



RÉPUBLIQUE  
FRANÇAISE

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*



Geoscience for a sustainable Earth

**brgm**

# MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE : QUELS APPORTS POUR LES PROCÉDÉS ?

Arnault Lassin, Laurent André  
24 mai 2024



**GDR** Groupement  
de recherche

**Prométhée** Prodécés hydrométallurgiques  
pour la gestion intégrée des ressources  
primaires et secondaires

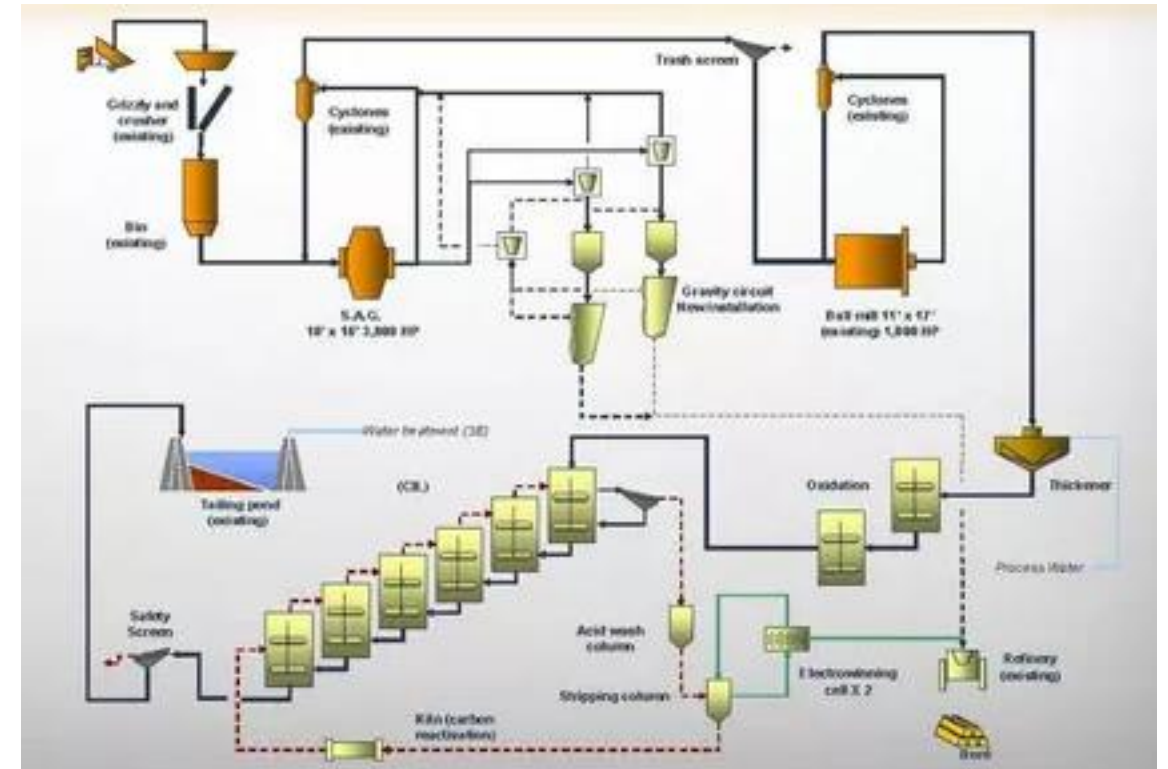
# Plan

## Généralités

### 3 exemples d'application

- Extraction directe de Li à partir d'eaux géothermales
  - **Echange ionique**, diffusion, porosité duale
- Dynamique de précipitation de la calcite
  - Cinétiques réactionnelles, **complexation de surface**
- Réactivité chimique d'une eau géothermale dans le puits de production
  - Complexité chimique, équilibres liquide-gaz-solide, effets T-P

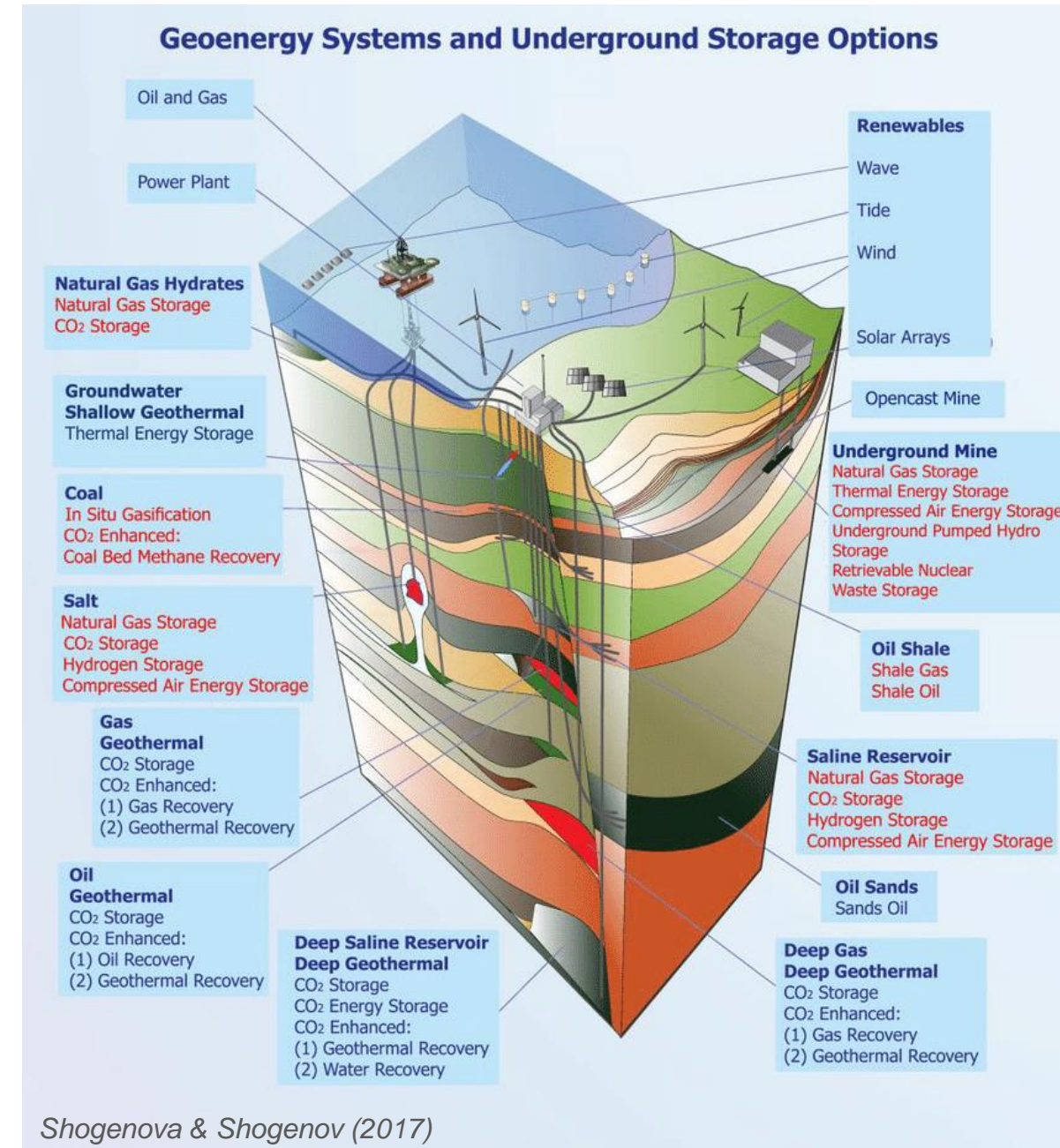
## Conclusions



# Généralités

## Modélisation géochimique

- Description des interactions eau-gaz-roche
- Environnements variés
  - Naturels or anthropisés
  - Lithosphère
- Conditions T, P, x, S variées
  - T, P
  - Chimie, salinité
- Objectifs : comprendre/prévoir
  - Equilibres (géo)chimiques
  - Evolution des systèmes hors équilibre
  - ...
- Problématiques partagées avec le monde des procédés



# Généralités

## Approche de type $\gamma$ - $\phi$

- Chaque composé chimique est décrit par son potentiel (électro-)chimique

$$\mu_A(T, P, m_i) = \mu_A^o(T, P) + RT \ln(a_A) + z_A F \varphi$$

Potentiel chimique  
à l'état standard  
EoS

Ecart à l'idéalité (contextuel)  
Activité, concentration  
apparente :  $a_A = \gamma_A m_A$   
Modèle +/- empirique

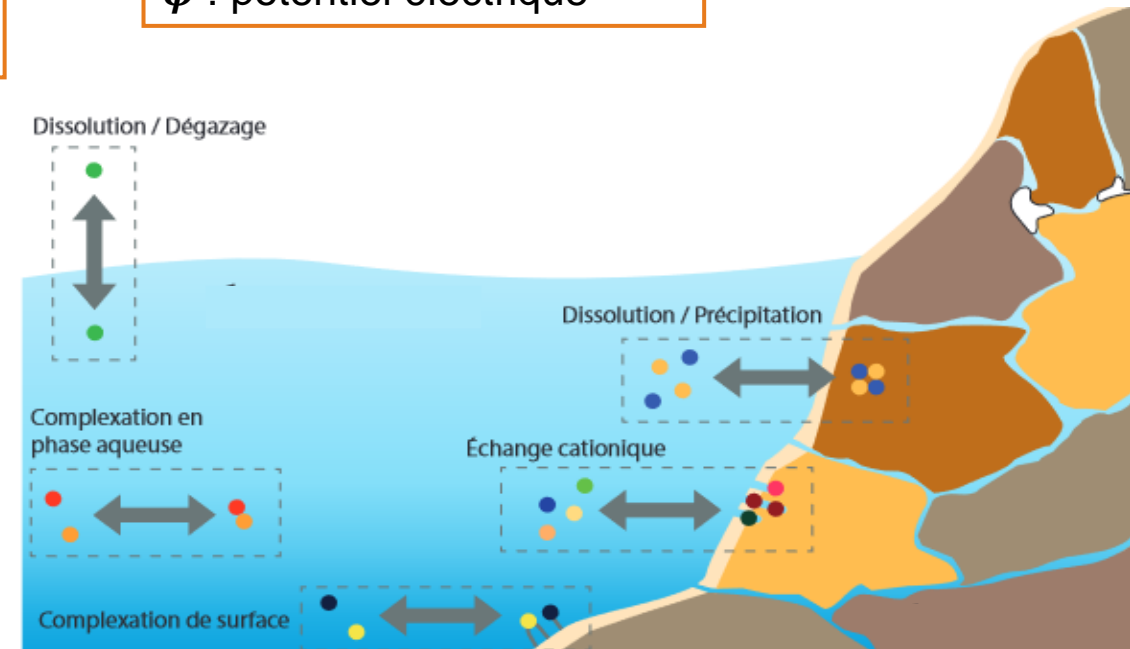
Contribution électrostatique  
 $z_A$  : charge  
 $\varphi$  : potentiel électrique

- Bilan énergétique pour chaque réaction chimique



$$\Delta_r G = \underbrace{\mu_{A^+}^o(T, P) + \mu_{B^-}^o(T, P) - \mu_{AB}^o(T, P)}_{\Delta_r G^o \equiv -RT \ln K} + RT \ln \left( \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}} \right)$$

➔ Définition des conditions d'équilibre :  $\Delta_r G = 0$



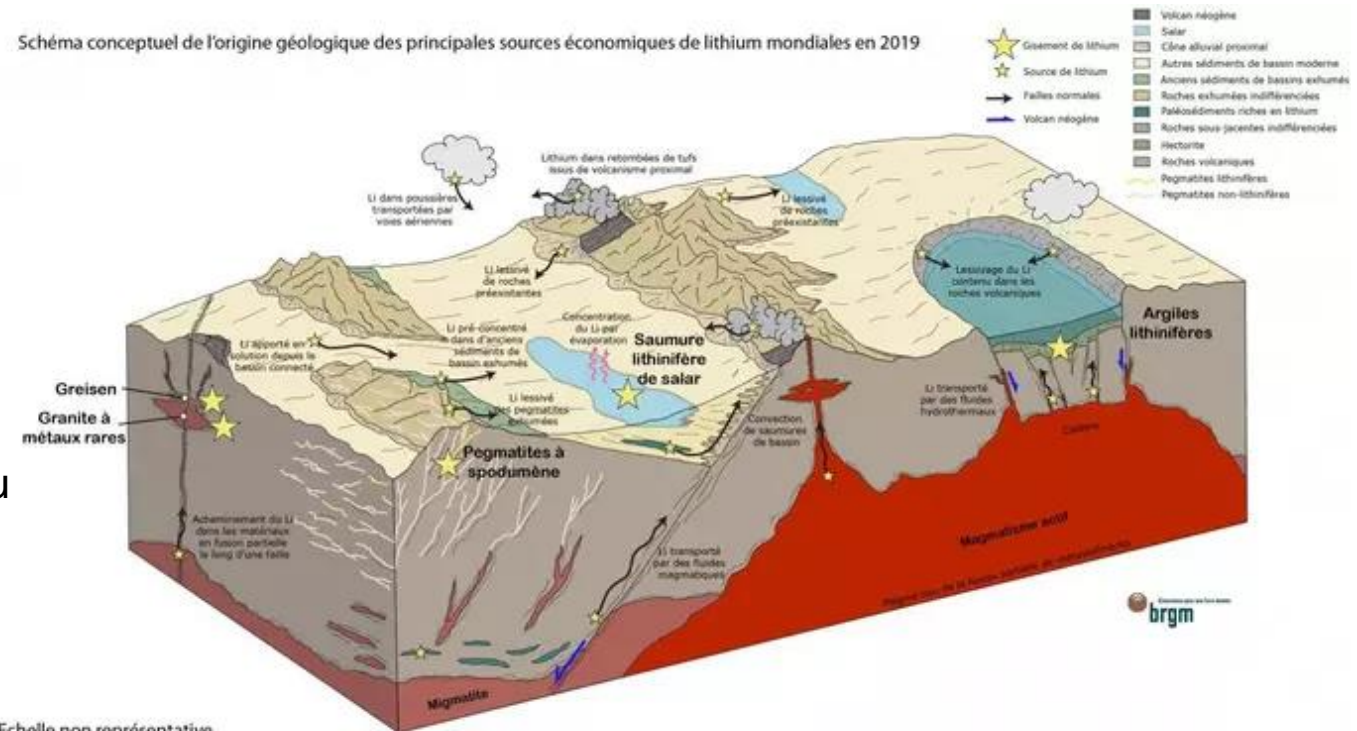
# Exemple 1 : extraction directe du Li à partir d'eaux géothermales

## Contexte

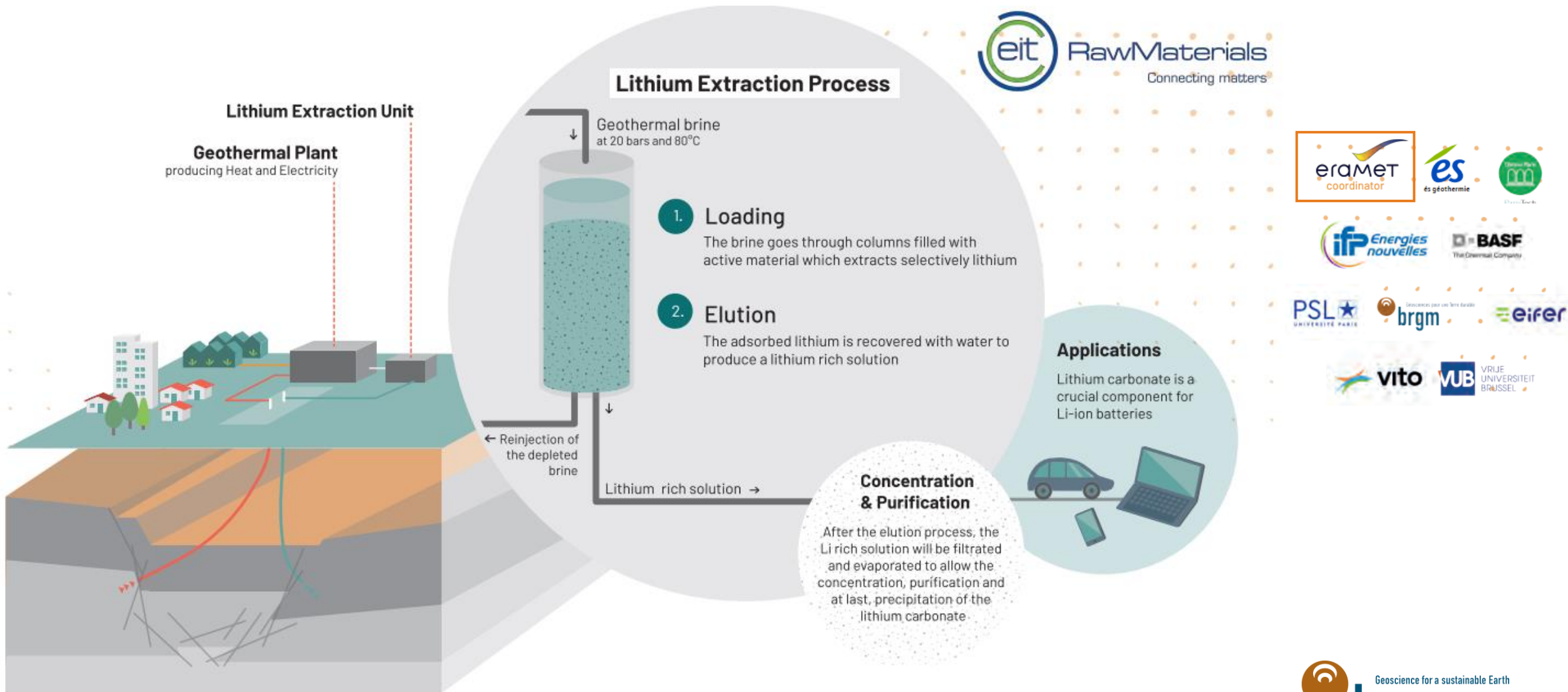
- Deux types de gisement de Li
  - Sous forme solide (différents minéraux porteurs en fonction du processus géologique de genèse)
  - Sous forme aqueuse (salars, lacs salés, eaux géothermales)
- Exploitation des gisements solides : la plus avancée, mais procédés lourds, avec de forts enjeux environnementaux
- Exploitation des gisements aqueux : nombreux développements en cours
  - Extraction directe du lithium (DLE technology)  
Séparation L/L ou L/S

➔ Procédé Eramet (L/S) utilisé dans le cadre du projet européen EuGeLi pour les saumures géothermales du fossé Rhénan

Schéma conceptuel de l'origine géologique des principales sources économiques de lithium mondiales en 2019



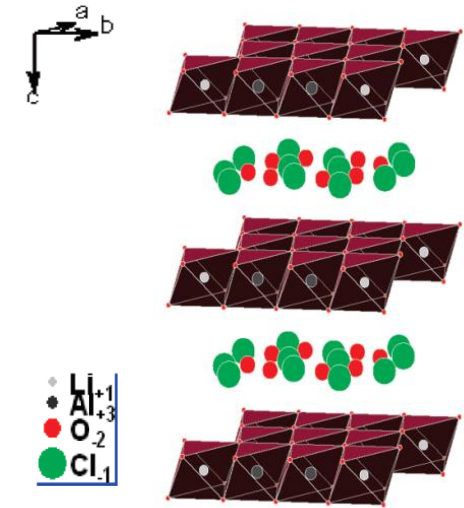
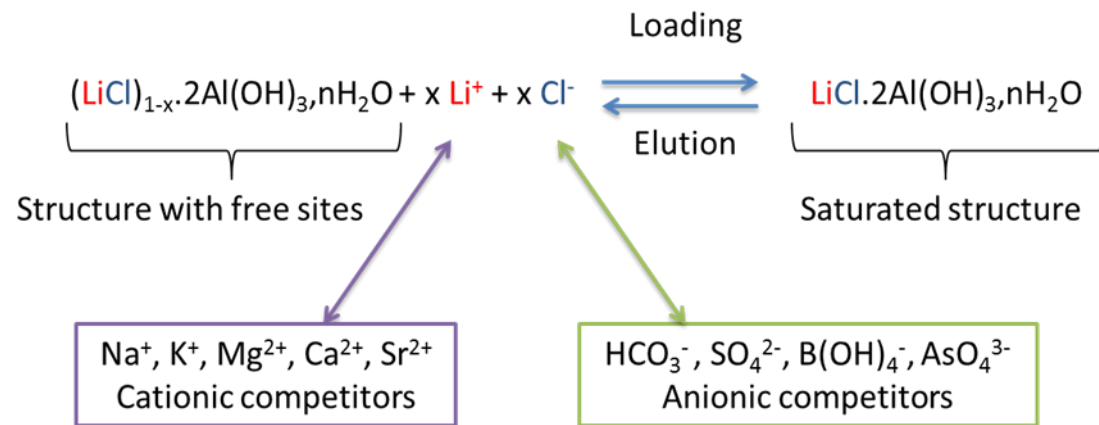
# Exemple 1 : extraction directe du Li à partir d'eaux géothermales



# Exemple 1 : extraction directe du Li à partir d'eaux géothermales

## Mécanisme d'extraction

- Solide activé = Li-bayérite
  - Minéral en feuillets
  - Cavités dans lesquelles seul  $\text{Li}^+$  peut entrer : **extraction sélective**
  - $\text{Cl}^-$  dans l'interfoliaire pour maintenir l'électroneutralité
- Réaction chimique associée : échange réversible de paires ioniques



*Britto and Kamath (2009)*

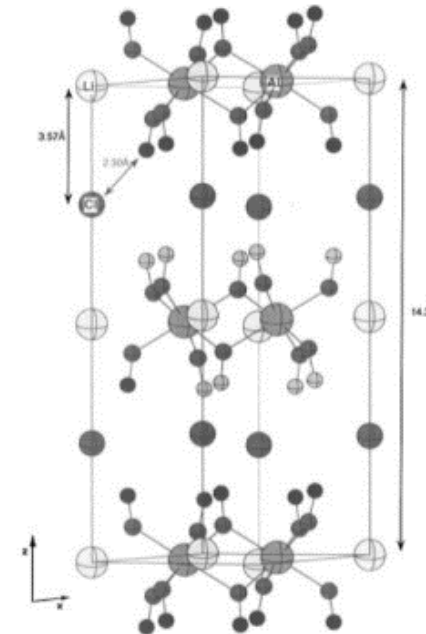
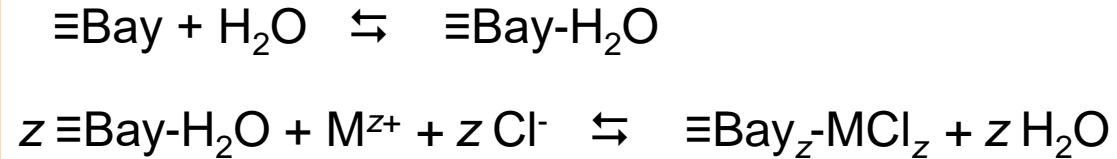
**Structure cristalline de la bayérite lithiée**

➔ Utilisation du formalisme adapté aux mécanismes d'échange cationique (argiles) ou anionique (HDL)

# Exemple 1 : extraction directe du Li à partir d'eaux géothermales

## Modèle

- Réaction de référence (énergie nulle) :
- Adsorption sélective de paires ioniques :
  - $M^{z+} = Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$
  - Une constante d'équilibre (K) par réaction
- Deux types de sites : « sorption » forte ou faible :
  - Prise en compte d'un degré d'irréversibilité
  - Représentation d'une dynamique d'échange
- Modèle d'activité des espèces aqueuses :
  - Pitzer (salinités supérieures à l'eau de mer)
- Activité des sites d'échange :
  - Fraction molaire de la capacité d'échange du solide (Gaines-Thomas)
- Code de calcul : PhreeqC (Parkhurst et Appelo, 2013)



Cellule unitaire de la bayérite lithiée

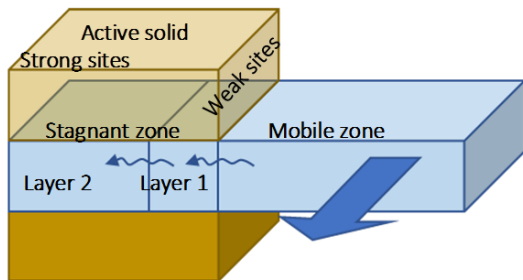
Besserguenev et al. (1997)



# Exemple 1 : extraction directe du Li à partir d'eaux géothermales

## Résultats

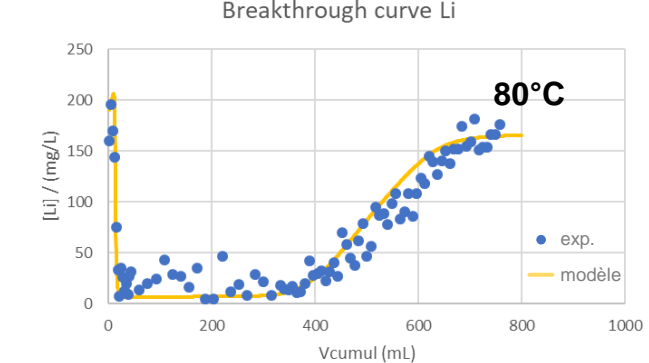
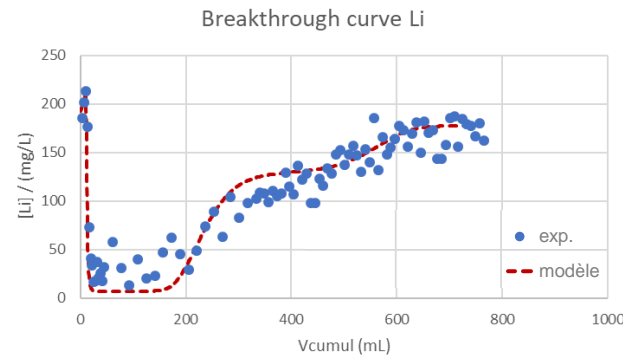
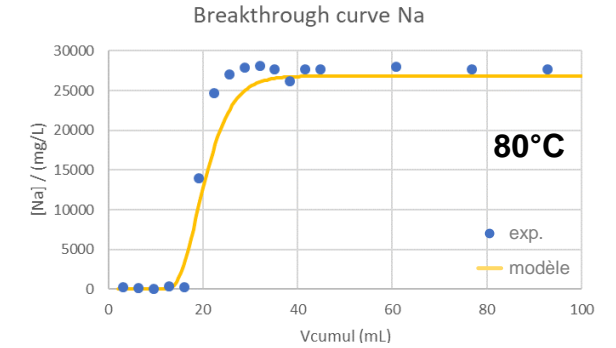
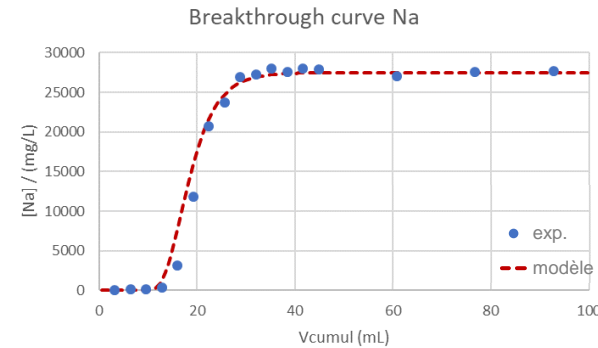
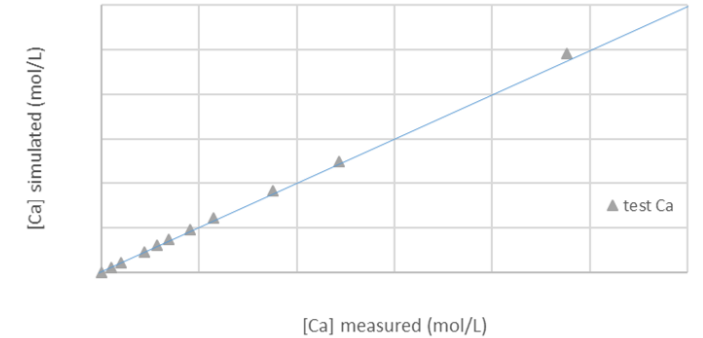
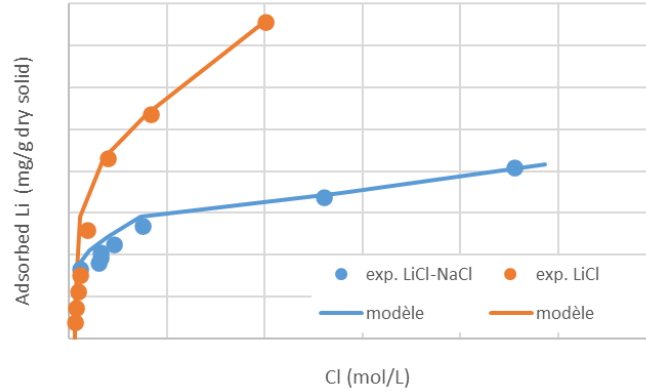
- Expériences en batch (Eramet ID)
  - LiCl-H<sub>2</sub>O,
  - LiCl-NaCl-H<sub>2</sub>O,
  - LiCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, LiCl-NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O
- Expériences en colonne (Eramet ID)
  - Injection d'une solution LiCl + NaCl
  - T : 20, 40, 60, 80°C
  - Modèle à double perméabilité
    - zone mobile : advection + diffusion
    - zones stagnantes : diffusion



Arrivée rapide de Na : pas d'adsorption

Retard de Li : adsorption

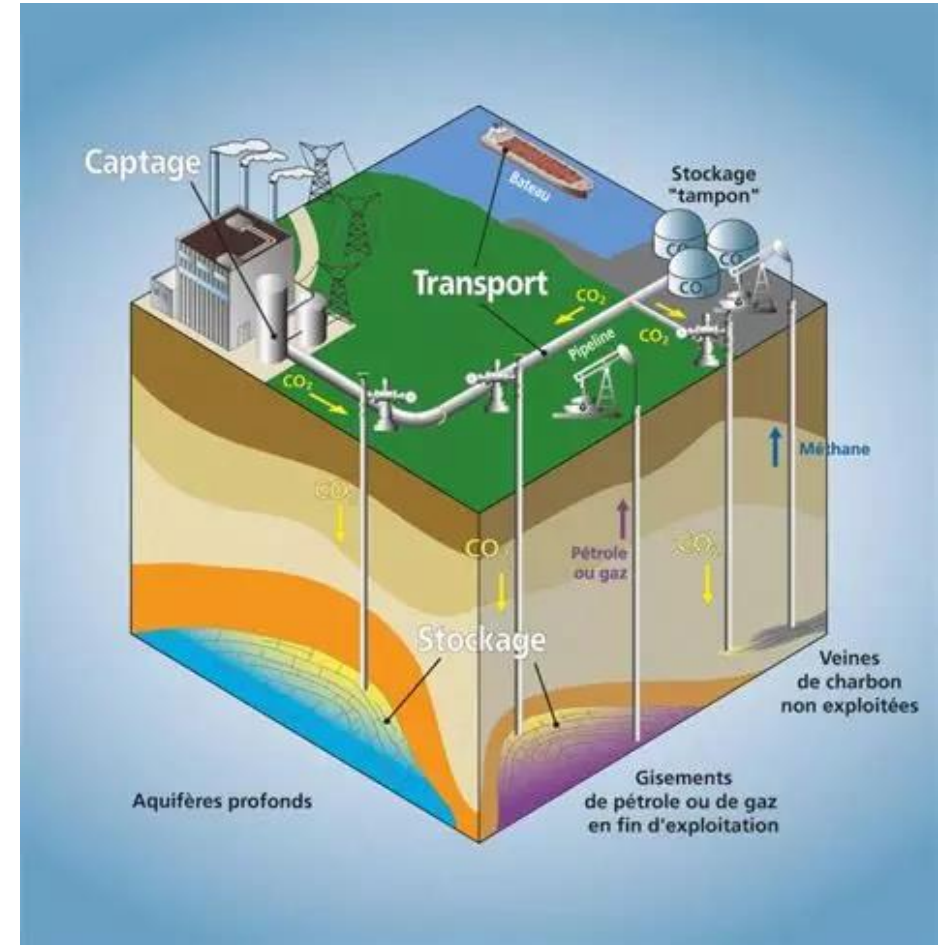
➔ Vers une simulation du procédé d'extraction qui intègre la variabilité des conditions opératoires (chimie, T, débit)



# Exemple 2 : dynamique de précipitation de la calcite

## Contexte

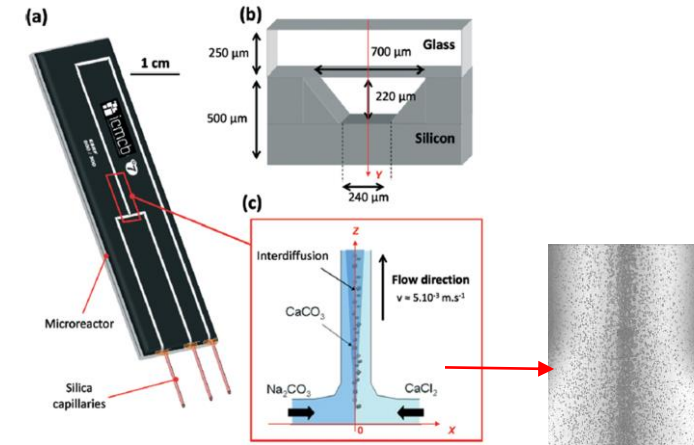
- Carbonates
  - Ubiquistes dans la partie supérieure de la lithosphère
  - Grande réactivité chimique
  - Jouent un rôle prépondérant dans le cadre du changement climatique
  - Notamment : stockage géologique du CO<sub>2</sub>
- Stockage en aquifère salin
  - Perturbation d'origine anthropique (échelle industrielle)
  - Milieu non accessible (profondeur > 800 m)
  - Recours à la modélisation = nécessaire
- Projet ANR CGS $\mu$ Lab



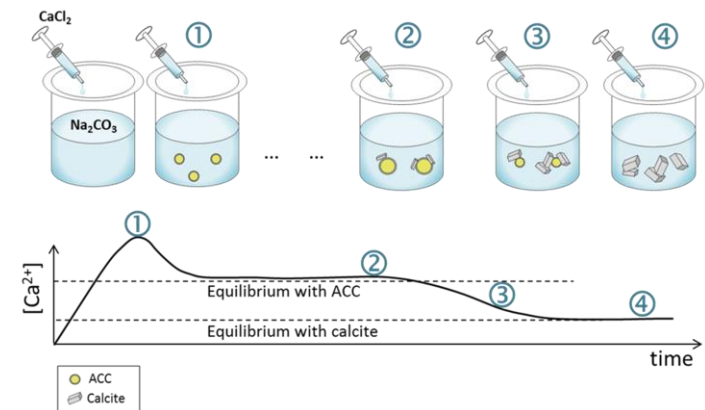
# Exemple 2 : dynamique de précipitation de la calcite

## Objectif

- Description du mécanisme de nucléation/croissance de la calcite
- Expériences
  - Co-injection de solutions  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCl}_2$  dans un micro-canal
    - Formation de calcite après 1 h
  - Injection de  $\text{CaCl}_2$  dans  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Gebauer et al., 2008)
    - Formation de  $\text{CaCO}_3$  amorphe entre 1 et 2 h
- Concept : succession de mécanismes
  - 1- Nucléation homogène de  $\text{CaCO}_3$  amorphe (CCA) et création de sites de complexation de surface
  - 2- Nucléation hétérogène de calcite à partir des sites de surface
  - 3- Croissance de la calcite et déstabilisation du CCA
  - 4- Dissolution complète du CCA
- Modèle géochimique : combinaison de lois cinétiques de précipitation/dissolution et de réactions de complexation de surface



Beuvier et al. (2015)



Lassin et al. (2018)

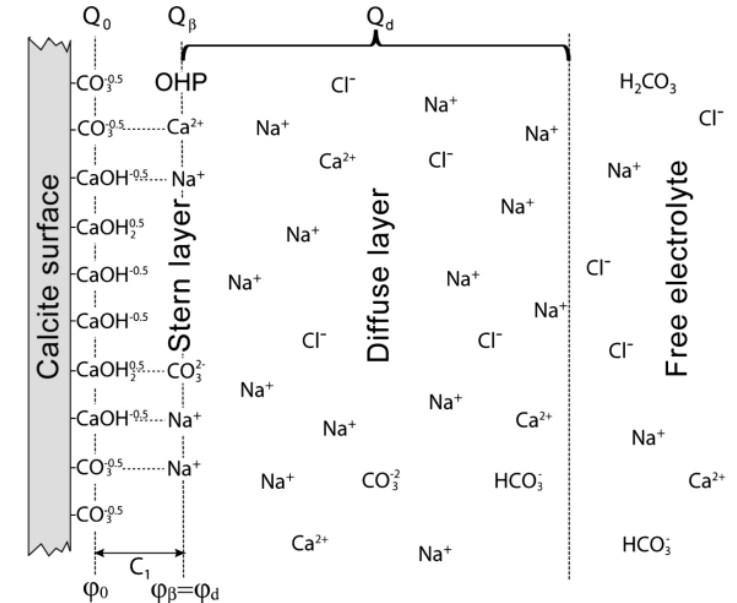
# Exemple 2 : dynamique de précipitation de la calcite

## Modèle

- Complexation de surface
  - Description de la composition chimique de la surface du CCA
  - Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann
  - En fonction de la composition chimique de la solution « bulk »
- Cinétiques dissolution/précipitation
  - Formalisme de la théorie de l'état de transition (Lasaga et al., 1994)
    - $r_m^\pm = \pm \sum_j k_{m,j} S_m |1 - \Omega_m^\theta|^\eta$

$m$  = minéral ;  $j$  = mécanisme ;  $k$  = « constante » cinétique ;  $S$  = surface réactive ;  
 $\Omega = Q/K$  : saturation ;  $\theta, \eta$  = paramètres ; + = dissolution, - = précipitation

  - $k_{CCA}^- (C_{libre}^n), k_{CCA}^+ (pH)$
  - $k_{Calcite}^- (\equiv_{CCA} CaOH_2^{0.5+}, \equiv_{Calcite} CaOH_2^{0.5+}), k_{Calcite}^+ (\equiv_{Calcite} CaOH_2^{0.5+})$
- Code de calcul : PhreeqC (Parkhurst et Appelo, 2013)



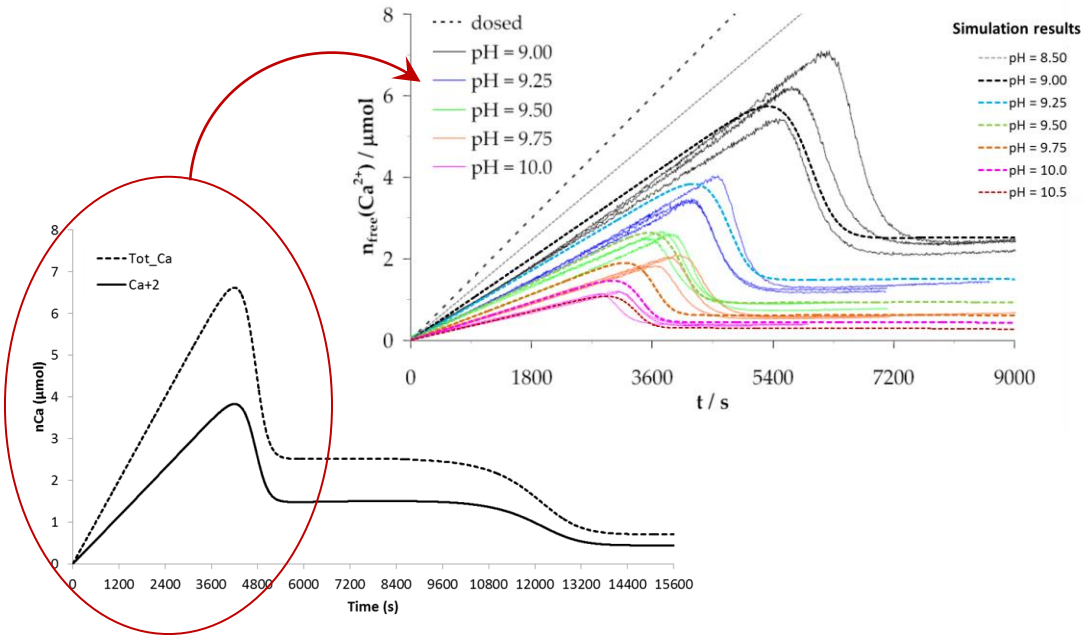
Li et al. (2016)

## Structure de l'interface calcite-solution

# Exemple 2 : dynamique de précipitation de la calcite

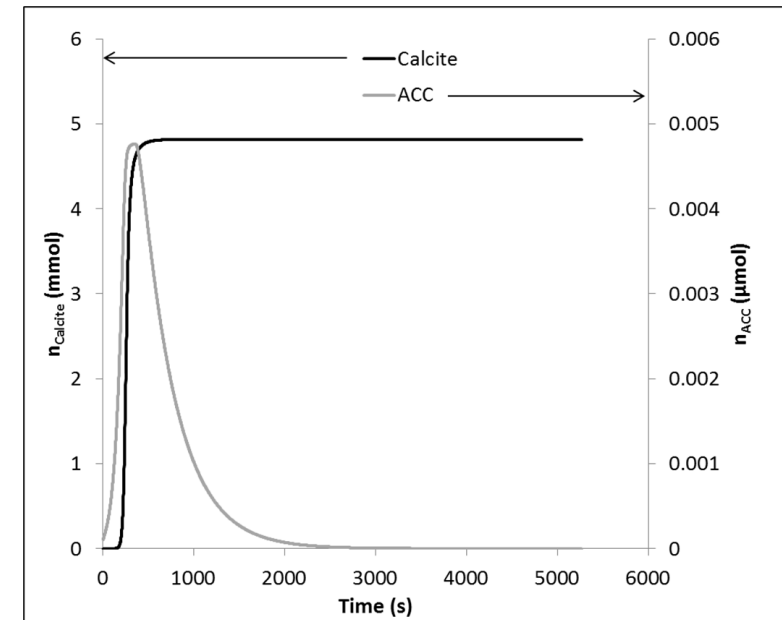
## Résultats

- Conditions expérimentales de Gebauer et al. (2008)



Evolution de la concentration en  $Ca^{2+}$  représentative de la succession des mécanismes réactionnels

- Conditions expérimentales de Beuvier et al. (2015)

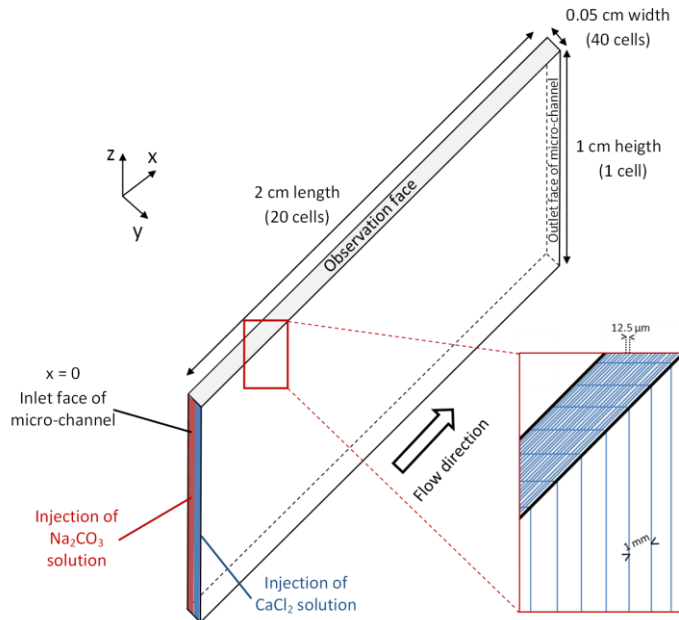


Présence éphémère de CCA et apparition rapide de la calcite (~10 min)

# Exemple 2 : dynamique de précipitation de la calcite

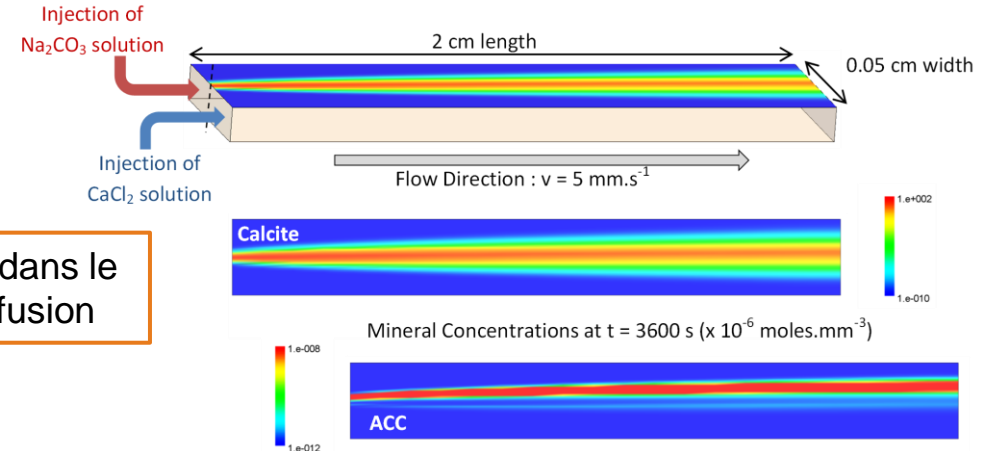
Pour aller un peu plus loin...

- Modélisation du transport réactif
- Code de calcul : Phast (Parkhurst et al., 2004)

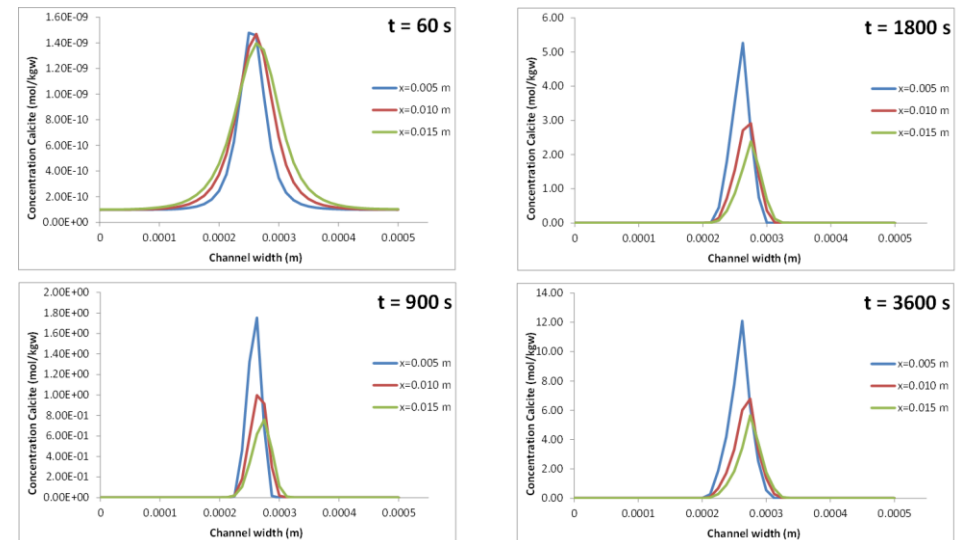


Description discrétisée du canal

Lassin et al. (2018)



Précipitation dans le prisme de diffusion



Précipitation de la calcite préférentiellement localisée en début de canal

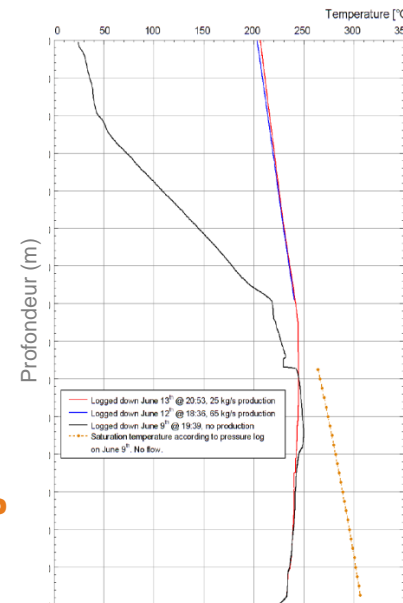
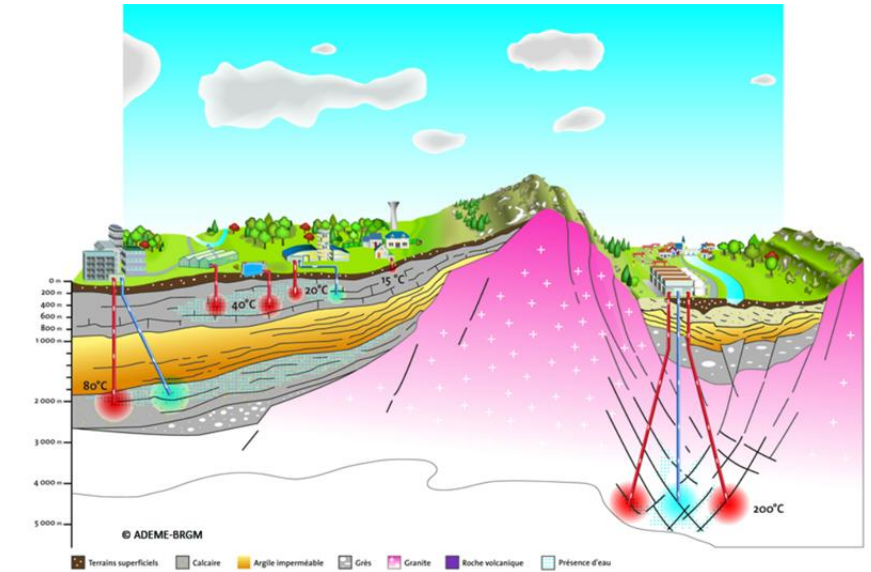
# Exemple 3 : Réactivité chimique d'une eau géothermale dans le puits de production

## Contexte

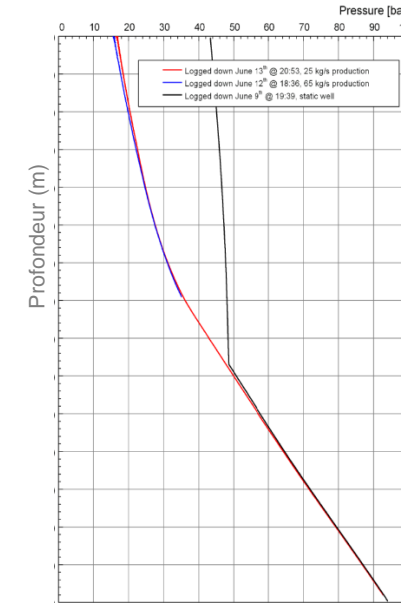
- Production de chaleur par géothermie de haute énergie
  - Ressource énergétique décarbonée
  - Peu d'empreinte au sol
  - Energie renouvelable
  - Co-production (ex. Li), ...
- Mais technologie complexe
  - Perturbation importante du fluide due à la variation de T et P
  - Risques d'encroûtements, de corrosion
  - ...

## Objectifs

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



Profils T,P



# Exemple 3 : extraction d'une eau géothermale

## Données

- En tête de puits
  - T, P
  - Débits (eau, gaz), rapport L/G
- Eau
  - Composition chimique élémentaire + redox
  - Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, ...)
- Gaz
  - Composition chimique de la phase vapeur
  - Composition chimique du condensat

Phase liquide

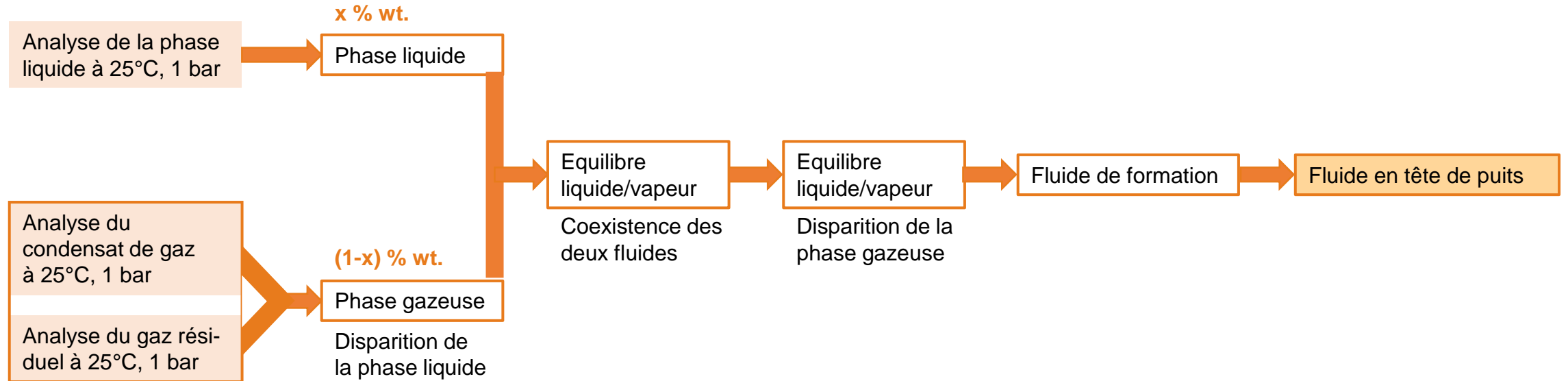
Phase gazeuse

## Complexité du système chimique



# Exemple 3 : extraction d'une eau géothermale

Reconstitution de la composition du fluide en fond de puits : un prérequis pour simuler la remontée de fluide



Equilibres  
liquide-vapeur

Augmentation  
à T et P de tête  
de puits

Mélange des  
deux fluides

Augmentation  
à T et P de  
fond de puits

Equilibre avec les  
minéraux d'intérêt  
en conditions  
réservoir

Remontée du  
fluide dans le  
puits selon le  
profil T,P

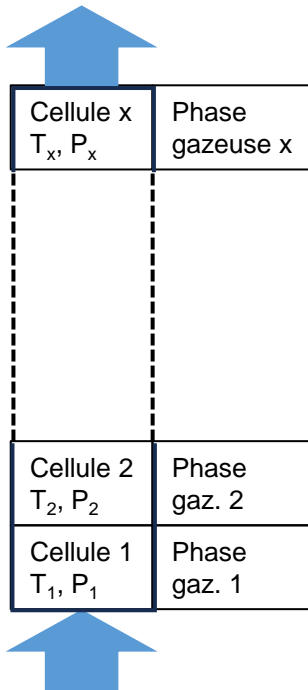
Etapes préliminaires

# Exemple 3 : extraction d'une eau géothermale

## Remontée du fluide géothermal

- Outil : PhreeqC
- Modèle de transport 1D, flux-flux
- Chaque cellule est à l'équilibre avec une phase gazeuse (de volume variable)
- Réactivité chimique (équilibre et/ou cinétique)

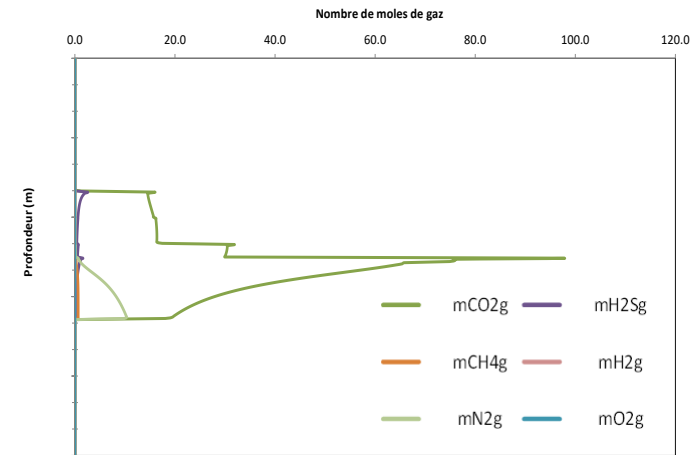
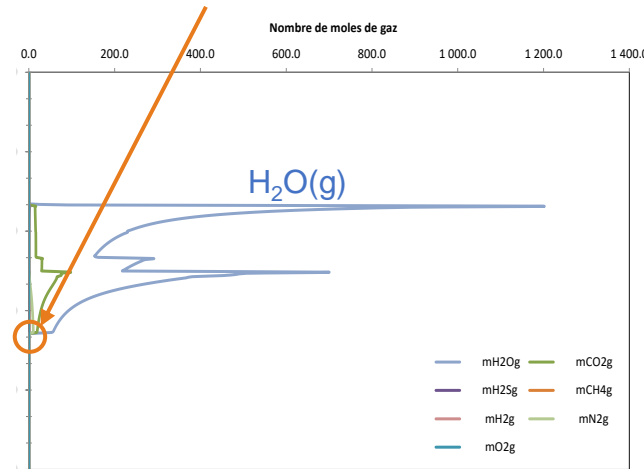
Solution recalculée en tête de puits



Solution reconstituée à P,T réservoir

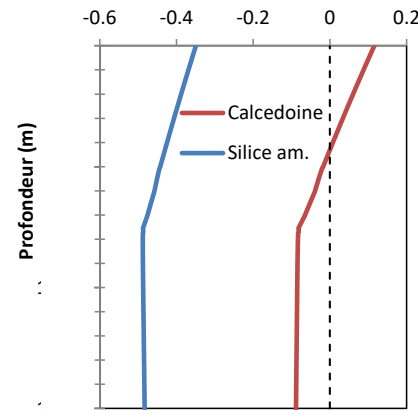
*Une limitation dans ces simulations : l'absence de transport du gaz dans la colonne*

## Localisation du point de bulle

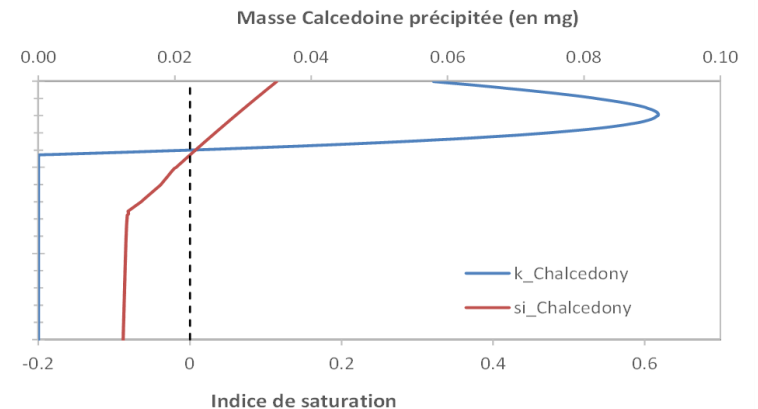


## Estimation des risques d'encroûtement

### Indices de saturation



### Cinétiques de précipitation



# Conclusion

- La flexibilité intrinsèque de la modélisation géochimique en fait un outil intéressant pour aborder de nombreuses problématiques, de l'exploitation du sous-sol dans le cadre de son utilisation pour la transition énergétique jusqu'au domaine des procédés
- Parmi ses avantages :
  - complexité des systèmes chimiques
  - variété des mécanismes réactionnels, traités de façon cohérente
  - Large gamme T, P extensible au-delà de 300°C
  - Possibilité d'inclure des cinétiques d'activité bactérienne
- Limitations :
  - Solutions uniquement aqueuses
  - Gestion compliquée de la matière organique
  - L'approche du point critique de l'eau reste un verrou
- Développements à réaliser/en cours :
  - Couplages avec la mécanique des fluides, le transport particulaire, les transferts de chaleur
  - Bases de données thermodynamiques/cinétiques
  - ...



**Merci pour votre attention**

# Classification simplifiée des principaux types de gisements de lithium mondiaux

