Cours sur les eaux thermales
(Vincent VALLES)

I Quelques définitions (définitions officielles et ambiguïté de certains termes)

Eau thermale:

Il s'agit d'une eau dont la température est supérieure à la température moyenne des eaux de nappe de la région. En général, la température des eaux régionales est très proche de la température moyenne annuelle de l'air dans cette même région. La température des eaux du sol et du sous sol suivent les variations de la température de l'air avec un décalage temporel et un amortissement qui augmente avec la profondeur. Au delà de 1.50 m les variations temporelles sont assez faibles et rapidement en dessous de cette profondeur, la température peut être considérée comme constante (sauf cas particulier comme certains systèmes karstiques).

Donc les eaux thermales sont des eaux dont la température est supérieure à cette valeur régionale.

On distingue les eaux thermales de basse enthalpie (basse température) et les eaux thermales de haute enthalpie.

Eau minérale:

Eau dont la composition chimique est recommandée pour une bonne santé. Ce caractère, qui peut paraître suggestif, est défini par l'Académie de Médecine à partir de sa composition chimique.

En effet, certaines eaux thermales, du fait de la température du réservoir, acquièrent des propriétés chimiques particulière, différentes des caractéristiques habituellement observées pour les eaux froides de surface. Du fait des températures qui peuvent être élevées dans le réservoir (200 ou 300°C), elles sont capables de dissoudre certains minéraux et s'enrichir en «oligo»éléments durant le long temps de contact, parfois plusieurs dizaines de milliers d'années, avec les roches du réservoir profond.

Par ailleurs, le circuit des eaux thermales est généralement assez long. Aussi, les eaux thermales sont généralement exemptes de contaminant tels que les nitrates ou les produits xénobiotiques.

A coté de ses définitions, d'autres termes peuvent apparaître comme «Eau thermominérale» ou d'autre dénominations qui ne sont pas reconnues.

II Localisation géographique des eaux thermales françaises, recherche et protection

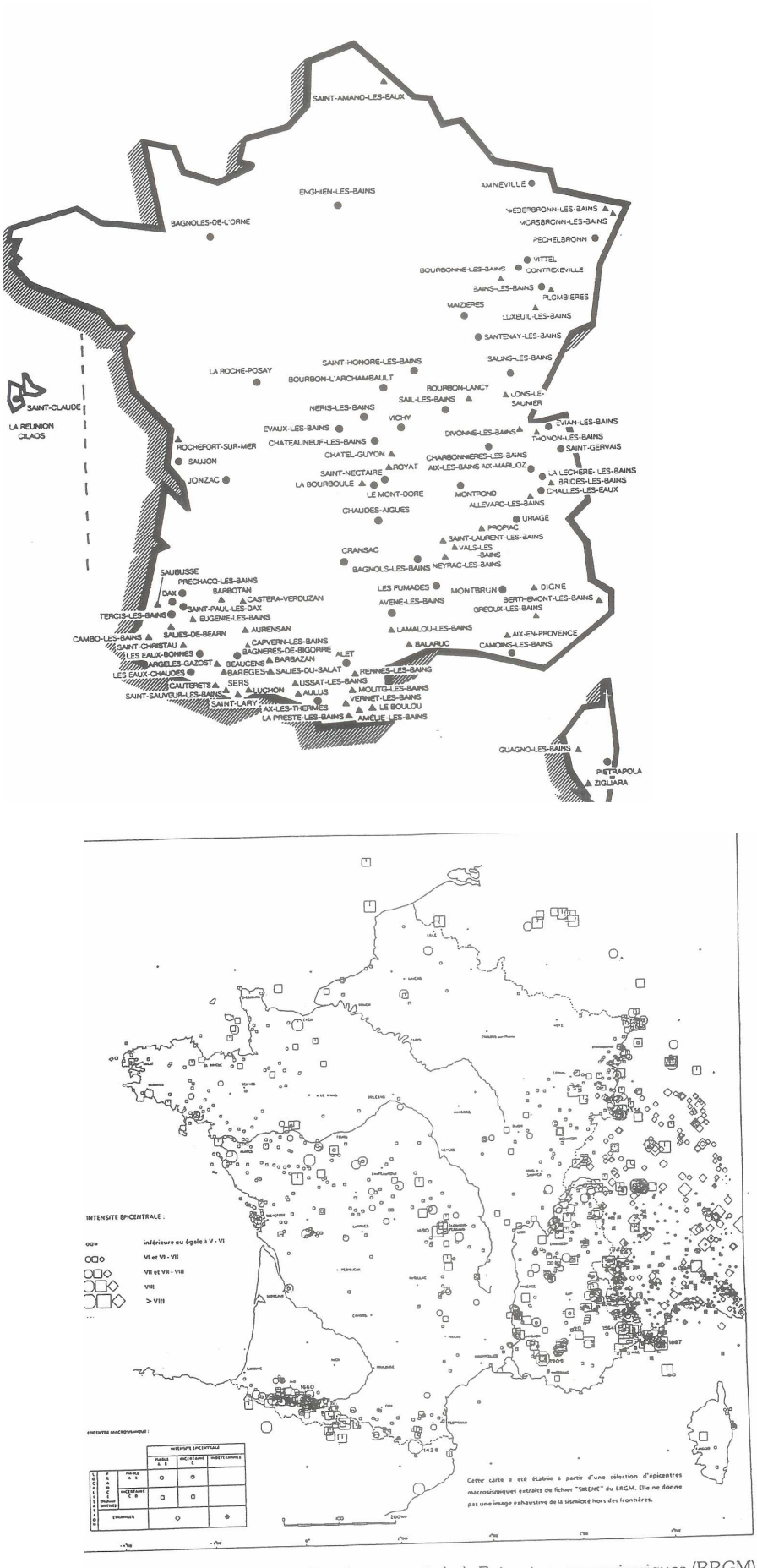
1 Localisation: Lien avec la tectonique. Importance de la géologie structurale

L'essentiel des stations et des sources thermales de la France métropolitaine se situe au sud d'une ligne Sedan-Bordeaux, c'est-à-dire d'une ligne allant du nord-est jusque dans le sud-ouest.

Les zones de forte densité sont : les Pyrénées, l'est, le centre et le nord du massif central, les alpes, l'est de la France.

Cette distribution n'est donc pas uniforme. Elle est partiellement corrélée à la carte de séismicité historique.

Si l'on considère la localisation des sites dans la chaîne des volcans du massif central, on remarque un alignement certain le long de la faille des Limagnes (stations de Clermont Ferrand, Chatelguyon, Royat,….ce qui montre le lien important entre la géologie structurale et la localisation des remontées thermales.



g. 16. - Sismicité historique (dix derniers siècles). Epicentres macrosismiques (BRGM)

On recherchera donc les eaux thermales de préférence au voisinage des failles importantes.

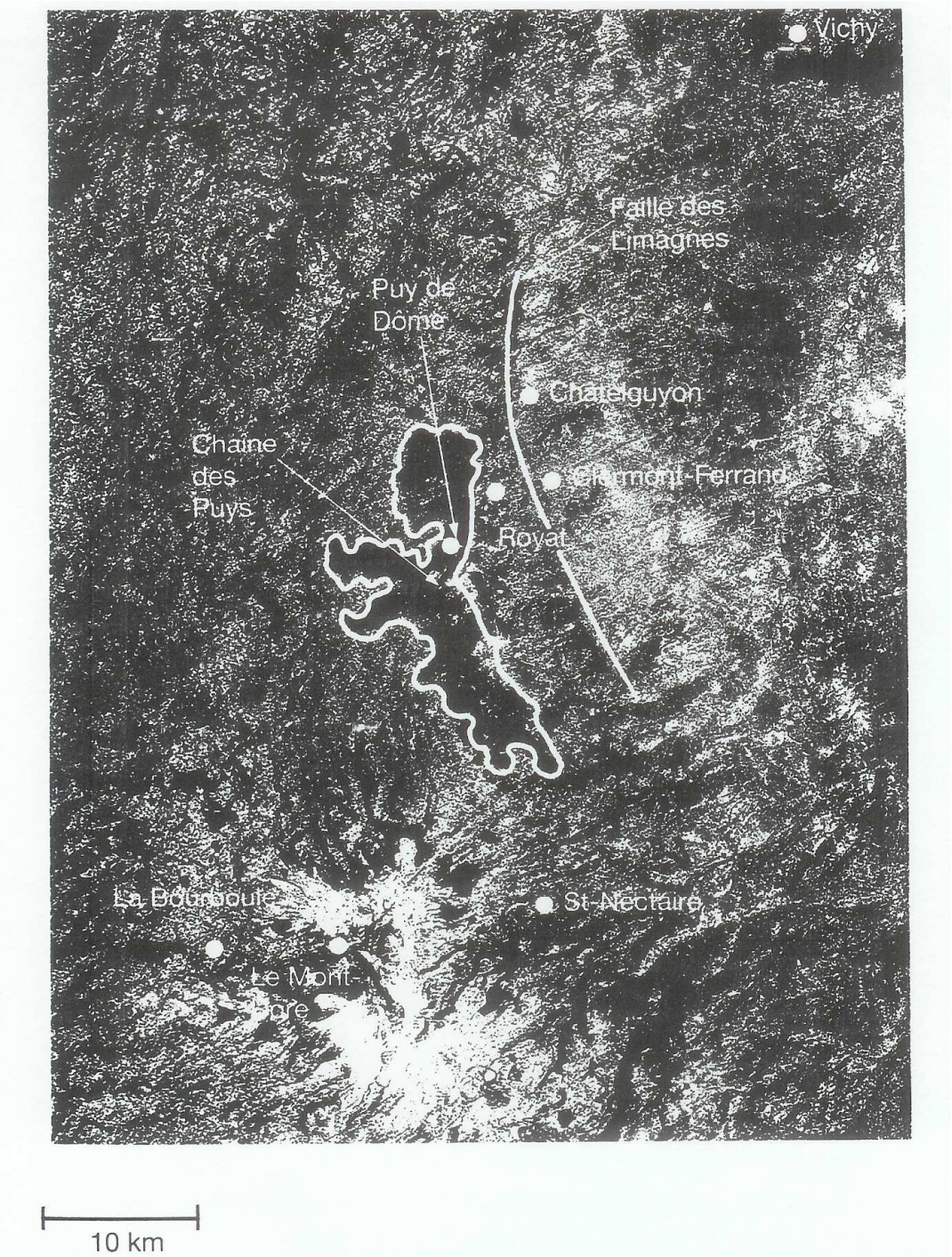


Fig. 7. - Volcans de la chaîne des Puys et plaine de Limagne, Massif central français. Imag satellite Landsat (MSS) du 6 mars 1976. Copyright Earthnet/GDTA. Traitement BRGM.

2 Prospection: cartographie du CO2 ou du Radon émis par le sous sol

Après avoir déterminé qu'un secteur présente des conditions propices (présence de faille,..), il faut concrètement déterminer la localisation précise de sources thermale.

Parfois l'arrivée en surface des eaux thermales est évidente. Même dans ce cas, elles peuvent déboucher après avoir souffert des processus de mélange qui en altèrent la qualité. Il peut être utile de forer et d'atteindre la veine avant que le mélange avec les eaux de surface n'ait eu lieu. Plus souvent, les arrivées en surface sont discrètes à cause de la présence de couches sédimentaires qui masquent le point précis d'émergence. Il convient dans ce cas aussi de trouver ce dernier.

Les eaux thermales remontant vers la surface en suivant une faille, ce même cheminement peut être emprunté par les gaz issus des couches profondes. Les zones d'émergence seront les mêmes.
Une des techniques de recherche des points d'émergence consiste en la cartographie des teneurs en CO2 ou en radon. Le radon mis par la désintégration des radioéléments contenus dans les granits par exemple va s'échapper en utilisant les failles.
Des prélèvements de gaz du sous-sol ou du sol peuvent être effectués avec géoréférencement des points. Ces données dûment traitées par un logiciel de géostatistique permettent de tracer la carte de teneur en gaz de l'atmosphère du sous sol. Les valeurs élevées peuvent trahir la proximité des zones d'émergence.

3 Captage. Problème des arrivées diffuses.

Le cheminement de l'eau vers la surface est en général relativement complexe. Dans de nombreux cas, le tronc principal de remontée se divise avant d'atteindre la surface, en plusieurs cheminements différents, conduisant chacun à une propre sortie ou griffon. Comme la dernière partie du cheminement est différent avec les interactions avec la surface (refroidissement, mélange,..), chaque griffon peut présenter des caractéristiques différentes.

Présence de plusieurs veines avec mélanges variables.

Dans ce cas le descente de sondes multiparamètres dans le forage permet de diagnostiquer les différentes arrivées d'eau dans le forage. Lorsque l'on trace l'évolution des différents paramètres avec la profondeur, il est possible dans certains cas de diagnostiquer la profondeur d'arrivée des différentes veines et le cas échéant de préciser quelle la veine l moins affectée par des mélanges. On réalise donc des logs.

Cas de l'arrivée diffuse en surface.

Il convient lors de contraindre ces flux diffus à converger vers le même point. Pour cela, on crée un radier perméable surmonté d'une dalle bétonnée. L'eau ne peut lors sortir que par un orifice prévu à cet effet.

Forage.

Pour éviter que l'altération des caractéristiques thermales de l'eau ne soient trop affectées lors des dernières phases de la remontée, on peut tenter de forer pour atteindre la veine avant que les mélanges avec l'eau de surface ne se produisent. Pour cela une bonne connaissance de la géologie locale est indispensable afin de déterminer l'orientation probable de circulation profonde (direction des systèmes de fractures locales).

4 Protection

III Les circuits hydrothermaux: thermosyphon.

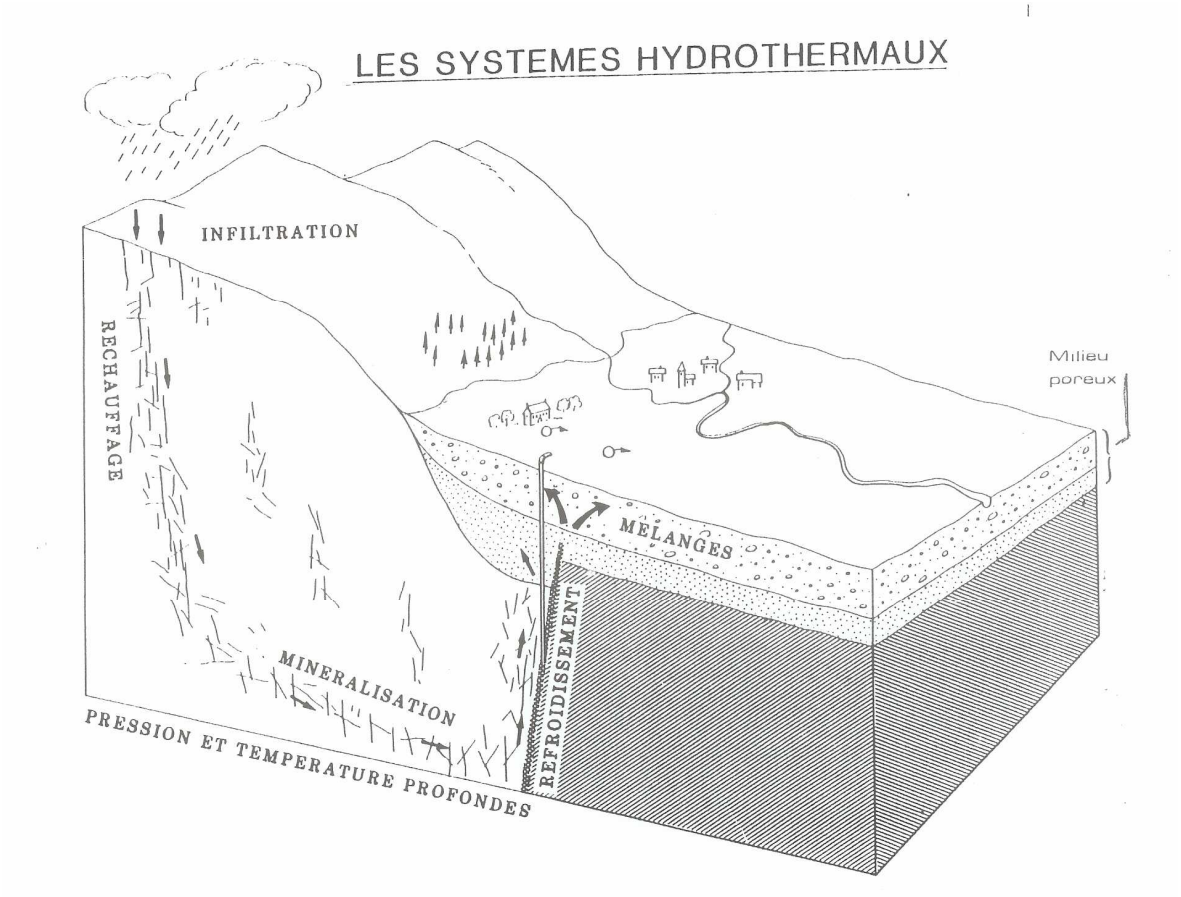
1 Origines de l'eau thermale: la question de l'origine juvénile

Comme les eaux thermales sont chaudes par définition, qu'elles sont souvent liées à des zones relativement actives au niveau tectonique, différents auteurs se sont posé la question de l'origine « juvénile » de l'eau. Selon cette hypothèse, l'eau résulterait de la condensation des vapeurs d'eau échappées des magmas. La cuisson en profondeur des roches d'origine superficielles, hydratées, conduit en effet à la libération de vapeur d'eau.
Différentes études ont montré que cette origine « juvénile » était nulle ou insignifiante dans la plus part des cas.
L'eau thermale est essentiellement une eau vadose. Parfois, il peut s'agir d'eau fossile, contenant des minéralisations caractéristiques de ses conditions de dépôt.
On retiendra donc qu'en général, l'eau thermale participe à la circulation générale du cycle de l'eau.

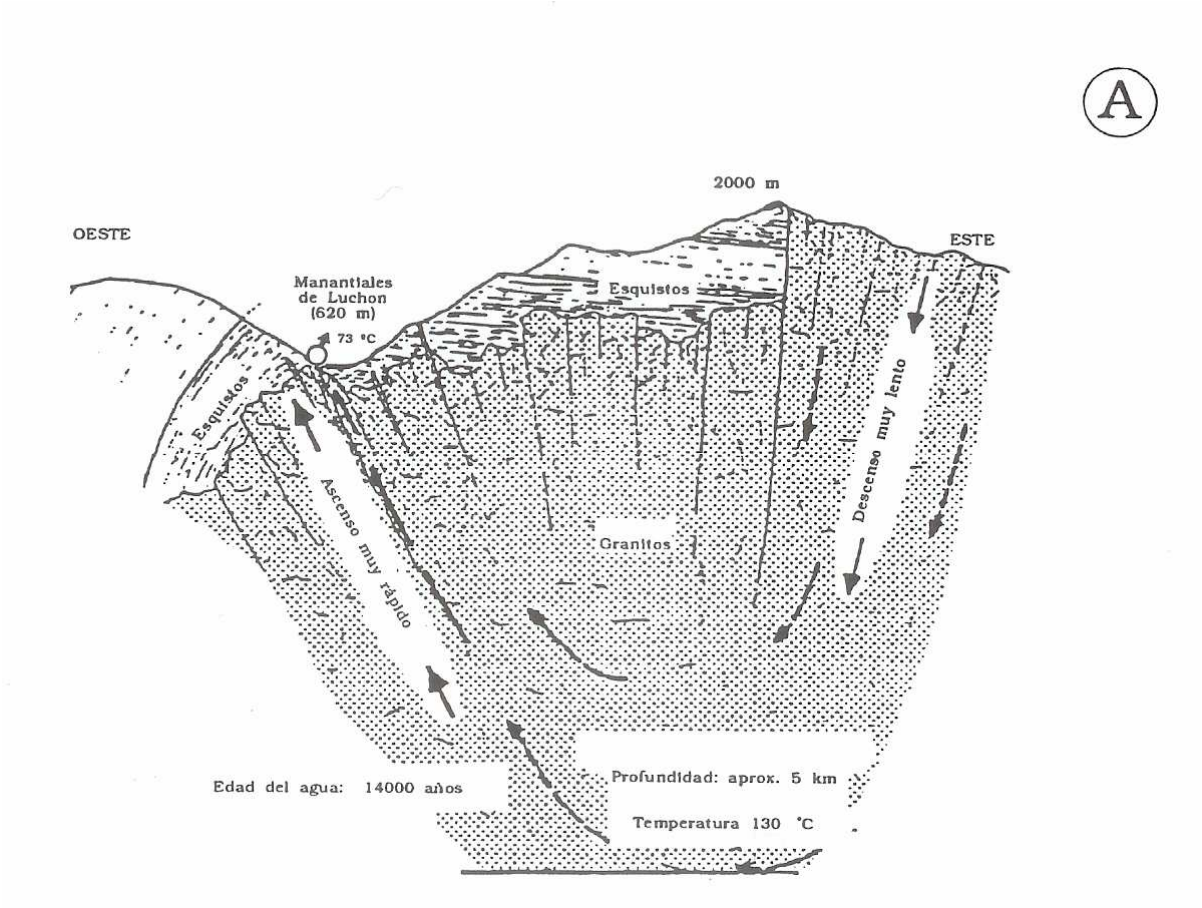
2 Le thermosyphon

Le thermosyphon est constitué d'un circuit. La zone d'alimentation peut être située en altitude. A ce niveau une partie de l'eau de surface s'infiltre à la faveur d'un réseau de failles. L'eau froide et dense circule vers la profondeur où elle gagne des couches chaudes. Elle se charge en élément dissous par interaction avec les roches encaissantes, et se charge parfois en gaz. Les hautes températures accélèrent la cinétique de l'interaction eau roche (effet d la température sur la cinétique). L'eau chaude et don moins dense remonte vers la surface en empruntant une faille. La différence de densité entre l'eau froide et l'eau chaude, la présence de gaz qui diminue la densité apparente à partir du point de bulle (voir fin du chapitre), sont autant de phénomènes qui facilitent la circulation de l'eau.

Le temps de transfert dans le circuit du thermosyphon peut être relativement long et se chiffre en dizaines d milliers d'années.



Exemples de thermosyphon :
Système de Luchon et du Vignemale (Pyrénées centrales) D'après L. Auque



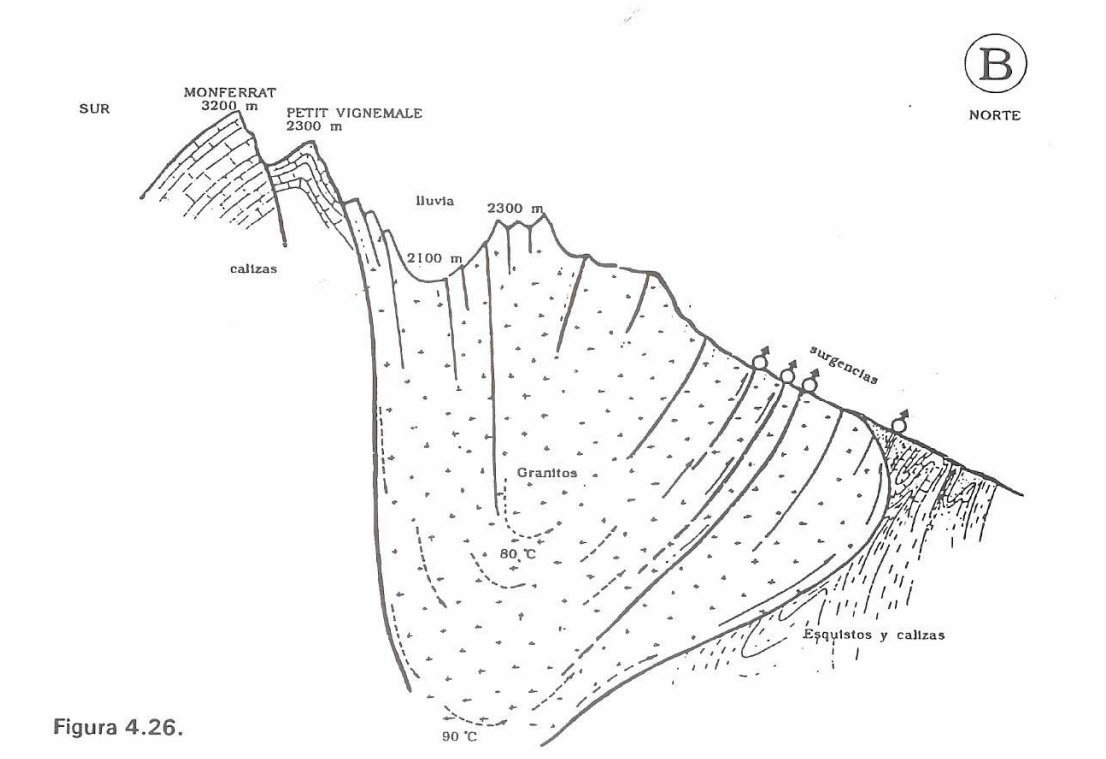


Figura 4.26.

3 Isotopes pour préciser l'origine et l'age des eaux thermales.

Il est important de connaître l'origine de l'eau ainsi que son temps de présence dans le circuit.

En effet, si le temps de séjour est très long, le risque de voir une pollution récente affecter la qualité de l'eau thermale est très faible. Il peut s'agir de contamination lors d'un mélange partiel avec des eaux de surface lors de la remontée. De même, il est important de connaître la zone d'alimentation pour pouvoir définir des périmètres de protection. Or compte tenu du cheminement complexe des eaux thermales, la connaissance du bassin alimentant la ressource n'est pas aisée. L'outil isotopique peut être d'un grand secours.

Le 18O permet par exemple de déterminer l'altitude de la zone d'alimentation dans le cas où celle-ci se trouve dans une zone de montagne avec des gradients attitudinaux susceptibles de marquer les caractéristiques de la pluie.

De même, l'âge de l'eau, en fait le temps de transit dans les circuits du thermosyphon, peuvent être déterminé par les datations en 3H, uniquement pour des durées relativement brèves et compatibles avec ce type de traçage.

IV L'altération des caractéristiques physico-chimiques des eaux lors de leur remonté.

1 Le refroidissement: précipitations minérales, changement des équilibres chimiques

Lors de leur remontée les eaux chaudes peuvent se refroidir au contact des couches géologiques plus superficielles. Ces variations de température modifient les caractéristiques chimiques des eaux. En effet, la solubilité des minéraux variant avec la température, les solutions peuvent se trouver sur saturées par rapport à certaines espèces minérales et précipiter, ce qui affecte leur teneur en éléments dissous.

A l'opposé, elles peuvent devenir sous saturées par rapport à d'autres minéraux et les dissoudre si ce dernier est présent dans les couches traversées. Ceci peut provoquer une ou plusieurs précipitations de minéraux par effet 'd'ion commun'.

A titre d'exemple, les solubilités de la calcite et de la fluorine, avec l'ion commun calcium, sont très affectées par le refroidissement, avec une incidence forte sur les teneurs en fluorure.

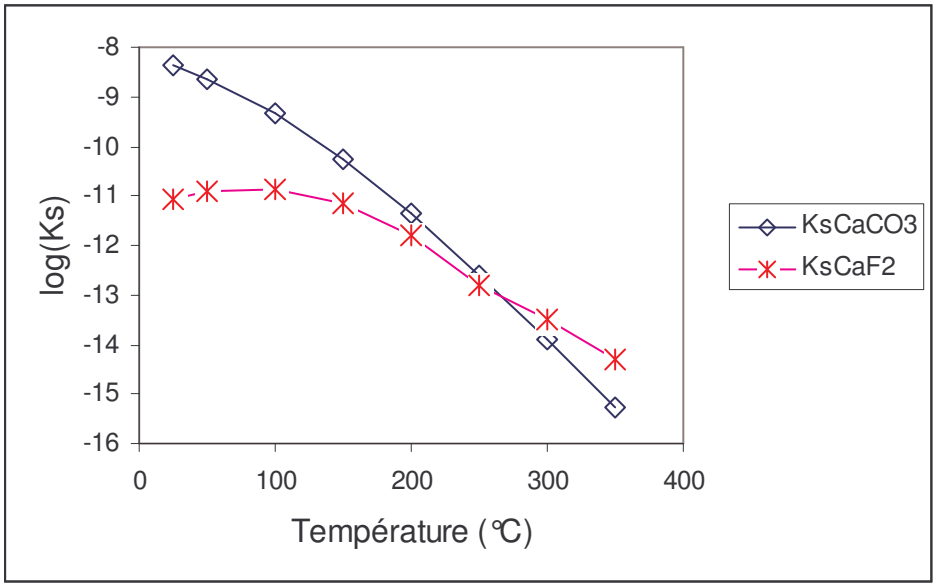


Figure 1. Evolution du produit de solubilité de la calcite et de la fluorine avec la température. On observera que l'ordre de la solubilité s'inverse avec la température.

De la même manière, la solubilité des différents niveaux d'hydratation des minéraux est affecté par la température. C'est le cas du Gypse CaSO4,2(H20) et de l'anhydrite CaSO4, mais de manière plus marquée de la mirabilite Na2SO4,10(H2O) et de la thénardite

Na2SO4.
On remarquera que souvent les formes anhydres sont plus stables à haute température et les formes hydratées à basse température. Ceci affecte donc la solubilité des minéraux, avec changement de contrôle. Lorsque les solutions sont suffisamment concentrées pour atteindre l'équilibre avec les minéraux impliqués, les concentrations en élément dissous se trouvent affectés par la température.

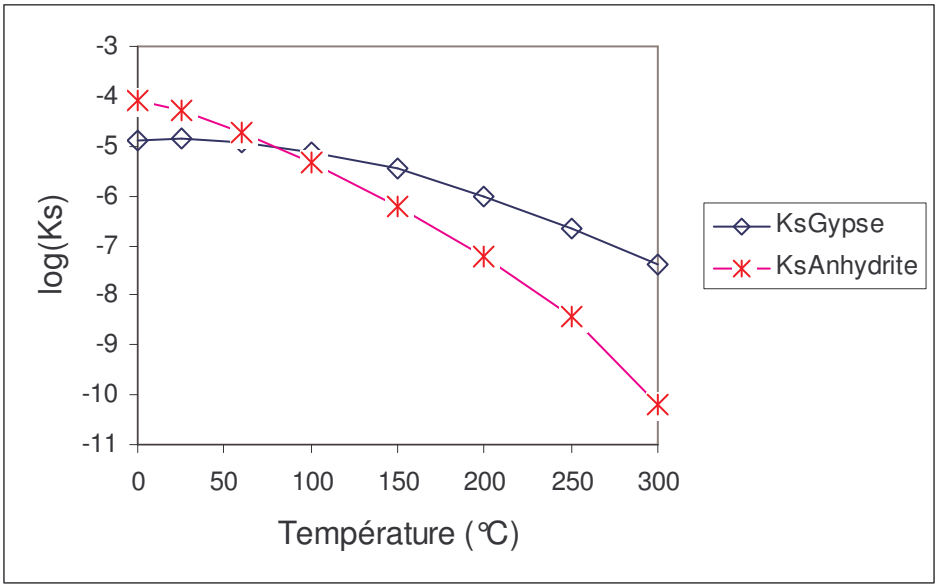


Figure 2. Evolution du produit de solubilité du gypse et de l'anhydrite avec la température. On observera que l'ordre de la solubilité s'inverse avec la température.

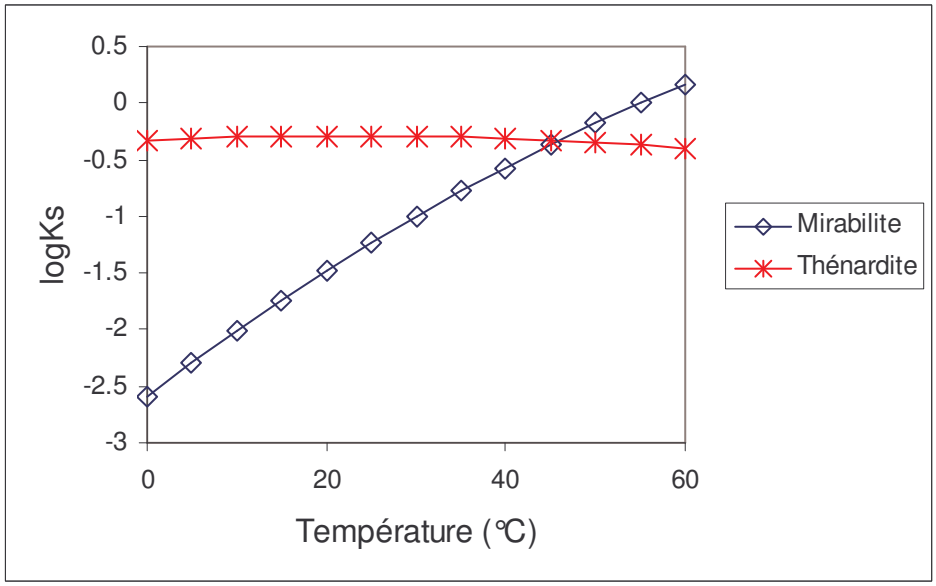


Figure 3. Evolution du produit de solubilité de la mirabilite (Na2SO4,10(H2O)) et de la thénardite (Na2SO4) avec la température. On observera que l'ordre de la solubilité s'inverse avec la température. Comme pour la température de transition gypse/anhydrite la température de transition mirabilite/ thénardite dépend de la salinité. Lorsque la salinité augmente, l'activité de l'eau diminue, ce qui favorise la formation des formes les moins

hydratées (ici anhydres). La température de transition diminue donc lorsque la salinité augmente.

Enfin, les variations de température modifient la solubilité des gaz.

Pour l'équilibre :
O2(gaz) = O2(aqueux)
Il est possible de déterminer la constante de solubilité du gaz (dioxygène)
Ks= [O2aq]/fO2

[O2aq] représente l'activité chimique du O2 aqueux dans la solution. Cette activité est égale à la molalité multipliée par le coefficient d'activité. Ce dernier dépend de la force ionique, c'est à dire de la quantité totale d'éléments ioniques dissous. fO2 est la fugacité du gaz O2, c'est-à-dire le produit de sa pression partielle par le coefficient de fugacité. Ce dernier est l'équivalent du coefficient d'activité pour les espèces dissoutes. Pour des pressions peu élevées, le coefficient de fugacité est proche de l'unité si bien que l'on peut assimiler la fugacité à la pression partielle.
La figure suivante représente les variations de la constante de solubilité de deux gaz (O2 et CO2) avec la température. On remarquera l'ampleur des variations (en particulier pour le CO2) en notant bien que l'échelle des ordonnées est en unité log décimal.

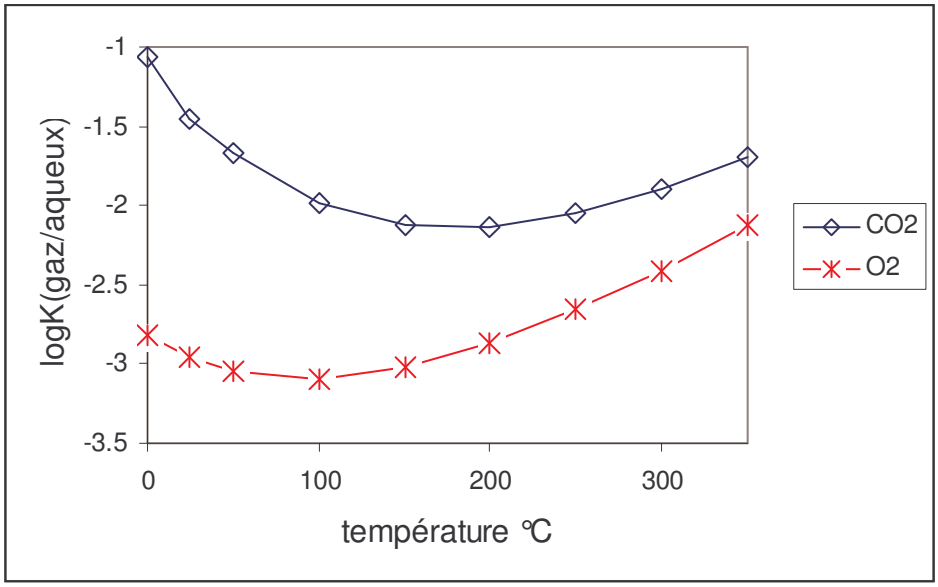


Figure 4 : Variation de la solubilité du CO2 et du O2 avec la température.

Un petit exemple d'application (TD) figure à la fin de ce document.

2 Le mélange avec les eaux de surface (effet de dilution)

Lorsque les eaux thermales remontent, elles peuvent se mélanger avec des eaux superficielles contenues par exemple dans des formations sédimentaires. Les caractéristiques chimiques des eaux sont lors altérées. Pour remonter aux caractéristiques initiales, il convient de recourir aux équations de mélanges, ce qui requiert la connaissance

de la composition de l'eau de surface. Ces calculs peuvent rapidement devenir lourds et fastidieux et induire des imprécisions importantes.

3 La recharge ou la perte en gaz (O2, CO2,...).

Consulter pour cette partie la thèse de Luis Auque (Université de Zaragoza) sur la géochimie des eaux thermales de basse enthalpie des Pyrénées centrales.

Les eaux de surface peuvent plus ou moins facilement échanger des gaz avec l'atmosphère par diffusion au sein de la porosité de la ZNS. Les eaux sont alors considérées comme des systèmes ouverts aux gaz.

Lorsque les eaux sont dans des réservoirs très profonds, ces échanges gazeux sont très difficiles voire nuls. Le système est fermé par rapport aux gaz. Si les eaux sont chargées en CO2 (cas des eaux carbogazeuses) elles le resteront jusqu'en surface (avec des modifications d'état, voir paragraphe ci dessous), si les eaux sont appauvries en CO2, elles le resteront jusqu'à leur arrivée en surface (ou au voisinage de la surface).

Ainsi, leur de leur arrivée au contact avec l'atmosphère, ces eaux vont se ré équilibrer avec la pCO2 atmosphérique (10^-3.5). Les eaux riches en CO2 vont perdre une partie du gaz. Le pH augmente. Si les eaux sont pauvres en CO2, elles vont lentement dissoudre ce gaz ce qui induit une diminution du CO2.

Les variations de la lecture du pH sur le terrain pour des eaux d'origine « profonde » permettent de connaître qualitativement le sens des échanges gazeux entre la solution et l'atmosphère.

Le cas des pauvres en CO2 est typique des eaux d'altération de roches d'origine profonde (granit par exemple). La dissolution de feldspaths et la précipitation de kaolinite conduit à la consommation de CO2 pour carbonater des ions OH-: (OH- + CO2 → HCO3-). Il en résulte une pCO2 équilibrante très faible, souvent de l'ordre de 10^-4.5 à 10^-5.5.

Au contact de l'atmosphère, ces eaux se chargent en CO2 atmosphérique.

Il convient donc de mesurer le pH in situ le plus rapidement possible et éventuellement en descendant la sonde pH le plus bas possible avant tout contact avec l'air.

De même les échanges gazeux peuvent concerner le di oxygène O2. Pour les eaux sulfureuses, les caractéristiques sont très réductrices. Lors de leur remontée, les eaux peuvent capter du di oxygène et commencer à s'oxyder.

3 La baisse de pression

Cette baisse de pression permet aux gaz dissous de se séparer de la phase liquide dès lors que la pression totale devient inférieure à la pression partielle équilibrante de ce gaz dans la solution. Ce point sera détaillé dans le paragraphe traitant des eaux carbogazeuses.

V Le problème de l'estimation des caractéristiques du réservoir profond

Avec les températures élevées par rapport aux conditions de surface, la vitesse des réactions est généralement plus élevée. Les interactions eau/roches sont plus rapides et compte tenu du long temps de résidence des eaux dans les circuits hydrothermaux, les conditions d'équilibres eau/minéraux sont généralement atteintes.

Par ailleurs, la solubilité des minéraux est modifiée par la température. Aussi, la composition chimique des eaux thermales peut donner des renseignements sur les conditions du réservoir profond..

1 Les géothermomètres. Exemple du géothermomètre K/Na.

Feldspath potassique:

$$KAlSi3O8 + 8(H2O) = K+ + 3(H4SiO4°) + Al(OH)3° + OH-$$

Feldspath sodique:

$$NaAlSi3O8 + 8(H2O) = Na+ + 3(H4SiO4°) + Al(OH)3° + OH-$$

KsFK= ([K+]. [H4SiO4°]3 . [Al(OH)3°]. [OH-]/([H2O]8)
KsFNa= ([Na+]. [H4SiO4°]3 . [Al(OH)3°]. [OH-]/([H2O]8)

Or, les produits de solubilité des feldspaths potassique et sodique évoluent avec la température, mais pas de façon identique.
Comme les activités de Al(OH)3° , de OH- et de H4SiO4° sont communes et donc égales dans les deux équations, il vient:

KsKK (T) /KsFNa (T) = [K+]/[Na+]

Ainsi, le rapport [K+]/[Na+] évolue avec la température selon le rapport des produits de solubilité (avec la température) de deux feldspaths, à condition bien sur que les eaux thermales soient en équilibre simultané avec ces deux minéraux.
Le problème est que plusieurs feldspaths potassiques de même composition chimique existent avec des solubilités différentes, et il en va de même pour les feldspaths sodiques.

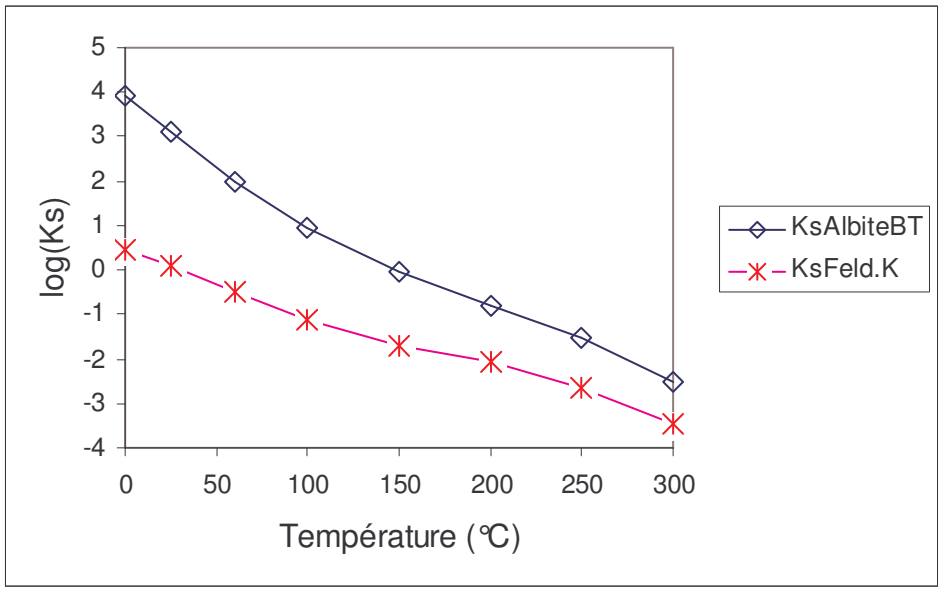


Figure 5 : variations du produit de solubilité de feldspaths potassique et sodiques avec la température. L'échelle des ordonnées est logarithmique ainsi un rapport constant de solubilité entre ces deux minéraux avec la température se traduirait par deux courbes parallèles, ce qui heureusement pas le cas. Ainsi, le rapport K/Na à l'équilibre est dépendant de la température.

Ainsi pour le géothermomètre K/Na plusieurs équations permettent d'estimer la température selon les données thermodynamiques utilisées:

T°K= 1217/(log(Na/K)+1.483) (rappel: t°C=T°K – 273.15)

Ou bien:

T°K= 855.6/(log(Na/K)+0.8573)

2 Autres géothermomètres

Les autres thermomètres les plus utilisés sont obtenus à partir des teneurs en silice

dissoute ou de rapport entre cations Na-K-Ca :

Quartz :
T°K= 1309/(5.19-log[SiO2aq])

Calcédoine :
T°K= 1032/(4.69-log[SiO2aq])

Silice amorphe :
T°K= 731/(4.52-log[SiO2aq])

Géothermomètre Na-K-Ca :
T°K= 1647/(log(Na/K)+ β [log(√Ca/Na)+2.06] +2.47)
Avec
β=4/3 si t < 100°C
β=1/3 si t > 100°C

Attention !!!!!: La validité de ces géothermomètres est liée à l'hypothèse de coexistence de certaines phases minérales, ce qui n'est pas toujours le cas. Il donc faut être prudent et critique dans l'utilisation de tels estimateurs. Si possible on leur préfèrera des calculs plus sophistiqués à partir de modèles thermodynamiques appropriés (voir le prochain paragraphe).

3 La méthode du calcul des équilibres avec les minéraux

- Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques

La température influe sur toutes les constantes thermodynamiques. Elles interviennent pour le calcul des activités chimiques. Ainsi, les coefficients A et B de la loi de Debye-Hückel (et le paramètre C pour l'extension de Scatchard) varient avec la température. Pour ce qui est des produits de solubilité, un petit rappel sommaire suit.

$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$
Or $\Delta G = -RT \ln K$
d'où $\log(K(T)) = -\Delta G / (R.T.\ln(10))$

Lorsque les variations de température sont faibles, il est possible de considérer que ΔH et $.\Delta S$ sont constantes.
$\Delta Go = \Delta Ho - To.\Delta So$
$\Delta Gt = \Delta Ho - T.\Delta So$

d'où $\Delta G - \Delta Go = (To-T).\Delta So$
$\Delta G - \Delta Go = (To-T).(\Delta Ho - \Delta Go)/To$
$\Delta G = \Delta Go + (To-T).(\Delta Ho - \Delta Go)/To$
$\Delta G = \Delta G o + (1 - T/To)(\Delta Ho - \Delta Go)$
on note ΔHo sous forme ΔH car cette valeur est supposée constante ici.
$\Delta G = \Delta G o + (T/To) + \Delta H (1-T/To)$
$RTLnK = (T/To).RToLnKo - \Delta H (1-T/To)$
$LnK = LnKo - (\Delta H/RT)((To-T)/To)$

$Ln K = Ln Ko - (\Delta H/R)(1/T-1/To)$
Ainsi, lorsque ΔH et $.\Delta S$ sont considérées constantes, la calcul de LnK à partir de LnKo est relativement simple à condition de disposer de ΔH, mais ceci n'est correct que lorsque la température n'est pas trop différente de 25°C (298.25°K). De fait dans le cas des systèmes hydrothermaux, on ne peut réaliser cette approximation.

Ainsi, lorsque la température est trop éloignée de 25°C, il devient impossible de considérer que ΔH et $.\Delta S$ sont constantes. C'est d'ailleurs le cas général pour les systèmes hydrothermaux. Il convient de prendre alors en compte leur variation avec la température. On utilise la capacité calorifique Δcp de la réaction. Dans un premier temps on considère Δcp constant.

$\Delta H(T) = \Delta H(To) + \int Cp.dT$
$\Delta S(T) = \Delta S(To) + \int (Cp/T).dT$
Les intégrales étant considérées entre To et T.

Il en résulte :

$$\Delta G(T) = \Delta H(To) - T \cdot \Delta S(To) + \Delta Cp(To) \cdot [(T-To) - T.Ln(T/To)]$$

Cette approximation, bien que plus adaptée que l'hypothèse de ΔH et ΔS constantes, n'est pas encore satisfaisant et il faut prendre en compte les variations de Δcp. Dans la pratique, les variations de Δcp avec la température sont ajustées à partir d'une courbe polynomiale et Δcp devient alors $\Delta cp(T)$.
Il vient alors:

$$LnK(T) = Ln(Ko) - (\Delta H/R)(1/T - 1/To) - (1/RT)\int \Delta cp(T).dT + (1/R)\int (\Delta cp(T)/T).dT$$

ce qui précède et qui concerne les variations des constantes de solubilités (des produits de solubilité) des minéraux doit être aussi appliqué de manière similaire pour les constante de stabilité des complexes pris en compte dans le calcul de spéciation.

En résumé, il faut prendre en compte les variations de nombreux paramètres.

- Méthode de calcul

  Pour les eaux thermales de basse enthalpie, P et T variables pour autant que t<100°C. Au delà de 100°C, la pression est supposée égale à la pression saturante de vapeur d'eau à la température considérée.

  La méthode suppose que la composition en élément dissous n'a pas beaucoup varié durant la remonté des eaux. Ainsi, on considère que si l'eau est devenue sur saturée par rapport à un minéral, du fait de la variation de température, la précipitation est lente et n'a pas eu le temps e modifier significativement la composition de la solution. Ceci est bien sur discutable selon le cas (ce point sera discuté ultérieurement).

  Pour chaque température, on effectue le calcul des activités chimiques et des index se saturation (IS) par rapport aux différents minéraux. Ensuite, on trace les variations des différents index comme fonction de la température.

  La température probable du réservoir est celle qui conduit à un équilibre de la solution avec un maximum de minéraux (voir figure). La température obtenue doit n toute logique être supérieure à celle mesurée à l'émergence car l'eau a subit un refroidissement entre le réservoir et cette émergence.

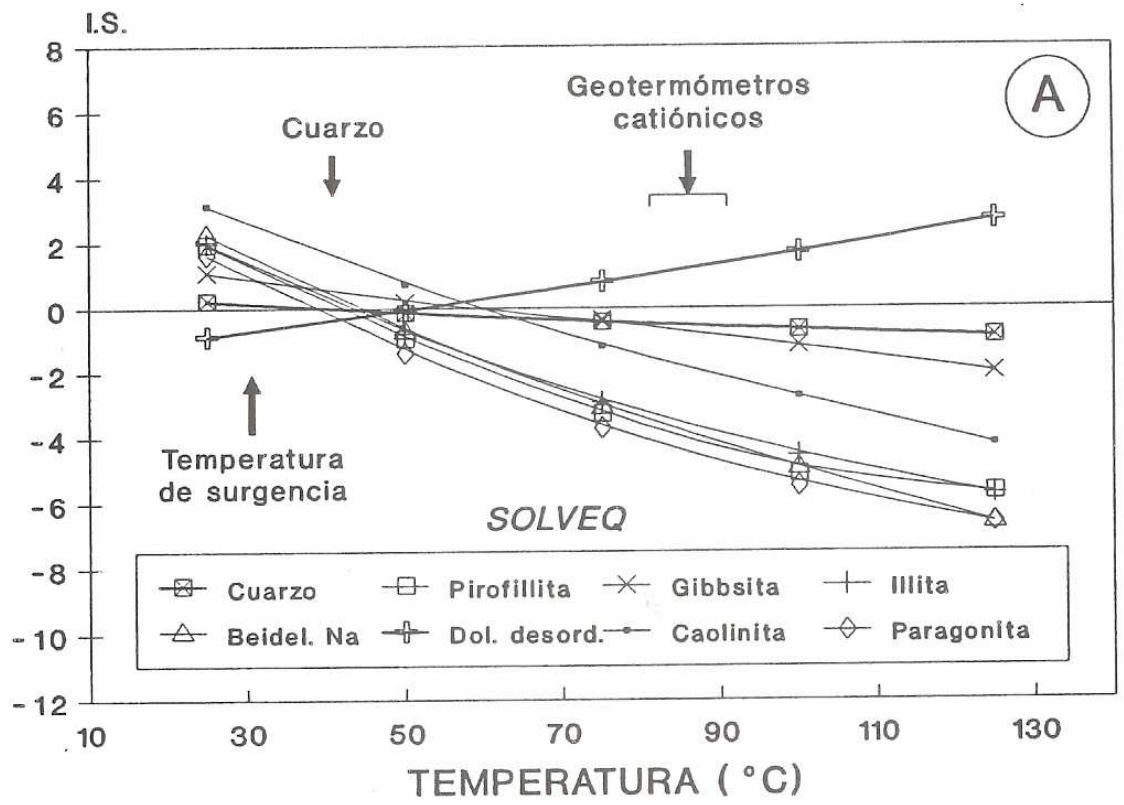
  Dans le cas où la température calculée par le modèle est inférieure à celle de l'émergence, il faut se poser des questions sur ses données (vérifier de possibles

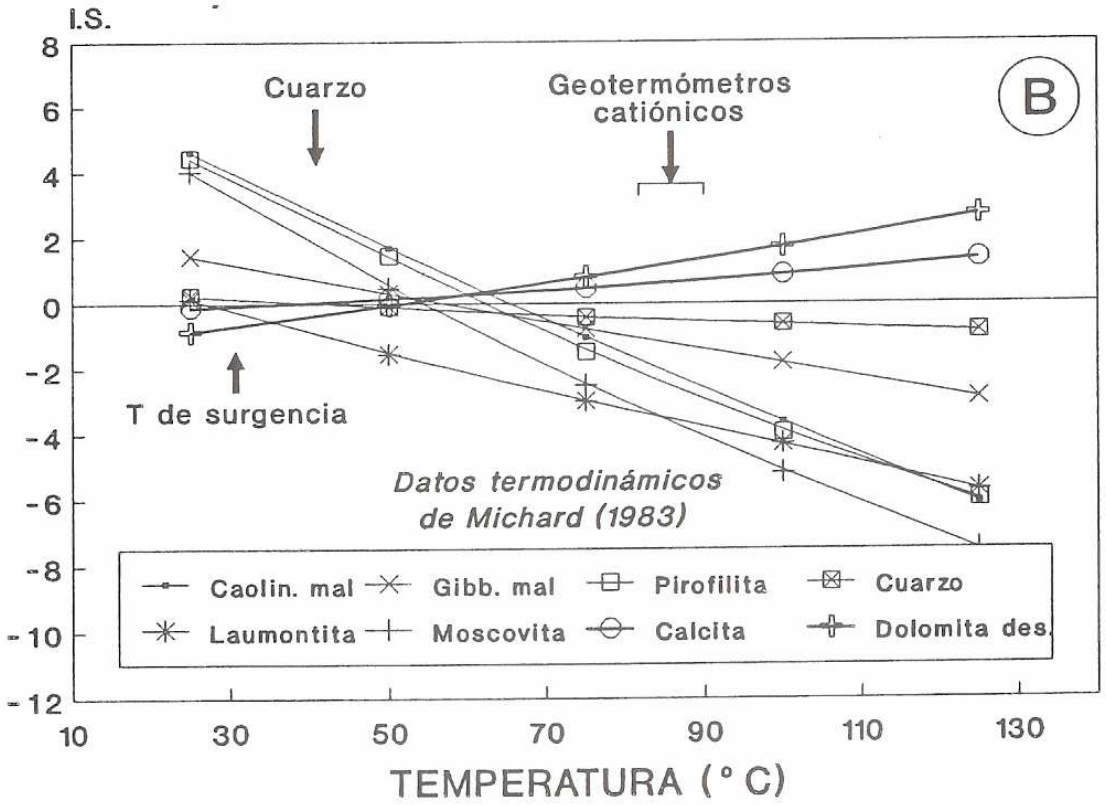
erreurs de saisie, de transcription, d'options lors de la modélisation,…) et faire preuve (plus que jamais) d'un esprit critique.

Enfin, il convient de noter que la température calculée par cette méthode ne conduit pas à une valeur IS nul pour tous les minéraux, mais seulement pour nombre d'entre eux car:

- certains minéraux ne sont pas présents dans le réservoir, les solutions ne sont donc pas forcément en équilibre avec ceux-ci
- la concentration en certains éléments dissous peut avoir changé lors de la remontée à cause de phénomènes de précipitation. On trouve donc un index de saturation négatif pour ces minéraux, même s'ils sont présents dans le réservoir et pour la température adéquate.

Exemple de calcul avec les modèles (deux jeux de données indépendants ont été comparés. Ils donnent des valeurs assez proches mais distinctes. Ici on retiendra 50 à 60 °C alors que géothermomètres cationiques indiquent plutôt 80-90°C.


I.S.
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
Cuarzo
Geotermómetros catiónicos
A
Temperatura de surgencia
SOLVEQ
Cuarzo
Pirofillita
Gibbsita
Illita
Beidel. Na
Dol. desord.
Caolinita
Paragonita
10
30
50
70
90
110
130
TEMPERATURA (°C)


I.S.
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
Cuarzo
Geotermómetros catiónicos
B
T de surgencia
Datos termodinámicos de Michard (1983)
Caolin. mal
Gibb. mal
Pirofilita
Cuarzo
Laumontita
Moscovita
Calcita
Dolomita des.
10
30
50
70
90
110
130
TEMPERATURA (°C)

- Conclusion partielle: de l'intérêt des modèles thermodynamiques fonctionnant à différentes températures.

Les variations de températures affectent tous les aspects thermodynamiques de la solution aqueuse: coefficients d'activité, relation entre charge en sels dissous et activité de l'eau, constante de stabilité des complexes dissous, solubilité des minéraux,….

Il est difficile de prendre en compte simultanément toutes ces variations, d'où l'intérêt des modèles thermodynamiques. Cependant, le nombre d'outils existants est relativement limité et parmi eux, tous n'intègrent pas les variations de température dans une gamme compatible avec leur utilisation pour les eaux thermales. Nombre de ces modèles n'intègrent que des gammes de températures allant de 0 à 100°C afin de ne charger que les données thermodynamiques à la pression normale.

Pour la France, le modèle EQUIL(T) élaborée par B. Fritz (Institut de géologie de Strasbourg) et les modèles qui en dérivent sont tout à fait adaptés.

Lorsque l'on dispose d'un outil adapté aux eaux thermales, les résultats sont meilleurs que l'utilisation des équations habituelles des géothermomètres (équations mentionnées plus haut).

VI Etude de deux types d'eau thermales fréquentes

1 Les eaux carbogazeuses

Pour ce paragraphe, il sera utile de voir le cours d'hydrochimie sur les équilibres carbonatés. Les eaux carbogazeuses sont des eaux chargées en CO_2. Ce CO_2 peut être produit par exemple par la décomposition de calcite à haute température qui libère le gaz. En effet, lorsque des calcaires sont enfouis et portés à haute température, une décomposition de la calcite se produit. Le calcium et un oxygène se re-combinent par exemple dans une structure silicatée, alors que le CO_2 libéré peut se dissoudre dans l'eau du réservoir. La quantité de CO_2 dissous est proportionnel à la pression partielle de se gaz dans la phase gazeuse en contact avec l'eau. Du fait de la pression liée par exemple à la colonne d'eau surmontant le réservoir, le CO_2 est dissous, parfois en grande quantité. Le pH qui en résulte est bas, et la solution peut dissoudre de grandes quantités de calcite.

Lors de la remontée de l'eau carbogazeuse des modifications physico-chimiques importantes se produisent.

Lors de la remontée des eaux vers la surface, la pression diminue car la hauteur de la colonne d'eau située au dessus diminue. Tant que la pression totale est supérieure à la pression partielle en CO_2, la solution constitue une phase homogène unique. En revanche, dès que la pression totale devient inférieure à la pression partielle en CO_2, le CO_2 commence à changer de phase. Des bulles de gaz apparaissent. C'est le point de bulle. Le mélange qui remonte devient alors multiphasique, il s'agit d'un mélange eau/gaz. Au fur et à mesure de la remontée, le volume gazeux augmente rapidement du fait de la conjonction de plusieurs phénomènes: la pression partielle en CO_2 diminue en s'ajustant sur la pression totale, ce qui provoque un passage d'une quantité croissante de CO_2 de la phase aqueuse vers la phase gazeuse. De plus, la pression totale diminuant, le volume des bulles subit une expansion selon la loi des gaz parfaits : $V= nRT/P$. N augmente, P diminue donc V augmente fortement.

Ce processus favorise la remonté du fluide multiphasique car la densité apparente de ce dernier est inférieure à l'unité et elle diminue sans cesse. C'est un des moteurs de la remonté des eaux carbogazeuses.

La perte de CO_2 s'accompagne d'une élévation de pH et une augmentation du produit ionique par rapport à la calcite. A partir d'un certain stade, l'index de saturation par rapport à ce minéral devient positif et la solution est sursaturée par rapport à la calcite qui peut lors précipiter. L'eau devient

incrustante.
Le changement de pH, le caractère incrustant sont autant de caractéristiques qui conduisent à la détérioration des installations (pompes, canalisations,…).
Pour éviter ces problèmes, il peut être utile:

- d'immerger la pompe à une profondeur suffisante pour que la pression soit supérieure au point de bulle. Ceci permet d'éviter l'effet de cavitation. Cet effet est lié à la formation d'une bulle de gaz lorsque une pièce mécanique en mouvement produit localement une dépression. Cette dépression facilite l'apparition d'une cavité qui se remplit de gaz et qui évolue en bulle. Lors du processus, le métal est attaqué et l'usure de la pièce est rapide. Ce phénomène se produit par exemple sur les hélices immergées dans l'eau. L'immersion de la pompe protège contre l'effet de cavitation mais pas contre l'incrustation des canalisations.
- de contraindre la pression de l'eau carbogazeuse jusqu'à sa sortie si la source est émergente en pression (solution qui limite le débit). On peut retarder l'apparition du point de bulle et limiter l'incrustation.

2 Les eaux sulfurées

Il s'agit d'eaux riches en sulfures et autres composés soufrés ayant différents niveau d'oxydo réduction (sulfites, thyosulfates, soufre zéro i.e. élémentaire colloïdal, soufre organique, sulfate, polysulfures, etc...). La présence de sulfures, notamment d'hydrogène sulfuré, même à l'état de traces, induit une odeur très caractéristique.
De manière générale, ces eaux sont marquées par un caractère réducteur. Les espèces réduites étant relativement diverses (non seulement pour l'élément soufre mais aussi d'autres éléments comme le fer,..) et de concentrations variables, on mesure la quantité totale de composés réducteur par la quantité totale de dioxygène nécessaire à l'oxydation de toutes les formes réduites, sans distinction.
La quantité de dioxygène nécessaire à l'oxydation complète sera bien évidemment d'autant plus importante que les formes seront plus réduites et que la concentration de ces dernières sera plus élevée.

Travaux dirigés

TD1:
Effet de température sur les constantes thermodynamiques.

Le but de ce TD est de se familiariser avec les calculs thermodynamiques à température variable entre 0 et 300C, gamme habituelle de température pour les réservoirs hydrothrmaux.

	ΔH° (kcal.mol-1)	ΔG° (kcal.mol-1)	ΔS° (cal.mol-1.°-1)	cp° (cal.mol-1.°-1) a,b,c cp= $a+bT10^{-3}+cT^{-2}.10^{-5}$	
Microcline KAlSi3O8	-946.27	-892.83	52.5	63.83/12.90/17.05	
Albite NaAlSi3O8	-937.15	-883.98	50.2	48.97 61.70/13.90/15.01	
H2O liq	-68.315	-56.687	16.71	17.995 12.65/11.38/1.73	
H4SiO4°	-349.06	-312.67	42.9	51.4 b=172 10^-2	
Na+	-57.469	-62.672	14.1	11.1 b=17.4 10^-2	
K+	-60.303	-67.557	24.18	5.2 b=172 10^-2	
H+	0	0	0	0	
Al+++	- 127	-117.59	-71.6	9.1 b=30 10^-2	
OH-	-54.97	-37.594	-2.57	-35.5 b= -119 10^-2	

Rappel : 1 cal = 4.184 J

H20 = H+ + OH- (équilibre 1)

Albite + 4H+ + 4(H2O) = Na+ + Al3+ + 3(H4SiO4°) (équilibre 2)

Microcline + 4H+ + 4(H2O) = K+ + Al3+ + 3(H4SiO4°) (équilibre 3)

A 25°C (c'est-à-dire 298.15°K)

Equilibre 1 :
ΔG réaction = (0) +(-37.594) – [-56.687] = 19.093 kcal.mol-1 = 79.885 kJ.mol-1
logKs°= - ΔG/(RT)= - 79885/(8.314*298.15*Ln(10)) = -13.996 (c'est-à-dire -14.0)

Equilibre 2 :
ΔG réaction = (-62.672) +(-117.59) + 3.(-312.67) –[(-883.98) + 4.(0) +4.(-56.687)]
ΔG réaction= -7.544 kcal.mol-1 = - 31.564 kJ.mol-1
logKs°= - ΔG/(Ln(10).R.T)= 31564/(8.314*298.15*Ln(10)) = + 5.53 (valeur un peu forte par rapport à d'autres données thermodynamiques de la littérature)
.
Equilibre 3 : à vous de faire

A 60°C (c'est-à-dire 333.15°K) et à 150°C (423.15°K)

Pour les trois équilibres :

1) Calculer les constantes d'équilibre à 60°C en supposant
    a) que ΔH et ΔS sont constants
    b) que ΔH et ΔS sont variables mais Δcp constant
    c) que Δcp est variable
2) Idem à 150°C
    a) En supposant que ΔH et ΔS sont constants
    b) En supposant que ΔH et ΔS sont variables mais Δcp constant
    c) En supposant que Δcp est variable

    Quelle conclusion en tirer ?

TD2

Calculs sur le point bulle des eaux carbogazeuses.

Valeurs de logKs pour les équilibres CO2aq = CO2gaz et O2aq = O2gaz

t°C	CO2g/CO2aq	O2g/O2aq
0	-1.06	-2.82
25	-1.46	-2.96
50	-1.67	-3.05
100	-1.99	-3.09
150	-2.13	-3.02
200	-2.14	-2.87
250	-2.05	-2.66
300	-1.9	-2.41
350	-1.7	-2.12

Question 1:
A 5O°C une eau carbogazeuse contient 3.29 g/l de CO2 libre. Calculez à quelle profondeur le point de bulle est atteint si l'écoulement est libre (pas en charge).

Réponse :
M(CO2)= 1M(C) + 2 M(O) = 12 + 2*16 = 44 g.mol-1
[CO2aq] = 3.29 / 44 = 74.8 E-3 mol.l-1
[CO2aq] / pCO2 = 10^(-1.67)

d'où pCO2 = [CO2aq] * 10 ^(+1.67) = 3.5 atm.

1 atm correspond à la pression d'une colonne d'eau de 10 m approximativement. Ainsi, si l'écoulement est libre les eaux commenceront à former des bulles de CO2 à 25 m de la surface (enlever la pression atmosphérique située au dessus de la colonne d'eau). Si l'écoulement est sous contrainte de pression, la formation des bulles sera retardée et les bulles apparaîtront à une profondeur moindre.

Question 2 :
La quantité de CO2 dissous ne change pas lorsque la température varie (conservation de masse) tant que le CO2 de se sépare pas d la phase aqueuse (point de bulle) ou que l'eau ne dissolve pas de nouvelles quantités de CO2.
Ainsi avec l'hypothèse d'un refroidissement de 50°C à 25°C, calculer la profondeur du point de bulle dans une hypothèse de température égale à 25°C.

Réponse :

M(CO2)= 1M(C) + 2 M(O) = 12 + 2*16 = 44 g.mol-1
[CO2aq] = 3.29 / 44 = 74.8 E-3 mol.l-1
[CO2aq] / pCO2 = 10^(-1.46)
d'où pCO2 = [CO2aq] * 10 ^(+1.46) = 2.16 atm.
Soit une profondeur approximative de 12 mètres (il y a au dessus de la colonne d'eau une pression de 1 bar).