Une application géoscience:

Modélisation thermodynamique de la genèse du CO_2 inorganique dans les bassins sédimentaires

N. Ferrando[1], P. Bachaud[1], E. Brosse[1], E. Gaucher[2]

[1] IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France
[2] TOTAL, CSTJF, Avenue Larribau, 64018 Pau, France

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Plan de l'exposé

- Contexte
  - Quel enjeux pour cette étude ?
- Algorithmes et modèles thermodynamiques
  - Principe de la minimisation d'enthalpie libre
  - Modèles pour les phases fluides et phases solides
- Exemples de calculs géochimiques
  - Calculs d'équilibres thermodynamiques pour expliquer la genèse du CO_2 inorganique
- Conclusions et perspectives
  - Quels besoins thermodynamiques pour ce type d'étude ?

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Contexte

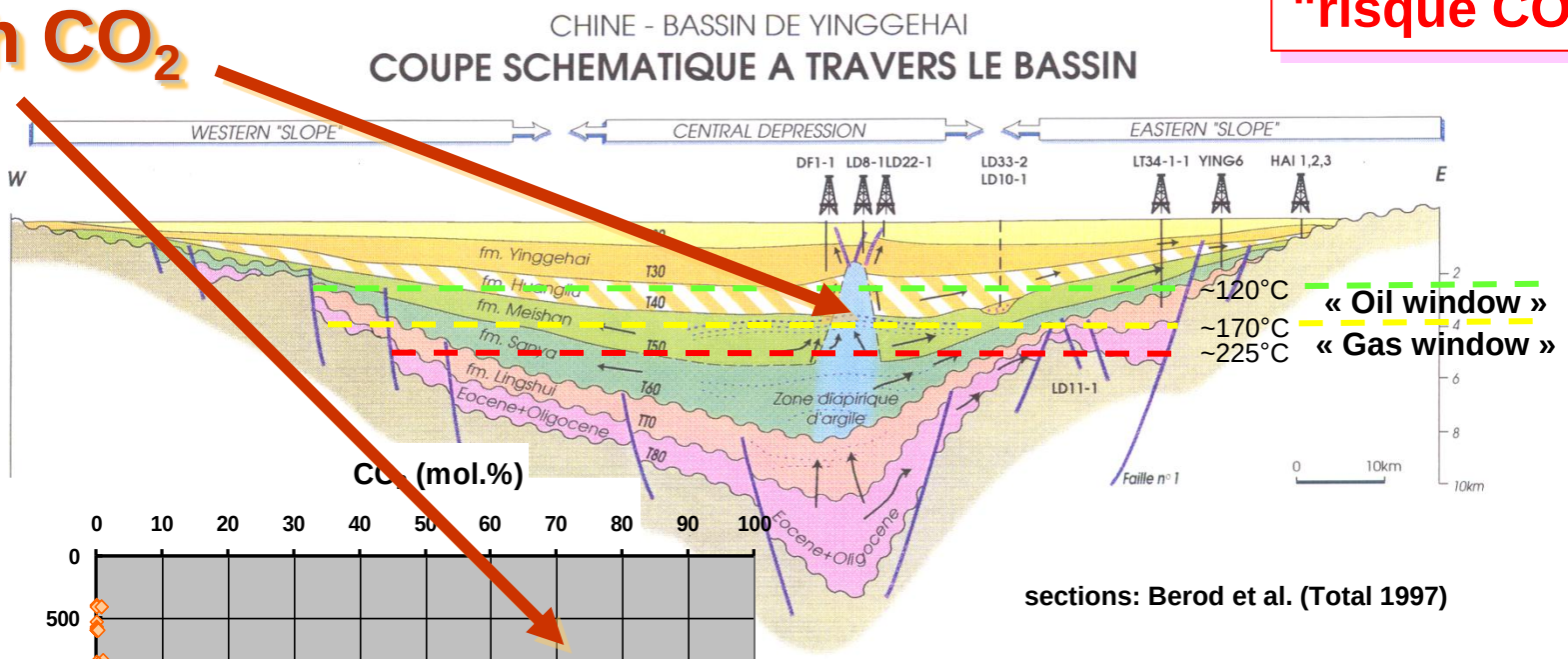
- L'exploration de gisements profonds révèle parfois l'existence de fortes teneurs en CO_2 dépréciant considérablement le gaz
  - Exemple du bassin de Yinggehai
  - Origine du CO_2
- La modélisation géochimique repose sur la recherche de l'équilibre thermodynamique à T,P données
  - Equilibre entre phases fluides (saumures, vapeur) et phases solides (minéraux purs, solutions solides de minéraux)
  - Equilibre réactif (réactions minérales, dévolatilisation, …)
  - ➔ Approche par minimisation de l'enthalpie libre *G*
  - /!\ Pas de limitation cinétique ou diffusionnelle

© 2014 - IFP Energies nouvelles

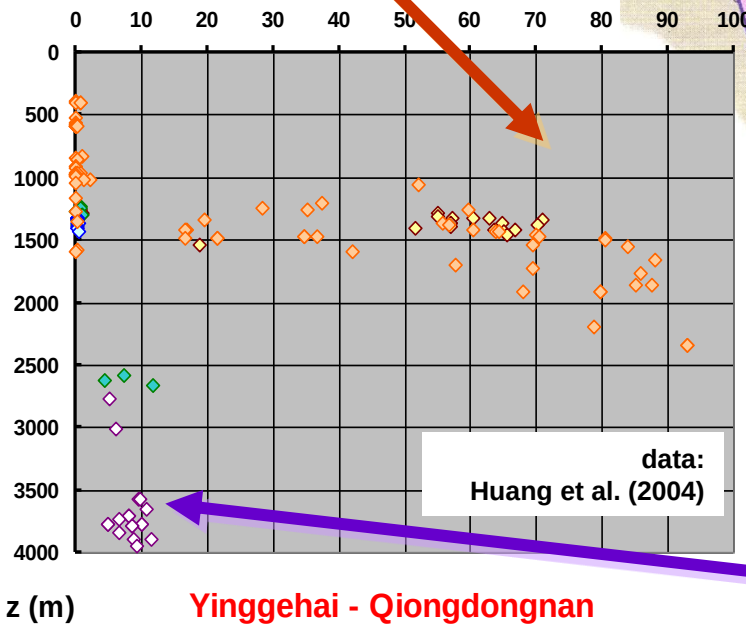
CO_2 in the Yinggehai basin

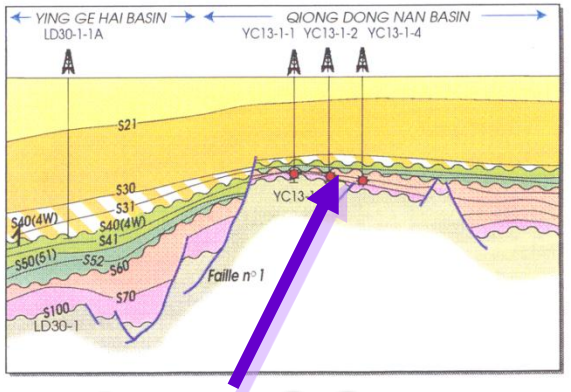
"risque CO_2" !

High CO_2



sections: Berod et al. (Total 1997)



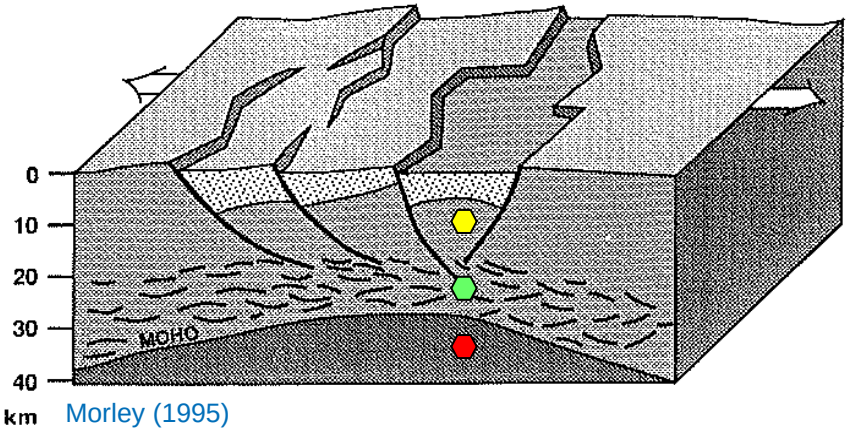


Yinggehai - Qiongdongnan

Low CO_2

© 2014 - IFP Energies nouvelles

L'isotopie du carbone montre une origine inorganique du CO_2



Morley (1995)

sédiments de bassins profonds et chauds : diagenèse profonde / métamorphisme de faible degré

métamorphisme de fort degré : carbonates, base de croûte

magmatisme / manteau

Rôle de la modélisation géochimique

Investiguer l'origine sédimentaire en étudiant les champs de stabilité des assemblages minéralogiques et des réactions générant du CO_2 , dans les conditions de bassins profonds et chauds

→ conditions de T et P explorées : 150 à 500°C – 300 à 2500 bar

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Plan de l'exposé

- Contexte
  - Quel enjeux pour cette étude ?
- Algorithmes et modèles thermodynamiques
  - Principe de la minimisation d'enthalpie libre
  - Modèles pour les phases fluides et phases solides
- Exemples de calculs géochimiques
  - Calculs d'équilibres thermodynamiques pour expliquer la genèse du CO_2 inorganique
- Conclusions et perspectives
  - Quels besoins thermodynamiques pour ce type d'étude ?

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Minimisation de l'enthalpie libre *G*

- **Principe** : à *T*,*P* imposées, un système est à l'équilibre lorsque son enthalpie libre *G* est minimale

$$G = \sum_{p=1}^{nb\ phases} \sum_{i=1}^{nb\ corps} n_i^p \mu_i^p$$

  - n_i^p : nombre de moles du corps *i* dans la phase *p*
    - ➔ Variables pour la minimisation
  - μ_i^p : potentiel chimique du corps *i* dans la phase *p*
    - ➔ Nécessite un modèle thermodynamique

- **Contraintes** : bilan-matière et positivité des nombres de mole

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Modèle de phase fluide

- **Potentiel chimique du corps *i* dans la phase fluide *p* :**

$$\mu_i^p = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{P x_i^p \varphi_i^p}{f_i^0}\right)$$

Ecart au gaz parfait

État de référence : gaz parfait, 1 bar

- **Ecart au gaz parfait : calcul par équation d'état**

➔ Choix du modèle **eCPA** (Courtial *et al.*, GCA, 2014, 142, 1-14)

$$A^{res} = A^{SRK} + A^{assoc} + A^{Born} + A^{MSA}$$

EoS cubique SRK
(gaz, hydrocarbures,…)

Terme associatif (liaisons hydrogène)
(H_2O, H_2S,…)

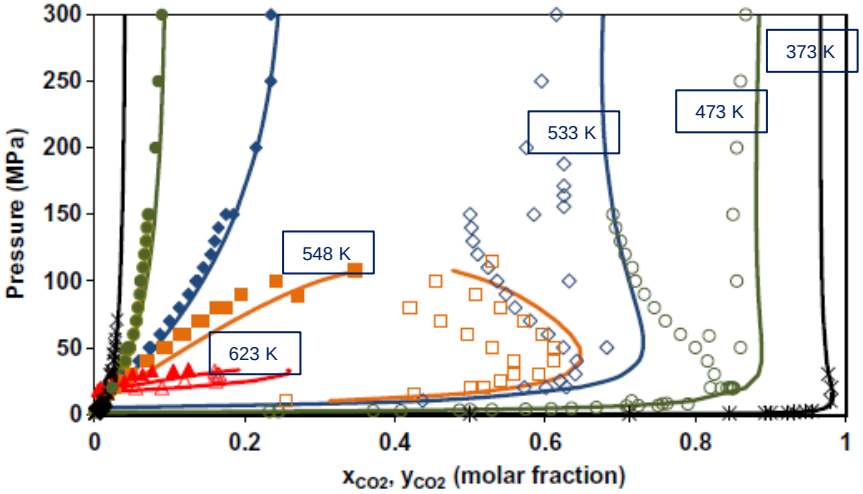
Termes électrolytes
(Na^+, Cl^-, …)

© 2014 - IFP Energies nouvelles

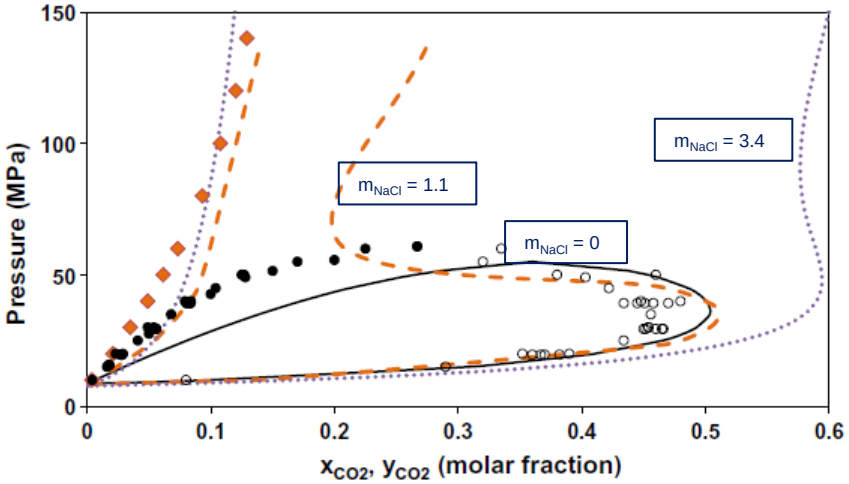
Equation d'état eCPA

- Modèle paramétré pour H_2O+CO_2+CH_4+NaCl à haute température, haute pression
  - Solubilités mutuelles des corps dans les (éventuelles) deux phases fluides
  - Prédiction de l'apparition de points critiques
  - Effet de sel sur les compositions et le déplacement du point critique
  - Densités des phases

H_2O + CO_2



H_2O + CO_2+ NaCl à 573 K



Courtial *et al.*, GCA, 2014, 142, 1-14

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Modèle de solutions solides

- Solution solide = phase solide *p* constituée d'un mélange de *N* minéraux (pôle pur)
- Potentiel chimique du minéral *m* dans la solution solide *p*

$$\mu_m^p = \mu_m^0 + RT \ln\left(x_m^p \gamma_m^p\right)$$

Écart à l'idéalité dans la solution solide

- Modèle d'activité : Margules d'ordre 2 ou 3
  - Pour une solution solide binaire :

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2 \left[A_{12} + 2\left(A_{21} - A_{12}\right) x_1 \right]$$

➔ 2 paramètres binaires A_{ij} à caler

  - Pour une solution solide à *N* minéraux :

$$RT \ln \gamma_m = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i}^{N} \sum_{\substack{k=j \\ k \neq i}}^{N} W_{ijk} \left(\frac{Q_m x_i x_j x_k}{x_m} - 2 x_i x_j x_k \right)$$

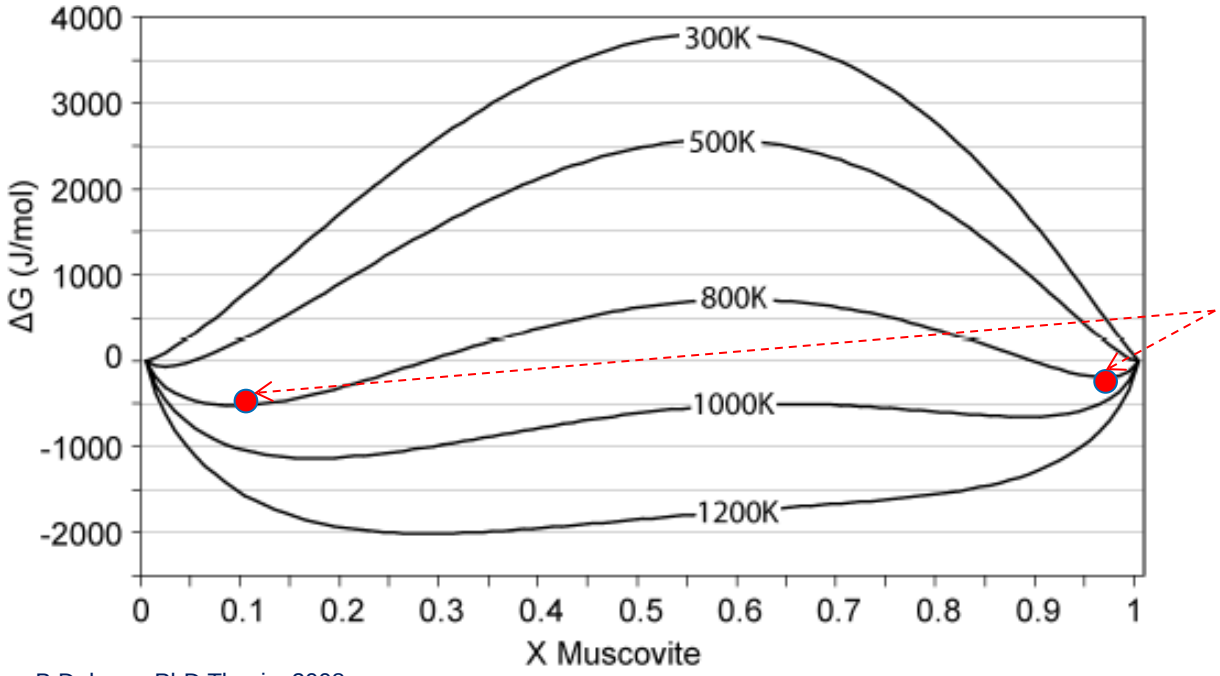
Berman *et al.*,GCA, 1984, 48, 661

➔**Nombreux paramètres ternaires empiriques W_{ijk} à déterminer !**

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Exemple G^{exces} de solution solide

Solution solide { Muscovite $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ + Paragonite $NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ }



Exsolution : séparation d'une solution solide instable en 2 nouvelles solutions solides plus stables

Figure : B.Dubacq, PhD Thesis, 2008
Paramètres de Margules : Parra et al., Contrib. Mineral. Petrology, 2002, 143, 706-732

➔importance d'une représentation correcte de G^{exces}

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Plan de l'exposé

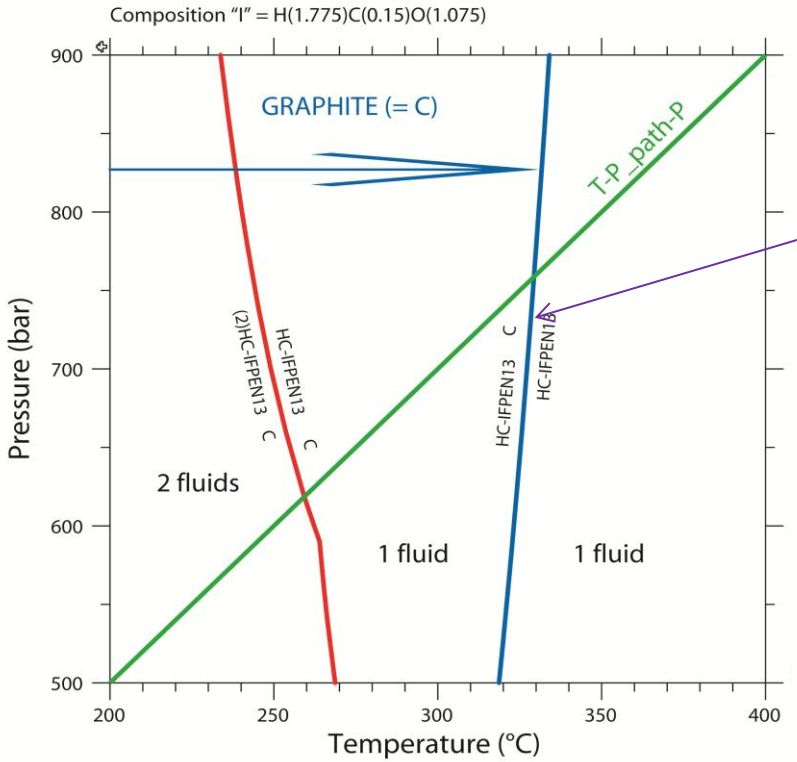
- Contexte
  - Quel enjeux pour cette étude ?
- Algorithmes et modèles thermodynamiques
  - Principe de la minimisation d'enthalpie libre
  - Modèles pour les phases fluides et phases solides
- **Exemples de calculs géochimiques**
  - **Calculs d'équilibres thermodynamiques pour expliquer la genèse du CO_2 inorganique**
- Conclusions et perspectives
  - Quels besoins thermodynamiques pour ce type d'étude ?

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Exemple $H_2O+CO_2+CH_4$+graphite

- Système : C(0.15 mol), H(1.775 mol), O(1.075 mol)
- Tracé de l'enveloppe de phase avec le logiciel Theriak/Domino
  - Phase fluide : eCPA
  - Phase solide : pôle pur

(de Capitani *et al.*, GCA, 1987, 51, 2639)



Solubilisation du graphite :

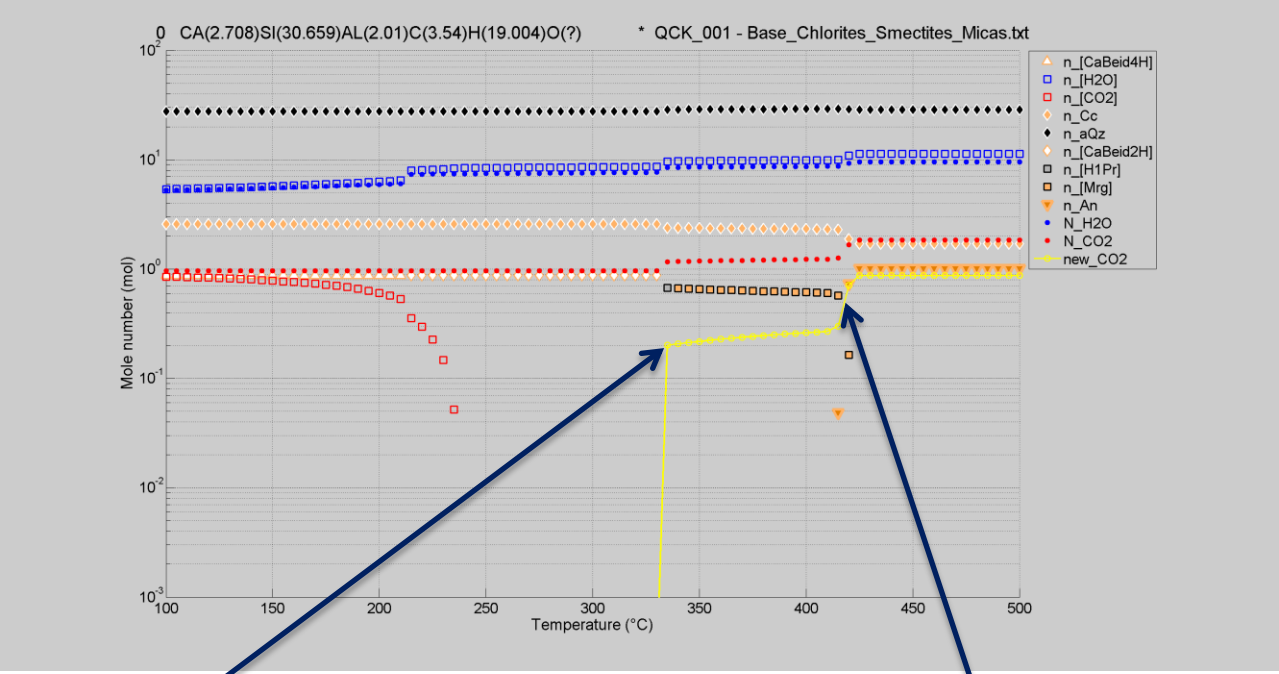
$$2\,C_g + 2H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$$

➔ **Processus générant du CO_2**

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Exemple avec solutions solides

- Système : Ca Si Al C H O
- Tracé de diagrammes (T,n) avec le logiciel Theriak/Domino
  - Phase fluide : eCPA
  - Phases solides: base de données de Berman, modèle de Margules pour solutions solides



Réaction 1 à 335°C :
calcite + [smectite] (beidellite calcique [CaBeid2H])
→ [mica] (pyrophyllite hydratée [H1Pr]) + CO_2

Réaction 2 à 420°C :
calcite + [mica] (margarite [Mrg])
→ plagioclase (anorthite An) + CO_2

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Plan de l'exposé

- Contexte
  - Quel enjeux pour cette étude ?
- Algorithmes et modèles thermodynamiques
  - Principe de la minimisation d'enthalpie libre
  - Modèles pour les phases fluides et phases solides
- Exemples de calculs géochimiques
  - Calculs d'équilibres thermodynamiques pour expliquer la genèse du CO_2 inorganique
- **Conclusions et perspectives**
  - **Quels besoins thermodynamiques pour ce type d'étude ?**

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Conclusions / perspectives

- La modélisation géochimique met en œuvre des calculs d'équilibre thermodynamique réactif entre phases fluides et phases solides
  - Besoin d'un algorithme de minimisation d'enthalpie libre
  - Besoin de modèles thermodynamiques adaptés pour les phases fluides et les solutions solides

- Besoins
  - Algorithmes robustes et rapides
  - Des données expérimentales pour alimenter les modèles empiriques (type Margules) de solutions solides
  - Développer des modèles plus simples ou nouveaux pour des solutions solides d'argiles ou de carbonates

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Merci pour votre attention

© 2014 - IFP Energies nouvelles

Innover les énergies

www.ifpenergiesnouvelles.fr

© 2014 - IFP Energies nouvelles

TOTAL