Formation à l'utilisation du logiciel PHREEQC :

Modélisation hydro(géo)chimique et de transport réactif

En résumé

Titre :	Utilisation du logiciel PHREEQC : modélisation hydro(géo)chimique et de transport réactif
Quand :	Les 15, 16 & 17 et les 22, 23 & 24 novembre 2022 (2*3=6 jours)
Où :	En distanciel, via Zoom
Formateurs :	Dr. Nicolas JACQUEMET, chercheur/consultant indépendant en géochimie et transport réactif Dr. Laurent CASSAYRE, chercheur en génie des procédés
Tarif par participant :	1 500 € HT* (personnels permanents) 1 250 € HT* (personnels non-permanents) * Hors Taxes, ajouter 20% de TVA
Information & inscription : Nicolas Jacquemet nicolas@nicolas-jacquemet.com +33 6 80 15 10 16	

Nombre maximal de participants : 12

Objectifs

L'objectif de la formation est d'acquérir les bases dans l'utilisation du logiciel PHREEQC[1] (PH REdox EQuilibrium in C language) pour simuler des équilibres (géo)chimiques gaz-eau-solide et des cinétiques réactionnelles. Les participants seront également formés aux interactions eau-eau au travers de la simulation du mélange de solutions aqueuses, et au transport réactif en milieu poreux (saturé en eau).

Au travers des exemples pratiques de la formation, les participants seront sensibilisés à certains questionnements (géo)chimiques dans les thématiques suivantes : eaux naturelles (notamment de formations), matériaux cimentaires (et leur carbonatation), stockage géologique de CO_2 et d'hydrogène (H_2), entartrage (scaling) sulfatique, et opérations d'hydrométallurgie.

Contenu

La formation est scindée en deux parties (cf. tableau suivant): une première intitulée « PHREEQC basics », assurée par Nicolas Jacquemet ; et une seconde, « PHREEQC advanced », assurée par Nicolas et Laurent Cassayre.

La partie « PHREEQC basics », sur 3 jours, concernera le calcul des équilibres thermodynamiques gaz-eau-solide, ainsi que la simulation du mélange de solutions aqueuses. Un module sera également consacré à la présentation des bases de données de PHREEQC (de type Debye-Hückel). Les équilibres en phase aqueuse (spéciation), solide-eau, et gaz-eau seront abordés, avec les notions de solutions et gaz idéaux versus réels.

La partie « PHREEQC advanced », sur 3 jours, reviendra sur des notions plus avancées pour les calculs d'équilibres telles que : (i) la prise en compte de solutions concentrées au travers de l'utilisation des modèles de coefficients d'activité SIT[2] & Pitzer ; (ii) la prise en compte des solutions solides dans les équilibres eau-solide ; (iii) le redox et l'électrochimie. Un module approfondira également le côté bases de données : l'ajout à celles-ci de phases solides. Les possibilités offertes par PHREEQC pour simuler des cinétiques réactionnelles[3] et du transport[4] réactif en milieu poreux[5] seront également abordées.

La formation alternera pratique, au travers d'exemples de simulations appliqués à diverses thématiques (cf. tableau suivant), et théorie, au travers de la présentation des lois et concepts physico-chimiques codés dans le logiciel. Les règles d'écriture (syntaxe) des scripts de calcul (« inputs ») ainsi que les différentes options de sortie (« outputs ») qu'offre PHREEQC seront abordées (fichier texte, feuille Excel ou fenêtre graphique de type « pop-up »).

---

[1] Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43.

[2] Specific ion Interaction Theory

[3] Incluant des réactions bactériennes

[4] Advectif-dispersif-diffusif

[5] Saturé en eau

NOTIONS ET CONCEPTS SCIENTIFIQUES / TECHNIQUES

PHREEQC « basics »	
JOUR 1 (NJ)	**Calcul d'équilibres thermodynamiques gaz-eau-minéraux** ● Spéciation d'eaux - Réactions acide-base (pH), redox (pe/Eh) et de complexation - Indices de saturation vis-à-vis de minéraux - Fugacités et pressions partielles de gaz ● Equilibres eau-minéral
JOUR 2 (NJ)	**Calcul d'équilibres thermodynamiques gaz-eau-solide (suite)** ● Equilibres eau-gaz - Gaz parfaits versus gaz réels (équation d'état des gaz parfaits ou de Peng-Robinson) - Phase gazeuse « exprimée » ou non ● Equilibres gaz-eau-minéraux ● Addition progressive d'un composé chimique à une solution aqueuse ● Construction d'un diagramme concentration versus pH (diagramme de Sillen (ou Bjerrum))
JOUR 3 (NJ)	**Base de données** ● Organisation, syntaxe et conventions ● Données thermochimiques : constantes d'équilibres K et leurs dépendances à la température ● Modèle d'activité en phase aqueuse B-dot ; rappel sur le calcul des coefficients de fugacité ● Ajout d'espèces aqueuses à une base de données « de type B-dot » **Mélanges d'eaux à l'équilibre thermodynamique**
PHREEQC « advanced »	
JOUR 4 (NJ)	**Cinétique de dissolution-précipitation d'un minéral** **Cinétique de réaction bactérienne** **Transport réactif en milieu poreux saturé** ● Réaction et transport par diffusion moléculaire ● Réaction et transport par advection+dispersion hydrodynamique
JOUR 5 (LC)	**Modèles cinétiques de réactions solide-liquide** ● Approfondissement des fonctionnalités liées à la cinétique des réactions ● Cas d'étude : dissolution d'une poudre minérale **Modèles de coefficients d'activité pour les solutions concentrées** ● Utilisation des modèles SIT et Pitzer ● Structure des bases de données SIT et Pitzer ● Eléments clefs pour la retranscription d'une base de données à partir de données bibliographiques
JOUR 6 (LC)	**Description de phases solides** ● Ajout de phases solides dans une base de données ● Utilisation de la fonctionnalité « solutions solides » **Réactions redox et électrochimiques** ● Systèmes à potentiel Eh contrôlé ● Simulation d'une oxydation/réduction électrochimique

NJ=Nicolas Jacquemet ; LC=Laurent Cassayre

EXEMPLES PRATIQUES DE SIMULATIONS

Calculs d'équilibres gaz-eau-minéraux

- Spéciation d'une eau pure à 25°C
- Spéciation d'une eau de Drainage Minier Acide (DMA) ou géothermale à ~20°C
- Spéciation d'une eau de formation à 25°C et à une température différente de 25°C
- Calcul de l'équilibre eau-portlandite (minéral cimentaire)
- Calculs d'équilibres gaz-eau
  - CO_2-eau : avec CO_2=gaz idéal (ou parfait) ou =gaz réel
  - CO_2-eau : relation fugacité-pression (gaz réel)
  - H_2-eau: hydrogénation d'une eau de formation (=ajout d'hydrogène à une eau de formation)
- Calcul d'équilibre gaz-eau-roche : ajout d'hydrogène (H_2) à un ensemble eau+minéraux
- Construction d'un diagramme de Sillen/Bjerrum (Concentration versus pH) pour les carbonates (CO_2, HCO_3^- et CO_3^{2-})
- Réactions redox : électro-dissolution d'une électrode de nickel, oxydation de sulfures de métaux en milieu acide

Mélanges d'eaux à l'équilibre thermodynamique

- Mélange d'une eau sulfatée et d'une eau riche en baryum avec précipitation de barytine ("sulfate scaling" en contexte pétrolier)

Base de données et modèles d'activité en solution aqueuse

- Un exemple pour comprendre l'organisation, syntaxe et conventions de la base de données
- Calcul des constantes d'équilibres thermodynamiques (K) avec la température
- Utilisation des modèles d'activité B-dot, SIT et Pitzer et leurs paramètres (systèmes Lanthanides-acide organiques-eau, Cu(II)-H_2SO_4-H_2O)
- Ajout d'espèces aqueuses à des bases de données de type B-dot, SIT et Pitzer
- Ajout de phases solides à une base de données (oxalates de terre rares, $MgCO_3$, NaF et $FeSO_4.xH_2O$)

Equilibre solution solide-eau

- Equilibre eau-solution solide ($Fe_xMg_{1-x}CO_3$); paramètres de mélanges issus de la bibliographie

Cinétique réactionnelle

- Cinétique de dissolution-précipitation de calcite
- Cinétique de réduction biotique (bactéries) des sulfates par une loi de Monod "simple"
- Cinétique de dissolution d'une poudre minérale multiphasée et multidispersée à pH contrôlé

Transport réactif

- Simulation de la progression 1D d'un front de carbonatation au travers d'un ciment (transport par diffusion dans un milieu poreux)
- Percolation 1D d'une eau pure au travers d'une colonne de terre polluée au carbone organique (transport par advection-dispersion dans un milieu poreux)

Formateurs

Dr. Nicolas JACQUEMET

Titulaire d'un doctorat en géochimie des interactions gaz-eau-roche, Nicolas Jacquemet est chercheur/consultant indépendant. Il utilise la modélisation hydrogéochimique et de transport réactif depuis 2006 pour résoudre des problématiques d'interactions fluide-solide appliquées aux stockages géologiques, pollution d'eaux souterraines et de surface, métallogénie hydrothermale, hydrométallurgie, exploration-production pétrolière, hydrogène naturel, ….

Références :

- **Jacquemet N.** and Prinzhofer A. (2022) Hydrogen and nitrogen generation by ammonium chemical reactions - Insights from geochemical thermodynamics calculations. Proceedings of the Budapest AAPG ERC; Revitalizing Old Fields and Energy Transition in Mature Basins; Hydrogen Exploration.
- **Jacquemet N.** et al. (2020) Hydrogen reactivity with a well cement and an aquifer: geochemical thermod ynamics PHREEQC calculations. EAGE GET 2020 conference proceedings.
- **Jacquemet N.** et al. (2014) In situ identification of the S_3^- ion in synthetic fluid inclusions. American Mineralogist 99 (5-6), 1109-1118.
- **Jacquemet N.** et al. (2012) Armouring of a well cement in H_2S-CO_2 brine induced by calcite coating - experiments and numerical modelling. Applied geochemistry 27, 782-795.
- Fabbri A., **Jacquemet N.** et al. (2012) A chemo-poromechanical model of oilwell cement carbonation under CO_2 geological storage conditions. Cement and concrete research 42 (1), 8-19.
- **Jacquemet N.** et al. (2010) Intrusion of CO_2 and impurities in a freshwater aquifer – impact evaluation by reactive transport modelling. Proceedings of the GHGT-10 conference, Amsterdam.
- Thiéry D., **Jacquemet N.** et al. (2009) Validation of MARTHE-REACT coupled surface and groundwater reactive transport code for modeling hydro systems. Proceedings of the TOUGH symposium 2009.

Dr. Laurent CASSAYRE

Titulaire d'un doctorat en génie des procédés, Laurent Cassayre met en œuvre depuis une vingtaine d'années des outils de simulation thermodynamique dans des domaines d'application tels que les procédés de métallurgie extractive, de recyclage (pyro et hydrométallurgie) ou le stockage d'énergie. Il s'intéresse notamment à la modélisation thermodynamique et cinétique de procédés impliquant des phases solides.

Références :

- Profil Google Scholar:

https://scholar.google.fr/citations?user=x99b5ikAAAAJ&hl=fr&oi=ao