



RÉPUBLIQUE  
FRANÇAISE

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*



Geoscience for a sustainable Earth

**brgm**

# PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SAUMURES PROFONDES ET MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES EAU-ROCHE- GAZ SELON LES FORMALISMES HKF ET DE PITZER

Arnault Lassin, Laurent André  
12/07/2022



# Introduction

## Réchauffement climatique global

- Une problématique majeure du XXIe siècle
- Développement d'un large éventail de solutions de réduction des émissions, voire d'émissions négatives
- Rôle majeur du sous-sol

## Le sous-sol: source d'énergies renouvelables (ou « illimitées »)

- Energie géothermique
  - Chaleur
  - Electricité

## Le sous-sol: espace de stockage

- Permanent : déchets (CO<sub>2</sub>)
- Temporaire : vecteurs énergétiques (méthane, air comprimé, H<sub>2</sub>)

## Le sous-sol: source de matière valorisable

- Eléments chimiques dissous dans les eaux géothermales (Li, Si, Sb,...)



# Introduction

## Augmentation des usages du sous-sol = augmentation des risques et impacts potentiels

- échanges entre la surface et le sous-sol ↗
- perturbations du sous-sol ↗
  - Chimiques
  - Hydrodynamiques
  - Thermiques
  - Mécaniques
  - ... couplées

## Modification des propriétés des roches

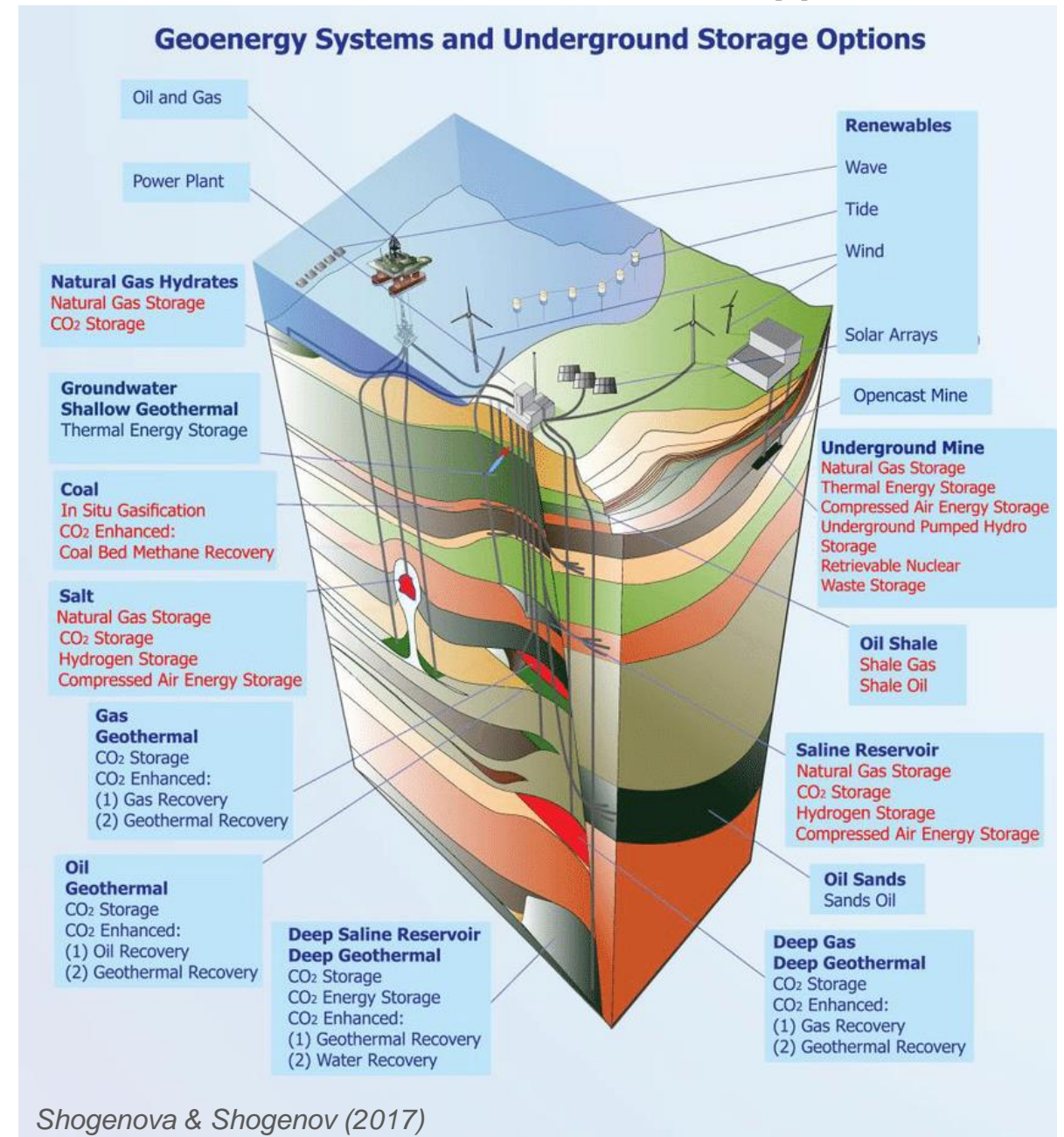
- Porosité, perméabilité, fracturation

## Modification des propriétés des fluides

- Chimie, viscosité, densité, enthalpie...

## Modifications des interactions eau-roche-gaz

- Dissolutions/précipitations



Shogenova & Shogenov (2017)

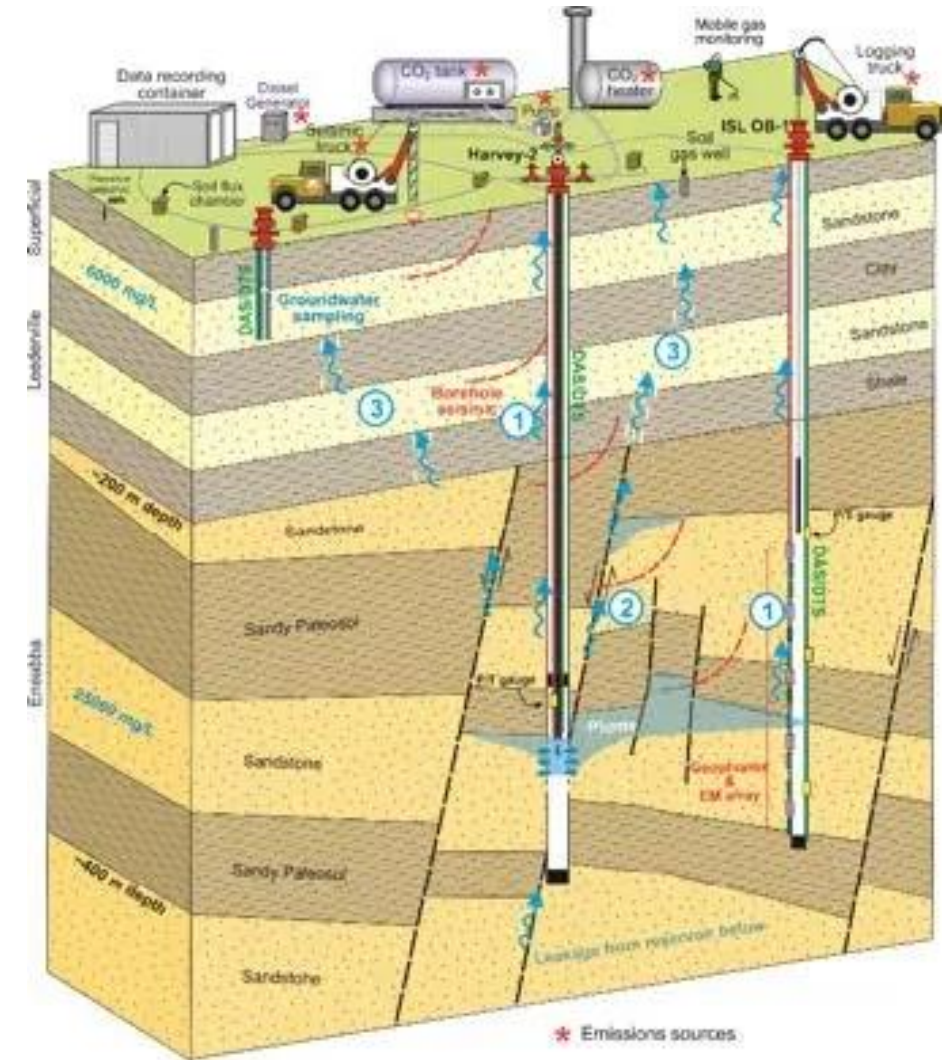
# Introduction

## Influences « externes »

- Failles/fractures
- Fuites
- Migration vers/interactions avec aquifères supérieurs
- Remontées de fluides profonds

## Problématiques relatives aux installations

- Dépôts/scaling
- Corrosion
- Gestion des eaux réinjectées
- Solubilité des gaz



CSIRO: underground H<sub>2</sub> storage in Australia

# Introduction

## Contexte spécifique du stockage de déchets nucléaires

- Utilisation d'acide nitrique ou de sels de nitrate pour récupérer U ou Pu du combustible usagé  $\Rightarrow$  déchets MA-VL
- Résidus de lessivage conditionnés dans des conteneurs en béton ou en métal
- Stockage dans des structures souterraines

## Exigences de sécurité

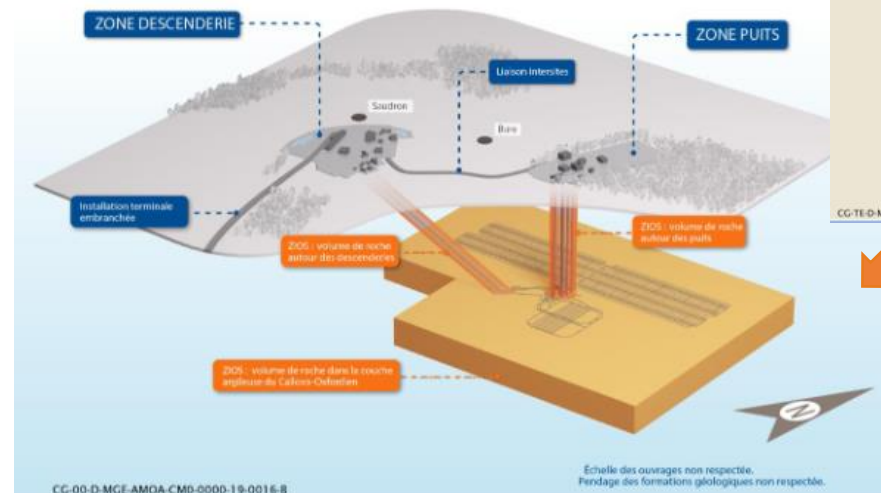
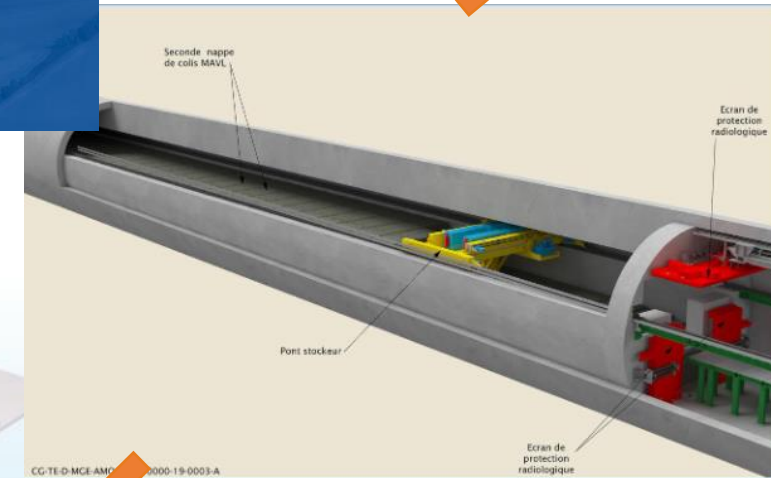
- Envisager d'éventuelles fuites de saumures riches en nitrates et contenant des substances radioactives
- Potentiellement en contact avec des phases cimentaires



2021  
Dossier d'enquête publique préalable à la déclaration d'utilité publique du centre de stockage Cigéo

Pièce 8  
**Avis émis sur le projet de centre de stockage Cigéo et réponses de l'Andra**

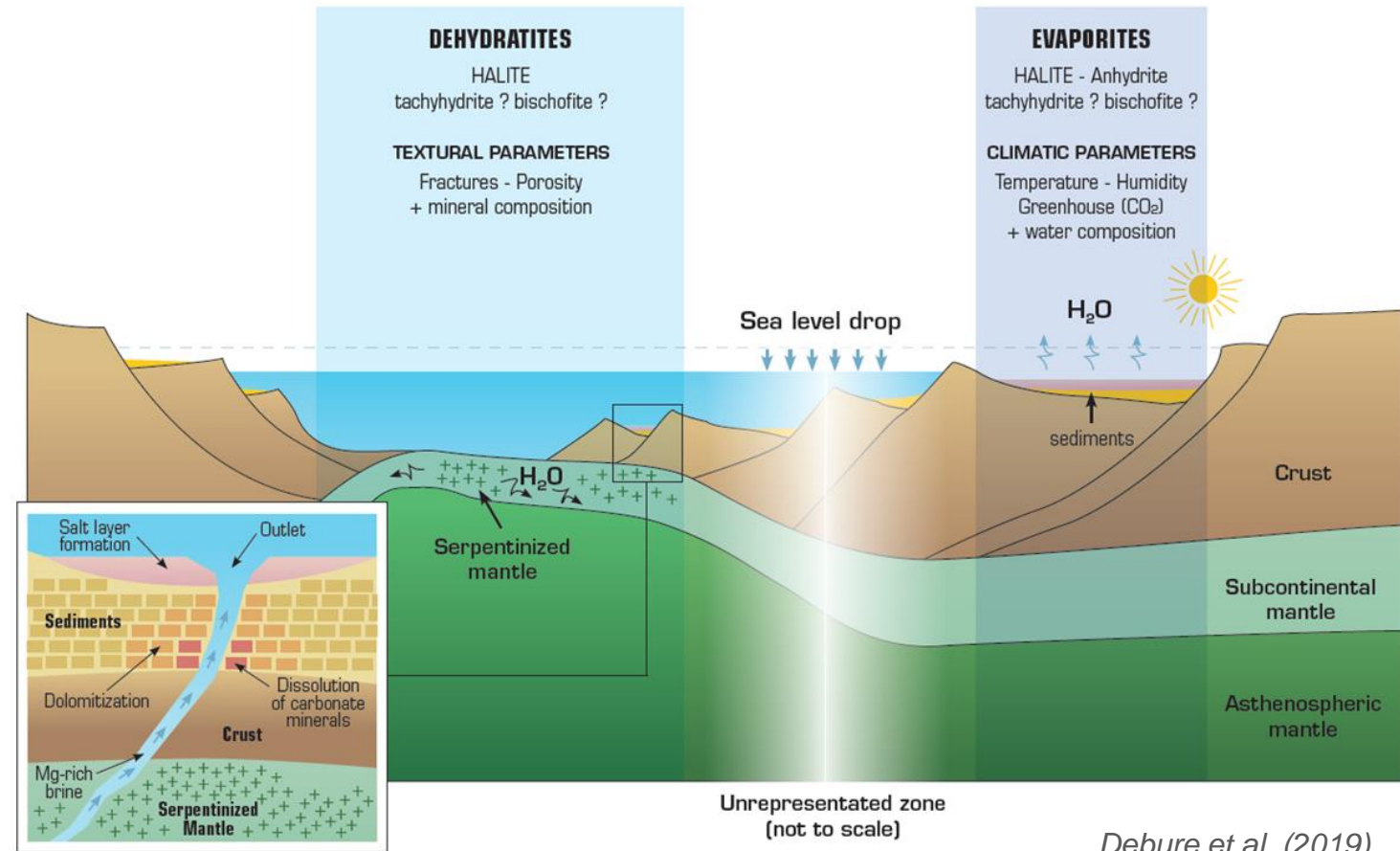
Annexe 1 - Mémoire en réponse à l'avis de l'Autorité environnementale



# Introduction

## Autres enjeux : compréhension de processus géologiques

- Formation de « déshydratites »
  - Hydratation des roches du manteau = consommation exothermique d'eau
  - Production de saumures chaudes
  - Interactions avec les roches sus-jacentes
  - Dépôts massifs dans les zones froides
- Minéralisations induites par l'hydrothermalisme
  - Hydratation des roches du manteau
  - Production de ligands pour les métaux (Co, Cu, Ni,...)
  - Mise en solution et transport des métaux
  - Concentration et dépôt dans des environnements chimiques et thermiques différents



# Introduction

... Et bien sûr : extraction du Li des salars et lacs salés

**Bien souvent, eaux souterraines = saumures**

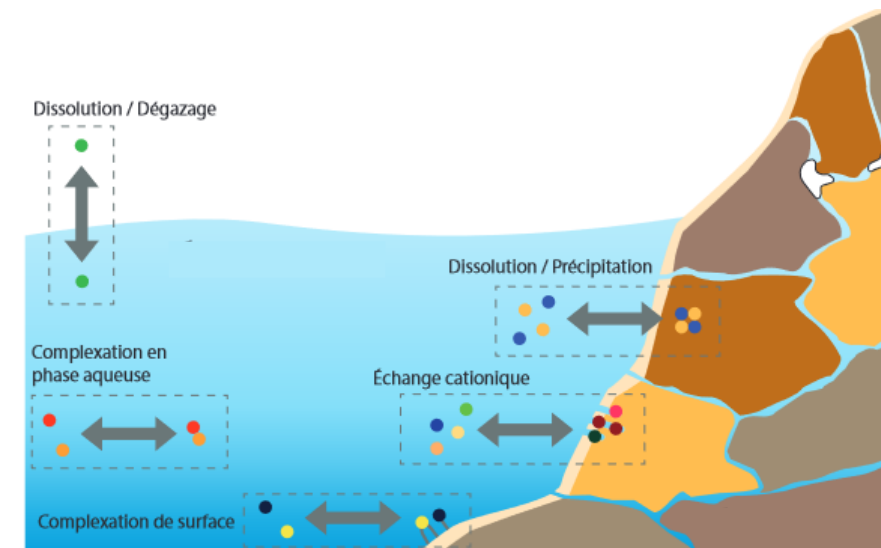
- Salinité élevée (jusqu'à plusieurs moles par kg)
- Composition chimique complexe
  - nombreux éléments
  - pH/Eh variables
- Températures élevées

**Besoin d'un formalisme robuste et versatile**

- Compatible avec les différents processus réactionnels
  - Dissolution/précipitation
  - Dissolution/dégazage
  - Divers (complexation en phase aqueuse, échanges ioniques, complexation de surface, redox, ...)
  - Echanges thermiques



Description des processus (géo-)chimiques basée sur la notion de potentiel chimique



# Modélisation géochimique : généralités

## La loi d'action de masse : le cœur de la modélisation géochimique

- Description de la répartition de la matière au sein de la solution aqueuse et entre phases (solution, minéraux et gaz)

### Constante

thermodynamique,  $f(T,P)$   
Tabulée dans une base de données (ex. : Thermoddem)

$K$  = bilan énergétique de la réaction, basé sur les potentiels chimiques des composés à l'état standard

$\neq$  : situations hors équilibre  
Rôle de la cinétique



$$K = a_{A^+} \cdot a_{B^-} / a_{AB}$$

$$= (m_{A^+} \cdot m_{B^-}) \cdot (\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}) / m_0^2$$

$a_{AB} = 1$  : mineral

$a_{AB} = \Phi_{AB} x_{AB} P / p_0$  : gaz

Coefficient d'activité,  $f(T,P,S)$   
Décrit par un modèle : différents domaines de validité

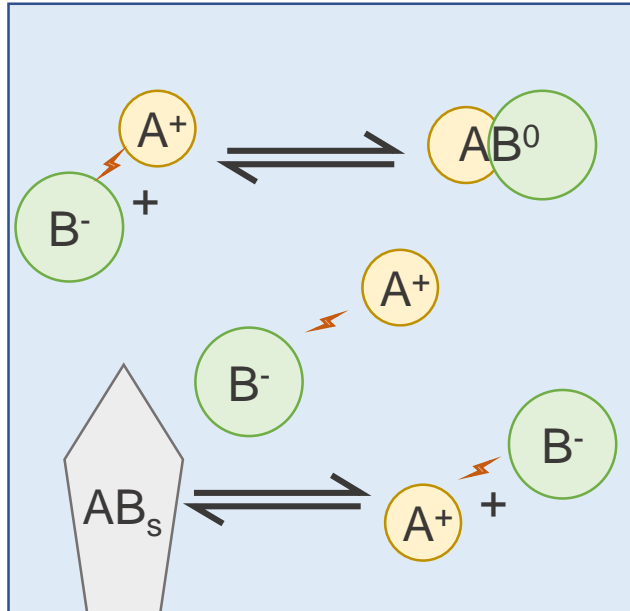
3 sujets distincts mais intimement liés



# Modélisation géochimique : généralités

## Coefficients d'activité

- Solutions diluées ( $S < 35$  g NaCl/L)
- Accent porté sur la spéciation



- Concentrations faibles
- Systèmes complexes (nombreux éléments chimiques)
- Debye-Hückel étendu

- Equations de Debye-Hückel (DH)
- Ne dépendent que de la force ionique  $I$
- Limite :  $I \leq 0.7$  eq/kg

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i z_i^2$$

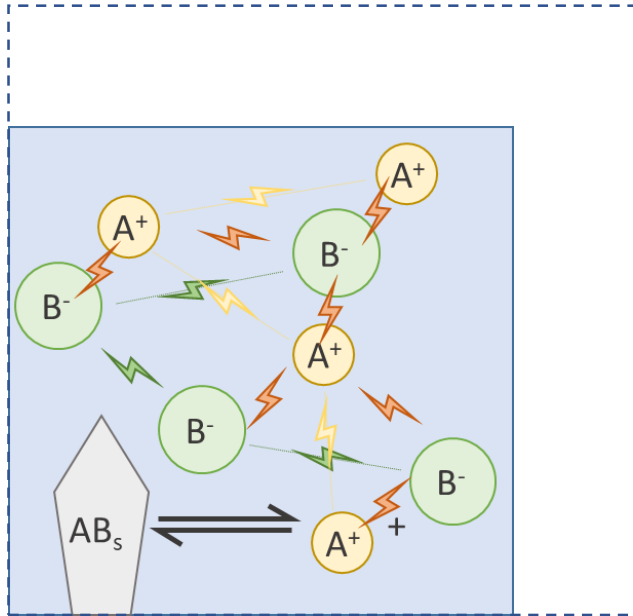
$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_o \sqrt{I}} - \dot{B} I$$

$$\text{Davies} \quad \log \gamma_i = -Az_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right]$$

# Modélisation géochimique : généralités

## Coefficients d'activité

- Solutions salées
- Accent porté sur les interactions spécifiques



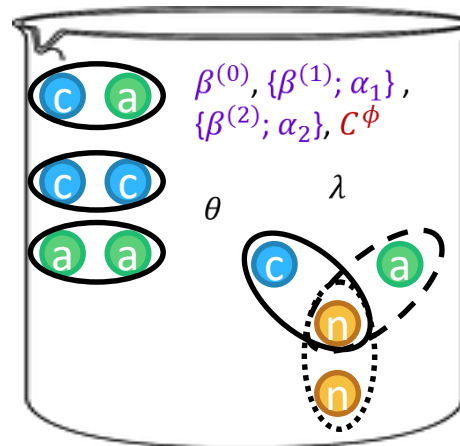
- Concentrations fortes
- Systèmes chimiques restreints
- Nombreux paramètres à estimer

- Equations de **Pitzer** : énergie libre de Gibbs d'excès
- Prise en compte des interactions entre chaque type d'espèces aqueuses
- Nécessite des temps de calcul plus longs
- Manque de données pour décrire précisément des systèmes complexes, qui plus est à haute température

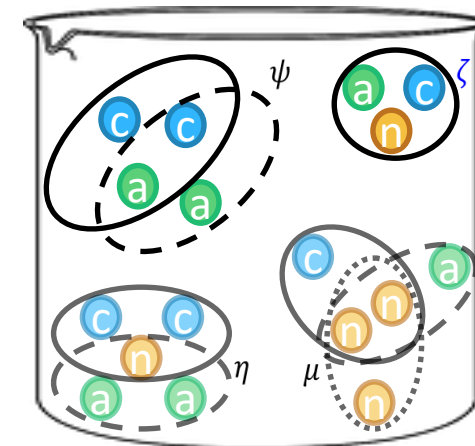
$$\frac{G^{ex}}{w_w RT} = -\frac{4IA\phi}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left( B_{ca} + \left( \sum_c m_c z_c \right) C_{ca} \right) + \dots$$

$$+ \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nca} + \dots$$

Paramètres d'interaction binaires



Paramètres d'interaction ternaires



# Modélisation géochimique : généralités

## Effets de la température

$$-RT \ln K(T, P) = \Delta G_r^o(T, P) = \Delta G_{r, T_r, P_r}^o - (T - T_r) \Delta S_{r, T_r, P_r}^o + \int_{T_r}^T C_p dT - T \int_{T_r}^T \frac{C_p}{T} dT + \int_{P_r}^P V dP$$

## Potentiels chimiques

- Espèces aqueuses : Helgeson-Kirkham-Flowers

$$V_{j, T, P}^o = a_{1, j} + \frac{a_{2, j}}{\Psi + P} + \frac{a_{3, j}}{T - \Theta} + \frac{a_{4, j}}{(\Psi + P)(T - \Theta)} - \omega_j Q - (Z + 1) \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial P} \right)_T$$

$$C_{P, j, T, P}^o = c_{1, j} + \frac{c_{2, j}}{(T - \Theta)^2} + \left[ \frac{2T}{(T - \Theta)^3} \right] \times \left[ a_{3, j}(P - P_r) + a_{4, j} \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) \right] + \omega_j T X + 2TY \left( \frac{\partial \omega_j}{\partial T} \right)_P - T(Z + 1) \left( \frac{\partial^2 \omega_j}{\partial T^2} \right)_P$$

Termes intrinsèques

Termes de solvation

- Solides :  $V^0$  constant, Cp Maier-Kelley ( $a + bT + c/T^2$ )
- Gaz : Peng-Robinson
- Solvant (eau) : IAPWS95

$$\text{Log } K(T) = A + BT + C/T + D \cdot \text{Log } T + E/T^2$$

Forme générale adoptée pour les réactions chimiques

## Coefficients d'activité

- Debye-Hückel étendu, e.g. B-dot :  $\log \gamma_i = \frac{-A_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_o \sqrt{I}} - B I$
- Pitzer :  $Y(T) = b_1 + b_2 T + b_3 T^2 + b_4 T^3 + b_5/T + b_6 \ln T + \dots$

# Modélisation géochimique : généralités

## Utilisation de codes géochimiques

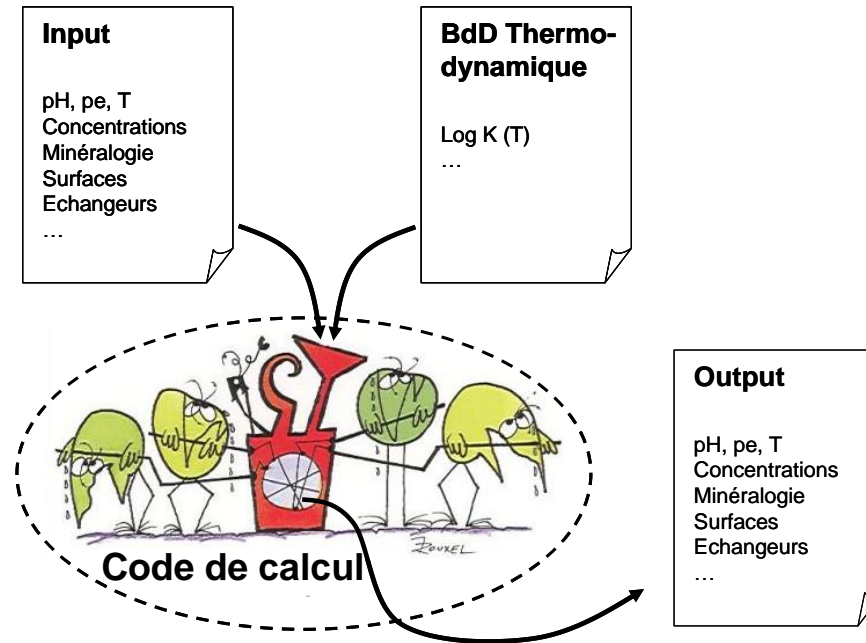
- Spéciation en phase aqueuse
- Réactions chimiques
  - Equilibres, cinétiques
- Variations T, P, L/S, mélanges...

## ➔ Laboratoire virtuel

- Différents codes de calcul existent
  - PhreeqC... PhreeSCALE
  - Chess
  - GWB
  - Chim/Solveq
  - GEM
  - ... + transport réactif

Des fonctionnalités parfois différentes, mais un socle thermodynamique semblable

## ➔ Rôle central des bases de données thermodynamiques



# Modélisation géochimique : généralités

## Bases de données thermodynamiques

- Nombreuses
  - Problème de la sélection des données
  - Domaine d'application
- Phreeqc.dat (fournie avec PhreeqC)
  - Pour les solutions diluées
  - Effets de T et P
- Lnl.dat (fournie avec PhreeqC)
  - Pour les solutions diluées
  - Effets de T
- Thermoddem (brgm)
  - Pour les solutions diluées
  - Effets de T (& P)
  - <http://thermoddem.brgm.fr>
- ThermoChimie (andra) + radioéléments
- CHNOSZ (Supcrt) + molécules organiques
- GEM Selektor
- JESS
- PhreeSCALE (brgm)
  - Systèmes salés
  - Effets de T et P
- Thereda
  - Systèmes salés + radioéléments
  - Effets de T
- ...

**THERMODDEM** THERMOCHEMICAL AND MINERALOGICAL TABLES FOR GEOCHEMICAL MODELING

DATABASES DATA CONSULTATION DOCUMENTS & REFERENCES ABOUT Search OK

## Geochemical database

The thermodynamic database exists in different formats. Please select the one relevant to your usage. Be aware that other databases are associated with some formats such as Kinetics & Sorption.

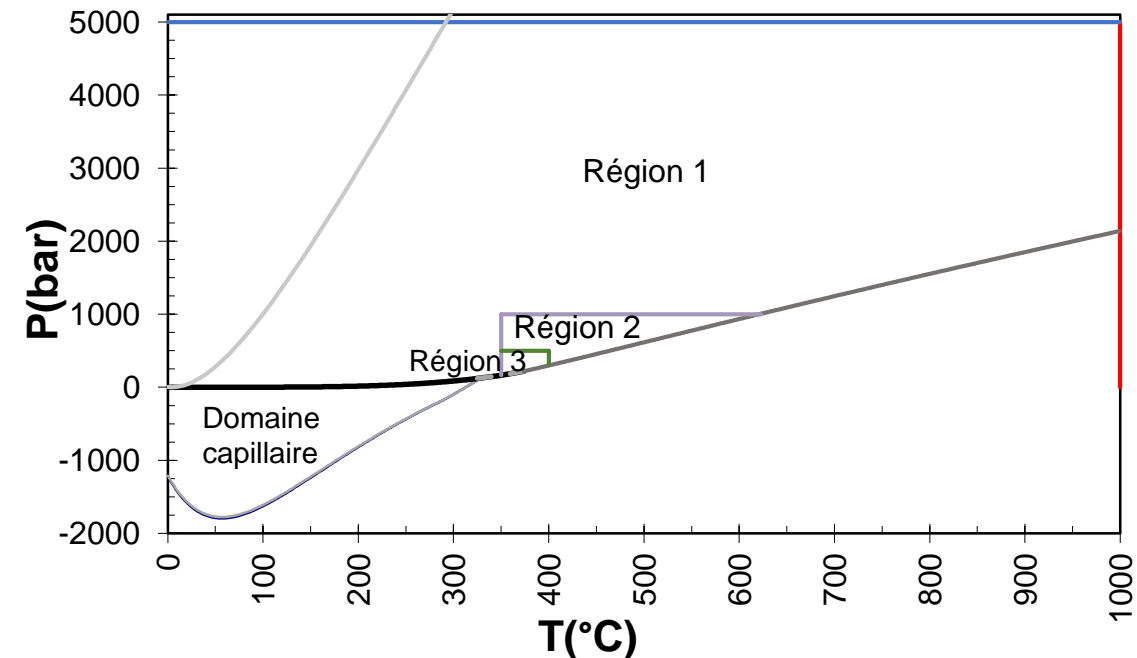
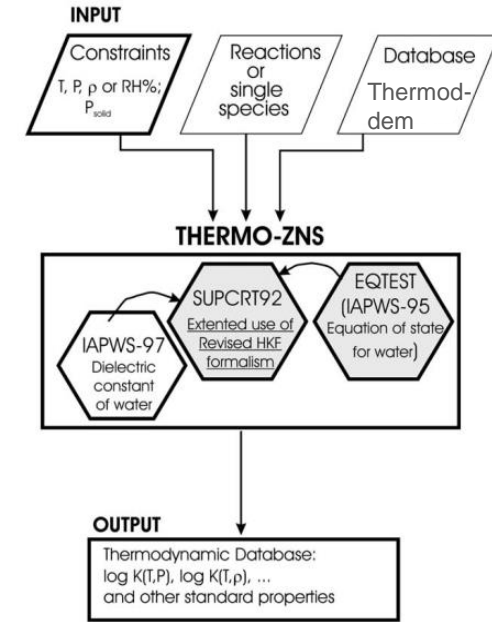
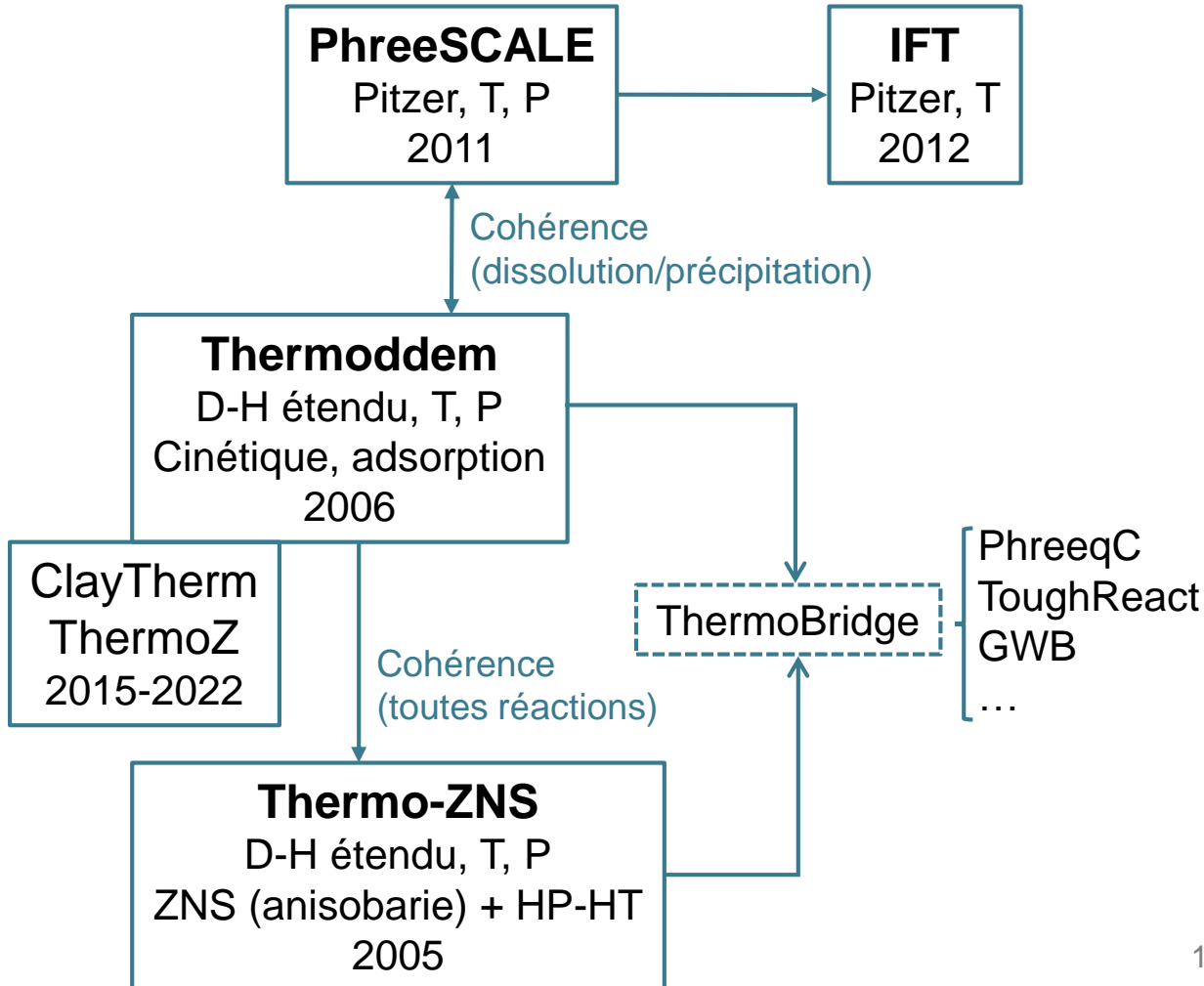
DOWNLOAD DATABASE

LAST UPDATE: 23/12/2020 [Release Notes](#)

# Modélisation géochimique : généralités

## Bases de données thermodynamiques

- Recherche de cohérence interne

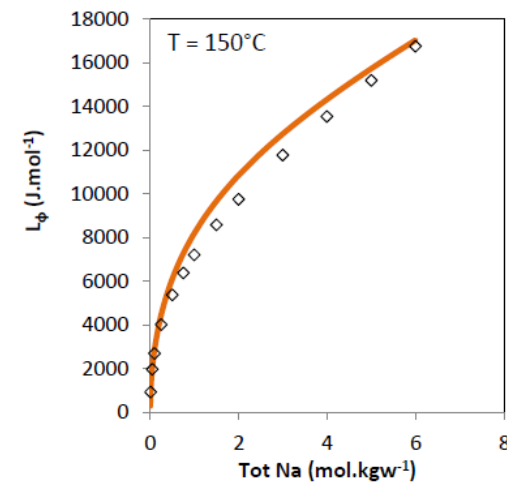
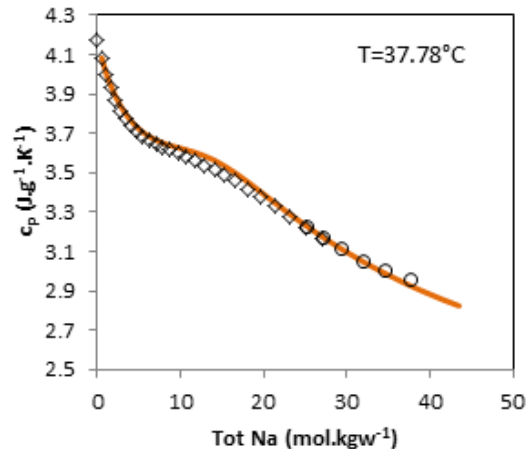
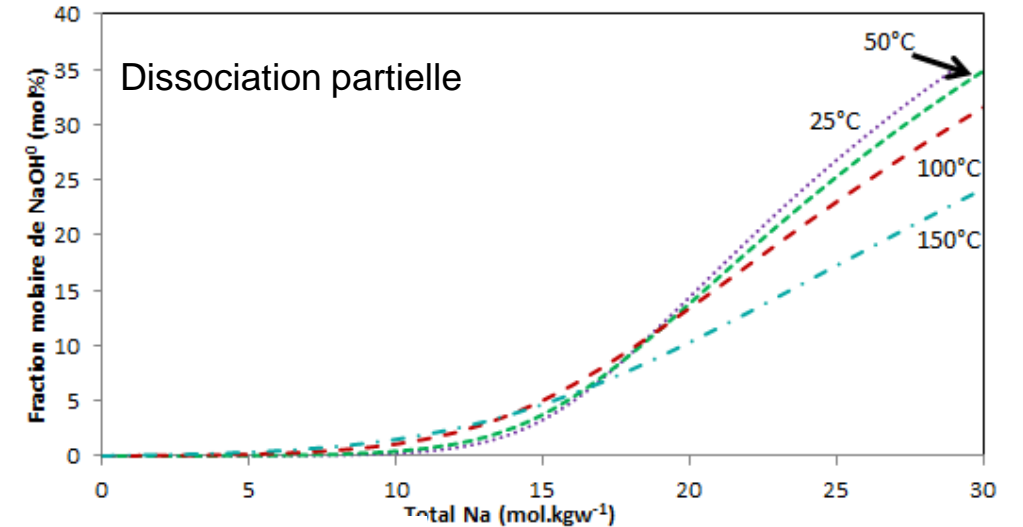
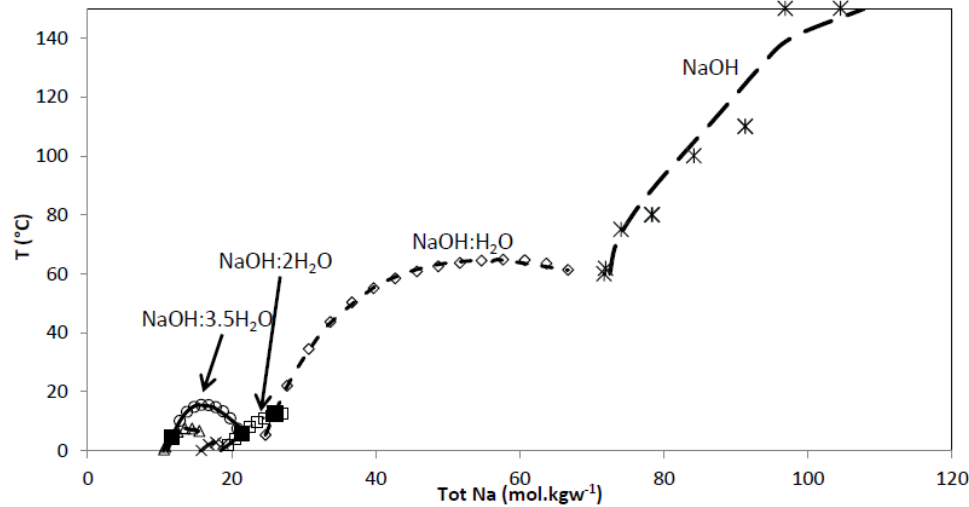


# Modélisation géochimique : applications

## Chimie des systèmes salés et solubilité du $\text{CO}_2$ dans les saumures

- Collaboration LaTEP
- Thèses (A. Lach, A.-L. Thadée, C. Langlais, P. F. dos Santos)

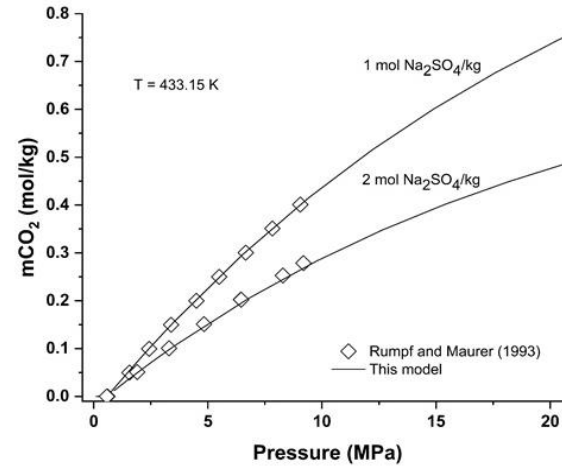
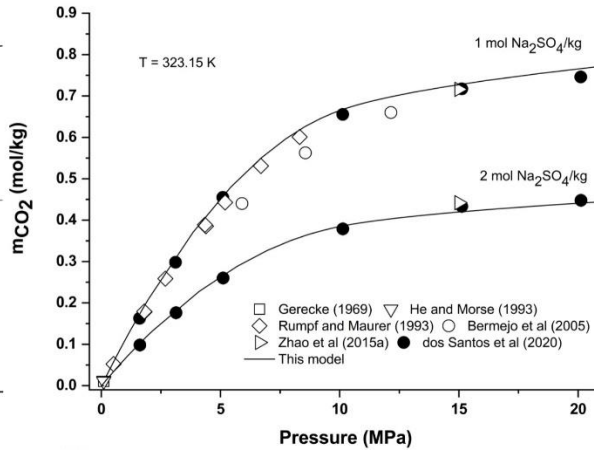
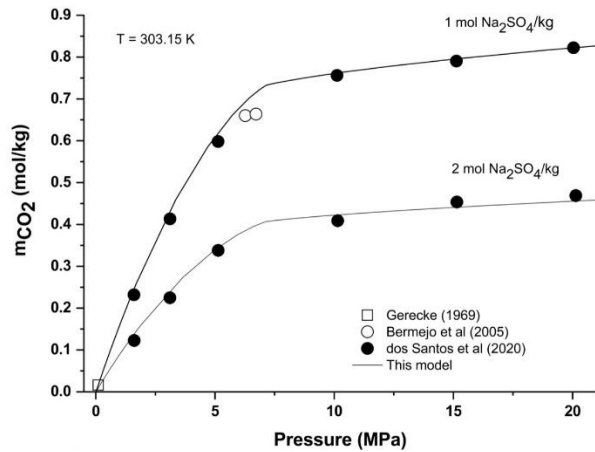
- NaOH-H<sub>2</sub>O



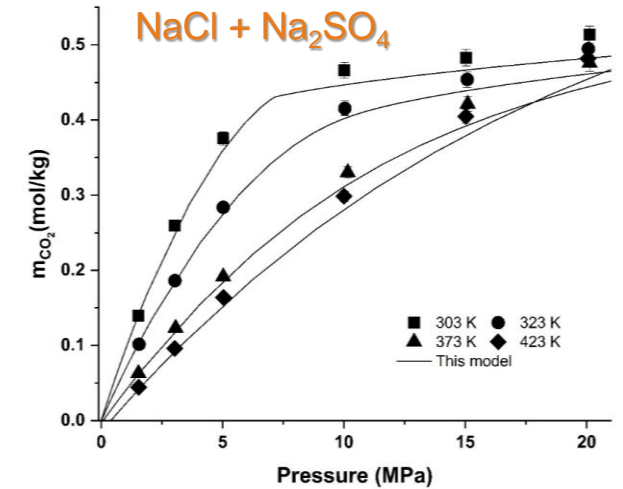
# Modélisation géochimique : applications

## Chimie des systèmes salés et solubilité du CO<sub>2</sub> dans les saumures

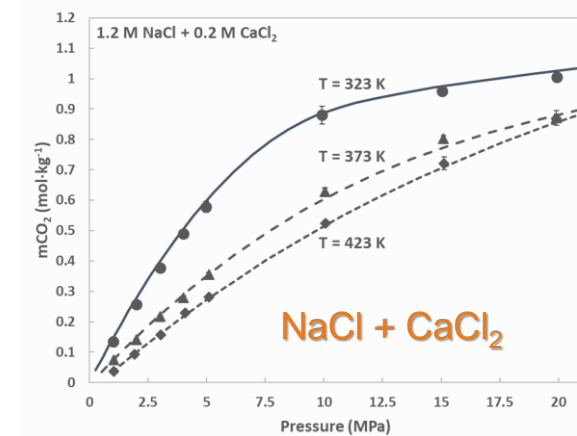
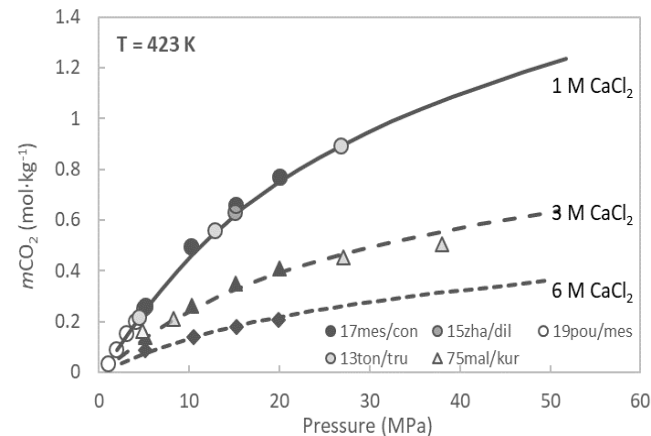
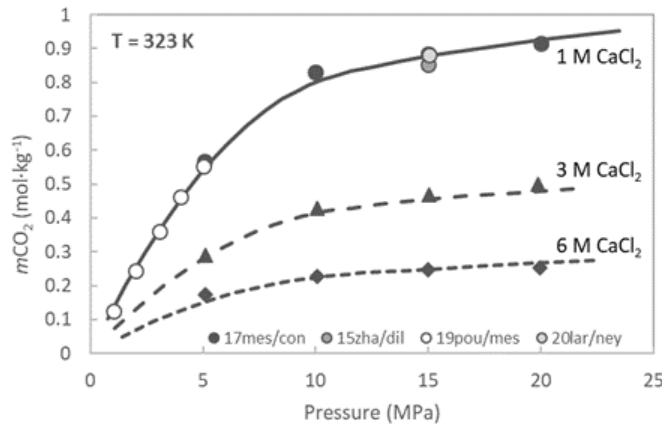
- CO<sub>2</sub> dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl



*Dos Santos et al. (2021)*



- CO<sub>2</sub> dans CaCl<sub>2</sub> et CaCl<sub>2</sub> + NaCl



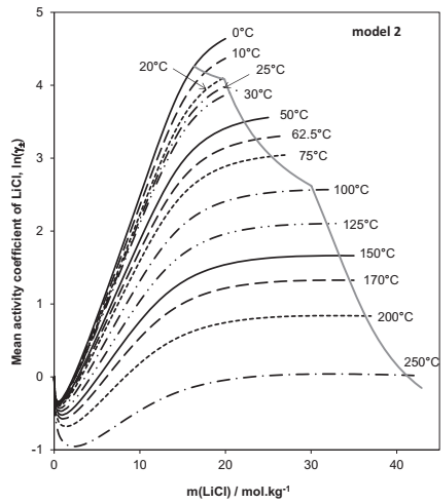
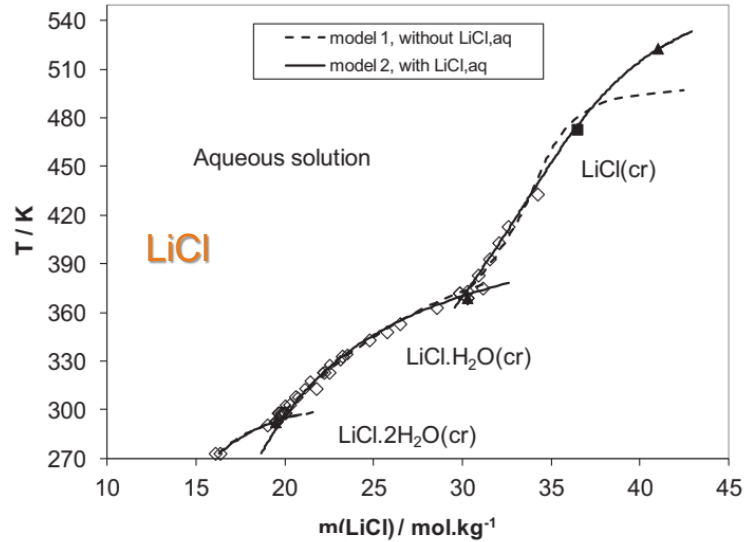
*Lassin et al. (2022)*



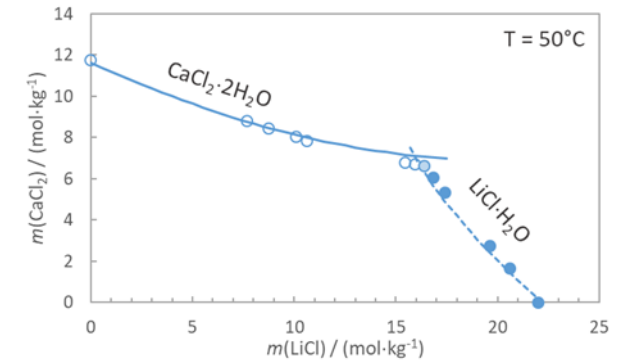
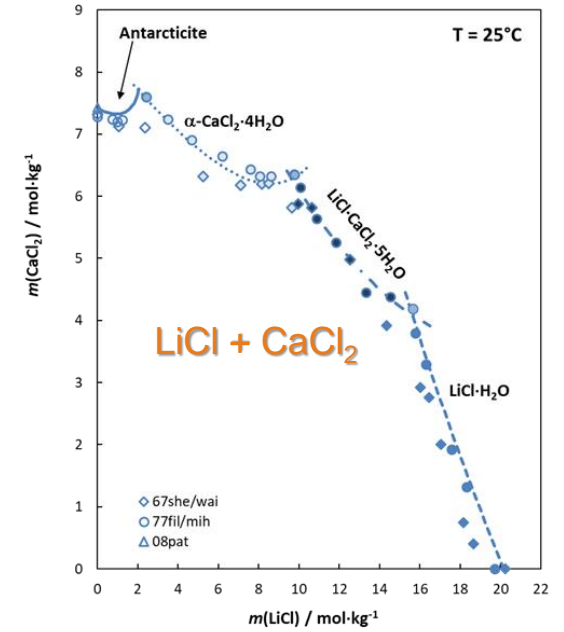
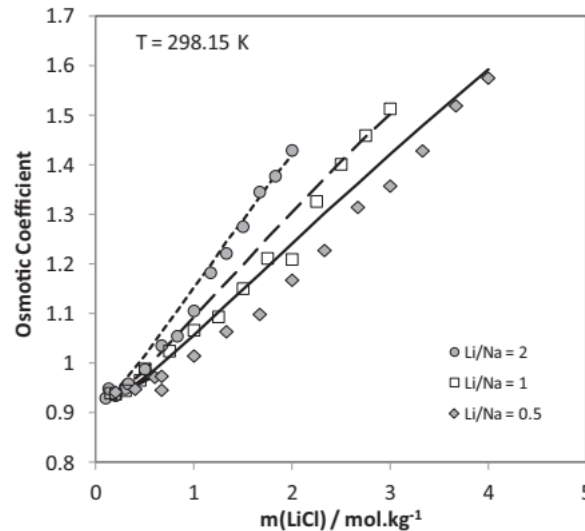
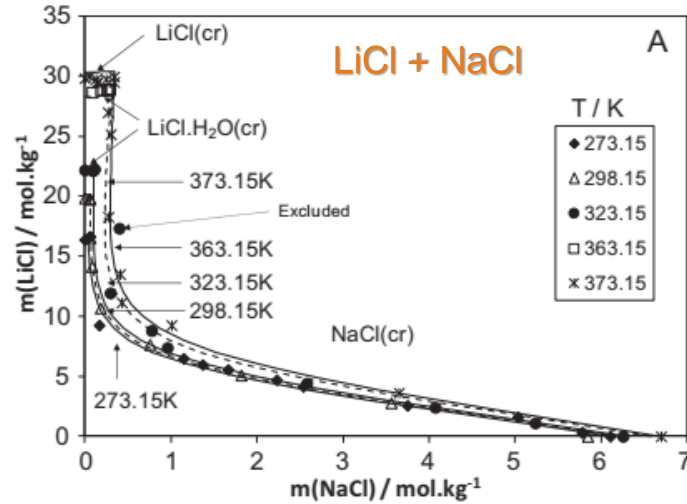
# Modélisation géochimique : applications

## Chimie des systèmes salés

- Chimie du Lithium



Lassin et al. (2015)

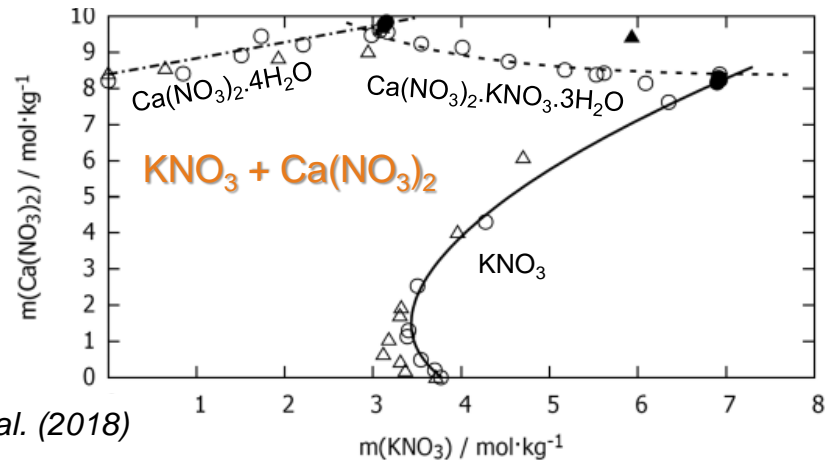
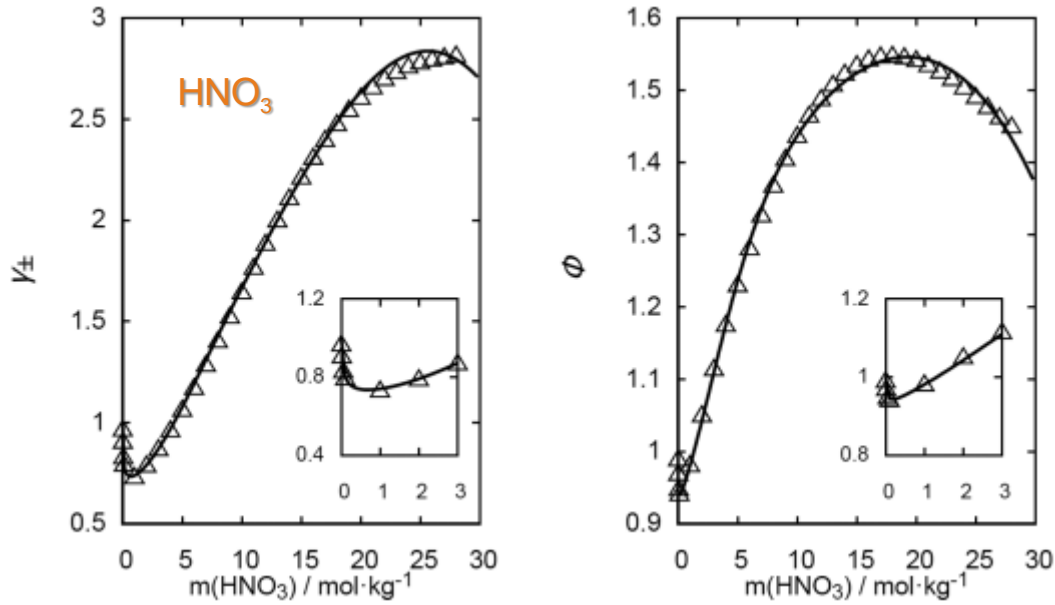


Lassin et al. (soumis)

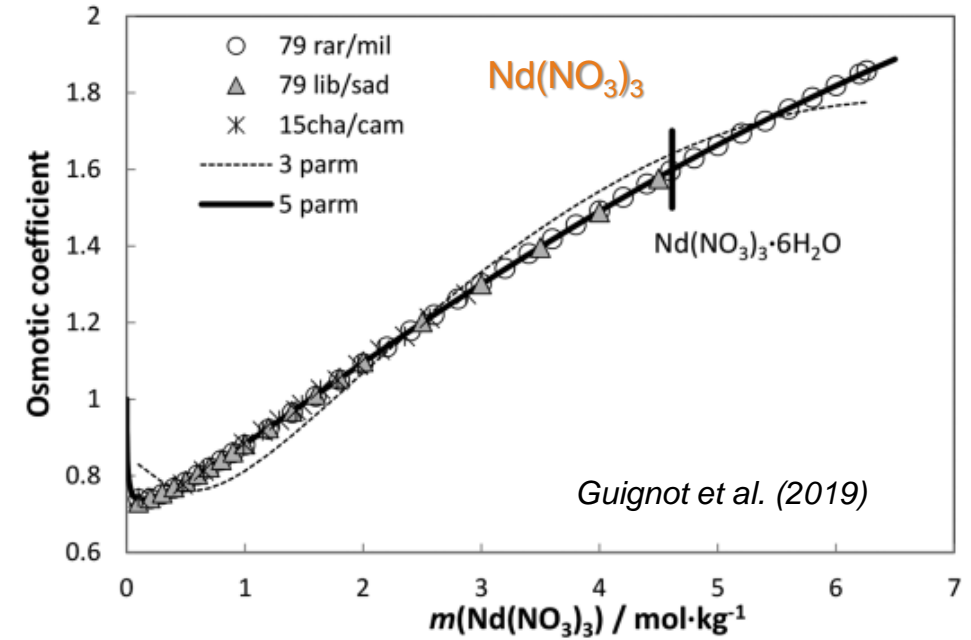
# Modélisation géochimique : applications

## Chimie des systèmes salés

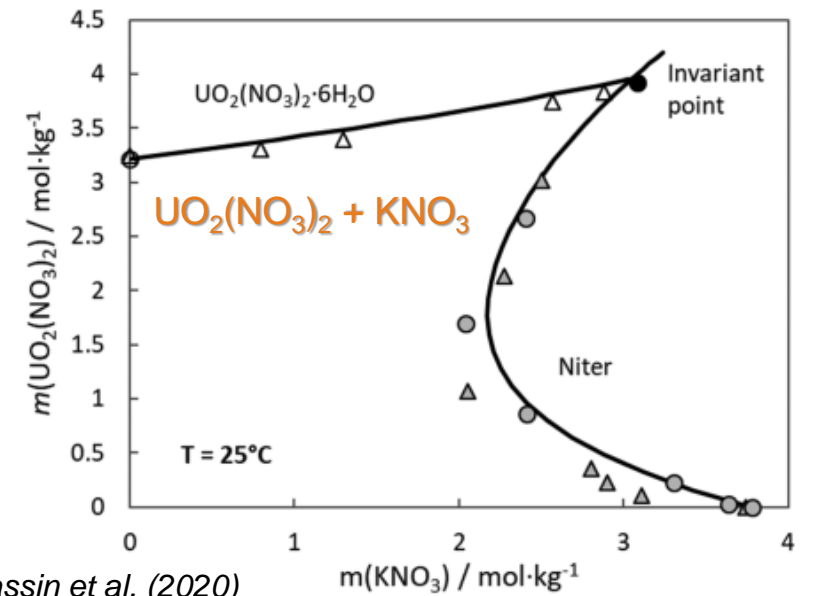
- Chimie des nitrates



Lach et al. (2018)



Guignot et al. (2019)



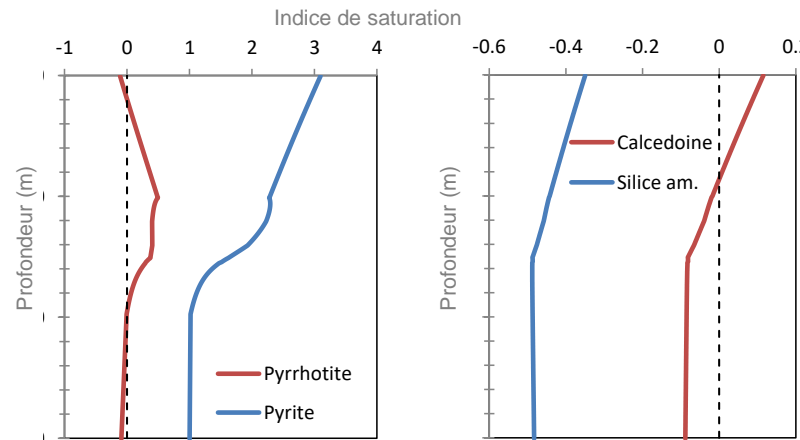
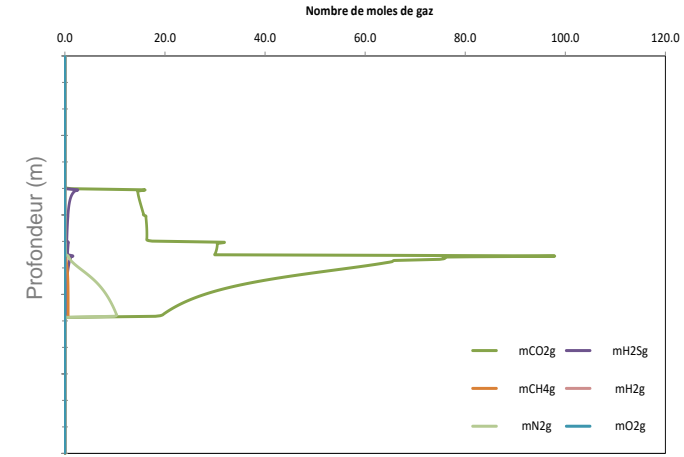
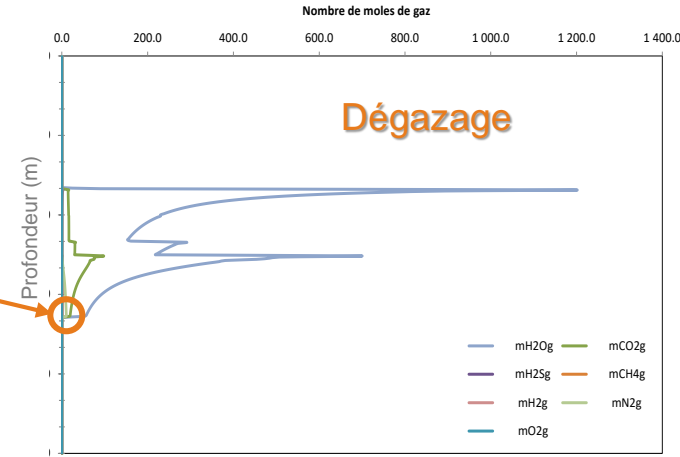
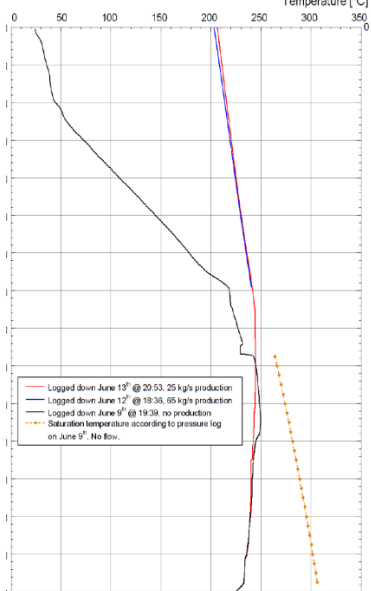
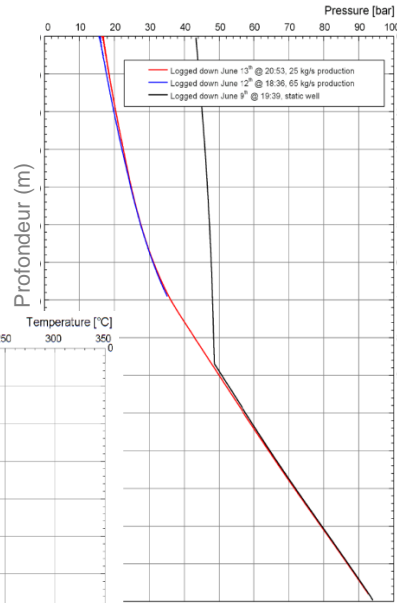
Lassin et al. (2020)

# Modélisation géochimique : applications

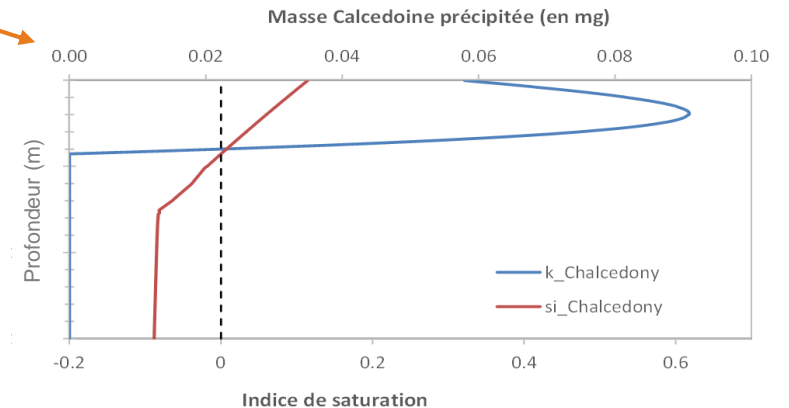
## Contexte géothermique

- Reconstitution de la chimie en fonds de puits
- Simulation de remontée de fluide
- Localisation du point de bulle
- Estimation des risques d'encroûtement

## Profil T,P



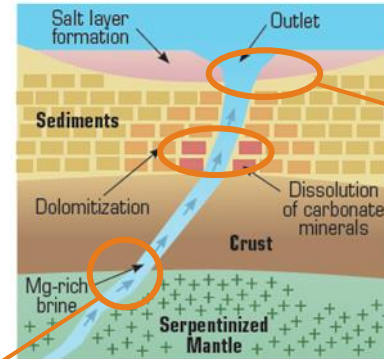
## Cinétiques de précipitation



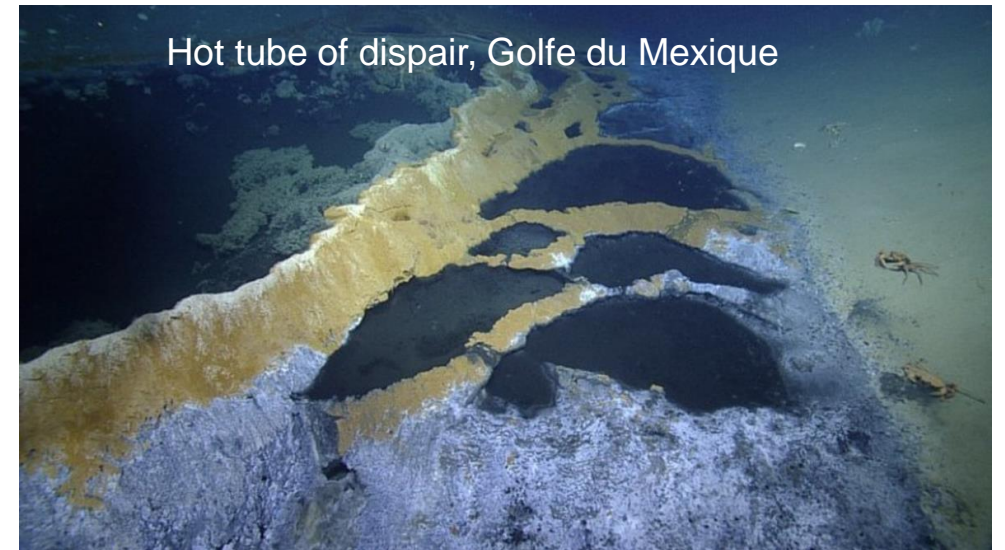
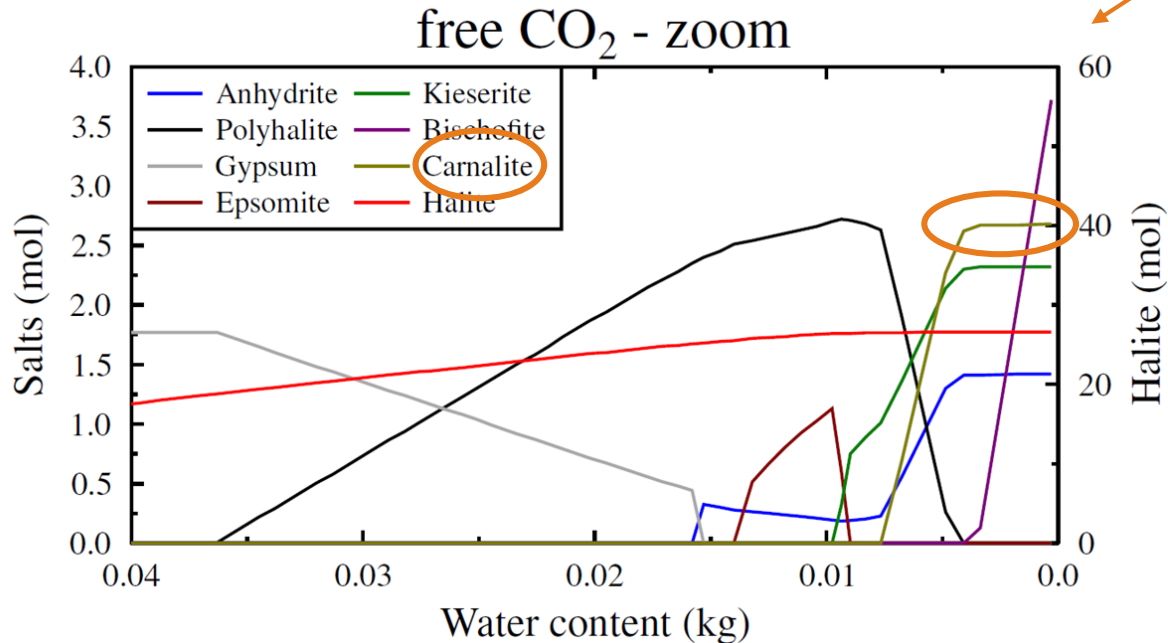
# Modélisation géochimique : applications

## Contexte hydrothermal

- Interactions eau de mer – roche du manteau
- Ex.: processus de serpentinisation
- Production de saumures très concentrées et chaudes
- Effets de  $p\text{CO}_2$  et T



- Baisse de T → Précipitations supplémentaires de sels (halite)
- Des dépôts de sels sont pérennes à 2000 mètres de profondeur sous la mer :



# Conclusion/Perspectives

- L'approche combinée, reposant sur les formalismes HKF et de Pitzer, permet de décrire un certain degré de complexité des environnements souterrains, naturels ou anthropisés
- L'augmentation des usages du sol va apporter de nouveaux défis

## ➔ Besoin de poursuivre les développements :

- Systèmes chimiques multiéléments :
  - Continuité entre les systèmes dilués et les systèmes salés
  - Mode dégradé des équations de Pitzer pour les éléments traces
- Hautes températures :
  - L'approche du point critique de l'eau reste un verrou
- Processus redox dans les systèmes salés
- Composés et solvants organiques



# Remerciements

SFGP pour l'invitation

Equipe BRGM :

Laurent André, Philippe Blanc, Adeline Lach, Hélène Gailhanou, Mathieu Debure, Mohamed Azaroual, Christophe Chiaberge, Sylvain Guignot, Nicolas Marty, Joachim Trémosa, Johann Tuduri, Patrice Piantone

Equipe LaTEP :

Pierre Cézac, Jean-Paul Serin, Marion Ducousso

Equipe Andra :

Benoît Madé, Eric Giffaut

Equipe SMS :

Yohann Cartigny, Nicolas Couvrat

Equipe ISTO :

Lionel Mercury, Stanislas Sizaret, Florian Osselin

Univ. de Shumen (Bg) :

Christomir Christov

KIT-INE :

Xavi Gaona, Pedro F. dos Santos, Marcus Altmaier