

**DOCUMENT PUBLIC**

*Traçage au deutérium du réservoir  
géothermique Roche Chaude Sèche de  
Soultz-sous-Forêts, Alsace (France)*

septembre 1999  
R 40730



**DOCUMENT PUBLIC**

*Traçage au deutérium du réservoir  
géothermique Roche Chaude Sèche de  
Soultz-sous-Forêts, Alsace (France)*

M. Azaroual, A.M. Fouillac

septembre 1999  
R 40730



Mots clés : Deutérium, eau lourde, eau légère, concentration, tests de traçage, énergie géothermique, Roches Chaudes Sèches, réservoir granitique

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Azaroual M., Fouillac A.M. (1999) – Traçage au deutérium du réservoir géothermique Roche Chaude Sèche de Soultz-sous-Forêts, Alsace (France). Rap. BRGM R 40730, 25 p., 2 fig., 1 tab., 2 ann.

© BRGM, 199X, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Le deutérium a été utilisé dans la série des tests de traçage artificiel réalisée dans le réservoir géothermique Roches Chaudes Sèches de Soultz-sous-Forêts (juillet – novembre, 1997 ; Vaute et al., 1998). Le but de cette étude était de développer une méthode mathématique permettant la conversion des mesures isotopiques du deutérium en concentrations classiques (i.e., mg/l, mg /kg H<sub>2</sub>O, etc.) utilisables dans les interprétations des tests de traçage des aquifères.

L'encadré ci-dessous récapitule les équations (éqs. A, B et C) à utiliser pour quantifier les concentrations initiales et instantanées à partir des valeurs de  $\delta D_{Mes.}$  mesurées en sortie. Le signal dû à la récupération du traceur est obtenu en corrigeant (éq. D) par rapport à la valeur de  $\delta D_{Stz}$  intrinsèque au réservoir (bruit de fond). Les valeurs de  $\delta D_{Stz}$  spécifiques à la saumure granitique de Soultz sont comprises entre  $-40$  et  $-38\text{‰}$ .

On part de l'équation suivante :

$$\delta D_{Stz} = \left( \frac{R_{Stz}}{R_{SMOW}} - 1 \right) * 1000 \quad (A)$$

Le rapport atomique  $R_{Stz}$  s'écrit :

$$R_{Stz} = R_{SMOW} \left( \frac{\delta D_{Stz}}{1000} + 1 \right) \quad (B)$$

Par ailleurs, pour des teneurs assez faibles, la concentration en D peut être calculée directement à l'aide de l'équation suivante<sup>1</sup> :

$$[D]_{Mes.} = [D]_{Stz} \left( \frac{\delta D_{Mes.} + 1000}{\delta D_{Stz} + 1000} \right) \quad (C)$$

Cette équation, relativement simple, permet de lier directement les mesures isotopiques (en ‰) du deutérium ( $\delta D_{Mes.}$ ) à celles du réservoir de Soultz ( $\delta D_{Stz}$ ).

La concentration en D, corrigée du bruit de fond, est obtenue par :

$$[D]_{Trc-C} = [D]_{Mes.} - [D]_{Stz} \quad (D)$$

<sup>1</sup> Cette équation n'est valide que pour des valeurs de  $\delta D$  relativement faibles ( $< 500 \text{‰}$  : voir annexe) correspondant à un rapport  $[H]_{Mes.}/[H]_{Stz} \sim 1$ . C'est le cas pour le traçage Soultz puisque la valeur maximale mesurée est de  $\delta D_{Mes.} = -20 \text{‰}$ .

Un écart de seulement 2% dans les valeurs isotopiques ( $\delta D$ ) peut entraîner un écart de 10% dans les concentrations en deutérium ( $[D]_{Tr-C}$ , éq. D). Malgré les avantages pratiques que le traçage au deutérium présente, l'interprétation des résultats en terme de caractérisation des aquifères est relativement complexe. Par conséquent, pour mieux contraindre la caractérisation hydrodynamique d'un aquifère, l'interprétation des résultats du traçage au deutérium doit être combinée aux résultats d'autres traceurs. C'est pour cette raison que dans le cas du réservoir géothermique de Soultz-sous-Forêts, d'autres traceurs organiques et inorganiques ont été utilisés (Vaute et *al.*, 1998).

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>1. Rappel des propriétés de D<sub>2</sub>O.....</b>	<b>9</b>
<b>2. Traçage au deutérium à Soultz .....</b>	<b>11</b>
<b>3. Calcul des concentrations en D et H.....</b>	<b>13</b>
3.1. Pôle traceur.....	13
3.2. Pôle Soultz .....	13
3.3. Concentration en deutérium correspondant à $\delta D = -20 \text{ ‰}$ .....	14
3.4. Courbe de restitution de Deutérium .....	16
<b>4. Conclusions et recommandations .....</b>	<b>17</b>
<b>5. Glossaire : signification des symboles, unités et valeurs des constantes utilisées .....</b>	<b>19</b>
<b>6. Annexes .....</b>	<b>21</b>
6.1. Annexe A : Poster présenté à l'AIG-3, Orléans 22-25 septembre 1999 .....	21
6.2. Annexe B : calculs de la concentration en d à partir des mesures isotopiques.....	22
<b>Bibliographie.....</b>	<b>23</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>25</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>25</b>
<b>Liste des annexes .....</b>	<b>25</b>

## Introduction

Le deutérium ( $^2\text{H}$  ou D) est souvent utilisé comme traceur pour suivre le cheminement des molécules organiques dans les recherches biologiques et pharmaceutiques. Il est également utilisé dans le domaine des sciences de la terre pour remonter à l'origine des fluides, caractériser les écoulements ou le comportement des aquifères. C'est dans ce dernier cadre qu'un traçage au deutérium a été effectué (Vaute et al, 1998) dans le réservoir granitique du futur échangeur géothermique Roches Chaudes Sèches de Soultz-sous-Forêts.

Le deutérium, utilisé comme traceur des systèmes hydrogéologiques, pose quelques problèmes puisque les mesures isotopiques des teneurs naturelles sont exprimées en unité  $\delta$  en ‰ (voir définition ci-après) et ne donnent pas directement des concentrations. L'autre difficulté est liée au fait que le deutérium existe déjà dans le milieu naturel ce qui pose le problème de correction du bruit de fond.

Le but de cette note est de proposer une méthode de calcul des concentrations en deutérium (avec des unités habituelles ; mg/l, mol/kg de solution, mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.) à partir des mesures isotopiques classiques (en  $\delta$  ‰) et le rapport atomique D/H qui en découlent. L'entité  $\text{D}_2\text{O}$  est instable en milieu naturel en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  et se recombine instantanément en HDO. Cette réaction est prise en compte dans nos calculs et les concentrations sont exprimées en mg de D par kilogramme de  $\text{H}_2\text{O}$  pure.

Vu la sensibilité des calculs aux approximations numériques et les faibles concentrations en deutérium mesurées dans les eaux naturelles nous avons donné les valeurs avec plusieurs chiffres après la virgule.

# 1. Rappel des propriétés de D<sub>2</sub>O

Dans les eaux naturelles le deutérium (D ou <sup>2</sup>H) représente 0.015%<sup>2</sup> alors que <sup>1</sup>H représente 99.985% et le tritium (<sup>3</sup>H) ne représente que 10<sup>-15</sup>%. Le deutérium concentré est obtenue industriellement à partir de l'eau naturelle. Il faut utiliser à peu près 30 000 litres d'eau naturelle pour obtenir 1 litre de D<sub>2</sub>O presque pure. Une eau avec D<sub>2</sub>O est appelée eau lourde par opposition à l'eau légère correspondant à H<sub>2</sub>O. Les deux entités ont des propriétés physico-chimiques plus ou moins différentes. Tout d'abord, D<sub>2</sub>O pure a une densité 10% supérieure à celle de l'eau légère ; le point de fusion se trouve à 3,8°C et le point d'ébullition est de 101,4°C. D'après les données thermodynamiques compilées par Chen et al. (1994), les écarts entre les constantes de dissociations de H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O en milieu pure (H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O) et dans une solution de KCl (1M) sont sensiblement différentes (Fig. 1).

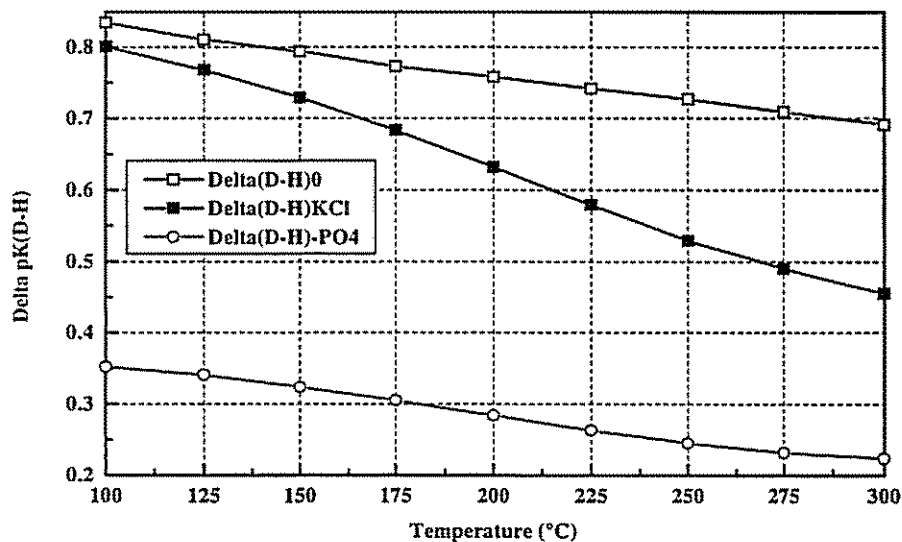


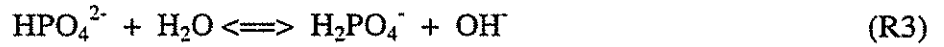
Fig. 1 – Différence entre les valeurs de  $pK(H_2O)-pK(D_2O)$  en fonction de la température.  $\Delta(D-H)0$  et  $\Delta(D-H)KCl$  correspondent respectivement à des écarts en solutions pures ( $H_2O$  ou  $D_2O$ ) (0) et dans  $KCl$  (1M). Les valeurs dans  $KCl$  correspondent à des  $pK^*$  (stœchiométriques, non corrigés de l'effet de la salinité). Pour  $pK(H_2PO_4^-)-pK(D_2PO_4^-)$ , indiqué par  $PO_4$ , il n'y a pas de données dans des solutions salées.

Les écarts entre les  $pK$  reportés dans la figure 1 correspondent aux réactions suivantes :



<sup>2</sup> En pourcentage atomique





La figure 1 montre clairement que les propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses deutérées peuvent être significativement différentes de celles de leurs analogues hydrogénées. Même si cet effet n'était pas traité dans le cas précis du traçage au deutérium, il mérite d'être signalé pour montrer qu'un état transitoire complexe, pouvant perturber le système avant que le deutérium se comporte réellement comme un traceur, existe au moins au début du traçage.

## 2. Traçage au deutérium à Soultz

Pour simplifier les calculs au niveau traceur, on pourrait supposer qu'initialement nous avons un mélange de deux entités (l'eau légère  $H_2O$  et l'eau lourde  $D_2O$ ). Autrement dit, pour 100 moles du mélange ( $H_2O-D_2O$ ) on a 97 % de D et  $^1H$  correspond aux 3 % restant. Théoriquement, dans 1000 g d'eau deutérée pure nous avons 50,0015 moles de  $D_2O$  (voir le glossaire des constantes et leurs valeurs). On a donc 50,0015 moles atomiques de O et 100,003 moles atomiques de D. D'autre part, dans 1000 g d'eau pure ( $H_2O$ ) nous avons 55,5574075 moles atomiques d'oxygène et 111,114815 moles atomiques de H. Dans le mélange de  $D_2O(97\%) + H_2O(3\%)$  utilisé nous avons 100,3363545 moles de H + D dans 1000 g de  $H_2O + D_2O$ .

Le tableau 1 permet de situer, d'un point de vue propriétés isotopiques, le traceur (D(97%) et H(3%)) par rapport aux eaux naturelles, à la saumure de Soultz et au SMOW.

	Pôle traceur	Pôle Soultz	(Pôle eau naturelle moyenne) <sup>a</sup>	SMOW
<sup>1</sup> H	3 (%)	99,98503 (%)	99,985 (%)	99,84435 (%)
D	97 (%)	0,014973 (%)	0,015 (%)	0,015565 (%)
R (D/H)	32,3333	1,4984112 10 <sup>-4</sup>	1,50023 10 <sup>-4</sup>	1,5576 10 <sup>-4d</sup>
$\delta D(\text{‰})$	2,077 10 <sup>+8b</sup>	-38 <sup>c</sup>	-36	0,0

*Tab. 1 - Données isotopiques et les rapports D/H des différents systèmes aqueux. a, donnée moyenne des eaux naturelles (Fritz et Fontes, 1980) ; b, valeur calculée à partir des indications données par le fournisseur ; c, valeur mesurée pour la saumure de Soultz. d, valeur de  $R_{SMOW}$  (Hageman et al., 1970).*

Les 40 litres de fluide, de densité 1,107<sup>3</sup>, introduits dans le forage d'injection GPK1 (voir Annexe A) au départ correspondent à une masse de 44,28 kg. D'après les pourcentages atomiques en D et H, cette masse est répartie comme suit : 42,9516 kg de  $D_2O$  et 1,3284 kg de  $H_2O$ . En tout, nous avons injecté 4295,288855 moles atomiques de D (ou 2147,644428 moles de  $D_2O$ ). De la même façon 73,80246012 moles de  $H_2O$  ont été injectées avec le traceur.

Dans la pratique, la réaction suivante est instantanée au moment de la mise en contact d'une solution de  $D_2O$  avec de l'eau ( $H_2O$ ) :



<sup>3</sup> valeur donnée par le fournisseur

En vertu de la réaction R5, il est judicieux de considérer dans la suite des calculs l'entité stable HDO. Par conséquent, la réaction R5 doit se produire en se servant de l'eau légère H<sub>2</sub>O de la saumure de Soultz pour consommer la totalité de D<sub>2</sub>O (2147,644428 moles) aboutissant à la formation de 4295,288855 moles de HDO. Finalement, la masse totale du traceur effectif (HDO de masse molaire 18,9994 g/mol) correspond à :

$$M_0 = 4295,288855 * 18,9994 = 81607,911 \text{ g}$$

Si l'on considère que la densité a un comportement linéaire entre les deux pôles (1,107 (D<sub>2</sub>O) et 0,997 (H<sub>2</sub>O)) du mélange à 25°C, comme l'a montré Sharlin (1995) et supposé par Horita et al. (1993), on peut calculer la densité moyenne (d'une solution à 100% de HDO) qui est de 1,052 g/cm<sup>3</sup>. Notons que cette valeur est très approximative car le mélange s'est produit certainement à une température plus élevée mais aussi à des salinités et pressions plus élevées. En quantité finale, les 81,607 kg<sup>4</sup> de « traceur effectif » HDO injectés correspondent à l'injection de 8,59 kg de deutérium.

---

<sup>4</sup> Le volume du traceur effectif correspondant est de 77,6 litres

### 3. Calcul des concentrations en D et H

Le calcul des concentrations en D et H consiste à ramener les concentrations au kilogramme d'eau pure ( $H_2O$ ). Le pôle Traceur est composé de molécules de HDO et  $H_2O$ . Pour des raisons de commodité, on propose de considérer arbitrairement que toute l'eau du conteneur (1,3284 kg  $H_2O$ ) a été conservée et les 2147,644428 moles de  $H_2O$  consommée selon la réaction R5 sont toutes prises du réservoir de Soultz.

#### 3.1. POLE TRACEUR

On est donc capable de recalculer la concentration du traceur effectif HDO en référence à 1,3284 kg  $H_2O$  injectée avec le traceur. Ainsi la concentration initiale en HDO correspond à :

$$[HDO]_0 = [D]_0 = 2 * 2147,644428 / 1,3284 = 3233,430334 \text{ moles de HDO/kg } H_2O$$

Cette concentration est désormais la concentration initiale ( $C_0$ ) dans le traceur effectif injecté dans le forage GPK1 au niveau d'une fracture située à 3450 m de profondeur (Annexe A).

#### 3.2. POLE SOULTZ

Pour la saumure de Soultz, les valeurs de  $\delta D$  mesurées sont comprises entre  $-38$  et  $-40$  ‰. Tous les calculs seront faits avec  $\delta D = -38$  ‰. Parfois, la valeur  $-40$  ‰ est aussi utilisée pour comparaison.

La valeur mesurée de  $\delta D_{Stz} = -38$  ‰ correspondant à :

$$\delta D_{Stz} = \left( \frac{R_{Stz}}{R_{SMOW}} - 1 \right) * 1000 \quad (1)$$

Le rapport atomique  $R_{Stz}$  s'écrit :

$$R_{Stz} = R_{SMOW} \left( \frac{\delta D_{Stz}}{1000} + 1 \right) \quad (2)$$

A partir de  $R_{Stz}$  on peut calculer la concentration en HDO par rapport à 1000 g d'eau pure de la façon suivante :

$$HDO/H_2O = R_{Stz} = 1,4984112 \cdot 10^{-4} \quad (3)$$

$$H_2O + HDO = 100 \quad (4)$$

Par rapport à 100 moles du mélange (H<sub>2</sub>O + HDO) nous avons 99,8501813 moles de H<sub>2</sub>O et 0,01498187 moles de HDO. Par conséquent, pour 1000 g d'eau pure (55,55740747 moles), nous obtenons les concentrations suivantes :

$$[D]_{Stz} = 8,324785772 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O}) = 16,6496 \text{ mg}/(\text{kg H}_2\text{O})$$

$$[H]_{Stz} = 111,123197 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O}).$$

De cette manière, les concentrations en deutérium (mol/kg H<sub>2</sub>O ou mg/kg H<sub>2</sub>O) dans les deux pôles du mélange (pôle traceur effectif et saumure de Soultz) sont connues. Les concentrations instantanées dues au traçage (mélange entre ces pôles) sont ainsi aisément calculées.

Notons que si la valeur de  $\delta D = -40 \text{ ‰}$  est considérée, les concentrations suivantes

$$[D]_{Stz} = 8,307474457 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O}) = 16,6149 \text{ mg}/(\text{kg H}_2\text{O})$$

$$[H]_{Stz} = 111,1231224 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O})$$

sont obtenues. Malgré la différence faible apparente entre la concentration en D obtenue avec  $\delta D = -38 \text{ ‰}$  et celle obtenue pour  $\delta D = -40 \text{ ‰}$ , l'exploitation en terme de caractérisation hydrodynamique du réservoir peut entraîner des différences importantes au niveau taux de récupération du traceur, etc.

### 3.3. CONCENTRATION EN DEUTERIUM CORRESPONDANT A $\Delta D = -20 \text{ ‰}$

Durant le suivi du traçage la valeur maximale de  $\delta D$  mesurée après 19 jours dans le fluide produit au niveau du forage GPK2 (Annexe A) est de  $-20 \text{ ‰}$ . La concentration en HDO correspondant à cette valeur est obtenue à l'aide des équations suivantes :

$$R_{Stz} = R_{SMOW} \left( \frac{\delta D}{1000} + 1 \right) \quad (5)$$

$$\text{HDO}/\text{H}_2\text{O} = 1,526448 \cdot 10^{-4} \quad (6)$$

$$\text{H}_2\text{O} + \text{HDO} = 100 \quad (7)$$

aboutissant aux concentrations suivantes :

$$[D]_{Mes.} = 8,480560295 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O}) = 16,961 \text{ mg}/(\text{kg H}_2\text{O}),$$

$$[H]_{Mes.} = 111,1232955 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O}).$$

Par conséquent, la partie de D réellement apportée par le traçage est obtenue de la façon suivante :

$$\begin{aligned} [D]_{Trc-C} &= [D]_{Mes.} - [D]_{Stz} = 8,480560295 \cdot 10^{-3} - 8,324785772 \cdot 10^{-3} \\ &= 1,55774523 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O}) \sim 0,3116 \text{ mg}/(\text{kg H}_2\text{O}) \end{aligned} \quad (8)$$

La valeur de  $[D]$  est calculée à partir de  $\delta D = -38 \text{ ‰}$ . Si, par contre,  $\delta D = -40 \text{ ‰}$  ( $[D] = 8,307474457 \cdot 10^{-3}$ ) est prise en compte,  $[D]_{\text{Trc-C}} = 0.3463 \text{ mg/(kg H}_2\text{O)}$ . La différence entre les deux valeurs est de 10%. A part ces problèmes liés à l'incertitude dans l'évaluation de la partie correspondant au bruit de fond, la méthode développée ici est la plus rigoureuse. Elle est également très avantageuse car elle permet de calculer les concentrations en D par rapport à une référence (kg H<sub>2</sub>O) non évolutive

Par ailleurs, pour des teneurs assez faibles (Annexe B), après certaines approximations justifiées, l'expression suivante :

$$[D]_{\text{Mes.}} = [D]_{\text{Stz}} \left( \frac{\delta D_{\text{Mes.}} + 1000}{\delta D_{\text{Stz}} + 1000} \right) \quad (9)$$

a été obtenue. Cette équation, relativement simple, est très pratique puisqu'elle permet de lier directement les mesures isotopiques du deutérium ( $\delta D_{\text{Mes.}}$ ) à celles du réservoir de Soultz ( $\delta D_{\text{Stz}}$ ). Elle est valable pour des valeurs de  $\delta D < 500 \text{ ‰}$ . Pour assurer la cohérence avec la méthode précédente (éq. 8), il faut prendre  $[D]_{\text{Stz}}$  en mol/kg H<sub>2</sub>O.

### Remarques

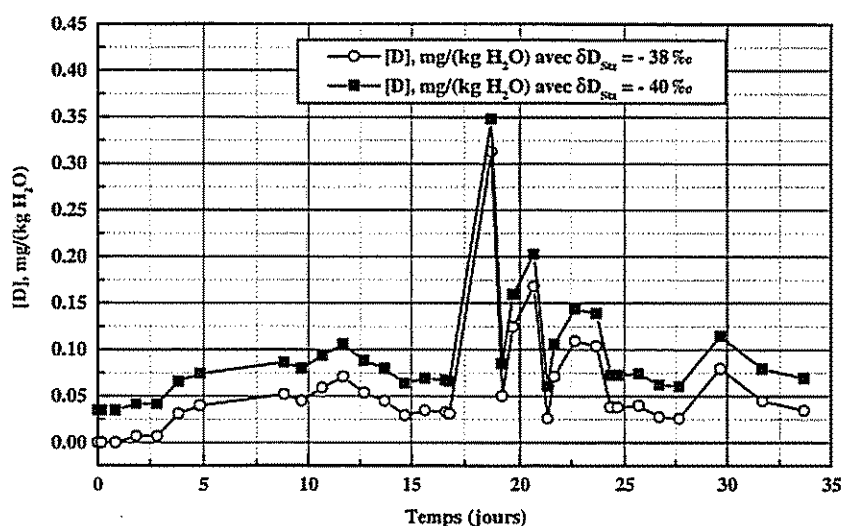
Le facteur de dilution minimal est calculé en utilisant  $[D]_0$  et la valeur maximale de  $[D]_{\text{Mes.}}$  à l'aide de l'équation suivante :

$$F = [D]_0 / [D]_{\text{Mes.}} = 3233,430334 / 1,55774523 \cdot 10^{-4} = 2,1 \cdot 10^7 \quad (9)$$

L'expression des concentrations en D par rapport au kg H<sub>2</sub>O permet une évaluation précise du facteur de dilution. En effet, pour des raisons de densité et/ou d'entité (HDO+H<sub>2</sub>O, HDO ou D<sub>2</sub>O) par rapport à laquelle les concentrations sont exprimées (mg/l, mol/kg de solution, ppm) seules les concentrations exprimées par rapport au kg H<sub>2</sub>O pure (éq. 10) permettent une évaluation rigoureuse de F.

### 3.4. COURBE DE RESTITUTION DE DEUTERIUM

La figure 2 présente la comparaison des concentrations en D obtenues selon les deux valeurs de  $\delta D$  de  $-38$  et  $-40$  ‰ souvent données pour la saumure de Soultz. L'écart entre les deux concentrations est d'environ 10%.



*Fig. 2 – Courbes de restitution du deutérium (traçage Soultz) comparant l'évolution des concentrations obtenues pour des valeurs de  $\delta D_{Si2}$  de  $-38$  et  $-40$  ‰ comme bruit de fond de l'aquifère granitique de Soultz.*

Les courbes cumulées de deutérium restitué après 35 jours d'essai (Annexe A) montrent l'effet du bruit de fond sur la quantité totale du deutérium récupérée. Par conséquent, le traçage au deutérium nécessite une grande précision au niveau de la valeur de  $\delta D$  du réservoir. La qualité des résultats et l'interprétation hydrodynamique (temps de résidence, taille du réservoir, etc.) d'un test de traçage au deutérium sont, entre autre, intimement dépendants de l'incertitude sur le bruit de fond.

## 4. Conclusions et recommandations

Le but de cette étude était de développer une méthode d'évaluation des concentrations en deutérium à partir des mesures isotopiques de  $\delta D$  (en ‰). Même si le deutérium est souvent indiqué sous forme de l'eau lourde ( $D_2O$ ), il faut nécessairement prendre en compte la réaction instantanée de conversion de  $D_2O$  en HDO (R5) au moment de l'interprétation quantitative des résultats de traçage d'un aquifère. Après la détermination des concentrations dans les pôles « traceurs » et « Soultz », il est possible de déterminer l'évolution de la concentration en D au cours du traçage. Les concentrations sont calculées en prenant comme référence 1000 g de  $H_2O$  pure. Cette méthode est appropriée pour déterminer les concentrations depuis le traceur (très concentré) jusqu'aux très faibles teneurs mesurées. Notons toutefois que l'exploitation hydrogéologique du traçage au deutérium doit prendre en compte plusieurs sources d'incertitudes, notamment :

- le bruit de fond, ( $-38 < D_{Siz} < -40$ )  $\pm 0,8$  ‰, induit des erreurs supérieures à 10% sur les concentrations calculées à l'aide des mesures isotopiques (Fig. 2). L'effet amplificateur des erreurs de mesures isotopiques sur les concentrations a été déjà mentionné par Fritz et Fontes (1980),
- les faibles concentrations en deutérium (la concentration maximale étant 0,31 mg/(kg  $H_2O$ )) et les incertitudes de mesure vont affecter les autres évaluations comme la quantité totale récupérée, le facteur de dilution, etc.

Malgré l'avantage pratique que présente le traçage au deutérium car il permet d'atteindre des concentrations initiales très élevées (non limité par les problèmes de solubilité ou de solubilisation) l'interprétation quantitative des résultats s'avère très complexe. Toutefois, les résultats du traçage au deutérium peuvent être utilisés pour améliorer l'interprétation d'autres tests. Rappelons que d'autres traceurs organiques et inorganiques ont été utilisés (Vaute et al., 1998) durant la campagne de traçage (juillet – novembre 1997) du réservoir géothermique Roche Chaude Sèche de Soultz-sous-Forêts.




## 5. Glossaire : signification des symboles, unités et valeurs des constantes utilisées

	Valeur	Unité	Signification
D	2.00000	g/atom	masse atomique
H	1.00000	"	"
O	15,9994	"	"
$M_{H_2O}$	17,9994	g/mol	masse molaire
$M_{D_2O}$	19,9994	"	"
$M_{HDO}$	18,9994	"	"
$M_W$	55,55740747	mol/kg H <sub>2</sub> O	nombre de moles de H <sub>2</sub> O par 1000 g de solvant H <sub>2</sub> O
$M_D$	50,0015	mol/kg D <sub>2</sub> O	nombre de moles de D <sub>2</sub> O par 1000 g de solvant (D <sub>2</sub> O)
$R_{SMOW}$	$1,5576 \cdot 10^{-4}$	sans	rapport atomique (donnée de la littérature)
$R_{Stz}$	$1,4984112 \cdot 10^{-4}$	sans	calculé à partir de $\delta D = -38 \text{ ‰}$ , saumure de Soultz
$R_{Stz}$	$1,4952960 \cdot 10^{-4}$	sans	calculé à partir de $\delta D = -40 \text{ ‰}$ , saumure de Soultz
$[H]_{Stz}$	111,09446	mol/kg (H <sub>2</sub> O+HDO)	concentration de H dans le fluide naturel de Soultz
$[D]_{Stz}$	$7,885195 \cdot 10^{-3}$	mol/kg (H <sub>2</sub> O+HDO)	concentration de D dans le fluide naturel de Soultz
$[D]_{Trc-C}$	3233,462619	mol/kg H <sub>2</sub> O	concentration corrigé de D dans la solution traçante
$\delta D_{Stz}$	-38 à -40	‰	valeur de $\delta D$ du fluide naturel de Soultz
$[D]_0$	3233,430334	mol/kg H <sub>2</sub> O	correspond à $C_0$
$[D]_{Mes.}$	-	"	concentration du mélange (mesurée)
F	- -	sans	facteur de dilution

## 6. Annexes

### 6.1. ANNEXE A : POSTER PRESENTE A L'AIG-3, ORLEANS 22 - 25 SEPTEMBRE 1999

SERVING THE EARTH



## Deuterium tracing tests in the granitic Hot Dry Rock reservoir, Soultz-sous-Forêts, Alsace (France)

Azaroual M. and Fouillac A.M.

BRGM, Research Division - 3, avenue Claude Guillemin, BP 6099, 47000 ORLÈANS, FRANCE

**1 Introduction**

Deuterium is used in the Earth Sciences to study the circulation and origin of water in natural systems, and to characterise fluid flow and other specific parameters in aquifers (permeability, volume of water, etc.). In the future granitic Hot Dry Rock geothermal reservoir (at Soultz-sous-Forêts, Alsace) three tracer tests (Vaute *et al.*, 1998) were carried out during the 1997 circulation tests. One of these tests was based on the use of Deuterium. The aim of this work was to develop a mathematical method to convert isotopic measurements in delta unit (in ‰) to more practical units (e.g., mg/l, etc.) in order to treat deuterium as a conventional chemical tracer.

**2 Deuterium Tracing Test**

In the tracer solution, Deuterium concentration is expressed as an absolute concentration in % of D<sub>2</sub>O molecules (versus H<sub>2</sub>O molecules). The Deuterium tracer initially injected at Soultz-sous-Forêts is a mixture of H<sub>2</sub>O (3%) and D<sub>2</sub>O (97%). Forty litres of this tracer (density = 1.107, mass = 44.28 kg) corresponds to a total of 8.59 kg of Deuterium. It was injected in well GPK1 at the depth (3500 m) of the fractured zone (Vaute *et al.*, 1998) and the δD (in ‰) of the water produced out of the well GPK2 (Fig. 1) was monitored over 35 days. One difficulty in using Deuterium in such a tracing test lies in the use of different scales/units to express concentrations in Deuterium.

**3 Calculation of Deuterium concentration**

In the reservoir water (produced from well GPK2), in which the tracer solution is greatly diluted, Deuterium concentrations are usually expressed as δD values in ‰, i.e., a relative deviation with respect to a reference value (that of the snow standard). In addition, the fact that deuterium (D<sub>2</sub>O) is also present in the initial medium, i.e., the Soultz brine (-40 < δD<sub>Soultz</sub> < -38 ‰), must be taken into account.

A mathematical expression to convert isotopic measurements in delta unit (in ‰) to more practical units, mg/l, mol/kg of solution, mol/kg H<sub>2</sub>O, in order to treat deuterium as a conventional chemical tracer was developed (Azaroual and Fouillac, 1999). The expression is applicable from the tracer endmember ([D] = 6466.86 mg/kg H<sub>2</sub>O) to the background of Soultz reservoir ([D] = 16.65 mg/kg H<sub>2</sub>O). After rearrangements and simplifications, the following equation, applicable for δD < 500.0 ‰, was established for the calculation of D concentration in the solution directly from isotopic measurements in delta unit

$$[D]_{Mes.} = [D]_{Stz} \left( \frac{\delta D_{Mes.} + 1000}{\delta D_{Stz} + 1000} \right) \quad (1)$$

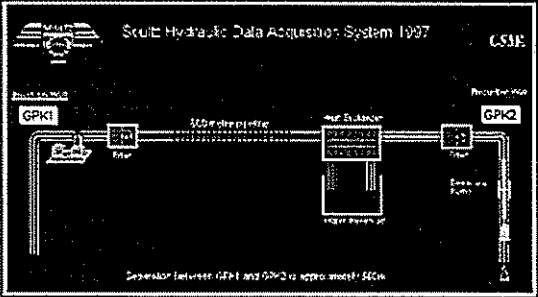
in which Stz subscript refers to Soultz reservoir brine and Mes. refers to produced water. Figure 2 shows the evolution of deuterium concentrations in returned fluids. Figure 3 presents the cumulative curves of deuterium recovered (in mg) during the 35 days of tracing test. We note the dramatic effect of the reservoir background (δD<sub>Stz</sub> = -38 or -40 ‰) on the quantification of recovered weight of deuterium.

**4 Conclusions**

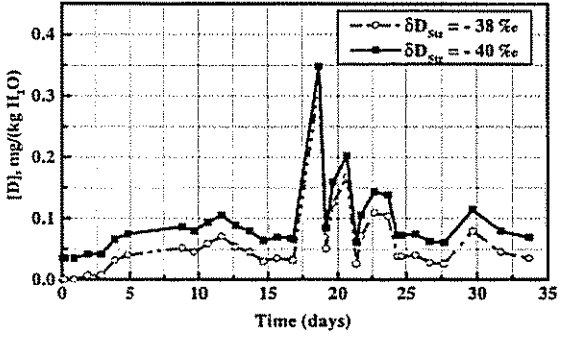
These results were used to better evaluate and characterise the hydrodynamic and transfer parameters of the hydrogeological reservoir at Soultz-sous-Forêts. Among other things, they show that, in such Deuterium tracing tests, the impact of the isotopic composition of the water present in the reservoir being tested could induce dramatic uncertainties in the calculation of recovery efficiency (Fig. 3). Consequently, it is highly advisable to precisely determine background isotopic compositions before deuterium tracing tests in natural reservoirs.

**5 References**

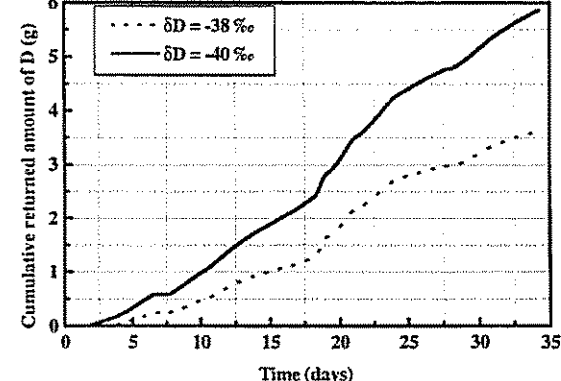
Azaroual M. and Fouillac A.-M. (1999) Traçage au deuterium à Soultz-sous-Forêts. Rapport BRGM R40 730.  
 Vaute L., Aquilina L., Gendier S., Pinault J.-L., Rose P., Broch M., and Mackay C. (1998) Tests de traçage réalisés sur le site Géothermique de Soultz-sous-Forêts (Juillet - novembre 1997) - Rapport d'essai. Rapport BRGM R40 230.



**Fig. 1 - Schematic representation of geothermal wells (GPK-1 and GPK-2) at Soultz-sous-Forêts.**



**Fig. 2 - Return curves of deuterium concentrations, used in the tracer test at Soultz, showing differences induced by the background values of δDStz.**



**Fig. 3 - Cumulative curves of amount of deuterium returned evaluated according to the 2 measured δDStz values (-38 and -40 ‰).**

BRGM  
BP 6099  
ORLÈANS  
Cedex 2  
FRANCE  
Tel: 02 38 64 31 34  
Fax: 02 38 64 31 15  
Graphic design  
BRGM  
septembre 1999

## 6.2. ANNEXE B : CALCULS DE LA CONCENTRATION EN D A PARTIR DES MESURES ISOTOPIQUES

L'équation 9 est établie à partir des considérations suivantes :

$$R_{Mes.} = \left( \frac{D}{H} \right)_{Mes.} = R_{SMOW} \left( \frac{\delta D_{Mes.}}{1000} + 1 \right) \quad (a)$$

Pour ce rapport, on peut considérer les concentrations  $[D]_{Mes.}$  et  $[H]_{Mes.}$  puisque le rapport  $\left( \frac{D}{H} \right)_{Mes.}$  qui se réfère à la même solution aqueuse peut s'écrire :

$$\left( \frac{D}{H} \right)_{Mes.} = \left( \frac{[D]}{[H]} \right)_{Mes.}$$

$$[D]_{Mes.} = [H]_{Mes.} R_{SMOW} \left( \frac{\delta D_{Mes.}}{1000} + 1 \right) \quad (b)$$

De la même façon pour le réservoir de Soultz, nous avons

$$[D]_{Stz} = [H]_{Stz} R_{SMOW} \left( \frac{\delta D_{Stz}}{1000} + 1 \right) \quad (c)$$

En remplaçant  $R_{SMOW}$  de l'équation (c) dans l'équation (b), nous obtenons l'équation suivante :

$$[D]_{Mes.} = [H]_{Mes.} \frac{[D]_{Stz}}{[H]_{Stz}} \left( \frac{\delta D_{Mes.} + 1000}{\delta D_{Stz} + 1000} \right) \quad (d)$$

Il est clair que si le rapport  $\frac{[H]_{Mes.}}{[H]_{Stz}} \sim 1$ , l'équation 9 est applicable sans incidence sur

l'évaluation de  $[D]_{Mes.}$ . Ce rapport est de l'ordre de 0,99999725 pour un  $\delta D_{Mes.} = -20$  ‰ (aboutissant à  $[D]_{Mes.} = 0,3$  mg/kg  $H_2O$ ). En revanche, si ce rapport possède des valeurs  $> 0,999$ , son effet commence à être sensible sur l'évaluation de la concentration en deutérium. Par conséquent, cette approximation est valable même pour la valeur de  $\delta D_{Mes.} = 500$  ‰ pour laquelle ce rapport n'est que de 0,999867.

## Bibliographie

- Chen X., Izatt R. M. and Oscarson J. L. (1994) Thermodynamic data for ligand interaction with protons and metal ions in aqueous solutions at high temperatures. *Chem. Rev.*, 94, 467-517.
- Fritz P., and Fontes J. Ch. (1980) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. (eds. Fontes P. and Fontes J. Ch.) Vol. 1, The terrestrial Environment, A. *Elsevier Scientific Publishing Company*.
- Hageman R., Nief G. and Roth E. (1970) Absolute isotopique scale for deuterium analysis of natural water: absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus*, 22, 712-715.
- Horita J., Wesolowski D. J., and Cole D. R. (1993) The activity-composition relationship of oxygen and hydrogen isotopes in aqueous salt solutions: vapor-liquid equilibration of single salt solutions from 50 to 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2797-2817.
- Sharlin P. (1995) Critical Review: The solubility of carbon dioxide in D<sub>2</sub>O and in mixtures of D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O. *IUPAC Report XXX*, 67-75.
- Vaute L., Aquilina L., Gentier S., Pinault J.-L., Rose P. (1998) Tests de traçage réalisés sur le site Géothermique de Soultz-sous-Forêts (juillet-novembre 1997) – Rapport d'essai. Rapport BRGM R 40230.

## Liste des figures

- Fig.1 - Différence entre les valeurs de  $pK(H_2O)$ - $pK(D_2O)$  en fonction de la température.  $\Delta(D-H)_0$  et  $\Delta(D-H)_{KCl}$  correspondent respectivement à des écarts en solutions pures ( $H_2O$  ou  $D_2O$ ) (0) et dans  $KCl$  (1M). Les valeurs dans  $KCl$  correspondent à des  $pK^*$  (stœchiométriques, non corrigés de l'effet de la salinité). Pour  $pK(H_2PO_4^-)$ - $pK(D_2PO_4^-)$ , indiqué par  $PO_4$ , il n'y a pas de données dans des solutions salées.
- Fig.2 - Courbes de restitution du deutérium (traçage Soultz) comparant l'évolution des concentrations obtenues pour des valeurs de  $\delta D_{Siz}$  de  $-38$  et  $-40$  ‰ comme bruit de fond de l'aquifère granitique de Soultz

## Liste des tableaux

- Tab.1 - Données isotopiques et les rapports D/H des différents systèmes aqueux. a, donnée moyenne des eaux naturelles (Fritz et Fontes, 1980) ; b, valeur calculée à partir des indications données par le fournisseur ; c, valeur mesurée pour la saumure de Soultz. d, valeur de  $R_{SMOW}$  (Hageman et al., 1970).

## Liste des annexes

- Ann.1 Poster présenté à l'AIG-3, Orléans 22-25 septembre 1999
- Ann.2 Calculs de la concentration en D à partir des mesures isotopiques

**BRGM**  
**DIRECTION DE LA RECHERCHE**  
**Laboratoire Géochimie et Hydrogéologie**  
BP 6009 - 45060 ORLEANS Cedex 2 - France - Tél. : (33) 02.38.64.34.34