

Réactivité abiotique des minéraux aux concentrations élevées d'H₂: Expérimentation et modélisation appliquées aux aquifères profonds

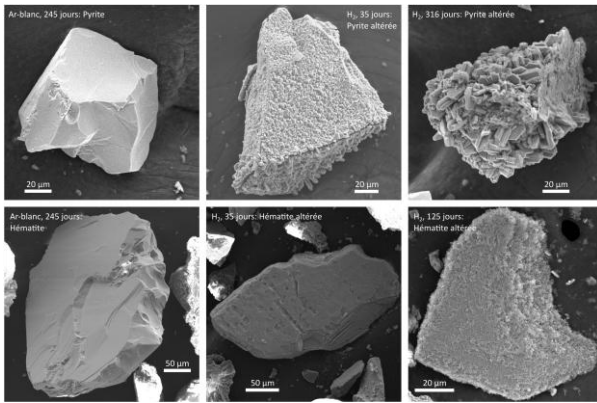
Thèse effectuée par Robin Hintzen à l'Institut des Sciences de la Terre (Université Grenoble-Alpes) sous l'encadrement de Laurent Truche et Roland Hellmann, et en collaboration avec Shell Global Solutions International B.V.

1. Motivation:

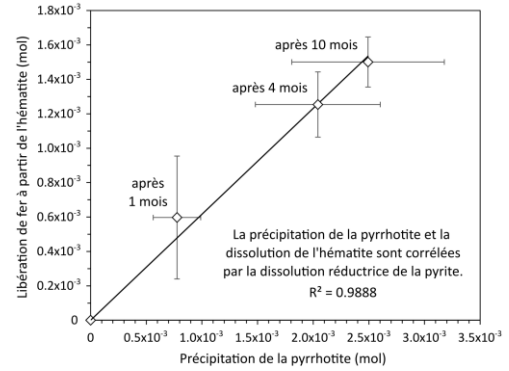
Le stockage souterrain de dihydrogène (H₂) vert est envisagé comme un moyen d'amortir les déséquilibres entre l'offre et la demande d'énergie dans les réseaux électriques alimentés par des sources renouvelables intermittentes. Cependant, le H₂ est un réducteur susceptible d'induire des interactions fluide-roche dans les conditions de stockage (30–150 °C, 50–200 bar P_{H₂}). Au-delà, les interactions minéral-H₂ sont également pertinentes dans d'autres environnements, tels que les sites de stockage de déchets nucléaires ou les systèmes naturels produisant de l'H₂. Cette thèse étudiait la réactivité minérale abiotique à haute pression partielle d'H₂, en mettant l'accent sur la dissolution réductrice de la pyrite.

2. Réactivités minéraux-H₂:

La réactivité de l'H₂ vis-à-vis d'une roche-réservoir (grès) et d'une roche-couverture (argilite) a été étudiée à 120 °C et 100 bar P_{H₂} sur des durées d'exposition jusqu'à dix mois, en utilisant les assemblages minéraux naturels et enrichis en pyrite et en hématite. En absence de pyrite, aucune réaction induite par l'H₂ sur les silicates, argiles, carbonates ou sulfates n'a été observé.

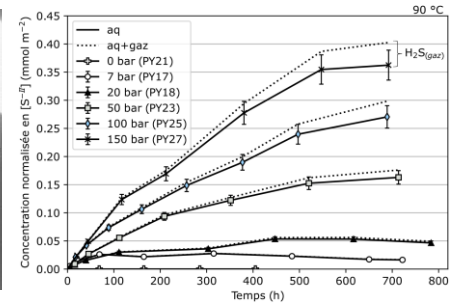
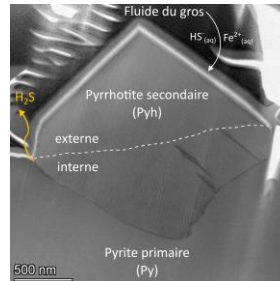


Par contre, la dissolution réductrice de la pyrite produit du sulfure et entraîne la lixiviation du fer de l'hématite. Ce mécanisme tamponne la concentration aqueuse en sulfure par la précipitation de la pyrrhotite. Ces expériences soutiennent que la réactivité entre la plupart des minéraux et l'H₂ soit limitée. Néanmoins, la réduction de la pyrite peut déclencher les réactions indirectement induites par l'H₂, notamment sur les minéraux ferreux et les carbonates.



3. La cinétique de dissolution réductrice de la pyrite:

Les taux de dissolution de la pyrite ont été mesurés dans les réacteurs batch (60–150 °C, 0–150 bar P_{H₂}, pH_{in} situ ≈ 4–10). Ils augmentent avec la température et la pression partielle d'H₂. Les lois cinétiques élaborées permettent de modéliser les vitesses de libération du sulfure issues de la pyrite. De plus, les analyses par MET indiquent un mécanisme local de remplacement interfacial de la pyrite et une croissance bimodale (interne contre externe) des cristaux de pyrrhotite.



$$r = 10^{-5.13} e^{-29370/RT} (a_{H^+})^{0.13} (P_{H_2})^{0.37} \left(1 - \frac{Q}{K_{eq}}\right)$$

4. Modélisation de l'évolution géochimique et de l'H₂S dans un stockage d'H₂:

Les interactions fluide-roche-gaz ont été modélisées en OD pour un stockage d'H₂ (117 °C, 150 bar P_{total}, 98 % H₂, 0.13 vol% X_{pyrite}) sur 30 ans, en intégrant la nouvelle loi cinétique de la pyrite dans une base de données découplée en redox. Les modèles montrent que la géochimie du réservoir est contrôlée à long terme par une boucle de réaction couplée impliquant: i) la libération de sulfure issue de la dissolution réductrice de la pyrite, ii) l'élimination du sulfure par la précipitation de la pyrrhotite, et iii) la mobilisation secondaire de Fe²⁺ à partir des minéraux ferreux, tels que le chlorite de fer, la sidérite ou l'ankérite.

