2.3.6. Conductivité électrique

La **conductivité électrique** mesure la capacité de l'eau à laisser passer un courant électrique. Elle est affectée par la présence d'ions dissous dans l'eau. Le mouvement des ions dans l'eau permet à l'électricité de se propager. Plus la concentration en ions dans l'eau est élevée, plus sa conductivité est élevée. La conductivité est également affectée par la température : plus l'eau est chaude, plus elle est élevée. C'est pourquoi la conductivité est exprimée à 25°C. (United States Environmental Protection Agency, s.d.)

La conductivité se mesure à l'aide d'un conductivimètre sur terrain ou en laboratoire, et elle s'exprime en $\mu S/cm$.

Cette mesure est utilisée dans le calcul des balances ioniques, afin de constater la quantité d'anions et de cations majeurs présents.

2.3.7. Titre alcalimétrique

Le **titre alcalimétrique complet (TAC)** représente la quantité de bases fortes présentes dans l'eau, à savoir principalement les bicarbonates (HCO_3^-), les carbonates CO_3^{2-} et les hydroxydes OH^- . L'unité du TAC est le degré français (°f) et $1^\circ f$ équivaut à $3,4 mg/L$ d'ion hydroxyde, ou à $6 mg/L$ d'ions carbonates, ou encore à $12,2 mg/L$ d'ions bicarbonates.

On peut également définir le **titre alcalimétrique (TA)** qui, en comparaison au titre alcalimétrique complet, ne prend pas en compte les ions bicarbonates.

3. Chapitre 3 : Acquisition des données

3.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter le protocole de prélèvement des échantillons d'eau. Ce processus doit suivre certaines règles pour obtenir un échantillon d'eau représentatif du milieu.

Dans le cadre de ce travail de fin d'études, des analyses d'échantillons d'eau sont nécessaires pour étudier le risque de colmatage. Les différents sites doivent être échantillonnés pour pouvoir être analysés en laboratoire. Tous les sites étudiés dans ce travail ont été échantillonnés par le bureau d'études Artesia, sur plusieurs années, en fonction de l'avancement des projets sur le terrain. N'ayant pas participé aux différentes campagnes de prélèvement sur tous ces sites, je ne dispose que des résultats fournis par Artesia. Toutefois, j'ai participé à une campagne de prélèvement sur le site des anciennes ardoisières de Martelange. Ce site est par conséquent pris pour exemple pour expliquer le processus d'échantillonnage.

3.2. Contexte du site

L'ancien site des ardoisières de Martelange, appelé anciennement « ardoisière Donner », exploitait les phyllades pour en faire des ardoises. Le site est une ancienne carrière souterraine, qui est désormais complètement sous eau. Le projet est alors de réaliser du stockage thermique en faisant usage des chambres d'extraction ennoyées. Il doit être performant, pérenne et en adéquation avec les capacités de la ressource souterraine valorisée.

L'exploitation de la carrière s'est faite par la technique des chambres et piliers. Les chambres d'extraction étaient exploitées par tranches horizontales descendantes et reliées entre elles par des galeries horizontales. L'accès au gisement se faisait par une descenderie inclinée à 60°, parallèlement au clivage des bancs de phyllades, et donnant accès à des galeries en veine situées au toit de la couche. (Dardenne et al, 2024)

Le site présente de nombreuses cavités. Uniquement deux d'entre elles sont destinées à devenir les premières réserves de chaleur, les cavités 0 et 1. Elles sont situées à 40m de profondeur et sont les plus proches de la surface. Le plan de la Figure 3-1 représente ces cavités vues de haut.



Figure 3-1 : Localisation des puits et des piézomètres par rapport aux cavités 0 et 1 des anciennes ardoisières de Martelange qui vont être exploitées pour du stockage thermique (Wingest Srl, 2024)

Une campagne de forages a alors débuté. Des puits ont été forés au droit des cavités 0 et 1. Ces puits serviront de points d'accès pour les équipements de pompage et de réinjection d'eau à usage géothermique. Au droit d'un puits passeront les conduites de pompage et de réinjection des eaux. Les pôles chauds étant situés au sommet des cavités, et les pôles froids en base, les conduites se déploieront verticalement jusqu'à la profondeur souhaitée.

Deux piézomètres ont également été forés entre les cavités souterraines ou en bordure de celles-ci pour servir de points de contrôle et de surveillance du système. Ils sont équipés de capteurs de pression et de température pour le monitoring du système. (Dardenne et al., 2024)

Les emplacements de ces puits et de ces piézomètres sont représentés, par rapport aux cavités 0 et 1, sur la Figure 3-1. Sur ce plan, les cercles en pointillés rouges représentent les zones de prise d'eau. Une zone de prise d'eau est une zone de protection théorique autour du puits dans laquelle toutes les activités sont réglementées. La Figure 3-2 représente également la localisation des différents puits et piézomètres mais à l'échelle du site. Les puits PP1, PP2, PP3 et PP4 ont été forés au niveau de la cavité 1, jusqu'à atteindre le plafond de cette dernière. Les puits PP5, PP6 et PP7 ont été forés jusqu'au plafond de la cavité 0.



Figure 3-2 : Localisation des puits et des piézomètres dans les ardoisières de Martelange

3.3. Prise d'échantillons

Au sein des ardoisières de Martelange, des échantillons d'eau ont été prélevés pour être analysés.

Les premiers prélèvements ont été faits au droit des deux cavités concernées, à savoir la cavité 0 et la cavité 1. Ils ont été prélevés par des plongeurs car ces dernières sont ennoyées. Dans ces cavités, les échantillons ont été prélevés à deux profondeurs différentes ; l'un au fond de la cavité et l'autre au sommet de celle-ci. Cela permettra de voir s'il existe une différenciation dans la chimie de l'eau d'une même cavité, en fonction de la profondeur d'échantillonnage. Les prélèvements ont été faits à une distance raisonnable des parois des cavités, pour éviter des effets de bord. En effet, les parois peuvent libérer ou absorber des ions. L'eau à proximité présente alors une concentration qui n'est pas représentative de la chimie globale de l'eau.

Ensuite, en plus de ces échantillons, d'autres ont aussi été prélevés dans la descenderie à trois profondeurs différentes. Les plongeurs ont identifié entre 30 et 40m de profondeur sous la surface de l'eau, un nuage dense et trouble. Un premier échantillon a été prélevé dans la zone au-dessus de ce nuage, à 20m de profondeur, un second dans le nuage, à 35m de profondeur, et un troisième sous le nuage, à 60m de profondeur. Ces trois prélèvements vont permettre d'analyser la composition chimique de l'eau dans chacune de ces trois zones.

Une observation des plongeurs lors des prélèvements est la différence de température au sein de ces différentes zones. Au-dessus de la couche du nuage, l'eau est assez froide, aux alentours de 7°C, mais en-dessous de la couche laiteuse, la température est de l'ordre de 10°C.

Et pour finir, un dernier prélèvement a eu lieu dans chacun des deux piézomètres présents sur le site, situés dans les terrains entre les cavités. Ils ont été prélevés à l'aide d'une pompe GRUNDFOS SQ 3. Le protocole standard d'échantillonnage des eaux correspond évidemment à cette technique.

3.3.1. Méthode d'échantillonnage dans les cavités et dans la descenderie

Les plongeurs ont récupéré les échantillons d'eau dans des bouteilles d'eau minérale vides de 50cL. Ces bouteilles ont été préalablement bien rincées avant la prise des échantillons. Elles ont également été annotées, en amont de la plongée pour attribuer à chaque bouteille son échantillon.

Les plongeurs n'ayant pas prélevé les échantillons dans des flacons d'analyse, il a fallu transvaser les prélèvements d'eau dans les flacons destinés aux analyses en laboratoire. Le fait de devoir transvaser les échantillons n'est évidemment pas idéal. Le contact des échantillons d'eau avec l'atmosphère peut entraîner des modifications de concentration de certains gaz ou ions. L'oxygène de l'atmosphère peut venir augmenter la quantité d'oxygène dissous présent dans l'échantillon d'eau, et cet oxygène peut alors entraîner l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} . Une fois le fer sous la forme Fe^{3+} , il précipite sous forme d'hydroxyde de fer, ce qui réduit la quantité de fer dissous, initialement présente dans l'eau.

Pour chacun des échantillons d'eau, deux flacons différents ont été remplis. Il est important de les remplir en évitant les bulles d'air pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment. Le premier contenait l'échantillon d'eau brute, pour l'analyse des éléments majeurs, ainsi que le fer et manganèse total. Tandis que le second a été filtré et acidifié pour analyser la quantité de fer et de manganèse dissous. En effet, il est important de différencier le fer dissous, du fer présent sous forme de particules. L'utilisation d'un filtre permet d'éliminer les particules de fer, tandis que l'acidification empêche la

précipitation des métaux, car les réactions d'oxydation et de réduction sont ralenties lorsque le milieu est acide. Deux gouttes d'acide chlorhydrique sont donc ajoutées au second échantillon d'eau.

3.3.2. Méthode d'échantillonnage dans les piézomètres

Des échantillons ont également été prélevés, à l'aide d'une pompe, dans les piézomètres Pz1 et Pz2, dont la localisation est reprise à la Figure 3-2.

La pompe est placée dans le piézomètre à 40 m de profondeur, et le tuyau de sortie des eaux est placé dans un seau afin de prélever un échantillon. Avant de pouvoir prélever un échantillon d'eau représentatif, il est nécessaire de pomper trois fois la quantité d'eau contenue dans le puits pour purger ce dernier. En effet, un prélèvement effectué sur une eau ayant longtemps stagné, n'est pas représentatif de la nappe. Il faut donc calculer le volume d'eau contenu dans chacun des puits pour déterminer le volume de purge.

La première étape est de calculer le volume d'eau contenu à l'intérieur du tubage PVC. Pour ce faire, il faut connaître le diamètre du tubage PVC ainsi que sa profondeur. Une mesure piézométrique permet de connaître la hauteur d'eau à l'intérieur du tubage.

La deuxième étape est de déterminer le volume d'eau contenu dans le massif filtrant, situé à l'extérieur du tubage PVC. Pour calculer ce volume, on calcule le volume d'eau du trou de forage auquel on retire le volume contenu à l'intérieur du tubage PVC. Il reste ensuite à multiplier ce volume par la porosité. La hauteur d'eau à l'extérieur du tubage PVC correspond à la hauteur de massif filtrant, car le sommet de celui-ci est plus bas que le niveau d'eau. En effet, de la bentonite et du ciment sont présents au-dessus du massif filtrant.

Le volume de purge correspond à trois fois le volume d'eau contenu dans le puits. Le volume de purge dans chacun des deux piézomètres est de $2,4 m^3$.

3.3.2.1. *Pompage*

Lors du pompage, un débitmètre est relié au tuyau par lequel l'eau est pompée. Il permet de mesurer le volume d'eau qui passe dans le tuyau au cours du temps. Il est important de vérifier le volume compteur indiqué au démarrage du pompage, pour noter l'évolution au cours du temps, et savoir après combien de temps la purge du puits est terminée.

Lors du pompage, il faut faire attention au rabattement du niveau d'eau, pour ne pas dénoyer la pompe. Une sonde connectée, placée dans le puits, permet d'observer en direct l'évolution du niveau d'eau au cours du temps, pendant le pompage. Il est également possible de mesurer manuellement ce niveau d'eau au cours du temps, à l'aide d'une sonde piézométrique manuelle. C'est la technique qui a été utilisée ici et qu'on aperçoit à la Figure 3-3.

La pompe utilisée ne permettait pas de réaliser un pompage à haut débit. En observant le débitmètre au cours du temps, le débit moyen de pompage se situait aux alentours de $1,5$ à $2 m^3/h$. Pour pomper le volume de purge déterminé avant de prélever un échantillon d'eau, il aurait fallu pomper pendant 1h15 à 1h30.

Cependant, le pompage a été arrêté avant d'avoir extrait le volume de purge recommandé, car la pompe était dénoyée. Dans ce cas, il est normalement recommandé de laisser se remplir le puits et de le vider une seconde fois avant de pouvoir prélever un échantillon d'eau représentatif.



Figure 3-3 : Pompage dans Pz2 des anciennes ardoisières de Martelange

3.3.2.2. Echantillonnage

La pompe étant dénoyée lors du pompage, les échantillons d'eau ont été prélevés avant que le volume de purge total soit extrait du puits. Par manque de temps, il n'a pas été possible d'attendre le remplissage complet du puits afin de le vider à nouveau pour prélever les échantillons d'eau.

Comme on peut le constater sur la Figure 3-4 et la Figure 3-5, les eaux de pompage en sortie du tuyau arrivent dans un seau et sont très chargées. Les échantillons d'eau ont été prélevés dans ces seaux. Une purge de trois fois le volume d'eau contenu dans le puits aurait peut-être permis d'échantillonner des eaux moins chargées. On peut distinguer une différence de couleur dans les eaux prélevées dans chacun des deux piézomètres. L'eau prélevée dans Pz2 est plutôt de couleur grisâtre tandis que celle prélevée dans Pz1 est brunâtre.



Figure 3-4 : Eaux pompées dans Pz2



Figure 3-5 : Eaux pompées dans Pz1

Concernant les flacons destinés à l'analyse des éléments majeurs, l'eau a été prélevée par une seringue dans le fond du seau, proche de la sortie du tuyau, pour qu'il y ait le moins d'interférences avec l'atmosphère. Elle a ensuite délicatement été injectée dans le flacon d'échantillonnage. Agir délicatement s'avère important pour éviter certains effets. Des effets de turbulence peuvent entraîner d'une part une dissipation de l'oxygène dissous présent dans l'eau, dans l'atmosphère. D'autre part, ils peuvent favoriser une dissolution de l'oxygène de l'atmosphère dans l'eau. L'effet de turbulence favorise également la mise à l'équilibre du CO_2 et de l'oxygène entre l'eau et l'atmosphère, ce qui peut modifier les concentrations des différents composants réellement présents dans l'eau. Le flacon a alors été rempli pour laisser le moins de bulles d'air possible.

Pour l'échantillon destiné à l'analyse du fer et du manganèse dissous, il a fallu filtrer l'eau et acidifier le flacon. Puisque l'eau dans les piézomètres était très chargée, la filtration a permis d'éliminer les particules présentes dans l'eau et d'éclaircir cette dernière. La Figure 3-6 montre bien l'état du filtre avant et après filtration.



Figure 3-6 : Filtre avant et après filtration

3.3.2.3. *Mesures in-situ*

Il est important de prendre les mesures de certains paramètres directement sur site, c'est le cas du pH, de la température, de la conductivité électrique, du potentiel rédox et de l'oxygène dissous. Pour ce faire, on utilise deux appareils différents. L'un mesure le pH, le potentiel rédox et la conductivité électrique, tandis que l'autre mesure l'oxygène dissous. La température, quant à elle, est mesurée par les deux appareils. Pour la mesure de chacun des paramètres, une sonde spécifique est reliée à l'appareil de mesure et plongée dans l'eau. On place les sondes dans le fond du seau pour obtenir les paramètres d'une eau qui n'a pas encore été en contact avec l'atmosphère. Pour la mesure de l'oxygène dissous, deux sondes sont reliées à l'appareil de mesure, car c'est une mesure très variable, et il est préférable d'avoir deux mesures pour vérifier si ces dernières correspondent. Ces appareils sont représentés à la Figure 3-5.

Les mesures des différents paramètres ont été prises plusieurs fois, car ce sont des paramètres qui varient beaucoup. On cherche avant tout la tendance de ces paramètres plutôt qu'une valeur précise. Ces différents paramètres sont repris dans le Tableau 2-1.

	Piézomètre Pz1		Piézomètre Pz2	
	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 1	Mesure 2
Température (°C)	10,8	11,0	10,7	10,5
pH (-)	7,59	7,70	7,52	7,33
Conductivité électrique ($\mu S/cm$)	1542	1541	344	345
Potentiel rédox (mV)	107,4	113,8	128,3	125,5
Oxygène dissous_sonde 1 (mg/L)	2,75	2,13	6,55	
Oxygène dissous_sonde 2 (mg/L)	2,22	1,51	5,95	

Tableau 3-1 : Mesure des paramètres de l'eau in-situ dans Pz1 et Pz2 des ardoisières de Martelange

4. Chapitre 4 : Traitement des données

4.1. Introduction

Ce chapitre est consacré au traitement des données des échantillons d'eau analysés en laboratoire.

Dans un premier temps, les balances ioniques de chaque échantillon d'eau sont calculées. Ce paramètre permet de s'assurer de la bonne fiabilité des résultats obtenus.

Dans un second temps, les différents échantillons d'eau considérés comme fiables sont interprétés, grâce au diagramme de Piper et au diagramme de Stiff.

4.2. Balance ionique

La **balance ionique** est basée sur le principe de neutralité électrique. Ça signifie que la concentration équivalente d'ions chargés positivement, les cations, doit équilibrer la concentration équivalente d'ions chargés négativement, les anions. (Brouyère, 2023) En effet, ce principe se base sur le fait que toute eau naturelle est électriquement neutre. Autrement dit,

$$\sum \text{cations en } \frac{\text{meq}}{\text{L}} = \sum \text{anions en } \frac{\text{meq}}{\text{L}} \quad (4-1)$$

Pour calculer la balance ionique, on prend en compte les éléments majeurs présents dans l'eau, à savoir :

- Pour les cations : Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+
- Pour les anions : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et HCO_3^-

Il est à noter que la balance ionique se calcule en meq/L . Il faut donc transformer toutes les concentrations des ions majeurs qui sont données en mg/L en meq/L . Pour ce faire, il faut diviser les concentrations en mg/L par la masse molaire de l'élément, et multiplier par la valeur absolue de sa valence.

La balance ionique se calcule alors de la façon suivante :

$$BI (\%) = \frac{\sum \text{cations} - \sum \text{anions}}{\sum \text{cations} + \sum \text{anions}} * 100 \quad (4-2)$$

Pour vérifier la fiabilité des résultats, il faut que les valeurs de la balance ionique se situent dans une plage inférieure à $\pm 5\%$. Lorsque les valeurs sont entre 5% et 10%, c'est encore relativement acceptable mais au-delà de 10%, les résultats d'analyse ne peuvent pas être considérés comme fiables.

4.2.1. Calcul des ions bicarbonates

Pour 3 des 9 sites étudiés, à savoir Takeda, CSPO et Vayamundo, les ions bicarbonates, HCO_3^- , n'ont pas été analysés. Pour pouvoir calculer la balance ionique, il est nécessaire de d'abord déterminer leur concentration.

Pour ce faire, les valeurs du titre alcalimétrique complet (TAC) sont disponibles pour ces échantillons. Cependant, les valeurs du titre alcalimétrique (TA) ne le sont pas. Pour calculer la concentration en ions

HCO_3^- , il est normalement nécessaire d'avoir les données de ces deux paramètres. En effet, comme expliqué précédemment, le TAC mesure l'ensemble des bases fortes présentes dans le milieu, tandis que le TA exclut les bicarbonates. Ainsi, on trouve la concentration en HCO_3^- par :

$$[HCO_3^-] = ((TAC) - (TA)) * 12,2 \quad (4-3)$$

On multiplie par 12,2 car le TAC et le TA sont exprimés en °f. La concentration en HCO_3^- est alors obtenue en °f et 1°f correspond à 12,2 mg/L de HCO_3^- .

Puisque la valeur du titre alcalimétrique n'est pas donnée, on utilise uniquement le titre alcalimétrique complet pour déterminer la concentration en bicarbonates. Il est possible de déterminer la concentration en ions bicarbonates à partir uniquement du titre alcalimétrique complet, quand le pH du milieu est inférieur à 8,2.

En effet, en regardant le graphe de la Figure 4-1, qui montre la fraction molaire des espèces carbonatées H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH, on voit que pour un pH inférieur à 8,2 les ions CO_3^{2-} ne sont pas présents dans le milieu. Ainsi, le titre alcalimétrique complet, qui prend en compte toutes les bases fortes, représente en fait uniquement la quantité de bicarbonates. Certes, une faible proportion de CO_3^{2-} peut être présent, mais on émettra l'hypothèse qu'elle est négligeable. Dans ces conditions, le TA est donc très proche de zéro.

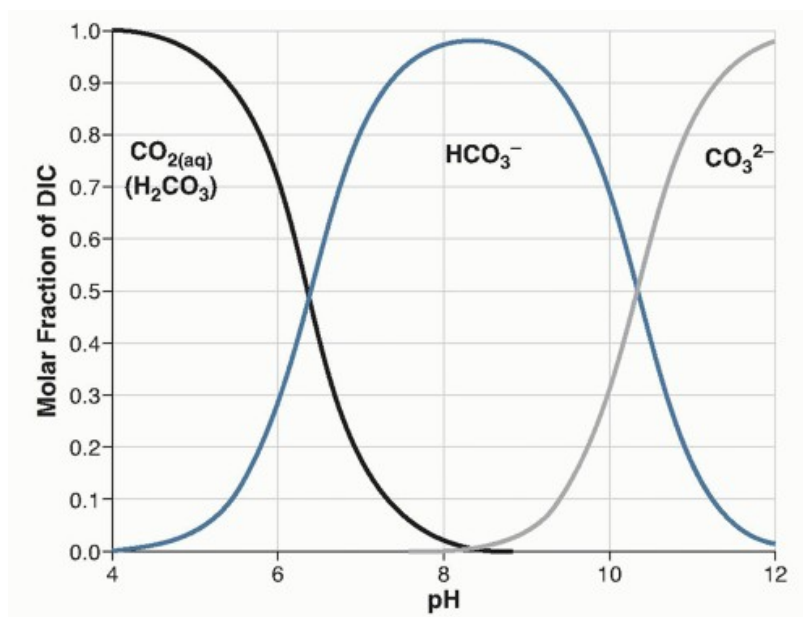


Figure 4-1 : Diagramme des espèces carbonatées en fonction du pH (Howarth et Harvey, 2021)

La Figure 4-1 montre que pour :

- un pH compris entre 6,4 et 8,2 l'espèce majoritaire est HCO_3^-
- un pH compris entre 8,2 et 10,3 les espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} sont toutes les deux présentes dans le milieu
- un pH supérieur à 10,3 on retrouve principalement du CO_3^{2-} dans le milieu

Cette hypothèse, qui considère que le titre alcalimétrique complet représente la quantité de bicarbonates présents dans le milieu, n'est donc valable que lorsque le pH est compris entre 6,4 et 8,2.

Pour chacun des échantillons d'eau pour lesquels il est nécessaire de déterminer la concentration en HCO_3^- , le pH est compris dans cet intervalle et cette hypothèse peut être appliquée.

La concentration en bicarbonates se trouve alors en multipliant la valeur du TAC, qui est donnée ici en meq/L , par la masse molaire de HCO_3^- , qui vaut $61,01g/mol$.

$$[HCO_3^-] = (TAC) * 61.01 \quad (4-4)$$

Les bicarbonates sont déterminés pour 14 échantillons ; les quatre échantillons du site CSPO, les quatre échantillons du site Takeda ainsi que les six échantillons du site de Vayamundo. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-1.

Les valeurs de concentration en bicarbonates, calculées à partir du TAC, sont présentes dans l'avant-dernière colonne du Tableau 4-1. La dernière colonne représente les valeurs de concentration en bicarbonates, qui ont été déterminées lors des analyses des échantillons d'eau par le laboratoire. Cette dernière colonne ne concerne que 4 échantillons.

La concentration en bicarbonates n'est pas directement mesurée en laboratoire, mais calculée grâce aux formules de Rodier. Les formules de Rodier permettent de calculer la répartition des formes carbonatées à partir de l'alcalinité totale et du pH. On retrouve la concentration en bicarbonates par la formule suivante :

$$[HCO_3^-] = 61000 * \frac{\left(\frac{TAC}{5000} + 10^{-p} - 10^{pH-14}\right)}{1 + 11,22 * 10^{pH-11}} \quad (4-5)$$

Dans cette formule, le TAC est exprimé en °f et $[HCO_3^-]$ en mg/L .

Lorsque les colonnes sont hachurées, cela signifie que les valeurs ne sont pas présentes dans les analyses.

	pH	TAC (meq/L)	$[HCO_3^-]$ (mg/L)	$[HCO_3^-]_{labo}$ (mg/L)
CSPO_PA7	7	4,2	256,26	
CSPO_PA4	6,7	3,1	189,14	
CSPO_PA2	7,1	3,7	225,75	
CSPO_PO3	7,5	5,5	335,58	
Takeda_PP2	7,6	6,9	421,00	
Takeda_PP1	7,3	6,8	414,90	
Takeda_PP4	7,5	6,7	408,80	
Takeda_Pz5				
Vayamundo_P1 (2023)	7,8	1,6	97,62	276
Vayamundo_P1 (2024)	7,8	1,6	97,62	98
Vayamundo_P4	6,9	1,1	67,11	69
Vayamundo_P3	7,6	3	183,04	
Vayamundo_P6	7,1	2,2	134,23	140
Vayamundo_P7	7	1,7	103,72	

Tableau 4-1 : Détermination des concentrations en bicarbonates à partir du TAC

Dans un premier temps, le Tableau 4-1Figure 4-1 nous montre que les bicarbonates de l'échantillon **Vayamundo_P6** ont été analysés par le laboratoire. En comparant cette valeur à celle calculée grâce au TAC, on constate qu'elles sont assez proches l'une de l'autre. Cela permet de valider l'hypothèse sur

le fait que l'alcalinité n'est représentée que par les ions HCO_3^- lorsque le pH est compris entre 6,4 et 8,2.

Ensuite, concernant l'échantillon **Vayamundo_P1 (2023)**, la valeur de la concentration en bicarbonates calculée est de $97,62 \text{ mg/L}$ alors qu'une valeur de HCO_3^- de 276 mg/L a été déterminée par le laboratoire d'analyse, par la formule de Rodier. Il n'est pas possible d'avoir une valeur de TAC mesurée au laboratoire de $1,6 \text{ meq/L}$ et une valeur de concentration en bicarbonates de 276 mg/L .

Un deuxième échantillon a été prélevé au même endroit l'année suivante. La concentration en bicarbonates n'a pas été déterminée par le laboratoire, mais grâce aux formules de Rodier, on calcule une valeur de $108,5 \text{ mg/L}$. Cette valeur est proche de celle calculée à l'aide du TAC.

La valeur du TAC de l'échantillon prélevé en 2024 correspond à celle de l'échantillon de 2023. Il est en toute logique préférable de penser que pour l'échantillon de 2023, ce soit la valeur du TAC qui soit correcte, et non celle des bicarbonates.

Une analyse plus approfondie de cet échantillon est prévue dans la suite de ce travail, en calculant sa balance ionique pour vérifier si son analyse est fiable.

Une dernière remarque à faire sur ce calcul des concentrations en bicarbonates, est l'absence de tout paramètre permettant de calculer la concentration de HCO_3^- pour **Takeda_Pz5**.

Pour déterminer cette concentration, on pourrait émettre l'hypothèse que la balance ionique est nulle. La somme des cations majeurs doit être égale à celle des anions majeurs. Pour ce faire, il faut connaître la concentration des différents ions majeurs pour pouvoir déduire celle des bicarbonates. Cependant, pour une raison inconnue, la concentration en sodium n'a pas non plus été analysée. Il n'est donc pas possible de déterminer la concentration en bicarbonates, ni de vérifier la fiabilité de l'analyse de cet échantillon d'eau.

4.2.2. Fiabilité des résultats

Le Tableau 4-2 reprend l'ensemble des échantillons d'eau analysés, en fonction des différents sites où ils ont été prélevés. On retrouve dans ce tableau la somme des cations majeurs ainsi que la somme des anions majeurs, pour chaque échantillon. Ces sommes sont exprimées en meq/L .

La conductivité électrique de chaque échantillon, mesurée au laboratoire, est également reprise. En effet, puisque la conductivité électrique d'un milieu représente sa capacité à conduire le courant électrique, elle dépend de la concentration totale en ions du milieu.

Dans les eaux naturelles, on estime que $1 \text{ meq/L} = 100 \mu\text{S/cm}$. Cette estimation est une approximation empirique mais ne découle pas d'une loi physique stricte.

Ainsi, en divisant par 100 les conductivités électriques mesurées en laboratoire, elles doivent être dans le même ordre de grandeur que la somme des cations et celle des anions, exprimées en meq/L .

En effet, comme expliqué précédemment, la somme des anions doit être égale à celle des cations, pour obtenir une balance ionique électriquement nulle.

	Nom	Cations (meq/L)	Anions (meq/L)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	CE/100	Balance ionique (%)
Parlement	F2	6,77	6,73	573	5,73	0,31
	F3a	6,59	6,43	611	6,11	1,23
	F4	9,55	6,66	613	6,13	17,84
Takeda	PP2	7,64	8,57	800	8	-5,75
	PP1	7,74	8,26	740	7,4	-3,22
	PP4	8,98	9,36	860	8,6	-2,07
	Pz5					
CSPO	PA7	8,18	8,10	770	7,7	0,49
	PA4	5,96	6,23	630	6,3	-2,21
	PA2	6,53	6,89	640	6,4	-2,65
	PO3	6,26	6,19	570	5,7	0,56
UCB	P1	6,48	6,14	518	5,18	2,67
	P2	6,33	6,06	478	4,78	2,12
	P3	6,22	6,08	483	4,83	1,18
	P4(v)	6,07	6,01	430	4,3	0,51
Vayamundo	P1(2023)	2,95	5,30	248	2,48	-28,52
	P3	4,39	4,41	430	4,3	-0,16
	P1(2024)	2,77	2,88	290	2,9	-2,00
	P4	2,06	2,24	230	2,3	-4,03
	P7	2,82	2,92	300	3	-1,70
	P6	2,98	3,25	300	3	-4,34
Ahlstrom	PP1	10,08	10,43	951	9,51	-1,69
	PP2	8,67	9,20	799	7,99	-2,92
	PP3	11,10	11,02	980	9,8	0,35
	PP4	10,67	10,63	948	9,48	0,21
	PzP2	11,64	11,71	1078	10,78	-0,30
	PzP3	8,02	8,53	793	7,93	-3,07
Droixhe	PP8	8,12	7,72	684	6,84	2,51
Martelange	Pz1	18,01	18,42	1483,1	14,831	-1,13
	Pz2	3,44	3,46	356,8	3,568	-0,32
	Desc(-60m)	19,61	19,97	1578	15,78	-0,91
	Desc(-20m)	7,07	7,10	681,7	6,817	-0,20
	Desc(nuage)	17,51	17,72	1446,3	14,463	-0,60
	Salle0_bas	4,31	4,32	445,4	4,454	-0,14
	Salle0_haut	2,25	2,24	248,8	2,488	0,04
	Salle1_bas	17,75	18,09	1462	14,62	-0,95
	Salle1_haut	2,01	2,05	229,8	2,298	-0,99
Safran	FC5	9,39	8,18	713	7,13	6,90
	FC2	8,86	8,29	737	7,37	3,33
	FC4	9,54	9,02	796	7,96	2,83
	FC3	8,94	6,83	599	5,99	13,37
	FC1(2025)	9,19	8,89	845,5	8,455	1,63
	FH1(2025)	7,78	7,94	732,6	7,326	-1,00
	FC4(2025)	10,25	9,94	943,7	9,437	1,54
	FC2-4(2025)	9,15	8,92	840,4	8,404	1,29
	FC5(2025)	9,34	9,14	838,3	8,383	1,11
	FC2-6(2025)	9,64	9,58	896,9	8,969	0,31

Tableau 4-2 : Balance ionique des différents échantillons d'eau

En analysant le Tableau 4-2, on constate que la majorité des échantillons analysés ont une balance ionique comprise entre $\pm 5\%$, ce sont les balances ioniques représentées en vert dans la dernière colonne du tableau. La somme des cations est très proche de celle des anions, et correspond à la mesure de conductivité électrique divisée par 100. Pour tous ces échantillons, les analyses réalisées par les laboratoires sont fiables.

Cependant, deux échantillons d'eau, représentés en orange, ont une balance ionique comprise entre 5 et 10%. Et trois échantillons ont une balance ionique qui excède les 10%, elles sont repérables en rouge.

Dans un premier temps, l'échantillon **Takeda_Pz5** est à écarter puisque les concentrations en sodium et en bicarbonates, qui sont des ions majeurs, n'ont pas été analysées.

L'échantillon **Takeda_PP2**, quant à lui, a une balance ionique de $-5,75\%$. Elle est légèrement en dehors de la marge de $\pm 5\%$, mais l'erreur reste acceptable.

Pour suivre et concernant Safran, les quatre premiers échantillons présentés dans le tableau, ont été prélevés par Artesia et analysés par le laboratoire Aquanalis. L'échantillon **Safran_FC5** a été prélevé le 3 décembre 2024, tandis que **Safran_FC2** et **Safran_FC4** ont été prélevés le 12 décembre 2024. L'échantillon **Safran_FC3** a, quant à lui, été prélevé le 9 janvier 2025.

D'autres prélèvements d'échantillons d'eau ont été réalisés sur le site de Safran par les étudiants de Master 1 ingénieur civil des mines et géologues, dans le cadre d'un cours à l'Université de Liège. Ces échantillons ont été analysés entre le 6 mars 2025 et le 20 mars 2025. Le laboratoire de l'Université de Liège s'est chargé de l'analyse des échantillons d'eau pour les éléments majeurs, et la CILE s'est chargée de celle des métaux.

L'échantillon **Safran_FC5**, prélevé par Artesia, a une balance ionique de $6,90\%$. Même si cette balance ionique est inférieure à 10% et peut être considérée comme acceptable, un échantillon a été prélevé dans le même piézomètre par les étudiants de l'Université de Liège. Cet échantillon présente une balance ionique de $1,11\%$. La balance ionique de cet échantillon est plus fiable et on garde uniquement cet échantillon pour les analyses futures.

L'échantillon d'eau **Safran_FC4** a également été analysé deux fois, mais les balances ioniques des deux analyses réalisées sont situées sous 5% . On gardera les deux prélèvements pour les analyses futures. Enfin, le Tableau 4-2 indique que l'échantillon d'eau **Safran_FC3**, prélevé par Artesia, a une balance ionique de $13,37\%$. L'analyse réalisée n'est dès lors pas fiable, et l'échantillon ne peut pas être utilisé pour des analyses futures. En observant la conductivité électrique de cet échantillon, elle vaut $599 \mu S/cm$. Les sommes des cations et des anions devraient donc être proches de $5,99 meq/L$. C'est le cas concernant la somme des anions qui vaut $6,83 meq/L$, mais la somme des cations est plus élevée et vaut $8,94 meq/L$. Les cations et les anions ne s'équilibrent pas comme ils le devraient. Le problème d'analyse est dû à la valeur des cations, qui est largement supérieure à celle de la conductivité électrique divisée par 100. Cet échantillon doit donc être retiré du jeu de données.

Après, l'échantillon d'eau **Parlement_F4** a également une balance ionique qui montre une erreur dans les analyses, avec $17,84\%$. Cette fois encore, la somme des cations est trop élevée par rapport à celle des anions, avec $9,55 meq/L$ contre $6,66 meq/L$. On pourrait penser qu'on a oublié de prendre en compte des anions mineurs, qui auraient une concentration assez forte que pour influencer la balance ionique, mais ce n'est pas le cas. En effet, en comparant les valeurs des sommes des anions et des cations avec la valeur de la conductivité électrique, on constate que l'approximation de $1 meq/L = 100 \mu S/cm$, est globalement respectée pour la somme des anions, puisque la conductivité électrique est égale à $613 \mu S/cm$. C'est donc la somme des cations qui est trop élevée par rapport à la valeur de

conductivité électrique mesurée. L'analyse de cet échantillon d'eau n'est pas fiable et il faut l'écartier du jeu de données pour les analyses futures.

Pour finir, l'échantillon **Vayamundo_P1(2023)** présente la balance ionique déviant le plus du jeu de données, avec une valeur de $-28,52\%$. Dans ce cas-ci, la somme des anions est trop élevée par rapport à celle des cations, avec $5,30 \text{ meq/L}$ et $2,95 \text{ meq/L}$. La somme des cations semble correcte puisqu'elle respecte l'approximation donnée par la conductivité électrique de $1 \text{ meq/L} = 100 \mu\text{S/cm}$. En effet, la conductivité électrique mesurée en laboratoire pour cet échantillon est de $248 \mu\text{S/cm}$.

Comme on l'a vu dans le calcul des bicarbonates, la valeur des bicarbonates déterminée au laboratoire ne correspond pas à celle calculée à l'aide du TAC. C'est cette valeur trop élevée des bicarbonates, déterminée au laboratoire, qui fait exploser la somme des anions, déséquilibrant la balance ionique. Un deuxième échantillon a été prélevé au même endroit en 2024 et la détermination des bicarbonates a montré une concentration bien plus faible, qui donne une balance ionique tout à fait acceptable. L'analyse de l'échantillon *Vayamundo_P1(2023)* ne donne pas des résultats fiables et est écarté du jeu de données. On garde l'échantillon *Vayamundo_P1(2024)*, qui présente une balance ionique tout à fait acceptable.

En définitive, on peut considérer que 42 échantillons d'eau sont suffisamment fiables sur les 47 échantillons d'eau disponibles initialement.

4.3. Caractérisation hydrochimique des eaux à l'aide du diagramme de Piper

Le diagramme de Piper est tracé à l'aide du logiciel Diagrammes pour Windows (Simler, 2015), développé à l'Université d'Avignon. Les échantillons d'eau sont représentés dans deux diagrammes ternaires. Le premier reprend les principaux cations, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ et le deuxième les principaux anions, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et HCO_3^- . Un diagramme en losange reprend l'ensemble des ions. Les échantillons d'eau sont représentés dans ces deux diagrammes en fonction de leur concentration relative.

Les diagrammes ternaires montrent les cations et les anions dominants et le diagramme losange permet de déterminer le faciès hydrochimique des différents échantillons. Tous les échantillons d'eau, dont l'analyse est considérée comme fiable par le calcul des balances ioniques, sont replacés dans le diagramme de Piper de la Figure 4-2.

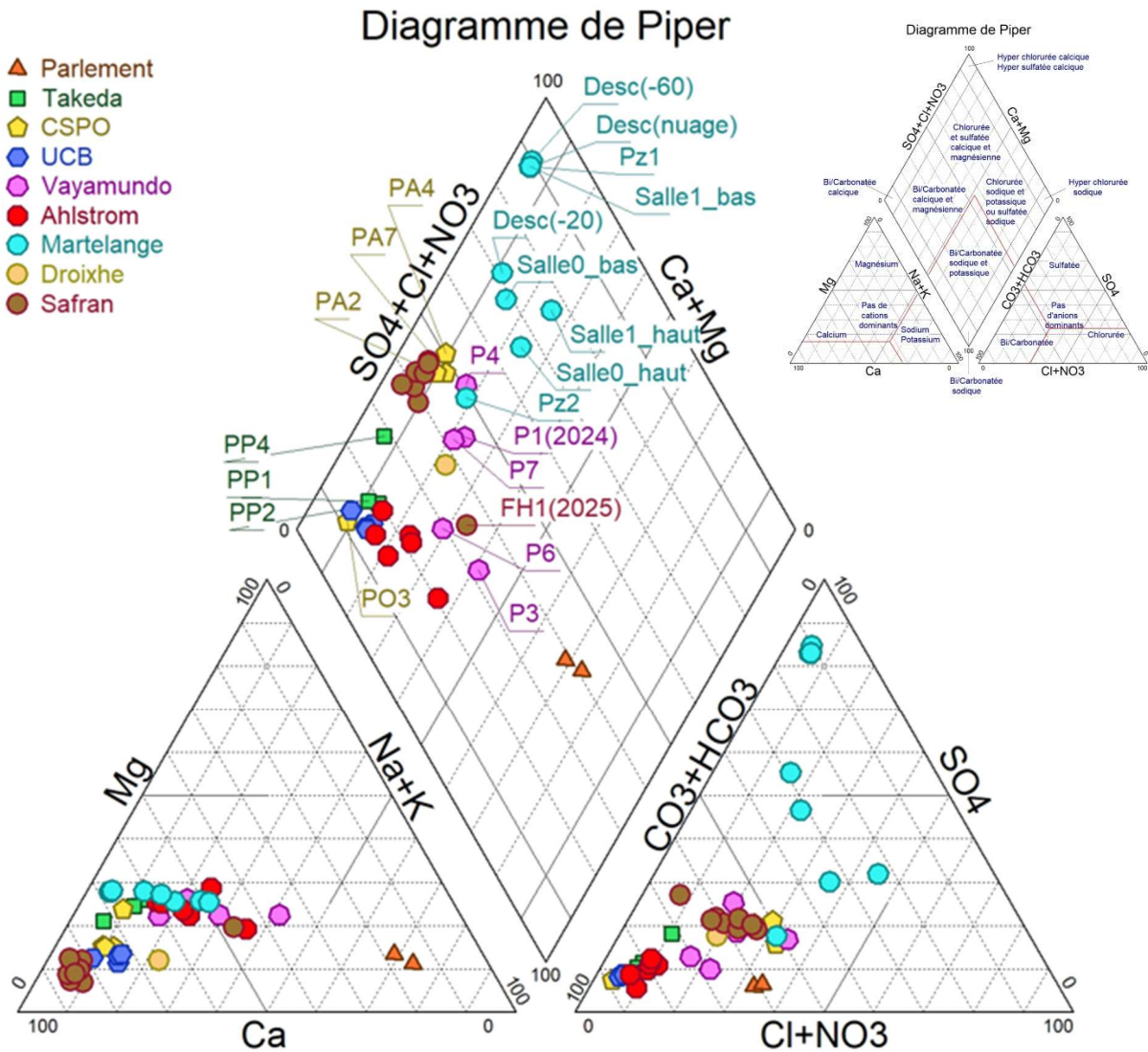


Figure 4-2 : Diagramme de Piper avec étiquettes des échantillons

Les différents faciès hydrochimiques sont représentés sur le diagramme présent en haut à droite de la Figure 4-2. En fonction du site où les échantillons d'eau ont été prélevés, on constate que des faciès hydrochimiques différents apparaissent.

Le faciès dominant est de type bicarbonaté calcique. Cependant les échantillons de Martelange présentent un faciès chloruré et sulfaté calcique, et ceux du Parlement sont bicarbonatés sodiques et potassiques.

Pour la majorité des échantillons d'eau, le calcium est le cation dominant. Les échantillons du Parlement contiennent une proportion importante de sodium et/ ou de potassium. Quelques échantillons de Martelange, Ahlstrom, Vayamundo et Safran ne présentent pas de cations dominants. La forme anionique dominante est le HCO_3^- . Toutefois, Martelange présente des échantillons avec le SO_4^{2-} comme anion dominant et d'autres échantillons sans anions dominants.

Le diagramme de la Figure 4-2 montre que, pour certains sites, les échantillons prélevés présentent entre eux une minéralisation similaire. C'est le cas des échantillons du site d'UCB, de Takeda, d'Ahlstrom ou encore du Parlement, qui ont tous leurs échantillons proches les uns des autres.

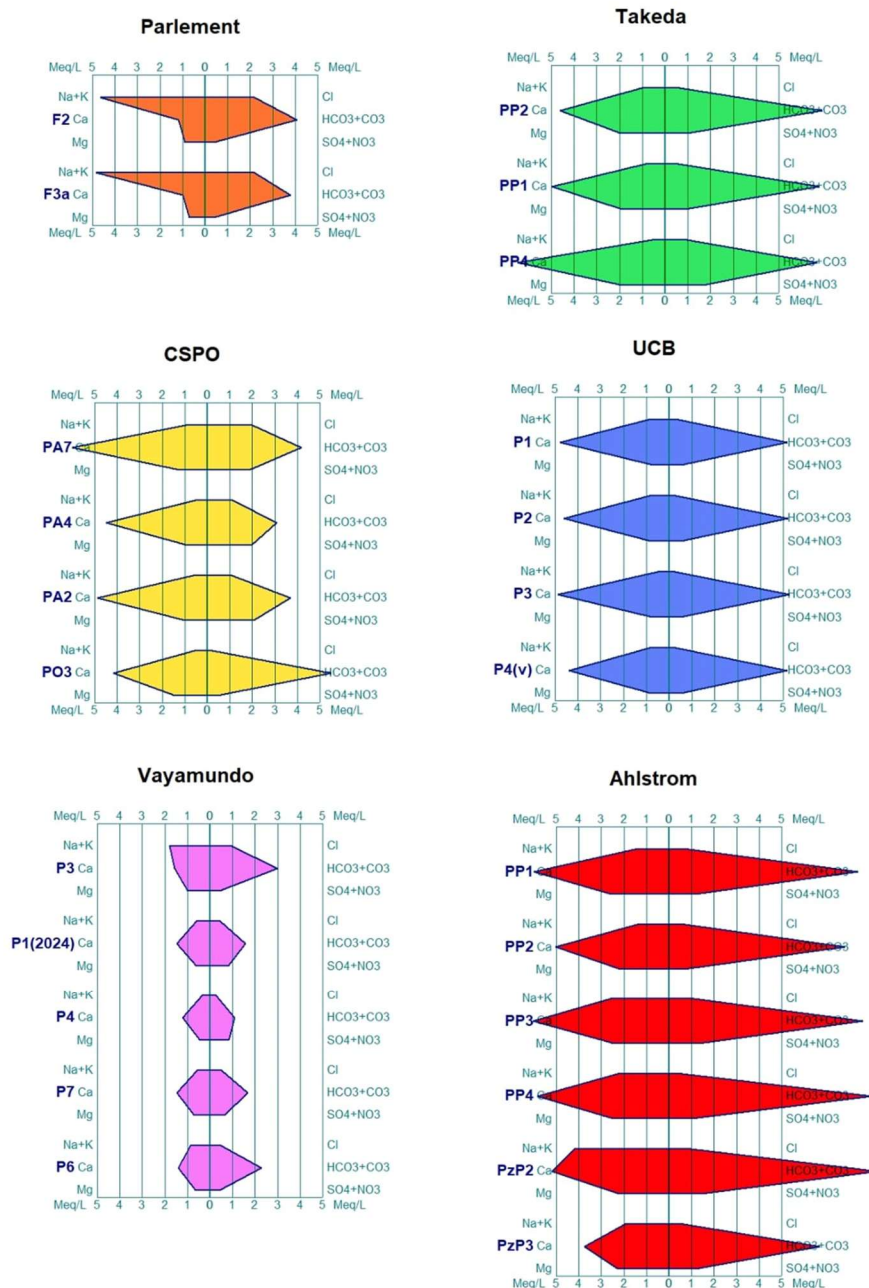
Pour le site de CSPO, 3 échantillons sont groupés, PA2, PA4 et PA7, et PO3 est éloigné de ce groupe. On retrouve une séparation entre ces échantillons car ils ne proviennent pas tous de la même couche géologique. Les 3 échantillons groupés ont été prélevés dans les sables du Bruxellien alors que PO3 provient du socle Cambro-silurien. D'ailleurs, on constate que cet échantillon de CSPO, forme un groupe avec les autres échantillons provenant également du socle, mais ayant été prélevés sur d'autres sites, à savoir les sites d'UCB et de Takeda.

Le même type de raisonnement est également correct pour les échantillons prélevés à Safran. Tous les échantillons prélevés dans les craies forment un groupe. Mais on retrouve un échantillon éloigné de ce groupe, FH1, qui ne vient pas de la même formation mais du Houiller.

Concernant les échantillons de Vayamundo et de Martelange, les échantillons d'un même site présentent des compositions assez différentes entre eux.

4.4. Caractérisation hydrochimique des eaux à l'aide du diagramme de Stiff

Le jeu de données peut également être caractérisé par la représentation des minéralisations des différents échantillons d'eau sur le diagramme de Stiff. Ce type de diagramme permet de représenter la minéralisation de chaque échantillon individuellement. Les échantillons de chaque site sont représentés à la Figure 4-3. La couleur de chaque site correspond à la couleur du site sur le diagramme de Piper de la Figure 4-2. Sur le diagramme de Stiff, les minéralisations sont exprimées en *meq/L*. Les échelles de concentration sont les mêmes sur les différents graphiques pour permettre une comparaison rapide des différences de minéralisation entre les différents échantillons.



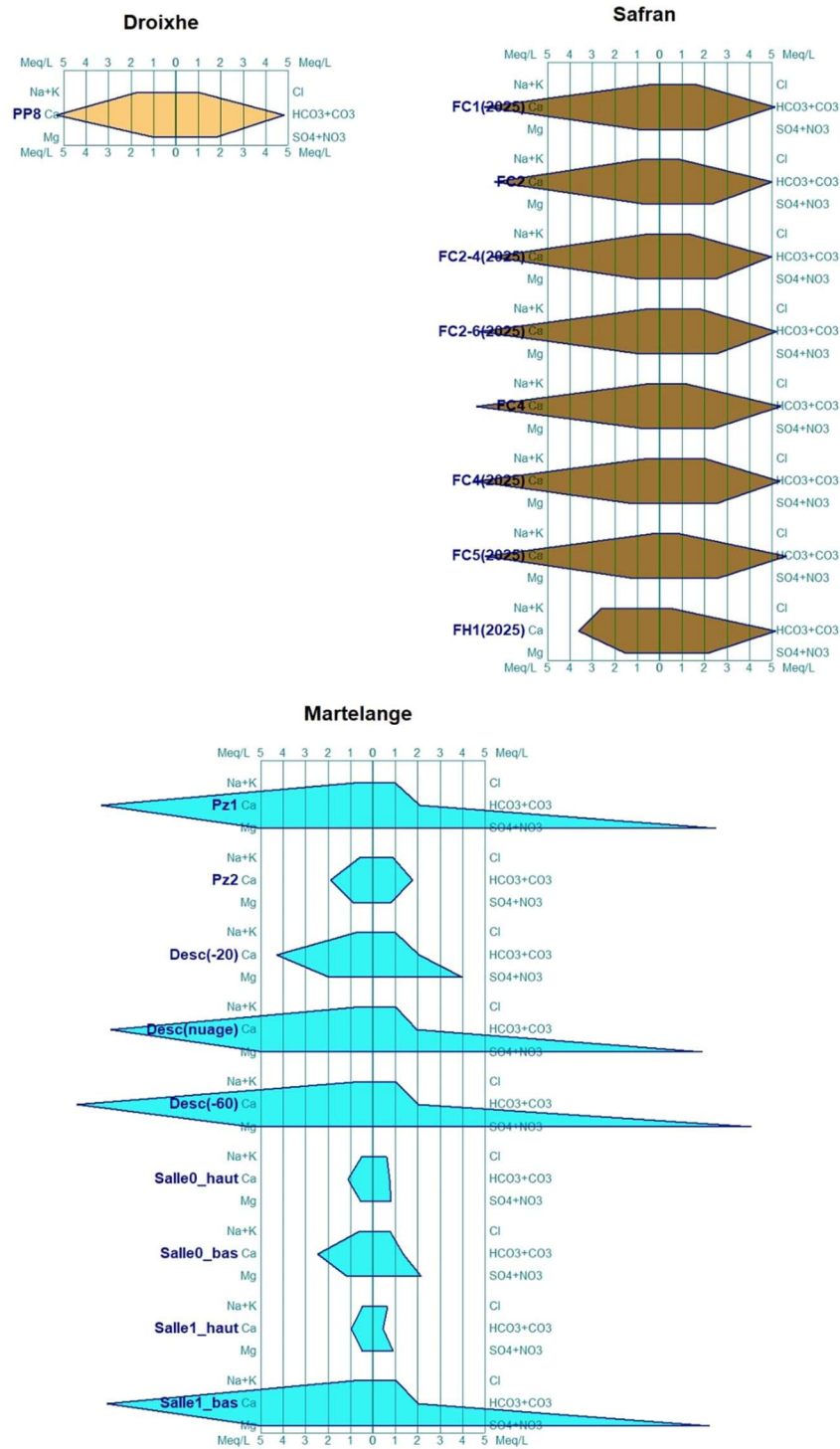


Figure 4-3 : Diagrammes de Stiff

Il est intéressant d'observer la minéralisation des différents échantillons d'eau car cette observation peut fournir une première indication sur la propension de certaines eaux à conduire plus vite ou non à de la précipitation.

En comparant les minéralisations des différents sites entre elles, on constate que plusieurs sites ont des minéralisations semblables avec des polygones qui se ressemblent. C'est le cas de Takeda, CSPO, UCB, Ahlstrom, Droixhe et Safran, qui montrent des polygones étendus vers les bicarbonates et le calcium. Pour Ahlstrom, la proportion de bicarbonates est plus importante que pour les autres sites et pour Safran on retrouve une minéralisation plus importante en calcium.

Pour le Parlement, les polygones de minéralisation sont différents des autres sites. Les anions les plus abondants sont les bicarbonates mais les cations les plus abondants sont le sodium et/ou le potassium. Ce constat est le même que celui observé sur le diagramme de Piper.

Le site de Vayamundo présente une minéralisation beaucoup moins importante que celle des autres sites.

Finalement, le site de Martelange présente des échantillons avec des minéralisations très différentes, avec deux groupes assez distincts. Le premier formé des échantillons Pz1, Desc(nuage), Desc(-60) et Salle1_bas qui sont très minéralisés, avec de fortes concentrations en calcium et en sulfates. Le deuxième groupe présente des échantillons d'eau beaucoup moins minéralisés.

5. Chapitre 5 : Analyse des données par PHREEQC

5.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, les processus d'acquisition de données sur terrain et de traitement de ces données ont été développés. Le calcul des balances ioniques a permis de sélectionner un jeu de données fiables. La réalisation des diagrammes de Piper et de Stiff ont, quant à eux, permis de mettre en évidence les différents types de faciès hydrochimiques. Ce jeu de données peut désormais être analysé à l'aide du logiciel PHREEQC. L'objectif est de répondre à la problématique de ce travail de fin d'études, en déterminant les interférences géochimiques des différents sites d'études.

Lors de l'utilisation des eaux souterraines pour des projets de géothermie en système ouvert, les paramètres des eaux sont modifiés. Des modifications de la température de l'eau, de l'oxygène dissous ou encore du pH peuvent avoir un impact sur le fonctionnement du système géothermique. Différents problèmes sont susceptibles de se produire lors de la modification de ces paramètres.

Un premier problème qui peut apparaître est la précipitation des minéraux carbonatés, à la suite d'une augmentation de température par chauffage de l'eau dans la pompe à chaleur.

Un deuxième problème peut survenir lorsque l'eau est extraite du forage, et se retrouve au contact de l'atmosphère. L'oxygénation de l'eau favorise les réactions d'oxydoréduction du fer et du manganèse, qui s'oxydent et précipitent.

Le logiciel PHREEQC permet de tester l'impact de modifications des paramètres sur base des analyses chimiques de départ. Ce logiciel est utilisé pour voir comment évoluent les équilibres chimiques en fonction des conditions opérationnelles. Pour prédire le risque de précipitation, les indices de saturation de différents minéraux sont calculés par PHREEQC dans les différentes conditions.

Les principaux paramètres de l'eau, qui varient et provoquent des problèmes, sont la température et la concentration en oxygène dissous. Des variations du pH et de la quantité de sulfates sont également testées afin de constater l'impact sur la précipitation des minéraux.

5.2. Logiciel PHREEQC

Le logiciel PHREEQC est un programme informatique écrit en langage de programmation C. Il est conçu pour effectuer une grande variété de calculs géochimiques en phase aqueuse. Il permet de simuler des réactions chimiques et des processus de transport, dans des eaux naturelles ou polluées. Le programme est basé sur la chimie à l'équilibre des solutions aqueuses. Il prend en compte les interactions avec les minéraux, les gaz, les solutions solides, les échangeurs et les surfaces de sorption. Le nom PHREEQC, pour « pH - Rédox – Equilibrium – Calculations », explique cette approche. (Iratwibutse et al, 2022)

5.2.1. Indice de saturation

Le logiciel PHREEQC est utilisé pour déterminer les indices de saturation des différents minéraux qui peuvent être présents dans l'eau.

L'indice de saturation se définit comme le logarithme du quotient du produit d'activité ionique (IAP) et de la constante du produit de solubilité (K_{sp}).

$$SI = \log_{10} \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right) \quad (5-1)$$

L' IAP est calculé à partir des activités des ions en solution. Il dépend à la fois du coefficient d'activité de l'élément et de la concentration de ce dernier dans le milieu. Ce produit tient compte de la force ionique, de la température et de la formation de complexes.

Le produit de solubilité est déterminé de manière similaire, mais en utilisant des données de solubilité à l'équilibre, corrigées à la température appropriée de l'eau. (Merkel et al, 2005)

L'indice de saturation SI indique si une solution est en équilibre avec une phase minérale secondaire, ou si elle est sous-saturée ou sursaturée par rapport à celle-ci. Une valeur de 0 indique l'équilibre et une valeur de 1 correspond à une sursaturation d'un facteur 10, vis-à-vis d'une certaine phase minérale. Une valeur de -2 correspond alors à une sous-saturation d'un facteur 100.

En pratique, on peut considérer qu'il y a équilibre pour une plage de valeurs comprises entre -0,5 et +0,5. Si la valeur est inférieure à -0,5 on considère que la solution est sous-saturée par rapport au minéral concerné. Si le SI dépasse +0,5 on considère que l'eau est sursaturée par rapport à ce minéral. (Brouyère, 2023)

5.2.2. Paramètres nécessaires à PHREEQC pour calculer les indices de saturation

Pour calculer les indices de saturation, il est nécessaire de fournir à PHREEQC un certain nombre de paramètres. Un changement de ces paramètres entraîne des variations dans les indices de saturation.

5.2.2.1. Température et pH

Dans un premier temps, il est nécessaire de spécifier la température et le pH de l'échantillon d'eau. La température donnée est celle à laquelle le pH a été mesuré. Idéalement, ce sont les paramètres relevés in-situ qui sont nécessaires pour se placer dans les conditions du milieu. Cependant, pour la majorité des analyses, ce sont les valeurs mesurées en laboratoire qui sont disponibles. La température ne correspond donc pas à la température réelle du milieu dans lequel l'échantillon d'eau a été prélevé.

PHREEQC permet de suivre l'évolution des indices de saturation des minéraux sur un intervalle de température donné. L'intervalle de température qui est considéré pour tester les variations des indices de saturation, est compris entre 4°C et 40°C. En effet, la température de l'eau souterraine en Belgique est de l'ordre de 10-12°C, et la pompe à chaleur a pour but d'atteindre des températures de l'ordre de 40°C. De plus, l'eau est souvent réinjectée avec un écart de température (ΔT) d'environ 6°C. (Dassargues, 2024)

Les indices de saturation des minéraux peuvent ainsi être déterminés pour n'importe quelle température prise dans l'intervalle donné, dont la température naturelle de l'eau.

5.2.2.2. Potentiel d'oxydoréduction

Un paramètre nécessaire au bon fonctionnement des simulations réalisées par PHREEQC est le potentiel électronique, pE . Le potentiel électronique n'est pas mesuré in-situ ou en laboratoire. C'est la valeur du potentiel d'oxydoréduction qui est mesurée. Une fois cette valeur connue, il suffit d'utiliser la formule,

$$pE = \frac{Eh * F}{RT \ln(10)} \quad (5-2)$$

présentée précédemment, pour déterminer le potentiel électronique du milieu.

Les valeurs de ce paramètre sont mesurées in-situ et donne une indication de l'état d'oxydation du milieu. Dans le cas où le pE est élevé, on parlera d'environnement oxydant alors que dans le cas contraire, l'environnement est réducteur.

Si cette valeur est connue et fournie à PHREEQC, il l'utilise pour calculer la distribution des espèces rédox.

Cependant, la mesure du potentiel rédox est une mesure indicative, qui n'est pas précise. Dans la majorité des cas, la mesure du potentiel rédox n'a pas été effectuée sur terrain ou n'est pas fiable. PHREEQC détermine alors ce potentiel électronique d'une autre façon.

Il peut déduire le potentiel électronique à partir de couples rédox. En fonction des espèces présentes dans l'échantillon d'eau analysé, il peut utiliser leur concentration pour déterminer le potentiel rédox de l'eau. Dans la majorité des cas, il est nécessaire de connaître la concentration des deux espèces du couple pour déterminer le pE .

Lorsque de l'oxygène est présent dans le milieu, PHREEQC calcule le pE à partir du couple $H_2O/O_2(aq)$. La réaction rédox pour ce couple est :



PHREEQC a alors besoin de connaître la concentration en oxygène dissous. Dans ce cas-ci, il n'y a pas besoin de donner la concentration en H_2O car l'eau est un solvant. La valeur du pH est également nécessaire car la quantité d'ions H^+ dans l'eau intervient dans l'équation utilisée par PHREEQC. En effet, il utilise une forme de l'équation de Nernst pour déterminer le potentiel électronique.

$$pE = \frac{1}{n} \left(\log_{10} \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) + n pH + \log K \right) \quad (5-4)$$

Avec :

- pE : le potentiel électronique [-]
- n : le nombre d'électrons échangés dans le couple
- a_{ox} : l'activité de l'espèce oxydée
- a_{red} : l'activité de l'espèce réduite
- K : la constante d'équilibre du couple redox, à la température donnée

La constante K provient des bases de données de PHREEQC.

Lorsque plusieurs couples rédox sont présents, PHREEQC détermine un potentiel global, résultant de l'équilibre entre tous les couples.

D'autres couples comme Fe^{3+}/Fe^{2+} , $MnO_2(s)/Mn^{2+}$, SO_4^-/HS^- ou CO_2/CH_4 peuvent participer au calcul de ce pE global par PHREEQC. Mais toutes les espèces chimiques n'ont pas été analysées dans les échantillons d'eau, et il manque donc certaines concentrations nécessaires à leur utilisation.

Dans le cadre de ce travail, le pE est principalement basé sur la présence de deux couples rédox : $H_2O/O_2(aq)$ et NO_3^-/NH_4^+ . Un pE global est donc déterminé par PHREEQC, une fois qu'il a calculé le pE de chaque couple.

5.2.3. Minéraux dont les indices de saturation sont calculés par PHREEQC

L'analyse des différents échantillons d'eau à l'aide de PHREEQC permet de déterminer les indices de saturation d'un certain nombre de minéraux secondaires. Lorsque leur limite de solubilité est atteinte, les minéraux secondaires précipitent au contact des eaux souterraines. Ces minéraux sont très importants car ils sont réactifs. Ils sont susceptibles de s'équilibrer avec leurs constituants chimiques dissous dans l'eau, contrôlant ainsi le niveau des concentrations de ces éléments (Brouyère, 2023). Les minéraux, pour lesquels l'indice de saturation est déterminé, dépendent des éléments dont la concentration est fournie à PHREEQC.

On retrouve principalement des minéraux sulfatés, carbonatés, ferreux, de manganèse et siliceux. Sur base des analyses chimiques reçues, une liste des principaux minéraux pour lesquels PHREEQC calcule les indices de saturation, est présentée dans le Tableau 5-1. Pour chacun des minéraux, les formules chimiques ainsi que les constantes de solubilité sont données. Les constantes de solubilité présentées dans le tableau correspondent à celles utilisées par PHREEQC à 25°C. En fonction de ces dernières, une première inspection permet de mettre en évidence les minéraux les moins solubles risquant de précipiter.

	Minéral	Formule chimique	Produit de solubilité	Remarques
Sulfates	Baryte	$BaSO_4$	$1,48. 10^{-10}$	
	Jarosite-K	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	$5,13. 10^{-10}$	
	Célestite	$SrSO_4$	$2,19. 10^{-7}$	
	Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$2,63. 10^{-5}$	
	Anhydrite	$CaSO_4$	$5,12. 10^{-5}$	
	Mélanterite	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$6,31. 10^{-3}$	
	Arcanite	K_2SO_4	$1,13. 10^{-2}$	
	Epsomite	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$1,86. 10^{-2}$	
	Hexahydrate	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$2,69. 10^{-2}$	
	Mirabilite	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	$6,31. 10^{-2}$	
	Kiesérite	$MgSO_4 \cdot H_2O$	$6,92. 10^{-2}$	
Thénardite	Na_2SO_4	$4,90. 10^{-1}$		
Carbonates	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	$7,94. 10^{-18}$	Cinétique lente
	Rhodochrosite	$MnCO_3$	$7,41. 10^{-12}$	
	Sidérite	$FeCO_3$	$1,26. 10^{-11}$	
	Withérite	$BaCO_3$	$5,37. 10^{-10}$	
	Calcite	$CaCO_3$	$3,24. 10^{-9}$	
	Aragonite	$CaCO_3$	$4,57. 10^{-9}$	
	Strontianite	$SrCO_3$	$5,12. 10^{-5}$	
Hydroxydes de fer	Goethite	$FeOOH$	$9,12. 10^{-2}$	Cinétique lente
	Ferrihydrite	$Fe(OH)_3$	$7,76. 10^4$	
Oxydes de fer	Hématite	Fe_2O_3	$8,32. 10^{-5}$	Cinétique lente
Sulfures de fer	Pyrite	FeS_2	$3,55. 10^{-19}$	Cinétique lente
	Mackinawite	FeS	$2,24. 10^{-5}$	
Phosphates de fer	Vivianite	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$1. 10^{-36}$	
Hydroxydes de manganèse	Pyrochroïte	$Mn(OH)_2$	$1,58. 10^{15}$	
	Manganite	$MnOOH$	$2,19. 10^{25}$	Cinétique lente
Oxydes de manganèse	Pyrolusite	$MnO_2 \cdot H_2O$	$1,66. 10^{41}$	Cinétique lente
	Hausmannite	Mn_3O_4	$6,03. 10^{60}$	

Tableau 5-1 : Produits de solubilité des minéraux dont les indices de saturation sont calculés par PHREEQC (L'unité du produit de solubilité n'est pas universelle. Elle s'exprime sur base des activités des ions. Pour chaque ion, l'activité est exprimée en mol/L)

La liste du Tableau 5-1 reprend uniquement les catégories de minéraux qui sont analysées dans la suite de ce travail. Si d'autres ions sont présents dans les analyses d'eau, d'autres minéraux peuvent se former également.

Par l'analyse des produits de solubilité des différents minéraux, il est possible de mettre en évidence ceux qui sont les plus susceptibles de précipiter. Plus le produit de solubilité est faible, moins le minéral est soluble et plus le risque de précipitation est élevé.

Une première observation permet d'affirmer que les produits de solubilité des carbonates sont en général plus faibles que ceux des sulfates. Les carbonates semblent plus susceptibles de précipiter que les sulfates. Toutefois, la précipitation des carbonates dépend fortement de paramètres chimiques, tels que la pression partielle de CO_2 ou le pH, qui peuvent impacter ce risque.

Il est également possible d'observer que le produit de solubilité varie en fonction de l'hydratation du minéral. Lorsque le minéral est hydraté, son produit de solubilité est légèrement plus faible que lorsque le minéral est anhydre. Il a par conséquent plus tendance à précipiter.

Parmi les sulfates, les minéraux ayant les produits de solubilité les plus faibles sont la jarosite-K, la baryte, la célestite, l'anhydrite et le gypse.

Pour les carbonates, les produits de solubilité sont tous faibles. Le risque de précipitation des différents minéraux est expliqué ultérieurement, dans la partie de ce travail consacré à l'impact de la température sur les minéraux carbonatés (5.3.2).

Concernant les minéraux de fer et de manganèse, les principaux minéraux qui risquent de précipiter sont les minéraux d'oxydes et d'hydroxydes, qui se forment à partir d'ions oxydés.

L'analyse de quelques cas particuliers va permettre de mettre en évidence l'impact de la variation de la température et de l'oxygénation de l'eau sur les différentes catégories de minéraux. Tous les échantillons d'eau prélevés sont analysés à l'aide de PHREEQC, mais toutes les analyses ne sont pas développées en détail dans ce travail. Au Chapitre 6, un tableau de synthèse reprend l'ensemble des échantillons et des conclusions, avec le risque de précipitation de chaque minéral.

5.3. Impact du chauffage de l'eau

Le chauffage de l'eau en géothermie produit une variation de la température de l'eau souterraine. Parmi les différentes catégories de minéraux présents dans le Tableau 5-1, la variation de la température a principalement un impact sur la précipitation des minéraux carbonatés.

Comme expliqué dans la partie consacrée à l'état de l'art, la précipitation des minéraux sulfatés est rarement rencontrée dans la géothermie basse énergie. Le logiciel PHREEQC est tout de même utilisé pour calculer les indices de saturation des minéraux sulfatés, et constater l'impact d'une variation de température sur ces derniers.

Les effets d'une variation de température sont également testés sur les minéraux de fer et de manganèse.

5.3.1. Les minéraux sulfatés

Dans un premier temps, un graphique reprenant l'ensemble des minéraux sulfatés est visible en annexe à la Figure B-1. Il montre l'évolution des indices de saturation avec la température. La modélisation de l'évolution des indices de saturation des sulfates en fonction de la température a été effectuée sur tous les échantillons d'eau. Cependant, les comportements des minéraux dans les différents échantillons sont très semblables, et un seul cas est illustré ici. Il s'agit de l'échantillon prélevé dans le puits PP2 à Takeda.

Les minéraux qui ont les plus grands produits de solubilité dans le Tableau 5-1, ont des indices de saturation très faibles, inférieurs à -5. Ces minéraux ne seront pas davantage abordés au sein de ce travail, car ils ne provoqueront pas d'interférences géochimiques.

La Figure 5-1 illustre l'évolution des indices de saturation des minéraux sulfatés, ayant un faible produit de solubilité, en fonction de la température. On retrouve l'anhydrite, la baryte, la célestite et le gypse.

La jarosite-K est absente sur le graphique car son indice de saturation se situe entre -25 et -22. Sa présence réduit la visibilité des droites des autres minéraux.

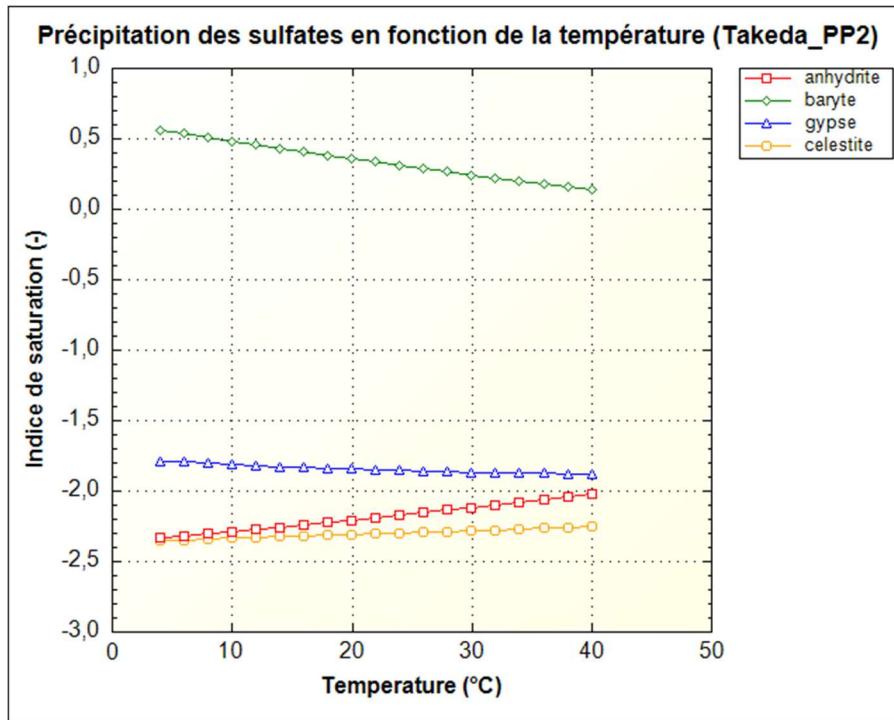


Figure 5-1 : Évolution des indices de saturation des minéraux sulfatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP2 à Takeda

À la température naturelle de l'eau, de l'ordre de 10°C, le seul minéral de sulfate ayant son indice de saturation supérieur à 0 est la baryte. Cet indice reflète potentiellement un risque de précipitation. Les indices de saturation des différents minéraux varient que faiblement avec la température. Cette dernière n'impacte pas beaucoup les indices de saturation des sulfates.

On constate que le **gypse et l'anhydrite** ont des comportements différents, alors que ce sont tous deux des sulfates de calcium. La différence vient du fait que le gypse est un minéral hydraté et pas l'anhydrite. Ces deux minéraux sont formés des mêmes éléments, à savoir Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

Cependant leur K_{sp} est différent car la stabilité thermodynamique de leur phase solide n'est pas la même. En effet, le gypse contient des molécules d'eau. Le produit de solubilité varie donc entre un minéral anhydre ou hydraté. Ce produit est plus élevé pour les composés anhydres, comme l'anhydrite avec un K_{sp} de $5,12 \cdot 10^{-5}$ à 25°C. Il est plus faible lorsque le minéral est hydraté, comme le gypse avec un K_{sp} de $2,63 \cdot 10^{-5}$ à la même température. L'eau d'hydratation intervient donc comme facteur de stabilité. On observe que la courbe du gypse est située au-dessus de celle de l'anhydrite. Le produit de solubilité du gypse est plus faible, par conséquent son indice de saturation est plus élevé.

D'après Voigt et Freyer (2023), lorsque la température augmente, l'indice de saturation du gypse a tendance à diminuer avec la température. Par contre, celui de l'anhydrite augmente. La tendance est similaire entre tous les composés hydratés et anhydres. Elle s'explique par le fait que l'augmentation de la température rend le gypse instable au profit de l'anhydrite. Ainsi, le gypse voit son indice de saturation diminuer et l'anhydrite voit le sien augmenter.

La **celestite** est également un minéral anhydre. Il s'agit d'un minéral de sulfate de strontium. Son comportement est semblable à celui de l'anhydrite. Son indice de saturation augmente légèrement avec la température, mais la tendance est moins marquée. Sa solubilité reste presque stable lorsque la température augmente.

En observant à présent la courbe de la **baryte**, à la température naturelle de l'eau proche de 10°C, l'indice de saturation vaut 0,5. La baryte est très peu soluble et son produit de solubilité à 25°C est assez faible et vaut $1,48 \cdot 10^{-10}$. La baryte est donc un minéral qui précipite facilement.

Lorsque la température augmente, la solubilité de la baryte augmente également. Son produit de solubilité passe de $8,51 \cdot 10^{-11}$ à 4°C à $1,95 \cdot 10^{-10}$ à 40°C, ce qui permet à la solution de contenir une plus grande proportion de Ba^{2+} et SO_4^{2-} .

La loi de Van't Hoff permet d'expliquer l'évolution du produit de solubilité, K_{sp} , avec la température. Cette loi s'exprime par la formule suivante :

$$\frac{d \ln K_{sp}}{dT} = \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \right) \quad (5-5)$$

Où ΔH° est l'enthalpie standard de dissolution (J/mol), R est la constante des gaz parfaits qui vaut $8,314 J/mol \cdot K$ et T est la température en Kelvin. (Tuckerman, 2023)

Pour la baryte, sa dissolution suit l'équation suivante :



Le réseau cristallin de la baryte est très stable, ce qui signifie que la baryte a besoin d'énergie du milieu extérieur pour se dissoudre. On parle alors de dissolution endothermique et ΔH° est positif. Ainsi, en regardant l'équation de Van't Hoff, on constate que le membre de gauche de l'équation, $\frac{d \ln K_{sp}}{dT}$, doit également être positif. Lorsque la température augmente, il faut que le produit de solubilité de la baryte augmente également.

L'indice de saturation dépend du produit de solubilité, mais également du produit d'activité ionique, IAP . Ce produit d'activité ionique dépend à la fois du coefficient d'activité de l'élément, et de la concentration de ce dernier dans le milieu.

$$IAP = a_{Ba^{2+}} * a_{SO_4^{2-}} \quad (5-7)$$

$$a_i = \gamma_i * [C]_i \quad (5-8)$$

La concentration des espèces chimiques, impliquées dans le calcul de l' IAP , peut changer avec la température, à cause de certaines réactions d'équilibre comme des réactions de complexation. De plus, le coefficient d'activité évolue également avec la température, car la force ionique varie avec cette dernière (Brouyère, 2023). Dans le cas de la baryte, l' IAP diminue légèrement avec la température. C'est principalement le fait que la réaction de dissolution de la baryte soit endothermique qui explique la diminution de l'indice de saturation avec la température.

À la température naturelle de l'eau, l'indice de saturation de la baryte est déjà supérieur à zéro, et le minéral a déjà précipité. Des minéraux de baryte sont certainement déjà présents dans le terrain. Mais il n'y aura pas de précipitation supplémentaire dans les équipements géothermiques puisque l'indice de saturation de la baryte a tendance à diminuer avec la température.

Cependant, si la température de l'eau continue d'augmenter, l'indice de saturation de la baryte peut devenir négatif. Dans ce cas, l'eau est suffisamment chaude pour dissoudre la baryte. Un risque de précipitation peut alors apparaître lorsque l'eau se refroidit.

L'allure des graphiques représentant l'évolution de l'indice de saturation des minéraux sulfatés en fonction de la température est semblable pour tous les échantillons d'eau analysés. La seule différence notable est que pour les autres sites où le baryum a été analysé en laboratoire, l'indice de saturation de la baryte n'est pas systématiquement supérieur à 0. Dans ces cas-là, le risque de précipitation est totalement absent, peu importe la température de l'eau.

5.3.2. Les minéraux carbonatés

Parmi les minéraux carbonatés présents dans le Tableau 5-1, les plus connus et les plus susceptibles de précipiter sont les carbonates de calcium, à savoir la calcite, l'aragonite et la dolomite. La calcite et l'aragonite ont la même formule chimique, $CaCO_3$, mais leurs atomes ont des configurations différentes. Autrement dit, ce sont des polymorphes (Greelane, 2018). La dolomite est un carbonate de calcium et de magnésium. Sa formation est due au remplacement des ions de calcium par des ions de magnésium. (Anshumali et al, 2023)

Les autres minéraux carbonatés présents dans le Tableau 5-1 ne seront pas traités dans ce travail. Comme expliqué précédemment, le baryum s'associe aux sulfates pour former la baryte. Il peut également s'associer aux carbonates pour former la withérite. Cependant, en regardant la solubilité de ces deux minéraux, la baryte est moins soluble que la withérite, et se forme donc préférentiellement. La withérite n'est donc pas un minéral dont la précipitation engendrera un risque dans l'utilisation des eaux souterraines pour de la géothermie.

Des analyses concernant la précipitation des carbonates sont présentées pour des échantillons d'eau provenant de trois sites différents. Ces sites sont les ardoisières de Martelange, le site de Takeda et le site d'Ahlstrom. Les résultats des autres sites ne sont pas détaillés au sein de ce rapport mais sont repris dans le Tableau 6-1 au Chapitre 6.

5.3.2.1. Ardoisières de Martelange

Le premier site analysé est le site des ardoisières de Martelange, car des dépôts de calcite sont déjà observés dans les conditions actuelles. Les diagrammes de Piper à la Figure 4-2 et de Stiff à la Figure 4-3 montrent que les différents échantillons d'eau de ce site présentent des minéralisations différentes. Ceci malgré leur faciès commun chloruré et sulfaté calcique. Différents cas sont alors détaillés.

Pour ce site, l'intervalle de température sur lequel l'évolution des indices de saturation est testée s'étend de 10°C à 80°C. En effet, du stockage thermique est envisagé dans les cavités, l'eau pouvant atteindre des températures de l'ordre de 80°C.

Dans les deux salles prévues pour du stockage thermique, 4 échantillons ont été prélevés, un dans le haut et un dans le bas de chaque cavité. Un seul des échantillons montre un indice de saturation positif pour les carbonates. Il s'agit de celui du bas de la cavité 1. L'évolution des indices de saturation de la calcite, de l'aragonite et de la dolomite, en fonction de la température de cet échantillon d'eau, est représentée à la Figure 5-2.

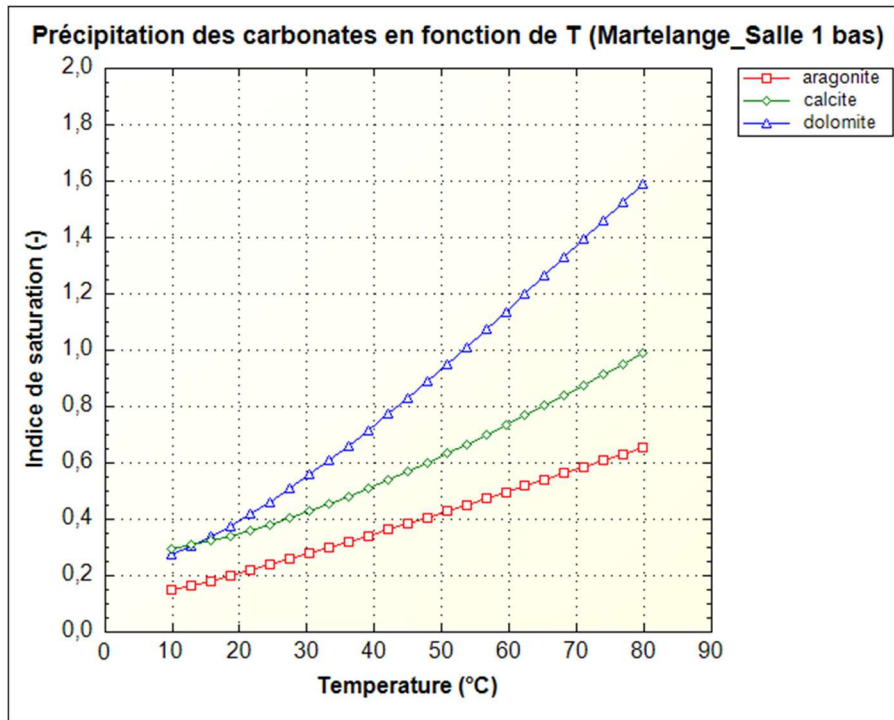


Figure 5-2 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le bas de la salle 1 des ardoisières de Martelage

Différentes observations peuvent être faites sur l'évolution des courbes des indices de saturation des différents minéraux sur le graphique de la Figure 5-2.

Tout d'abord, les **indices de saturation des différents minéraux de carbonates augmentent avec la température**, et sont donc plus susceptibles de précipiter. Cette tendance est assez caractéristique des minéraux de carbonates. En effet, les autres minéraux ont plutôt tendance à voir leur indice de saturation diminuer quand la température augmente.

Deux causes différentes sont responsables de l'augmentation de l'indice de saturation des carbonates avec l'augmentation de la température.

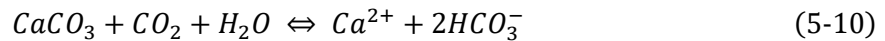
La première est que, contrairement à la baryte, dont la dissolution est endothermique, les carbonates ont une dissolution légèrement exothermique. Ce qui signifie que la dissociation de la calcite $CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$, libère de l'énergie. Dans l'équation de Van't Hoff suivante, le membre de droite est donc négatif.

$$\frac{d \ln K_{sp}}{dT} = \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \right) \quad (5-9)$$

Pour que l'équation soit respectée, il faut que le membre de gauche soit négatif également. Ce qui explique que, lorsque la température augmente, le produit de solubilité de la calcite diminue. C'est ce qui est observé lors des simulations réalisées dans PHREEQC. À 10°C, le produit de solubilité vaut $3,98 \cdot 10^{-9}$ et à 80°C, le produit de solubilité diminue et vaut $6,16 \cdot 10^{-1}$. Cette diminution du produit de solubilité entraîne une augmentation de l'indice de saturation de la calcite. Ce n'est cependant pas la seule raison de l'augmentation des indices de saturation des carbonates avec la température.

En réalité, la formation de la calcite est aussi dépendante de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. Quand la température augmente, la solubilité du CO_2 diminue. En effet, la dissolution des gaz dans l'eau est un processus exothermique. (Eppner, 2016)

Comme on l'a vu dans le chapitre consacré à l'état de l'art, la réaction de base entre les éléments du système calco-carbonique est la suivante :



Une diminution de la concentration en dioxyde de carbone dissous produit moins de H_2CO_3 et la dissociation de H_2CO_3 en HCO_3^- libérera moins d' H^+ .



Cette diminution de quantité d'ions H^+ produits fait augmenter le pH et rend le milieu plus basique.

Quand le pH augmente, la Figure 4-1 montre que la quantité de CO_3^{2-} augmente, ce qui participe à la précipitation de la calcite car l'IAP dépasse le produit de solubilité de celle-ci.

Lorsque le système est ouvert, la température accentue le phénomène de dégazage du dioxyde de carbone. En système fermé, le CO_2 total reste constant mais une redistribution des espèces entraîne une augmentation des formes HCO_3^- et CO_3^{2-} .

Une deuxième observation remarquable est la **différence de comportement de la calcite et de l'aragonite**, qui ont pourtant la même formule chimique. Cela s'explique par la différence de leur structure, l'aragonite a une structure orthorhombique tandis que la calcite a une structure trigonale. La calcite est en général plus stable que l'aragonite, ce qui fait que son produit de solubilité est plus faible. À 10°C, le produit de solubilité de la calcite est de $3,98.10^{-9}$ tandis que celui de l'aragonite vaut $5,49.10^{-9}$. Ce qui explique que l'indice de saturation de l'aragonite est toujours plus faible que celui de la calcite.

Aux conditions de surface, l'aragonite se transforme spontanément en calcite au cours du temps géologique. La plupart du temps, le carbonate des roches est de la calcite. Il est nécessaire de se situer à haute pression et à basse température pour avoir des minéraux d'aragonite au lieu de calcite. (Greelane, 2018) Les paramètres des différents sites d'étude ne correspondent pas aux conditions de précipitation de l'aragonite. On y trouvera alors principalement de la calcite.

Pour finir, l'indice de saturation de la **dolomite** est supérieur à celui de la calcite et de l'aragonite. Comme on peut le constater dans le Tableau 5-1, le produit de solubilité de la dolomite est plus faible que celui de la calcite. L'IAP, quant à lui, dépend du magnésium, contrairement à la calcite et à l'aragonite. Ainsi, en fonction de la concentration en magnésium, l'indice de saturation de la dolomite peut être plus élevé ou plus faible que celui de la calcite. Dans ce cas-ci, la concentration en magnésium fait augmenter l'indice de saturation, qui devient supérieur à celui de la calcite. De plus, l'indice de saturation de la dolomite croît plus rapidement avec la température que celui de la calcite. La Figure 5-2 montre qu'à 80°C, l'indice de saturation de la dolomite vaut 1,6 ce qui voudrait dire que sa tendance à précipiter est très probable.

Cependant, bien que la dolomite soit souvent sursaturée dans les eaux naturelles, elle ne précipite pas à basse température. Ceci à cause d'une inhibition cinétique liée à la forte hydratation des ions Mg^{2+} . (Arvidson et al, 1997) En effet, lorsque les ions sont en solution, ils sont entourés de molécules d'eau qui forment une couche d'hydratation très stable. La déshydratation des ions de magnésium est nécessaire à la précipitation de la dolomite. Ce processus de déshydratation de Mg^{2+} nécessite la

rupture de six liaisons hydrogène très fortes, ce qui demande une énergie significative. Cette contrainte explique la rareté de la dolomite dans des environnements à des températures inférieures à 50°C. (Allesch, 2005)

Parmi les différents minéraux de carbonates, la priorité est donc de vérifier le risque de précipitation de la calcite.

On peut à présent regarder les indices de saturation des carbonates pour les autres échantillons de Martelage. Un autre prélèvement a été effectué dans la cavité 1, mais dans le haut de celle-ci. L'évolution des indices de saturation de la calcite, de l'aragonite et de la dolomite en fonction de la température sont représentés sur le graphique de la Figure 5-3.

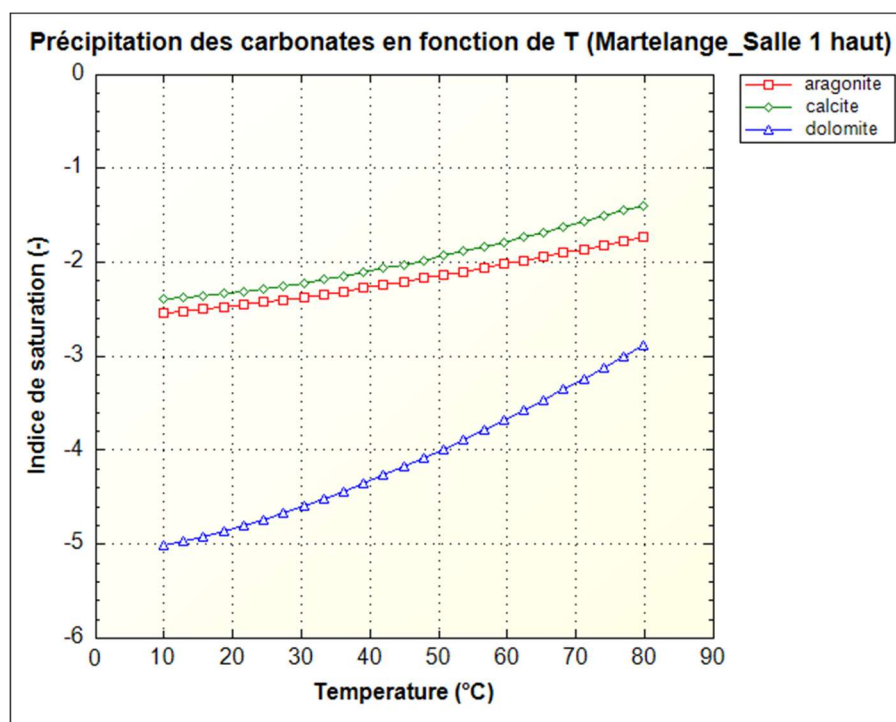


Figure 5-3 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le haut de la salle 1 des ardoisières de Martelage

Contrairement à l'échantillon d'eau du bas de la salle 1, celui du haut de la salle 1 présente des indices de saturation en carbonates qui sont inférieurs à 0. La tendance des courbes du graphique Figure 5-3 est la même que celle du graphique Figure 5-2, avec une augmentation de l'indice de saturation avec la température. Cependant, les indices de saturation de départ à faible température sont plus faibles que pour l'échantillon du bas de la salle 1. Ils ne dépassent donc pas le seuil de précipitation malgré des températures plus élevées atteignant 80°C.

Comme pour l'échantillon du bas de la salle 1, l'indice de saturation de la calcite est supérieur à celui de l'aragonite, pour une température donnée. Pour la dolomite, l'indice de saturation est, cette fois, inférieur à celui de la calcite. Étant donné que le produit de solubilité de la dolomite est plus faible que celui de la calcite, son indice de saturation devrait être plus élevé mais ce n'est pas le cas. Son produit d'activité ionique doit donc être plus faible que celui de la calcite pour expliquer cet indice de saturation. L'activité de l'ion Mg^{2+} influence l'IAP.

Les graphiques détaillant les autres échantillons d'eau prélevés dans les ardoisières de Martelange sont repris à l'Annexe C.

Les deux graphiques, concernant les échantillons prélevés dans la salle 0, ressemblent à celui de l'échantillon du haut de la salle 1. En regardant le diagramme de Stiff de la Figure 4-3, on remarque que ces échantillons présentent des minéralisations bien plus faibles que l'échantillon du bas de la salle 1.

Pour les autres échantillons, les indices de saturation deviennent positifs au cours du chauffage de l'eau. On regarde principalement l'indice de saturation de la calcite, qui est le minéral qui peut réellement précipiter dans les conditions du site. Le Tableau 5-2 détaille pour chaque échantillon, la température à partir de laquelle l'indice de saturation devient supérieur à 0,5. En effet, en pratique, on peut considérer qu'il y a équilibre pour une plage de valeurs comprises entre -0,5 et +0,5.

	Température de risque de précipitation (°C)
Salle 1 bas	40°C
Salle 1 haut	>80°C
Salle 0 bas	>80°C
Salle 0 haut	>80°C
Descenderie (-20m)	60°C
Descenderie (-35m)	52°C
Descenderie (-60m)	40°C
Pz1	47°C
Pz2	>80°C

Tableau 5-2 : Température à partir de laquelle l'indice de saturation de la calcite est supérieur à 0,5 pour les différents échantillons des ardoisières de Martelange

Pour 4 des échantillons, l'indice de saturation de la calcite n'est jamais supérieur à 0,5 dans l'intervalle de température considéré. Il n'y a donc aucun risque de précipitation de la calcite pour ces échantillons. Il s'agit des échantillons qui ont les plus faibles minéralisations. Pour les autres, le risque de précipitation de la calcite lorsque l'eau sera chauffée est probable. De plus, à la température naturelle du milieu, les indices de saturation sont compris entre 0 et 0,5. À l'équilibre, on peut donc déjà trouver des dépôts de calcite dans le milieu.

Plusieurs études ont déjà été menées sur le site des ardoisières de Martelange. Aucune explication n'a encore été trouvée pour expliquer la différence de minéralisation des eaux provenant de ce même site.

5.3.2.2. Takeda

Au niveau du site de Takeda, trois échantillons d'eau ont été prélevés dans le socle du Cambrien, qui est un aquifère captif. Il n'y a donc pas de contact direct avec l'atmosphère, et les conditions du milieu sont anoxiques.

La Figure 5-4 montre l'évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon PP1.

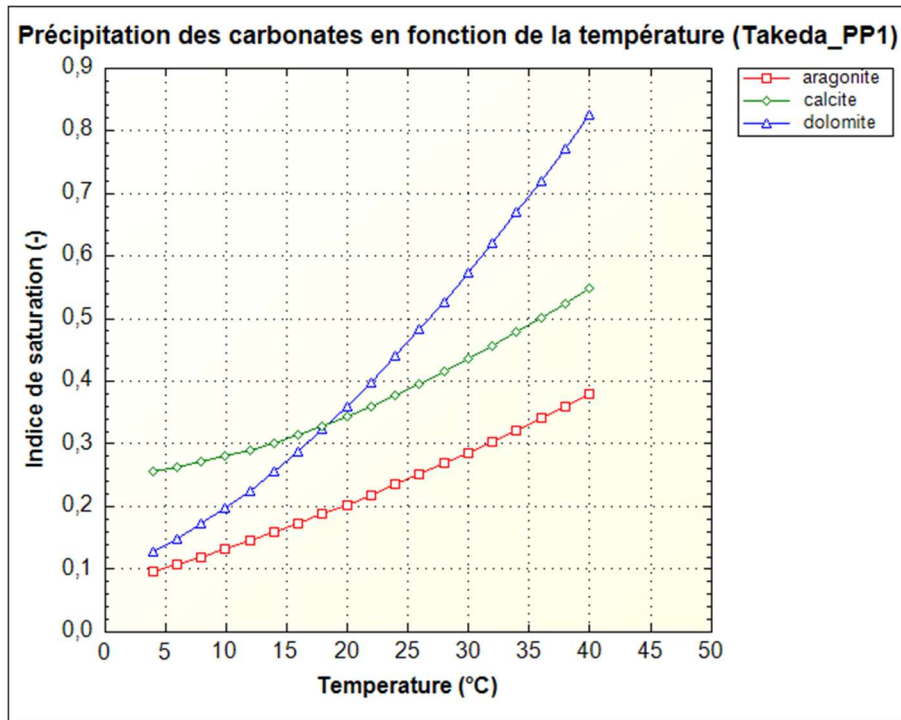


Figure 5-4 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda

Sur le graphique de la Figure 5-4, l'allure des courbes est similaire au cas analysé de Martelange. L'indice de saturation augmente avec la température. Les échantillons d'eau des autres puits présentent le même comportement. Les graphiques sont représentés à l'Annexe C.

Pour chacun des échantillons, l'indice de saturation de la calcite est déjà supérieur à 0 quand l'eau souterraine est à 4°C, ce qui indique un risque de précipitation. À température plus élevée, l'indice de saturation augmente et la probabilité de précipitation s'accroît.

5.3.2.3. Ahlstrom

Le troisième site analysé est le site d'Ahlstrom, qui se situe sur le Graben de Malmedy. Les échantillons d'eau ont été prélevés dans l'aquifère du Permien. Tout comme pour les autres sites, PHREEQC est utilisé pour prédire l'évolution des indices de saturation avec la température.

Pour le site d'Ahlstrom, six échantillons d'eau ont été prélevés. La Figure 5-5 montre l'évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température de l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1. Les températures varient sur un intervalle de 4°C à 40°C.

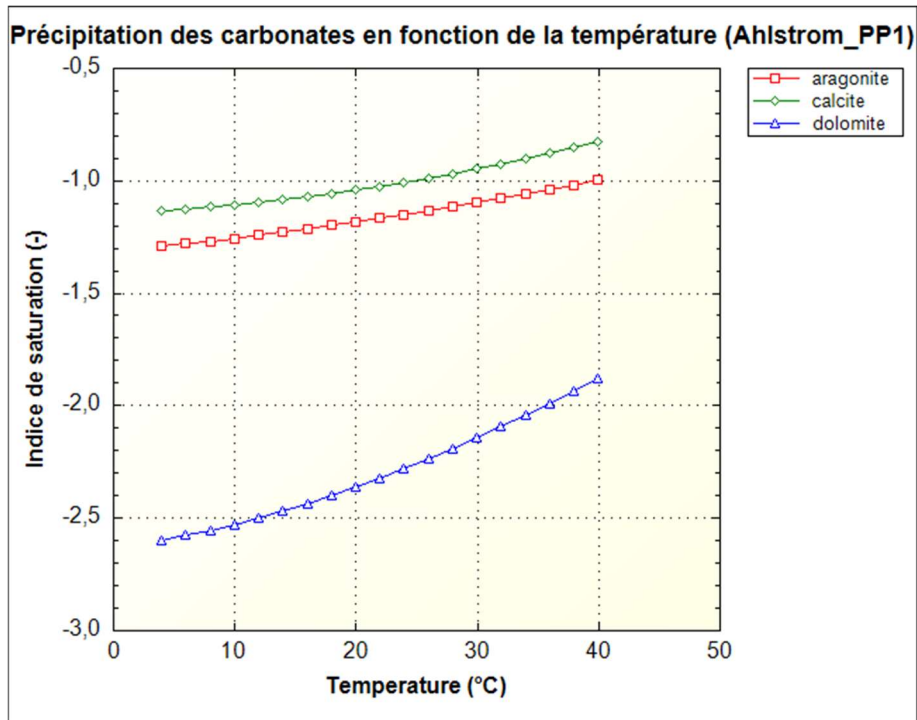


Figure 5-5 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Ahlstrom

Sur le graphique de la Figure 5-5, les courbes des indices de saturation augmentent avec la température, comme pour les sites analysés précédemment. Les échantillons d'eau des autres puits présentent le même comportement. Les graphiques sont représentés à l'Annexe C.

Pour chacun des échantillons, l'indice de saturation de la calcite reste inférieur à 0 sur tout l'intervalle de température. Dans les conditions du milieu, il n'y a pas de risque de précipitation des carbonates.

5.3.3. Les minéraux de fer et de manganèse

La précipitation et la dissolution des minéraux de fer et de manganèse sont principalement dues à l'oxygénation de l'eau. Lorsque l'eau est réoxygénée, il est intéressant d'analyser le comportement de ces minéraux lors des variations de température de l'eau.

Seuls les comportements des oxydes et des hydroxydes de fer et de manganèse sont étudiés dans cette partie du rapport. En effet, les carbonates de fer et les sulfates de fer ont été abordés dans les parties précédentes. Les sulfures de fer, quant à eux, sont constitués de fer ferreux, présent dans l'eau quand le milieu est réducteur. Lorsque le milieu s'oxygène, ces minéraux se dissolvent et ne posent pas de problème de colmatage.

Le cas étudié ici concerne l'échantillon d'eau du puits PP1 à Takeda. Le graphique de la Figure 5-6 représente l'évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la température, lorsque le milieu est oxygène. Le graphique de la Figure 5-7 représente la même chose mais pour les minéraux de manganèse.

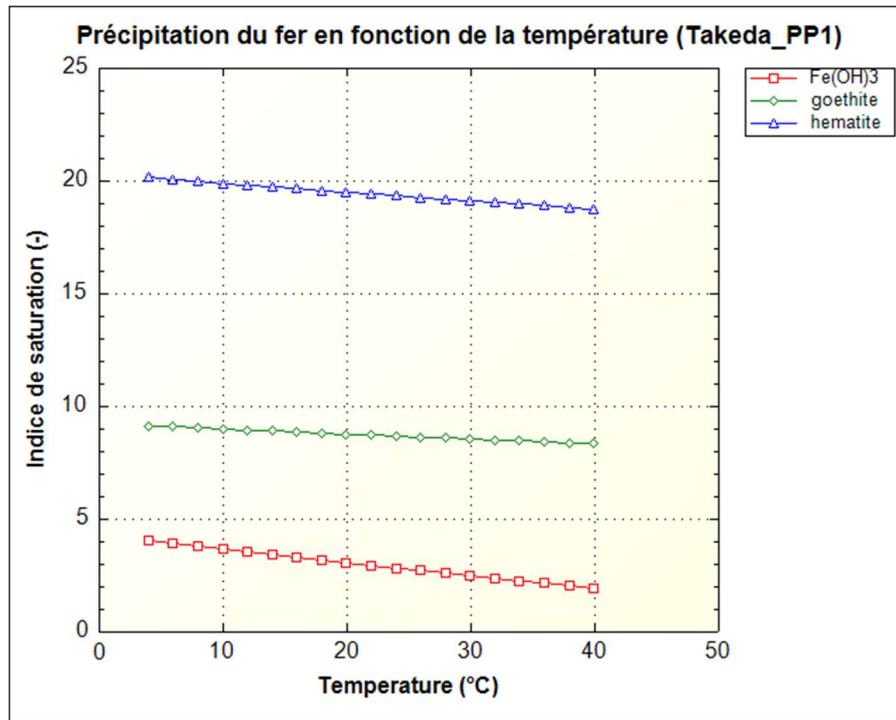


Figure 5-6 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda en condition oxygène (10 mg/L d'O₂)

Sur la Figure 5-6, on constate que les indices de saturation des différents oxydes et hydroxydes de fer sont déjà positifs à 4°C et diminuent légèrement avec la température.

Les indices de saturation de la goethite et de l'hématite sont élevés et supérieurs à celui de $Fe(OH)_3$. Cependant, le premier minéral qui précipite est $Fe(OH)_3$ car c'est un minéral amorphe à cinétique rapide. Au contraire, l'hématite et la goethite ont des cinétiques très lentes. Malgré le fait qu'elles soient thermodynamiquement susceptibles de précipiter, la cinétique de réaction ne permettra pas leur précipitation.

Pour expliquer ce comportement de diminution de l'indice de saturation avec la température, il faut regarder la définition de l'indice de saturation définie par l'équation (5.1).

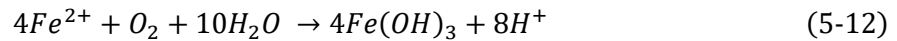
Le Tableau 5-3 reprend les produits de solubilité des minéraux de fer en fonction de la température.

	K_{sp} à 4°C	K_{sp} à 40°C
Ferrihydrite	$7,76 \cdot 10^4$	$7,76 \cdot 10^4$
Hématite	$5,13 \cdot 10^{-3}$	$8,13 \cdot 10^{-6}$
Goethite	$6,31 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$

Tableau 5-3 : Produits de solubilité de la ferrihydrite, l'hématite et la goethite à 4°C et 40°C

Le produit de solubilité de la ferrihydrite reste constant. Pour que son indice de saturation diminue avec la température, il faut que l'IAP diminue. Pour l'hématite et la goethite, le produit de solubilité diminue avec la température, ce qui laisserait penser que l'indice de saturation de ces minéraux doit augmenter avec la température, mais ce n'est pas le cas. Un effet plus important sur le calcul de l'IAP provoque cette diminution de l'indice de saturation de ces minéraux avec la température.

En milieu oxygène, quand la température augmente, la réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique est favorisée et plus de Fe^{3+} est formé. Il ne reste jamais présent sous cette forme et se complexe rapidement, diminuant sa concentration en solution.



On constate que la réaction (5-12) libère des ions H^+ ce qui fait baisser le pH. Cependant, quand le pH diminue, la concentration en ions OH^- diminue aussi. En effet, les concentrations de ces ions, sont liées par l'autoprotolyse de l'eau. (Epepe, 2023)



Le produit ionique de l'eau varie avec la température. À 25°C, il s'exprime par :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (5-14)$$

À température constante, si la concentration en ions H^+ augmente, celle en ions OH^- doit diminuer.

Le produit d'activité ionique diminue donc également. Il doit diminuer plus vite que le produit de solubilité pour faire baisser l'indice de saturation.

Même si l'indice de saturation de ces minéraux diminue avec la température, l'impact n'est pas assez significatif pour que ça fasse chuter le SI en-dessous du seuil de précipitation de ces minéraux. La température ne joue pas un rôle important dans la précipitation de ces minéraux en géothermie.

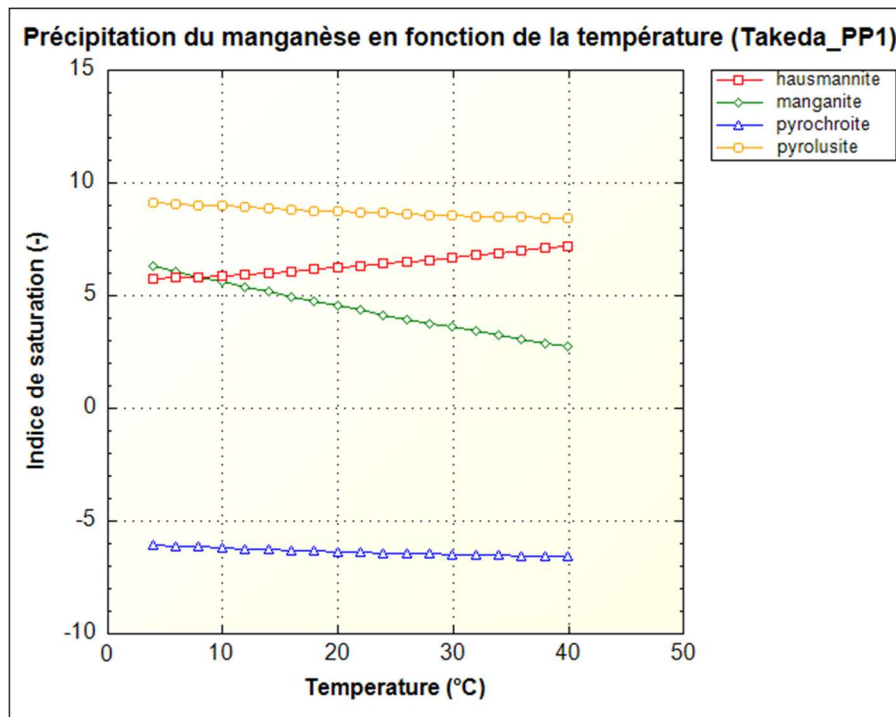


Figure 5-7 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda en condition oxygène (10 mg/L d' O_2)

Concernant les minéraux de manganèse, en condition oxygène, l'indice de saturation de la pyrochroïte est négatif. Les indices de saturation de la manganite, de la pyrolusite et de la hausmannite sont, eux, positifs. Cela est dû au fait que dans la pyrochroïte, le manganèse est présent sous forme réduite, Mn^{2+} . Donc, quand le milieu s'oxyde, ce minéral a tendance à se dissoudre. Ce sont, dans ce cas, les minéraux formés de manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+} qui tendent à précipiter.

L'interprétation de l'évolution des indices de saturation avec la température est semblable à celle réalisée avec les minéraux de fer. Les produits de solubilité des différents minéraux sont repris dans le Tableau 5-4.

	K_{sp} à 4°C	K_{sp} à 40°C
Hausmannite	$4,17 \cdot 10^{66}$	$3,16 \cdot 10^{57}$
Manganite	$2,19 \cdot 10^{25}$	$2,19 \cdot 10^{25}$
Pyrochroïte	$1,58 \cdot 10^{15}$	$1,58 \cdot 10^{15}$
Pyrolusite	$1 \cdot 10^{45}$	$1,23 \cdot 10^{39}$

Tableau 5-4 : Produits de solubilité de la hausmannite, le manganite, la pyrochroïte et la pyrolusite à 4°C et 40°C

Malgré un produit de solubilité constant, l'indice de saturation de la pyrochroïte diminue avec la température. Concernant la hausmannite, elle se forme à partir de manganèse sous forme réduite, Mn^{2+} , et sous sa première forme oxydée, Mn^{3+} . La diminution de son produit de solubilité avec la température provoque une augmentation de son indice de saturation.

Le manganite et la pyrolusite sont deux minéraux de manganèse sous forme oxydée. Leur indice de saturation diminue avec la température alors que leur produit de solubilité diminue. Leur produit d'activité ionique doit donc diminuer également. Plusieurs raisons peuvent provoquer cette diminution. Dans un premier temps, la diminution du pH par la précipitation des minéraux de fer peut expliquer ce comportement. De plus, avec la température, des complexes Mn(III) ou Mn(IV) peuvent se former, ce qui réduit la concentration du manganèse dans la solution.

5.4. Impact de l'oxygénation de l'eau

Lorsque les eaux souterraines, destinées à être utilisées pour de la géothermie, proviennent d'un aquifère captif, elles ne sont généralement pas oxygénées. On parle dans ce cas de milieu anoxique. Cependant, lorsque l'eau est extraite du pompage, elle se retrouve en contact avec l'atmosphère. De l'oxygène se dissout dans l'eau, rendant le milieu oxygène.

Or, une modification de la quantité d'oxygène dissous dans l'eau entraîne une modification du potentiel électronique de l'eau et des conditions rédox du milieu. L'introduction d'oxygène peut induire des réactions d'oxydation pour les ions présents sous forme réduite. Les ions particulièrement sensibles à ces réactions d'oxydation sont le fer et le manganèse.

Des simulations sont réalisées à l'aide de PHREEQC pour faire varier le taux d'oxygène dissous, présent dans l'eau. Dans un premier temps, l'impact sur les indices de saturation des minéraux de fer et de manganèse est mis en évidence. Dans un second temps, l'impact est également observé sur les indices de saturation des minéraux sulfatés et carbonatés même s'ils ne sont pas censés être directement impactés par la quantité d'oxygène dissous présent dans le milieu.

5.4.1. Les minéraux de fer

Le Tableau 5-1 reprend différents minéraux de fer. Le comportement du fer en solution est contrôlé par le potentiel d'oxydoréduction du milieu et le pH. Dans ces minéraux, le fer existe sous différentes formes d'oxydation. Comme expliqué précédemment dans ce travail, le fer peut être sous forme réduite, Fe^{2+} qui est soluble en solution, ou bien sous forme oxydée, Fe^{3+} qui est beaucoup moins soluble. Sur le diagramme de Pourbaix du fer à la Figure 5-8, on constate cependant qu'à pH acide, Fe^{3+} reste sous forme dissoute et est soluble. En fonction des conditions oxydantes ou réductrices du milieu et du pH, différents minéraux peuvent précipiter.

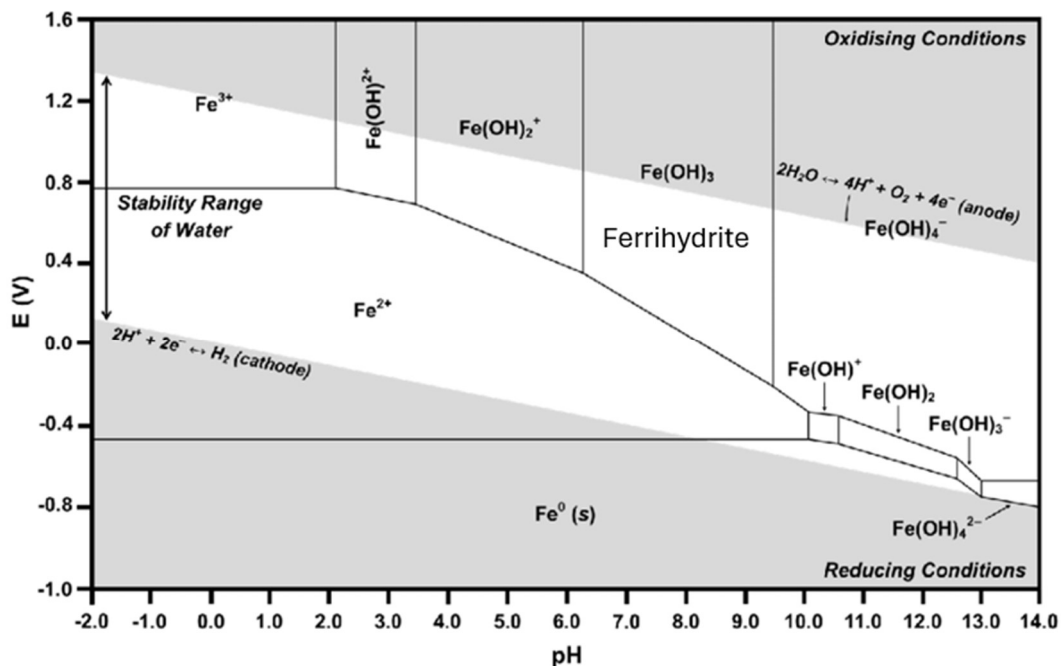


Figure 5-8 : Diagramme de Pourbaix du fer (Channei et al, 2017, modifié)

Il est important de faire remarquer que sur le diagramme de la Figure 5-8, la zone blanche, qui correspond au domaine de stabilité de l'eau, est la seule qui correspond à des conditions géochimiques d'existence des différentes espèces concernées. La zone grisée, au sein de laquelle se prolongent les domaines de prévalence des différentes espèces chimiques, ne correspond pas à des conditions géochimiques possibles.

En milieu réducteur, le potentiel rédox est faible et le fer est présent sous forme de fer ferreux Fe^{2+} dissous. Il peut alors former des minéraux stables comme la sidérite en présence de carbonates ($FeCO_3$), la mélantérite en présence de sulfates ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ainsi que la mackinawite (FeS) et la pyrite (FeS_2) en présence de soufre réduit.

Quand le milieu s'oxyde en présence d'oxygène, ces minéraux deviennent instables et ont tendance à se dissoudre. En effet, en présence d'oxygène dissous, le potentiel rédox augmente et le fer ferreux (Fe^{2+}) s'oxyde en fer ferrique (Fe^{3+}). Le fer ferrique a une très faible solubilité en conditions neutres à basiques, et peut former d'autres minéraux de fer.

En premier lieu, le fer ferrique précipite sous forme de $Fe(OH)_3$ *amorphe* dès que le pH est supérieur à 4. Le minéral $Fe(OH)_3$ *amorphe*, appelé aussi ferrihydrite, se forme rapidement mais est une phase transitoire. Ensuite, il se transforme en goethite et hématite, qui sont des minéraux plus stables. À température ambiante, et dans des conditions de pH neutre à basique, la ferrihydrite se transforme lentement en goethite ($FeOOH$). À température plus élevée, la ferrihydrite se transforme en hématite (Fe_2O_3). La goethite peut également se transformer lentement en hématite. La formation de la goethite et de l'hématite a une cinétique beaucoup plus lente que la formation de la ferrihydrite. (Cudennec et Lecerf, 2006)

En géothermie, le risque de colmatage vient principalement du risque d'oxydation du milieu. Les minéraux de fer, présents dans l'eau lorsque le milieu est réducteur, ont tendance à se dissoudre lorsque le milieu s'oxyde. Ils ne posent pas de problème dans les équipements de géothermie. Les minéraux auxquels il faut être attentif sont les minéraux qui précipitent quand le milieu s'oxyde. Ce sont les minéraux qui sont constitués de fer ferrique, à savoir la ferrihydrite, la goethite et l'hématite.

Une étude sur la précipitation de ces minéraux est effectuée pour 2 échantillons d'eau différents. Pour pouvoir simuler ce comportement dans PHREEQC, il est nécessaire de connaître la quantité de fer dissous présent dans le milieu. En effet, donner la quantité de fer total n'est pas correct car dans le fer total, une partie est sous forme particulaire. Le fer particulaire est déjà précipité sous forme de solides et ne réagit pas avec l'oxygène pour former de nouveaux minéraux de fer.

Cependant, dans la majorité des analyses des échantillons d'eau des différents sites étudiés, seule la quantité de fer total a été analysée, et non la quantité de fer dissous. On pose alors l'hypothèse que l'entière du fer total est présente sous forme de fer dissous. Évidemment, cette hypothèse n'est pas forcément toujours conforme à la réalité mais elle permet d'envisager le pire des cas.

5.4.1.1. Takeda

Les échantillons d'eau du site de Takeda ont été prélevés dans l'aquifère du socle Paléozoïque, qui est un aquifère captif en condition anoxique. Le logiciel PHREEQC simule l'introduction d'oxygène dissous pour voir l'impact sur les indices de saturation des minéraux de fer. Cette simulation a lieu sur l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1.

Un premier graphique présent en annexe à la Figure B-2 montre l'évolution des indices de saturation de l'ensemble des minéraux de fer. On constate que les minéraux composés de fer ferreux ont un indice de saturation qui diminue avec la quantité d'oxygène dissous. Au contraire, les minéraux de fer ferrique ont leur indice de saturation qui augmente avec la quantité d'oxygène dissous. Ce sont ces minéraux qui sont étudiés en détail dans la suite. Le graphique de la Figure 5-9 montre l'évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous.

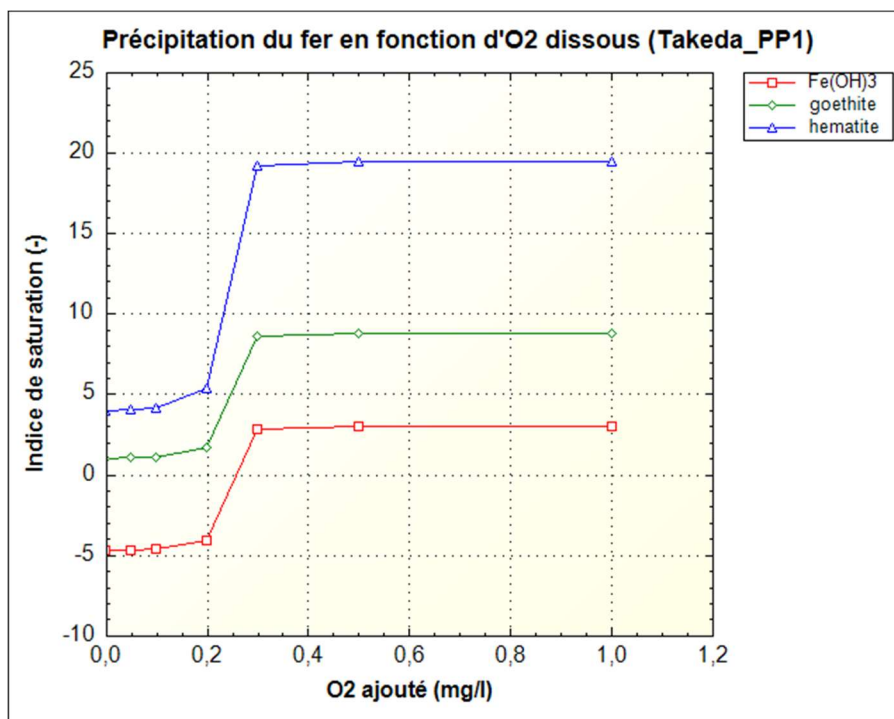


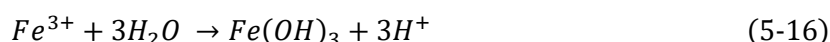
Figure 5-9 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda

La première observation qui peut être faite sur le graphique de la Figure 5-9 est que les indices de saturation augmentent avec la quantité d'oxygène dissous. On constate qu'à partir de 0,3 mg/L d' O_2 dissous, les indices de saturation n'évoluent plus et restent constants. Cela explique pourquoi l'axe des abscisses est limité à 1 mg/L d' O_2 dissous. En effet, lorsque l'eau est en équilibre avec l'atmosphère et se situe à une température de 10°C, elle peut dissoudre 11 mg/L d' O_2 . Le graphique ne montre pas de telles concentrations afin de mieux cibler la zone d'évolution des indices de saturation.

À partir de 0,3 mg/L d'oxygène dissous, l'entièreté du fer ferreux présent dans l'eau est passé sous forme de fer ferrique par la réaction



Le fer ferrique, qui a une très faible solubilité, précipite rapidement sous forme d'hydroxydes :



L'entièreté du fer ferreux est transformée en fer ferrique et précipite sous forme d'hydroxydes. Les indices de saturation n'évoluent plus puisqu'il n'y a plus de fer ferreux disponible.

Comme expliqué précédemment, la cinétique de $Fe(OH)_3$ amorphe est beaucoup plus rapide que celle de la goethite et de l'hématite. C'est pourquoi l'hydroxyde de fer amorphe se forme

préférentiellement. En géothermie, il faut principalement être vigilant à la formation de ce dernier, qui précipite presque instantanément.

Les indices de saturation de la goethite et de l'hématite sont supérieurs à celui de $Fe(OH)_3$ et sont positifs, indiquant qu'ils peuvent précipiter thermodynamiquement. Cependant, la cinétique empêche leur précipitation immédiate.

On observe également que les indices de saturation de la goethite et de l'hématite sont supérieurs à 0, lorsque le milieu est complètement anoxique et qu'il n'y a pas d'oxygène dissous présent dans l'eau. Cela paraît contre-intuitif car en condition réductrice, le fer devrait être entièrement sous forme de fer ferreux. En réalité, on observe la présence de nitrate dans ces mêmes échantillons, ce qui indique que même si les conditions sont anoxiques, elles ne le sont pas suffisamment pour réduire le fer et le manganèse.

Pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 de Takeda à la Figure 5-9, l'indice de saturation de $Fe(OH)_3$ devient positif à partir de 0,25 mg/L d' O_2 dissous. La précipitation devient alors thermodynamiquement possible.

La *dernière observation* faite est celle-ci. L'indice de saturation n'augmente pas dès l'introduction de l'oxygène dissous dans le milieu. L'augmentation de l'indice de saturation apparaît sous forme d'un « saut brusque ». En réalité, il faut que la quantité d'oxygène dissous soit suffisante pour faire augmenter le pE assez haut et transformer le fer ferreux en fer ferrique. Une fois que le pE nécessaire à la transformation est atteint, la quantité d'oxygène est suffisante pour transformer directement l'ensemble du fer ferreux en fer ferrique. C'est ce qui explique que l'indice de saturation atteint directement sa valeur maximale après le saut.

Les graphiques concernant les deux autres échantillons d'eau prélevés à Takeda, sont représentés à l'Annexe C. L'allure des graphiques est similaire à celle du graphique de la Figure 5-9, mais c'est à partir de 0,75 mg/L d' O_2 dissous que l'indice de saturation de $Fe(OH)_3$ devient positif.

5.4.1.2. Ahlstrom

Les échantillons du site d'Ahlstrom ont été prélevés dans l'aquifère du Permien dans le Graben de Malmedy. Le logiciel PHREEQC simule l'introduction d'oxygène dissous, pour voir l'impact sur les indices de saturation des minéraux de fer. Deux situations différentes se présentent dans les échantillons d'eau prélevés.

Dans un premier temps, le graphique du puits PzP2, visible à la Figure 5-10, a une allure similaire à celui de la Figure 5-9. L'indice de saturation de $Fe(OH)_3$ devient positif lorsque la concentration en oxygène dissous devient supérieure à 2 mg/L.

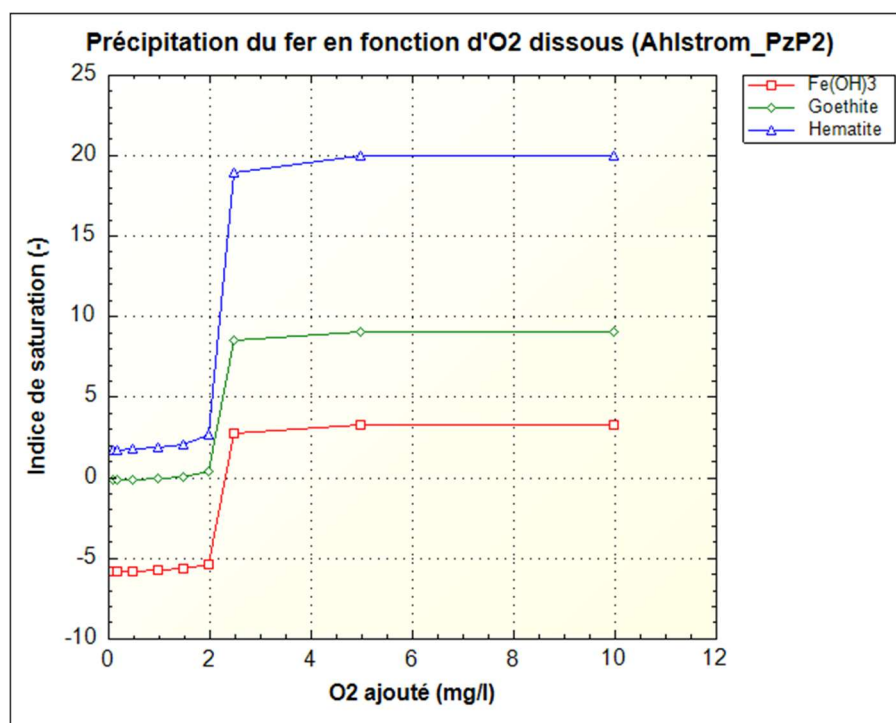


Figure 5-10 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PzP2 à Ahlstrom

Sur les six échantillons d'eau prélevés sur le site d'Ahlstrom, PzP2 est le seul à présenter cette allure. Les 5 autres graphiques sont semblables au cas qui va être étudié pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1. Le graphique de la Figure 5-11 représente l'évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Ahlstrom.

On constate que les indices de saturation n'évoluent pas avec le taux d'oxygène dissous. Lorsque le taux d'oxygène dissous est nul, les indices de saturation sont déjà à leur maximum. Cela prouve que tout le fer présent dans le milieu est déjà sous forme ferrique, Fe^{3+} , même en absence d'oxygène.

Comme expliqué précédemment, ce phénomène s'explique par le fait que PHREEQC détermine le pE du système à partir des différents couples rédox présents. Les concentrations en nitrate et en ammonium présentes dans le milieu montrent que ce dernier est déjà en conditions oxydantes au départ, même en l'absence d'oxygène. Ces concentrations sont suffisantes pour transformer l'entièreté du fer ferreux en fer ferrique. L'ensemble du fer présent est déjà précipité avant l'introduction d'oxygène dissous dans le système. Il n'y a donc plus de fer ferreux dans l'eau qui peut se transformer en fer ferrique et précipiter lors de l'oxygénation de l'eau. Dans ce cas, aucun problème lié à la précipitation du fer n'apparaîtra lorsque la solution sera oxygénée.

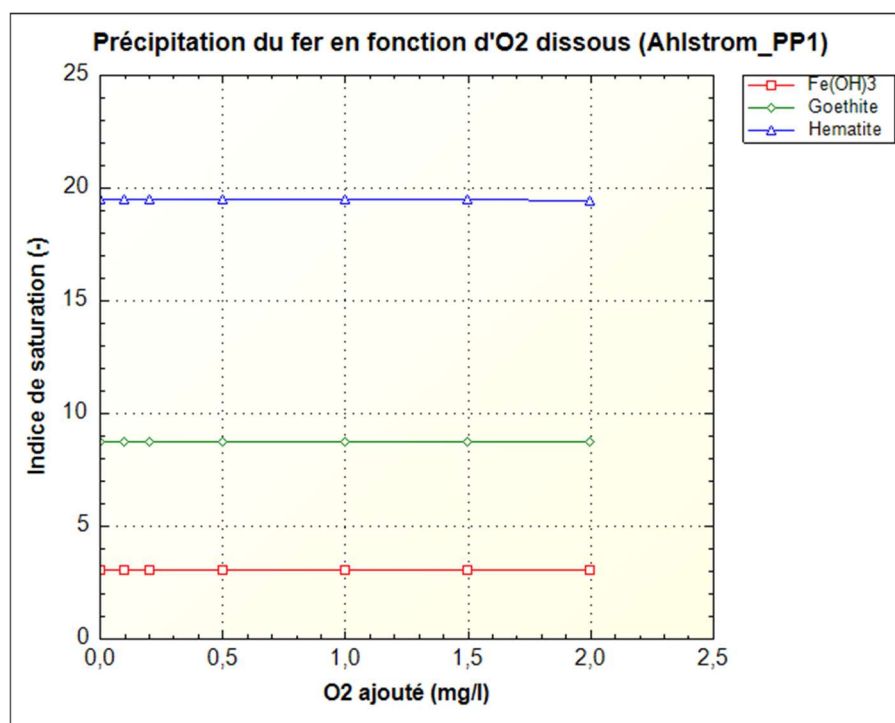


Figure 5-11 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Ahlstrom

Les sites pour lesquels l'oxygénation de l'eau a un impact sur les indices de saturation, montrent que le milieu était, au départ, en condition réductrice. Le fer mesuré en laboratoire était bien du fer dissous. Au contraire, quand le graphique de l'évolution des indices de saturation a une allure telle que celle du graphique de la Figure 5-11, les autres couples rédox imposent, dès le départ, des conditions oxydantes au milieu.

Grâce aux autres couples redox, dont le couple NH_4^+/NO_3^- , il est possible de déterminer si le milieu de départ est plutôt oxydant ou réducteur. Ces couples redox permettent de suspecter la forme sous laquelle le fer est présent dans l'eau, même si les valeurs de fer dissous ne sont pas disponibles et que seules celles du fer total le sont.

5.4.2. Les minéraux de manganèse

Tout comme pour le fer, le manganèse peut être présent sous différentes formes, en fonction des conditions d'oxydoréduction du milieu et du pH. Le manganèse peut être sous forme réduite, Mn^{2+} , puis s'oxyder en Mn^{3+} quand le potentiel électronique augmente. L'oxydation du manganèse se passe en deux phases et quand le milieu est très oxydant, Mn^{3+} s'oxyde en Mn^{4+} .

Les minéraux qui peuvent se former en fonction du potentiel d'oxydoréduction et du pH sont repris dans le diagramme de Pourbaix du manganèse à la Figure 5-12.

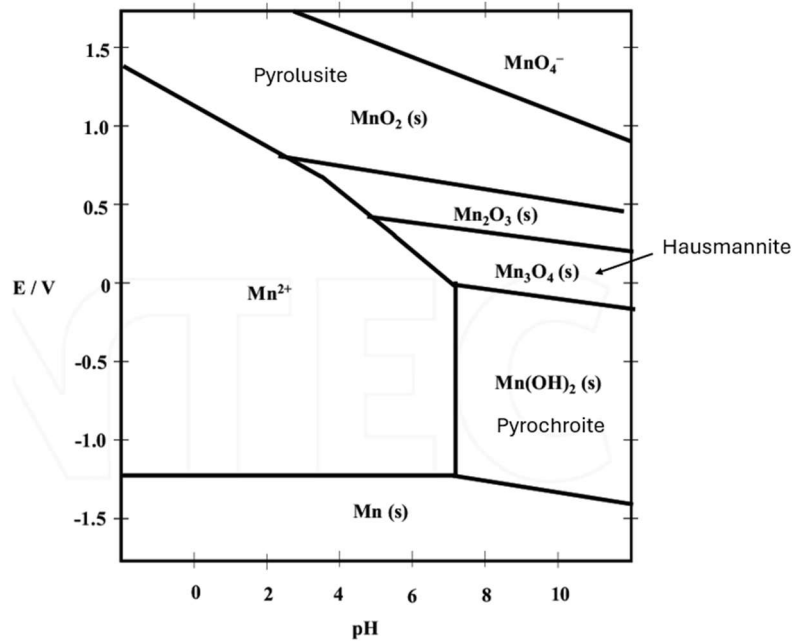


Figure 5-12 : Diagramme de Pourbaix du manganèse (Yi et Majid, 2018, modifié)

Parmi les minéraux repris dans le Tableau 5-1, lorsque le manganèse est sous forme réduite, il peut former la rhodochrosite en présence de carbonate ($MnCO_3$) ou former un hydroxyde de manganèse, la pyrochroïte ($Mn(OH)_2$). Comme on peut le voir sur le diagramme de Pourbaix, le pyrochroïte ne se forme que lorsque le milieu est neutre ou basique.

Lorsque le manganèse commence à s'oxyder et à passer sous la forme Mn^{3+} , il peut former un minéral composé à la fois de Mn^{2+} et Mn^{3+} , la hausmannite (Mn_3O_4). Il peut également former la manganite, composée de Mn^{3+} . La pyrolusite est la forme la plus oxydée et la plus stable du manganèse. Il y est présent sous sa forme Mn^{4+} .

En milieu oxydant, le fer s'oxyde avant le manganèse. Les précipités de manganèse apparaîtront après les minéraux de fer. Dans le contexte de la géothermie, lorsque le milieu passe de conditions anoxiques à des conditions oxiques, la hausmannite est le premier minéral de manganèse qui risque de précipiter et de créer du colmatage. La transformation de ce minéral en d'autres minéraux de manganèse suit un processus lent. Ainsi, le minéral de manganèse auquel il faut prêter attention est la hausmannite.

Le cas de l'échantillon d'eau du puits PP1 de Takeda est présenté à la Figure 5-13. Elle représente l'évolution des indices de saturation des minéraux de manganite en fonction de la quantité d'oxygène dissous.

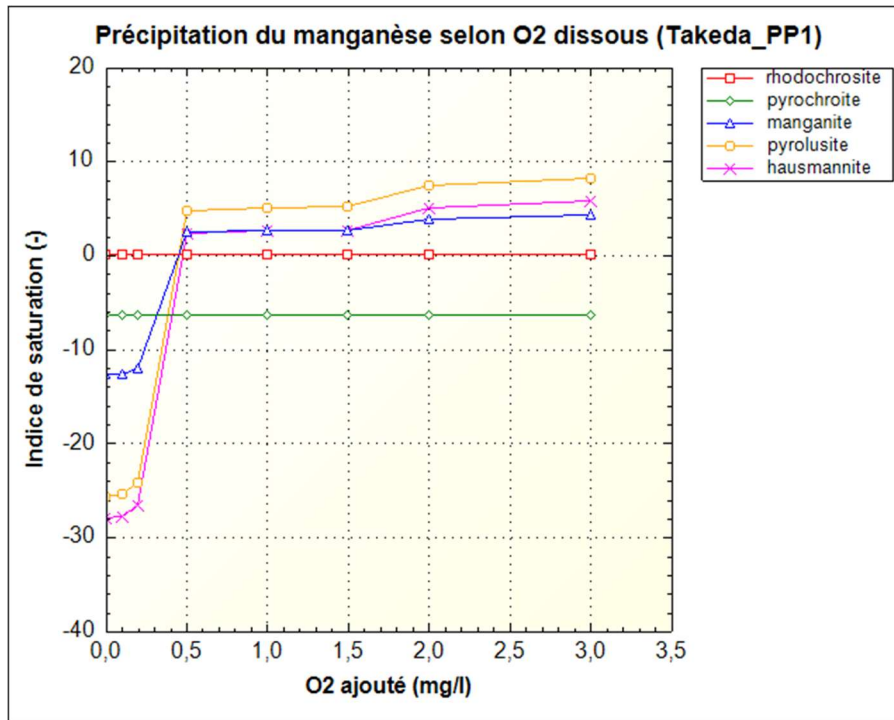


Figure 5-13 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda

En observant la Figure 5-13, on constate que l'indice de saturation de la rhodochrosite n'est pas impacté par le taux d'oxygène dissous présent dans le milieu. Cela vient du fait que la rhodochrosite est formée de carbonates qui ne réagissent pas à la présence d'oxygène. La pyrochroïte ne réagit pas non plus au taux d'oxygène dissous. Ce minéral est formé à partir du manganèse réduit, Mn^{2+} . Lorsque le milieu est oxygéné, la pyrochroïte tend à se dissoudre puisque Mn^{2+} s'oxyde en Mn^{3+} . Ainsi, la pyrochroïte est tellement soluble que l'indice de saturation n'évolue pas avec le taux d'oxygène dissous.

Les trois autres minéraux ont des comportements semblables entre eux. Lorsque le milieu est anoxique, l'indice de saturation est négatif puisqu'il n'y a pas de manganèse sous forme oxydée. Ensuite, lorsque le taux d'oxygène augmente, l'indice de saturation s'élève également. Une augmentation rapide de celui-ci apparaît dès que la concentration en oxygène dissous atteint 0,3 mg/L. Les indices de saturation deviennent alors positifs, ce qui montre que ces minéraux sont susceptibles de précipiter et en particulier la hausmannite. L'indice de saturation continue encore légèrement à augmenter jusqu'à 3mg/L puis se stabilise, car l'ensemble du manganèse présent a précipité. Il ne faut cependant pas oublier que les minéraux de manganèse précipitent après les minéraux de fer et le premier minéral qu'il faut surveiller en présence d'oxygène est $Fe(OH)_3$.

Les graphiques des autres échantillons d'eau sont présents à l'Annexe C. Quand les conditions du milieu sont oxydantes, même sans oxygène dissous, le manganèse est déjà oxydé avant l'oxygénation du milieu. Dans ce cas, les indices de saturation des minéraux de manganèse, formés à partir de Mn^{3+} , sont déjà positifs lorsque le milieu est anoxique. Ainsi, l'oxygénation ne posera pas de problème car le manganèse n'est pas sous forme dissoute mais déjà présent sous forme de phases minérales secondaires.

5.4.3. Les minéraux sulfatés

L'oxygène dissous a un impact sur les composés qui sont sujets aux réactions rédox. Dans les sulfates, le soufre est déjà à son maximum d'oxydation et ne peut pas être plus oxydé. Il est stable. Pour que l'oxygène dissous ait un impact sur la précipitation des minéraux sulfatés, il doit avoir un impact sur les cations liés aux sulfates.

Parmi les différents minéraux de sulfates mis en évidence, la jarosite-K est composée de fer, qui est un ion sujet aux réactions rédox. L'impact d'une variation de la quantité d'oxygène dissous est analysé sur l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP2 de Takeda. La Figure 5-14 montre l'évolution des indices de saturation en fonction de la température en milieu anoxique à gauche, et en milieu oxygène à droite.

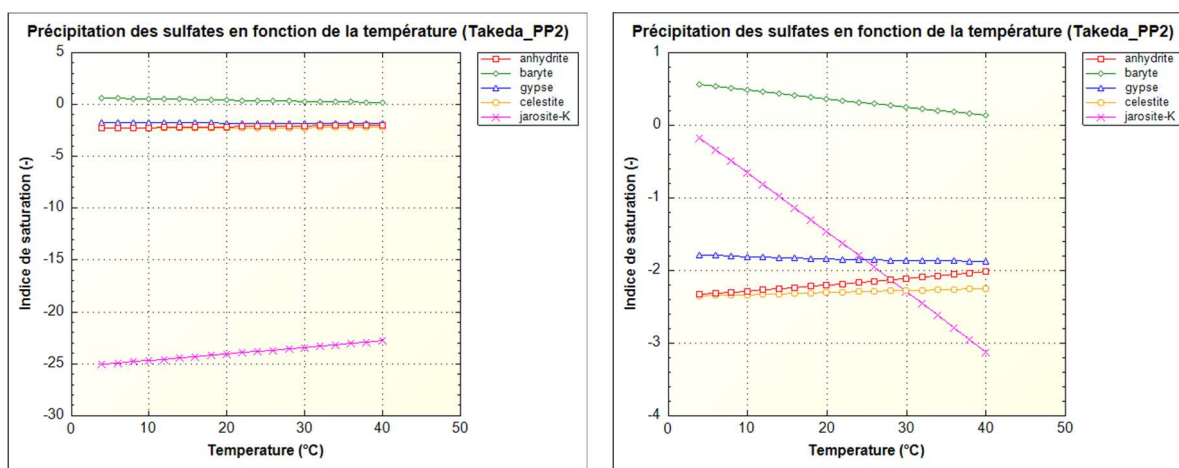


Figure 5-14 : Évolution des indices de saturation des minéraux sulfatés en fonction de la température en milieu anoxique (à gauche) et en milieu oxygène (à droite)

Le graphique de gauche de la Figure 5-14 est identique au graphique de la Figure 5-1 mais avec le minéral jarosite-K en plus. En comparant les graphiques en milieu anoxique et en milieu oxygène, on constate, comme prévu, que les minéraux de sulfates ne sont pas influencés par la présence ou non d'oxygène dissous dans l'eau. Le seul minéral qui voit sa courbe évoluer est la jarosite-K. Le fer présent dans la composition de ce minéral réagit à la présence d'oxygène.

La précipitation de la jarosite-K nécessite la présence de fer sous forme de fer ferrique. Le fer ferrique (Fe^{3+}) s'obtient par oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}). Ainsi, la précipitation de la jarosite-K nécessite la présence d'oxygène dissous permettant l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique.

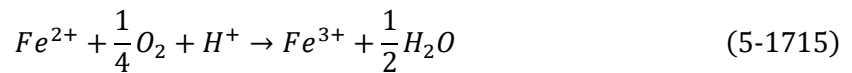
En milieu oxygène, l'indice de saturation de la jarosite-K diminue avec la température tandis que le produit de solubilité de la jarosite-K augmente. Par conséquent, l'IAP doit diminuer ou augmenter moins vite que K_{sp} . Le risque de précipitation de la jarosite-K diminue donc avec la température et ne posera pas de problème dans l'utilisation des eaux souterraines en géothermie.

L'impact de l'oxygène dissous sur les sulfates est un impact mineur qui n'aura aucune influence sur les problèmes de colmatage en géothermie.

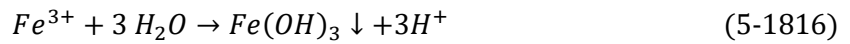
5.4.4. Les minéraux carbonatés

La présence d'oxygène dissous n'impacte pas directement la précipitation des minéraux carbonatés comme la calcite, car ils ne sont pas liés à des réactions rédox. Cependant, la présence ou non d'oxygène dissous dans le milieu peut avoir un impact indirect sur la précipitation des carbonates.

Lorsque de l'oxygène dissous est présent dans le milieu, les espèces rédox sont oxydées. Prenons l'exemple du fer qui passe de la forme du fer ferreux Fe^{2+} au fer ferrique Fe^{3+} via l'équation



Ensuite le fer ferrique précipite sous la forme d'hydroxyde de fer :



Des protons sont ainsi libérés dans l'eau souterraine ce qui fait diminuer le pH de celle-ci. Sur le graphique de la Figure 4-1, une baisse de pH montre que moins de CO_3^{2-} est produit. Ainsi, moins de calcite peut se former, ce qui fait diminuer l'indice de saturation de cette dernière. Le graphique de la Figure 5-15 l'illustre bien.

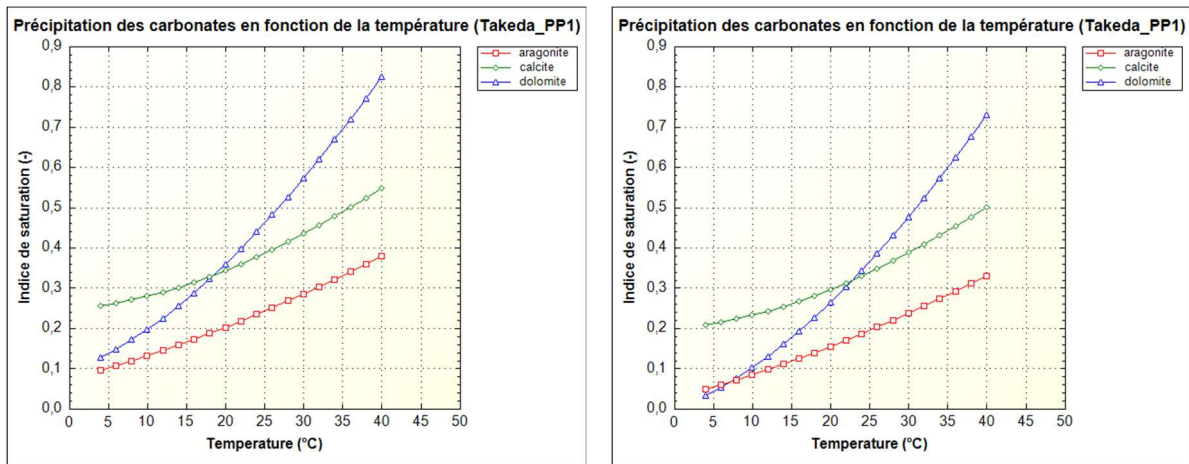


Figure 5-15 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Takeda en milieu anoxique (à gauche) et oxygène (à droite)

5.5. Impact de la variation du pH

Le site d'Ahlstrom est caractérisé par des eaux à caractère acide. Ce site montre des valeurs de pH assez faibles pour les différents échantillons, avec des valeurs comprises entre 5,5 et 6,13.

Un faible pH peut avoir un impact sur la corrosion. Dans le cadre de ce travail, aucun test sur la prédiction de corrosion n'est réalisé mais avec un tel pH on s'attend à se trouver dans des conditions de corrosion. Il faudra donc peut-être neutraliser les eaux pour limiter la corrosion des équipements de pompage. Cette neutralisation modifie alors le pH.

PHREEQC est utilisé pour vérifier si la neutralisation des eaux a un impact sur les indices de saturation des minéraux carbonatés, sulfatés, de fer et de manganèse. Le pH n'a aucun impact sur la précipitation des minéraux sulfatés. Seuls les cas des carbonates, du fer et manganèse seront présentés.

5.5.1. Les minéraux carbonatés

Un pH neutre de 7 est fixé pour l'échantillon PP1. À la Figure 5-16, les graphiques montrent l'évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés avec la température. Le graphique de gauche concerne un pH de 5,78 mesuré dans le milieu, et le graphique de droite, un pH neutre de 7.

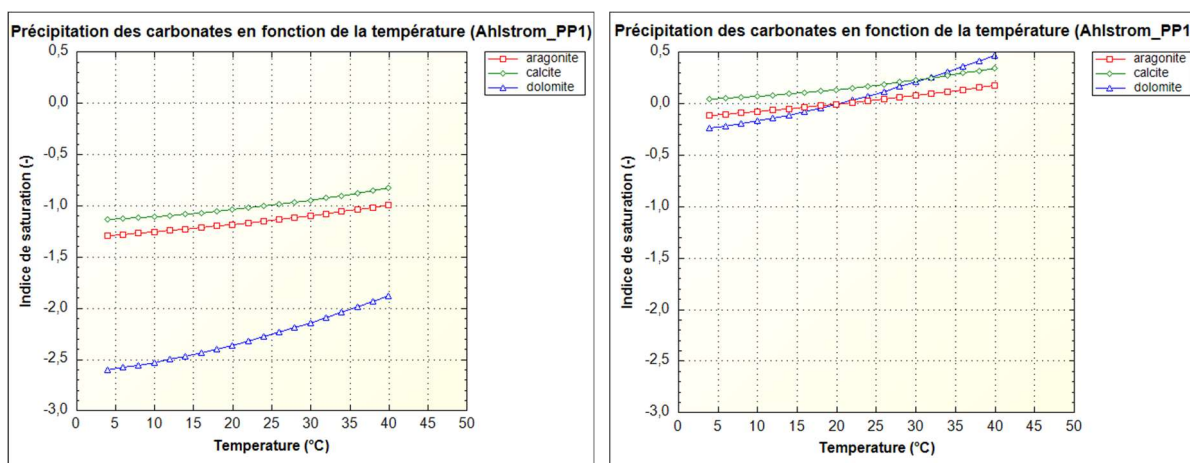


Figure 5-16 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PP1 à Ahlstrom à pH=5,78 (à gauche) et pH=7 (à droite)

La Figure 5-16 montre qu'une augmentation du pH provoque une augmentation des indices de saturation des carbonates. Lorsque le milieu est acide, l'indice de saturation de la calcite vaut -1,1 à 4°C. Il augmente jusqu'à -0,83 quand la température atteint 40°C. Lorsque le milieu est neutralisé et que le pH atteint la valeur de 7, l'indice de saturation de la calcite est déjà positif à 4°C et atteint 0,3 à 40°C.

Comme le montre le graphique de la Figure 4-1, une augmentation de pH produit plus d'ions CO_3^{2-} . Plus de calcite peut se former, ce qui fait augmenter l'indice de saturation de cette dernière. En condition naturelle, l'hypothèse que le pH augmente et remonte à 7 naturellement n'est que peu probable, à moins que des additifs comme de la soude soit ajoutée. Rien ne justifie cet ajout dans des projets de géothermie. Seule la neutralisation contre la corrosion pourrait provoquer cette augmentation du pH.

Malgré le fait que les conditions du milieu ne sont pas propices à la précipitation des carbonates, s'il est nécessaire de neutraliser les eaux pour éviter de la corrosion, il risquera d'y avoir de la précipitation.

5.5.2. Les minéraux de fer et de manganèse

Les minéraux de fer et de manganèse réagissent de la même façon à la température et au taux d'oxygène dissous présent dans la solution. On analyse donc uniquement le comportement des minéraux de fer quand le pH varie. La variation du pH est testée sur un échantillon d'eau dont le taux d'oxygène dissous impacte les indices de saturation des minéraux de fer. Le seul échantillon d'eau du site d'Ahlstrom répondant à ce critère est l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PzP2. La Figure 5-17 représente l'évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de l'oxygène dissous pour cet échantillon. Le graphique de gauche est le cas de base pour un pH de 6,13 tandis que la figure de droite représente le cas pour un pH neutre de 7.

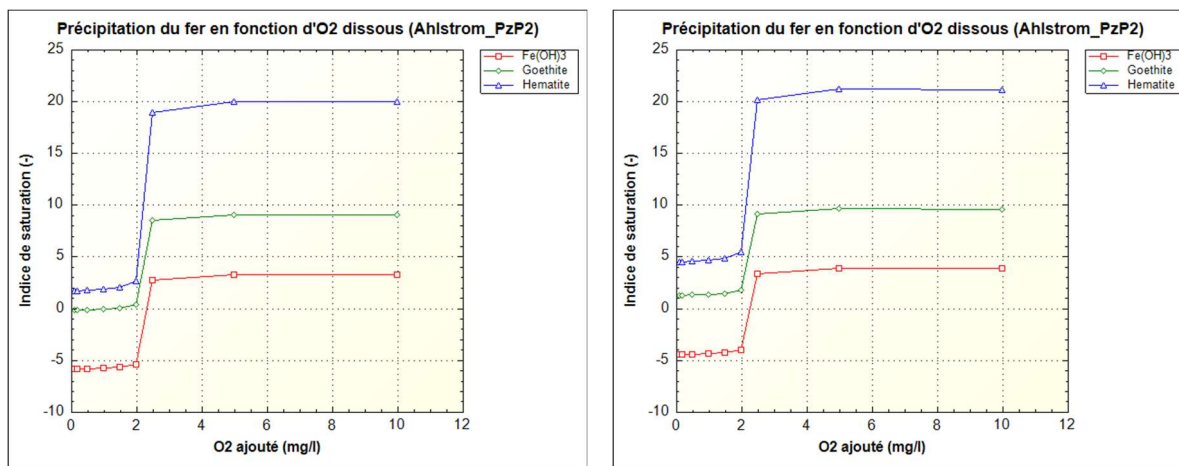


Figure 5-17 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de l'oxygène dissous pour l'échantillon d'eau prélevé dans le puits PzP2 à Ahlstrom à pH=6.13 (à gauche) et pH=7 (à droite)

La Figure 5-17 montre qu'une augmentation de pH augmente légèrement les indices de saturation des minéraux de fer. Cependant, les indices de saturation sont déjà élevés quand le milieu est à un pH acide. L'impact d'une neutralisation ne sera pas significatif.

On peut tout de même expliquer cet effet d'augmentation de pH sur les indices de saturation. Quand le pH augmente, la concentration en ions OH^- augmente également. Plus d'ions sont alors disponibles pour la précipitation de $Fe(OH)_3$, ce qui fait augmenter l'indice de saturation.

5.6. Impact des sulfates sur la précipitation des carbonates

Le site des ardoisières de Martelange est caractérisé par des concentrations élevées en sulfates. Il est alors normal de se demander si cette concentration en sulfates impacte les indices de saturation des minéraux carbonatés. On analyse le cas de l'échantillon d'eau du bas de la salle 1. Sur la Figure 5-18, le graphique de gauche illustre le cas où la concentration en sulfates, analysée en laboratoire, s'élève à 720 mg/L. Le graphique de droite est une simulation où la quantité de sulfates est fixée à 30 mg/L.

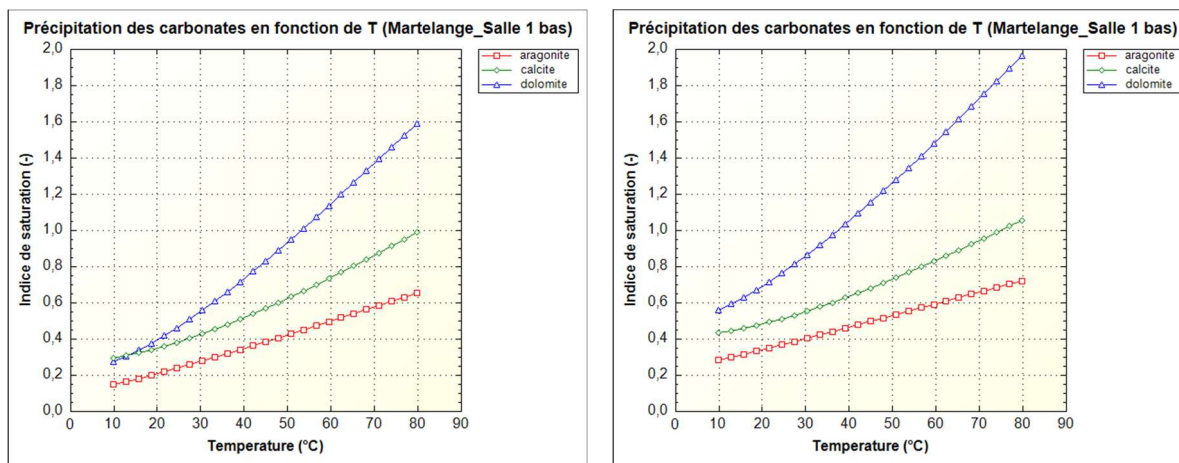


Figure 5-18 : Évolution des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température pour l'échantillon d'eau prélevé dans le haut de la salle 1 des ardoisières de Martelange pour deux concentrations de sulfates différentes (720 mg/L à gauche et 30 mg/L à droite)

On constate qu'une concentration plus importante en sulfates diminue les indices de saturation des minéraux carbonatés et leur risque de précipitation. Une grande concentration en sulfates retarde ainsi la formation de la calcite.

Il y a deux raisons à cela. Tout d'abord, lorsque l'eau est plus minéralisée, la force ionique de la solution augmente. Cette augmentation de la force ionique entraîne une diminution des coefficients d'activité du calcium et des carbonates. Les activités ioniques diminuent ainsi que l'IAP, ce qui entraîne une diminution de l'indice de saturation de la calcite.

La seconde raison, et la plus importante, est la formation de complexes. En solution, des complexes peuvent se former entre les espèces SO_4^{2-} et Ca^{2+} . Ces complexes déplacent alors les équilibres chimiques dont celui de la calcite (Tighidet et al, 2024). En effet, cela diminue la concentration des ions Ca^{2+} présents dans la solution et disponibles pour la précipitation de la calcite. La diminution de la concentration des ions Ca^{2+} diminue l'IAP de la calcite. Le produit de solubilité, lui, reste constant et l'indice de saturation diminue.

6. Chapitre 6 : Discussion

L'objectif de cette étude est de déterminer les interférences géochimiques susceptibles de survenir dans les projets de géothermie en système ouvert. Trois problèmes principaux ont été identifiés : l'élévation de la température de l'eau, son oxygénation et la variation du pH. Pour chacun de ces paramètres, les effets ont été étudiés sur les principales familles de minéraux potentiellement présentes dans les aquifères.

6.1. Interférences géochimiques

L'augmentation de la température influence particulièrement l'indice de saturation des carbonates, qui tend à croître. Cette augmentation s'explique par la diminution des produits de solubilité des carbonates avec la température.

Un autre facteur est responsable de la précipitation des carbonates. Lorsque l'eau pompée entre en contact avec l'atmosphère, l'équilibre calco-carbonique du milieu est déstabilisé. Un dégazage du CO_2 dissous apparaît. Ce dernier entraîne une hausse du pH et, par conséquent, une augmentation de la concentration en ions carbonates, favorisant la précipitation de la calcite. Une augmentation de température favorise encore plus le dégazage car lorsque celle-ci augmente, la constante de solubilité du dioxyde de carbone dissous diminue. Ainsi, la quantité de dioxyde de carbone passe dans l'atmosphère.

Parmi les carbonates, la calcite et l'aragonite possèdent la même formule chimique mais diffèrent par leur structure cristalline. L'aragonite étant plus soluble, c'est la calcite qui précipite en premier et qui constitue le minéral clé à considérer. La dolomite, bien que thermodynamiquement plus susceptible de précipiter, présente une cinétique de formation très lente qui retarde sa précipitation.

L'oxygénation de l'eau, due à la dissolution d'oxygène lors du contact avec l'air, agit principalement sur la précipitation des minéraux de fer et de manganèse.

La précipitation des minéraux de fer et de manganèse dépend des conditions oxydoréductrices du milieu. Certains minéraux, constitués de fer ferreux, précipitent en conditions réductrices. Tandis que ceux constitués de fer ferrique précipitent en conditions oxydantes. En géothermie, ce sont ces derniers qui peuvent précipiter lors du contact de l'eau avec l'atmosphère.

En milieu réducteur, le fer se trouve sous forme dissoute Fe^{2+} soluble et son oxydation peut être déclenchée par l'oxygène dissous ou par d'autres oxydants comme le nitrate. En présence suffisante de nitrate, le fer se trouve sous forme de fer ferrique qui forme des minéraux insolubles tels que la ferrihydrite. L'hématite et la goethite, bien que stables thermodynamiquement, précipitent plus lentement. Si le fer est déjà entièrement oxydé avant le contact avec l'air, l'oxygénation ultérieure ne produira pas de nouvelles précipitations ferriques. En revanche, en l'absence ou en faible teneur en nitrate, l'oxygénation déclenche l'oxydation et la formation de précipités ferriques.

Le manganèse ne s'oxyde qu'une fois tout le fer oxydé car il s'oxyde à un niveau de potentiel rédox plus élevé qui ne peut être atteint que lorsque tout le fer est oxydé. Le manganèse peut former des oxydes ou des hydroxydes et le premier minéral à apparaître est, en général, la hausmannite.

Finalement, la variation du pH peut également jouer un rôle important. Dans certains cas, lorsque l'eau est acide, il est nécessaire de la neutraliser afin de limiter les risques de corrosion. Une augmentation du pH, que ce soit pour les carbonates ou pour les oxydes de fer et de manganèse, conduit à une hausse des indices de saturation et favorise la précipitation des minéraux.

6.2. Comparaison des différents sites

Les variations des paramètres mentionnés ci-dessus ont été modélisées dans PHREEQC pour chaque échantillon d'eau. Les graphiques correspondants sont présentés à l'Annexe C, et le risque de précipitation des principaux minéraux pour chaque échantillon est repris dans le Tableau 6-1.

Noms		Calcite	Ferrihydrite	Hausmannite
		$CaCO_3$	$Fe(OH)_3$	Mn_3O_4
Parlement	F2	Non	Non	Non
	F3a	Non	Non	1,5 mg/L
Takeda	PP2	4°C	0,7 mg/L	0,7 mg/L
	PP1	4°C	0,25 mg/L	0,3 mg/L
	PP4	4°C	0,75 mg/L	1,2 mg/L
CSPO	PA7	Non		
	PA4	Non		
	PA2	Non	Non	
	PO3	32°C	Non	
UCB	P1	40°C	Non	0,2 mg/L
	P2	20°C	Non	0,2 mg/L
	P3	Non	Non	0,2 mg/L
	P4(v)	40°C	Non	0,2 mg/L
Vayamundo	P3	Non		Non
	P1(2024)	Non		Non
	P4	Non		
	P7	Non		Non
	P6	Non		Non
Ahlstrom	PP1	Non	Non	Non
	PP2	Non	Non	Non
	PP3	Non	Non	Non
	PP4	Non	Non	5,5 mg/L
	PzP2	Non	2,2 mg/L	Non
	PzP3	Non	Non	Non
Droixhe	PP8	Non	Non	Non
Martelange	Pz1	47°C	Non	Non
	Pz2	Non	Non	Non
	Desc(-60m)	40°C		
	Desc(-20m)	60°C		
	Desc(nuage)	52°C		
	Salle0_bas	Non		
	Salle0_haut	Non		
	Salle1_bas	40°C		
	Salle1_haut	Non		
Safran	FC2	36°C	Non	Non
	FC4	4°C	Non	Non
	FC1(2025)	Non		
	FH1(2025)	Non	Non	Non
	FC4(2025)	Non	Non	Non
	FC2-4(2025)	Non		
	FC5(2025)	Non		
	FC2-6(2025)	Non		

Tableau 6-1 : Risque de précipitation de la calcite, de la ferrihydrite et de la hausmannite pour les différents échantillons d'eau. Les cases grises correspondent aux échantillons d'eau pour lesquels les analyses en fer et manganèse n'ont pas été réalisées ou dont les concentrations en ions sont inférieures à la limite de détection. Les cases saumon représentent les minéraux susceptibles de précipiter. Lorsqu'un risque de précipitation est identifié, la température ou la concentration en

oxygène dissous nécessaire à la précipitation est indiquée. Quand le risque de précipitation est absent, la case affiche « non ». Le risque de précipitation est considéré comme probable quand l'indice de saturation est supérieur à 0,5.

Dans le Tableau 6-1, les principaux minéraux de précipitation des minéraux carbonatés, de fer et de manganèse sont repris. Il s'agit de la calcite, de la ferrihydrite et de la hausmannite.

Pour la calcite, l'indice de saturation est supérieur à 0, à la température naturelle de l'eau, pour un certain nombre d'échantillons d'eau. Cependant, puisqu'en pratique on considère qu'il y a équilibre dans l'intervalle -0,5 /+0,5, le risque de précipitation est considéré comme probable quand SI est supérieur à 0,5. La température indiquée dans le Tableau 6-1 est donc la température à laquelle l'indice de saturation dépasse cette valeur.

Pour les minéraux de fer et de manganèse, le taux d'oxygène dissous nécessaire pour que les indices de saturation deviennent positifs est indiqué.

6.2.1. Minéraux sulfatés

Le seul minéral sulfaté qui a été mis en évidence est la baryte. Cependant, son indice de saturation est généralement supérieur à 0 à la température naturelle de l'eau. Ainsi, la baryte est déjà précipitée et en équilibre avec son milieu.

Quand la température augmente, l'indice de saturation de la baryte diminue. Un risque de précipitation peut apparaître si la température augmente suffisamment pour que l'indice de saturation devienne négatif. La baryte pourrait alors se dissoudre et risquerait de précipiter par la suite lorsque l'eau se refroidirait. Dans l'intervalle de température testé pour les différents échantillons, la baryte n'atteint toutefois pas des conditions vraiment propices à sa dissolution. La baryte ne posera pas de problème de précipitation dans les équipements géothermiques. Ceci explique pourquoi les minéraux de baryte ne sont pas repris dans le Tableau 6-1.

Pour les ardoisières de Martelange, l'indice de saturation de la baryte est déjà inférieur à 0 à la température naturelle de l'eau. Puisque l'indice de saturation de la baryte diminue avec la température, le risque de précipitation est totalement absent.

6.2.2. Minéraux carbonatés

La précipitation des minéraux carbonatés n'est pas vraiment spécifique à une géologie particulière, même s'il est évident que les roches carbonatées sont clairement plus susceptibles de conduire à ces problèmes.

Les sites les plus susceptibles de voir des précipités de carbonates apparaître sont les sites de Takeda, UCB et Martelange. La calcite peut également précipiter dans un ou deux puits des sites de Safran et CSPO. D'après les diagrammes de Stiff de la Figure 4-3, ces sites sont les plus minéralisés. Lorsque les échantillons sont plus minéralisés, la probabilité de précipitation est plus élevée.

Cependant, le site d'Ahlstrom, assez minéralisé, ne montre pas de risque de précipitation dans l'intervalle de température modélisé. Ce site est toutefois caractérisé par un pH acide. Lorsqu'on modélise le même échantillon d'eau à un pH neutre, le risque de précipitation augmente. Le pH semble donc jouer un rôle important dans la précipitation des carbonates. Il est assez étonnant d'avoir un pH aussi faible dans des eaux bicarbonatées calciques. D'après la notice explicative de la carte

hydrogéologique de Stavelot – Malmedy 50/5-6 (Briers et al, 2018), le pH est assez variable et il n'est pas étonnant de trouver des eaux à caractère acide dans la région.

6.2.3. Minéraux de fer et de manganèse

La précipitation des minéraux de fer ne concerne pas tous les sites échantillonnés. Ils concernent principalement les échantillons d'eau prélevés dans le socle Cambrien mais de la précipitation ne sont cependant pas attendus pour tous.

Sur le plan thermodynamique, le site de Takeda présente les conditions les plus favorables à cette précipitation. De la ferrihydrite peut également précipiter dans le puits PzP2 sur le site d'Ahlstrom

Les eaux du site de Takeda proviennent de l'aquifère captif du socle. D'autres sites sont situés sur ce même aquifère, mais le risque de précipitation n'est pas présent. Pour les sites UCB et CSPO, les indices de saturation des minéraux de fer sont positifs dès le départ. Cette sursaturation ne résulte pas de l'introduction d'oxygène dissous dans le milieu mais de la présence du nitrate qui contribue à maintenir le milieu suffisamment oxydant même si anoxique. Dans ces conditions, le fer est déjà complètement présent sous forme particulaire et il n'y a plus de fer dissous qui peut endommager les équipements géothermiques en précipitant. Le site de Takeda est donc un milieu en conditions réductrices.

Ainsi, les conditions rédox naturelles du milieu jouent un rôle important dans l'évaluation du risque de précipitation des minéraux de fer.

Concernant les minéraux de manganèse, ils ne précipitent qu'après les minéraux de fer. Des précipités de manganèse sont possibles principalement sur les sites de Takeda et UCB, mais aussi dans le puits F3a du Parlement et dans le puits PP4 du site d'Ahlstrom.

Le manganèse ne s'oxyde qu'une fois tout le fer oxydé car il s'oxyde à un niveau de potentiel rédox plus élevé qui ne peut être atteint que lorsque tout le fer est oxydé. Ce n'est que lorsque le milieu est sursaturé en oxygène par rapport aux besoins d'oxydation du fer que le manganèse peut commencer à précipiter.

Seul le site de Takeda montre une possibilité de précipitation à la fois des minéraux de fer et de manganèse. Le taux d'oxygène dissous à partir duquel le manganèse peut précipiter est égal ou légèrement supérieur à celui nécessaire pour le ferrihydrite. Les valeurs d'oxygène dissous nécessaires à la précipitation sont assez faibles.

Pour les autres sites où des précipités de manganèse peuvent apparaître, il n'y a pas de risque d'apparition de la ferrihydrite. Les conditions du milieu sont oxydantes même si anoxiques. Le nitrate a oxydé le fer présent avant l'introduction d'oxygène. Le nitrate est ensuite épuisé et il faut attendre l'oxygénation de l'eau pour l'oxydation du manganèse.

Pour les cas où les indices de saturation des minéraux de fer et de manganèse sont déjà positifs quand le milieu est anoxique, la concentration en nitrate est suffisamment importante pour les oxyder.

Un effet de séquentialité est donc généralement observé pour la précipitation de ces minéraux. De plus, un effet de seuil est visible. La précipitation ne se produit qu'à partir d'une certaine concentration en oxygène, avec une augmentation brutale des indices de saturation.

Pour aller plus loin dans l'analyse, et mieux comprendre cet effet de seuil, il faudrait avoir les concentrations exactes en fer et en manganèse dissous. Des données plus précises permettraient probablement de mieux interpréter le comportement de ces minéraux en présence d'oxygène.

7. Conclusion et perspectives

Dans le cadre de l'utilisation de l'eau souterraine pour de la géothermie en système ouvert, il est essentiel d'anticiper les problèmes potentiels liés à la qualité des eaux. Ce travail a étudié les différents problèmes géochimiques qui pourraient provoquer des dysfonctionnements dans un système géothermique. Les phénomènes biologiques n'ont pas été considérés dans cette étude.

Cette étude a mis en évidence le risque de précipitation des minéraux. Les minéraux sulfatés ne posent apparemment pas vraiment de problèmes en géothermie ouverte.

En revanche, les minéraux carbonatés, sont sensibles aux variations de température et précipitent plus facilement lorsque l'eau se réchauffe. Le pH a également un rôle à jouer sur la précipitation de ces minéraux. Un pH acide réduit le risque de précipitation des minéraux carbonatés.

Pour les minéraux de fer et de manganèse, leur précipitation dépend des conditions oxydantes ou réductrices du milieu naturel. Les conditions oxydantes ne sont pas uniquement liées à la présence d'oxygène dissous dans le milieu, mais également à la présence d'autres éléments sensibles aux conditions rédox comme le nitrate, NO_3^- . Si les conditions oxydantes suffisent à oxyder les métaux avant l'introduction d'oxygène dans le système, le fer et le manganèse seront déjà sous forme particulière. Dans ce cas, ils ne précipiteront pas lors de l'oxygénation du milieu pendant le pompage. Dans le cas contraire, l'ajout d' O_2 entrainera leur précipitation au sein des équipements géothermiques. Un effet de séquentialité est visible entre la précipitation des minéraux de fer et de manganèse. Les minéraux de fer précipitent à un taux d'oxygène dissous plus faible que celui requis pour la précipitation des minéraux de manganèse.

L'analyse présentée dans ce travail se base sur certaines hypothèses, par manque de données. Une hypothèse forte a en particulier été posée. La majorité des analyses en fer concernent le fer total et non le fer dissous. En considérant que l'ensemble du fer total est présent sous forme dissoute, on envisage le cas le plus défavorable. De plus, la concentration d'oxygène dissous n'a pas été mesurée sur le terrain. Il est ainsi difficile de se rendre compte des conditions rédox naturelles dans le milieu.

Cependant, ce travail a permis de mettre en évidence que même en l'absence de mesures du fer dissous, il est possible d'estimer les conditions rédox à partir des concentrations en ions nitrate et ammonium.

La réalisation de ce travail permet de mettre en avant diverses recommandations pour des futures études sur le sujet. Celles-ci concernent chacune des étapes de l'analyse, afin d'améliorer la précision dans l'identification des interférences géochimiques susceptibles de se produire sur un site géothermique.

Ces recommandations concernent quatre étapes clés illustrées à la Figure 7-1.

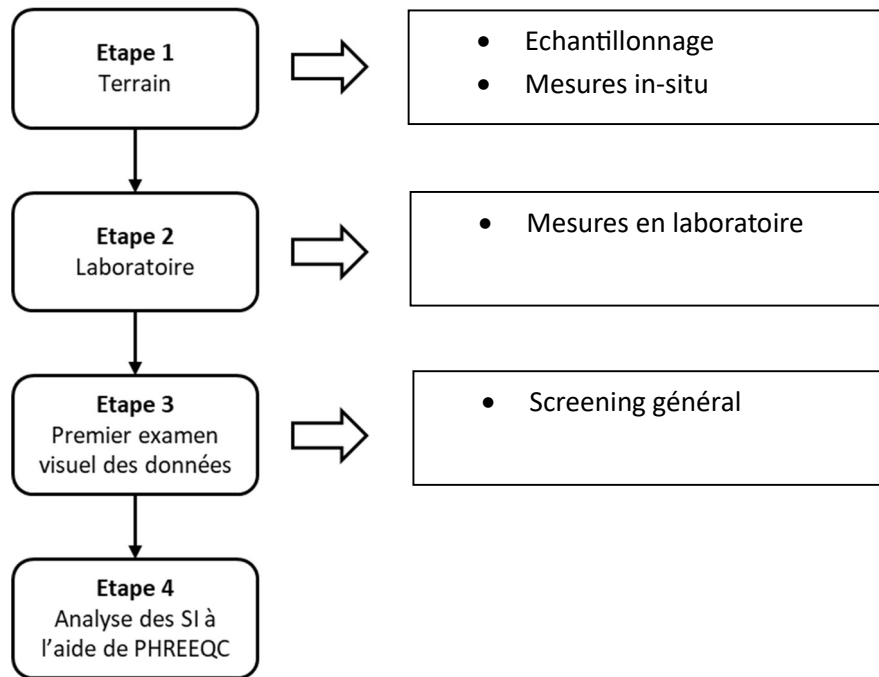


Figure 7-1 : Flowchart des recommandations pour des futures études sur le projet

La première étape implique le prélèvement des échantillons sur le terrain. Deux types d'échantillons doivent être collectés. Le premier est un échantillon d'eau brute. Le second est un échantillon d'eau filtrée et acidifiée pour l'analyse du fer et du manganèse dissous.

L'échantillonnage nécessite une attention particulière afin de garantir la représentativité des analyses. La méthode la plus appropriée, pour l'échantillon d'eau brute, est de prélever les échantillons en immergeant directement le contenant dans le volume d'eau, et en le refermant avant de l'en sortir. Cette méthode permet d'éviter les bulles d'air au sein de l'échantillon d'eau et limite ainsi tout dégazage ou dissolution d'oxygène.

Sur le terrain, il est indispensable de mesurer plusieurs paramètres essentiels, à savoir la température, le pH et le taux d'oxygène dissous présent dans le milieu. La mesure du taux d'oxygène dissous est déterminée à l'aide de capteurs optiques. Pour obtenir une mesure correcte, il est nécessaire de calibrer l'appareil. Des mesures dans un environnement obscur empêchent les interférences lumineuses qui peuvent fausser la mesure.

Le potentiel rédox du milieu peut également être relevé pour avoir une idée des conditions de ce dernier, bien que cette mesure ne soit pas précise.

La deuxième étape concerne les analyses en laboratoire. Malgré le fait que les paramètres comme la température, le pH et l'oxygène dissous y sont mesurés, ils ne sont pas représentatifs des conditions du milieu. Il faut donc privilégier les mesures in-situ.

Différents ions doivent y être analysés. Les éléments majeurs doivent être analysés pour caractériser la composition de base de l'eau.

Les analyses de fer et de manganèse, sous forme dissoute et totale, sont nécessaires pour évaluer correctement le risque de précipitation de ces minéraux. Malgré le constat d'un effet séquentiel entre la précipitation de ces minéraux, des données plus précises permettraient peut-être d'aller un peu plus loin pour comprendre cet effet de seuil à partir duquel précipite chacun des minéraux.

Lorsque c'est possible, il est pertinent d'analyser les éléments sensibles aux conditions rédox, comme le nitrate (déjà inclus dans les ions majeurs), le nitrite ou encore l'ammonium. Si des conditions très réductrices sont suspectées, la mesure des sulfures est alors recommandée.

Enfin, la concentration en baryum peut permettre de se rendre compte de la présence de minéraux de baryte dans le milieu naturel. Une augmentation de la température peut conduire à leur dissolution suivie d'une précipitation lors du refroidissement.

La troisième étape correspond à une première observation des données obtenues par le laboratoire. Les échantillons les plus minéralisés risquent plus de précipiter. De plus, l'analyse des concentrations en oxygène dissous et des éléments sensibles aux conditions rédox peut permettre de se rendre compte des conditions du milieu. Il est également intéressant d'identifier les sites présentant un milieu acide.

Finalement, la quatrième étape concerne l'analyse des indices de saturation à l'aide du logiciel PHREEQC. Pour assurer une bonne fiabilité des simulations, il est nécessaire d'utiliser les paramètres mesurés sur terrain.

A. Annexe A : Carte hydrogéologique de la Wallonie

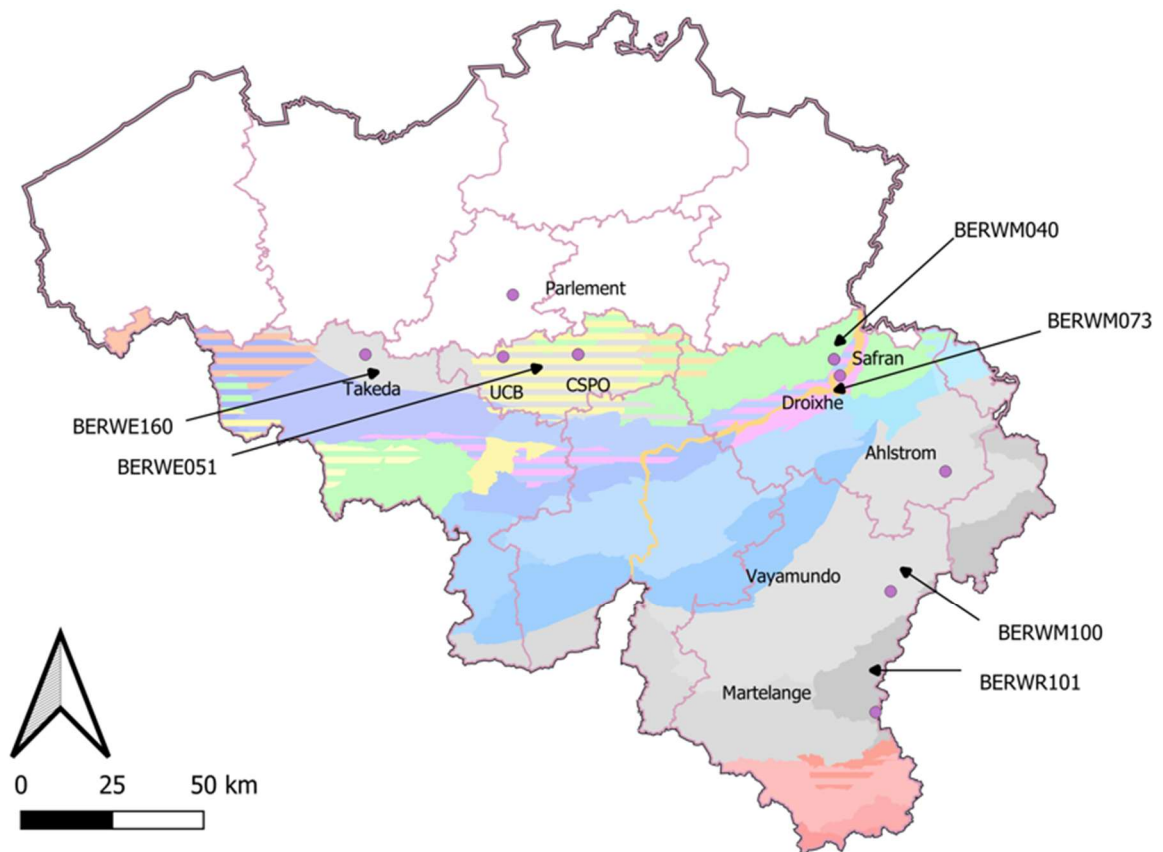


Figure A-1 : Carte des masses d'eau souterraine de la Wallonie

B. Annexe B : Graphiques des indices de saturation

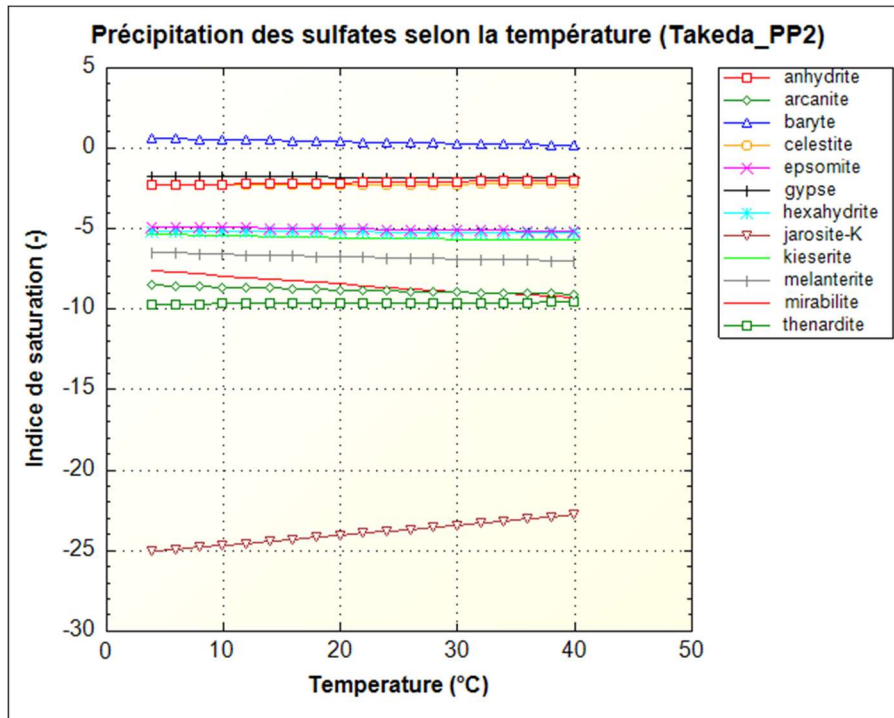


Figure B-1 : Évolution des indices de saturation en fonction de la température des minéraux sulfatés pour le puits PP2 à Takeda

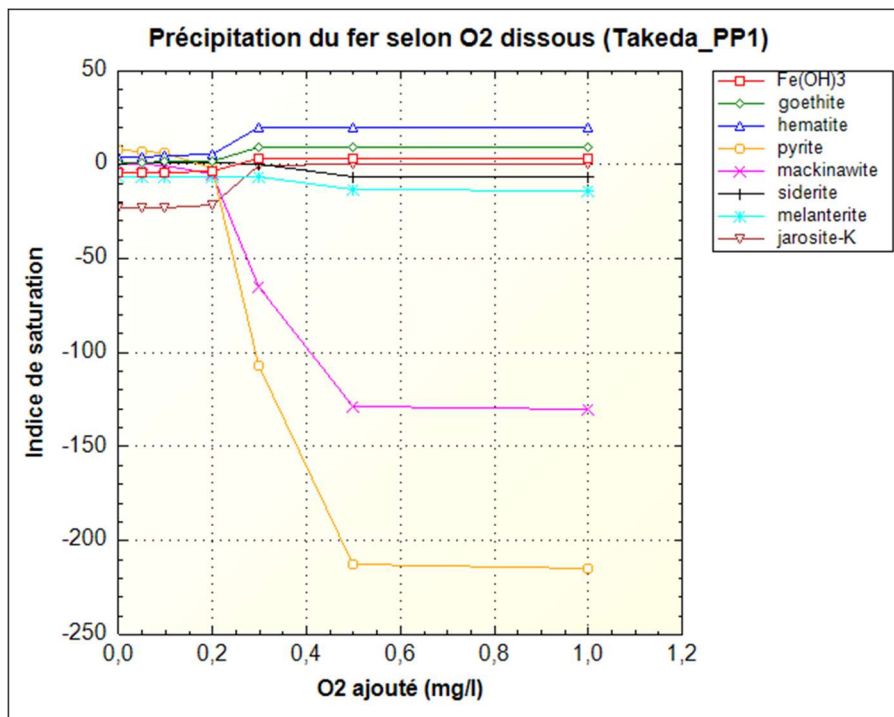
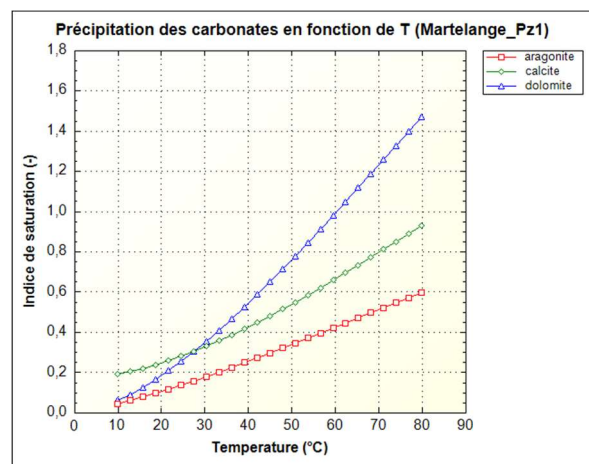
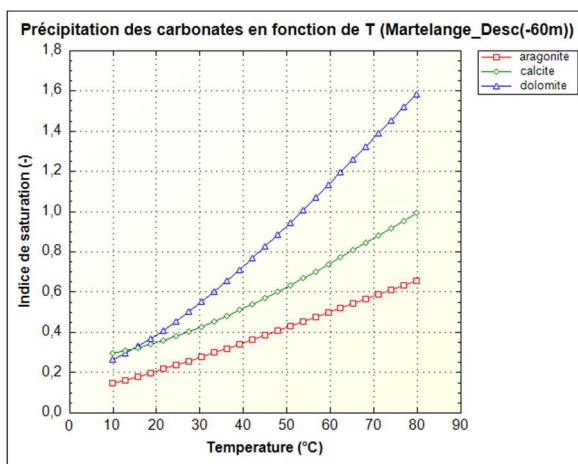
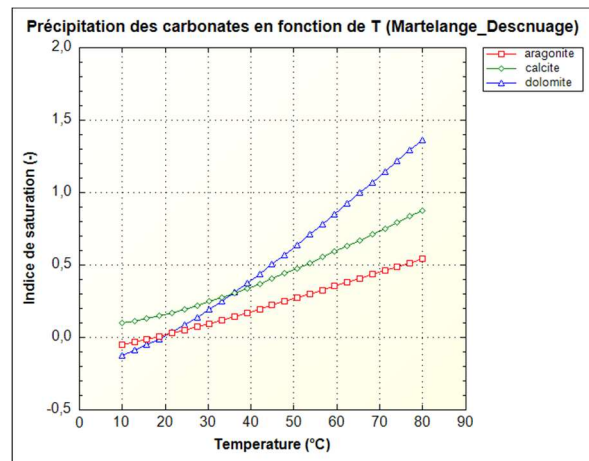
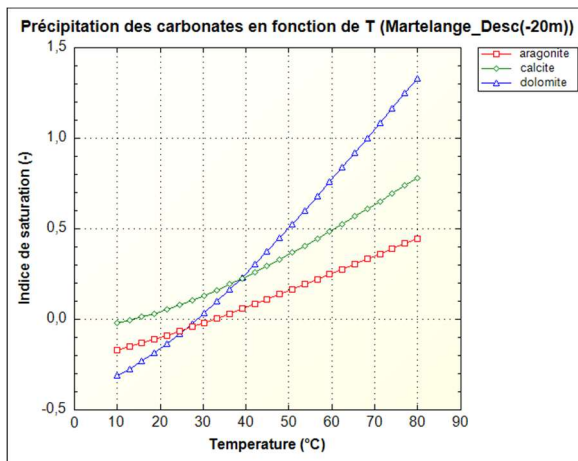
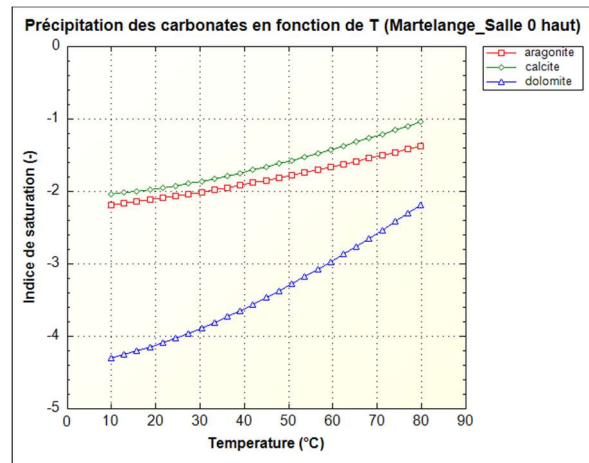
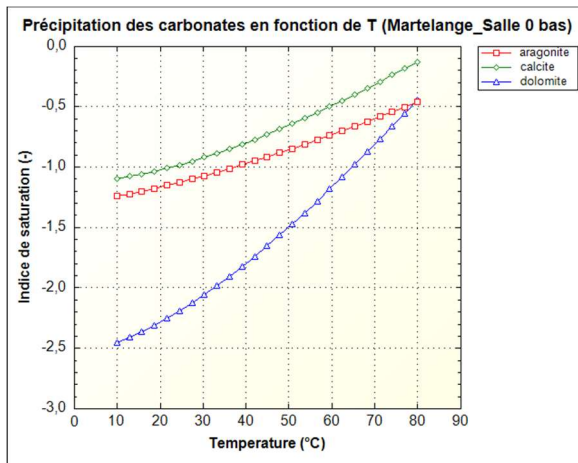


Figure B-2 : Évolution des indices de saturation en fonction de l'oxygène dissous des minéraux de fer pour le puits PP1 à Takeda

C. Annexe C : Graphiques des indices de saturation des différents échantillons d'eau

C.1. Graphiques des indices de saturation des minéraux carbonatés en fonction de la température



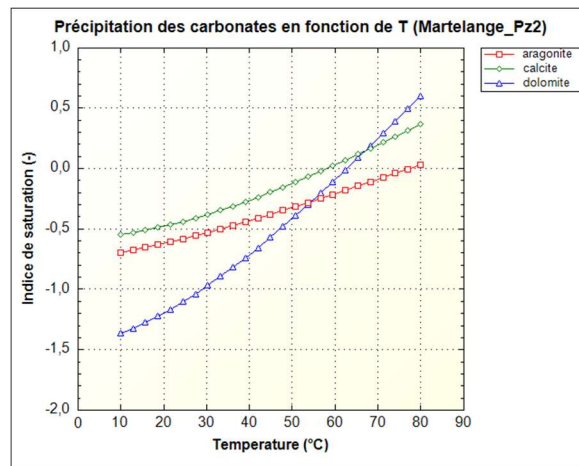


Figure C-1 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau des ardoisières de Martelange

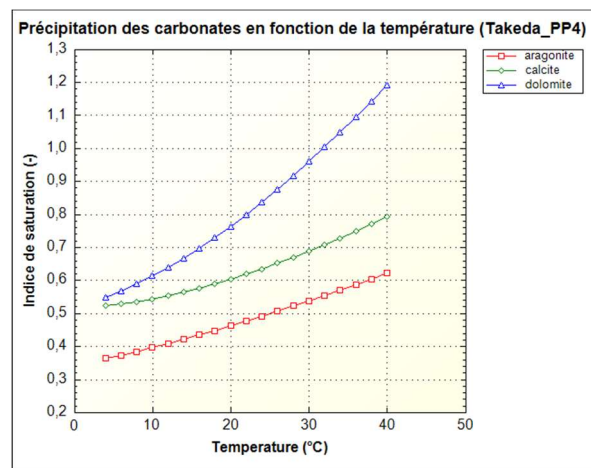
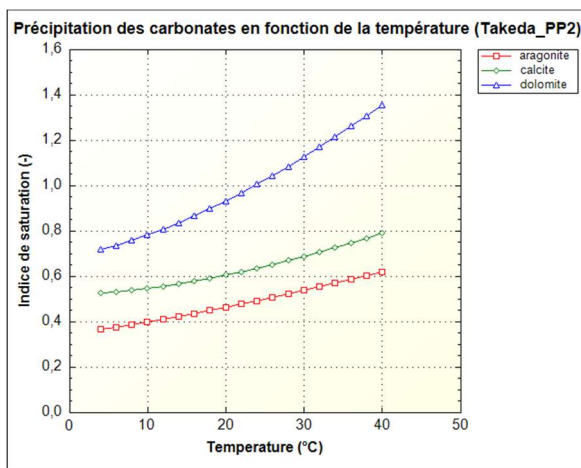
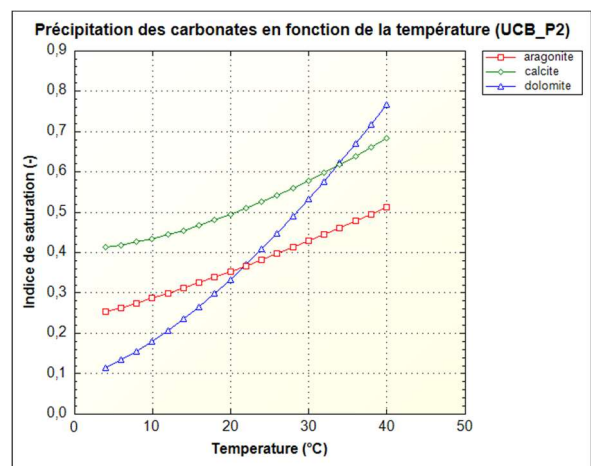
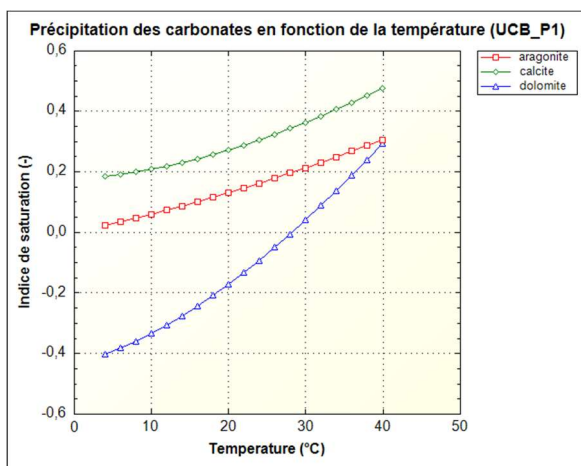


Figure C-2 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de Takeda



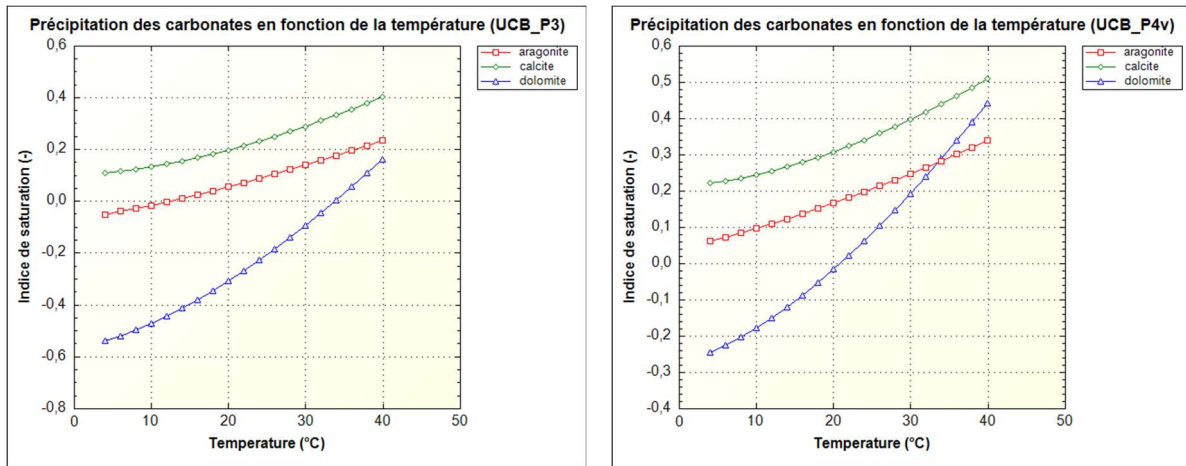


Figure C-3 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de UCB

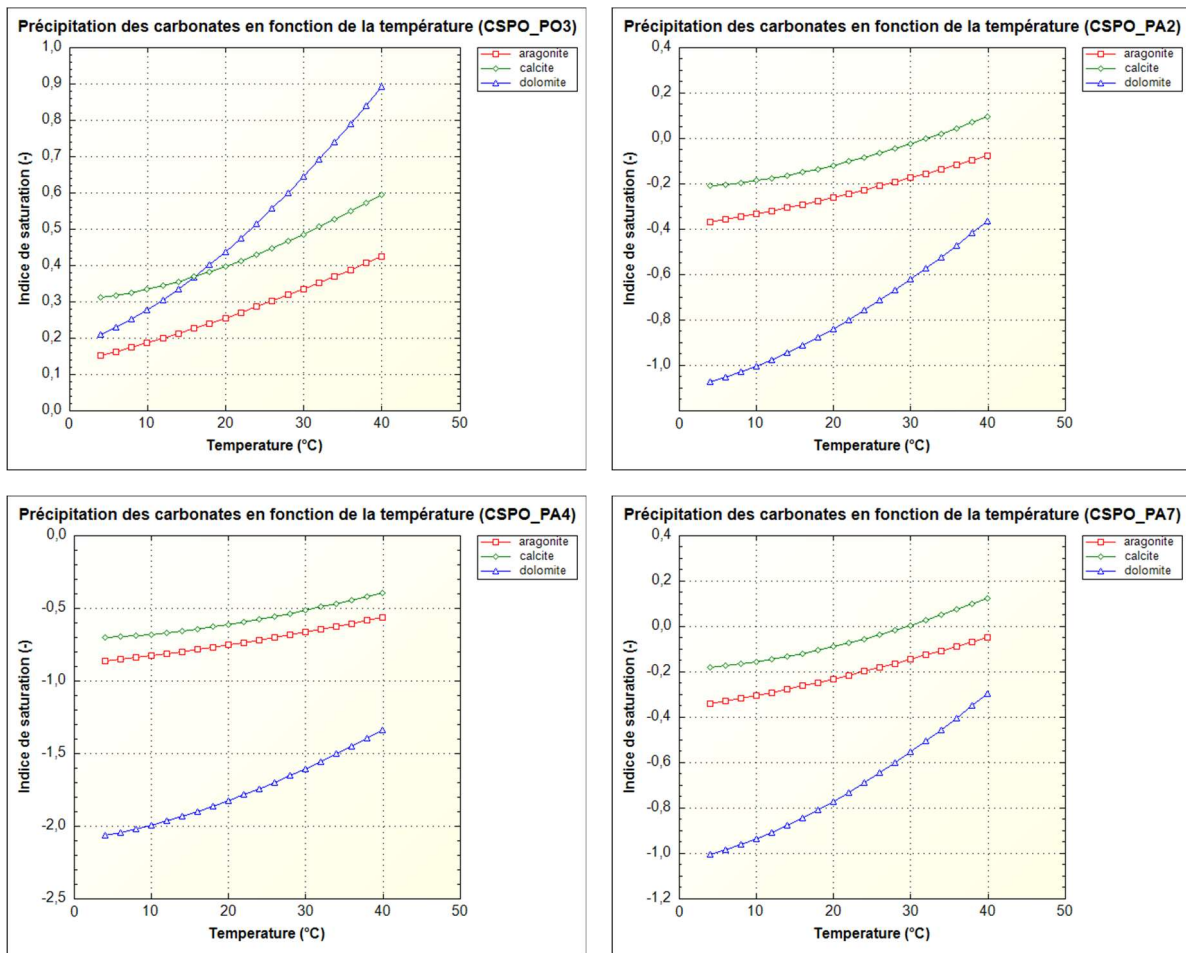


Figure C-4 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de CSPO

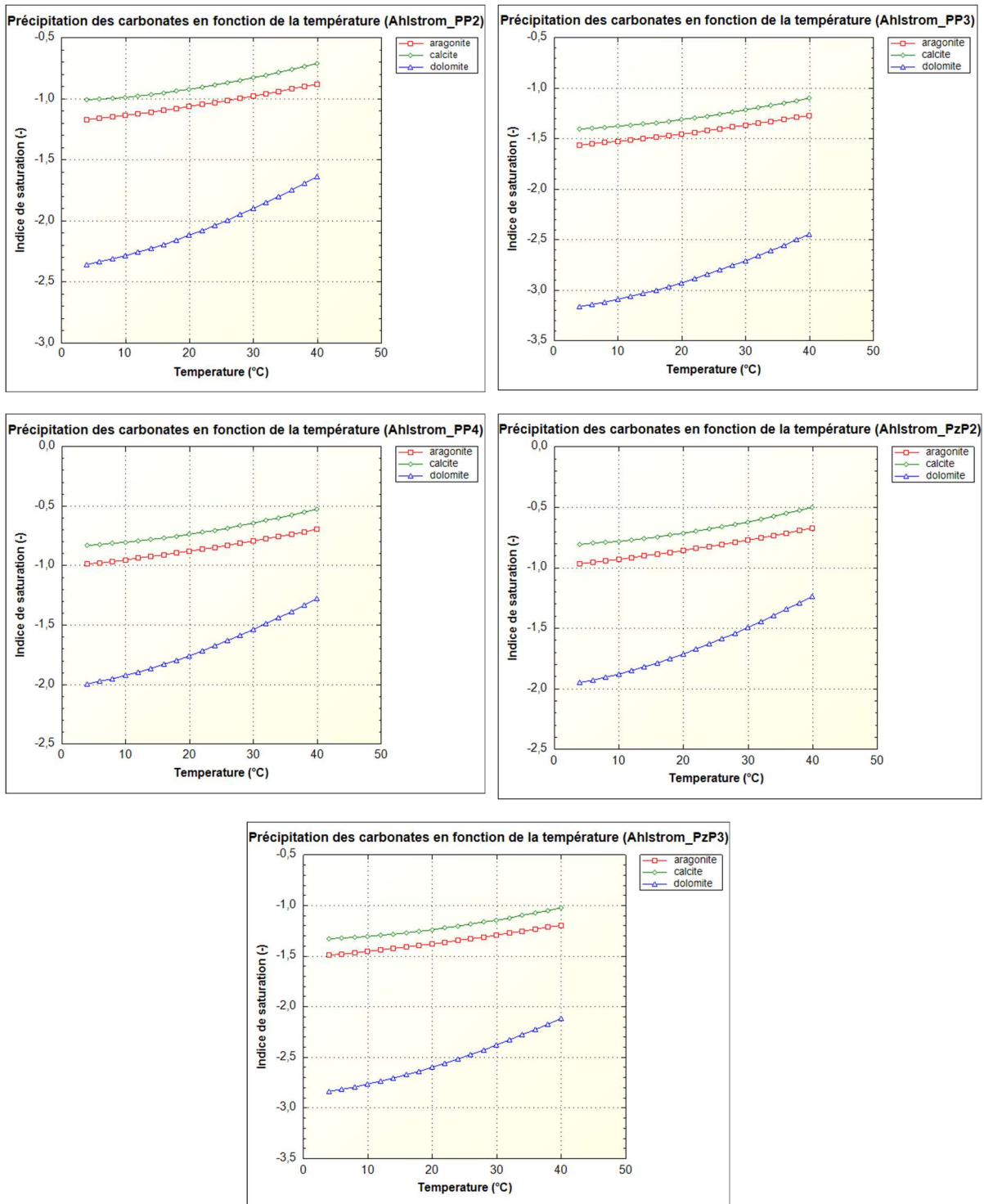


Figure C-5 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau d'Ahlstrom

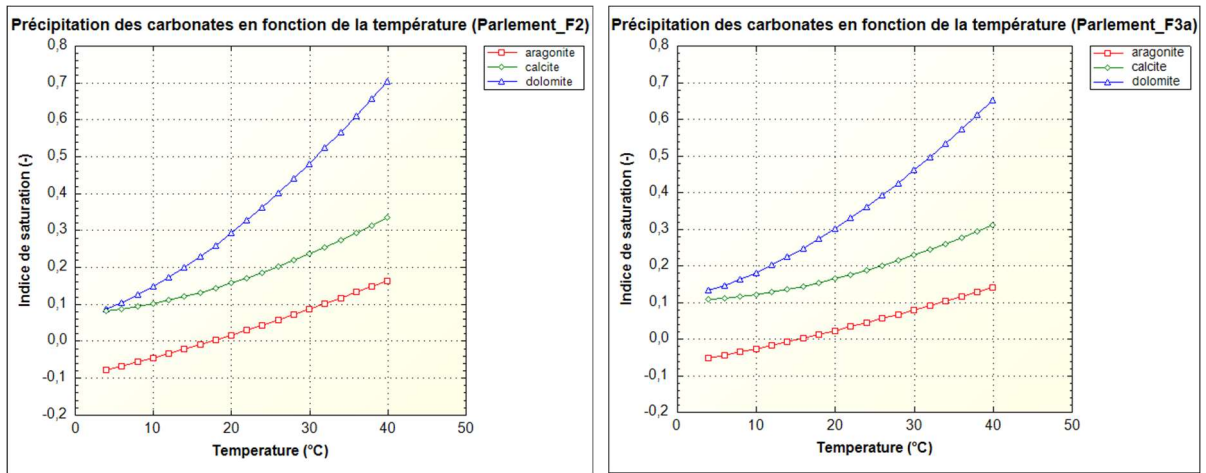
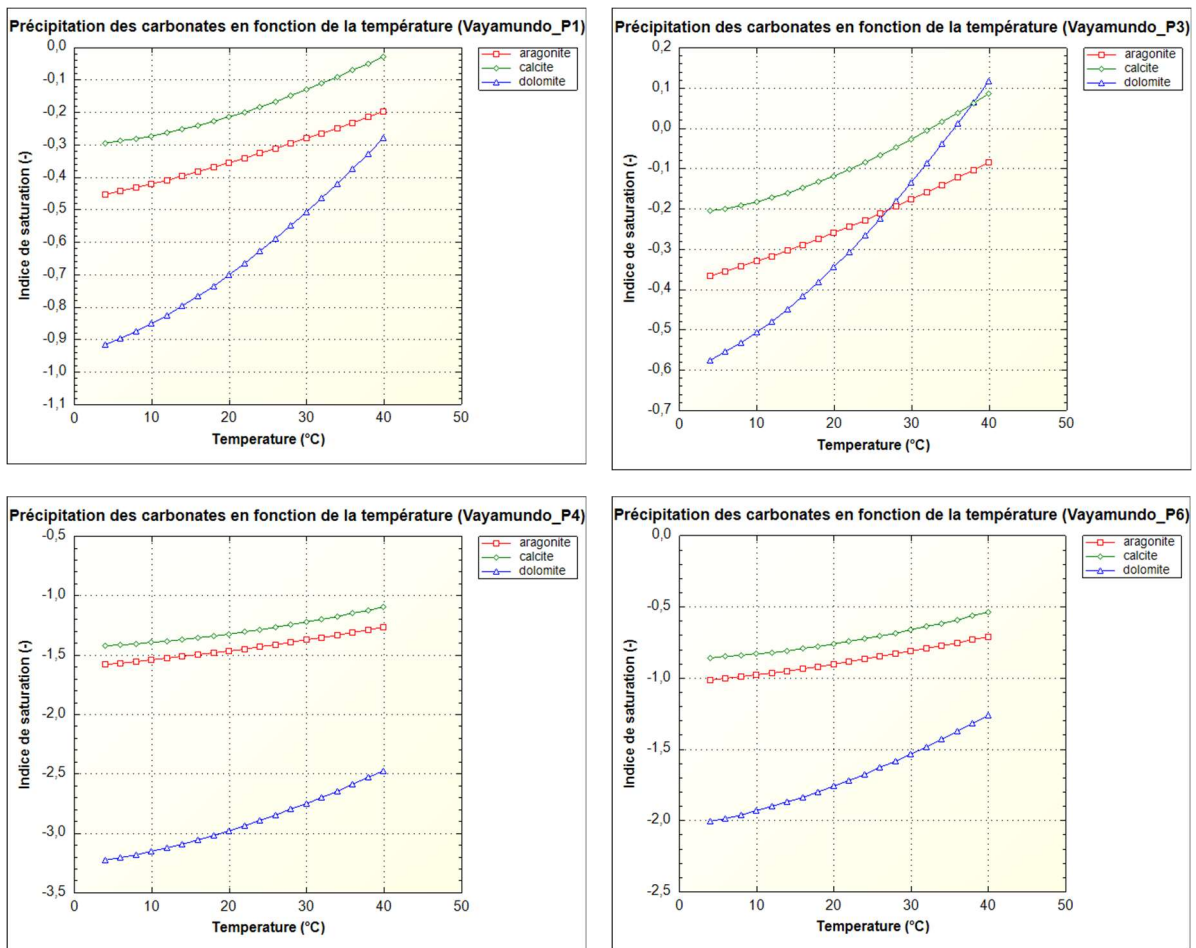


Figure C-6 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau du Parlement



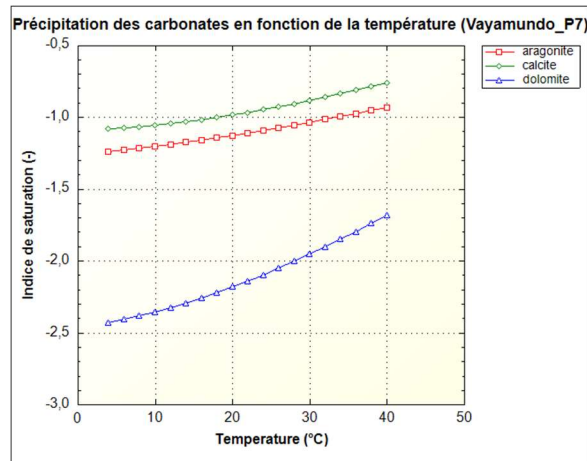


Figure C-7 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de Vayamundo

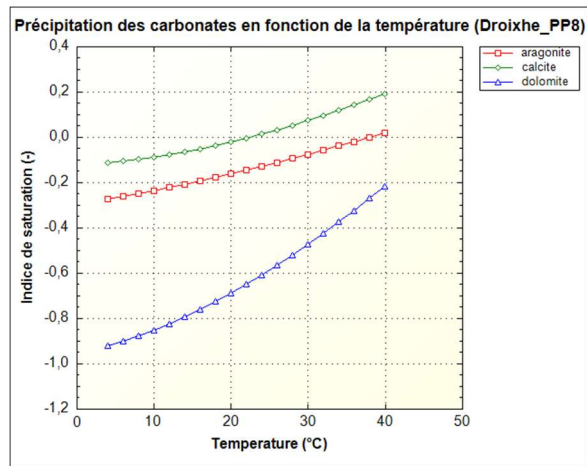
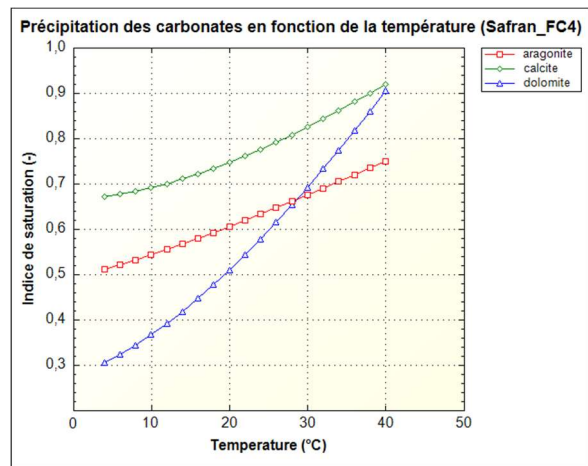
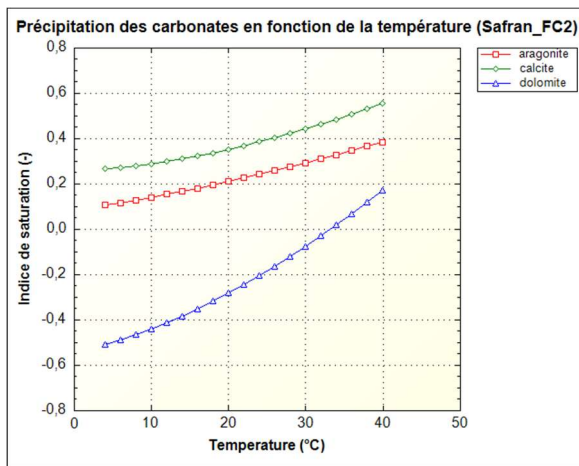


Figure C-8 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour l'échantillon d'eau de Droixhe



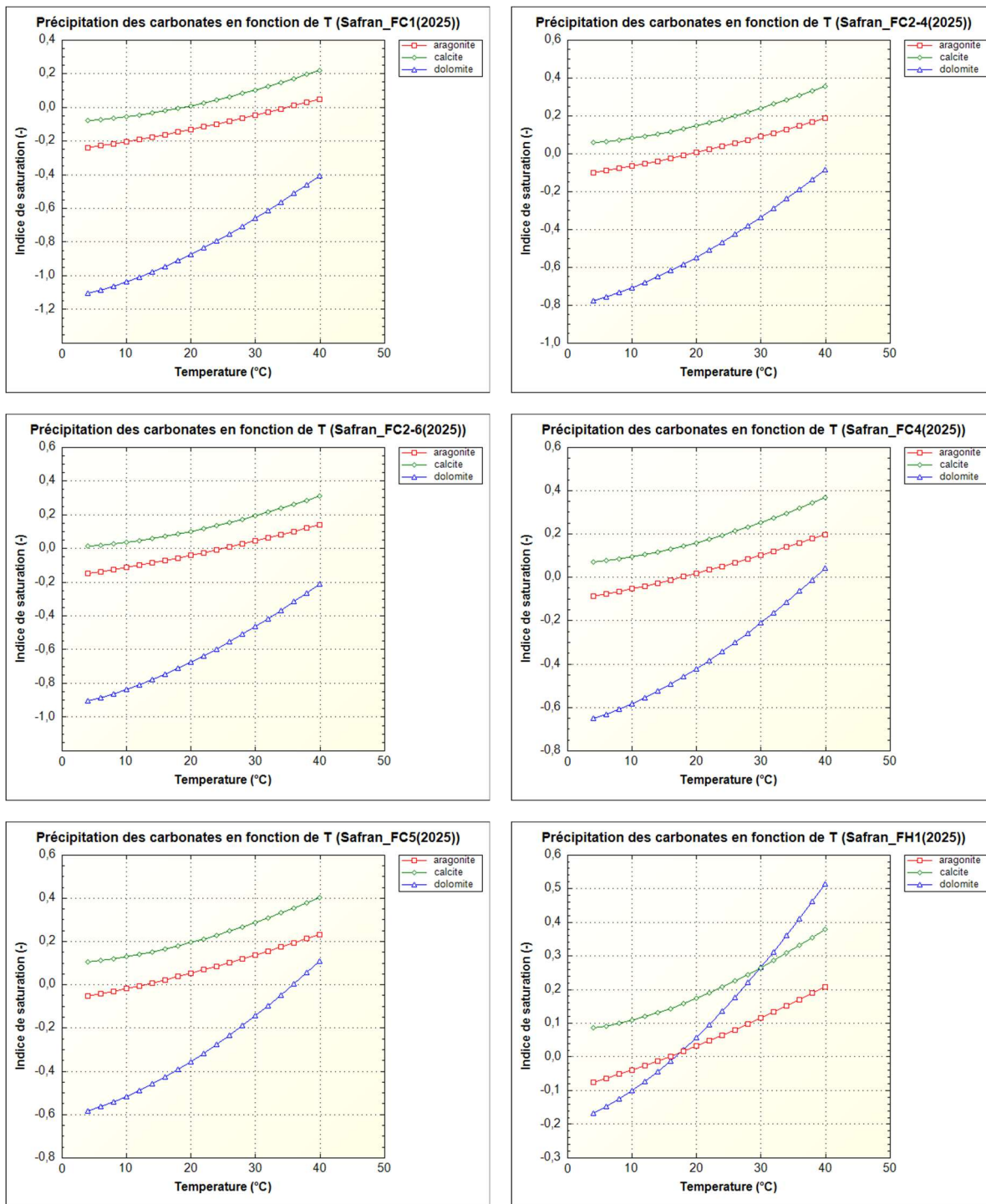


Figure C-9 : Évolution des indices de saturation des carbonates en fonction de la température pour les différents échantillons d'eau de Safran

C.2. Graphiques des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de l'oxygène dissous

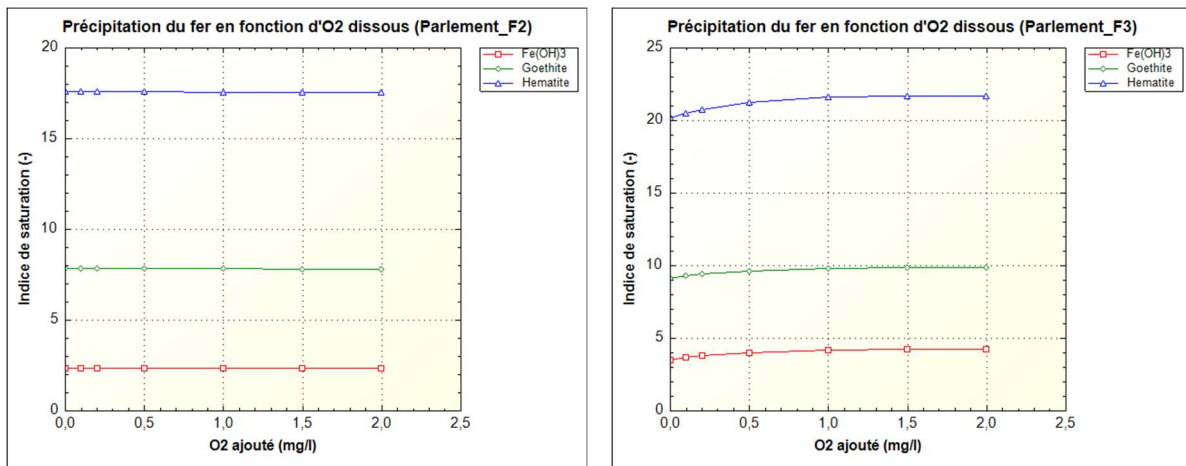


Figure C-10 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau du Parlement

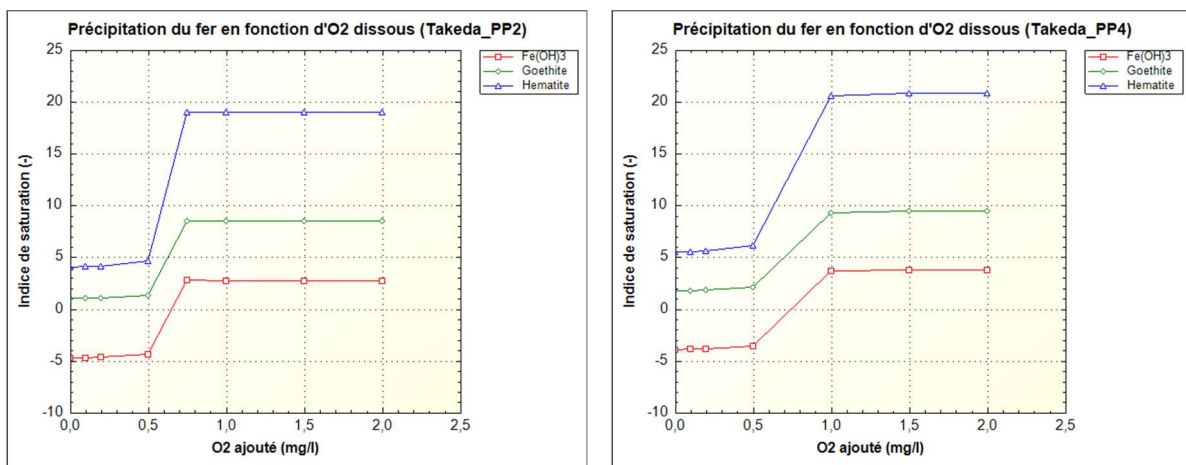


Figure C-11 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Takeda

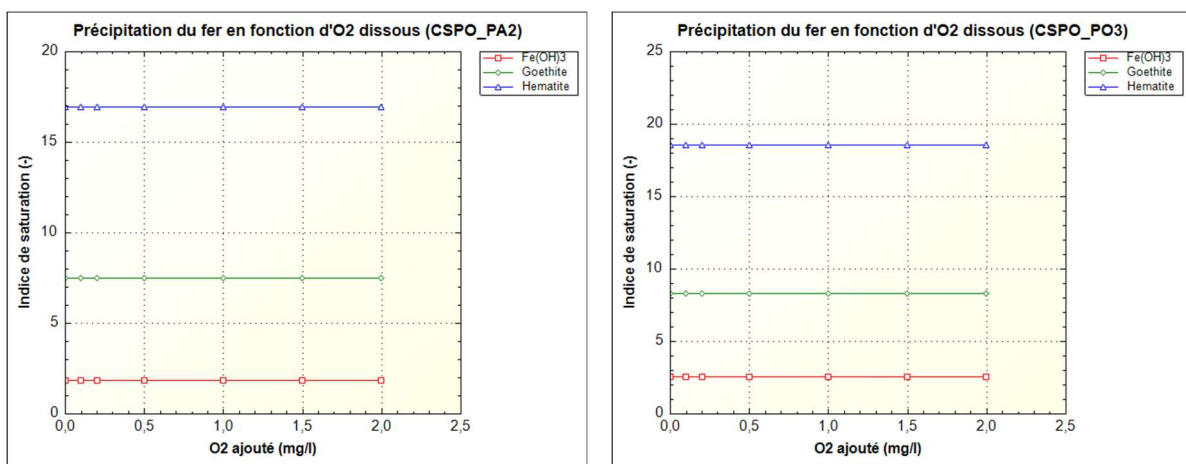


Figure C-12 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de CSPO

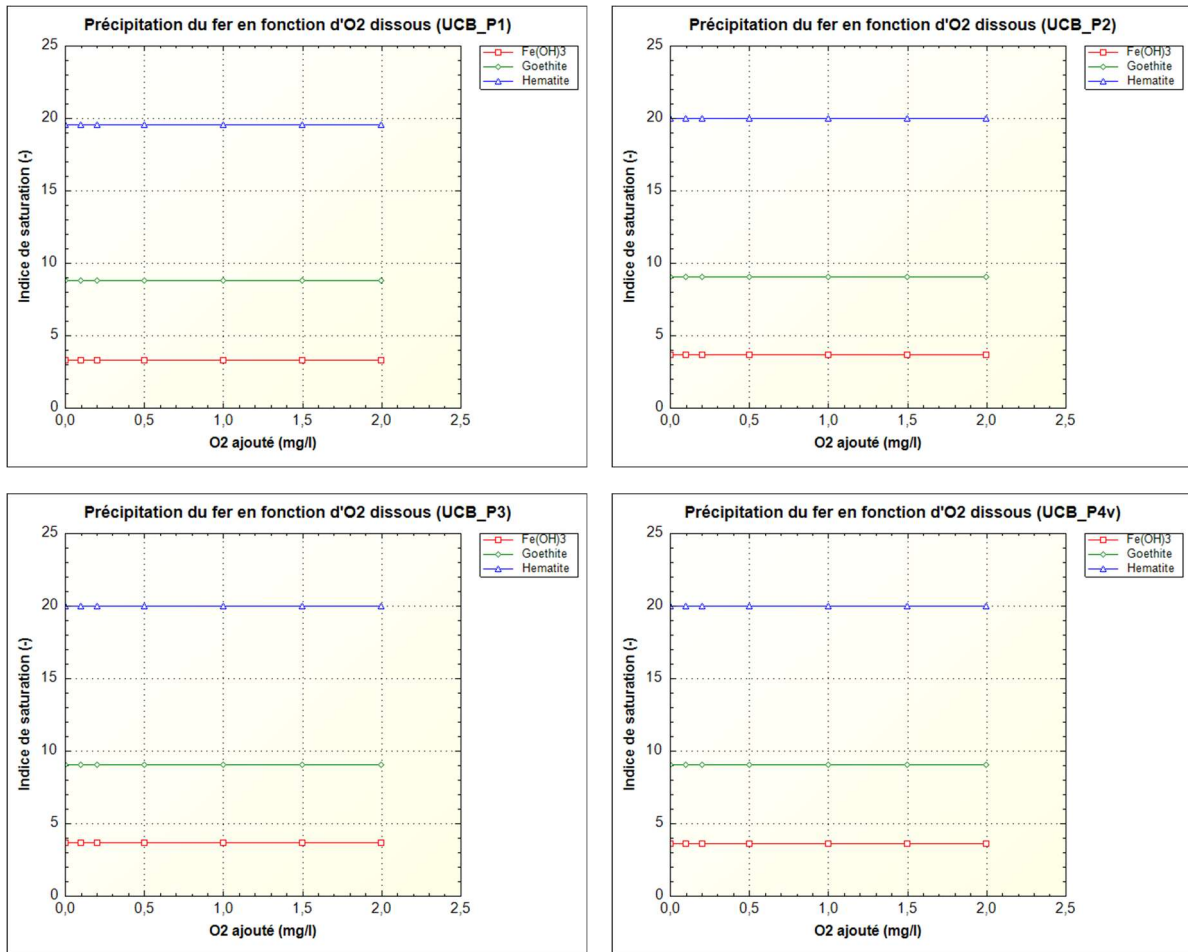


Figure C-13 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau d'UCB

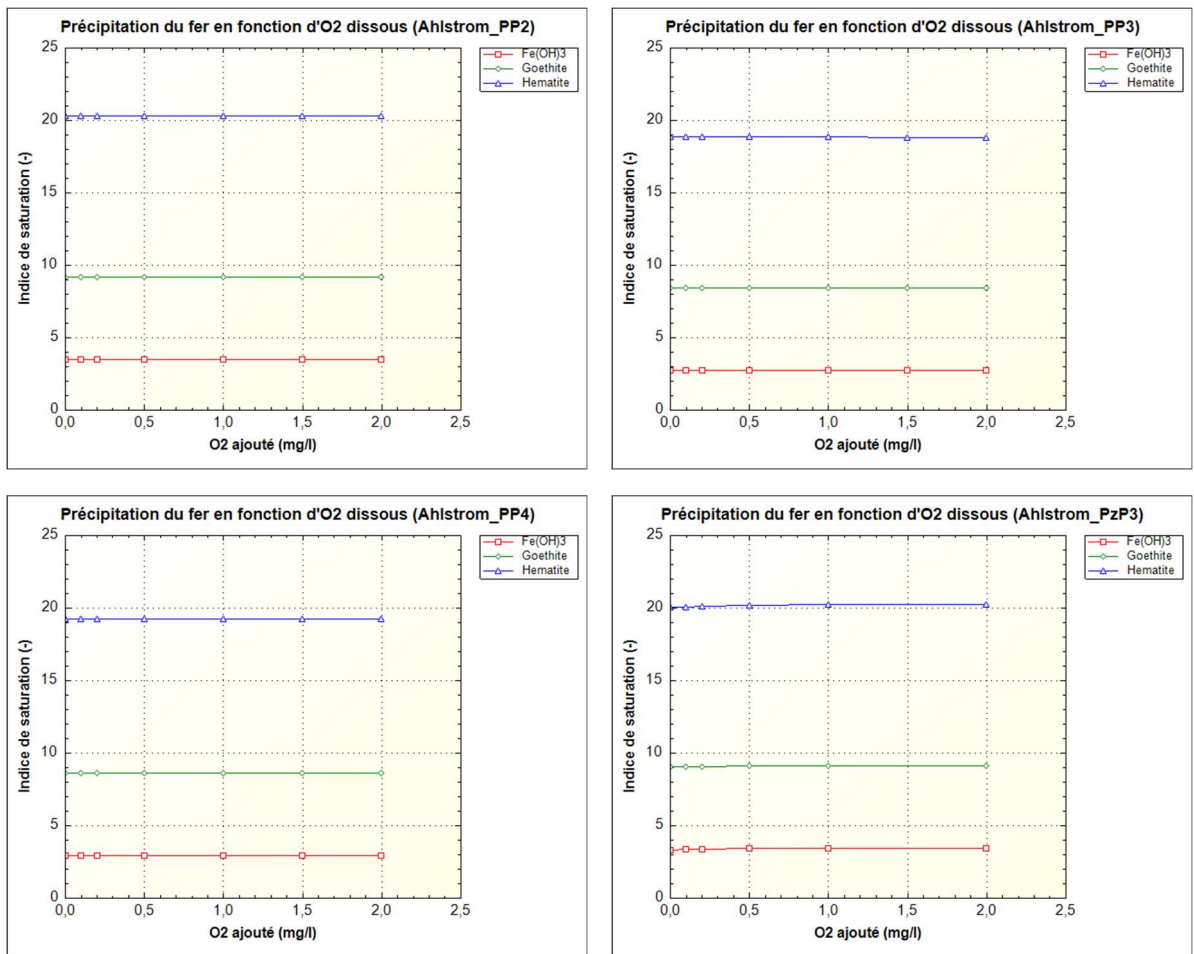


Figure C-14 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau d'Ahlstrom

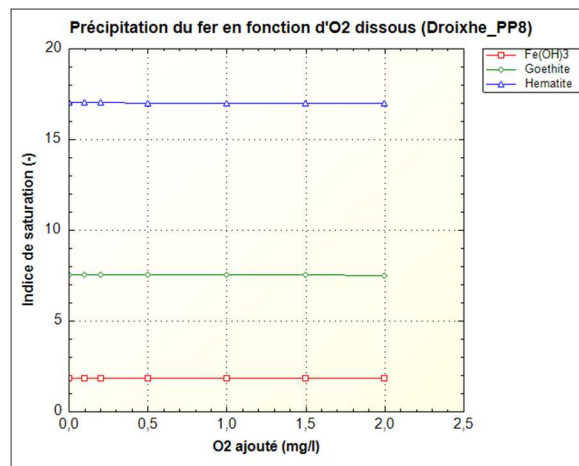


Figure C-15 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Droixhe

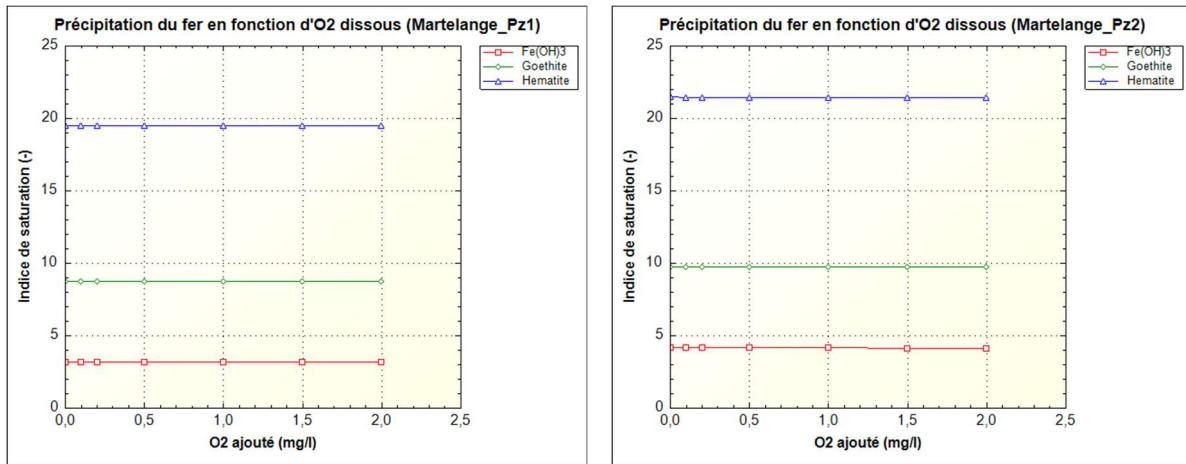


Figure C-16 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau des ardoisières de Martelange

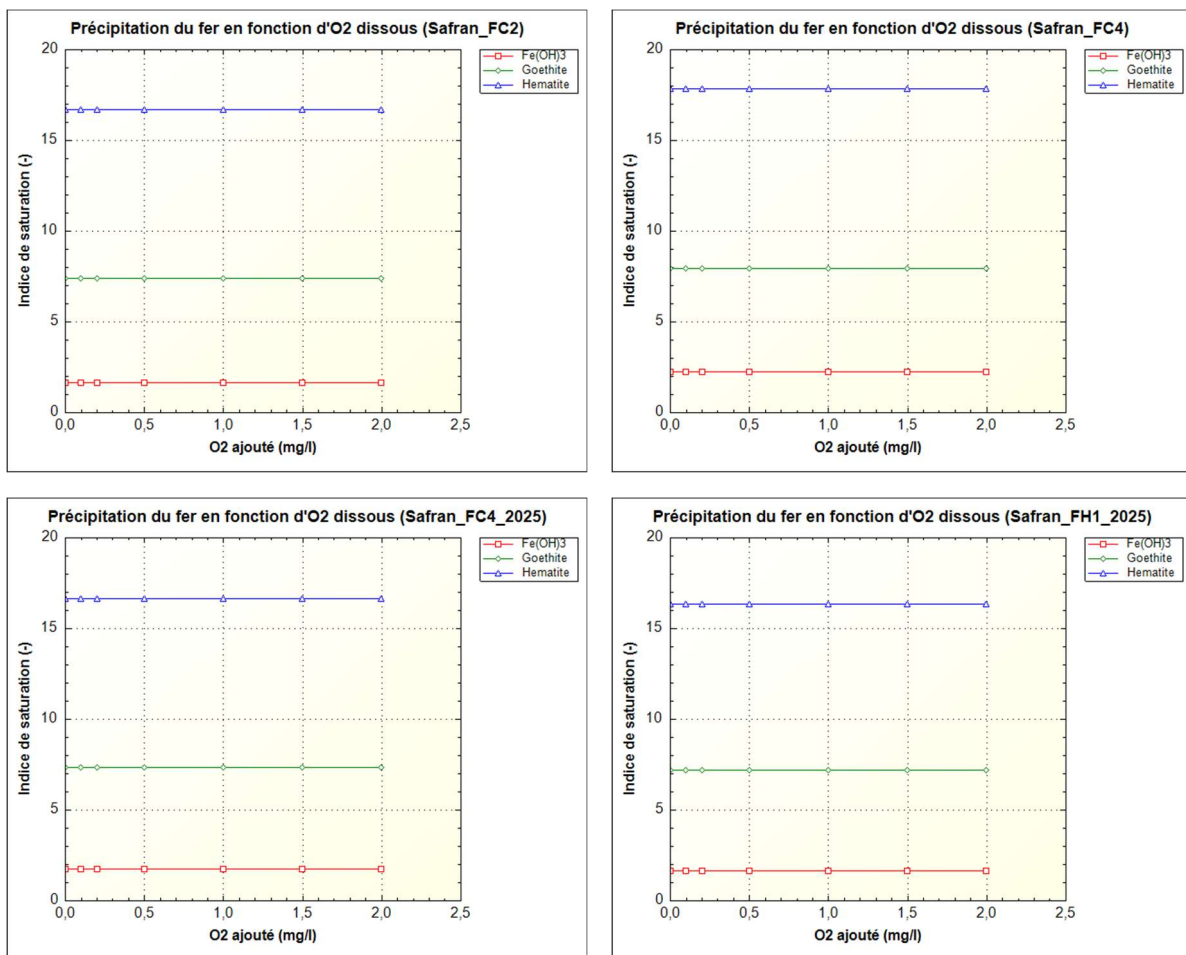


Figure C-17 : Évolution des indices de saturation des minéraux de fer en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Safran

C.3. Graphiques des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de l'oxygène dissous

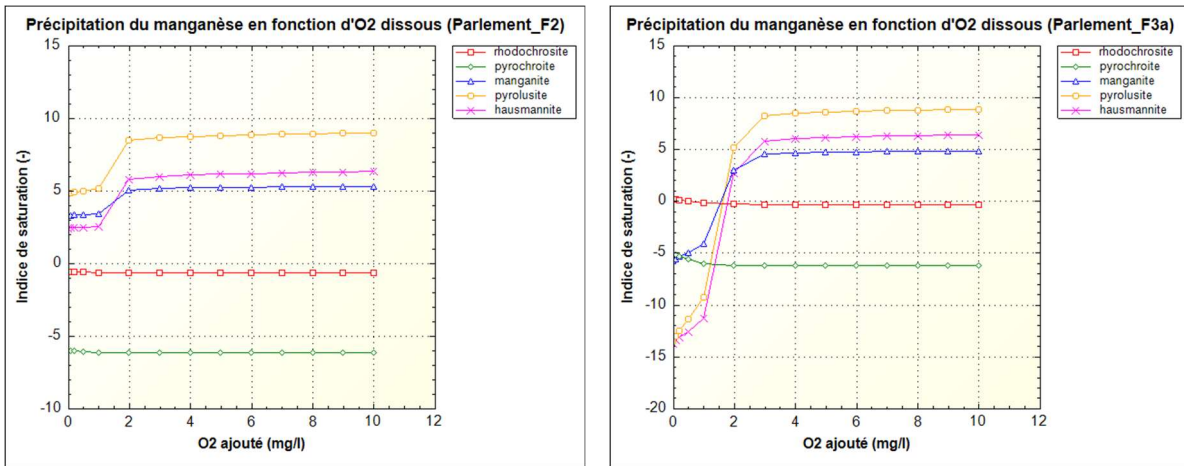


Figure C-18 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau du Parlement

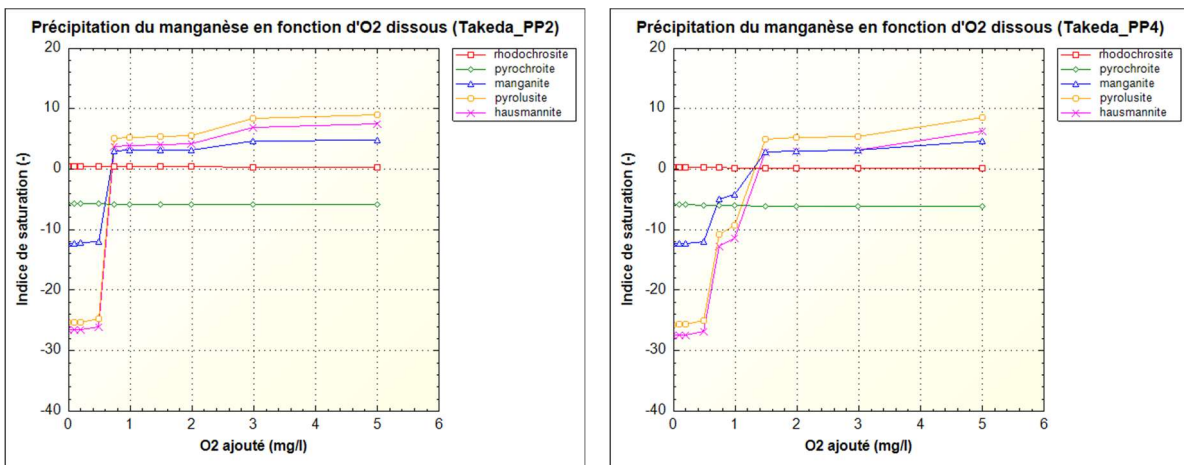
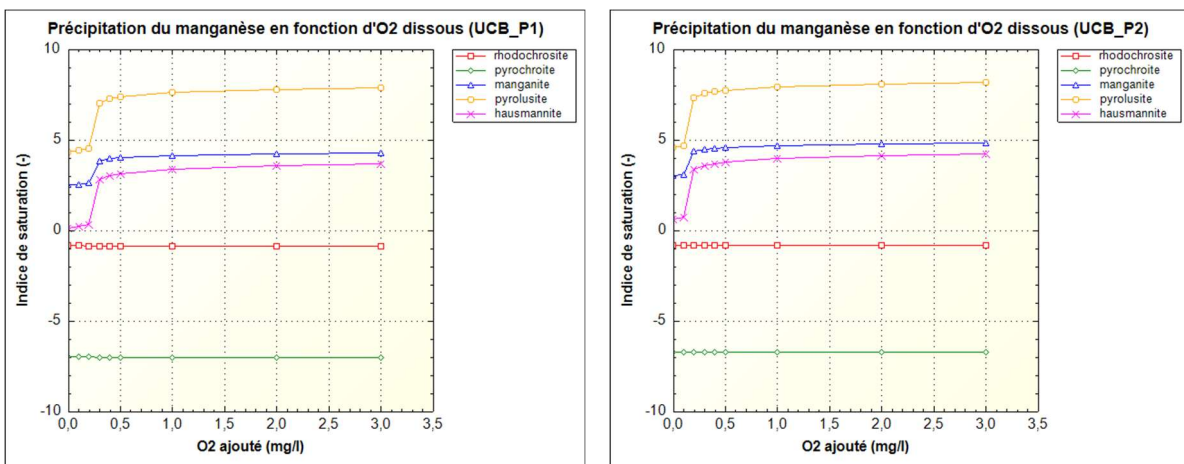


Figure C-19 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Takeda



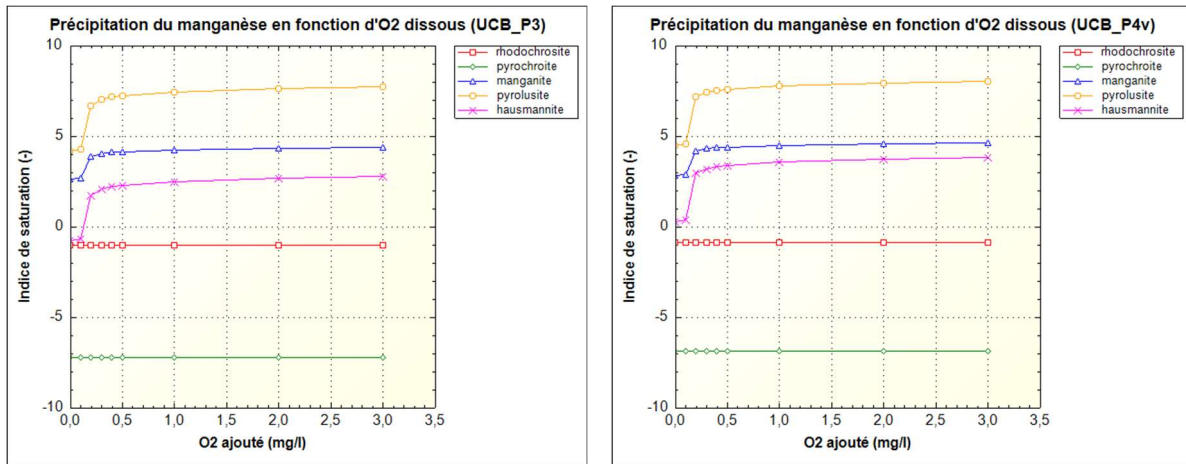


Figure C-20 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau d'UCB

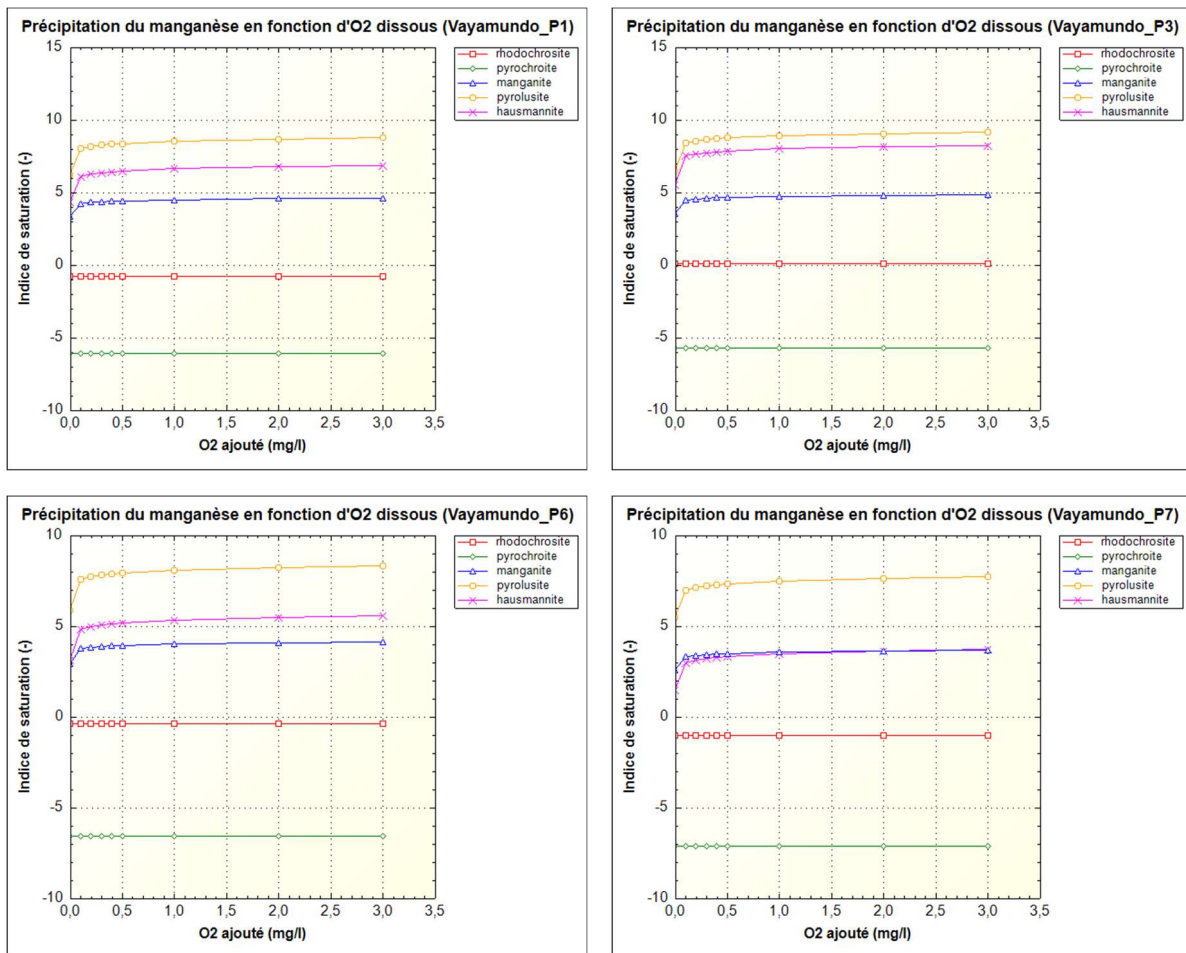


Figure C-21 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Vayamundo

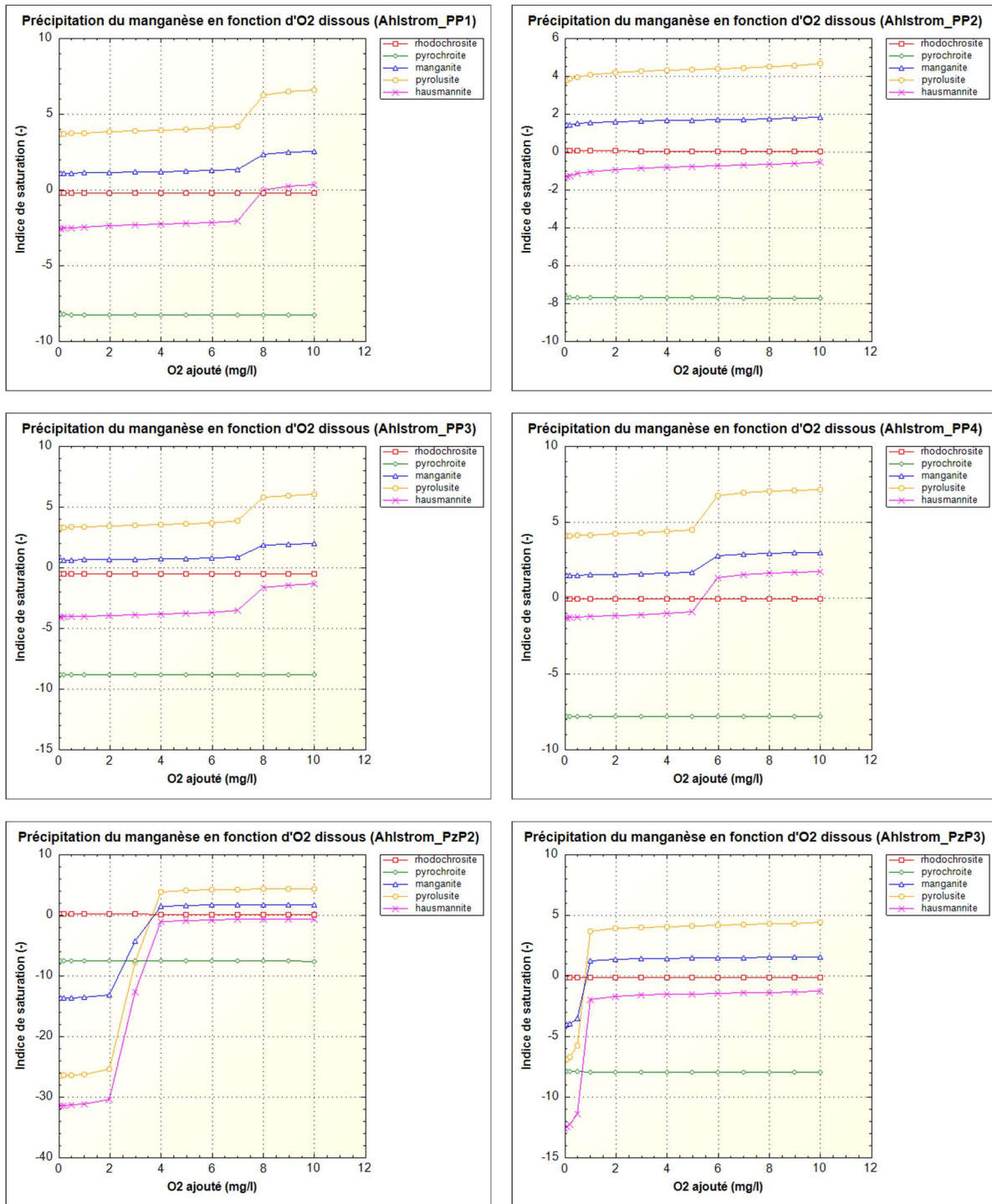


Figure C-22 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau d'Ahlstrom

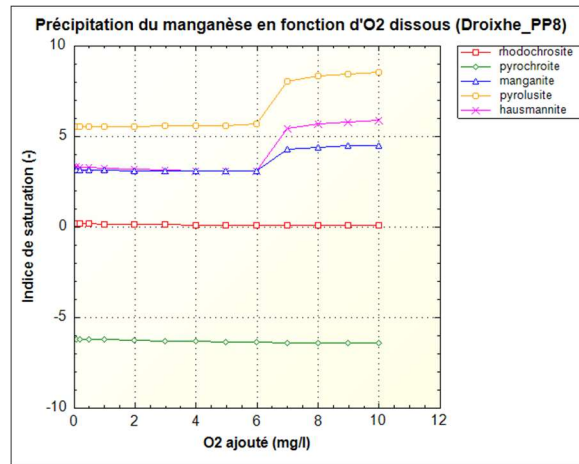


Figure C-23 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Droixhe

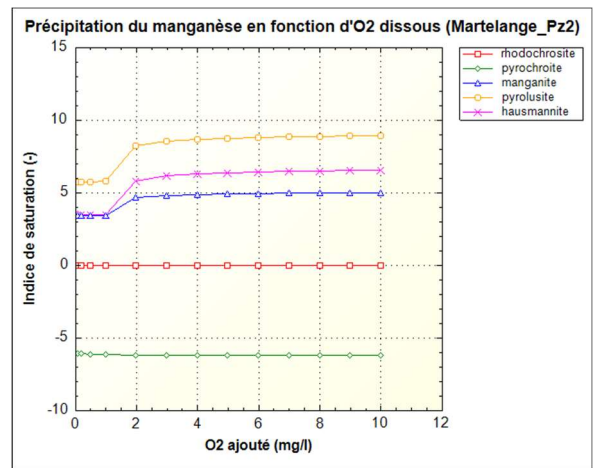
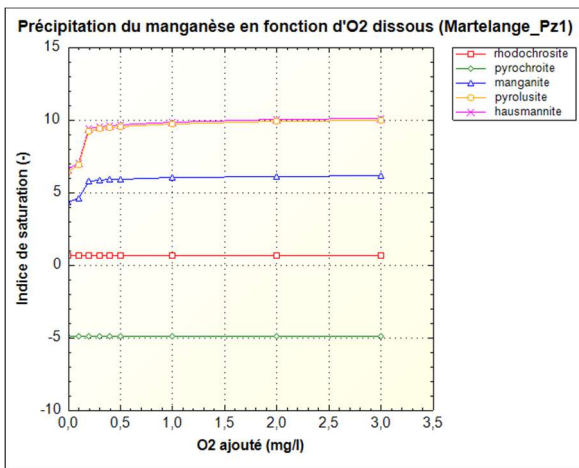
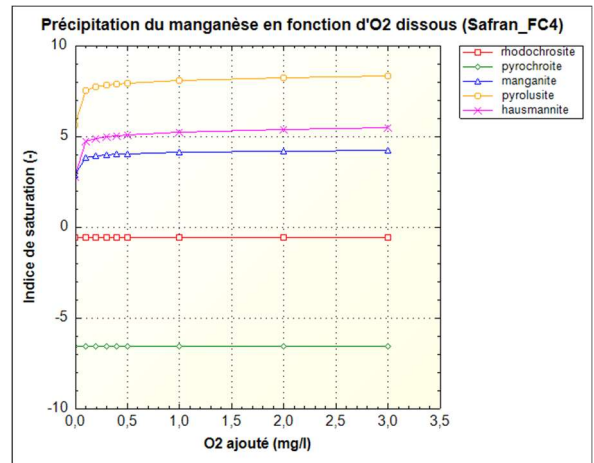
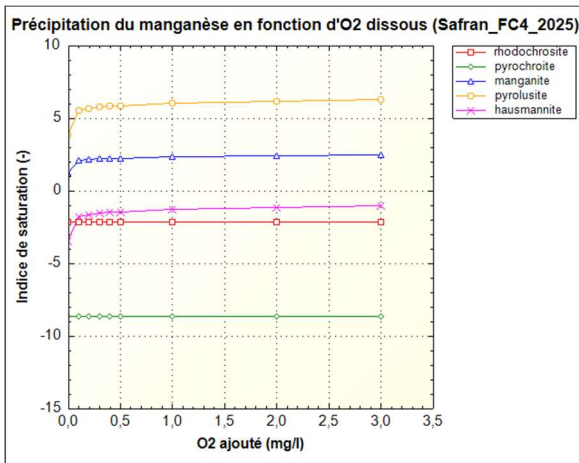


Figure C-24 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau des ardoisières de Martelange



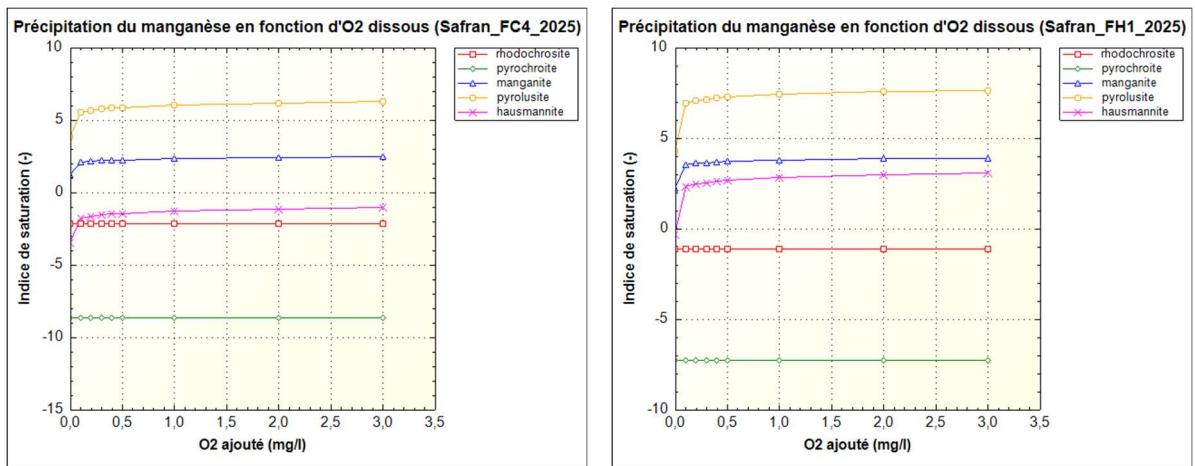


Figure C-25 : Évolution des indices de saturation des minéraux de manganèse en fonction de la quantité d'oxygène dissous pour les différents échantillons d'eau de Safran

Bibliographie

- ABOU AKAR, A. (2005). *Étude bibliographique des procédés de précipitation et de séparation de la silice et de l'arsenic dissous dans les eaux géothermales de haute enthalpie*. (Rapport BRGM/RP-53789-FR). Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). <https://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-53789-FR.pdf>
- AL-GAILANI, A. (2022). *Scaling of inorganic minerals from potable water in appliances and systems* (Thèse de doctorat, Université de Hull). ResearchGate. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12335.41124>
- ALLESCH, M., E RODE, B. M. (2005). *Hydration of magnesium ion in aqueous solution*. Journal of Molecular Liquids, 117(1–2), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.11.020>
- ANSHUMALI, S., AWASTHI, D.K. (2023). *Mineralisation of Dolomite*. Clinical and Laboratory Research, BRS Publishers. 1(1). <https://10.59657/clr.brs.23.005>
- ARVIDSON, R. S., & MACKENZIE, F. T. (1997). *Tentative kinetic model for dolomite precipitation rate and its application to dolomite distribution*. Aquatic Geochemistry, 2(4), 273–296. <https://doi.org/10.1007/BF00119858>
- BERNINGER, U.-N., JORDAN, G., SCHOTT, J., & OELKERS, E. H. (2014). The experimental determination of hydromagnesite precipitation rates at 22.5–75 °C. *Mineralogical Magazine*, 78(6), 1405–1416. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.6.07>
- BOUEZMARNI, M. DEBBAUT, V. (2012). *Notice explicative: Carte hydrogéologique de Wibrin – Houffalize 60/3-4*. Service public de Wallonie. <https://environnement.wallonie.be/files/eDocs%20Environnement/Milieux/Eau/Hydrogeologie/cartosig/Notices/6034.pdf>
- BOUEZMARNI, M. DEBBAUT, V. (2015). *Notice explicative: Carte hydrogéologique de Fauvillers – Romeldange 65/7-8*. Service public de Wallonie. https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/233195/1/Notice_6534_6578.pdf
- BOUNOUA, S. (2010). *Étude du colmatage des systèmes d'irrigation localisée* (Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université). HAL Id: tel-02594885. <https://hal.inrae.fr/tel-02594885v1>
- BRIERS, P., GILSON, M., RUTHY, I. & DASSARGUES, A. (2018). *Notice explicative: Carte hydrogéologique de Stavelot-Malmedy 50/5-6*. Service public de Wallonie. <https://environnement.wallonie.be/files/eDocs%20Environnement/Milieux/Eau/Hydrogeologie/cartosig/Notices/5056.pdf>
- BROUYERE, S. (2023). *GEOL0277 - Groundwater Quality and Protection*. [Support de cours non publié]. Université de Liège
- BRUXELLES ENVIRONNEMENT. (s.d.). *Bruxelles Environnement*. <https://environnement.brussels/>
- BURTE, L., BARANGER, C., AQUILINA, L., LE BORGNE, T., FARASIN, J., GERARD, M.-F., QUENTIN, C., BABEY, T., & SANCIER, G. (2018). *Étude des risques de colmatage et optimisation des processus de traitement des doublets géothermiques* (72 pages). ADEME.

<https://www.geothermies.fr/sites/default/files/inline-files/Guide%20d%27aide%20%C3%A0%20la%20d%C3%A9cision%20Geoclogging.pdf>

- CAILLEAU, P., DRAGONE, D., GIROU, A., HUMBERT, L., JACQUIN, C., & ROQUES, H. (1977). *Étude expérimentale de la précipitation des carbonates de calcium en présence de l'ion magnésium. Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 100(2), 81–88. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1977.7119>
- CHANNELI, D., PHANICHPHANT, S., NAKARUK, A., MOFARAH, S. S., KOSHY, P., & SORRELL, C. C. (2017). Aqueous and surface chemistries of photocatalytic Fe-doped CeO₂ nanoparticles. *Catalysts*, 7(2), 45. <https://doi.org/10.3390/catal7020045>
- COS, L., GIMENEZ, J., MENJOZ, A., FABRIS, H., ROJAS, J., GOYENECHE, O., DESPLAN, A., avec la collaboration de GABLE, R., MOUSSIE, B., SCHERR, P. (1981). *Forage géothermique de La Courneuve Sud GLCS 2 : Rapport de fin de sondage* (Rapport n° 81-SGN-386-GTH). Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). <https://infoterre.brgm.fr/rapports/81-SGN-386-GTH.pdf>
- CUDENNEC, Y., & LECERF, A. (2006). *The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.030>
- DARDENNE V., DELERUE L., BODARD A., DEGRUNNE F. 2024. *Site des Ardoisières de Martelange. Compte rendu – Campagne de forage mars*. Artesia
- DASSARGUES, A. (2024). *GEOL1046-1 – Geothermal Energy*. [Support de cours non publié]. Université de Liège
- DASSARGUES, A., & WILDEMEERSCH, S. (2014, 17 février). *Géothermie de très basse température*. Université de Liège. https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/169541/3/Geothermie_basse_temperature_SW_v1702_2014.pdf
- DIXIT, C. (2014). *Étude physico-chimique des fluides produits par la centrale géothermique de Bouillante (Guadeloupe) et des dépôts susceptibles de se former au cours de leur refroidissement*. (Thèse de doctorat, Université d'Antilles et de la Guyane). <http://www.theses.fr/2014AGUY0698/document>
- DO COUTO, D. (2022). *La géothermie : une énergie ubiquiste, sous différentes formes*. HAL Id : hal-03887142. <https://hal.sciences/hal-03887142v1>
- DUPERRAY, R. (s.d.). *Potentiel, pH*. [Cours en ligne]. Consulté le 25 mai 2025. <http://remyduperrayphysiquechimie.fr/downloads-3/files/COURS-Potentiel-pH.pdf>
- ENERGIE PLUS. (2019, 9 mai). *Échangeurs géothermiques*. Énergie Plus Le Site. Consulté le 5 avril 2025. <https://energieplus-lesite.be/techniques/chauffage10/chauffage-par-pompe-a-chaaleur2/geothermie/>
- EPPE, G. (2023). *CHIM0740-1 – Chimie analytique I*. [Support de cours non publié]. Université de Liège

- EPPNER, F. (2016). *Évolution thermo-hydro-géochimique d'un puits à colonne permanente conduisant à la précipitation et à la dissolution de la calcite*. [Thèse de doctorat, Polytechnique de Montréal]. Consulté le 30 juin 2025. <https://123dok.net/document/1y9gn1rq-evolution-geochimique-colonne-permanente-conduisant-precipitation-dissolution-calcite.html>
- GAL, F. & GHESTEM, JP. (2019). *Détermination du potentiel d'oxydoréduction dans les eaux*. Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). https://www.aquaref.fr/system/files/D3c_2018_Proposition_norme_determination_potentiel_oxydoreduction_VF.pdf
- GREELANE. (2018, 13 août). *Calcite contre aragonite : qui se forme quand ?* Greelane. <https://www.greelane.com/fr/science-technologie-math%C3%A9matiques/science/calcite-vs-aragonite-1440962/>
- GRONDIN, J. L. (1982, avril). *Paramètres physico-chimiques des eaux naturelles : mesures in situ* (Note technique n° 4). Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer. https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers16-06/01955.pdf
- HAROUNE, B. & KAIM, S. (2019). *Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs* [Mémoire de fin d'études, Université A. Mira – Bejaia, Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés]. https://123dok.net/document/yngd2mmp-m%C3%A9moire-de-fin-d-%C3%A9tudes.html#google_vignette
- HERBOSCH, A. & BLOCKMANS, S. (2012). *Notice explicative: Carte géologique de Wavre - Chaumont-Gistoux 40/1-2*. Service public de Wallonie. https://geologie.wallonie.be/files/ressources/geologie/notices/40-1-2_Wavre_Chaumont.pdf
- HERLI. (2023, 31 janvier). *Qu'est-ce que le colmatage des crépines d'un forage et comment le limiter ?* <https://herli.com/quest-ce-que-le-colmatage-des-crepines/>
- HOWARTH, J. N., & HARVEY, M. S. (2021). *Bromine and bromine-releasing biocides*. Basic Medical Key. <https://basicmedicalkey.com/bromine-and-bromine-releasing-biocides/>
- ICONPROCON. (2024, novembre). *Comprendre le potentiel d'oxydoréduction*. Consulté le 25 mai 2025. https://iconprocon.com/french_blogs/comprendre-le-potentiel-doxydoréduction/
- IRATWIBUTSE, J. P. & ITERITEKA, V. P. (2022). *Modélisation hydrochimique par le programme PHREEQC*. (Mémoire de Projet de fin d'études, Université Cadi Ayyad). https://saidi.ma/memoires/IRATWIBUTSE_ITERITEKA_2022.pdf
- LE DINH BAO, B. (1990). *Étude du comportement des inhibiteurs de corrosion en statique et en dynamique roche-réservoir du Dogger à Cachan (Val-de-Marne)* (Rapport BRGM n° R 30683). Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). <https://infoterre.brgm.fr/rapports/RR-30683-FR.pdf> infoterre.brgm.fr
- LEGRAND, F. (s.d.). *Corrosion humide*. Consulté le 27 avril 2025. <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion.html>

- MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & NORDSTROM, D. K. (2005). *Groundwater geochemistry* (1st ed.). Springer.
<https://chempedia.info/page/087096182187234185107174011076191230254091173003/>
- NATIONAL GEOGRAPHIC. (s.d.). *Tout comprendre sur l'énergie géothermique*. Consulté le 17 mars 2025.
<https://www.nationalgeographic.fr/environnement/tout-comprendre-sur-lenergie-geothermique>
- PALMER, C.D. & CHERRY, J.A. (1984). *Geochemical reactions associated with low-temperature energy storage in aquifers*. Canadian Geotechnical Journal, 21(3), 475-488.
<https://doi.org/10.1139/t84-051>
- PLANETE ENERGIES. (2021, 28 avril). *La géothermie très basse énergie*. Planète Energies. Consulté le 23 juillet 2025. <https://www.planete-energies.com/fr/media/article/geothermie-tres-basse-energie>
- RELAIS DES INGENIEURS. (s.d.). *Géothermie ouverte*. Le Relais des Ingénieurs. Consulté le 24 mars 2025.
<https://www.relaisdesingenieurs.be/technologie/geothermie-ouverte/>
- RENPU, W. (2011). Oil and gas well corrosion and corrosion prevention. In *Advanced Well Completion Engineering* (3rd ed., Chapter 11, pp. 617–700). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385868-9.00018-X>
- RUTHY, I. & DASSARGUES, A. (2006). *Notice explicative: Carte hydrogéologique de Aleur – Liège 42/1-2*. Service public de Wallonie.
<https://environnement.wallonie.be/files/eDocs%20Environnement/Milieus/Eau/Hydrogeologie/cartosig/Notices/4212.pdf>
- SADOWSKI, A.G. (2012). *La problématique H₂S : dispositions préventives et curatives*. TSM 1(2), 37-52.
<https://doi.org/10.1051/tsm/201201037>
- SCHNEPF, M. (2018, 8 août). *Répertoire des types de corrosion dans les systèmes d'eau*. Chem-Aqua.
<https://www.chemaqua.com/fr-ca/blog/2018/08/08/repertoire-des-types-de-corrosion-dans-les-systemes-deau/>
- SERVICE PUBLIC DE WALLONIE. (2023). *Géoportail de la Wallonie*. <https://geoportail.wallonie.be/>
- SHAND P., EDMUNDS W. M., LAWRENCE, A. R., SMEDLEY, P. L. AND BURKE, S. 2007. *The natural (baseline) quality of groundwater in England and Wales*. British Geological Survey Research (Report No. RR/07/06), 72p. <https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/3578/1/RR07006.pdf>
- SIMLER, R. (2015). *Diagrammes pour Windows – Logiciel de tracé de diagrammes géochimiques* (Version 5.1). Université d'Avignon. <https://terre-et-eau.univ-avignon.fr/equipements-de-terrain-et-de-laboratoire/logiciels/>
- SODIAGS. (s.d.). *5 principaux types de corrosion*. <https://sodiags.fr/5-principaux-types-de-corrosion/>
- THOMAS, P. (2014, 11 mars). *La chaleur de la Terre et la géothermie*. [Cours/présentation]. Planet-Terre, ENS de Lyon/Laboratoire de Géologie de Lyon. Consulté le 22 mars 2025. <https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/chaleur-Terre-geothermie.xml>

- TIGHIDET, H., BRINIS, N., CHERCHOUR, N., & AOUDIA, K. (2024). *The effect of sulphate and phosphate ions on calcium carbonate precipitation on copper substrate. Desalination and Water Treatment* (320, Article 100619). <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100619>
- TUCKERMAN, M.E. (2023, October 6). *The van 't Hoff Equation*. LibreTexts Chemistry. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_\(LibreTexts\)/26%3A_Chemical_Equilibrium/26.07%3A_The_van_%27t_Hoff_Equation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts)/26%3A_Chemical_Equilibrium/26.07%3A_The_van_%27t_Hoff_Equation)
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (s.d.). *Conductivity*. Consulté le 14 juin 2025. <https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/vms59.html>
- VARET, J. (2011). *La géothermie* (Fiche n°143 bis, 11 p.). Encyclopédie du Développement Durable. https://encyclopedie-dd.org/IMG/pdf/Avril_2015143Bis-1.pdf
- VITO TEAM GEO, DE BOEVER, E., LAGROU, D., & LAENEN, B. (2012, décembre). *Guide de la géothermie en Belgique* (version française). RTBF. Consulté le 12 avril 2025. https://ds.static.rtf.be/article/pdf/franse_versie_boek_geothermie-1537532771.pdf
- VOIGT, W., & FREYER, D. (2023). *Solubility of anhydrite and gypsum at temperatures below 100 °C and the gypsum–anhydrite transition temperature in aqueous solutions: A re-assessment. Frontiers in Nuclear Engineering*, 2. <https://doi.org/10.3389/fnuen.2023.1208582>
- WAQUET, A. (2024, 10 septembre). *La corrosion des aciers* (Ref. TBA1054). *Techniques de l'ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/techniques-du-batiment-connaître-les-matériaux-de-la-construction-43804210/la-corrosion-des-aciers-tba1054/>
- WINGEST Srl, représentée par WINDESHAUSEN, J. (2024, 20 décembre). *Demande de permis d'environnement : pompage et réinjection* [Demande de permis]. Service Environnement, Commune Martelange.
- YI, C. & MAJID, S. (2018). *The Electrochemical Performance of Deposited Manganese Oxide-Based Film as Electrode Material for Electrochemical Capacitor Application*. Dans *Semiconductors – Growth and Characterization*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71957>