

Stockage du CO2 dans les aquifères profonds : étude en conditions réelles des propriétés de confinement des roches de couverture et de leur altération

Pierre Bachaud

▶ **To cite this version:**

Pierre Bachaud. Stockage du CO2 dans les aquifères profonds : étude en conditions réelles des propriétés de confinement des roches de couverture et de leur altération. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL084N . tel-01749436

HAL Id: tel-01749436
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749436

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École doctorale : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Laboratoire de Réaction et de Génie des Procédés

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 07/12/2010 par

Pierre BACHAUD

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'INPL

Spécialité : **Génie des procédés et des produits**

Stockage du CO_2 dans les aquifères profonds

Etude en conditions réelles des propriétés de confinement des roches de couverture et de leur altération

Directeur de thèse :	Jean-Pierre LECLERC	Directeur de recherche, Nancy
Président du jury :	Daniel TONDEUR	Directeur de recherche, Nancy
Rapporteurs :	Jacques SCHOTT	Directeur de recherche, Toulouse
	Michel QUINTARD	Directeur de recherche, Toulouse
Examinateur :	Roland HELLMANN	Chargé de recherche, Grenoble
	Philippe BERNE	Ingénieur de recherche, Grenoble
	François RENARD	Professeur, Grenoble

Résumé

Une solution prometteuse pour diminuer les émissions anthropogéniques de gaz à effet de serre consiste à injecter une partie des rejets industriels de CO_2 dans des formations souterraines. Celles-ci comportent un réservoir entouré de roches de couverture, qui constituent la première barrière à la migration des fluides. La caractérisation de leurs propriétés de confinement et de leur évolution en présence de CO_2 est donc un élément clé de la sécurité d'un site de stockage.

Le travail présenté propose une méthodologie, appliquée ici à des roches carbonatées du bassin parisien, permettant de mesurer les paramètres de transport de roches de couverture et les conséquences d'un vieillissement en conditions représentatives de celles d'un stockage en aquifère profond. La pression de percée, le coefficient de diffusion des produits de dissolution du CO_2, et la perméabilité, paramètres contrôlant les principaux mécanismes de fuite, ont été mesurés avant et après altération des matériaux par réaction avec une saumure saturée en CO_2 dans des conditions thermodynamiques typiques d'un réservoir (environ 80°C et 100 bar). Les résultats obtenus ont révélé un bon comportement global des roches, mais également une forte diminution du potentiel de confinement en présence de défauts structurels initiaux (fractures rebouchées, pores de grand diamètre...).

Une simulation numérique décrivant les évolutions de la formation rocheuse non-fissurée sur une durée de 1000 ans a été réalisée en s'appuyant sur des paramètres mesurés directement ou obtenus par modélisation des essais d'altération. Elle a montré que les transformations engendrées par le stockage de CO_2 sous une roche de couverture homogène restent très limitées spatialement.

Mot clés : stockage de CO_2, roche de couverture, porosité, pression capillaire, coefficient de diffusion, traceurs radioactifs, perméabilité, transport réactif, carbonates, modélisation géochimique

Abstract

A promising solution to reduce anthropogenic emissions of greenhouse effect gases consists in the injection and long-term storage of a part of the industrial carbon dioxide discharges in underground formations. These formations must be composed of a reservoir surrounded by tight caprocks, which represent the first barrier preventing fluids migration. The characterization of their confining properties and of their evolution in presence of CO_2 is thus a key element regarding a storage site security.

This work presents a methodology allowing the measurement of caprocks transport parameters and the consequences of an alteration under representative conditions of deep aquifers storage. This methodology was applied to carbonate rocks from the Paris basin. The breakthrough pressure, the diffusion coefficient of CO_2 dissolution products, and the permeability, controlling parameters of leakage mechanisms, were measured before and after alteration of the materials by reaction with a CO_2-saturated brine under reservoir thermodynamic conditions (about 80°C and 100 bar). Results revealed a satisfactory global behaviour under these aggressive conditions, but also a strong diminution of the confinement potential in presence of initial structural faults (sealed fractures, large-diameter pores…) forming higher-permeability zones.

A numeric simulation describing the evolution of a homogeneous rock formation during 1000 years was also realized based on parameters directly measured or obtained by modelling of the alteration experiments. It showed that the transformations brought by the CO_2 storage under a rock formation with no initial faults remain very localized spatially.

Keywords: CO_2 storage, caprock, porosity, capillary pressure, diffusion coefficient, radioactive tracers, permeability, reactive transport, carbonates, geochemical modelling

Remerciements

De toute la rédaction de cette thèse, voici certainement la partie que j'attaque avec le plus de pression. D'une part parce que c'est sans doute celle qui sera la plus lue par la suite. D'autre part parce que le travail accompli n'aurait jamais été possible tout seul et que c'est ici l'occasion de remercier les personnes qui ont participé, de près ou de loin, à son aboutissement.

En premier lieu, je voudrais donc remercier les membres de mon jury : son président, M. Daniel Tondeur, mon examinateur, M. Roland Hellmann, et mes deux rapporteurs, M. Michel Quintard et M. Jacques Schott. Ils ont évalué le travail réalisé avec justesse, en soulignant ses points forts comme ceux moins bons, et je les remercie de leur analyse.

Ensuite, une part de cette thèse revient de droit aux personnes qui m'ont encadré. Jean-Pierre Leclerc et Michel Sardin, mes directeurs de thèse au LRGP, ont ainsi monté ce sujet, m'ont accordé leur confiance pour le mener à bien et m'ont ensuite épaulé durant ces trois années, tout ceci malgré les quelques 500 km qui séparent Grenoble de Nancy. J'aimerais aussi chaleureusement remercier François Renard du LGCA, qui a très gentiment apporté son expertise de géologue et son regard critique sur nos recherches. Il m'a également montré qu'il était possible de parler sérieusement de travail dans des cadres plus agréables que celui du bureau, et je m'en souviendrais bien volontiers. Enfin, mes remerciements les plus vifs vont sans conteste à Philippe Berne, ferrovipathe cinéphile devant l'éternel mais également encadrant de grande qualité au CEA. Il a su me prêter une oreille patiente et attentive, et a été d'une aide inestimable, d'un point de vue scientifique aussi bien qu'humain, durant cette thèse comme durant le stage qui l'a précédée. J'ai beaucoup apprécié travailler avec lui et c'est avec beaucoup de plaisir que, je l'espère, je peux le compter parmi mes amis.

Le paragraphe suivant est dédié à mes collègues du LCSN, que j'ai eu la chance de côtoyer pendant près de trois ans et demi. Je voudrais en particulier remercier : Sakina, technicienne incroyablement sympathique, qui m'a tout appris de l'analyse élémentaire et a su écouter mes doléances de divers ordres avec un étonnant intérêt ; Daniel, vétéran des traceurs, ravitailleur de tournoi de foot, et appui technique de grande qualité ; David et son aide précieuse en étanchéité, véritable lapin duracell sur un terrain de squash ou de tennis, mais dont les goûts en terme de ballon ovale sont bien plus discutables ; Arnaud, compadre d'apéro et de vieux manoir, réparateur hors-pair de vélo ou d'ipod, et une bonne humeur à quasi toute épreuve ; Christophe et ses christophades, maître de la diffusion et des radionucléides, terriblement gentil malgré sa tentative de contamination en première année ; Jacques, pour ses conseils divers, en géoscience comme en séduction ; Véronique, pour son aide lors de notre tentative d'impression au Chlore 36 et ses mémorables soirées piscine-moules ; Sylvie, pour sa patience vis-à-vis de mes interrogations géochimiques et ICPMSiques ; Stéphanie S., qui a su, avant de migrer plus au sud, faire de moi un Phreeqc-maniaque ; Stéphanie B., pour son charme calédonien et sa sincère gentillesse ; Aurélien, pour son unique blague qu'il aura su faire durer trois ans, son abnégation en défense centrale, et sa participation assidue aux apéros ; François, dit Efessay, pour sa science du polissage et du microscope.

Une mention spéciale à mes compagnons de précarité, Julien J., Julien B., Mervyn, Caroline, Maryline, Bertrand, à l'époque en post-doc ou CDD, pour toutes nos soirées au O'Callaghan, en concert, et autres. Egalement, une pensée pour certains de nos stagiaires : Carlos, Emeline, François, Clément, Clémence, Déborah, Laura, auxquels je souhaite le meilleur pour la suite. Enfin, je remercie pour toute leur aide, leurs conseils, leur soutien, mes frères et sœurs thésards, à commencer par les anciens : Pierre, désormais chercheur d'or noir et propriétaire, qui m'a incroyablement aidé lors de mes débuts dans les milieux poreux, et Jorice, maintenant amateur de thé et de menthe, et qui sait, peut-être bientôt de rugby ; la

contemporaine : Elsa, scientifique, grimpeuse et gymnaste de grande qualité, angoissée comme pas deux, mais à qui est promise une belle carrière quelle que soit la voie qu'elle choisisse ; et les nouveaux : Nicolas, dont la maîtrise des nanoparticules n'a d'égale que celle des verres à ballon et des gants de gardien, et Mathilde, qui multiplie les exploits en montagne et qui, quoi que j'ai pu en dire, fera une thèse d'une grande qualité.

Je ne peux citer ici tout le monde, mais je garderais un excellent souvenir des personnes que j'ai croisé au LCSN, et des barbecues, piscines, sorties ski, tournois de foot et j'en passe, que nous avons pu faire ensemble.

Egalement, je ne peux évoquer ces trois années de thèse sans penser à mon équipe de foot du CEA et à l'ambiance incroyable qui y règne. Bien que le nombre de bières bues dépasse très largement celui des buts marqués, j'aurais passé avec ces gars-là des années extraordinaires d'un point de vue humain comme sportif. Un énorme merci, donc, à : Yann « Black Sheep » et nos sorties au TB, Mathieu « Cheuck MM » et nos soirées cinéma d'auteur, Vincent « PtiQ » et nos innombrables victoires au blind-test, Nicolas « Jaminn' » et son expertise en plomberie, Steph « Séquoia » et ses leçons d'escalade, Mike « Momopulmoné » et son humour au vitriol, Damien « Boudiwall » et sa maîtrise de Pikachu, Régis « Poulet » et ses week-ends baudrier, Romain « Rhum1 » et sa chaise camerounaise, Romain « La Machoire » et tous nos matchs en défense, Alain « Toumoux » et ses coups d'épaule, Denis « Président » et le boulot dingue qu'il fait pour la section, Sylvain « Sly » et son brassard de capitaine, Edouard « Doudou » et Samir « Mr Propre » et leur talent de journaliste, Matteo « Mario » et Paolo « Titto » et leurs contacts chez les Erasmus... A ceux-là, il faut ajouter tous ceux que j'oublie et tous les vétérans, retrouvés chaque année pour un match au sommet (qu'on finira bien par gagner).

Je voudrais aussi embrasser tous mes amis : Jean, Jo, Nico, Beni, Cheval, Renaud, Jean-Ga, Tom, Elo, Thomas, Run, Sophie, Seb, Mathilde, Lionel, Pierre, Gaëlle, Romain, Julien, Matthieu, Claire, Franck, Olivier, chacun que je connais depuis plus ou moins longtemps, que je vois plus ou moins souvent, mais sans qui je ne serais définitivement pas grand-chose.

Enfin, le dernier mot revient de droit à mon frère, mes grands-parents, mes cousins, mes cousines, mes neveux, mes nièces, mes oncles, mes tantes, et en particulier à mes parents, Jean-Marc et Nicole, qui m'ont toujours soutenu et encouragé quel que soit le projet dans lequel je m'engageais. J'espère avoir appris d'eux le goût de l'effort et celui du travail (à peu près) bien fait, et c'est à eux, ainsi qu'à Philippe, que je dédie cette thèse.

Table des matières

Introduction générale **1**

Liste des variables **3**

Liste des figures **5**

Liste des tableaux **10**

Chapitre 1 : Position du problème **13**

1.1. Le dioxyde de carbone : un gaz à effet de serre 15

1.2. Le stockage dans les bassins sédimentaires 19

1.2.1. Les critères de sélection de site 19

1.2.2. Les bassins sédimentaires 20

1.2.2.1. Les gisements d'hydrocarbures 21

1.2.2.2. Les veines de charbons inexploitables 22

1.2.2.3. Les aquifères salins profonds 22

1.3. Les différents mécanismes de piégeage du CO_2 au sein d'un aquifère 23

1.3.1. Le piégeage résiduel 23

1.3.2. Le piégeage par dissolution 23

1.3.3. Le piégeage structurel 24

1.3.4. Le piégeage minéralogique 24

1.4. Mécanismes de fuites potentielles au travers de la couverture 25

1.4.1. Migration sous forme supercritique 25

1.4.1.1. Propriétés du CO_2 supercritique 25

1.4.1.2. Percée capillaire 26

1.4.2. Migration sous forme dissoute 28

1.4.2.1. Produits de dissolution du CO_2 28

1.4.2.2. Diffusion moléculaire 29

1.4.2.3. Perméation 30

1.5. Conséquences géochimiques d'une injection 31

1.5.1. Acidification de la saumure 32

1.5.2. Réactivité minéralogique 32

1.5.3. Transport réactif 33

1.5.4. Impact sur les propriétés de transport 35
1.5.4.1. Etudes expérimentales 35
1.5.4.2. Etudes numériques 35
1.6. Conclusion et démarche adoptée 37

Chapitre 2 : Propriétés des roches de couverture carbonatées du site de Charmottes 41

2.1. Origine et description visuelle des matériaux étudiés 43
2.2. Composition minéralogique 45
2.2.1. Diffraction de rayons X 45
2.2.2. Imagerie MEB et analyse EDS 48
2.2.3. Analyse élémentaire 49
2.2.4. Cartographie élémentaire 50
2.3. Caractérisation du réseau poreux 53
2.3.1. Mesures de porosité 54
2.3.1.1. Prise en eau 54
2.3.1.2. Porosimétrie mercure 55
2.3.2. Distribution de taille de pores 56
2.3.3. Surface spécifique 59
2.4. Conclusion 60

Chapitre 3 : Méthodes expérimentales 63

3.1. Mesure des paramètres de transport 64
3.1.1. Etude de la pression capillaire 64
3.1.1.1. Méthodes existantes 64
3.1.1.2. Mesure de la pression résiduelle 67
3.1.2. Mesure du coefficient de diffusion en milieu poreux 69
3.1.2.1. Méthodes existantes 69
3.1.2.2. Méthode de diffusion « au travers » 71
3.1.3. Mesure de perméabilité 75
3.1.3.1. Méthodes existantes 75
3.1.3.2. Méthode du gaz-traceur 76
3.2. Altération des roches de couvertures 79
3.2.1. Vieillissement par diffusion 80
3.2.2. Vieillissement par perméation 81

3.3. Conclusion et organisation des essais 82

Chapitre 4 : Paramètres de transport des roches non-altérées 85

4.1. Mesure de la pression résiduelle 87

4.2. Propriétés de diffusion 89

4.2.1. Eau tritiée 89

4.2.2. Ions bicarbonates marqués au carbone 14 92

4.2.3. Comparaison HTO/ $H^{14}CO_3^-$ 93

4.3. Perméabilité 96

4.4. Conclusion 98

Chapitre 5 : Etude des roches de couverture après altération 101

5.1. Modification des propriétés générales 103

5.1.1. Observations visuelles 103

5.1.1.1. Altération par diffusion de saumure acidifiée 103

5.1.1.2. Altération par perméation de saumure acidifiée 105

5.1.2. Transformations géochimiques 108

5.1.2.1. Suivi de masse 108

5.1.2.2. Analyse de la saumure 109

5.1.2.3. Diffraction de Rayons X 114

5.1.2.4. Imagerie MEB et analyse EDS 118

5.1.2.5. Cartographie élémentaire 121

5.1.2.6. Bilan des réactions géochimiques 124

5.1.3. Evolution du réseau poreux 125

5.1.3.1. Mesures de porosité 125

5.1.3.2. Distribution de taille de pores 126

5.2. Etude des paramètres de transport 129

5.2.1. Mesure de la pression résiduelle 129

5.2.2. Propriétés de diffusion 130

5.2.3. Perméabilité 133

5.3. Conclusion 135

Chapitre 6 : Modélisation géochimique : extrapolation à un cas de stockage à grande échelle 137

6.1. Eléments de géochimie 139

6.1.1. Dissolution du CO_2 en conditions de stockage 139

6.1.2. Equilibre de réaction 141
6.1.3. Cinétiques réactionnelles 142
6.1.4. Couplage chimie/transport 142
6.2. Modélisation des essais d'altération 143
6.2.1. Calculs des conditions aux limites et initiales 144
6.2.1.1. Base de données et composition minéralogiques initiales 144
6.2.1.2. Calcul des conditions initiale et aux limites 145
6.2.2. Modélisation batch d'une expérience d'altération par diffusion 147
6.2.2.1. Description du modèle 148
6.2.2.2. Résultats des simulations 150
6.2.3. Modélisations de transport réactif des expériences d'altération 155
6.2.3.1. Description des modèles 155
6.2.3.2. Résultats des simulations 157
6.3. Extrapolation à un cas de stockage à grande échelle 163
6.3.1. Description du modèle 163
6.3.2. Résultats 164
6.3.3. Conclusion 166

Conclusion générale et perspectives 169

Références bibliographiques 175

Annexes 187

Introduction générale

Ce mémoire s'inscrit dans le contexte général du stockage géologique de dioxyde de carbone dans les aquifères salins profonds et de la sécurité des sites post-injection. Il présente les travaux réalisés pour la caractérisation de roches de couverture carbonatées et l'étude du comportement de leurs propriétés de confinement en présence de CO_2.

Les roches de couverture constituent les premières barrières empêchant la migration du CO_2 hors du réservoir. En l'abscence de fractures et autres défauts, les fuites potentielles se font par transport dans le réseau poreux des matériaux et selon trois principaux mécanismes. Lorsque le CO_2 est sous forme supercritique, un envahissement des roches de couverture est possible si la surpression de la bulle est suffisante pour vaincre les forces capillaires. Sous forme dissoute, il peut être transporté dans le réseau poreux en réponse à un gradient de pression, par perméation, ou en conséquence de l'agitation moléculaire, par diffusion. Le CO_2 est également un composant qui acidifie la saumure dans laquelle il se dissout, et son injection modifie donc grandement l'équilibre géochimique du sous-sol. Des réactions de dissolution ou précipitation minérale sont donc attendues, et entraînent une évolution des propriétés de transport des roches avec le transfert de CO_2. L'étude de ces différents phénomènes et de leurs conséquences vis-à-vis de la sécurité des sites d'injection a donc été menée par la réalisation d'un ensemble d'essais expérimentaux et numériques. Une des difficultés majeures lors de la caractérisation de ces matériaux compacts est la lenteur des processus de transfert, et des expériences innovantes permettant des mesures précises dans des délais acceptables ont donc dues être mises en place.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres, qui peuvent être regroupés en trois grandes parties. La première, constituée du chapitre 1, présente le contexte de cette étude. Elle précise notamment les motivations environnementales et politiques de la capture et du stockage de CO_2, les différents types de formations géologiques susceptibles d'être utilisés pour la séquestration, et les divers mécanismes de piégeage conduisant à la neutralisation du CO_2 injecté. Les lois principales permettant la description du transfert de fluide en milieu poreux sont également rappelées. Les conséquences géochimiques d'une injection de CO_2 sont abordées à travers les réactions avec la saumure et les minéraux, et les schémas d'altération possibles engendrés par son transport réactif. Enfin, sont présentés les principaux résultats de la littérature sur l'influence du CO_2 sur les propriétés de transport de formations rocheuses. Ce premier chapitre est conclu en exposant la stratégie adoptée afin d'étudier les conséquences sur les paramètres de roches carbonatées du bassin parisien d'une exposition à une saumure acidifiée par dissolution de CO_2.

La seconde partie regroupe les travaux expérimentaux réalisés durant cette thèse. Le chapitre 2 présente les propriétés générales des matériaux étudiés, telles leur origine, composition minéralogique ou porosité. Dans le chapitre 3, les méthodes expérimentales permettant la mesure des paramètres de transport sont décrites, ainsi que les techniques utilisées pour le vieillissement des matériaux en conditions physico-chimiques représentatives de celles d'un stockage. Enfin, les valeurs de pression capillaire, coefficient de diffusion, et perméabilité obtenues avec les différents échantillons étudiés sont présentées dans les chapitres 4 et 5. Le premier décrit les mesures réalisées sur les matériaux non-altérés et compare les propriétés des roches étudiées à celles de couvertures classiques. Le chapitre 5 rend compte des évolutions de la composition et arrangement minéralogique, des caractéristiques du réseau poreux, et des paramètres de transport des matériaux vieillis, et conclut sur leurs conséquences sur le confinement des fluides.

Enfin, Le chapitre 6 présente les travaux de modélisation. La simulation numérique des expériences d'altération menées en laboratoire a permis l'optimisation de certains paramètres ainsi qu'une meilleure compréhension des processus intervenant lors du vieillissement des roches. L'extrapolation de ces résultats a ensuite conduit à la réalisation d'un modèle à long terme et grande échelle, décrivant le comportement des roches de couverture pour une durée de 1000 ans.

A la lumière de cette étude, des perspectives de recherche pour une meilleure compréhension des phénomènes survenant lors du stockage de CO_2 et leur modélisation sont proposées.

Liste des variables

Lettres romaines :

a_i	Activité chimique de l'espèce *i*	-
A	Activité nucléaire volumique	$dpm.m^{-3}$
a	Activité nucléaire	dpm
A_m	Surface réactive du minéral *m*	m^2
A_{tot}	Activité totale	dpm
b	Paramètre de Klinkenberg	Pa^{-1}
C	Concentration molaire	$mol.L^{-1}$ ou $mol.m^{-3}$
C_0	Concentration initiale	$mol.L^{-1}$ ou $mol.m^{-3}$
c_S	Capacité de stockage spécifique	m^{-1}
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
Da	Nombre de Damköhler	-
E_a	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
f	Fugacité	-
$[i]$	Concentration normée de l'espèce *i*	-
I	Force ionique	$mol.L^{-1}$
IAP	Produit d'activité ionique	-
j	Densité de flux molaire	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
J	Flux molaire	$mol.s^{-1}$
j_m	Densité de flux massique	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
K	Constante d'équilibre	-
k	Perméabilité	m^2
k_m	Constante de vitesse de réaction du minéral *m*	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
l	Longueur	m
L	Longueur de l'échantillon	m
l^*	Longueur caractéristique	m
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
m	Masse	kg
m_S	Poids volumique	$N.m^{-3}$
P	Pression totale	Pa ou bar
p	Pression partielle normée	-
Pe	Nombre de Péclet	-
P_i	Pression partielle de l'espèce *i*	Pa ou bar
P_S	Produit de solubilité	-
Q	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
r	Rayon	m
R	Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
r_m	Vitesse de réaction du minéral *m*	$mol.kg^{-1}.s^{-1}$
S	Surface de la section droite de l'échantillon	m^2
SI	Indice de saturation	-
t	Temps	s
T	Température	°C ou K

t^*	Temps caractéristique	s
u	Vitesse	$m.s^{-1}$
U	Vitesse de Darcy	$m.s^{-1}$
V	Volume	$m^3.s^{-1}$
w	Fraction massique	-
x	Fraction molaire	-
z_i	Charge de l'espèce i	-

Lettres grecques :

α	Constante de taux de réaction	s^{-1}
β	Compressibilité	Pa^{-1}
γ	Coefficient d'activité	-
δ	Constrictivité	-
ε	Porosité	-
ζ	Coefficient de fugacité	-
κ	Conductivité	$S.m^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
ξ	Potentiel	V
ξ_Z	Potentiel Zeta	V
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ	Tension superficielle	$N.m^{-1}$
τ	Tortuosité	-
φ	Flux normé	$m^2.s^{-1}$
Φ	Flux normé moyen	$m^2.s^{-1}$
χ	Longueur réciproque de Debye-Hückel	m^{-1}
ψ	Humidité relative	-
Ω	Ratio de saturation minérale	-

Indices :

0	en eau libre ou initiale	*g*	gaz
∞	intrinsèque	*ini*	initial
a	apparent	*l*	liquide
am	réservoir amont	*m*	massique
av	réservoir aval	*moy*	moyen
b	de percée	*nw*	fluide non-mouillant
c	capillaire	*p*	de pore
d	sec	*r*	résiduelle
e	effectif	*s*	saturé
en	d'entrée	*t*	total
eq	à l'équilibre	*w*	fluide mouillant
fin	final		

Liste des figures

Figure 1 : Variations des températures moyennes annuelles mondiales (à gauche) et européennes (à droite) (AEE, 2007a) 15
Figure 2 : Histogramme des différents facteurs de modification de la quantité d'énergie émise ou reçue par la Terre (IPCC, 2007) 15
Figure 3 : Représentation schématique des méthodes d'injection océanique (IPCC, 2005) 17
Figure 4 : Comparaison de CO_2 émis et piégé pour une centrale de référence équipée d'un système de piégeage et stockage du dioxyde de carbone (PSC) (IPCC, 2005) 18
Figure 5 : Principe de fonctionnement du projet Sleipner (IPCC, 2005) 18
Figure 6 : Variations de la densité du CO_2 avec la profondeur, en considérant un gradient géothermique de 25°C/km et une température à la surface de 15°C. Les cubes représentent le volume relatif occupé par le CO_2. (IPCC, 2005) 19
Figure 7 : Les différentes formes de stockage géologique (IPCC, 2005) 20
Figure 8 : Schéma de récupération assistée d'hydrocarbures en utilisant du CO_2 (IPCC, 2005) 21
Figure 9 : Isotherme d'adsorption du dioxyde de carbone, du méthane et de l'azote sur le charbon (IPCC, 2005) 22
Figure 10 : Part de CO_2 piégé selon les différents mécanismes et échelle de temps correspondante (IPCC, 2005) 23
Figure 11 : a. Stockage « ouvert » à gauche, b. Stockage « fermé » à droite (Bentham et Kirby, 2005) 24
Figure 12 : Diagramme de phase du CO_2 (Lumia, 2002) 25
Figure 13 : Définition de l'angle de contact, noté θ 26
Figure 14 : Principe du phénomène de percée capillaire et de réimbibition. Les indices en, b et r correspondent respectivement aux pressions d'entrée, de percée et résiduelle. 28
Figure 15 : Pourcentage de l'ion HCO_3^- en solution en fonction du pH à 25°C (Appelo et Postma, 2004) 28
Figure 16 : Schématisation de la tortuosité 30
Figure 17 : Représentation schématique des variations des perméabilités relatives liquide (k_{rw}) et gazeuse (k_{rg}) avec la saturation en eau (Scanlon et al., 2002) 31
Figure 18 : Les différents régimes d'altération (d'après (Daccord et al., 1993b)) 34
Figure 19 : Représentation schématique des différents régimes d'altération (Daccord et al., 1993a) 34

Figure 20 : Observations à la loupe binoculaire de coupes perpendiculaires au plan de dépôt43
Figure 21 : Photos des carottes étudiées 44
Figure 22 : Lames minces des quatre roches de couverture 45
Figure 23 : Diffractogrammes de rayons X des carottes étudiées 47
Figure 24 : Images MEB en électrons rétro-diffusés des lames minces, avec C : calcite, A : ankérite, D : dolomite, P : pyrite, Q : quartz, I : illite, K : kaolinite, ε : porosité 48
Figure 25 : Zoom sur une fissure observée sur une tranche perpendiculaire au plan de dépôt de la carotte 107 B (MEB, électrons rétrodiffusés) 49
Figure 26 : Cartographie minéralogique obtenue par traitement d'images 52
Figure 27 : Cartes élémentaires et vue optique pour l'échantillon 106 53
Figure 28 : Distributions de taille de pore. Les données obtenues lors de l'essai n°1 sont associées aux ordonnées de gauche, tandis que celles de l'essai n°2 sont associées aux ordonnées de droite. 58
Figure 29 : Composition minéralogique 60
Figure 30 : Porosité mesurée selon les différentes techniques 61
Figure 31 : Distributions de taille de pores 61
Figure 32 : Courbe d'intrusion de mercure pour un échantillon de 107 B. Le point d_e désigne approximativement le diamètre de pore correspondant au début de l'envahissement significatif du matériau. 65
Figure 33 : Résultat d'une expérience de mesure de pression de percée par la méthode pas à pas pour un échantillon d'argile (Gallé, 2000) 65
Figure 34 : Application de la méthode d'injection continue pour deux échantillons de roches de couverture (Rudd et Pandey, 1973) 66
Figure 35 : Schéma de principe de la méthode de pression d'entrée dynamique 66
Figure 36: Schémas de principe de la mesure de la pression résiduelle (Hildenbrand et al., 2002) 67
Figure 37 : Schéma de la cellule de Hassler utilisée 68
Figure 38 : Schéma du montage de la mesure de la pression résiduelle 69
Figure 39 : Résultat typique de mesure de pression résiduelle obtenu avec un échantillon de 107 A 69
Figure 40 : Schéma de principe pour la méthode des demi-cellules. C(x,t) est la concentration en traceur à un point et pour un temps donné, C_0 est la concentration initiale contenue dans le premier échantillon. 70

Figure 41 : Schéma de principe de la diffusion au travers. C_{am} et C_{av} sont respectivement les concentrations en traceurs dans les réservoirs amont et aval, L est la longueur de l'échantillon. 71
Figure 42 : Schéma d'une cellule de diffusion 72
Figure 43 : Résultat typique d'expérience de diffusion obtenu avec un échantillon de Comblanchien 75
Figure 44 : Schéma du montage de la mesure de la perméabilité 78
Figure 45 : Résultat typique de mesure de perméabilité obtenu avec un échantillon de 106 .. 78
Figure 46 : Photo des cellules haute pression utilisées pour l'altération par diffusion 80
Figure 47 : Schéma de principe de l'altération par diffusion 80
Figure 48 : Schéma du montage d'altération par perméation 81
Figure 49 : Résultats typique d'expériences de diffusion 89
Figure 50 : Deux essais successifs de diffusion montrant le pic de flux et sa disparition 90
Figure 51 : Représentation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité ou de la solubilité pour différents types de matériaux 92
Figure 52 : Définition du potentiel Zeta (Malvern Instruments, 2010) 94
Figure 53 : Variations des paramètres de transport au sein d'une même carotte 100
Figure 54 : Echantillons 106-8 avant et après vieillissement 104
Figure 55 : Echantillon 107 A-4 avant et après vieillissement 104
Figure 56 : Echantillon 107 B-2 avant et après vieillissement et découpe 105
Figure 57 : Observation de coupes transversales de deux échantillons de la carotte 107 B avant et après vieillissement 105
Figure 58 : Echantillon 106-9 après altération par perméation 106
Figure 59 : Observation de l'échantillon 106-9 en micro-tomographie X. Le jaune pâle représente la porosité. 106
Figure 60 : Echantillon 107 A-7 avant et après vieillissement 106
Figure 61 : Echantillon 107 B-9 avant et après vieillissement 107
Figure 62 : Echantillon 109-2 après altération par perméation 107
Figure 63 : Différence de masse entre deux ouvertures successives 108
Figure 64 : Variations de la composition chimique des saumures utilisées lors des vieillissements par diffusion et perméation 112
Figure 65 : Diffractogrammes complets et zoom sur la région ankérite/dolomite des échantillons altérés par diffusion 117
Figure 66 : Surface de l'échantillon 106-4 après son altération par diffusion, avec : C : calcite, Q : quartz 118

Figure 67 : Surface de l'échantillon 107 A-8 après son altération par diffusion, avec : C : calcite, A : ankérite, I : illite, O : oxyde 119
Figure 68 : Composition de l'argile formée 120
Figure 69 : Surface de l'échantillon 107 B-2 après son altération par diffusion, avec : C : calcite, Q : quartz, A : ankérite, O : oxyde, I : illite 120
Figure 70 : Composition chimique de l'oxyde observé 121
Figure 71 : Cartographie minéralogique des échantillons après leur altération par perméation 123
Figure 72 : Dimensions et géométrie simplifiée du chemin traversant l'échantillon 106-9 .. 125
Figure 73 : Distribution de taille de pore de l'échantillon 106-4 altéré par diffusion..... 127
Figure 74 : Distributions de taille de pores des échantillons de la carotte 107 A altérés par diffusion (a et b) et perméation (c et d) 127
Figure 75 : Distributions de taille de pores des échantillons de la carotte 107 B altérés par diffusion (a et b) et perméation (c et d) 128
Figure 76 : Représentation théorique de l'altération d'un pore par diffusion ($t_3 > t_2 > t_1$)..... 128
Figure 77 : Représentation théorique de l'altération d'un pore par perméation ($t_3 > t_2 > t_1$) . 129
Figure 78 : Mesures de diffusion d'$H^{14}CO_3^-$ dans l'échantillon 106-8..... 131
Figure 79 : Mesures de diffusion d'$H^{14}CO_3^-$ dans l'échantillon 107 B-8 131
Figure 80 : Evolution des propriétés de confinement avec le vieillissement des matériaux. Les symboles pleins indiquent un échantillon altéré par diffusion, les symboles vides une altération par perméation..... 135
Figure 81 : Evolution du coefficient d'activité d'une espèce hypothétique M^{2+} avec la force ionique *I* et domaines couverts par les différents modèles existants (figure BRGM)..... 140
Figure 82 : Stratégie de modélisation adoptée 144
Figure 83 : Comparaison des concentrations élémentaires totales calculées avec Phreeqc et Tougreact pour les eaux n°1 147
Figure 84 : Conditions du modèle Phreeqc d'altération..... 148
Figure 85 : Conditions et géométries des modèles Toughreact d'altération par diffusion et perméation 156
Figure 86 : Comparaison des concentrations élémentaires totales calculées avec Phreeqc et Toughreact pour les eaux n°3 158
Figure 87 : Variations de porosité au sein d'un échantillon 106 avec la durée d'altération .. 160
Figure 88 : Variations de porosité au sein d'un échantillon 107 A avec la durée d'altération 161

Figure 89 : Variations de porosité au sein d'un échantillon 107 B avec la durée d'altération 161
Figure 90 : Variations de porosité au sein d'un échantillon 109 avec la durée d'altération par perméation 162
Figure 91 : Géométrie de la zone modélisée 164
Figure 92 : Conditions du modèle à grande échelle 164
Figure 93 : Profil de pH en fonction de la durée de simulation aa 164
Figure 94 : Profil de carbone dissous en fonction de la durée de simulation 164
Figure 95 : Evolution de la porosité avec la durée de simulation dans la zone au contact du réservoir 165
Figure 96 : Evolution de la fraction volumique de calcite, pyrite et quartz après 1000 ans .. 165
Figure 97 : Montage hypothétique permettant la mesure des paramètres de transport en cours d'altération 173

Liste des tableaux

Tableau 1 : Masse volumique et viscosité du CO_2 dans ses différents états (d'après (National Institute of Standards and Technology, 2002) et (Division scientifique de l'Air Liquide, 2002)). T_{crit} et P_{crit} indiquent respectivement la tempéarture et la pression au point critique.. 26
Tableau 2 : Solubilité du CO_2 à 50 et 100°C, de 20 à 200 bar, pour de l'eau pure et de la saumure (d'après (Koschel et al., 2006)). x est la fraction molaire (-), C la concentration molaire (M ou $mol.L^{-1}$)..... 29
Tableau 3 : Conditions expérimentales des essais d'altération de la littérature..... 39
Tableau 4 : Conditions des travaux de modélisation de la littérature 40
Tableau 5 : Teneur et formule chimique des minéraux présents dans les échantillons 50
Tableau 6 : Composition chimique de la saumure utilisée dans cette étude 54
Tableau 7 : Porosité connectée mesurée par prise en eau. Les valeurs entre parenthèses sont des erreurs relatives données en %..... 55
Tableau 8 : Porosité connectée mesurée par porosimétrie mercure. L'erreur relative pour ces mesures est d'environ 4%. 56
Tableau 9 : Surface spécifique mesurée par adsorption d'azote 59
Tableau 10 : Conditions initiales et aux limites de la méthode des demi-cellules..... 70
Tableau 11 : Conditions initiales et aux limites de la méthode de diffusion au travers..... 72
Tableau 12 : Coefficients de diffusion en eau libre de l'eau tritiée et des produits de dissolution du CO_2 pour différentes température (d'après (Wang et al., 1953; Kigoshi et Hashitani, 1963))..... 73
Tableau 13 : Répartition des échantillons lors des différentes expériences..... 84
Tableau 14 : Résultats des mesures directes de pression résiduelle pour le couple saumure/N_2 et de l'extrapolation pour le couple saumure/CO_2 en conditions de stockage 87
Tableau 15 : Valeurs d'angle de contact et de tension superficielle utilisées..... 88
Tableau 16 : Valeurs de pression capillaire mesurées dans la littérature sur des roches de couverture..... 88
Tableau 17 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des porosités obtenues en HTO 90
Tableau 18 : Exemples de coefficients de diffusion effectifs mesurés dans la littérature sur des roches de couverture..... 91
Tableau 19 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des porosités obtenues en $H^{14}CO_3^-$ 92

Tableau 20 : Rapport des données issues de la diffusion d'HTO et de celles issues de la diffusion d'$H^{14}CO_3^-$ 93
Tableau 21 : Mesure du potentiel Zeta pour les quatre matériaux 94
Tableau 22 : Résultats des essais de perméabilité et influence de la pression de confinement, notée P_c 96
Tableau 23 : Rapports des perméabilités intrinsèques moyennes, $k_{\infty,moy}$, mesurées sous les différentes pressions de confinement 97
Tableau 24 : Certaines perméabilités intrinsèques mesurées dans la littérature sur des roches de couverture 97
Tableau 25 : Différences des masses après et avant altération 109
Tableau 26 : Hausses théoriques de porosité déduites des variations de masse 109
Tableau 27 : Composition chimique moyenne normée des saumures après une semaine d'altération 113
Tableau 28 : Comparaison des variations de masse déduites de la composition des saumures et directement mesurées 114
Tableau 29 : Récapitulatif des principales réactions géochimiques 124
Tableau 30 : Porosités mesurées après altération des échantillons 125
Tableau 31 : Résultats des mesures de pression résiduelle sur les échantillons altérés 130
Tableau 32 : Résultats des mesures de coefficient de diffusion sur les échantillons altérés .. 131
Tableau 33 : Evolution calculée des tortuosités 132
Tableau 34 : Résultats des mesures de perméabilité sur les échantillons altérés 134
Tableau 35 : Données massiques et volumiques des minéraux primaires 145
Tableau 36 : Données cinétiques utilisées pour les calculs de composition des saumures 146
Tableau 37 : Composition des saumures initiales (eaux n°1) à 25°C, calculées avec Phreeqc et Toughreact 146
Tableau 38 : Composition des saumures limites (eaux n°2) à 80°C, calculées avec Phreeqc 147
Tableau 39 : Données cinétiques utilisées pour le modèle Phreeqc d'altération 150
Tableau 40 : Valeurs de surface réactive utilisées pour l'optimisation de ce paramètre, avec : S_S : la surface spécifique, $S_{géom.}$: la surface géométrique 152
Tableau 41 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour la carotte 106 .. 153
Tableau 42 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour la carotte 107 A 153
Tableau 43 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour la carotte 107 B 154

Tableau 44 : Variations du nombre de moles des minéraux après chaque phase du modèle Phreeqc 155
Tableau 45 : Paramètres pétrophysiques d'entrée utilisés dans les données Toughreact 157
Tableau 46 : Données cinétiques des réactions de dissolution utilisées dans les modèles Toughreact 157
Tableau 47 : Compositions des saumures après une semaine de réaction (eaux n°3), calculées avec Phreeqc et Toughreact 158
Tableau 48 : Porosité et perméabilité des matériaux après 56 jours d'altération par diffusion 158
Tableau 49 : Porosité et perméabilité des matériaux après 7 jours d'altération par perméation 159

Chapitre 1 : Position du problème

1.1. Le dioxyde de carbone : un gaz à effet de serre

Comme le montre la Figure 1, il est maintenant bien établi que la température moyenne de la Terre augmente. Une hausse de la température moyenne mondiale de 0,74°C a été observée entre 1906 et 2005 ; en Europe, le réchauffement est d'environ 1,4°C par rapport aux années 1850-1900 (AEE, 2007a). Selon le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'évolution du Climat (GIEC) (IPCC, 2007), les chances pour que cette augmentation de température soit due uniquement à des causes naturelles sont faibles (inférieures à 5%). Le rôle qu'a joué la hausse des rejets de gaz à effet de serre est certainement important (Figure 2), et en particulier celui du dioxyde de carbone (CO_2). Ce dernier, présent dans l'atmosphère en quantités relatives bien plus importantes que les autres gaz incriminés, serait en effet responsable d'environ 80% de la hausse de l'effet de serre (AEE, 2007a).

Les émissions mondiales de CO_2 étaient en 2005 d'environ 30 Gt par an (The World Bank, 2009), ce qui représente une augmentation de près de 30% par rapport à celles de 1990. Ce chiffre devrait atteindre 38 Gt en 2030 si aucune mesure n'est prise, et la température augmenter d'environ 1,4 à 4°C entre 1980 et 2090 (IPCC, 2007). Les principaux responsables de ces émissions sont la production d'électricité avec 39% des émissions totales, les transports avec 23% et l'industrie avec 22% (Rojey et Torp, 2005).

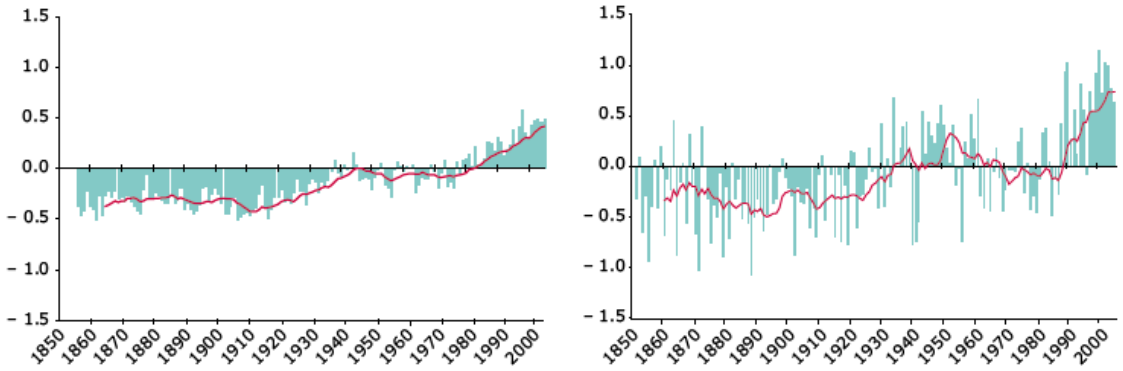


Figure 1 : Variations des températures moyennes annuelles mondiales (à gauche) et européennes (à droite) (AEE, 2007a)

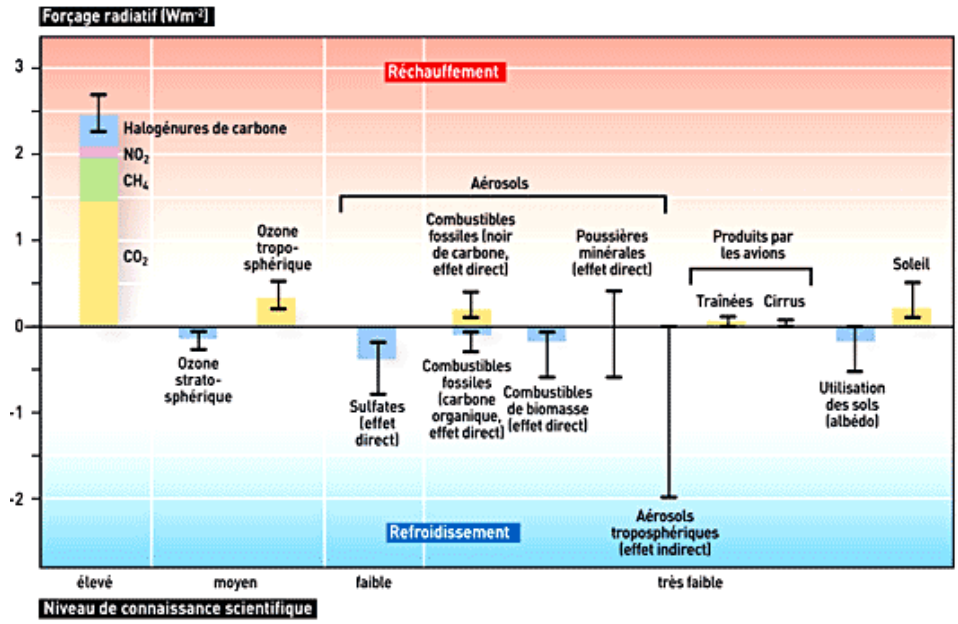


Figure 2 : Histogramme des différents facteurs de modification de la quantité d'énergie émise ou reçue par la Terre (IPCC, 2007)

Plusieurs décisions ont été prises à l'échelle mondiale en vue de contrôler et de diminuer les rejets de gaz. Elles reposent principalement sur deux traités internationaux : la Convention Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique (CCNUCC) entrée en vigueur le 21 mars 1994, et le protocole de Kyoto (Nations Unies, 1998) entré en vigueur en février 2005 et qui était ratifié par 184 pays en juin 2009.

Si la convention climat oblige les pays signataires à publier des inventaires de leurs émissions de gaz à effet de serre et à mettre en œuvre des programmes nationaux visant à atténuer les changements climatiques, le protocole de Kyoto va plus loin. Il propose en effet un calendrier de réduction des émissions de six gaz à effet de serre, considérés comme la cause principale du réchauffement de la planète, mais ne comporte des engagements absolus que pour 38 pays industrialisés. Les Etats-Unis, plus gros émetteurs de dioxyde de carbone au monde (5.9 Gt en 2005 d'après The World Bank (2009)) sont les principaux absents de cette liste. Des pays comme l'Inde ou la Chine, émetteurs respectifs de près de 1,5 Gt et 5,7 Gt de CO_2 en 2005 (The World Bank, 2009), ont ratifié le protocole mais ne sont soumis à aucune contrainte chiffrée.

L'objectif fixé par le protocole est une réduction moyenne de 5,2% par rapport aux rejets de 1992 entre 1998 et 2012. Après 2012, le Conseil de l'Europe a fixé des objectifs fondés sur une hausse de température maximale admissible de 2°C par rapport à celle des années 1850-1900. Cela correspond à une diminution des émissions de CO_2 de 50% par rapport au niveau de 1990 d'ici 2050 (AEE, 2007a).

Pour y parvenir, la première solution est de réduire la consommation d'énergie fossile, i.e. les hydrocarbures et le charbon, qui sont les principaux responsables des rejets de dioxyde de carbone. Ceci passe par la promotion des politiques d'économie d'énergie et le développement de technologies propres. Ainsi, la commission européenne propose de limiter les émissions de CO_2 des véhicules légers neufs à 130 g/km d'ici 2012 contre 190 g/km en 1997 et 160 g/km en 2006 (AEE, 2007b). Egalement, le recours au nucléaire et aux énergies renouvelables, même si chacun possède ses propres limites, peut permettre de diminuer de façon significative les émissions de gaz à effet de serre. L'utilisation de la biomasse est également intéressante, car sa production s'effectue avec capture du dioxyde de carbone atmosphérique (Rojey et Torp, 2005).

Ces changements comportementaux sont indispensables afin de diminuer durablement les émissions de gaz à effet de serre et leur impact sur l'environnement, mais ne peuvent aboutir à des résultats notables à court terme. La mise en place d'une récupération du dioxyde de carbone émis par les installations fixes et sa neutralisation promet des résultats beaucoup plus rapides. Les solutions pour utiliser le CO_2 ainsi capturé sont variées.

La carbonatation minérale est une première possibilité (Lackner et al., 1997). Le principe est de faire réagir du dioxyde de carbone avec des oxydes métalliques, présents dans les minéraux silicatés, pour former des carbonates stables sur des temps géologiques. Par exemple, deux réactions conduisent à la formation de magnésite et de silice à partir de dioxyde de carbone et, respectivement, d'olivine et de serpentine (Voormeij et Simandl, 2003). Malheureusement, cette technique n'en est encore qu'au stade de la recherche et les coûts sont très élevés. De plus, un usage industriel de cette méthode nécessiterait des quantités énormes de minéraux. Ainsi, pour une centrale qui produirait 10 000 tonnes de CO_2 par jour, il faudrait une quantité quotidienne de minéraux de l'ordre de 23 000 à 30 000 tonnes (Voormeij et Simandl, 2003). D'autres travaux, comme ceux de Montes-Hernandez et al. (2008), utilisent du CO_2 pour la synthèse de particules de calcite, un matériau utilisé par exemple dans l'industrie du papier et de l'imprimerie sous forme particulaire.

Une autre solution est la consommation de CO_2 comme réactif dans plusieurs procédés industriels (réfrigération, conditionnement alimentaire, boissons gazeuses…) (IPCC, 2005). Outre le fait que le dioxyde de carbone ainsi utilisé provient trop rarement de sources anthropogéniques, ces processus ne le piègent que pour des durées allant de quelques jours à quelques mois, ce qui est trop peu pour avoir un réel impact du point de vue climatique. Les

quantités consommés sont également relativement faibles (environ 1 Mt de CO_2 par an (IPCC, 2005)) et n'entraînent donc pas une réduction notable des émissions. Enfin, il est difficile de savoir avec certitude si ces applications industrielles, en considérant la globalité du cycle de vie des produits engendrés, contribuent véritablement à une diminution nette des émissions de CO_2. Pour toutes ces raisons, l'utilisation de dioxyde de carbone dans des procédés industriels a peu de chances d'avoir une grande influence sur l'atténuation des changements climatiques.

Le stockage océanique (Figure 3) serait également intéressant, et représenterait un volume potentiel très important (Bachu, 2000). Pour des profondeurs supérieures à 3000 m, la densité du CO_2 est plus grande que celle de l'eau. Du dioxyde de carbone injecté à ces profondeurs se déposerait alors au fond des océans et formerait des sortes de lacs de CO_2 sous-marins. A des profondeurs moindres (supérieures à 1000 m), le dioxyde de carbone pourrait être piégé par dissolution dans l'eau de mer. Cependant, les mécanismes à grande échelle et l'impact sur le milieu marin sont encore trop mal connus pour envisager une application prochaine. En effet, la dissolution de CO_2 s'accompagne d'une acidification de l'eau, qui pourrait avoir des conséquences catastrophiques sur les écosystèmes (IPCC, 2005).

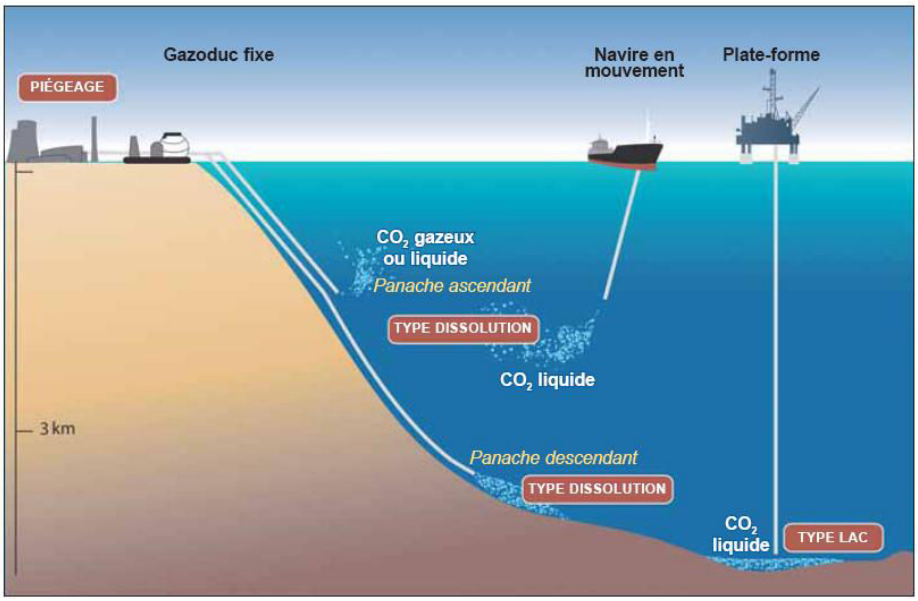


Figure 3 : Représentation schématique des méthodes d'injection océanique (IPCC, 2005)

La solution la plus prometteuse est certainement la capture et la séquestration du CO_2 (Carbon Capture and Storage ou CCS) dans des zones géologiques souterraines (Holloway, 1997a). Le principe est de piéger le dioxyde de carbone en sortie des installations émettrices, de le transporter jusqu'à un lieu de stockage, puis de l'injecter dans certaines zones particulières du sous-sol. Ces dernières se trouvent généralement dans des bassins sédimentaires continentaux ou maritimes, qui contiennent ou ont contenu des fluides (hydrocarbures, saumure,…), et peuvent donc potentiellement servir au stockage (IPCC, 2005). Les techniques de forage et d'injection, ainsi que les équipements et infrastructures, sont en grande partie similaires à ceux utilisés dans l'exploitation de pétrole ou de gaz naturel, et donc déjà bien maîtrisés.

L'énergie nécessaire au fonctionnement d'une installation équipée d'un système de capture et de stockage du CO_2 est estimée de 10 à 40% supérieure à celle dont aurait besoin une centrale qui n'en est pas équipée. Cependant, les progrès récents permettent désormais de capturer 85 à 95% du CO_2 traité, par exemple par utilisation de solvant en phase de postcombustion ou par création puis séparation d'un mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène en précombustion. Le résultat net est qu'une centrale pourrait, grâce à la capture et à la séquestration du CO_2, réduire de 80 à 90% ses émissions totales (Figure 4) (IPCC, 2005).

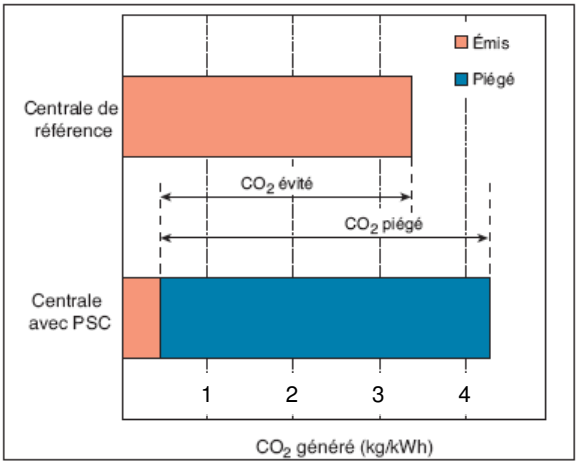


Figure 4 : Comparaison de CO_2 émis et piégé pour une centrale de référence équipée d'un système de piégeage et stockage du dioxyde de carbone (PSC) (IPCC, 2005)

Une surveillance du site est par contre indispensable. Plusieurs méthodes existent déjà comme l'utilisation de l'imagerie sismique, micro-gravimétrique, électrique ou satellitaire, ou de traceurs chimiques, mais les résolutions spatiale et temporelle sont encore trop faibles pour une détection efficace des fuites (Klara et al., 2003).

Plusieurs pilotes industriels utilisent désormais la capture et stockage du dioxyde de carbone (Michael et al., 2010). Un des pionniers est le projet Sleipner en Norvège (Kongsjorden et al., 1997). Ce projet est nommé d'après le champ de gaz naturel offshore situé au milieu de la mer du Nord, dont l'exploitation a débuté en 1993. Le gaz naturel extrait de ce champ contient 9% de CO_2 et son traitement exige le rejet d'environ 1 million de tonnes de dioxyde de carbone par an. Une émission dans l'atmosphère coûterait environ 55$ par tonne de CO_2 et ajouterait 3% aux émissions totales de la Norvège (Kongsjorden et al., 1997). La décision a donc été prise en septembre 1996 d'injecter le dioxyde de carbone extrait dans l'aquifère d'Utsira situé à 1000 m de profondeur (Figure 5). Aujourd'hui, le débit moyen approximatif d'injection de CO_2 est de 3000 t/jour et le stockage total prévu est d'environ 20 Mt (IPCC, 2005). Des projets similaires existent désormais un peu partout dans le monde. Par exemple, la société Total a mis en œuvre un pilote de capture et de stockage du CO_2 dans son site de récupération de gaz naturel situé à Lacq dans le département des Pyrénées-Atlantiques. Egalement, Frio au Texas est un autre site expérimental d'injection, et a permis de mettre en évidence de nombreuses interactions entre les fluides et la roche (Kharaka et al., 2006).

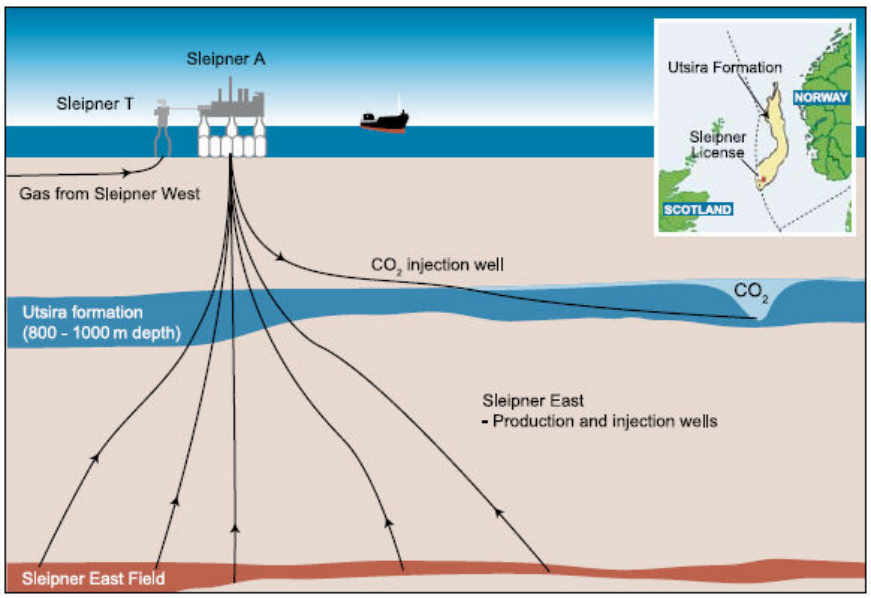


Figure 5 : Principe de fonctionnement du projet Sleipner (IPCC, 2005)

1.2. Le stockage dans les bassins sédimentaires

1.2.1. Les critères de sélection de site

Le stockage géologique représente à ce jour une solution séduisante pour réduire les émissions anthropogéniques de dioxyde de carbone. Cependant, l'évaluation des sites, tant du point de vue économique que des risques encourus, est indispensable. En effet, un stockage défaillant pourrait avoir des conséquences catastrophiques sur l'environnement et la population locale. Plusieurs accidents survenus suite à des émissions naturelles de CO_2, comme celui du lac Nyos au Cameroun où en 1986 plus de 1700 personnes trouvèrent la mort suite au dégazage d'un lac situé dans un cratère volcanique, sont là pour le rappeler (Holloway, 1997b). Pour constituer un site de stockage du dioxyde de carbone viable, les sites d'injection potentiels doivent répondre à plusieurs critères (Bachu, 2000; Bentham et Kirby, 2005; IPCC, 2005).

Le premier d'entre eux est la capacité du site de stockage. Elle dépend évidemment du volume total du réservoir, mais également de sa porosité. Une certaine profondeur du réservoir est aussi nécessaire car elle permet d'augmenter la quantité de CO_2 stockable par unité de volume en raison de l'augmentation de sa densité avec la pression (Figure 6). Les formations choisies pour la séquestration du dioxyde de carbone se trouvent en général à plus de 800 m sous terre. A ces profondeurs, le CO_2 est le plus souvent sous forme liquide ou supercritique en raison des conditions de température et de pression qui s'y trouvent. Il occupe alors un volume beaucoup moins important qu'en phase gazeuse. Ainsi, une tonne de CO_2 occupe un volume de 509 m^3 sous 1 bar et à 0°C, et seulement 1,39 m^3 sous 102 bar et 35°C, à peu près les conditions régnant à 1000 m de profondeur (Bentham et Kirby, 2005).

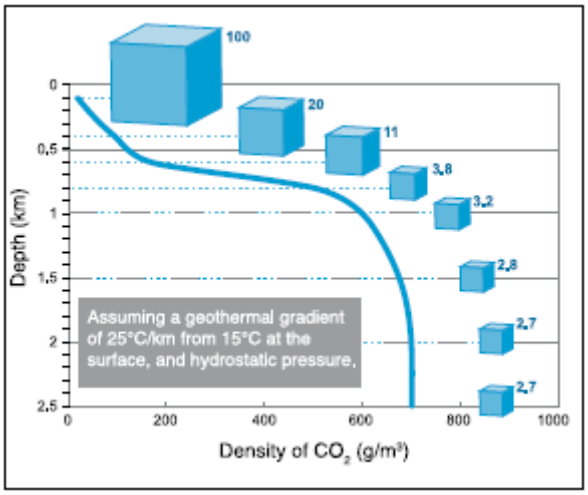


Figure 6 : Variations de la densité du CO_2 avec la profondeur, en considérant un gradient géothermique de 25°C/km et une température à la surface de 15°C. Les cubes représentent le volume relatif occupé par le CO_2. (IPCC, 2005)

L'injectivité, facilité avec laquelle le dioxyde de carbone est pompé dans le réservoir, est principalement déterminée par la perméabilité de la roche et constitue un autre critère de sélection. Aux profondeurs étudiées, la grande majorité des formations géologiques est saturée en eau. Une grande perméabilité permet au dioxyde de carbone injecté de chasser plus facilement l'eau des pores et d'occuper tout le volume disponible. Les formations en surpression, à cause de la compaction ou de la génération d'hydrocarbures par exemple (IPCC, 2005), rendent également l'injection plus difficile.

Egalement, la présence d'une roche de couverture entourant le réservoir et la plus imperméable possible au passage du CO_2 est indispensable. En effet, le dioxyde de carbone, lorsqu'il est injecté, est moins dense que l'eau, ce qui tend à le faire surnager. La roche de couverture le confine dans le réservoir et l'empêche de migrer dans le sous-sol. La qualité de

la roche de couverture et son comportement en présence de CO_2 constituent donc des critères majeurs de sélection de site.

Les zones à haute activité tectonique, propices à des changements structuraux et dont l'intégrité n'est pas garantie dans le temps, sont à éviter. En effet, la création ou réactivation de fissures micro ou macroscopiques crée des chemins préférentiels pour le passage du CO_2, et diminue grandement la capacité de confinement du site choisi. Enfin, des critères comme la proximité du site d'émission, la présence d'habitations ou l'acceptation du public sont également à prendre en compte.

1.2.2. Les bassins sédimentaires

Les bassins sédimentaires sont, comme leur nom l'indique, le résultat d'une accumulation de couches de sédiments, les plus récents se superposant aux plus anciens (Hitchon et al., 1999). Les sédiments se transforment progressivement en roches sédimentaires, par des processus biochimiques d'abord, puis physico-chimiques lorsque la profondeur augmente. Ce phénomène s'appelle la diagenèse, et se traduit par des processus tels que la compaction du sédiment, l'activation de réactions chimiques sous l'effet de l'augmentation de pression et de température, une transformation, dissolution ou précipitation des minéraux, etc. Des forces tectoniques peuvent également déformer les strates et induire la nucléation de fractures. Enfin, des fluides sont contenus dans ces formations. Elles sont en effet le plus souvent saturées en eau de site, ou eau connée, conservée par la roche depuis sa formation (Foucault et Raoult, 1980). Selon les conditions de dépôt, des matières organiques peuvent aussi être piégées et se transformer en pétrole et gaz naturel, ou charbon selon que leur origine est, respectivement, marine ou terrestre (Hitchon et al., 1999). Des bassins sédimentaires contenant des hydrocarbures, comme les gisements de pétrole ou de gaz, ou de l'eau, comme les aquifères, sont des choix intéressants pour la séquestration de dioxyde de carbone, car ces fluides y sont stockés depuis des millions d'années. Ils répondent donc pour beaucoup aux critères de sélection énoncés ci-dessus.

Les trois formations géologiques présentant le plus d'intérêt pour la séquestration, à savoir les gisements de pétrole et de gaz, les veines de charbon et les aquifères salins profonds sont présentées ci-dessous (Figure 7).

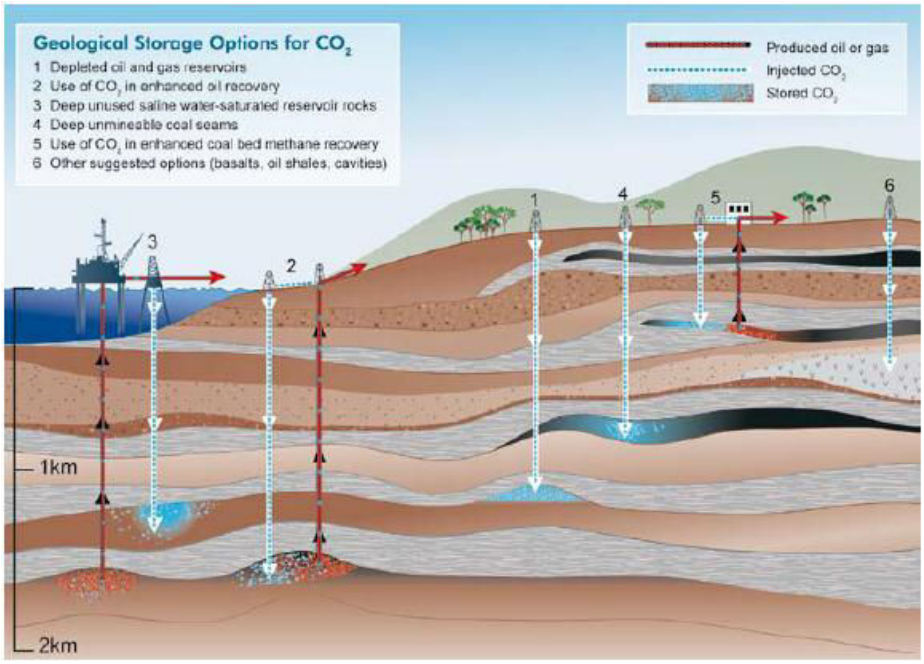


Figure 7 : Les différentes formes de stockage géologique (IPCC, 2005)

1.2.2.1. *Les gisements d'hydrocarbures*

Le stockage dans les gisements de pétrole ou de gaz a de nombreux avantages (Rojey et Torp, 2005). Si le site est en cours d'exploitation, l'injection de CO_2 entraîne une diminution de la viscosité du pétrole, ce qui facilite sa récupération (Enhanced Oil Recovery, EOR) (Holt et al., 1995). La production peut de cette manière être améliorée de 10 à 15% (Voormeij et Simandl, 2003). Cette technique est d'ailleurs bien connue des producteurs pétroliers, qui l'utilisent depuis plusieurs dizaines d'années. Seulement, d'un point de vue environnemental, l'utilisation pratique de CO_2 pour la récupération assistée des hydrocarbures n'a pas que des avantages. Tout d'abord, le CO_2 injecté se mélange avec les hydrocarbures, ce qui fait qu'une partie non négligeable du premier ressort tôt ou tard par le puits de production (Figure 8) (Hitchon et al., 1999). Le temps de séjour du dioxyde de carbone dans le sous-sol est donc court (de l'ordre de quelques mois à plusieurs années). De plus, le CO_2 utilisé est rarement de source anthropogénique, mais souvent d'origine naturelle, ce qui n'améliore pas le bilan des émissions atmosphériques. Ainsi, en 2002, sur les 74 projets d'EOR par utilisation de dioxyde de carbone des Etats-Unis, seuls quatre utilisaient du CO_2 provenant d'activités humaines (Voormeij et Simandl, 2003). Enfin, le volume maximal qui peut être séquestré de cette manière est relativement faible (65 Gt de CO_2 (Bachu, 2000)). Néanmoins, l'exemple du projet Weyburn, au Canada, peut être cité, puisqu'il a pour but de stocker de manière permanente tout le CO_2 utilisé (Moreno et al., 2005). L'injection a commencé à la fin de l'an 2000 et, d'ici la fin de vie de l'exploitation, soit 20 à 25 ans, environ 20 Mt de dioxyde de carbone seront stockées dans le sous-sol. Le CO_2 provient de la centrale de charbon située à environ 300 km du site, et a permis la récupération de 10 000 barils supplémentaires par jour (IPCC, 2005).

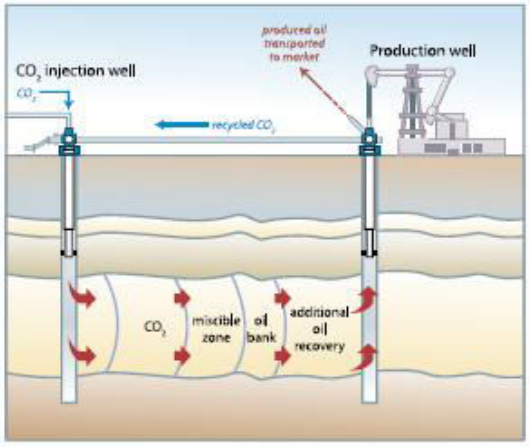


Figure 8 : Schéma de récupération assistée d'hydrocarbures en utilisant du CO_2 (IPCC, 2005)

Le CO_2 peut également être injecté dans les gisements d'hydrocarbures épuisés. Le procédé est alors beaucoup plus intéressant du point de vue de la séquestration. Tout d'abord, ces réservoirs ont contenu du pétrole ou du gaz naturel pendant des temps géologiques. Leur potentiel de confinement est donc établi et le principal risque provient alors des puits forés par l'homme, d'une éventuelle activité tectonique ou d'un changement important des conditions physico-chimiques (Voormeij et Simandl, 2003). Les bases de données géologiques de tels sites sont également bien fournies, ce qui permet une bonne connaissance des caractéristiques des réservoirs. Les installations utilisées pour la production d'hydrocarbure peuvent facilement être adaptées pour l'injection de CO_2 (Hitchon et al., 1999) et, dans le cas d'un gisement fermé, l'injection de dioxyde de carbone permet de rétablir la pression antérieure à l'exploitation des ressources qui s'y trouvaient, et donc de prévenir la création et propagation d'éventuels défauts structurels (van der Meer, 2005). Le volume disponible est souvent important, notamment pour les réservoirs de gaz puisque la production primaire permet alors de récupérer environ 95% du volume initial contre 5 à 40% pour un champ de pétrole. Moins

intéressants, les gisements ouverts sont très souvent en contact avec des nappes d'eau souterraines. La capacité de stockage est alors plus faible, la roche étant saturée en eau de site. L'injection est aussi plus difficile, le CO_2 devant alors « repousser » cette eau pour s'infiltrer (Voormeij et Simandl, 2003). Les estimations de capacité de stockage pour ce type de formations varient entre 675 et 900 Gt de CO_2 (IPCC, 2005).

1.2.2.2. *Les veines de charbons inexploitables*

Le principal avantage du stockage dans les veines de charbon inexploitables est la forte affinité du dioxyde de carbone pour le charbon, qui est quasiment le double de celle du méthane (Figure 9) (Voormeij et Simandl, 2003). Or, le méthane est un gaz très majoritairement présent dans ces formations (à environ 95% (Hitchon et al., 1999)). La séquestration dans ces formations géologiques permet donc de piéger le CO_2 par adsorption sur le charbon, tout en améliorant la production de méthane, qui est un combustible moins nocif pour l'environnement que le charbon ou le pétrole.

Cette technique s'appelle la récupération assistée de gaz (Enhanced CoalBed Methane, ou encore ECBM) (Bachu, 2000) et permet de produire jusqu'à 90% du méthane présent dans le réservoir, contre seulement 50% par seule dépressurisation de la poche de gaz (IPCC, 2005). Cependant, les formations de charbon sont généralement très peu perméables, ce qui rend difficile l'injection et qui peut rendre nécessaire la présence d'un grand nombre de puits (Rojey et Torp, 2005). Le volume de CO_2 stockable dans ces zones géologiques est estimé entre 3 et 200 Gt (IPCC, 2005).

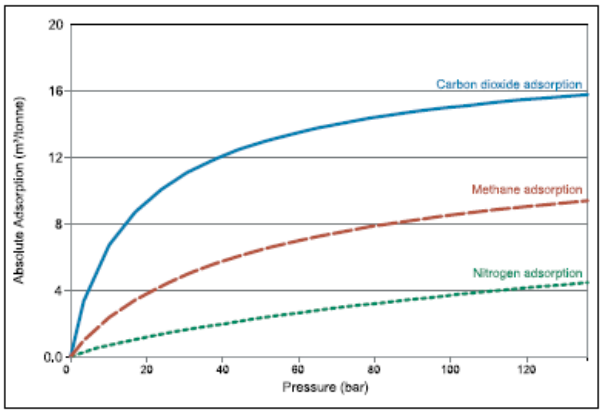


Figure 9 : Isotherme d'adsorption du dioxyde de carbone, du méthane et de l'azote sur le charbon (IPCC, 2005)

1.2.2.3. *Les aquifères salins profonds*

Les aquifères salins profonds sont des régions géologiques saturées d'eau très salée, inutilisable pour l'agriculture ou la consommation (Voormeij et Simandl, 2003). Tout comme les réservoirs d'hydrocarbures, les aquifères sont des sites de stockage naturels, puisqu'ils confinent des fluides sur des périodes de temps géologiques. Ces formations répondent souvent aux critères décrits plus haut et sont donc composés d'une roche réservoir, suffisamment poreuse et perméable pour faciliter l'injection et confinée par une roche de couverture. Leur nombre et leur présence aussi bien continentale que maritime font qu'elles peuvent être proches des lieux d'émission de gaz (Hitchon et al., 1999). Elles possèdent de plus le potentiel de stockage le plus important avec une capacité variant entre 1000 et 10000 Gt de dioxyde de carbone (Bachu et Adams, 2003; IPCC, 2005). Tout cela fait des aquifères salins profonds une solution extrêmement intéressante pour la séquestration de CO_2. Cependant, de par l'absence de ressources économiquement viables, ces zones ont été très peu étudiées (Rojey et Torp, 2005), et d'important travaux d'étude et de caractérisation sont donc à réaliser avant d'envisager une injection.

1.3. Les différents mécanismes de piégeage du CO_2 au sein d'un aquifère

Différents mécanismes contribuent au piégeage définitif du dioxyde de carbone dans un aquifère. Ils ont lieu simultanément mais sur des échelles de temps différentes (Figure 10).

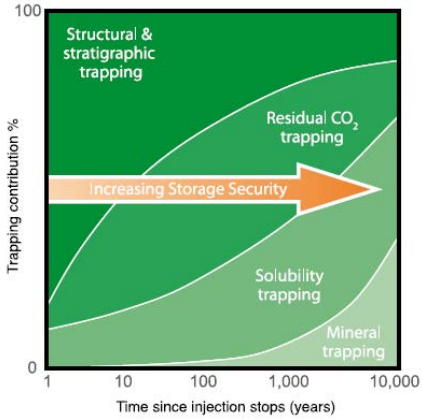


Figure 10 : Part de CO_2 piégé selon les différents mécanismes et échelle de temps correspondante (IPCC, 2005)

1.3.1. Le piégeage résiduel

Le premier d'entre eux débute lors de l'injection. En effet, le dioxyde de carbone est alors sous forme supercritique et forme une bulle dans l'aquifère. Sa densité est légèrement inférieure à celle de l'eau de formation. Il va donc remonter vers le haut du réservoir par flottaison et en suivant les chemins de plus haute perméabilité (Bentham et Kirby, 2005). Une partie du CO_2 va alors remplir la porosité de la matrice rocheuse et rester piégée par capillarité : c'est le piégeage de CO_2 résiduel (Bradshaw et al., 2007; Suekane et al., 2008). Le volume de dioxyde de carbone stocké de cette manière peut être très important. En effet, toutes les eaux souterraines sont en mouvement, très lent mais constant (1 à 10 cm par an pour le bassin d'Alberta au Canada par exemple (Hitchon et al., 1999)). Le CO_2 est entraîné par cet écoulement, et la distance parcourue par le fluide supercritique peut être très grande. Tous les interstices situés sur le chemin de migration du fluide supercritique peuvent être remplis par piégeage de CO_2 résiduel, ce qui peut représenter jusqu'à 20% du volume du réservoir (Bradshaw et al., 2007).

1.3.2. Le piégeage par dissolution

Une partie du dioxyde de carbone supercritique peut également se dissoudre dans l'eau de formation (Koide et al., 1995). C'est le piégeage par solubilité, qui dépend de la migration du fluide, de la surface de contact entre la bulle et l'eau de site, et de la composition chimique de cette dernière. Une grande quantité de CO_2 peut être piégée de cette façon, mais l'échelle de temps est généralement très grande (des centaines à des milliers d'années dans le meilleur des cas (Bradshaw et al., 2007)). En effet, lorsque l'eau de formation est saturée en dioxyde de carbone, sa densité augmente et elle coule alors vers le fond de l'aquifère (IPCC, 2005) (Lindeberg et Wessel-Berg, 1997; Ennis-King et Paterson, 2003). L'eau au contact de la bulle est donc renouvelée en permanence, mais ce processus est très long. Pour cette raison, un écoulement rapide de l'aquifère favorise ce type de piégeage (Bradshaw et al., 2007). Cependant, la dissolution de CO_2 dans l'aquifère s'accompagne d'une acidification de l'eau de ce dernier (Appelo et Postma, 2004). Des réactions chimiques peuvent alors avoir lieu et modifier les roches de couverture et du réservoir par précipitation/dissolution de certains minéraux (Oelkers et Schott, 2005). Nous reviendrons plus en détails sur ce phénomène et les possibles conséquences pour la sécurité du stockage.

1.3.3. Le piégeage structurel

Le dioxyde de carbone continue son ascension jusqu'à être stoppé par la roche de couverture. C'est le piégeage structurel et stratigraphique, qui a lieu rapidement après l'injection et permet de stocker une partie significative du fluide (Bradshaw et al., 2007). Le volume de CO_2 piégé de cette manière dépend beaucoup de la structure de l'aquifère, et deux cas principaux sont à distinguer (Figure 11).

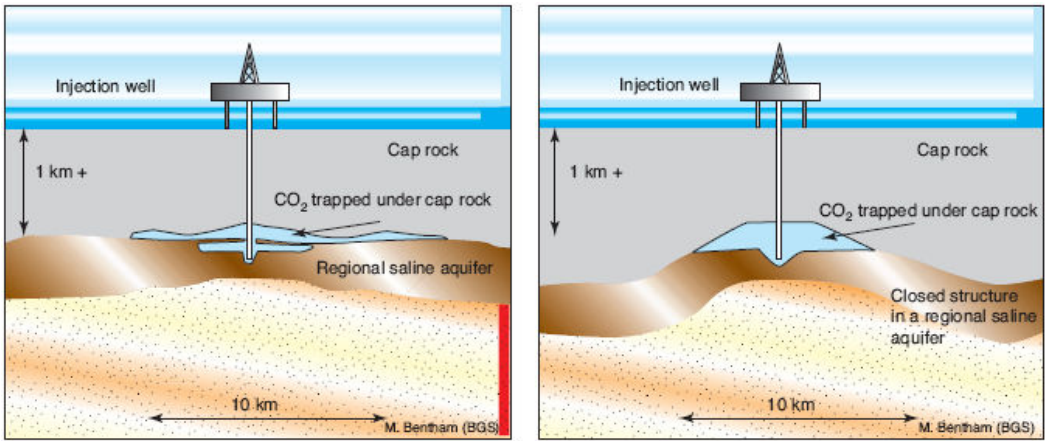


Figure 11 : a. Stockage « ouvert » à gauche, b. Stockage « fermé » à droite (Bentham et Kirby, 2005)

Dans le premier, que nous appellerons stockage « fermé », la roche de couverture forme un dôme, comme dans le cas d'un anticlinal. Une très grande partie de la bulle reste alors immobile sous le pli et la quantité de CO_2 stockée par piégeage structurel est importante. Le piégeage par dissolution est toujours possible mais la surface de contact du dioxyde de carbone est relativement faible. Le temps pour dissoudre une quantité significative de CO_2 est donc très grand. Evidemment, la sûreté d'un tel site repose en très grande partie sur les propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité,…) de la roche de couverture et de son intégrité (présence de fractures…). Sa caractérisation est donc une étape primordiale (Bentham et Kirby, 2005).

Le second cas correspond à un stockage « ouvert », où la roche de couverture ne forme pas particulièrement une structure fermée. Une fois que la bulle de CO_2 a atteint la roche imperméable, elle va être entraînée latéralement par l'écoulement de l'aquifère et se répartir sur des distances qui peuvent être grandes (Bachu, 2000). Cet effet hydrodynamique améliore souvent les précédents mécanismes physiques ou chimiques de piégeage (Bradshaw et al., 2007). En effet, le dioxyde de carbone va occuper les différentes plissures et ondulations de la couverture pour former des petites bulles de fluide supercritique (Bentham et Kirby, 2005). Le volume de CO_2 résiduel piégé est donc plus important puisque l'écoulement entraîne l'exploration d'un volume poreux plus grand. La dissolution dans l'eau de site se fait également de manière plus rapide, le dioxyde de carbone étant mieux réparti sous la roche de couverture (Bradshaw et al., 2007). Enfin, la meilleure distribution de CO_2 sous la couverture permet de diminuer le risque de fuite massive liée à des fractures ou hétérogénéités locales. Cependant, la séquestration en stockage « ouvert » est plus difficile à prévoir qu'en stockage « fermé ». Les chemins de migration du CO_2 sont en effet plus complexes et les modèles plus difficiles à construire de par l'absence de frontières latérales bien définies (Bentham et Kirby, 2005).

1.3.4. Le piégeage minéralogique

Le dioxyde de carbone peut réagir avec certaines roches, soit sous forme dissoute comme nous l'avons dit plus haut, soit sous forme supercritique, et être piégé définitivement en tant que minéraux carbonatés. Le CO_2 transformé de cette manière est alors beaucoup plus stable et assure un stockage efficace pendant plusieurs milliers d'années (Hitchon et al., 1999). Ce

type de réactions donne lieu au piégeage minéral, qui dépend de la composition minéralogique des roches et de celle de l'eau de l'aquifère (Bradshaw et al., 2007). Ce processus est néanmoins très long (des dizaines à des milliers d'années) mais permet la forme la plus stable et la plus définitive de stockage. Une réaction incluant des roches classiques pour des aquifères est de la forme proposée dans l'Équation 1 (Hitchon et al., 1999).

$$\text{feldspaths} + \text{argiles} + CO_2 \leftrightarrow \text{kaolinite} + \text{calcite} + \text{dolomite} + \text{sidérite} + \text{quartz} \qquad \textbf{Équation 1}$$

1.4. Mécanismes de fuites potentielles au travers de la couverture

Le piégeage structurel a donc lieu lorsque la roche de couverture empêche la migration du dioxyde de carbone injecté dans le réservoir. Un mauvais confinement peut mener à des fuites de dioxyde de carbone, soit sous forme supercritique, soit lorsqu'il est dissous dans l'eau de site. Les mécanismes régissant ces deux formes de transport sont bien évidemment différents. Sous forme supercritique, la pression de la bulle de CO_2 doit être suffisante pour vaincre les forces capillaires : il s'agit de la percée capillaire. Sous forme dissoute, le CO_2 peut être transporté par diffusion moléculaire, mais également par perméation en réponse à un gradient de pression (Bentham et Kirby, 2005).

La caractérisation des roches de couverture au sens de la séquestration est donc une étape très importante lors de l'évaluation d'un site. Des matériaux adaptées au stockage doivent présenter des faibles propriétés de transport et une bonne intégrité, c'est-à-dire l'absence de fracture et autre chemin préférentiel (Moreno et al., 2005).

1.4.1. Migration sous forme supercritique

1.4.1.1. *Propriétés du CO_2 supercritique*

Avant toute chose, il est utile de définir les propriétés des fluides supercritiques, et celles du dioxyde de carbone en particulier (Senckeisen, 1992; Caude et Thiébaut, 1998; Lumia, 2002). Un fluide est dit supercritique lorsqu'il est soumis à des conditions de température et de pression supérieures à celles correspondant à son point critique. Il est alors dans un état intermédiaire entre liquide et gazeux. Un fluide peut donc passer de l'état gazeux à celui de liquide sans traverser la ligne de phase. Pour le dioxyde de carbone, ce point critique se trouve à 31,06°C et 73,8 bar (Figure 12).

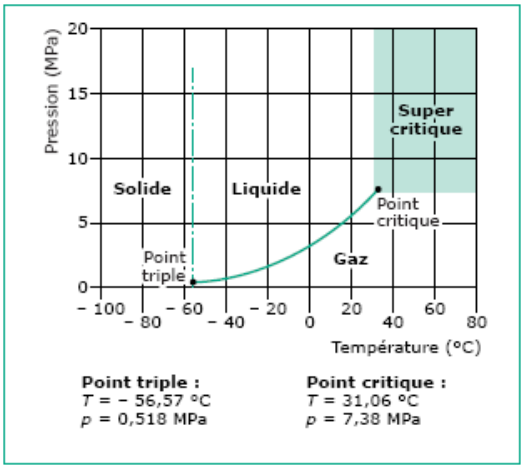


Figure 12 : Diagramme de phase du CO_2 (Lumia, 2002)

Un fluide supercritique combine les propriétés des gaz et des liquides. Ainsi, si sa masse volumique se rapproche de celle d'un liquide, sa viscosité tend plutôt vers celle d'un gaz. Une des causes de ces propriétés remarquables est la compressibilité de ces fluides qui peut être très grande et tend même vers l'infini au point critique (Caude et Thiébaut, 1998). La masse volumique augmente donc beaucoup avec la pression appliquée. La viscosité de tels fluides reste faible et se comporte tantôt comme celle d'un gaz, tantôt comme celle d'un liquide. En

effet, proche du point critique, la viscosité diminue lorsque la température augmente, mais pour les fortes températures, la viscosité augmente (Lumia, 2002). Le tableau suivant donne les valeurs de masse volumique et de viscosité du dioxyde de carbone dans les états gazeux, liquide et supercritique pour différentes conditions de température et de pression (Tableau 1).

• **Etat du fluide**	• Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	• Viscosité dynamique (10^{-5} Pa.s)
• **Gazeux** 1 bar, 15-30°C	1,8472 à 1,7543	1,4445 à 1,5174
• **Supercritique** **T_{crit}, P_{crit}** 200 bar, 100°C	379,49 480,53	2,7176 3,7190
• **Liquide** 100 bar, 0-10°C	974,05 à 920,46	11,5 à 9,870

Tableau 1 : Masse volumique et viscosité du CO_2 dans ses différents états (d'après (National Institute of Standards and Technology, 2002) et (Division scientifique de l'Air Liquide, 2002)). T_{crit} et P_{crit} indiquent respectivement la tempéarture et la pression au point critique.

1.4.1.2. *Percée capillaire*

La pression et la température dans un aquifère profond sont relativement élevées. En effet, si l'on considère un site à environ 2000 m de profondeur et un gradient géothermique de 30°C par kilomètre, le dioxyde de carbone est soumis à des conditions proches de 300 bar et 80°C. Selon le taux d'injection et la géométrie du réservoir, la surpression qu'exerce la bulle de CO_2 supercritique sur la roche de couverture peut être importante. Outre les phénomènes de fracturation que cela peut engendrer et qui ne seront pas évoqués ici, un autre mécanisme peut entraîner une migration du fluide supercritique : c'est la percée capillaire ou percolation (Bentham et Kirby, 2005).

Pour comprendre ce phénomène, il faut tout d'abord définir la pression capillaire. Dans un milieu constitué des phases gazeuse, liquide et solide, la forme de l'interface entre le gaz et le liquide est régie par différents paramètres. Le premier d'entre eux est l'angle de contact qui représente l'affinité du liquide pour le solide. Il est défini du fluide le plus dense vers le fluide le moins dense, et plus cet angle est petit, plus le liquide est mouillant (Figure 13).

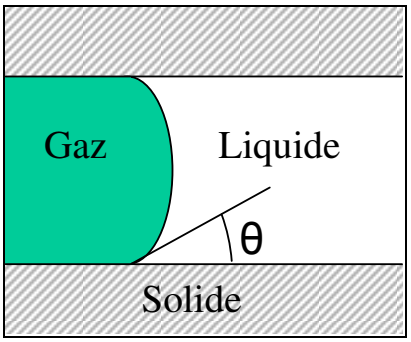


Figure 13 : Définition de l'angle de contact, noté θ

La tension superficielle représente une force linéique qui tend à minimiser la surface de l'interface. Une interface gaz/liquide se comporte donc comme une membrane sous tension. La tension superficielle est responsable du phénomène de capillarité, à l'origine de la montée de la sève dans un arbre ou de l'imbibition d'un buvard par exemple (Gallé, 2000).

Hebach et al. (2002) ont réalisé des mesures de tensions superficielles pour le couple eau/CO_2 pour une pression variant de 1 à 200 bar et une température allant de 5 à 60°C. La tension superficielle est très dépendante de ces conditions, puisque les valeurs varient entre 74,0 et 12,4 mN/m. A température constante, la tension superficielle diminue lorsque la

pression augmente, et ce comportement est particulièrement accentué pour les faibles températures (en dessous de 20°C). A faible pression, elle diminue lorsque la température augmente, mais pour des pressions plus élevées (au dessus de 10 bar environ), l'effet inverse est observé. Pour des conditions plus proches de celles d'un stockage réel, à savoir 250 bar et 90°C, la tension superficielle du couple eau pure/dioxyde de carbone vaut 27,6 mN/m (Chiquet et al., 2007).

La pression capillaire est définie comme étant la différence entre les pressions des deux côtés de l'interface. Cette différence de pression est liée à la courbure de l'interface et à la tension superficielle par la loi de Laplace (Équation 2).

$$P_c = P_g - P_l = \frac{\sigma}{r_{courb}} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Avec : P_c : la pression capillaire (Pa), P_g et P_l : les pressions de gaz et de liquide (Pa), σ : la tension superficielle ($N.m^{-1}$), r_{courb} : le rayon de courbure de l'interface (m)

L'avancée de l'interface gaz-liquide dans un pore est donc contrôlée par la pression capillaire. Dans la littérature, différents termes sont utilisés pour nommer les pressions associées aux diverses étapes de l'intrusion de gaz dans un milieu poreux. Une liste relativement complète peut être trouvée dans (Hildenbrand et al., 2002). Dans la présente étude, nous utiliserons les termes de pression d'entrée, pression de percée et pression résiduelle, définis ci-après, pour décrire trois pressions capillaires caractéristiques :

- La pression d'entrée est la pression capillaire nécessaire à l'entrée du fluide non mouillant dans un milieu poreux saturé. A cette pression correspond l'intrusion de gaz dans les pores en surface de plus grande taille.
- La pression de percée est la pression nécessaire pour atteindre la percée capillaire, c'est-à-dire l'établissement d'un chemin continu de gaz traversant le milieu poreux. Elle est donnée par la loi de Laplace appliquée aux pores interconnectés de plus grande taille. Si la pression de la phase gazeuse augmente au-delà de la pression de percée, des chemins additionnels de fluide non mouillant sont créés.
- Si la pression capillaire diminue en dessous de la pression de percée, un phénomène de réimbibition a lieu, en commençant par les pores de plus petit diamètre. Quand tous les chemins de fluide non mouillant sont obturés par ce biais, une différence de pression entre le gaz en amont et en aval du bouchon existe. C'est la pression résiduelle, au delà de laquelle ce bouchon de liquide est déplacé par la phase gazeuse (Hildenbrand et Krooss, 2003).

L'intrusion de gaz correspondant à ces trois pressions capillaires est schématisée dans la Figure 14. Deux réservoirs de gaz, de pression respective P_1 et P_2, entourent un milieu poreux saturé. La pression P_2 est maintenue constante, et la pression P_1 est initialement égale à P_2 (Figure 14a). P_1 est augmentée et lorsque la différence des deux pressions dépasse la pression d'entrée, le gaz commence à envahir le réseau poreux (Figure 14b). La percée capillaire a lieu lorsque la surpression atteint la pression de percée (Figure 14c). P_1 est ensuite diminuée afin que la différence des deux pressions redevienne inférieure à la pression de percée. Un phénomène de réimbibition a alors lieu, fermant le chemin continu de gaz (Figure 14d). La différence des deux pressions est alors égale à la pression résiduelle.

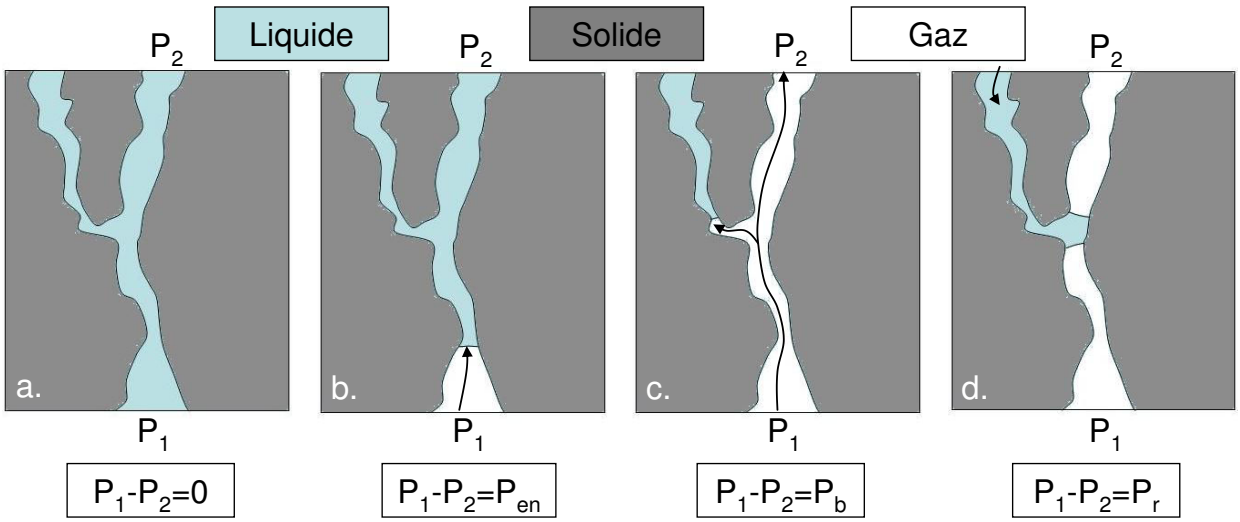


Figure 14 : Principe du phénomène de percée capillaire et de réimbibition. Les indices en, b et r correspondent respectivement aux pressions d'entrée, de percée et résiduelle.

1.4.2. Migration sous forme dissoute

1.4.2.1. *Produits de dissolution du CO_2*

Le dioxyde de carbone est un gaz soluble dans l'eau, qui va donc se dissoudre dans l'eau de site une fois au contact de celle-ci. Lors de sa dissolution, le CO_2 gazeux forme du CO_2 aqueux, dont une partie minoritaire (environ 1 pour 250 à 25°C) se combine avec l'eau pour former de l'acide carbonique (H_2CO_3) (Équation 3). Les valeurs des constantes d'équilibre ci-dessous sont données pour une température de 25°C (Appelo et Postma, 2004).

$$CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3^* \qquad K = a_{H_2CO_3^*,eq} / a_{CO_2,eq} = 10^{-1,5}$$ **Équation 3**

Avec : $H_2CO_3^* = CO_{2(aq)} + H_2CO_3$, K : la constante d'équilibre de la réaction (-), $a_{i,eq}$: l'activité de l'espèce *i* lorsque la réaction est à l'équilibre (-)

Lors de sa dissociation, l'acide carbonique relâche deux protons, pour former les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} selon les réactions suivantes (Équation 4 et Équation 5).

$$H_2CO_3^* \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad K_1 = a_{H^+,eq} a_{HCO_3^-,eq} / a_{H_2CO_3^*,eq} = 10^{-6,3}$$ **Équation 4**

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2 = a_{H^+,eq} a_{CO_3^{2-},eq} / a_{HCO_3^-,eq} = 10^{-10,3}$$ **Équation 5**

La concentration des différentes espèces dépend du pH de la solution (Figure 15). En effet, à 25°C, le CO_2 aqueux est majoritaire pour un pH en dessous de 6,3, et pour un pH supérieur à 10,3, c'est l'ion CO_3^{2-} qui est prédominant (Appelo et Postma, 2004).

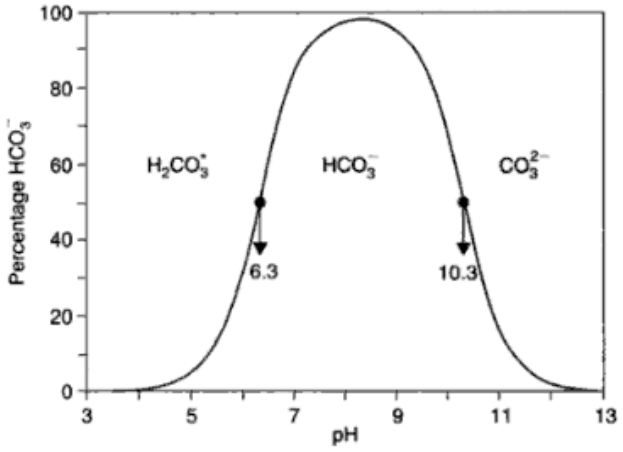


Figure 15 : Pourcentage d'activité d'HCO_3^- en solution en fonction du pH à 25°C (Appelo et Postma, 2004)

La solubilité du CO_2 augmente avec la pression, mais diminue lorsque la température ou la salinité augmentent. Des mesures expérimentales de solubilité ont été réalisées dans des conditions proches de celles d'un stockage par Koschel et al. (2006). Certaines valeurs obtenues sont données dans le Tableau 2.

• T = 50°C ; C_{NaCl} = 0 M		• T = 100°C ; C_{NaCl} = 0 M		• T = 100°C ; C_{NaCl} = 3 M	
• P_{CO2} (bar)	• x_{CO2} (-)	• P_{CO2} (bar)	• x_{CO2} (-)	• P_{CO2} (bar)	• x_{CO2} (-)
51,0	0,0142	50,5	0,0079	50,4	0,0043
105,3	0,0200	100,8	0,0136	102,9	0,0080
202,0	0,0227	194,7	0,0201	190,2	0,0112

Tableau 2 : Solubilité du CO_2 à 50 et 100°C, de 20 à 200 bar, pour de l'eau pure et de la saumure (d'après (Koschel et al., 2006)). x est la fraction molaire (-), C la concentration molaire (M ou mol.L^{-1}).

Cela signifie que, pour une pression de 200 bar et une température de 100°C, 0,1 litres de dioxyde de carbone sont dissous dans 1 litre d'eau pure, soit une fraction molaire de 0,0203. Dans le cas de l'eau de l'aquifère du Dogger dans le bassin Parisien, site hypothétique de stockage de dioxyde de carbone et contenant environ 5,5 g.L^{-1} de sels, la solubilité du CO_2 est de 15 à 25% inférieure à celle dans l'eau pure (Koschel et al., 2006). Dans l'aquifère d'Utsira et dans des conditions thermodynamiques de 50°C et 100 bar, elle est deux fois plus faible (Portier et Rochelle, 2005).

Des modèles permettant de prévoir les mélanges dioxyde de carbone/eau pure (Spycher et al., 2003) et dioxyde de carbone/saumure (Xu et al., 2004b; Portier et Rochelle, 2005; Spycher et Pruess, 2005) dans des larges domaines de température et de pression ont également été proposés et semblent en bon accord avec les données expérimentales existantes.

1.4.2.2. *Diffusion moléculaire*

La diffusion est la propagation d'une espèce chimique dans un milieu sous l'effet du mouvement brownien des molécules la composant. Elle a pour effet l'homogénéisation spatiale de cette espèce, et répond, macroscopiquement, à un gradient de potentiel chimique. De par les faibles propriétés de transport que présentent en général les roches de couverture, la diffusion est un mécanisme majeur dans le transfert de dioxyde de carbone (Busch et al., 2008; Gaus, 2010).

Ce phénomène est décrit par la loi de Fick, qui relie le flux au gradient de concentration Dans un fluide libre, cette loi s'écrit selon l'Équation 6 (Bird et al., 1960).

$$\vec{j} = -D_0 \vec{\nabla} C \qquad \textbf{Équation 6}$$

Avec : j : la densité de flux molaire de l'espèce chimique diffusante (mol.m^{-2}.s^{-1}), C : sa concentration molaire (mol.m^{-3}), D_0 : son coefficient de diffusion dans le fluide (m^2.s^{-1})

Pour un milieu poreux saturé, la loi de Fick s'écrit selon l'Équation 7 (Boving et Grathwohl, 2001).

$$\vec{j} = -D_e \vec{\nabla} C \qquad \textbf{Équation 7}$$

Avec : D_e : le coefficient de diffusion effectif (m^2.s^{-1})

Le rapport du coefficient de diffusion effectif et de celui en eau libre est appelé diffusivité du milieu poreux (Boving et Grathwohl, 2001) ou facteur de formation (Ohlsson et al., 2001). Il peut être exprimé en fonction de trois paramètres :

- La porosité du milieu poreux, définie comme le rapport du volume de vide sur le volume total du matériau.
- La tortuosité, définie comme le rapport de la longueur effective parcourue par une espèce dans le matériau et de la distance la plus courte séparant les deux mêmes points (Shen et Chen, 2007) (Équation 8 et Figure 16).

$$\tau = \frac{l_e}{l}$$ **Équation 8**

Avec : τ : la tortuosité du milieu poreux

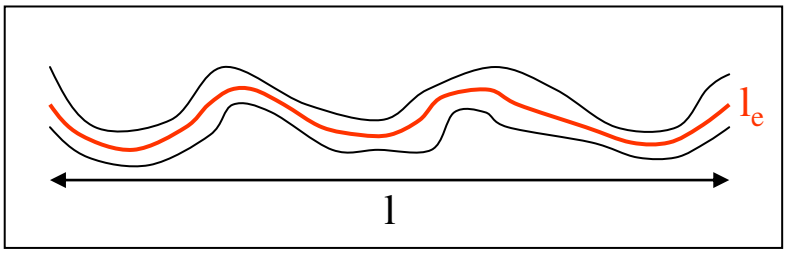


Figure 16 : Schématisation de la tortuosité

- La constrictivité, définie comme le rapport entre les sections minimales et maximales des pores. Cependant, elle est importante seulement si la taille du soluté est du même ordre de grandeur que celle du pore. Ce paramètre est donc souvent négligé, et ce sera également le cas dans l'étude présente.

La diffusivité s'écrit alors (Équation 9) (Epstein, 1989) :

$$D' = \frac{D_e}{D_0} = \frac{\varepsilon\delta}{\tau^2} \approx \frac{\varepsilon}{\tau^2}$$ **Équation 9**

Avec : *D'* : la diffusivité ou facteur de formation du milieu poreux (-), ε : sa porosité (-), δ : sa constrictivité (-), τ : la tortuosité du matériau (-)

A partir de la loi de Fick et d'un bilan de matière de l'espèce diffusante, l'Équation 10 est obtenue en considérant un coefficient de diffusion constant (Bird et al., 1960) :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \Delta C$$ **Équation 10**

Le rapport du coefficient de diffusion effectif sur la porosité est appelé coefficient de diffusion de pore (Équation 11).

$$D_p = \frac{D_e}{\varepsilon}$$ **Équation 11**

Avec : D_p : le coefficient de diffusion de pore ($m^2.s^{-1}$)

1.4.2.3. *Perméation*

L'injection de dioxyde de carbone peut, notamment dans le cas d'un aquifère fermé, augmenter la pression de l'eau de formation. Un gradient est donc créé de part et d'autre de la roche de couverture, pouvant entraîner la migration du fluide. Ce phénomène s'appelle la perméation, et l'écoulement induit est décrit dans le cas d'un fluide monophasique par la loi de Darcy (Équation 12).

$$\overrightarrow{j_{m,l}} = \rho_l U_l = -\rho_l \frac{k_\infty}{\mu_l} \vec{\nabla} P_l$$ **Équation 12**

Avec : $j_{m,l}$: la densité de flux massique de liquide ($kg.m^{-2}.s^{-1}$), ρ_l : la masse volumique du liquide ($kg.m^{-3}$), U_l : la vitesse de Darcy ($m.s^{-1}$), calculée comme le rapport du débit sur la section droite, k_∞ : la perméabilité intrinsèque du matériau, dépendant de la géométrie et de l'interconnexion du réseau poreux mais indépendante de la nature du fluide (m^2), μ_l : la viscosité dynamique du liquide (Pa.s), P_l : sa pression (Pa)

Cependant, notamment avec du gaz, la loi de Darcy est à utiliser avec précaution. En effet, l'écoulement à l'échelle d'un pore peut être décrit par la relation de Stokes, le nombre de Reynolds étant en général très faible. Pour un liquide, la condition d'adhérence du fluide aux parois du pore est respectée, et la relation de Stokes moyennée conduit à la loi de Darcy classique, énoncée plus haut (Équation 12). Pour un gaz, la condition de non-glissement

dépend du nombre de Knudsen, rapport du libre parcours moyen des molécules de gaz sur le diamètre moyen de pore, et est considérée valide lorsque celui-ci est inférieur à 10^{-3}. Le libre parcours moyen pour un gaz est inversement proportionnel à la pression (Équation 13, (Gallé, 2000)) et donc, selon les conditions expérimentales, la condition d'adhérence n'est pas forcément respectée. La loi de Darcy est dans ce cas corrigée (Équation 14) (Klinkenberg, 1941; Wu et al., 1998). La perméabilité apparente intervient alors et relie la perméabilité intrinsèque, la pression dans l'échantillon, et le paramètre de Klinkenberg (Équation 15).

$$\lambda_{moy} = \frac{\mu_g \sqrt{\pi RT / 2M}}{P_g} \qquad \textbf{Équation 13}$$

Avec : λ_{moy} : le libre parcours moyen des molécules gazeuses (m), μ_g : la viscosité dynamique du gaz (Pa.s), R : la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T : la température (K), M : la masse molaire des molécules ($kg.mol^{-1}$), P_g : la pression (Pa)

$$\overrightarrow{j_{m,g}} = -\rho_g \frac{k_a}{\mu_g} \vec{\nabla} P_g \qquad \textbf{Équation 14}$$

Avec : $j_{m,g}$: la densité de flux massique de gaz ($kg.m^{-2}.s^{-1}$), ρ_g : la masse volumique du gaz ($kg.m^{-3}$), k_a : la perméabilité apparente (m^2)

$$k_a = k_\infty \left(1 + \frac{b}{P}\right) \qquad \textbf{Équation 15}$$

Avec : k_∞ : la perméabilité intrinsèque (m^2), b : le paramètre de Klinkenberg (Pa^{-1})

Dans le cas d'un milieu diphasique, le liquide ne peut migrer dans la partie de l'espace poreux occupé par le gaz. La perméabilité au liquide diminue donc avec la saturation du matériau, et inversement pour la phase gazeuse (Figure 17). La perméabilité réelle du matériau est alors le produit de la perméabilité intrinsèque et de la perméabilité relative, paramètre inférieur à 1 et dépendant de la teneur en eau. La loi de Darcy s'écrit alors (Équation 16) :

$$\overrightarrow{U_l} = \frac{k}{\mu_l} \vec{\nabla} P_l = \frac{k_\infty k_{rl}}{\mu_l} \vec{\nabla} P_l \qquad \textbf{Équation 16}$$

Avec : k_{rl} : la perméabilité relative liquide (-)

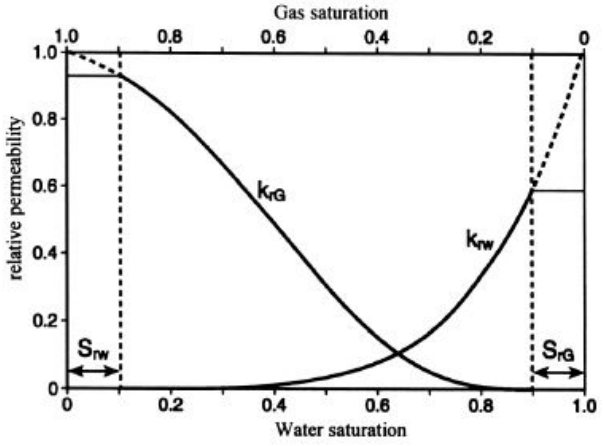


Figure 17 : Représentation schématique des variations des perméabilités relatives liquide (k_{rw}) et gazeuse (k_{rg}) avec la saturation en eau. S_{rw} et S_{rG} étant respectivement les saturations résiduelles de liquide et de gaz (Scanlon et al., 2002).

1.5. Conséquences géochimiques d'une injection

La séquestration de dioxyde de carbone dans un aquifère perturbe grandement l'équilibre chimique du milieu (Gaus et al., 2008). En premier lieu, des réactions peuvent se produire

entre le CO_2 supercritique sec et les minéraux de la zone proche-puits (Regnault et al., 2005; Izgec et al., 2008a), pouvant entraîner des modifications importantes de porosité et de perméabilité. L'évaporation de la saumure au contact de la bulle de CO_2 conduit également à des zones de forces ioniques élevées, propices à la précipitation de sels ou d'autres espèces secondaires (Andre et al., 2007; Rimmelé et al., 2008; Angeli et al., 2009).

1.5.1. Acidification de la saumure

Sur une échelle de temps plus grande, la dissolution de CO_2 s'accompagne de la libération d'ions hydrogène, comme le montre les Équation 4 et Équation 5, et donc de l'acidification de la solution.

En première approximation, en considérant une eau pure, une phase gazeuse de CO_2 et que ces deux fluides sont idéaux, la combinaison des équilibres chimiques et de la condition d'électroneutralité peut être utilisée pour estimer cette baisse de pH. En effet, la condition d'électroneutralité pour les espèces considérées s'écrit (Équation 17) :

$$C_{H^+} = C_{HCO_3^-} + 2C_{CO_3^{2-}} + C_{OH^-} \qquad \textbf{Équation 17}$$

Avec : C_i : la concentration de l'espèce *i* (mol/L)

Dans les conditions de pH acide attendues, les concentrations en ions carbonates et hydroxydes sont négligeables et la relation précédente devient simplement (Équation 18) :

$$C_{H^+} = C_{HCO_3^-} \qquad \textbf{Équation 18}$$

Combinée avec l'Équation 4 et l'Équation 5, l'expression simple suivante est obtenue reliant la pression de CO_2 au pH de la solution (Équation 19), donnée ici pour une température de 25°C (Appelo et Postma, 2004) :

$$\mathrm{pH} = -0{,}5\log\left(10^{-7{,}8}\frac{P_{CO_2}}{P_{norm}}\right) = -0{,}5\log\left(10^{-7{,}8}.p_{CO_2}\right) \qquad \textbf{Équation 19}$$

Avec : P_{CO2} : la pression partielle de CO_2 (bar), P_{norm} : une pression de normalisation prise égale à 1 bar (bar), p_{CO2} : la pression partielle normée de CO_2 (-)

Ainsi, une pression de dioxyde de carbone de 80 bar conduirait à un pH de 3 environ pour la solution, soit une acidification massive du milieu. Dans ces conditions, des réactions chimiques peuvent survenir entre les fluides et les minéraux de la matrice rocheuse, entraînant la dissolution (Assayag et al., 2009; Schaef et McGrail, 2009) ou précipitation (Soong et al., 2004; Kaszuba et al., 2005) de ces derniers. Lorsque ces réactions concernent les roches réservoirs, elles peuvent avoir des conséquences gênantes sur la capacité d'injection du site, notamment dues à la précipitation de phases minérales diminuant la perméabilité. Lorsqu'elles touchent aux roches de couverture, les suites peuvent être catastrophiques pour la sécurité du site. L'altération de la couverture est accompagnée d'une modification de ses propriétés pétrophysiques, qui peut nuire au bon confinement des fluides, et donc du CO_2 injecté. La prise en compte de la réactivité géochimique de la roche de couverture et de l'évolution de ses propriétés de transport lors de la caractérisation d'un site est donc primordiale afin de garantir la séquestration des fluides à long terme. La réactivité des minéraux étant beaucoup plus faible avec du CO_2 supercritique que sous forme dissoute (Okamoto et al., 2005; Andre et al., 2007), seules les réactions en présence de saumure chargée en dioxyde de carbone dissout seront considérées ici.

1.5.2. Réactivité minéralogique

Selon Lagneau et al. (2005), les minéraux peuvent être divisés en deux catégories, aux comportements différents en présence de CO_2. La première permet le piégeage minéral de dioxyde de carbone. Les minéraux de cette catégorie sont des silicates contenant du calcium, du magnésium, du fer ou des autres ions divalents, ou des verres magmatiques à forte teneur en calcium et magnésium. Deux types de réaction conduisant à la neutralisation du gaz injecté

sont à distinguer (Gunter et al., 2000; Emberley et al., 2004). La première correspond à la précipitation d'un minéral incorporant un anion issu de la dissolution du gaz. Les réactions de ce type comprennent la neutralisation de CO_2 par la précipitation de sidérite, calcite ou dolomite à partir de minéraux silicatés portant les espèces Fe, Ca ou Mg, comme par exemple lors de la réaction suivante (Équation 20) :

$$\text{anorthite} + CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow \text{kaolinite} + \text{calcite} \qquad \textbf{Équation 20}$$

Les réactions du second type sont celles où le dioxyde de carbone est neutralisé par la formation d'un sel soluble et non volatil en solution. C'est par exemple la formation de saumure bicarbonatée à partir de minéraux silicatés portant les espèces Na ou K.

La seconde classe de minéraux est constituée des carbonates, et ne permet pas la capture de dioxyde de carbone, puisqu'elle contient déjà l'espèce CO_3^{2-}. De plus, ces minéraux sont solubles dans l'eau acide, et l'acidification du milieu entraîne donc leur dissolution. Néanmoins, la source initiale d'ions bicarbonates apportée par l'équilibre de ces minéraux avec l'eau de site permet, dans certains cas, d'atteindre des conditions favorables à la précipitation de certains minéraux (Newell et al., 2008). Une réaction générale pour les minéraux de ce type peut être la suivante (Équation 21) :

$$\text{carbonates} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow \text{cations}^{2+} + 2HCO_3^- \qquad \textbf{Équation 21}$$

Si ces comportements sont souvent vérifiés expérimentalement (Kaszuba et al., 2003; Soong et al., 2004; Kaszuba et al., 2005; Regnault et al., 2005), ce n'est pas toujours le cas pour des systèmes naturels comme dans les cas étudiés par Sass et al. (2003) ou Montes-Hernandez et al. (2006) où la précipitation attendue de carbonates n'a pas lieu, ou bien par Ketzer et al. (2009) où des précipitations de kaolinite et quartz sont également observées.

1.5.3. Transport réactif

La présence de CO_2 conduit donc à l'acidification de la saumure, entraînant la dissolution plus ou moins rapide des minéraux à son contact. La migration de ce fluide réactif dans un milieu poreux est un phénomène complexe. En effet, la forme et la vitesse du front de réaction, délimitant les zones ayant et n'ayant pas réagi, sont déterminées par l'influence combinée des cinétiques de réaction, de l'écoulement et du transfert de matière (Daccord et al., 1993a; Daccord et al., 1993b; Fryar et Schwartz, 1998). Les schémas d'altération peuvent donc être très différents selon que la réaction est rapide ou lente, que le transport de masse est diffusif ou fortement convectif.

Deux nombres adimensionnels permettent de délimiter trois régimes différents d'altération (Figure 18). Le premier est le nombre de Péclet, représentant le rapport entre les flux dispersifs et convectifs. La dispersion étant en général négligeable dans les roches de couverture, seul le phénomène de diffusion sera considéré ici. Le nombre de Péclet est donc défini comme le rapport du temps caractéristique de diffusion sur celui de convection (Équation 22). Lorsque le nombre de Péclet est grand devant 1, le transport se fait majoritairement par convection, lorsqu'il est petit, la diffusion est prépondérante.

$$Pe = \frac{t_D^*}{t_v^*} = \frac{l^{*2}}{D} \cdot \frac{u}{l^*} = \frac{ul^*}{D} \qquad \textbf{Équation 22}$$

Avec : t_D* et t_v* : respectivement les temps caractéristiques de diffusion et convection (s), l* : une dimension caractéristique du système (m), u : la vitesse de l'écoulement ($m.s^{-1}$), D : le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

Le second nombre adimensionnel est appelé nombre de Damköhler et représente le rapport entre les temps de transport et de réaction. Selon que le système est majoritairement convectif (Équation 23) ou diffusif (Équation 24), deux nombres de Damköhler peuvent être écrits, le second étant simplement le produit du premier par le nombre de Péclet (Cohen et al., 2008).

$$Da = \frac{\alpha l^*}{u} \qquad \textbf{Équation 23}$$

$$Da' = \frac{\alpha l^{*2}}{D} \qquad \textbf{Équation 24}$$

Avec : α : constante de taux de réaction (s^{-1})

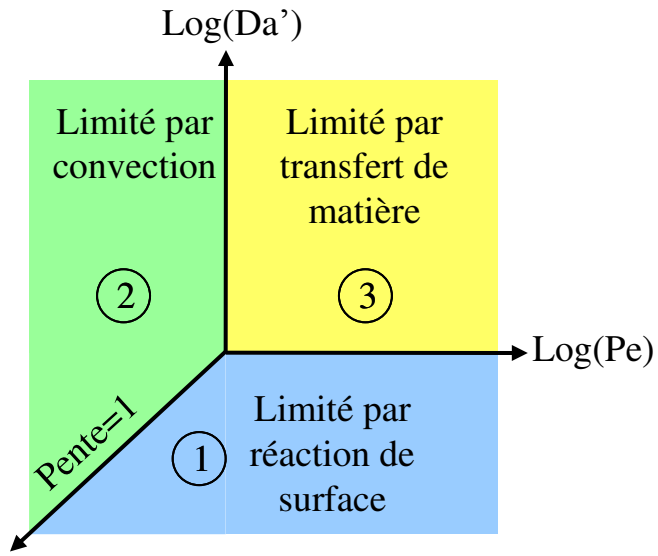


Figure 18 : Les différents régimes d'altération (d'après (Daccord et al., 1993b))

Si le nombre de Damköhler est petit devant celui de Péclet (domaine 1 de la Figure 18), l'avancée du front de réaction est contrôlée par la cinétique de réaction. Les réactifs solides situés le long des chemins d'écoulement sont progressivement consommés, conduisant à l'agrandissement uniforme de ces derniers. Si le nombre de Damköhler est grand alors que la vitesse du fluide est faible (domaine 2), le front de réaction se déplace avec l'écoulement. La réaction a donc lieu à mesure que le fluide pénètre dans le matériau, et conduit à une altération compacte. Enfin, dans le troisième domaine, les nombres de Damköhler et de Péclet sont grands tous les deux, ce qui conduit à une altération instable. Dans le cas d'une dissolution, des trous de vers sont formés, dont la densité augmente avec le nombre de Péclet (Cohen et al., 2008). Ces trois régimes sont schématisés dans la Figure 19.

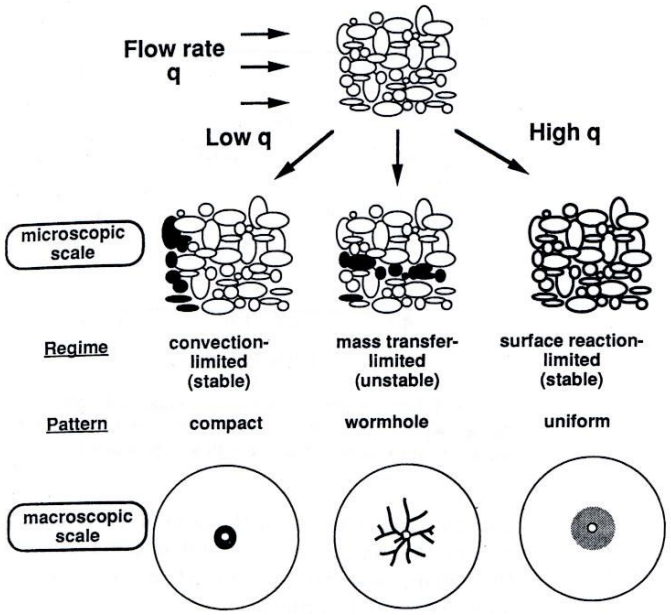


Figure 19 : Représentation schématique des différents régimes d'altération (Daccord et al., 1993a)

Du point de vue de la sécurité d'un site de stockage, il est évident que ces trois régimes d'altération ne sont pas équivalents, et que la formation de chemins de fuite préférentiels peut avoir des conséquences graves. Si les conditions nécessaires à l'expansion de tels chemins peuvent être faciles à contrôler en laboratoire et sur des systèmes simples, ce n'est pas du tout le cas en milieu naturel. Ainsi, la modification des paramètres, tels que la pression de CO_2 (Luquot et Gouze, 2009) ou l'homogénéité minéralogique (Gouze et al., 2003), peut conduire à des schémas de dissolution très différents.

1.5.4. Impact sur les propriétés de transport

1.5.4.1. *Etudes expérimentales*

Les études expérimentales menées sur des roches naturelles ont montré des évolutions diverses des propriétés pétrophysiques en présence de CO_2 dissous.

La diffusion de dioxyde de carbone peut mener à la détérioration des propriétés de confinement, illustrée par une diminution de la pression d'entrée, une augmentation de la perméabilité (Wollenweber et al., 2009; 2010) et une hausse du coefficient de diffusion (Busch et al., 2008). Rimmele et al. (2009) ont mesuré que si une légère augmentation de porosité était visible pour des échantillons de calcaire et de grès, la perméabilité ne variait pas forcement pour le grès. Dans une étude de Sterpenich et al. (2009), la diffusion de CO_2 dissous dans un calcaire a bien mené à une modification notable de la distribution de taille de pores, mais conduisant seulement à une légère diminution de la porosité totale. Rosenbauer et al. (2005) ont montré l'importance de la composition chimique de la saumure initiale, puisque les réactions d'un calcaire et d'un grès avec du CO_2 dissous ont aussi bien mené à des diminutions qu'à des augmentations de porosité selon la concentration en ions sulfates.

Lorsqu'un débit de fluide réactif est imposé dans un matériau carbonaté, des réactions de dissolution sont en général observées à l'entrée de l'échantillon mais peuvent s'accompagner de reprécipitation de carbonates (Bateman et al., 2005) et d'une diminution de la perméabilité (Noiriel et al., 2007; Izgec et al., 2008a). A l'inverse, Noiriel et al. (2004) ont observé que cette hausse de la porosité a conduit à une augmentation de la perméabilité selon une loi de puissance. Dans une autre étude, l'écoulement d'une saumure enrichie en CO_2 dans une argilite fracturée a conduit à une augmentation de la porosité, via la dissolution de carbonates, mais une diminution de la perméabilité a été là encore mesurée (Andreani et al., 2008).
Les conditions expérimentales utilisées lors de ces différents essais sont récapitulées dans le Tableau 3.

1.5.4.2. *Etudes numériques*

Les temps caractéristiques des réactions chimiques ayant lieu entre les fluides et les solides d'un site de stockage peuvent varier de quelques fractions de secondes à plusieurs millions d'années selon les minéraux impliqués. De plus, dans le cas des roches de couverture où les propriétés de transport initiales sont censées être très faibles, la migration de CO_2 peut avoir lieu sur des temps extrêmement longs. Une reproduction expérimentale de ces phénomènes est donc très difficile, et les outils de simulation sont nécessaires pour représenter le comportement d'un site à long terme. Comme pour les études expérimentales, les résultats obtenus lors d'études numériques peuvent être relativement différents.

Sans s'intéresser véritablement aux propriétés de transport, certains travaux ont mis en évidence la possibilité de piégeage minéral de CO_2 dans des grès via la précipitation de carbonates (Xu et al., 2004b;2005; 2006; 2010). Cette précipitation entraîne une diminution de la porosité et donc une augmentation vraisemblable des propriétés de confinement. Ce comportement a été retrouvé lors de l'étude du site de Sleipner avec une diminution de la porosité et de la perméabilité de la roche de couverture argileuse (Johnson et Nitao, 2003; Gaus et al., 2005).

La dissolution des carbonates en présence d'une saumure acidifiée par du CO_2 a été observée numériquement (Cantucci et al., 2009; Flukiger et Bernard, 2009), pouvant conduire à des augmentations catastrophiques de porosité (Andre et al., 2007). D'après Bildstein et al. (2010), la diffusion de CO_2 dissous a également entraîné une hausse de la porosité d'une roche de couverture carbonatée, mais sur une distance allant de quelques décimètres à quelques mètres seulement en 10 000 ans, selon que la roche est intacte ou fracturée. Dans une étude de Gherardi et al. (2007), l'injection de CO_2 dans un réservoir gréseux a conduit à l'amélioration des propriétés de confinement de la roche de couverture, pourtant fortement carbonatée. De même, Fleury et al. (2010) présentent des travaux de modélisation portant sur la diffusion de CO_2 dissous et la migration de CO_2 supercritique dans une roche de couverture carbonatée. Leurs simulations monophasiques comme diphasiques montrent une dissolution de la couverture au contact du réservoir suivie de la précipitation de calcite dans le reste du matériau, conduisant à une diminution globale de la porosité.

Les conditions utilisées dans ces travaux de modélisation peuvent être trouvées dans le Tableau 4.

1.6. Conclusion et démarche adoptée

Une diminution globale de la consommation d'énergie et la mise au point de technologies « propres » semblent obligatoires pour diminuer fondamentalement les émissions anthropogéniques de gaz à effet de serre. Toutefois, une solution de mitigation à court terme est indispensable afin de réduire au maximum les conséquences éventuelles sur le climat et l'environnement. Le stockage géologique de CO_2, et en particulier l'injection dans les aquifères salins profonds, est une réponse prometteuse à ce problème.

La sécurité de telles installations est un problème de première importance et, pour éviter toute conséquence dramatique, un important travail de caractérisation est à réaliser pour la sélection des sites de stockage. En particulier, les roches de couverture jouent un rôle primordial puisqu'elles assurent, dès le début de l'injection, le piégeage d'un grand volume de dioxyde de carbone. La conservation des propriétés de confinement de ces roches doit donc être assurée sur toute la durée de vie du site de stockage. Cela passe par une caractérisation complète des matériaux et de leur évolution en présence de CO_2, ainsi que par la bonne compréhension des mécanismes de transport et réactions engendrés par son injection.

Les travaux réalisés sur ce sujet montrent une grande disparité de résultats. La plupart des études, expérimentales comme numériques, permettent de retrouver certains comportements attendus, comme la dissolution des minéraux primaires et l'éventuelle précipitation de carbonates secondaires. A l'inverse, les conséquences observées de ces phénomènes peuvent être plus étonnantes. En effet, les résultats obtenus montrent fréquemment qu'une augmentation locale de porosité ne conduit pas forcement à une diminution des propriétés globales de confinement, mais peut au contraire entraîner une amélioration de ces dernières.

Les mécanismes régissant le comportement des couvertures lors du stockage de CO_2 sont donc complexes. En particulier, le transfert réactif de dioxyde de carbone dans ces roches est encore mal compris. Les raisons à cela sont diverses. Le nombre de travaux portant sur ce type de matériau est relativement restreint, en grande partie parce qu'il ne présentait pas d'intérêt économique jusqu'ici, mais également de par les difficultés expérimentales que présente la mesure de ses propriétés de transport. Une méthodologie adaptée à l'étude des roches de couverture et applicable à de nombreux sites reste donc à établir. Du point de vue de la modélisation, outil indispensable pour envisager les comportements possibles d'un site à long terme, certaines données cinétiques et thermodynamiques sont encore trop imprécises pour décrire avec le degré de certitude nécessaire les réactions géochimiques intervenant dans un matériau naturel. Egalement, l'absence de relation satisfaisante liant la structure poreuse aux différents paramètres de transport rend l'altération des matériaux difficile à prédire.

Le présent travail, réalisé en partie dans le cadre du projet Géocarbone-Intégrité de l'Agence Nationale de la Recherche, apporte des éléments de compréhension au transport de CO_2 au travers des roches de couverture. Pour cela, l'étude expérimentale d'un matériau naturel a été menée. Ce matériau est une roche de couverture carbonatée issue du bassin Parisien, choisie pour plusieurs raisons. La première d'entre elles est qu'elle provient d'un site de stockage de CO_2 hypothétique, c'est-à-dire que même si l'injection réelle n'est pas envisagée, ce site répond à plusieurs critères qui pourraient en faire un candidat potentiel. La seconde raison est qu'un matériau réactif est nécessaire afin de pouvoir observer l'effet du CO_2 dans des délais acceptables. Les cinétiques réactionnelles des carbonates étant beaucoup plus rapides que celles des silicates ou des argiles, une altération significative de cette roche de couverture pourra être obtenue dans des temps relativement courts. Enfin, la troisième raison est que, comme le montre la littérature, des phénomènes de dissolution/précipitation peuvent survenir avec les carbonates, modifiant le réseau poreux sans fondamentalement changer les propriétés de confinement. Si ce comportement se vérifie, le stockage de CO_2 sous des roches de couverture carbonatées pourrait se révéler être une solution viable malgré leur forte réactivité.

La démarche expérimentale choisie consiste à évaluer l'impact du CO_2 sur les propriétés de confinement des échantillons. Une première caractérisation des roches saines a donc été conduite en mesurant leurs principales propriétés de transport, décrites dans ce chapitre : la pression capillaire, le coefficient de diffusion des produits de dissolution du CO_2, et la perméabilité. L'altération des matériaux a été menée par leur mise au contact d'une saumure saturée en CO_2 dans des conditions thermodynamiques proches de celles d'un stockage réel. Deux types d'altération ont été réalisés : l'une par diffusion du fluide réactif et l'autre par imposition d'un gradient de pression aux bornes de l'échantillon. Une nouvelle caractérisation des matériaux altérés a permis de quantifier l'évolution de leurs propriétés de confinement.

Le comportement à long terme des roches de couverture a été évalué au moyen de simulations numériques. Une première modélisation des expériences de vieillissement a permis d'ajuster certains paramètres et d'apporter des éléments de compréhension des schémas d'altération obtenus. Une extrapolation de ces résultats sur de grandes échelles de temps et d'espace a ensuite été réalisée, afin d'évaluer la capacité de ces matériaux à stocker durablement du dioxyde de carbone.

Notre approche constitue une caractérisation très complète des roches de couverture et de leurs propriétés pétrophysiques. Plusieurs études antérieures proposent la mesure de plusieurs paramètres d'une même carotte avec son altération (Rimmelé et al., 2009; Zemke et al., 2010), mais ces travaux ne portent en général que sur les roches du réservoir et non sur la couverture. L'étude de l'évolution de ces matériaux peu poreux et peu perméables, bien plus contraignante expérimentalement, n'a été, à notre connaissance, abordée que par Wollenweber et al. (2010). Les méthodes expérimentales, et en particulier les procédés d'altération, sont cependant différents de ceux utilisés dans le présent travail. Les techniques proposées ici sont, pour beaucoup, novatrices dans le domaine du stockage de CO_2, et leur emploi combiné constitue une première dans ce contexte. La modélisation des expériences d'altération est également un point relativement original. Des approches similaires ont déjà été présentées dans des travaux comme ceux d'Izgec et al. (2005) ou Grigg et al. (2003), mais ceux-ci se limitent là encore à l'étude de roches du réservoir. Enfin, la modélisation du comportement d'un site en s'appuyant sur sa caractérisation expérimentale spécifique est une démarche qui n'est pas totalement nouvelle mais qui reste encore relativement rare.

• Référence	• Matériau	• Type de roche	• Mode d'altération	• Dimensions des échantillons (mm)	• Température (°C)	• Pression (bar)	• Taux d'injection (cm^3/h)	• Durée
(Andreani et al., 2008)	Argilite de Tournemire	Couverture fracturé	Injection d'eau acidifiée par dissolution de CO_2	Diamètre : 9 Longueur : 15	25	n.s.*	25	33 j
(Bateman et al., 2005)	Grès synthétique	Poudre	Flux de CO_2 dissous	Colonne : Diamètre : 36 Longueur : 1000	70	100	1,25	7,5 mois
(Busch et al., 2008)	Argilite de Muderong	Couverture	Diffusion de CO_2 dissous	Diamètre : 28,5 Longueur : 5 à 20	50	60-70	-	120 h
(Izgec et al., 2008a)	Carbonate de Midyat Carbonate de Saint-Maximin	Réservoir Réservoir	Injection de CO_2	Diamètre : 38,1 & 47,2 Longueur : 70 & 107	18, 35 & 50	n.s.	180, 360 & 3600	~6,5 h
(Noiriel et al., 2004)	Calcaire de Lérouville	Réservoir	Injection d'eau acidifiée par dissolution de CO_2	Diamètre : 9 Longueur : 21	20	n.s.	300	22,5 h
(Noiriel et al., 2007)	Calcaire argileux de Montpellier	Réservoir fracturé	Injection d'eau acidifiée par dissolution de CO_2	Diamètre : 9 Longueur : 15	20	n.s.	300	100 h
(Rimmelé et al., 2009)	Grès d'Adamsviller Calcaire de Lavoux	Réservoir Réservoir	Diffusion de saumure saturée en CO_2 & CO_2 supercritique humide	Diamètre : 12,5 & 25 Longueur : 25 & 50	90	280	-	1 mois
(Rosenbauer et al., 2005)	Calcaire de Leadville Grès de Mt. Tom Grès de Coconio	Poudre Poudre Poudre	Diffusion de CO_2 dissous dans trois types de saumure	-	20 & 120	100 à 600	- - -	~50 j
(Sterpenich et al., 2009)	Calcaire de Lavoux	Réservoir	Diffusion de CO_2 dissous & CO_2 supercritique sec	Diamètre : 38 Longueur : 61 à 76	80	150	-	1 mois
(Wollenweber et al., 2009; 2010)	Grès d'Emsher Calcaire de Donar 5	Couverture Couverture	Percée et diffusion de CO_2 dissous	Diamètre : 28,5 Longueur : 10	28	50	-	50 h

* n.s. : non spécifié

Tableau 3 : Conditions expérimentales des essais d'altération de la littérature

• Référence	• Matériau	• Type de roche	• Type de modélisation	• Echelle spatiale • (m)	• Température (°C)	• Pression (bar)	• Durée (années)
(Andre et al., 2007)	Calcaire du Dogger	Réservoir	1D radial, Injection de CO_2	100 000	75	180	10
(Cantucci et al., 2009)	Carbonate "Marly" Calcaire "Vuggy"	Réservoir Réservoir	0D, Piégeage géochimique	Batch	62	150	100
(Bildstein et al., 2010)	Carbonates de Saint-Martin de Bossenay	Couverture	1D axial, Diffusion/advection de CO_2 dissous 2D, Présence de fractures	20	80	150	10 000
(Fleury et al., 2010)	Calcaire du Dogger	Couverture	1D axial, Diffusion de CO_2 dissous	10	80	-	10 000
			1D axial, Migration diphasique			Surpression de 34 bar	
(Flukiger et Bernard, 2009)	Calcite	Non consolidée	3D, Percolation de CO_2 dissous	18×18×1500 µm	25	1 bar	60 secondes
(Gaus et al., 2005)	Argilite du Nordland	Couverture	1D axial, Batch & Diffusion de CO_2 dissous	10	37	100	10 000
(Gherardi et al., 2007)	Grès & Argilite carbonatée	Réservoir & couverture	1D axial, Post-injection	11	45	105	100
	Argilite carbonatée	Couverture fracturée	2D, Post-injection	12×20	45	105	1000
(Johnson et Nitao, 2003)	Grès & argilite de Sleipner	Réservoir & couverture	2D, Injection de CO_2	600×250	37	111	20
(Xu et al., 2004b)	Grès glauconitique Grès de Frio Dunite	Réservoir	0D, Piégeage géochimique	Batch	54 80 80	260	10 000
(Xu et al., 2005)	Grès & argilite	Réservoir & couverture	1D axial, Injection de CO_2	20 m	75	201	100 000
(Xu et al., 2006)	Grès de Frio	Réservoir	1D radial, Injection de CO_2	10 000	75	200	100 puis 10 000
(Xu et al., 2010)	Grès de Frio	Réservoir	1D radial, Injection de CO_2	100	59	152	1000

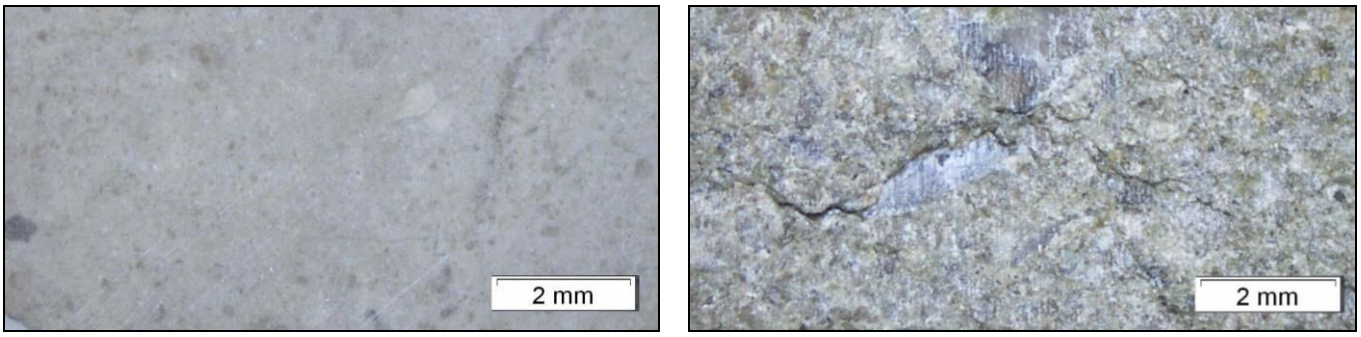
Tableau 4 : Conditions des travaux de modélisation de la littérature

Chapitre 2 : Propriétés des roches de couverture carbonatées du site de Charmottes

2.1. Origine et description visuelle des matériaux étudiés

Les roches de couverture sur lesquelles porte cette étude consistent en quatre carottes carbonatées provenant du champ de Charmottes, situé à 100 km au sud-est de Paris. Elles sont prélevées dans une zone géologique de l'époque du Dogger entre l'étage du Callovien inférieur et celui du Bathonien supérieur. Les quatre matériaux sont nommés respectivement 106, 107 A, 107 B, et 109 en référence aux puits desquels ils sont issus, et proviennent de profondeurs respectivement égales à 1910 m, 1958 m, 1961 m, et 2006 m. Les dimensions des carottes sont de 49 mm de diamètre et de 60, 55 et 60 mm de longueur pour 106, 107 A, et 107 B respectivement. La carotte 109 est de dimensions inférieures et mesure seulement 20 mm de longueur pour 40 mm de diamètre. La faible quantité disponible de la roche 109 explique pourquoi par la suite certaines mesures et observations n'ont pas pu être réalisées sur ce matériau.

Les échantillons sont bien consolidés et ne montrent aucun signe apparent de dégradation qu'ils soient secs ou saturés. La carotte 106 est très compacte et uniforme. Une fissure scellée la traverse verticalement de part en part mais aucun autre défaut structurel n'est notable (Figure 20a et Figure 21a). Les échantillons 107 A, 107 B et 109 sont visiblement plus hétérogènes avec une forte présence de microorganismes fossilisés. Des grosses inclusions ont également pu être observées, en particulier dans la carotte 107 A (Figure 21b, Figure 21c et Figure 21d). Des fissures parallèles au plan de dépôt sont observables pour les carottes 107 A et B (Figure 20b), mais absentes des autres matériaux.



a : Echantillon 106 **b : Echantillon 107 B**

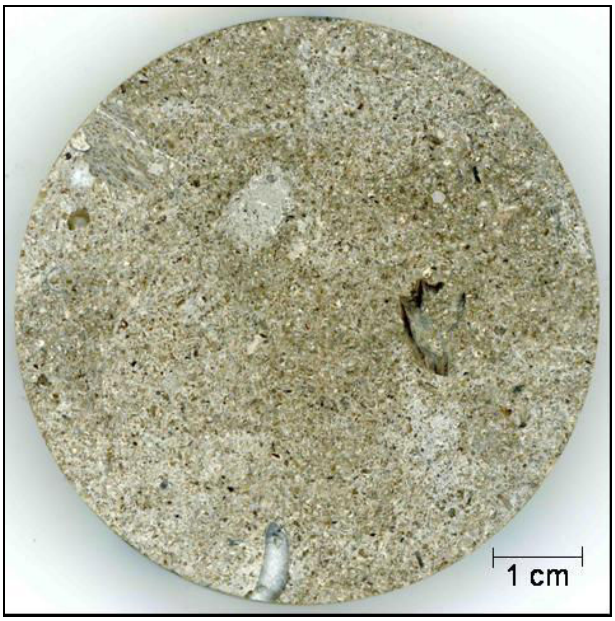
Figure 20 : Observations à la loupe binoculaire de coupes perpendiculaires au plan de dépôt



a : Echantillon 106



b : Echantillon 107 A



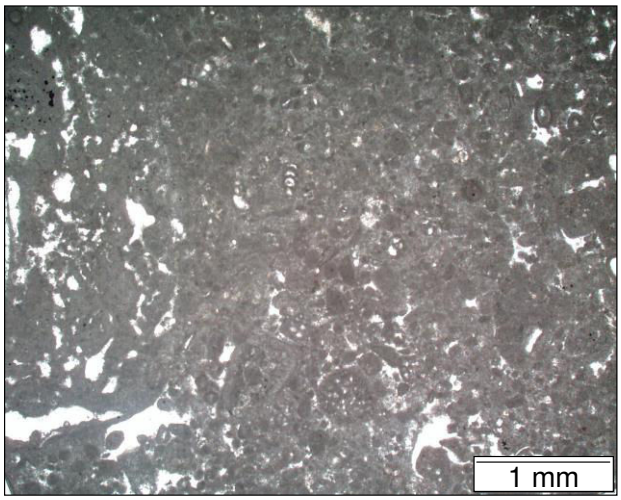
c : Echantillon 107 B



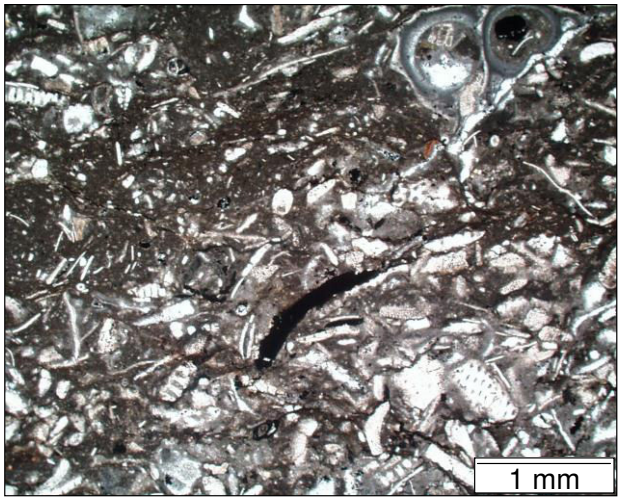
d : Echantillon 109

Figure 21 : Photos des carottes étudiées

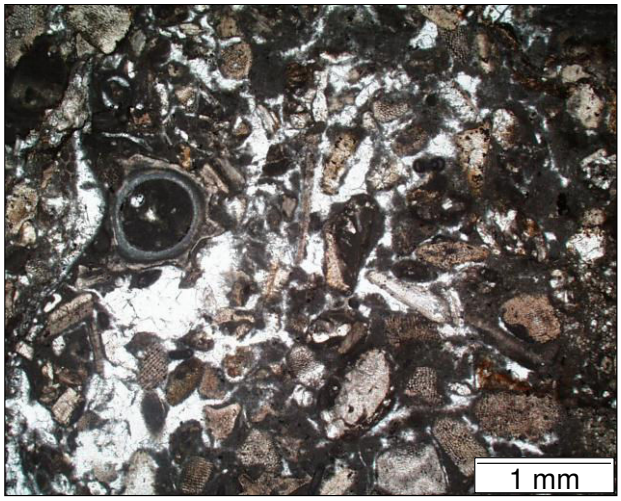
L'échantillon 106 est un calcaire de Comblanchien de type compact. Il est principalement constitué d'un calcaire micritique cimenté par endroit par de la calcite sparitique. Des observations de lames minces semblent montrer qu'il est issu d'un environnement protégé de type lagon (Figure 22a). Des fractures secondaires sont également présentes, principalement remplies par de la sparite. L'échantillon 109, dénommé Dalle Nacrée, présente un faciès de type bioclastique grossier avec de nombreux pellets, caractéristique d'un environnement marin (Figure 22d). Les deux échantillons dénommés 107 A et 107 B correspondent à la Zone de Transition entre les deux faciès précédent. La boue micritique laisse progressivement la place à des bioclastes plus nombreux, révélant un environnement côtier plus ou moins protégé, assemblés par un ciment sparitique (Figure 22b et Figure 22c) (Carles et al., 2010).



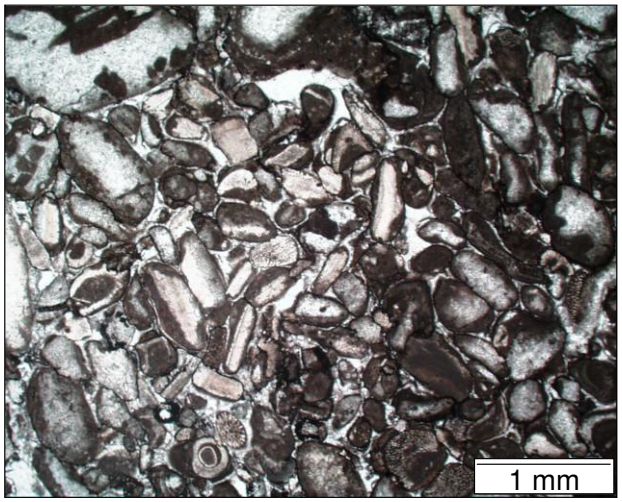
a : Echantillon 106



b : Echantillon 107 A



c : Echantillon 107 B



d : Echantillon 109

Figure 22 : Lames minces des quatre roches de couverture

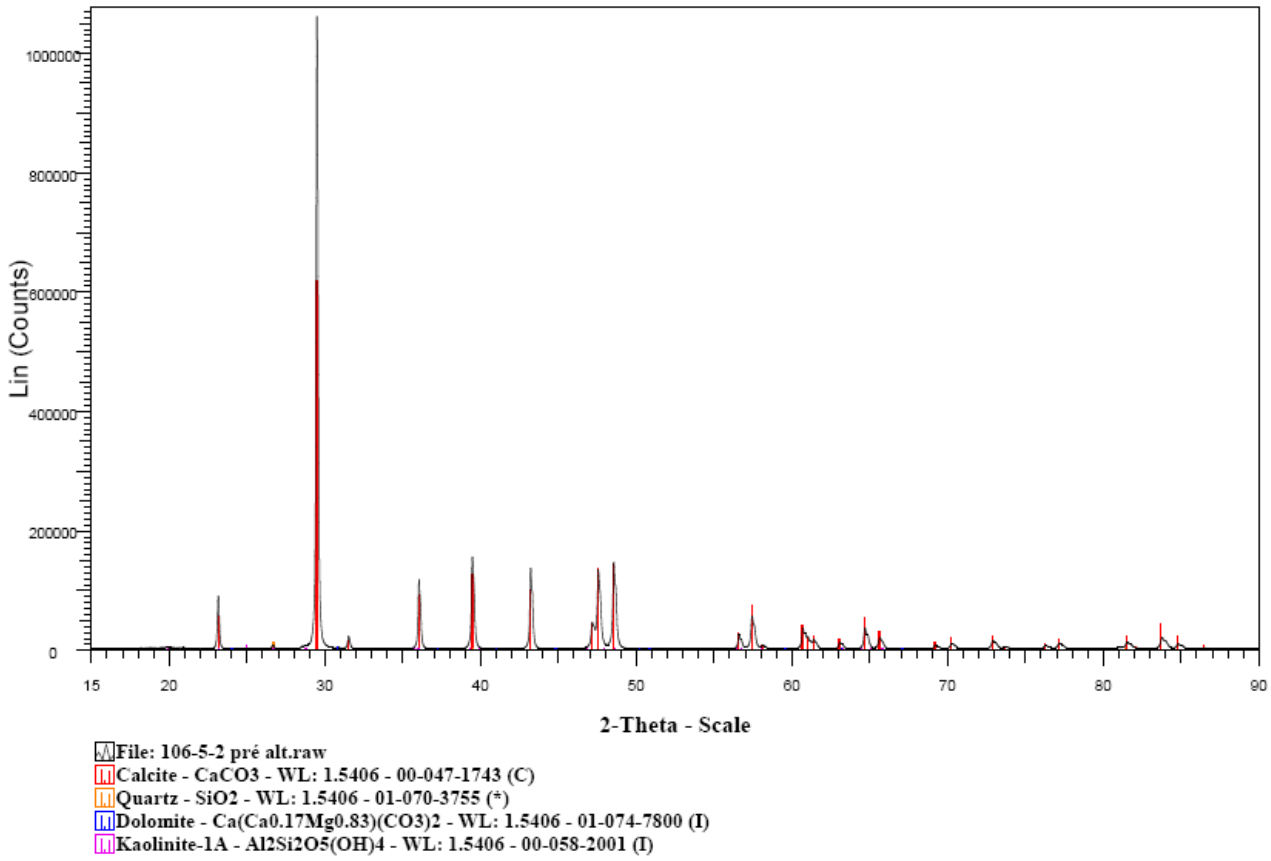
2.2. Composition minéralogique

La composition minéralogique des roches de couverture a été obtenue par combinaison d'analyse élémentaire, de diffraction de rayons X (DRX) et d'observations au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (energy dispersive spectroscopy en anglais ou EDS). Le principe de cette méthode est d'identifier les phases minérales par DRX et MEB-EDS, puis de les quantifier par analyse élémentaire (Calvert et al., 1989; Slaughter, 1989).

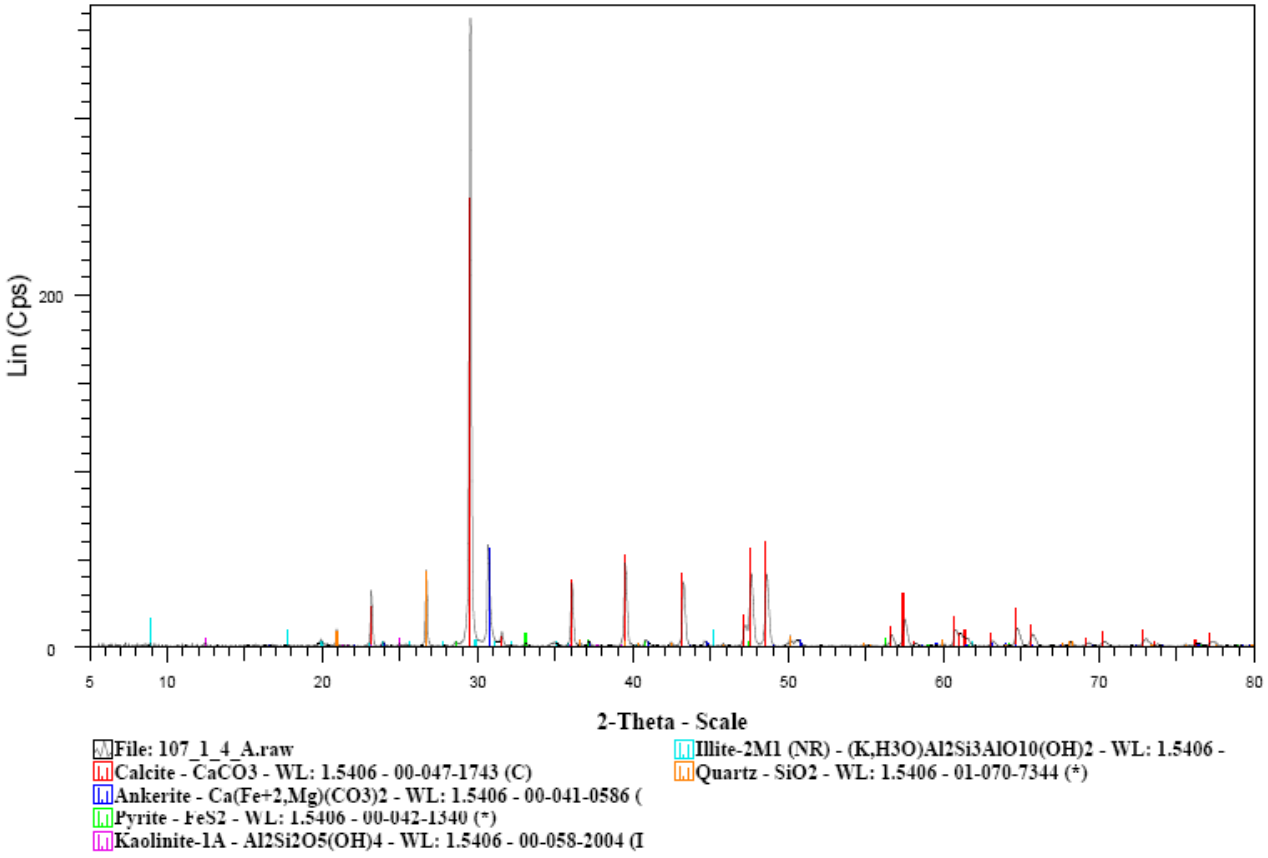
2.2.1. Diffraction de rayons X

L'analyse DRX a été réalisée au moyen d'un diffractomètre de poudre Bruker-Axs D8 Advance θ-2θ équipé d'un détecteur solide Bruker Sol-X Si(Li) et d'un plateau rotatif. La raie Kα du cuivre (λ=1,54 Å) a été utilisée pour balayer un domaine d'angle 2θ allant de 5 à 90° au taux d'échantillonnage de 0.0625°/s.

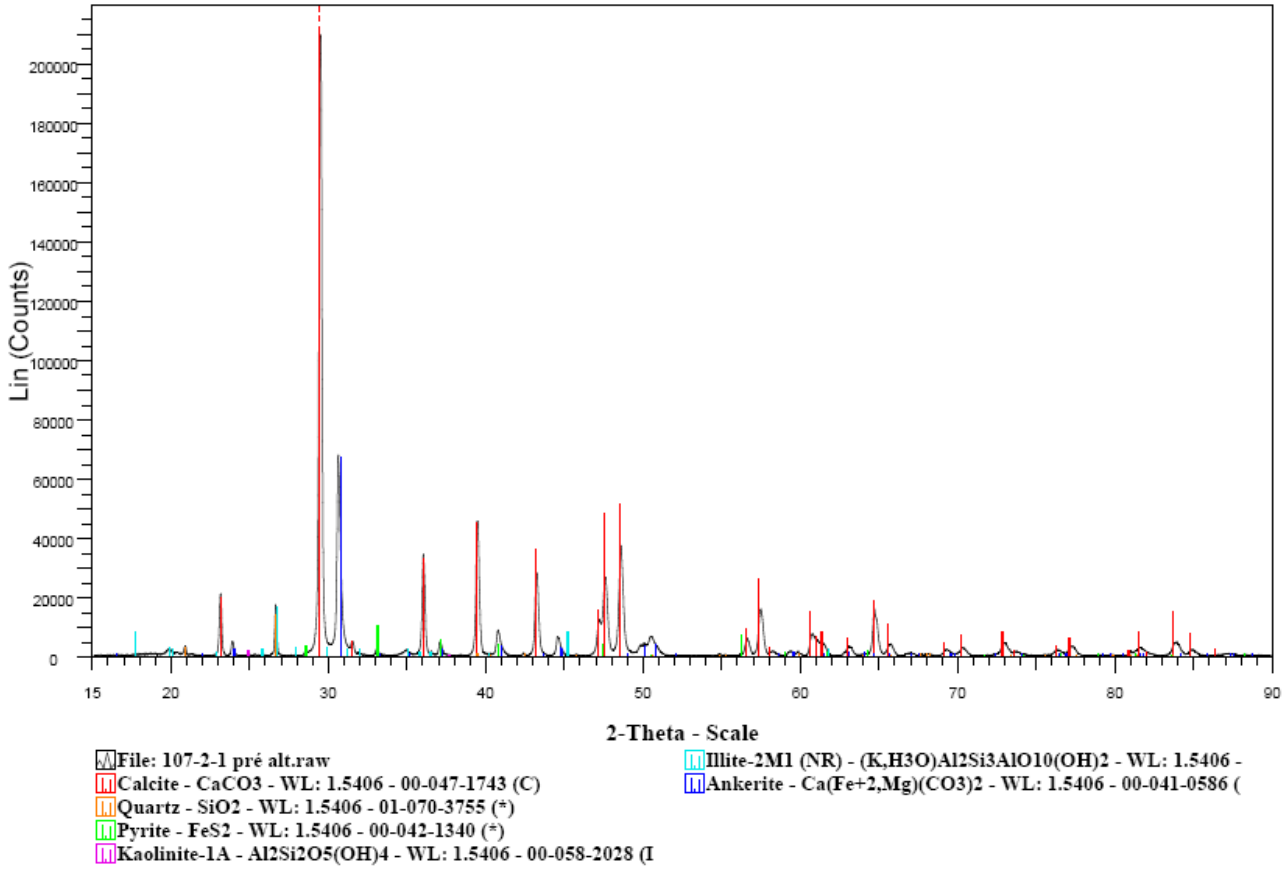
La mesure a révélé une phase majoritaire de calcite pour l'intégralité des matériaux, et des teneurs variables en quartz, pyrite, dolomite, ankérite, kaolinite et illite (Figure 23).



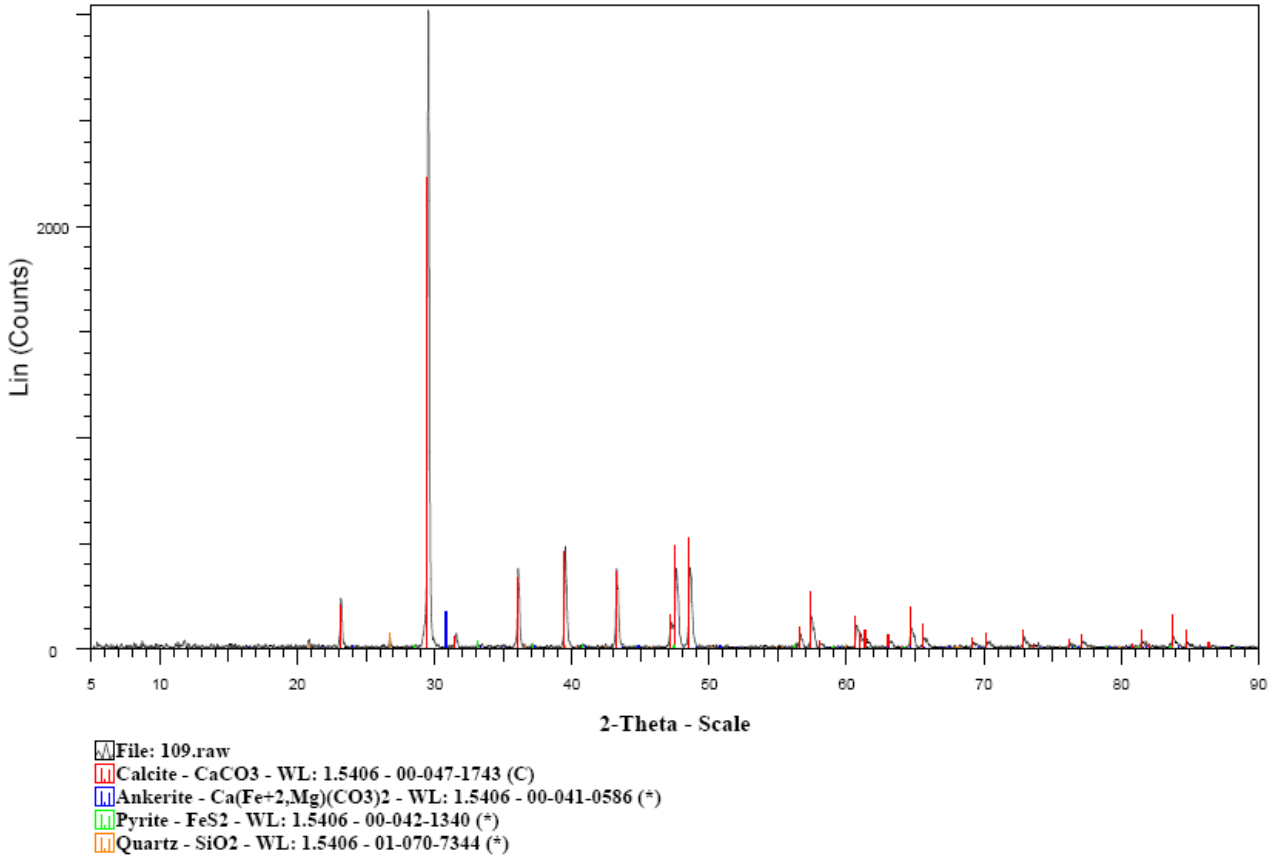
a : Echantillon 106



b : Echantillon 107 A



c : Echantillon 107 B



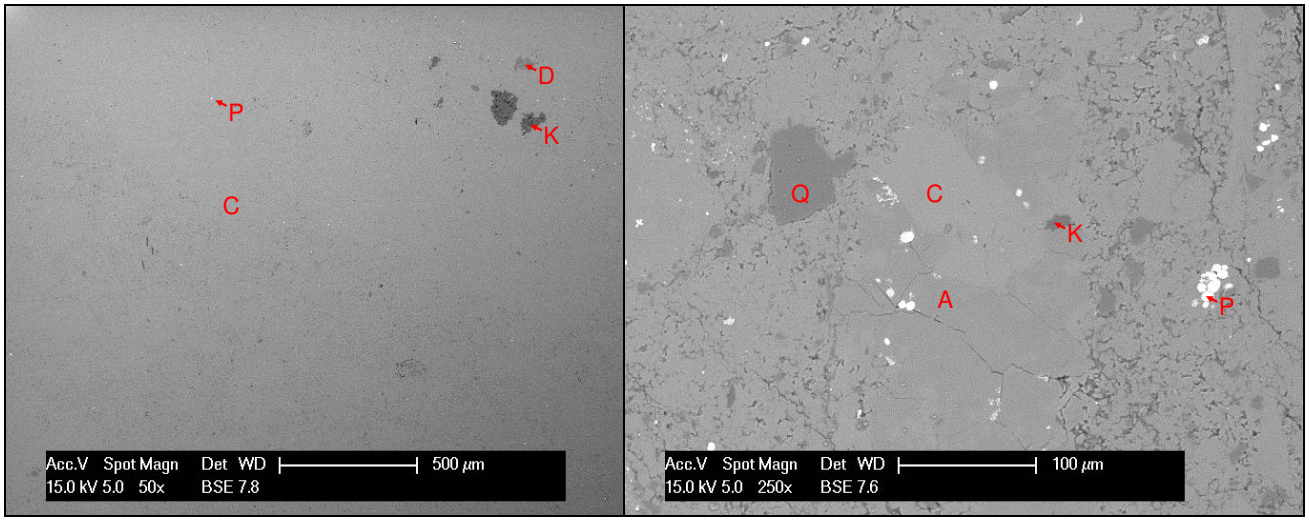
d : Echantillon 109

Figure 23 : Diffractogrammes de rayons X des carottes étudiées

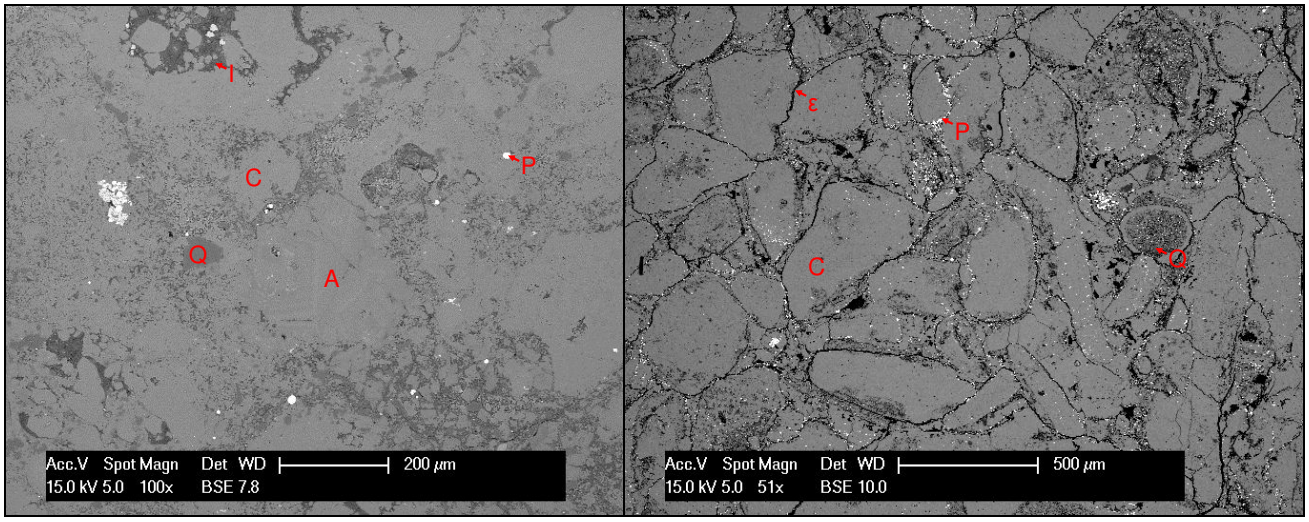
2.2.2. Imagerie MEB et analyse EDS

Des observations des lames minces ont été réalisées sous une tension d'accélération de 15 kV avec un MEB Philips XL-30 équipé d'une sonde EDS Oxford Instruments 6650. L'organisation structurelle des échantillons, déduite des observations en microscopie optique présentées dans le paragraphe précédent, a ainsi été confirmée. L'aspect homogène de l'échantillon 106 se retrouve à l'échelle micrométrique avec une composition très fortement dominée par la calcite. Aucun défaut structurel n'a été détecté lors de ces observations (Figure 24a). Les échantillons 107 sont visiblement plus hétérogènes avec une fraction non négligeable d'ankérite, de quartz et d'argile (Figure 24b et Figure 24c). Enfin, la porosité, visible uniquement pour l'échantillon 109, confirme le faible degré de cimentation de ce dernier. Les bioclastes sont clairement identifiables, avec une composition dominée par la calcite, le quartz et la pyrite (Figure 24d).

L'analyse chimique a également permis de déterminer la composition des minéraux observés, en particulier celle de l'ankérite et de l'illite dont la formule peut varier selon la lithologie étudiée.



a : Echantillon 106 **b : Echantillon 107 A**



c : Echantillon 107 B **d : Echantillon 109**

Figure 24 : Images MEB en électrons rétro-diffusés des lames minces, avec C : calcite, A : ankérite, D : dolomite, P : pyrite, Q : quartz, I : illite, K : kaolinite, ε : porosité

Enfin, l'observation d'échantillons non polis a révélé la présence systématique d'ankérite rhomboédrique le long des fractures du matériau 107 B, laissant supposer l'écoulement d'un fluide ferrugineux après la formation de ces chemins préférentiels (Figure 25). La présence de telles fractures a également parfois été observée avec la carotte 107 A, mais en quantité bien moins importante. Elles n'ont par contre pas été détectées dans les carottes 106 et 109.

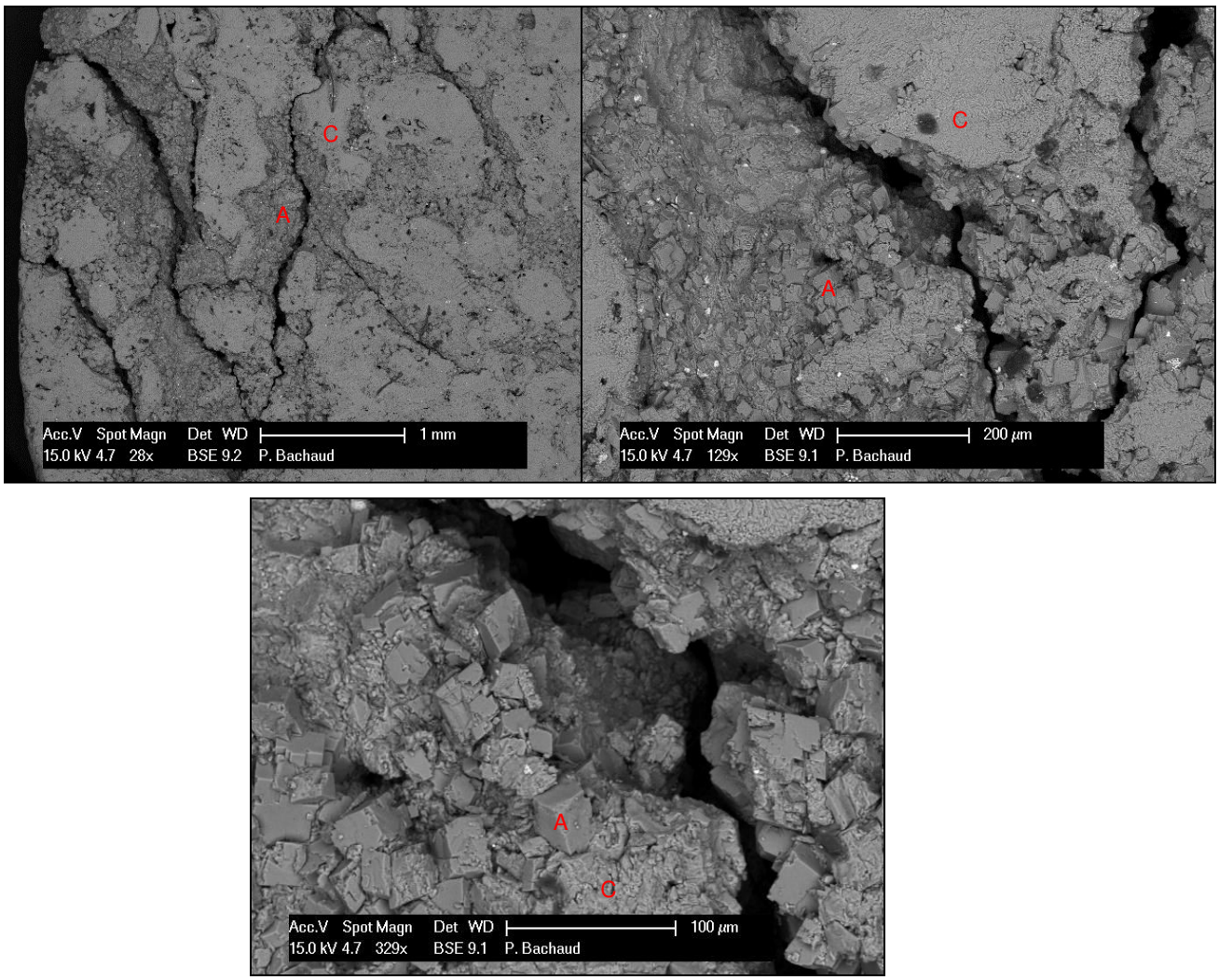


Figure 25 : Zoom sur une fissure observée sur une tranche perpendiculaire au plan de dépôt de la carotte 107 B (MEB, électrons rétrodiffusés)

2.2.3. Analyse élémentaire

Une analyse élémentaire des matériaux après leur mise en solution acide a été réalisée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM). Le dosage des éléments majeurs a été fait par spectrométrie d'émission optique couplée à une torche plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ou ICP-OES). L'ICP-OES utilisé est un Thermo Elemental IRIS Radial. Un spectromètre de masse (ICP-MS) de type Thermo Elemental X7 a été utilisé pour le dosage des éléments traces. Les résultats complets de ces analyses sont consignés dans l'Annexe 1.

La composition élémentaire des matériaux et la connaissance des phases minérales présentes permet d'accéder à la composition minéralogique de chacun des matériaux étudiés par la résolution d'un système d'autant d'inéquations du type de l'Équation 25 qu'il y a d'éléments présents au total dans l'échantillon (Slaughter, 1989).

$$\sum_{j=1}^{n} w_i^j w_j^{mat} \leq w_i^{mat} \qquad \textbf{Équation 25}$$

Avec : w_i^j : la fraction massique de l'élément *i* dans le minéral *j* (-), w_j^{mat} : la fraction massique du minéral *j* dans le matériau (-), w_i^{mat} : la fraction massique de l'élément *i* dans le matériau (-), et *n* : le nombre total de minéraux présents dans l'échantillon.

Les fractions massiques des minéraux calculées de cette manière sont données dans le Tableau 5. Les incertitudes données entre parenthèses sont des erreurs relatives, calculées par propagation dans le système de l'erreur sur la mesure expérimentale.

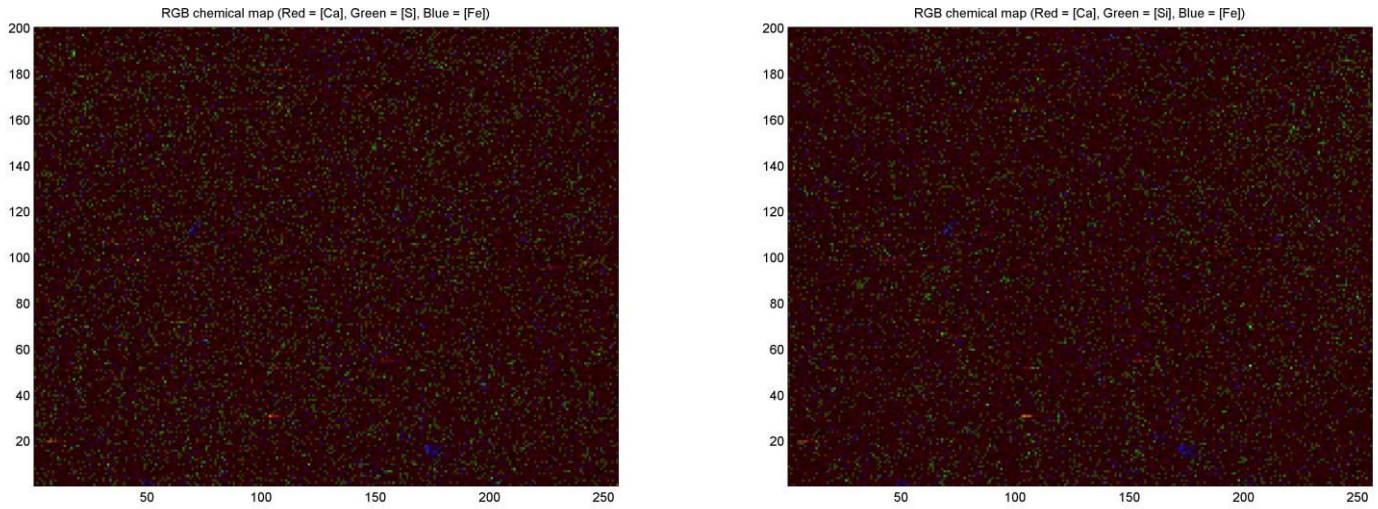
• **Minéral**	• **Formule chimique**	• **Fraction massique et erreur relative (%)**			
		• **106**	• **107 A**	• **107 B**	• **109**
• **Calcite**	$CaCO_3$	96 (2)	76 (2)	75 (2)	93 (2)
• **Ankérite**	$Ca(Mg_{0,6}Fe_{0,4})(CO_3)_2$	-	10 (5)	14 (5)	-
• **Dolomite**	$CaMg(CO_3)_2$	3 (15)	-	-	-
• **Pyrite**	FeS_2	0,1 (5)	0,8 (14)	0,4 (40)	2 (2)
• **Quartz**	SiO_2	0,06 (50)	4 (10)	3 (10)	2 (8)
• **Illite**	$K_{0,6}Mg_{0,25}Al_{2,3}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2$	-	7 (7)	5 (7)	-
• **Kaolinite**	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	0,4 (10)	1 (58)	1 (50)	-
• **Total**	-	99,56	98,8	98,84	97,45

Tableau 5 : Teneur et formule chimique des minéraux présents dans les échantillons

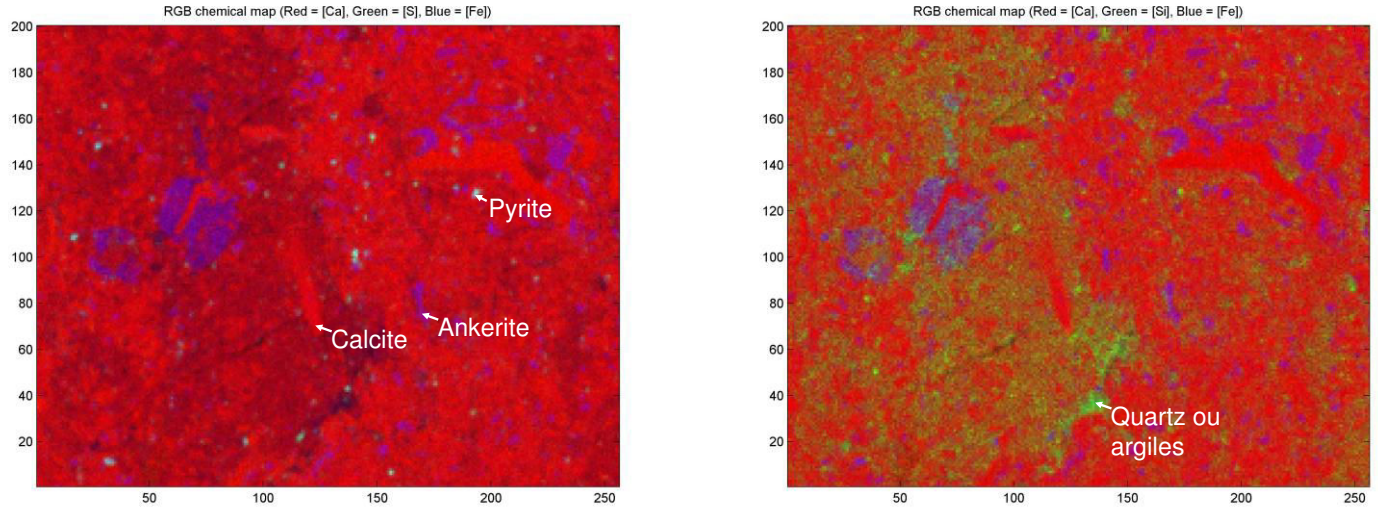
Les compositions obtenues sont bien en accord avec les résultats des analyses DRX et MEB. La calcite est le minéral principal, en particulier pour les carottes 106 et 109 dans lesquelles sa fraction massique est supérieure à 90%. La teneur en calcite mesurée dans les échantillons 107 A et B, inférieure quoique toujours largement majoritaire, peut s'expliquer par une exposition probable à un environnement riche en fer et en magnésium ayant conduit à la précipitation d'ankérite, minéral absent des deux autres carottes. Une proportion argileuse non-négligeable est également mesurée dans les échantillons issus de la Zone de Transition.

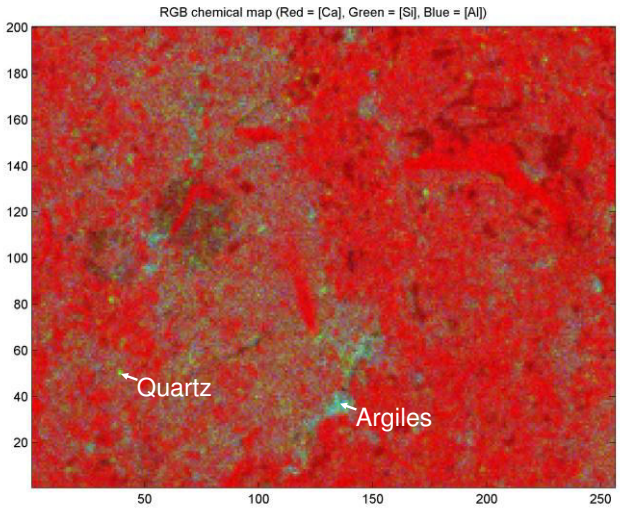
2.2.4. Cartographie élémentaire

Une cartographie élémentaire a été réalisée sur chacune des carottes étudiées et permet d'avoir une estimation visuelle de la répartition minéralogique spatiale à plus grande échelle que celle du MEB. En effet, cette analyse fournit, pour chaque élément chimique sélectionné, une carte d'une zone définie, où apparaît la teneur relative de cet élément à chaque pixel. Par traitement d'images, ces cartes élémentaires peuvent ensuite être combinées pour faire apparaître une composition minéralogique qualitative de cette zone. L'appareil utilisé était un spectromètre de microfluorescence X à énergie dispersive de marque Eagle. La taille de la région observée est de 15 par 10 mm, divisée en 256 par 200 pixels. La Figure 26 représente certaines images combinées qui ont été générées à partir des cartes élémentaires. Pour chaque matériau, la première image fait apparaître le calcium en rouge, le soufre en vert et le fer en bleu. Connaissant les minéraux présents dans le système, il est alors possible de conclure que le rouge correspond à la calcite et dolomite, en magenta (addition de rouge et bleu) apparaît l'ankérite, et la pyrite apparaît en cyan (addition de vert et bleu). Dans la seconde image, le silicium remplace le soufre en vert et correspond au quartz ou aux argiles. Pour les carottes 107 A et 109, une troisième image a été ajoutée dans laquelle le calcium est en rouge, le silicium en vert et l'aluminium en bleu. Dans cette dernière, les zones vertes correspondent au quartz et celles en cyan aux argiles.

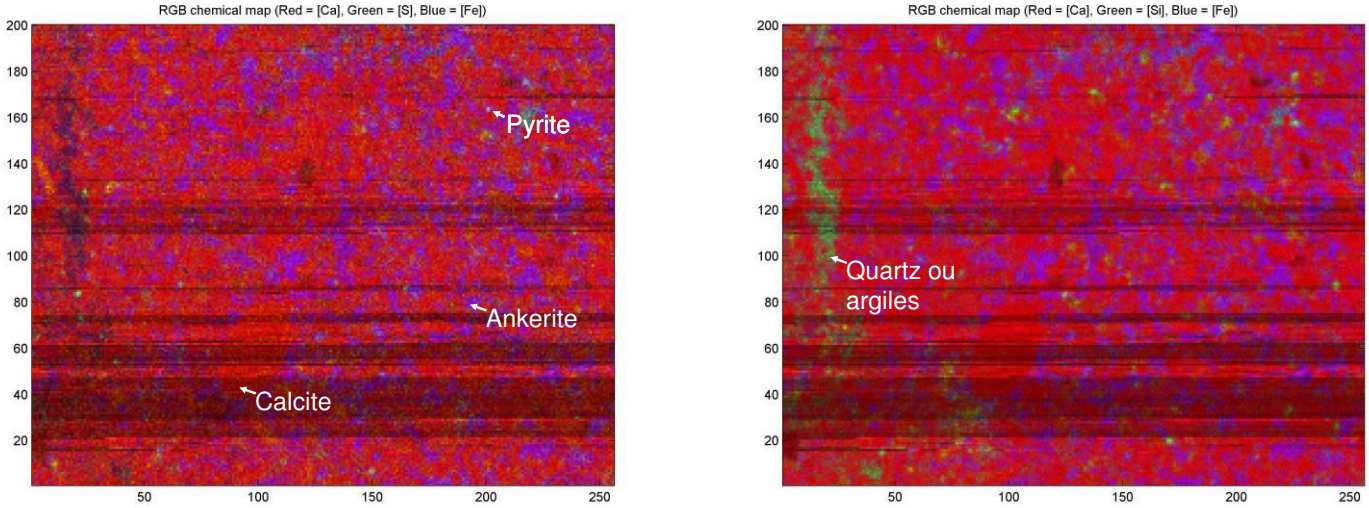


a : Echantillon 106

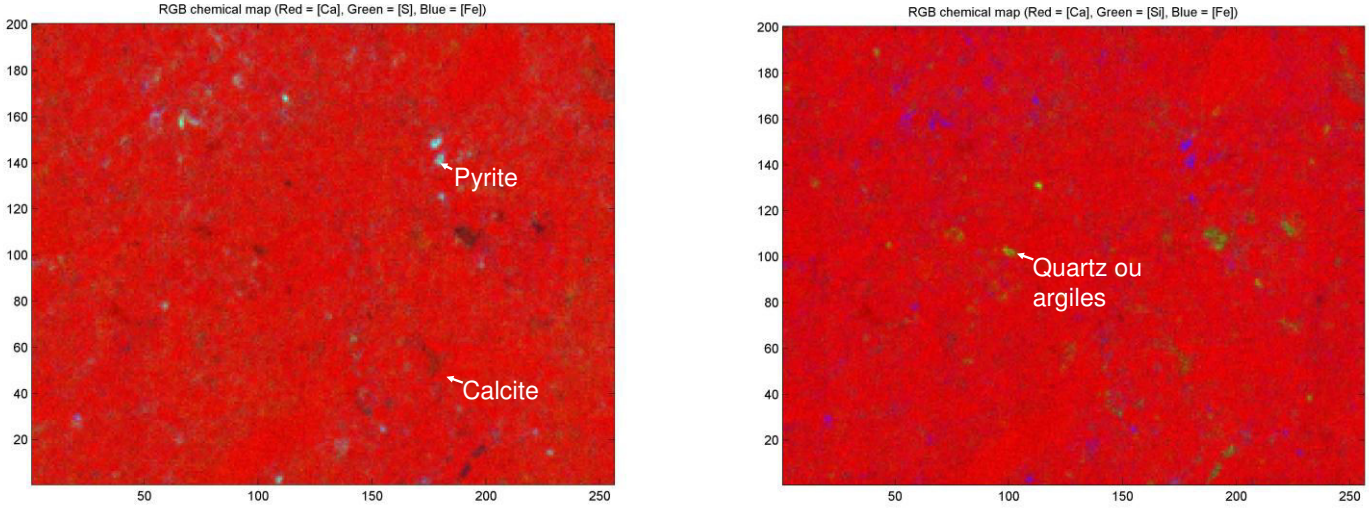


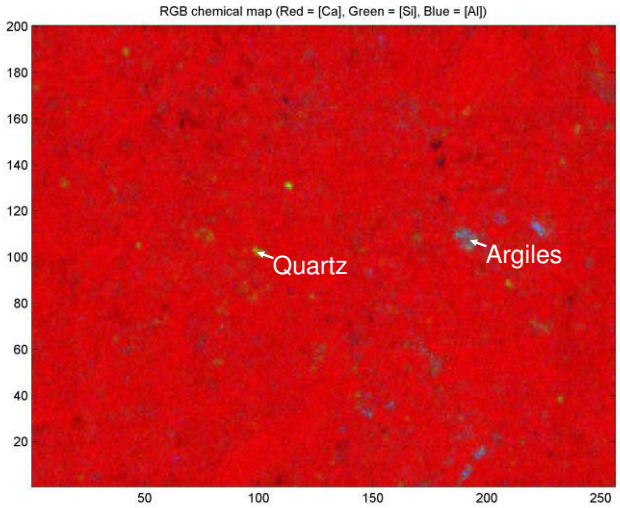


b : Echantillon 107 A



c : Echantillon 107 B





d : Echantillon 109

Figure 26 : Cartographie minéralogique obtenue par traitement d'images

Les images obtenues avec la carotte 106 sont de bien plus mauvaise qualité que celles des autres échantillons. Un problème technique survenu lors de la mesure peut en être responsable et est également lié à la présence des traits noirs sur les images de la carotte 107 B. Mais le manque de contraste est aussi dû à la grande uniformité du matériau. En effet, cette analyse représente les variations relatives de concentration d'un élément. Les faibles variations de concentration d'un élément très peu présent vont donc correspondre à des fortes variations d'intensité, conduisant aux images très bruitées de la Figure 26a. Cet effet disparaît lorsque les cartes élémentaires sont observées séparément, et la prépondérance du calcium est alors beaucoup plus nette (Figure 27).

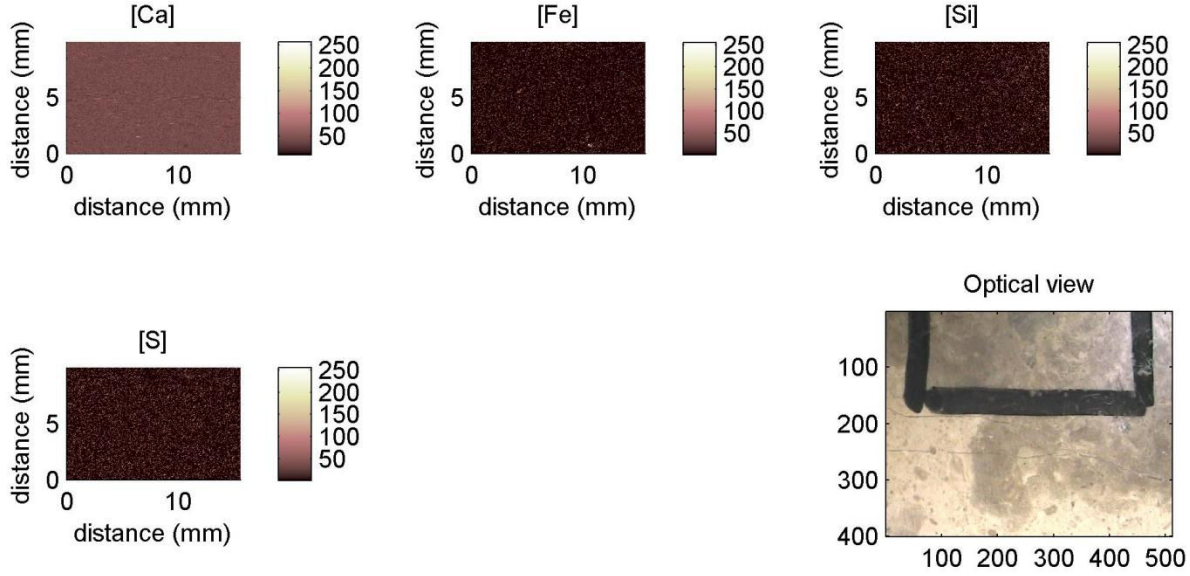


Figure 27 : Cartes élémentaires et vue optique pour l'échantillon 106

L'observation de ces images confirme globalement les conclusions déduites des analyses précédentes. Les principales différences concernent les proportions d'argiles des échantillons 107 A et 109 qui semblent relativement élevées par rapport à la composition minéralogique annoncée. Cependant, il ne faut pas oublier que les images générées à partir de cette analyse ne sont qu'une représentation qualitative de la répartition des minéraux. L'interprétation qui en est faite reste visuelle et donc subjective.

2.3. Caractérisation du réseau poreux

L'étude des phénomènes de transport nécessite également une bonne connaissance du réseau poreux. Ce dernier peut être décrit au moyen des trois paramètres suivants, d'un intérêt particulier en vue du transfert d'un fluide réactif :

- la porosité connectée, représentant le volume total dans lequel la migration peut avoir lieu
- la distribution de taille de pores
- la surface spécifique, permettant d'estimer la surface réactive du minéral

2.3.1. Mesures de porosité

La porosité connectée, également appelée porosité ouverte, est définie comme étant le rapport du volume des pores connectés et du volume apparent de l'échantillon (Équation 26).

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_a} \qquad \textbf{Équation 26}$$

Avec : ε : la porosité (-), V_p : le volume des pores connectés (m^3), et V_a : le volume apparent de l'échantillon (m^3)

Elle a été mesurée au moyen de deux techniques différentes : par prise en eau et par porosimétrie mercure.

2.3.1.1. *Prise en eau*

La porosité connectée d'un échantillon de volume donné peut être obtenue, connaissant la masse volumique du liquide, par sa variation de masse entre l'état complètement sec et l'état complètement saturé (Équation 27).

$$\varepsilon = \frac{(m_s - m_d)}{\rho_l V_a} \qquad \textbf{Équation 27}$$

Avec : m_s : la masse de l'échantillon saturée (kg), m_d : sa masse sèche (kg), et ρ_l : la masse volumique du liquide ($kg.m^{-3}$)

La difficulté lors de l'étude de matériaux de faible porosité et faible perméabilité, comme c'est a priori le cas pour des roches de couverture, consiste à atteindre ces états. Un protocole rigoureux doit donc être suivi afin de minimiser la présence de gaz ou de liquide résiduel. Dans la présente étude, les méthodes de séchage et saturation proposées dans (EN 1936, 2007) ont été appliquées.

Les éprouvettes utilisées pour cet essai consistaient en des cylindres de 30 ± 1,5 mm de diamètre et de 10 ± 0,4 mm d'épaisseur. La porosité de chacune des carottes 106, 107 A, 107 B et 109 a été mesurée en utilisant respectivement trois, trois, deux et une éprouvettes. Afin d'éviter toute évolution chimique non désirée des matériaux, l'eau utilisée pour saturer les échantillons, ainsi que lors de toutes les expériences présentées dans ce document, est une saumure synthétique équilibrée avec les roches. Elle est réalisée par ajout en laboratoire de sels et de roche réduite en poudre en excès à de l'eau désionisée. Une saumure synthétique pour chacune des carottes étudiées a donc ainsi été préparée. La composition initiale est tirée de celle de l'eau de site mesurée par l'Institut Français du Pétrole (IFP) (Tableau 6).

• **Sel**	• **Concentration ($g.L^{-1}$)**
• **KCl**	0,0673
• **$MgCl_2 – 6H_2O$**	0,4676
• **$CaCl_2 – 2H_2O$**	0,2348
• **Na_2SO_4**	0,9373
• **$NaHCO_3$**	0,1867
• **NaCl**	3,6577
• **Roche broyée**	1

Tableau 6 : Composition chimique de la saumure utilisée dans cette étude

Le séchage des éprouvettes a été mené dans un dessiccateur soumis à une température constante de 60°C et en présence de gel de silice, un agent asséchant. Les échantillons ont été considérés secs lorsque la variation de masse entre deux pesées espacées d'au moins 24 heures ne dépassait pas 0,1% de la masse totale de l'échantillon. Les pesées ont été réalisées avec une balance Mettler Toledo AT261 précise à 10^{-4} g.

La saturation a été conduite dans une cloche à vide, dans laquelle les éprouvettes ont été soumises à une pression de 73 mbar durant une semaine. Sans casser le vide, la saumure a ensuite été introduite jusqu'à immersion complète des échantillons. La pression atmosphérique a alors été rétablie. Après une semaine, la masse des échantillons a été mesurée, leur surface étant auparavant rapidement essuyée au moyen d'un papier absorbant avant chaque pesée. Là encore, la saturation a été considérée atteinte lorsque la masse d'une éprouvette variait de moins de 0,1% entre deux pesées espacées d'au moins 24 heures. Les porosités obtenues sont données dans le Tableau 7.

La saturation de deux éprouvettes pour chacune des carottes 106 et 107 B a aussi été réalisée par exposition à une humidité relative de 100%. Selon la loi de Kelvin (Équation 28), une telle humidité relative correspond une pression capillaire nulle, et donc une saturation complète de l'échantillon.

$$P_c = -\frac{\rho_l RT}{M_{vap}} \ln\left(\frac{P_{vap}}{P_{vs}}\right) = -\frac{\rho_l RT}{M_{vap}} \ln(\Psi) \qquad \textbf{Équation 28}$$

Avec : P_c : la pression capillaire (Pa), ρ_l : la masse volumique de l'eau (kg.m^{-3}), R : la constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1}), T : la température (K), M_{vap} : la masse molaire de vapeur (kg.mol^{-1}), P_{vap} : la pression partielle de vapeur (Pa), P_{vs} : la pression de vapeur saturante à la température T (Pa), ψ : l'humidité relative (-)

Les dimensions des échantillons saturés de cette manière étaient de 49 ± 0,01 mm de diamètre pour 1,6 ± 0,6 mm d'épaisseur. Les résultats obtenus selon cette méthode sont bien en accord avec ceux mesurés après saturation par immersion (Tableau 7). Cependant, le faible volume des éprouvettes utilisées entache les valeurs obtenues d'une incertitude plus importante. L'erreur expérimentale provient majoritairement de la pesée des échantillons humides et de la difficulté à essuyer les gouttes d'eau superficielles sans modifier l'état de saturation de l'échantillon.

• **Carotte**	• **Porosité par immersion (%)**	• **Porosité HR 100% (%)**
• **106**	2,2 (12) 2,5 (11) 1,8 (15)	2,7 (24) 2,6 (17) -
• **107 A**	5,5 (5) 5,3 (5) 6,1 (4)	- - -
• **107 B**	3,5 (8) 4,0 (7)	3,4 (39) 3,3 (46)
• **109**	5,1 (5)	-

Tableau 7 : Porosité connectée mesurée par prise en eau. Les valeurs entre parenthèses sont des erreurs relatives données en %.

2.3.1.2. *Porosimétrie mercure*

La porosité connectée peut également être obtenue par mesure du volume de mercure, liquide non mouillant, intrus sous pression dans un échantillon tiré au vide (High Pressure Mercury Intrusion ou HPMI). Cette méthode, bien que destructive, présente l'avantage de fournir la distribution de taille de pores (cf. 2.3.2) et est régulièrement utilisée dans la littérature (Schlömer et Krooss, 1997; Hildenbrand et al., 2005; Justnes et al., 2005; Lucia, 2007). La masse des échantillons étudiés était de 5 ± 1 g, et l'appareil utilisé était de type Micromeritics Autopore IV 9500. Deux mesures ont été réalisées avec des échantillons provenant de portions différentes de la carotte. La première permettait d'atteindre une pression de mercure maximale de 4100 bar, tandis que la seconde n'atteignait « que » 2270 bar mais avec une meilleure résolution sur la distribution de taille de pores. Dans ces

conditions expérimentales, les plus petits pores explorés mesurent respectivement 3 nm et 5 nm de diamètre. Les porosités obtenues sont présentées dans le Tableau 8.

• Carotte	• Porosité par HPMI (%)	
• **106**	2,9	1,8
• **107 A**	6,1	3,9
• **107 B**	3,8	2,6
• **109**	5,9	6,0

Tableau 8 : Porosité connectée mesurée par porosimétrie mercure. L'erreur relative pour ces mesures est d'environ 4%.

Ces deux séries de mesures permettent de rendre compte de l'hétérogénéité naturelle que présentent ces roches, puisque, à l'exception de la carotte 109, les porosités mesurées diffèrent en moyenne de 0,01 pour un même matériau. Les valeurs obtenues se révèlent tout à fait comparables à celles issues des mesures par prise en eau, montrant le bon accord des deux méthodes expérimentales.

2.3.2. Distribution de taille de pores

La porosimétrie mercure permet également de déterminer la distribution de taille de pores. En effet, la loi de Laplace relie la pression capillaire, définie de manière générale comme étant la différence de pression des fluides non-mouillant et mouillant, au rayon de courbure de l'interface (Équation 2). En faisant l'hypothèse que les pores peuvent être assimilés à des cylindres de diamètre donné, un simple raisonnement trigonométrique permet de relier la pression capillaire au rayon de pores (Équation 29).

$$P_c = P_{nw} - P_w = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_p} \qquad \textbf{Équation 29}$$

Avec : P_{nw} et P_w : les pressions des fluides non-mouillant et mouillant respectivement (Pa), σ : la tension superficielle ($N.m^{-1}$), θ : l'angle de contact entre la roche et les fluides mouillant et non-mouillant comme défini en 1.4.1.2 (°), r_p : le rayon de pore (m)

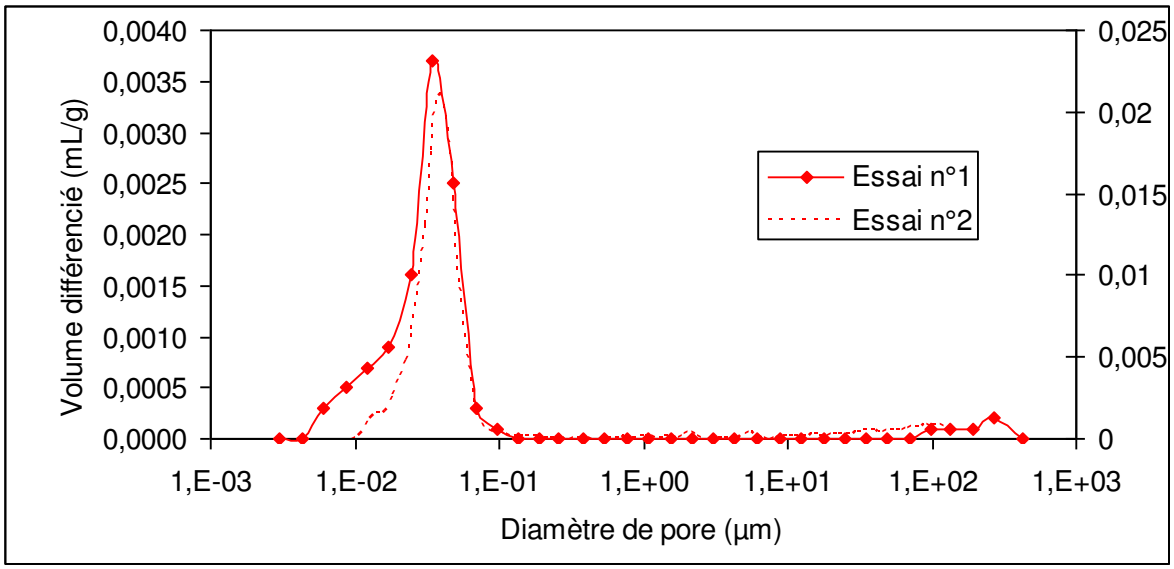
L'échantillon étant tiré au vide, l'équation précédente peut s'écrire (Équation 30) :

$$P_{Hg} = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_p} \qquad \textbf{Équation 30}$$

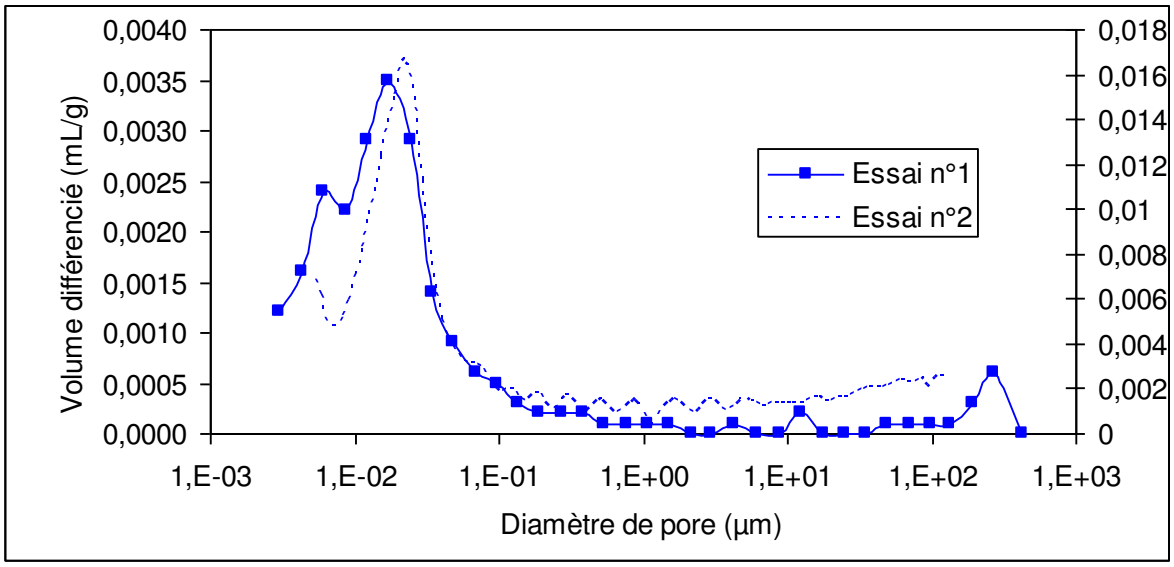
Avec : P_{Hg} : la pression de mercure (Pa)

A chaque pression de mercure appliquée correspond donc une taille de pore donnée. Connaissant le volume intrus entre deux pas de pression, la proportion relative de chaque classe de pores peut être déduite. Ces données ont été calculées pour chacun des matériaux étudiés (Figure 28a à Figure 28d), en prenant des valeurs d'angle de contact et de tension superficielle de mercure respectivement égales à 130° et 0,485 $N.m^{-1}$.

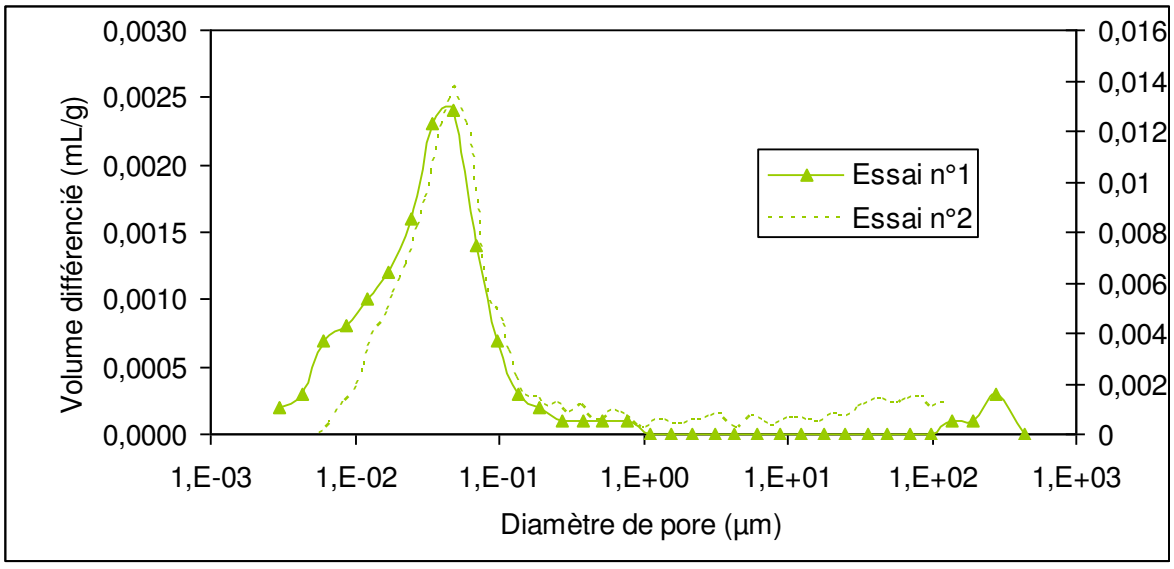
Deux analyses pour chaque matériau ont été réalisées, correspondant aux deux essais de porosimétrie mercure présentés dans la partie précédente. Les résultats de ces deux analyses sont reportés dans la Figure 28.



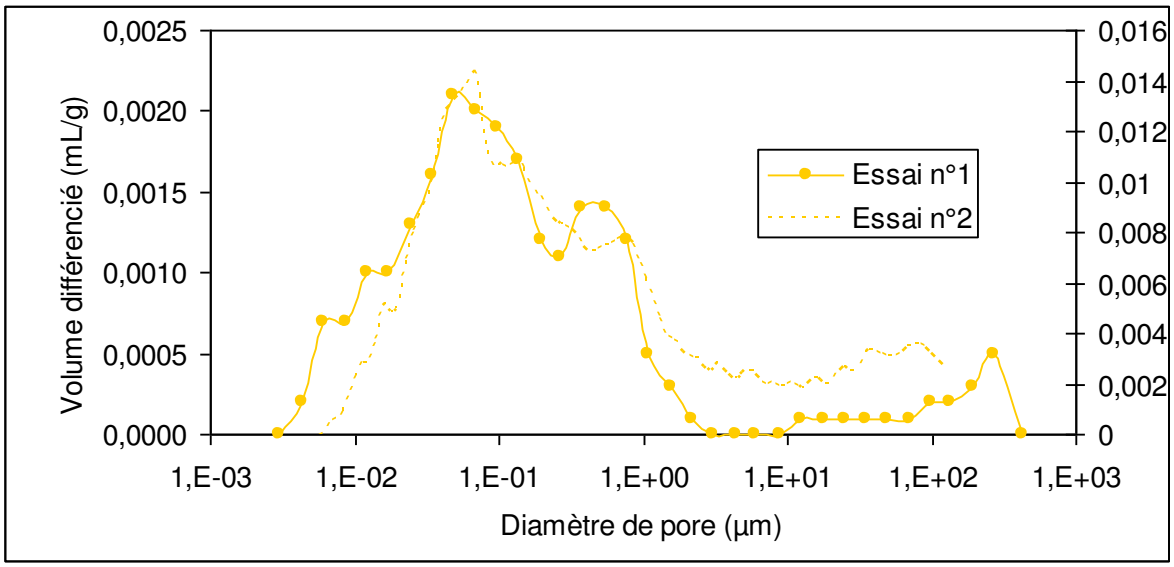
a : Echantillon 106



b : Echantillon 107 A



c : Echantillon 107 B



d : Echantillon 109

Figure 28 : Distributions de taille de pore. Les données obtenues lors de l'essai n°1 sont associées aux ordonnées de gauche, tandis que celles de l'essai n°2 sont associées aux ordonnées de droite.

La première observation qui peut être faite est que, si la porosité varie sensiblement au sein d'une même carotte, les distributions obtenues à l'issue des deux études sont très similaires. La meilleure résolution de l'essai n°2, pour lequel l'écart entre deux pas de pression était le plus petit, permet de faire ressortir des détails n'apparaissant pas avec l'essai n°1, mais les principales populations de pores se retrouvent avec les deux analyses.

Les réseaux poreux sont relativement différents d'une carotte à l'autre. Pour les décrire, la classification de Hodot sera utilisée (Hodot, 1966; Liu et al., 2010) :

- micropores : pores de diamètre inférieur à 10 nm
- pores de transition : pores de diamètre compris entre 10 et 100 nm
- mésopores : pores de diamètre compris entre 100 et 1000 nm
- macropores : pores de diamètre supérieur à 1000 nm

L'échantillon 106 présente une distribution de taille de pores unimodale, centrée autour de 35 nm. Une petite fraction de micropores est observée, mais, à l'inverse des trois autres matériaux, aucun méso- ou macropore n'a été trouvé. La carotte 107 A comporte une fraction importante de micropores. Là encore, la distribution observée est relativement unimodale avec une prédominance des pores d'environ 20 nm de diamètre. Une proportion non négligeable de macropores a également été trouvée dans l'échantillon utilisé lors de la seconde mesure. La carotte 107 B est très similaire à la précédente mais avec une distribution plus étalée autour de 50 nm. Enfin, l'échantillon 109 présente une grande variété de tailles de pores, principalement comprises entre 10 et 3000 nm. La forte proportion de méso- et macropores observée pour cet échantillon est bien en accord avec la porosité visible sur les images MEB (Figure 24d).

2.3.3. Surface spécifique

La surface spécifique des échantillons a été mesurée au LRGP par adsorption de gaz selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). Cette méthode repose sur la mesure de la quantité de gaz adsorbé pour former une monocouche complète sur la surface du solide. Le gaz utilisé est de l'azote et le protocole suivi est conforme à celui décrit dans (NF ISO 9277, 1996). L'appareil utilisé pour la mesure est un ThermoQuest Sorptomatic 1990. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 9.

• **Carotte**	• **Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)**
• **106**	4,8
• **107 A**	5,8
• **107 B**	5,7
• **109**	2,8

Tableau 9 : Surface spécifique mesurée par adsorption d'azote

La masse de roche disponible étant trop petite pour mesurer précisément les faibles surfaces spécifiques de ces matériaux, le degré de confiance dans les valeurs obtenues est relativement ténu. Néanmoins, ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Wollenweber et al. (2009; 2010) avec des échantillons de calcaire issus du puits de Donar 5, présentant une porosité proche de celle des roches de couverture de Charmottes. Pour comparaison, la surface spécifique des argiles du Callovo-Oxfordien, dont la porosité est environ de 18%, est estimée à 30 m^2/g (ANDRA, 2005).

Ces mesures permettent également de fournir un ordre de grandeur pour évaluer la surface réactive des matériaux, qui est une donnée d'entrée nécessaire des simulations géochimiques.

2.4. Conclusion

Ces premières analyses réalisées sur les quatre carottes étudiées ont permis de mettre en évidence les différences structurelles et chimiques existantes entre elles. Leur organisation sédimentaire révèle une transition progressive, à mesure que la profondeur augmente, du Comblanchien (échantillon 106) vers une Dalle Nacrée (109) en passant par une Zone de Transition (107 A et B). La composition minéralogique, obtenue par la combinaison d'une analyse élémentaire à des études DRX et MEB-EDS, varie également d'un matériau à l'autre, mais reste largement dominée par les carbonates et en particulier par la calcite (Figure 29).

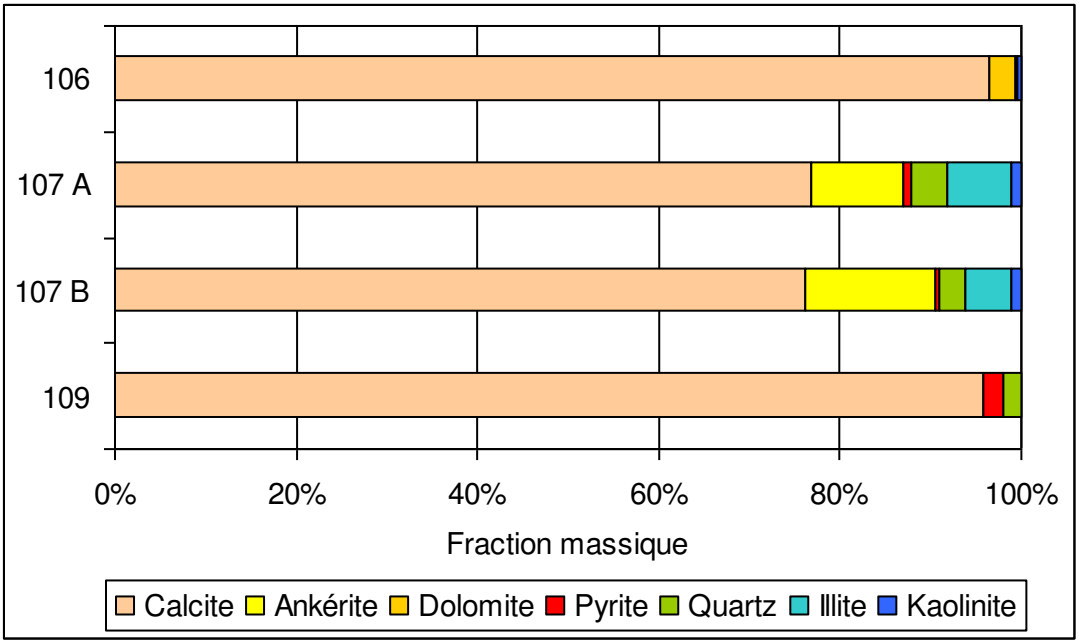


Figure 29 : Composition minéralogique

Les mesures de porosité par prise en eau et intrusion de mercure ont également révélé des valeurs cohérentes (Figure 30). Les porosités obtenues sont très faibles, ce qui est en accord avec le rôle de couverture de ces matériaux, et varient sensiblement d'un matériau à l'autre. En particulier, une différence notable est observée entre les deux carottes issues de la Zone de Transition, pourtant prélevées à des profondeurs très proches. Cette variation se retrouve dans la distribution de taille de pore, obtenue par porosimétrie mercure (Figure 31). La répartition de classe de pores est très dissemblable d'un matériau à l'autre et peut être de type unimodal, comme pour l'échantillon 106, ou très étalée comme pour la carotte 109.

Les différences de composition et de réseau poreux des échantillons étudiés laissent imaginer des propriétés de transport variables selon les carottes ainsi que des schémas d'altération divers en présence de CO2. L'utilisation de ces échantillons, différents mais restant très réactifs en milieu acide, permettra donc de représenter une certaine gamme de matériaux et d'apporter des indications quand à leur capacité à confiner du dioxyde de carbone.

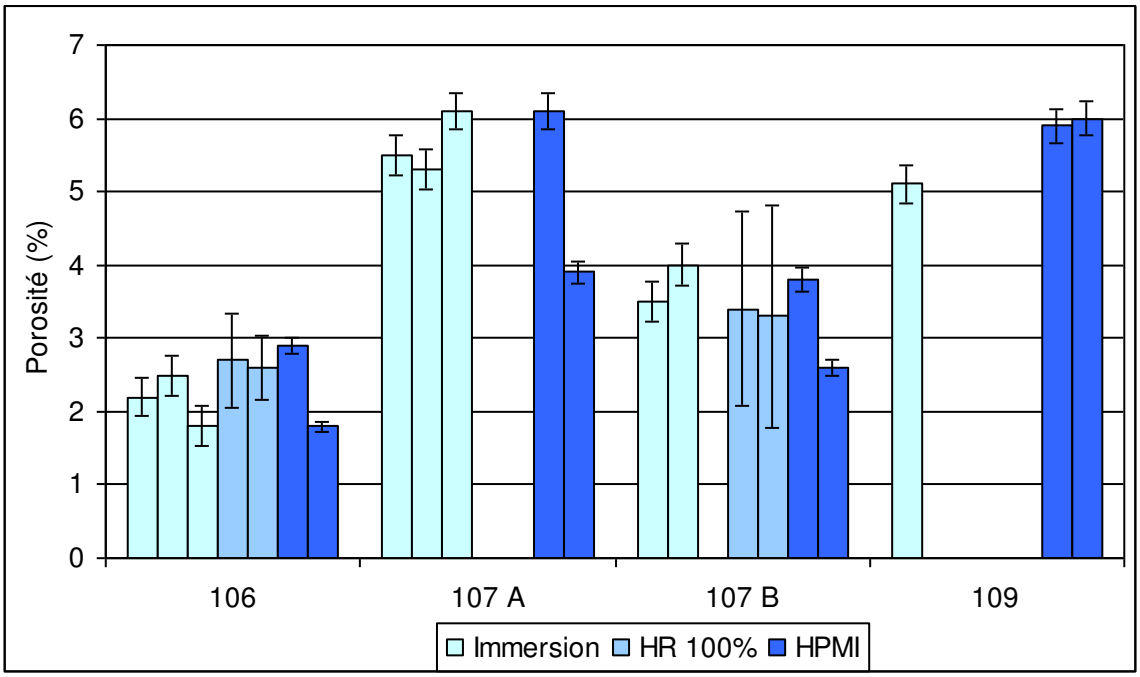


Figure 30 : Porosité mesurée selon les différentes techniques

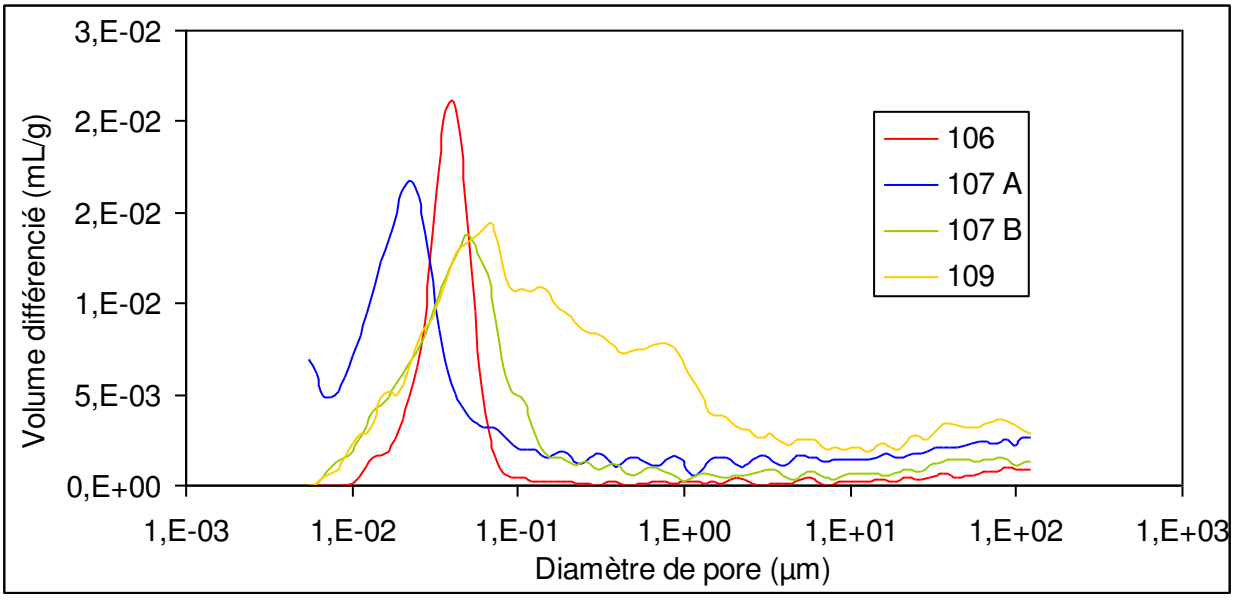


Figure 31 : Distributions de taille de pores

Chapitre 3 : Méthodes expérimentales

3.1. Mesure des paramètres de transport

La démarche choisie pour évaluer l'évolution des roches de couverture en présence de CO_2 consiste à mesurer, avant et après altération, les paramètres contrôlant les principaux mécanismes de migration du dioxyde de carbone, décrits en 1.4. Ces paramètres sont difficiles à mesurer dans les roches de couverture, présentant par définition des faibles propriétés de transport, et le choix des méthodes expérimentales est primordial afin de minimiser la durée des expériences tout en conservant une précision de mesure satisfaisante. Beaucoup de techniques régulièrement utilisées pour l'étude des milieux poreux naturels sont issues de la caractérisation des roches de réservoir et ne sont souvent pas adaptées à l'étude des matériaux de porosité et perméabilité bien plus faibles.

Ce chapitre présente certaines techniques expérimentales décrites dans la littérature et permettant l'étude de la percée capillaire, de la diffusion moléculaire des produits de dissolution du CO_2 et de la perméation, ainsi que les raisons pour lesquelles elles ne conviennent pas à la mesure des paramètres de transport des échantillons de Charmottes. Les méthodes choisies pour l'étude de ces matériaux et les protocoles expérimentaux suivis sont également détaillés. Certaines de ces techniques, développées pour ce travail, n'ont à notre connaissance jamais été utilisées dans le cadre du stockage de CO_2.

3.1.1. Etude de la pression capillaire

Trois pressions capillaires, définies en 1.4.1.2, sont associées à trois états caractéristiques d'intrusion de gaz dans un milieu poreux saturé : l'entrée du gaz dans le matériau, l'établissement d'un chemin de gaz continu traversant le matériau, et la pression résiduelle après fermeture de ce chemin par réimbibition.

3.1.1.1. *Méthodes existantes*

Différentes techniques expérimentales permettent de mesurer ces pressions caractéristiques. La première d'entre elles consiste à estimer la pression d'entrée à partir des expériences de porosimétrie mercure. En effet, l'intrusion de mercure, liquide non mouillant, dans un échantillon tiré au vide est assimilable à celle d'un gaz dans un échantillon saturé. A partir de la courbe du volume de mercure intrus en fonction de la pression appliquée et des valeurs de tension superficielle et d'angle de contact pour le triplet mercure/vide/roche, l'application de la loi de Laplace permet de calculer le diamètre de pore minimal à partir duquel le mercure commence à envahir le matériau (Schlömer et Krooss, 1997) (Figure 32). Par une nouvelle application de la loi de Laplace, la pression d'entrée correspondant à un autre système fluide/roche, dont les valeurs de tension superficielle et d'angle de contact sont connues, peut ensuite être calculée.

Si la possibilité de pouvoir obtenir la pression d'entrée à partir des essais de porosimétrie mercure est évidemment d'un grand intérêt, la difficulté pratique d'estimer la pression à partir de laquelle le mercure envahit de manière significative le matériau limite cette technique à une mesure très qualitative. De plus, une erreur supplémentaire est introduite par la nécessité de convertir les données obtenues avec le mercure à celles correspondant au fluides et solide voulus. Même si certaines valeurs de tension superficielle et d'angle de contact peuvent être trouvées dans la littérature (Yan et al., 2001; Hebach et al., 2002; Chiquet et al., 2007), elles correspondent rarement à l'exact système fluides/roche étudié.

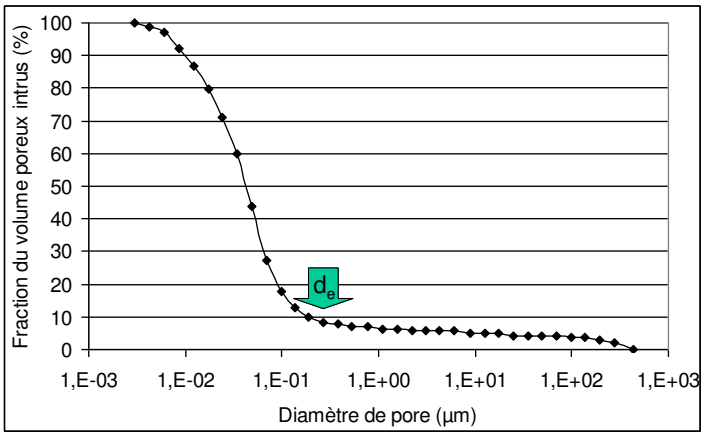


Figure 32 : Courbe d'intrusion de mercure pour un échantillon de 107 B. Le point d_e désigne approximativement le diamètre de pore correspondant au début de l'envahissement significatif du matériau.

La seconde technique permet d'approximer la pression d'entrée par une méthode pas à pas. Le principe est d'augmenter la pression du fluide non mouillant par paliers tout en mesurant le débit de liquide en sortie. Celui-ci est nul tant que le gaz n'a pas pénétré dans l'échantillon. Lorsque la pression de gaz atteint la pression d'entrée, un premier débit peut être mesuré. La pression de gaz étant toujours augmentée, une hausse importante du débit en sortie, accompagnée de l'apparition de bulles de gaz dans le liquide, indique que la percée capillaire est atteinte (Gallé, 2000; Li et al., 2005) (Figure 33). Une variante de cette méthode a été appliquée par (Al-Bazali et al., 2008) et consiste à maintenir fermée la chambre aval. La pression en amont de l'échantillon est toujours augmentée par paliers, mais l'intrusion de gaz est repérée par l'augmentation de pression en aval qui en résulte. La pression d'entrée est alors donnée par la différence des pressions amont et aval.

Cette méthode est relativement facile à appliquer et à interpréter, mais une mesure précise nécessite de minimiser l'amplitude des paliers de pression et de maximiser leur durée, pouvant alors conduire à des expériences très longues. De plus, et en particulier pour les roches de couverture dans lesquelles les volumes déplacés sont très faibles, les débits associés à l'intrusion du gaz peuvent être difficilement repérables.

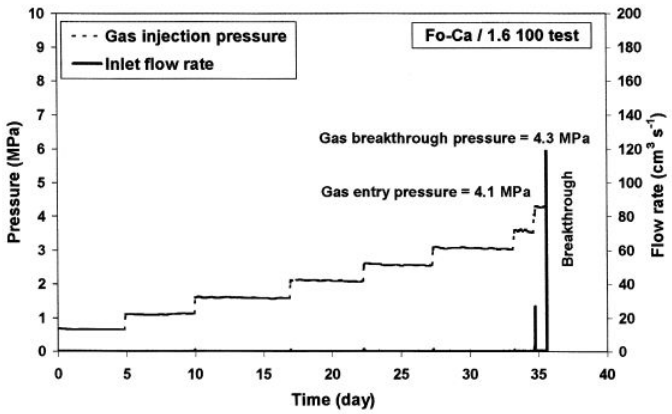
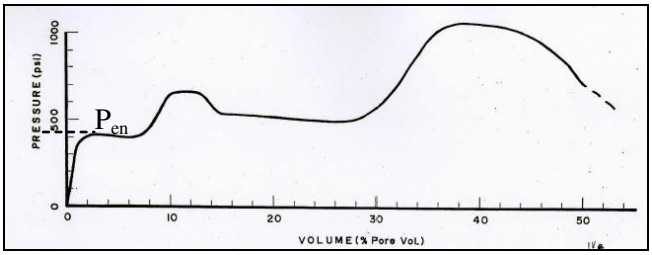


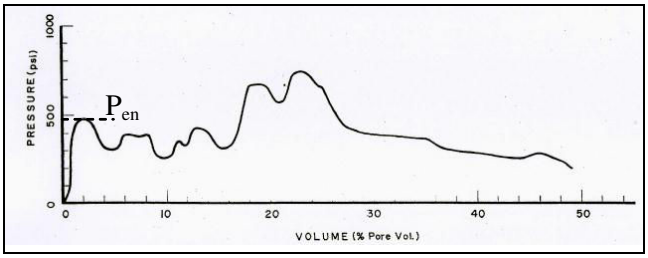
Figure 33 : Résultat d'une expérience de mesure de pression de percée par la méthode pas à pas pour un échantillon d'argile (Gallé, 2000)

La méthode de l'injection continue repose quant à elle sur l'imposition d'un débit très faible de fluide non mouillant en amont de l'échantillon. La pression augmente donc progressivement jusqu'à atteindre la pression d'entrée, à partir de laquelle le gaz pénètre le matériau (Rudd et Pandey, 1973). Cette méthode permet également de rendre compte de l'hétérogénéité d'un échantillon au travers des variations de pression observées à mesure que le fluide non mouillant progresse dans le milieu poreux (Figure 34).

Cette technique a néanmoins certains désavantages. Tout d'abord, la précision de la mesure dépend du débit appliqué, la pression d'entrée exacte n'étant obtenue que pour des débits infiniment petits. Ensuite, cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle la perte de pression due à la viscosité du fluide est négligeable. Or, Egermann et al. (2006) ont montré que, dans le cas des roches de faible perméabilité et même lorsque les débits utilisés sont très faibles, cette hypothèse n'est pas valide et entraîne une surestimation significative de la pression d'entrée. Enfin, l'obligation d'utiliser des fluides non mouillants incompressibles rend cette technique non applicable au couple saumure/CO_2 supercritique, fluides présents dans un stockage.



a. Echantillon apparemment homogène



b. Echantillon visiblement hétérogène

Figure 34 : Application de la méthode d'injection continue pour deux échantillons de roches de couverture (Rudd et Pandey, 1973)

La dernière méthode présentée ici est la méthode de la pression d'entrée dynamique (Egermann et al., 2006). Elle repose sur le fait que la pression d'entrée peut être vue comme une pression ne contribuant pas à l'écoulement du liquide. La technique proposée consiste à imposer en entrée de l'échantillon une surpression de gaz supérieure à la pression d'entrée estimée. La différence de pression totale appliquée entre l'entrée et la sortie de l'échantillon est égale à la somme de la pression d'entrée et des différences de pression au sein des fluides non mouillant et mouillant (Équation 31). Un schéma de principe de cette expérience est représenté dans la Figure 35.

$$\Delta P_t = \Delta P_{nw} + \Delta P_w + P_{en} \qquad \textbf{Équation 31}$$

Avec : ΔP_t : la différence de pression totale (Pa), ΔP_{nw} : la différence de pression au sein du fluide non mouillant (Pa), ΔP_w : la différence de pression au sein du fluide mouillant (Pa), P_{en} : la pression d'entrée (Pa)

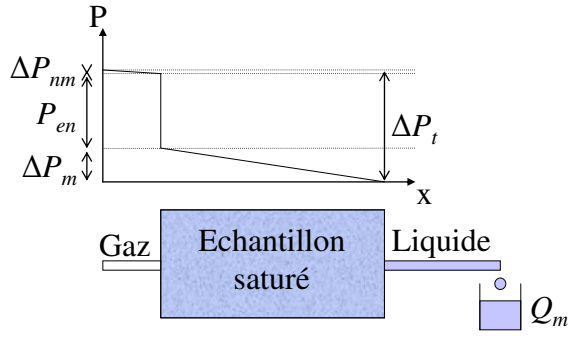


Figure 35 : Schéma de principe de la méthode de pression d'entrée dynamique

La différence de pression dans le fluide non mouillant pouvant être considérée nulle lorsque le gaz a peu envahi l'échantillon, la pression d'entrée est alors égale à la différence entre ΔP_t et ΔP_w. La chute de pression dans la phase liquide peut être calculée par la loi de Darcy et une mesure du débit en sortie de l'échantillon (Équation 32).

$$\Delta P_w = \frac{\mu_w L}{k_\infty S} Q_w \qquad \textbf{Équation 32}$$

Avec : μ_w : la viscosité dynamique du fluide mouillant (Pa.s), L et S : la longueur de l'échantillon et la surface de sa section droite (m et m^2), k_∞ : la perméabilité intrinsèque du matériau (m^2), Q_w : le débit volumique mesuré ($m^3.s^{-1}$)

Malheureusement, si cette méthode présente pour beaucoup de lithologies un rapport précision de la mesure/durée des essais très attractif (Egermann et al., 2006), son application aux échantillons très peu poreux de Charmottes n'a pas été possible en raison de la faiblesse des débits à mesurer (Carles et al., 2010).

3.1.1.2. *Mesure de la pression résiduelle*

Les méthodes précédentes étant difficilement applicables aux matériaux de cette étude, la mesure de la pression résiduelle leur a été préférée pour étudier la percée capillaire dans ces échantillons. En effet, même si ce paramètre est une sous-estimation de la pression de percée (Zweigel et al., 2005), sa mesure a l'avantage d'être relativement rapide et facile à mettre en œuvre, et présente une bonne reproductibilité. Ce dernier point est primordial car il garantit qu'une variation de la mesure réalisée avant et après vieillissement des échantillons est bien liée à une modification du réseau poreux et non au protocole expérimental.

3.1.1.2.1 Principe

Le principe de la mesure de la pression capillaire résiduelle est décrit dans (Hildenbrand et al., 2002). Il consiste à mettre au contact d'un échantillon saturé deux réservoirs de gaz. Une différence de pression supérieure à la pression de percée estimée est initialement appliquée entre les deux. Le réservoir en aval de l'échantillon est fermé tandis que la pression du réservoir amont peut être ou non maintenue constante (Figure 36a et Figure 36b). Le gaz pénètre donc dans le matériau entraînant une augmentation de la pression en aval. Lorsque la différence de pression entre les deux réservoirs devient inférieure à la pression de percée, le phénomène de réimbibition décrit en 3.1.1 a lieu, conduisant à une différence de pression constante égale à la pression résiduelle.

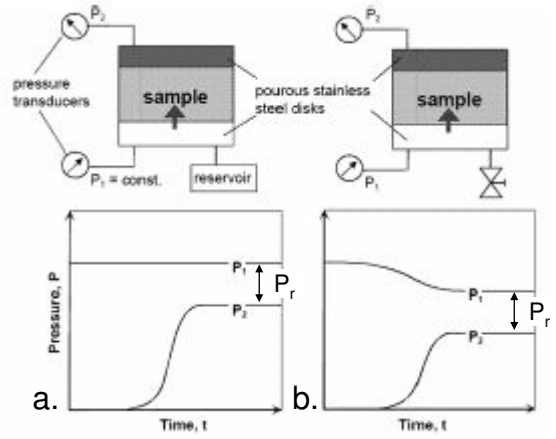


Figure 36: Schémas de principe de la mesure de la pression résiduelle (Hildenbrand et al., 2002)

Cette méthode a été beaucoup utilisée dans la littérature pour l'étude des matériaux faiblement perméables (Hildenbrand et al., 2002; Hildenbrand et Krooss, 2003; Hildenbrand et al., 2004; Hildenbrand et al., 2005; Wollenweber et al., 2009; Wollenweber et al., 2010).

3.1.1.2.2 Protocole expérimental

Les éprouvettes utilisées pour cette étude mesurent 30 ± 1,5 mm de diamètre et 10 ± 0,4 mm d'épaisseur. Elles sont tout d'abord saturées par immersion comme décrit en 2.3.1.1. Un échantillon, entouré par deux frittés en acier inoxydable, est placé dans une cellule en titane de type Hassler, réalisée pour les besoins de cette étude et représentée dans la Figure 37. L'échantillon sépare alors deux circuits indépendants, appelés circuits amont et aval. L'utilisation d'une cellule d'Hassler permet d'appliquer une pression de confinement au matériau. Cette pression a pour but de représenter la pression lithostatique régnant dans un site de stockage réel. Le fluide utilisé pour le confinement est de l'eau désionisée, mise sous pression par une pompe HPLC. Une chaussette en latex isole l'éprouvette du fluide de confinement et son étanchéité a été vérifiée au moyen d'hélium gazeux et d'un spectromètre de masse Alcatel 121H. Sous une pression de confinement de 200 bars et pour des pressions d'hélium en amont de l'échantillon allant jusqu'à 135 bars, la concentration en aval mesurée par le spectromètre n'a jamais dépassé le bruit de fond.

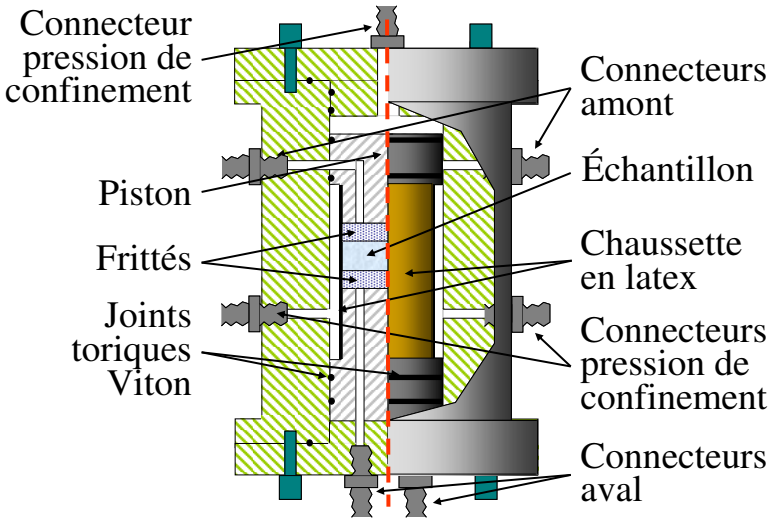


Figure 37 : Schéma de la cellule de Hassler utilisée

Le gaz utilisé pour les essais de mesure de pression résiduelle doit être non soluble et ne pas entraîner de réactions chimiques dans le matériau. L'azote, qui répond à ces critères, a été choisi. La pression d'entrée a été estimée pour chacune des quatre carottes à partir des essais de porosimétrie mercure (Annexe 2), et a permis de fixer la différence de pression initiale appliquée entre les deux réservoirs. Celle-ci était comprise entre 30 et 50 bar selon les échantillons. Deux capteurs Keller PA-23S reliés à un ordinateur ont permis l'enregistrement des pressions amont et aval à une fréquence de 4 mHz. La pression de confinement a été fixée égale à une valeur de 90 ± 1 bar durant toute la durée de l'expérience. Une enceinte thermostatée a été utilisée pour maintenir le montage sous une condition de température homogène de 30°C. Un schéma de principe du montage peut être trouvé dans la Figure 38. La Figure 39 représente un résultat typique de mesure de pression résiduelle.

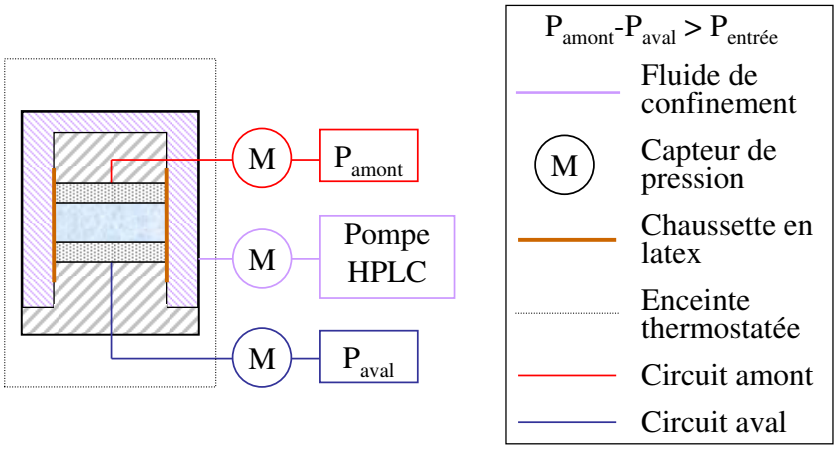


Figure 38 : Schéma du montage de la mesure de la pression résiduelle

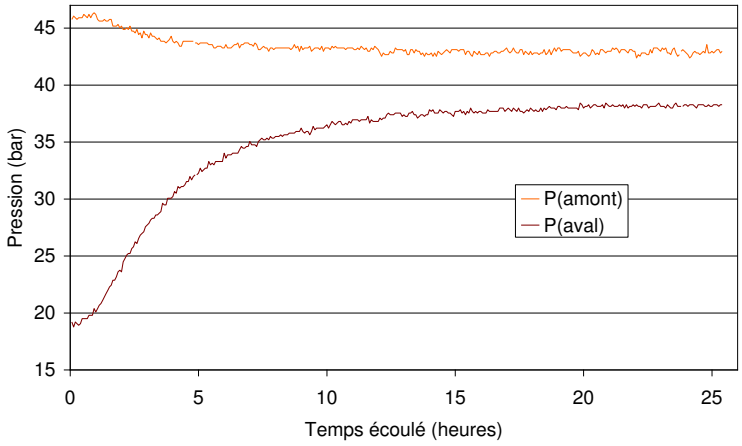


Figure 39 : Résultat typique de mesure de pression résiduelle obtenu avec un échantillon de 107 A

3.1.2. Mesure du coefficient de diffusion en milieu poreux

Comme montré en 1.4.2.2, la diffusion moléculaire en milieu poreux suit la loi de Fick et est contrôlée par le coefficient de diffusion effectif, qui dépend de la température, de l'espèce diffusante et du milieu dans laquelle elle se propage.

3.1.2.1. *Méthodes existantes*

Ce coefficient de diffusion effectif peut être mesuré par plusieurs méthodes. La première d'entre elles est une technique indirecte, permettant de le déduire de mesures de résistivité.

Une analogie peut en effet être faite entre le mouvement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel et la première loi de Fick. Le facteur de formation, définie en 1.4.2.2 comme le rapport des coefficients de diffusion effectif et en eau libre, peut alors s'écrire comme le rapport des conductivités de la roche saturée et de la solution libre. Il peut donc être calculé à partir de mesures de résistivité, comme cela a été fait dans les travaux d'Ohlsson et al. (2001). Connaissant le coefficient de diffusion en eau libre de l'espèce voulue, son coefficient de diffusion effectif peut donc en être déduit (Équation 33).

$$D' = \frac{\kappa_p}{\kappa_0} = \frac{D_e}{D_0}$$ **Équation 33**

Avec : D' : le facteur de formation (-), κ_p : la conductivité de la roche saturée ($S.m^{-1}$), κ_0 : la conductivité de la solution libre ($S.m^{-1}$), D_e : le coefficient de diffusion effectif dans le milieu poreux ($m^2.s^{-1}$), D_0 : le coefficient de diffusion en eau libre ($m^2.s^{-1}$)

Si cette technique permet d'obtenir rapidement un coefficient de diffusion effectif, l'analogie entre les flux diffusifs et électriques n'est valide que dans des conditions bien

précises. Ainsi, le milieu poreux doit être non conducteur et il ne doit pas y avoir d'interaction électrostatique entre le solide et l'espèce diffusante (Berne et al., 2010). Cette méthode n'est donc pas adaptée à la mesure du coefficient de diffusion d'ions dans une roche possédant une charge de surface non nulle, comme c'est souvent le cas pour des matériaux naturels (Eriksson et al., 2007).

Les techniques les plus courantes pour mesurer le coefficient de diffusion effectif reposent sur la mesure directe du flux d'espèces diffusantes. Celles-ci peuvent être par exemple des sels (Cavé et al., 2009), des gaz dissous (Schloemer et Krooss, 2004; Busch et al., 2008), ou des radioéléments (Van Loon et al., 2003; González Sánchez et al., 2008; Berne et al., 2010). En supposant que les différents isotopes d'un élément ont les mêmes propriétés de diffusion, une espèce radioactive représente un excellent traceur dont l'avantage est de pouvoir être dosé avec une très bonne précision, et ce même pour de faibles concentrations. De nombreuses techniques expérimentales basées sur la mesure de la concentration d'une espèce au cours du temps permettent de mesurer son coefficient de diffusion dans un milieu poreux, telles que celles recensées dans (Shackelford, 1991). Deux méthodes reposant sur l'interprétation du régime transitoire sont données ci-dessous à titre d'exemple.

La technique dite des demi-cellules consiste à mettre en contact un échantillon contenant l'espèce diffusante et un échantillon ne la contenant pas (Figure 40) (Kozaki et al., 2005). Le système est laissé s'équilibrer pendant un certain temps, puis il est démonté et les échantillons sont sectionnés en fines tranches. La concentration contenue dans chacune des tranches est alors mesurée afin d'en déterminer le profil en fonction de la longueur.

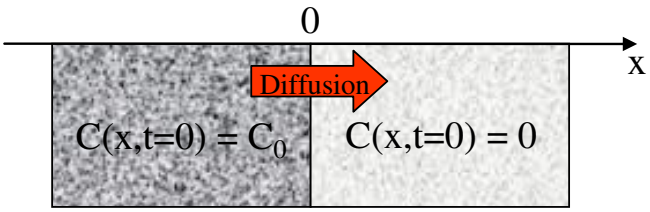


Figure 40 : Schéma de principe pour la méthode des demi-cellules. C(x,t) est la concentration en traceur à un point et pour un temps donné, C_0 est la concentration initiale contenue dans le premier échantillon.

L'essai est dimensionné pour que l'élément diffusant n'atteigne pas les extrémités des échantillons. Ces derniers peuvent donc être considérés comme semi-infinis. Les conditions de l'expérience sont données dans le Tableau 10.

• **Conditions initiales**	• **Conditions aux limites**
$C(x>0\,;t=0)=0$	$C(x=+\infty\,;t)=0$
$C(x<0\,;t=0)=C_0$	$C(x=-\infty\,;t)=C_0$

Tableau 10 : Conditions initiales et aux limites de la méthode des demi-cellules

La résolution de la seconde loi de Fick dans ces conditions conduit à une expression de la concentration donnée par l'Équation 34 (Crank, 1975).

$$C=\frac{C_0}{2}\,erfc\left[\frac{x}{2\sqrt{D_p t}}\right] \qquad \textbf{Équation 34}$$

Avec : x : la distance par rapport à la jonction des deux échantillons (m), t : le temps écoulé entre le début de l'essai et la découpe de l'éprouvette (s), D_p : le coefficient de diffusion de pore comme défini en 1.4.2.2 ($m^2.s^{-1}$)

Le seconde méthode est proposée dans (Berne et al., 2010) et consiste à mesurer, au moyen de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la diffusion d'eau lourde (D_2O ou ^2H_2O) dans un échantillon saturé en ^1H_2O. En effet, D_2O et H_2O ont des fréquences de résonance très différentes et la diminution de concentration de ^1H peut être suivie en fonction

du temps en mesurant l'évolution de magnétisation du matériau. Cette technique est appliqué à deux échantillons, un cube et un cylindre, mesurant respectivement 1 cm d'arrête et 1 cm de diamètre pour 1 cm de hauteur. Le coefficient de diffusion peut être calculé à partir des solutions analytiques données dans les Équation 35 et Équation 36.

$$C_{cube} = C_{ps}^3 \qquad \textbf{Équation 35}$$

$$C_{cylindre} = C_{cyl.\infty} C_{ps} \qquad \textbf{Équation 36}$$

Avec : C_{cube} et $C_{cylindre}$: les concentrations normées dans les échantillons respectivement cubique et cylindrique (-), C_{ps} et $C_{cyl.\infty}$: les concentrations normées pour la diffusion dans un plan simple et un cylindre infini respectivement, et qui peuvent être calculées analytiquement avec les relations données dans (Crank, 1975) (-).

Ces deux méthodes ont l'avantage de ne pas nécessiter l'établissement du régime permanent. La durée des essais peut donc être relativement courte, et ce même pour des espèces possédant des coefficients de diffusion très faibles. Cependant, la méthode des demi-cellules oblige la découpe des éprouvettes à la fin de l'essai, ce qui n'est pas compatible avec l'étude des propriétés de transport avant et après altération sur un même échantillon. La seconde technique est très intéressante et a été validée par comparaison avec des méthodes de mesure plus classiques (Berne et al., 2010). Cependant, elle est limitée à l'étude de l'auto-diffusion de l'eau dans des échantillons de dimensions relativement restreintes.

3.1.2.2. *Méthode de diffusion « au travers »*

La méthode la plus répandue de mesure du coefficient de diffusion en régime permanent est la méthode dite « au travers » (through-diffusion en anglais) (Shackelford, 1991; Boving et Grathwohl, 2001; Schloemer et Krooss, 2004; Berne et Pocachard, 2006; Busch et al., 2008; Berne et al., 2010).

3.1.2.2.1 Principe

Cette technique consiste à imposer un gradient de concentration constant au travers de l'échantillon. En pratique, le matériau est entouré de deux réservoirs d'eau, à l'intérieur desquels la concentration est considérée homogène à tout instant. Une concentration connue en traceurs est introduite dans le réservoir amont et maintenue constante durant toute la durée de l'essai. Dans le réservoir aval, l'eau est régulièrement renouvelée afin que la concentration en traceurs reste négligeable devant celle du réservoir amont tout au long de l'expérience (Figure 41).

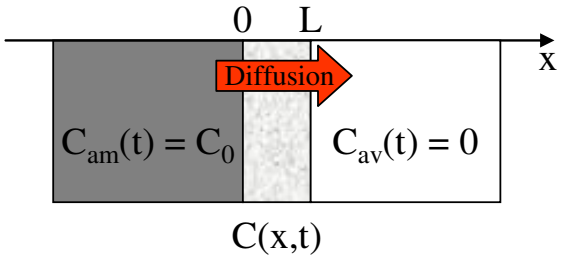


Figure 41 : Schéma de principe de la diffusion au travers. C_{am} et C_{av} sont respectivement les concentrations en traceurs dans les réservoirs amont et aval, L est la longueur de l'échantillon.

La concentration en traceurs étant initialement nulle dans l'échantillon, les conditions de l'essai sont données dans le Tableau 11.

• **Conditions initiales**	• **Conditions aux limites**
$C(x,t=0)=0$	$C(x=0,t)=C_0$
	$C(x=L,t)=0$

Tableau 11 : Conditions initiales et aux limites de la méthode de diffusion au travers

La résolution de la seconde loi de Fick pour ce système mène au flux instantané sortant de l'échantillon (Crank, 1975) (Équation 37).

$$\varphi = \frac{JL}{SC_0} = D_e\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{\varepsilon L^2} t\right)\right] \qquad \textbf{Équation 37}$$

Avec : φ : le flux normé sortant de l'échantillon exprimé en ($m^2.s^{-1}$), dont la valeur au régime permanent correspond au coefficient de diffusion effectif, J : le flux molaire exprimé en ($mol.s^{-1}$), L : la longueur de l'échantillon (m), S : la surface de sa section droite (m^2), ε : sa porosité (-), D_e : le coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$), t : le temps (s)

Une mesure de ce flux permet donc de déduire de cette solution analytique le coefficient de diffusion effectif et la porosité accessible au traceur. Cette dernière valeur peut être très différente de la porosité réelle du matériau. En effet, certaines d'interactions, principalement de type chimique ou électrostatique, existant entre la roche et l'espèce diffusante peuvent empêcher cette dernière d'explorer la totalité de la porosité connectée.

3.1.2.2.2 Protocole expérimental

Les échantillons utilisés lors des essais de diffusion au travers mesurent 49 ± 0,1 mm de diamètre pour 6 ± 0,3 mm d'épaisseur. L'échantillon saturé étudié est collé sur un porte-échantillon au moyen de Sikadur, une colle époxydique étanche. Après 24h de séchage à l'atmosphère ambiant, ce montage est immergé pendant 24h dans une saumure, préparée comme décrit en **2.3.1.1**. Le porte-échantillon est ensuite placé dans une cellule de diffusion, dans laquelle l'échantillon sépare les chambres amont et aval, la géométrie de la cellule donnant alors lieu à un transfert essentiellement axial (Figure 42). Le principal défaut de ce dispositif est l'absence d'une pression de confinement appliquée aux échantillons. Cependant, (Van Loon et al., 2003) ont montré que le confinement avait peu d'effet sur les coefficients de diffusion mesurés dans des échantillons bien consolidés, comme c'est le cas pour les roches de couverture de Charmottes.

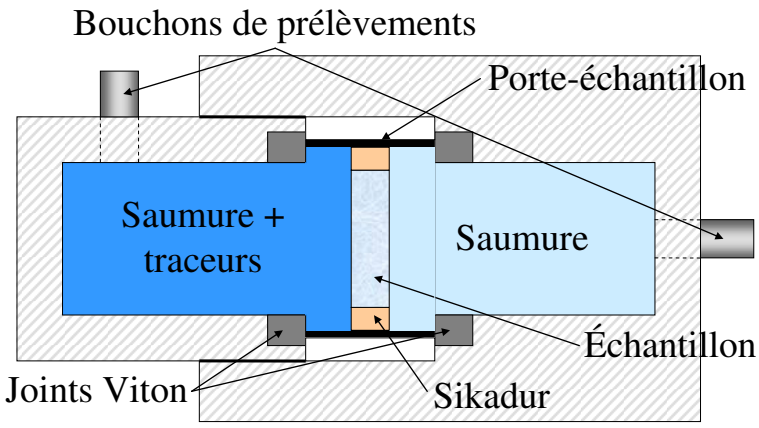


Figure 42 : Schéma d'une cellule de diffusion

Les traceurs sont ajoutés dans la chambre amont et des prélèvements réguliers permettent de s'assurer que leur concentration reste quasi-constante durant la durée de l'essai, un réajustement étant réalisé le cas échéant. En début d'expérience, la chambre aval est remplie de saumure, renouvelée quotidiennement afin que sa concentration en traceurs reste négligeable devant celle de la chambre amont. La période de renouvellement est ensuite progressivement augmentée jusqu'à avoir lieu une fois par semaine. Une mesure de la concentration de traceurs dans la chambre aval est réalisée à chaque renouvellement de la saumure. Durant toute la durée de l'expérience, la température des cellules est maintenue égale à 23°C.

La migration des produits de dissolution du CO_2 étant l'objet de cette étude, deux radioéléments, l'isotope 14 du carbone (^{14}C) et l'eau tritiée ($^{3}H^{1}HO$ ou HTO), ont été choisis pour mesurer respectivement le coefficient de diffusion de l'ion bicarbonate (HCO_3^-) et du CO_2 dissous.

La saumure employée dans les expériences de diffusion ayant un pH proche de 7,5, l'ion bicarbonate est donc l'espèce majoritaire des produits de dissolution du CO_2 (**Figure 15**). L'utilisation de carbone 14, introduit sous la forme de bicarbonate de soude ($NaH^{14}CO_3$), a permis de marquer ces ions bicarbonates et de mesurer leur coefficient de diffusion. La désintégration de ce radioélément se fait par émission d'une particule bêta d'énergie moyenne de 49 keV et maximum de 156 keV. Sa période radioactive est d'environ 5730 ans.

L'eau tritiée ($^{3}H^{1}HO$ ou HTO) est un traceur couramment utilisé pour mesurer le coefficient d'auto-diffusion de l'eau. Il s'agit d'un émetteur bêta de période radioactive de 12,34 ans et d'énergies moyenne et maximale respectivement égales à 5,71 et 18,62 keV. Son utilisation dans le cadre de cette étude est principalement justifiée pour deux raisons. D'une part, cette molécule est neutre électriquement et chimiquement. Sa diffusion n'est donc accompagnée d'aucun retard lié à des interactions chimiques ou électrostatiques et l'intégralité de la porosité connectée lui est accessible. L'utilisation de ce traceur peut donc servir de référence afin de mettre en évidence les éventuelles interactions ayant lieu entre les ions bicarbonates marqués et la matrice rocheuse. D'autre part, son comportement est proche de celui du CO_2 aqueux. En effet, ces deux molécules ont des tailles équivalentes, un très faible moment dipolaire et des coefficients de diffusion en eau libre voisins. La porosité accessible et la tortuosité apparente sont donc quasiment les mêmes pour ces deux espèces (Vinsot et al., 2008), et le coefficient de diffusion de CO_2 aqueux dans un milieu poreux peut donc être considéré proche de celui de l'eau tritiée (Berne et al., 2010). Le marquage direct de l'espèce CO_2 dissous pourrait être envisagé, mais les conditions de faible pH que nécessite sa prédominance devant les autres produits de dissolution du dioxyde de carbone entraîneraient des réactions géochimiques, et donc une altération du milieu poreux non désirée lors de la mesure des paramètres de transport.

Des mesures du coefficient de diffusion en eau libre de l'eau tritiée et des produits de dissolution du CO_2 ont été réalisées dans la littérature (Wang et al., 1953; Kigoshi et Hashitani, 1963). Des valeurs obtenues à différentes températures sont consignées dans le Tableau 12 et illustrent le faible écart entre les coefficients de diffusion de l'eau tritiée et du CO_2 dissous (environ 20% à 25°C).

• **Température** • **(°C)**	• **Eau tritiée** • **(10^{-9} $m^2.s^{-1}$)**	• **CO_2 aqueux** • **(10^{-9} $m^2.s^{-1}$)**	• **HCO_3^-** • **(10^{-9} $m^2.s^{-1}$)**	• **CO_3^{2-}** • **(10^{-9} $m^2.s^{-1}$)**
0,0	-	0,953 ± 0,013	0,521 ± 0,011	0,414 ± 0,011
5,0	1,39 ± 0,048	-	-	-
25,0	2,44 ± 0,057	1,94 ± 0,023	1,09 ± 0,015	0,804 ± 0,008
30,0	-	2,18 ± 0,019	1,28 ± 0,015	0,974 ± 0,005
35,0	3,83 ± 0,050	-	-	-

Tableau 12 : Coefficients de diffusion en eau libre de l'eau tritiée et des produits de dissolution du CO_2 pour différentes température (d'après (Wang et al., 1953; Kigoshi et Hashitani, 1963))

Le dosage de ces deux radioéléments lors des prélèvements a été fait par comptage en scintillation liquide. Le liquide scintillant utilisé était de l'Instagel Plus de la société Packard et le compteur un Packard Tricarb 2900. Les activités des chambres amont lors des expériences de diffusion de ^{14}C et d'HTO étaient respectivement égales à 1,3 et 5,5 MBq.

A chaque renouvellement de la saumure dans la chambre aval, une mesure de l'activité est réalisée. Les volumes prélevés dans les chambres amont et aval sont respectivement égaux

à 100µL et 10 mL. L'activité totale de la chambre aval et l'activité volumique de la chambre amont sont respectivement déduites des Équation 38 et Équation 39.

$$A_{tot,av} = \frac{a_{av} V_{av}}{V_{prel}} \quad \textbf{Équation 38}$$

$$A_{am} = \frac{a_{am}}{V_{prel}} \quad \textbf{Équation 39}$$

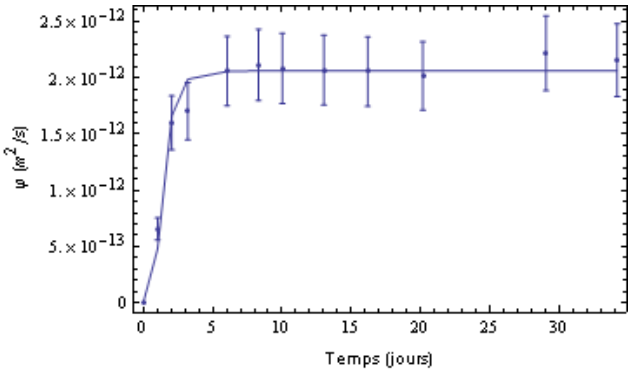
Avec : $A_{tot,av}$: l'activité nucléaire totale dans la chambre aval (désintégration par minute ou dpm), A_{am} : l'activité nucléaire volumique dans la chambre amont (dpm.m^{-3}), a_{av} et a_{am} : les activités mesurés dans les prélèvements respectivement aval et amont (dpm), V_{av} : le volume de la chambre aval (m^3), V_{prel} : le volume des prélèvements (m^3)

Le flux moyen ayant parcouru l'échantillon entre deux prélèvements est calculé selon l'Équation 40.

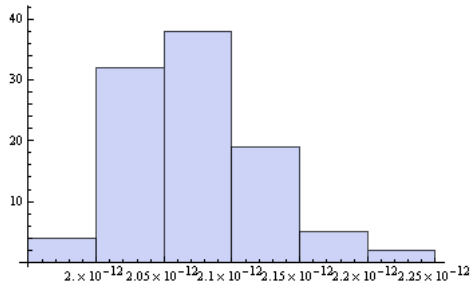
$$\Phi = \frac{A_{tot,av} L}{A_{am} S \Delta t} \quad \textbf{Équation 40}$$

Avec : Φ : le flux moyen normé ayant parcouru l'échantillon (m^2.s^{-1}), Δt : le temps écoulé entre deux prélèvements (s), L : la longueur de l'échantillon (m), S : la surface de sa section droite (m^2)

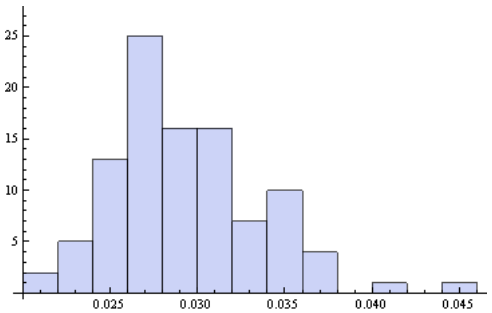
En considérant que les flux exprimés dans les Équation 37 et Équation 40 sont égaux, des valeurs du coefficient de diffusion et de la porosité accessible ont été obtenues par optimisation non linéaire. Le dépouillement des mesures a eu lieu en générant un certain nombre de jeux de données aléatoires (en pratique, cent) répartis de manière gaussienne autour des valeurs expérimentales avec un écart-type égal à la moitié de l'incertitude sur la mesure (d'environ 15%). Un coefficient de diffusion et une porosité sont optimisés sur chaque jeu de données. La moyenne de chaque distribution est considérée comme la valeur la plus probable et l'incertitude est évaluée au double de son écart-type. Le code utilisé pour cette optimisation peut être trouvé dans l'Annexe 3, et un exemple de résultat est donné dans la Figure 43.



a : Optimisation de la solution analytique du flux sur les mesures expérimentales



b : Distribution des coefficients de diffusion effectifs



c : Distribution des porosités

Figure 43 : Résultat typique d'expérience de diffusion obtenu avec un échantillon de Comblanchien

3.1.3. Mesure de perméabilité

La perméation d'un fluide dans un milieu poreux peut être décrite au moyen d'une loi de Darcy. Seul le transfert de fluide monophasique étant abordée ici, le paramètre contrôlant sa migration est la perméabilité intrinsèque.

3.1.3.1. *Méthodes existantes*

Une première méthode de mesure de la perméabilité consiste à étudier la réponse d'un système à une impulsion de pression (Brace et al., 1968). Ce système est composé d'un échantillon sec entouré de deux réservoirs de gaz, dont les pressions initiales sont égales. Une impulsion de gaz est appliquée dans le réservoir amont et le système est laissé s'équilibrer jusqu'à retrouver des pressions égales dans les deux réservoirs. La pression dans l'échantillon en fonction du temps est donnée par l'Équation 41 (Hsieh et al., 1981).

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{\mu_g c_S}{k_\infty m_{S,g}} \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \qquad \textbf{Équation 41}$$

Avec : P : la pression de gaz (Pa), μ_g : sa viscosité (Pa.s), $m_{S,g}$: son poids volumique, définie comme le produit de sa masse volumique par l'accélération de la pesanteur ($N.m^{-3}$), k_∞ : la perméabilité intrinsèque de l'échantillon, c_S : sa capacité de stockage spécifique définie dans l'Équation 42 (m^{-1})

$$c_S = m_{S,g}\left[\varepsilon\beta_g + \beta_{ech} - (1+\varepsilon)\beta_{min}\right] \qquad \textbf{Équation 42}$$

Avec : ε : la porosité du matériau (-), β_g : la compressibilité du gaz (Pa^{-1}), β_{ech} : la compressibilité de l'échantillon (Pa^{-1}), β_{min} : la compressibilité des minéraux de la roche (Pa^{-1})

Si la capacité de stockage spécifique du matériau peut être négligée, ce qui n'est possible que pour les matériaux très peu poreux et incompressibles, l'Équation 41 devient une équation différentielle du second degré sans second membre, et sa résolution dans les conditions de l'expérience mène à une expression de la pression dans le réservoir amont en fonction du temps (Équation 43) (Brace et al., 1968).

$$P_{am} = P_{fin} + P_{imp}\left(\frac{V_{av}}{V_{am}+V_{av}}\right)\exp(-\alpha t) \qquad \textbf{Équation 43}$$

Avec : P_{am} : la pression dans le réservoir amont (Pa), P_f : la pression finale atteinte dans les deux réservoirs (Pa), P_{imp} : l'amplitude de l'impulsion de pression (Pa), V_{am} et V_{av} : le volume des réservoirs respectivement amont et aval (m^3), t : le temps (s), α : un facteur dont l'expression est donné dans l'Équation 44 (s^{-1}).

$$\alpha = \frac{k_\infty S}{\mu_g \beta_g L}\left(\frac{1}{V_{am}}+\frac{1}{V_{av}}\right) \qquad \textbf{Équation 44}$$

Avec : L : la longueur de l'échantillon (m), S : la surface de sa section droite (m^2)

Si la capacité de stockage spécifique est considérée, la résolution de l'Équation 41 est plus complexe. Des solutions analytiques sont données dans (Hsieh et al., 1981; Homand et al., 2004; Escoffier et al., 2005) mais ne seront pas décrites ici.

Le principal avantage de cette méthode est qu'elle repose sur l'interprétation du régime transitoire, et la durée des essais est donc relativement réduite. Par contre, l'interprétation précise des mesures nécessite un traitement mathématique complexe.

Une technique de mesure de la perméabilité intrinsèque bien plus simple repose sur l'imposition d'un gradient de pression constant aux bornes de l'échantillon et une mesure de débit en régime permanent (Schlömer et Krooss, 1997; Horseman et al., 1999; Gallé et Daian, 2000; Hildenbrand et al., 2004; Lucia, 2007). Le cas le plus simple est celui où le fluide utilisé pour la mesure est un liquide. En effet, le transport étant considéré uniquement axial, l'intégration de l'Équation 12 sur la longueur de l'échantillon mène à une expression simple de la perméabilité intrinsèque.

$$k_\infty = \frac{Q_l}{S}\mu_l\frac{L}{\Delta P} \qquad \textbf{Équation 45}$$

Avec : Q_l : le débit volumique du liquide en sortie de l'échantillon ($m^3.s^{-1}$), μ_l : la viscosité dynamique du liquide (Pa.s), ΔP : la différence de pression entre l'amont et l'aval du matériau (Pa)

Malheureusement, les faibles débits à mesurer et les durées importantes des essais liés aux propriétés imperméables des roches de couverture rendent cette méthode inadaptée aux matériaux de l'étude présente.

3.1.3.2. *Méthode du gaz-traceur*

3.1.3.2.1 Principe

Un gaz étant un fluide compressible, l'intégration de l'Équation 14 est un peu plus complexe. Le gaz étant considéré parfait, la loi de Darcy à une dimension devient (Équation 46):

$$j_{m,g} = -\frac{P_g M_g}{RT}\frac{k_a}{\mu_g}\frac{\partial P_g}{\partial x} \qquad \textbf{Équation 46}$$

Avec : $j_{m,g}$: la densité de flux massique de gaz ($kg.m^{-2}.s^{-1}$), R : la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T : la température (K), M_g : la masse molaire des molécules gazeuses ($kg.mol^{-1}$), k_a : la perméabilité apparente comme définie en 1.4.2.3 (m^2)

L'intégration de l'équation précédente sur la longueur de l'échantillon mène à l'Équation 47.

$$j_{m,g} = \frac{M_g}{RT}\frac{k_a}{\mu_g}\frac{P_{am}^2 - P_{av}^2}{2L} \qquad \textbf{Équation 47}$$

Avec : P_{am} et P_{av} : les pressions de gaz respectivement en amont et en aval du matériau (Pa)

La relation entre le débit volumique en sortie et la densité de flux massique est donnée par l'Équation 48.

$$Q_g = \frac{j_{m,g} S}{\rho_g} = \frac{j_{m,g} SRT}{P_{av} M_g} \quad \textbf{Équation 48}$$

Avec : Q_g : le débit volumique de gaz ($m^3.s^{-1}$), ρ_g : sa masse volumique ($kg.m^{-3}$)

En combinant les Équation 47 et Équation 48, l'expression de la perméabilité apparente en fonction du débit, des dimensions géométriques de l'échantillon et de la différence de pression appliquée est la suivante (Équation 49):

$$k_a = \frac{2Q_g LP_{av}\mu_g}{S\left(P_{am}^2 - P_{av}^2\right)} \quad \textbf{Équation 49}$$

La perméabilité intrinsèque peut alors être déduite de la perméabilité apparente au moyen de l'Équation 15 moyennée (Équation 50).

$$k_a = k_\infty \left(1 + \frac{b}{P_{moy}}\right) \quad \textbf{Équation 50}$$

Avec : k_a : la perméabilité apparente (m^2), k_∞ : la perméabilité intrinsèque (m^2), b : le paramètre de Klinkenberg (Pa), P_{moy} : la pression moyenne dans l'échantillon définie dans l'Équation 51 :

$$P_{moy} = \frac{P_{am} + P_{av}}{2} \quad \textbf{Équation 51}$$

Une variante à la méthode de Klinkenberg est proposée par Li et al. (2006) et consiste à appliquer une contre-pression en aval de l'échantillon afin d'éliminer les effets de glissement. Lors d'une mesure, la contre-pression est augmentée jusqu'à ne plus entraîner de variation de la perméabilité apparente. Cette « perméabilité de non-glissement » est prise comme la perméabilité intrinsèque. Cette technique, jugée plus contraignante, ne sera néanmoins pas utilisée ici.

La perméabilité intrinsèque ne dépend théoriquement pas du fluide utilisé et les mesures réalisées en liquide devraient donc donner les mêmes résultats que celles en gaz. Une étude menée par Loosveldt et al. (2002) a montré que, pour huit types de mortier, les perméabilités mesurées en eau étaient systématiquement inférieures d'un à deux ordres de grandeur à celles obtenues en gaz. Selon Loosveldt et al. (2002), la perméabilité mesurée en gaz peut être considérée égale à la perméabilité intrinsèque et la valeur plus faible obtenue en liquide peut être liée à des phénomènes de réhydratation, ou de migration de fines.

3.1.3.2.2 Protocole expérimental

La mesure de perméabilité est réalisée sur des échantillons secs de 30 ± 1,5 mm de diamètre et 10 ± 0,4 mm d'épaisseur. L'éprouvette est placée dans une cellule de Hassler identique à celle présentée dans la Figure 37. Une pression d'hélium connue est appliquée en amont, alors que le circuit aval est maintenu à la pression atmosphérique et balayé par un flux imposé d'azote. Au moyen d'un spectromètre de masse Alcatel 121H, la fraction molaire d'hélium en aval est mesurée et le débit traversant le matériau est calculé au moyen de l'Équation 52. Un schéma de principe du montage expérimental est représenté dans la Figure 44.

$$Q_{He} = Q_{N2} \frac{x_{He}}{1 - x_{He}} \quad \textbf{Équation 52}$$

Avec : Q_{He} : le débit volumique d'hélium au travers de l'échantillon ($m^3.s^{-1}$), Q_{N2} : le débit de balayage d'azote ($m^3.s^{-1}$), x_{He} : la fraction molaire d'hélium mesuré dans ce flux (-)

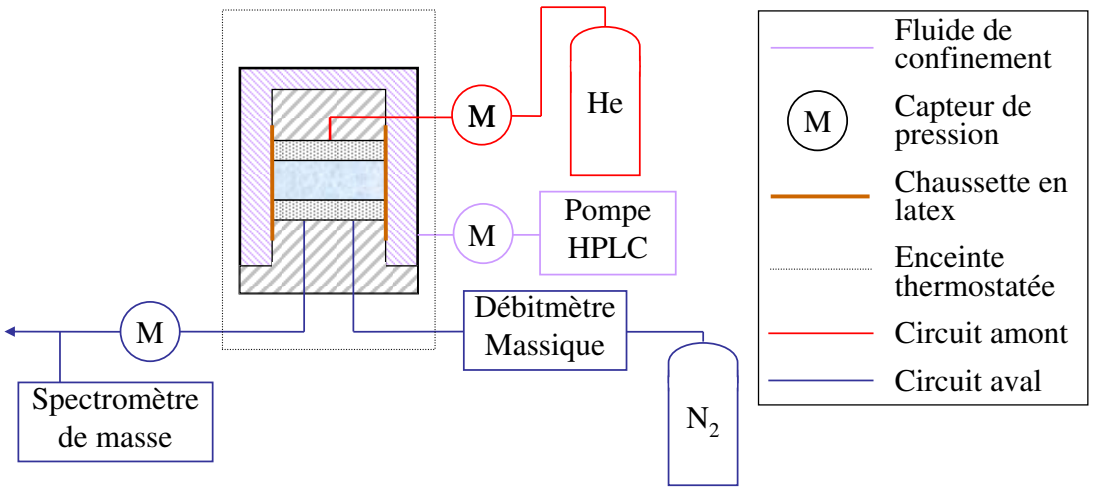


Figure 44 : Schéma du montage de la mesure de la perméabilité

La pression d'hélium est ensuite augmentée par paliers et la perméabilité apparente calculée au moyen de l'Équation 49 pour chacun de ces paliers. Le tracé des perméabilités apparentes en fonction de l'inverse des pressions moyennes permet d'obtenir la perméabilité intrinsèque du matériau. En effet, pour les hautes pressions, cette courbe tend vers la droite de Klinkenberg (Équation 50), et la perméabilité intrinsèque est alors donnée par l'ordonnée à l'origine de cette droite (Boulin et al., 2008). L'erreur associée à cette méthode est estimée à 15% et est principalement due à l'incertitude lors de la lecture de la fraction d'hélium sur le spectromètre.

L'effet de la pression de confinement sur les échantillons a aussi été étudié en mesurant la perméabilité intrinsèque pour des pressions de confinement égales à 90, 200 et 300 bar. La pression d'hélium appliquée lors de ces essais était comprise entre 2,5 et 150 bar, mais toujours inférieure d'au moins 20 bar à la pression de confinement. Le débit d'azote imposé était compris entre 400 cm^3(STP)/min pour les basses pressions d'hélium et 3000 cm^3(STP)/min lorsqu'elles étaient élevées. Pour toutes ces mesures, la température du montage est maintenue égale à 30°C.

Un résultat typique de mesure de perméabilité est illustré dans la Figure 45. Pour les hautes pressions, le comportement linéaire est bien visible, tandis que les valeurs obtenues aux pressions les plus faibles s'en écartent. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'aux faibles pressions, la perméation n'est plus le mécanisme de migration prépondérant et que la contre-diffusion d'hélium et d'azote se combine au flux darcéen (Boulin et al., 2008).

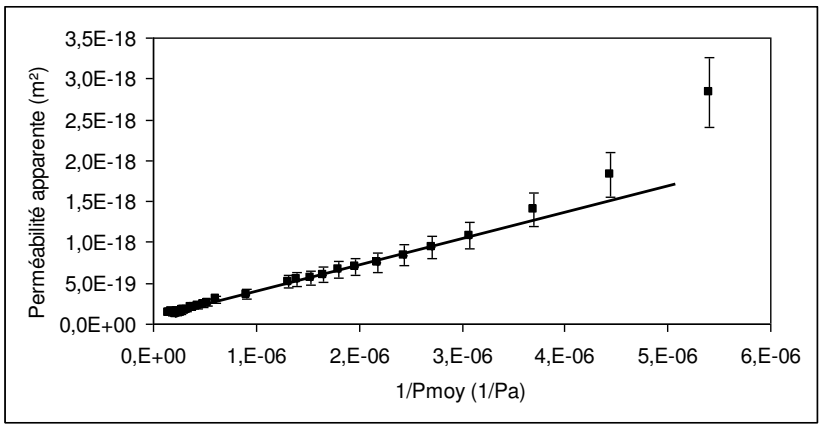


Figure 45 : Résultat typique de mesure de perméabilité obtenu avec un échantillon de 106

3.2. Altération des roches de couvertures

Un site de stockage contient du CO_2 pendant une durée estimée à plusieurs milliers d'années, et implique des centaines de mètres cubes de saumure, de roches et de gaz. Reproduire ces conditions en laboratoire est évidemment impossible, et des choix ont dû être faits afin de soumettre les matériaux étudiés à une altération à la fois réalisable et la plus représentative possible d'un stockage réel. Afin de permettre la mesure de leurs paramètres de tranport, des échantillons de dimensions centimétriques ont été utilisés, et la durée d'exposition aux conditions d'altération a été choisie pour que le fuide réactif puisse explorer au moins une fois l'intégralité du réseau poreux.

L'effet de deux types de vieillissement a ensuite été étudié, chacun d'entre eux réalisé sur des échantillons différents. Le premier d'entre eux est mené par diffusion dans la roche d'une saumure saturée en CO_2 dissous. Il s'agit là de l'altération la plus représentative des conditions de site, la diffusion étant considérée, lors d'un stockage, le mécanisme de transport prépondérant dans une roche de couverture intacte (Gaus, 2010). Le second type de vieillissement consiste à faire circuler dans le matériau une saumure identique à la précédente mais cette fois sous un gradient de pression d'environ 100 bar. Ce vieillissement, aux conditions plus agressives pour la roche que celles d'un stockage réel, permet d'étudier le comportement du système face à un scénario « catastrophe ».

3.2.1. Vieillissement par diffusion

L'altération par diffusion a été menée dans des cellules haute pression en acier inoxydable 316L de volume interne d'environ 150 mL (Figure 46). L'étanchéité est assurée par un joint plat en acier inoxydable et deux joints plats PTFE de type LATTYflon 94L, matériau résistant au CO_2 supercritique. Les éprouvettes utilisées pour cet essai mesurent 49 ± 0,1 mm de diamètre pour 6 ± 0,3 mm d'épaisseur.

L'échantillon est immergé dans 50 mL de saumure, mise au contact d'un ciel de CO_2. A température ambiante, la cellule est gonflée à une pression de 40 bar pendant 15 minutes. Elle est ensuite placée dans une enceinte thermostatée dont la température est égale à 85 ± 5°C. A l'équilibre, la pression correspondante est égale à 80 ± 5 bar. Les conditions thermodynamique sont donc proches de celles d'un site de stockage réel. Un schéma de principe peut être trouvé dans la Figure 47.



Figure 46 : Photo des cellules haute pression utilisées pour l'altération par diffusion

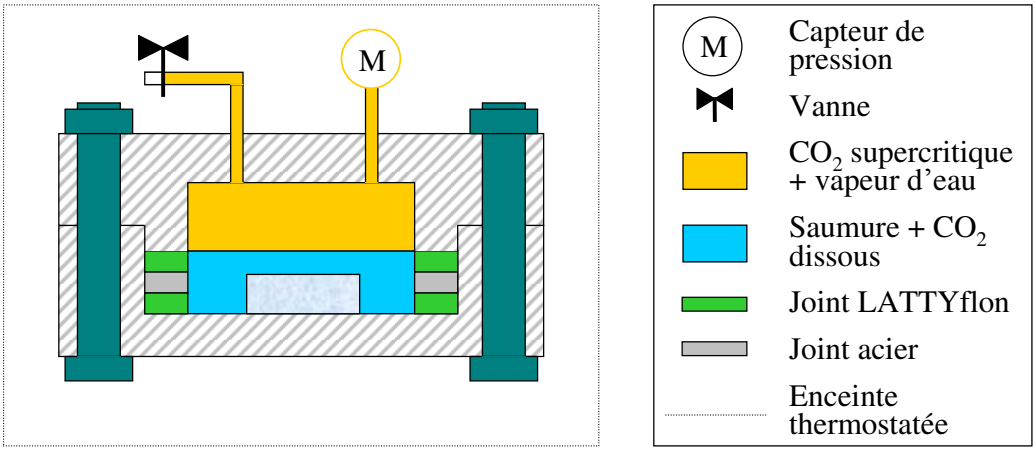


Figure 47 : Schéma de principe de l'altération par diffusion

Cette altération dure 56 jours (8 semaines). En considérant un coefficient de diffusion de $1.10^{-11} m^2/s$, qui est une valeur typique dans une roche de couverture, cette durée correspond à celle nécessaire pour que les espèces dissoutes pénètrent dans l'intégralité du matériau. Afin de maintenir un déséquilibre chimique, la saumure est renouvelée toutes les semaines, ce qui nécessite l'ouverture de la cellule. Avant l'ouverture et pour diminuer l'effet des réactions chimiques ayant lieu lors du dégazage, la cellule est refroidie durant 15 minutes jusqu'à une température d'environ 20°C. La pression correspondante est de l'ordre de 50 bar. La cellule est ensuite ramenée à la pression atmosphérique en environ 30 secondes puis ouverte. Le matériau est alors pesé, un échantillon de saumure est prélevé pour dosage des ions majeurs,

et l'eau est renouvelée. Depuis le refroidissement de la cellule jusqu'à la réexposition de l'échantillon aux conditions d'altération, la durée écoulée est d'environ une heure.

L'analyse ionique de l'eau est réalisée à chaque ouverture et consiste à mesurer la concentration en solution des ions calcium (Ca^{2+}), sodium (Na^{+}), potassium (K^{+}) et magnésium (Mg^{2+}). Le dosage des cations a été fait par chromatographie ionique en phase liquide (Dionex DX320). L'évolution de la composition de la solution permet de mettre en évidence les principales réactions géochimiques ayant lieu lors de l'altération des roches.

3.2.2. Vieillissement par perméation

L'altération par perméation est réalisée sur des éprouvettes mesurant 30 ± 1,5 mm de diamètre pour 10 ± 0,4 mm d'épaisseur. Un échantillon est placé dans une cellule d'Hassler, décrite dans la Figure 37, et il sépare alors un circuit amont d'un circuit aval. Le circuit amont comporte un autoclave de 200 mL de volume, dans lequel la saumure est au contact d'un ciel de CO_2. Deux pompes de circulation permettent de renouveler la saumure au contact du matériau en amont comme en aval. Une pression de confinement de 200 bar est appliquée à l'échantillon, et la température de l'enceinte thermostatée dans laquelle se trouve le montage est maintenue égale à 80 ± 2°C. La pression dans les circuits amont et aval est contrôlée au moyen de deux pompes manuelles. Le circuit amont est tout d'abord rempli de 50 bar de CO_2, puis la pression est montée jusqu'à 120 ± 10 bar en introduisant de la saumure dans le circuit. En aval de l'échantillon, le circuit contient de la saumure pure dont la pression est égale à 20 ± 5 bar. Un schéma de principe du montage est représenté dans la Figure 48.

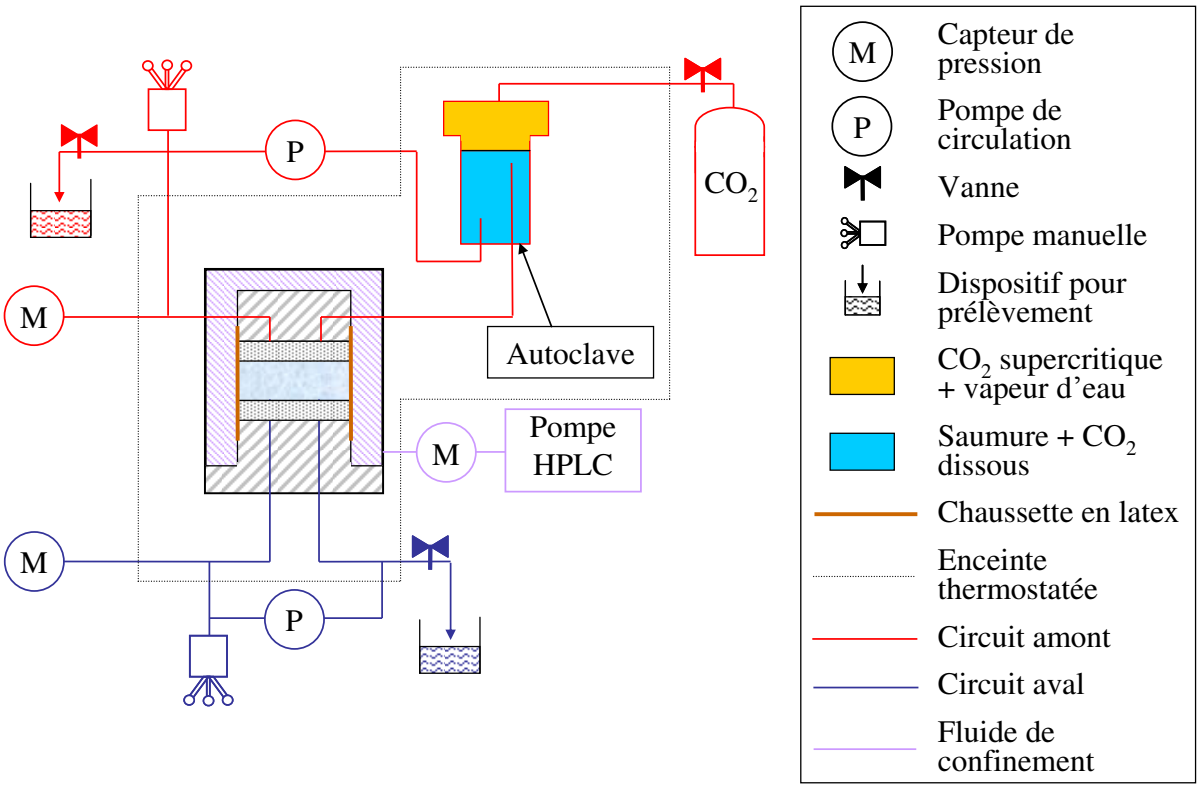


Figure 48 : Schéma du montage d'altération par perméation

L'échantillon est soumis à ce traitement pendant une semaine. Durant cette période et en considérant une perméabilité de 10^{-19} m^2, le volume de pore est théoriquement renouvelé entre 100 et 200 fois selon la porosité du matériau.

A la fin de l'essai, des prélèvements des saumures amont et aval sont réalisés et leur composition est analysée de la même manière que celle présentée en 3.2.1.

3.3. Conclusion et organisation des essais

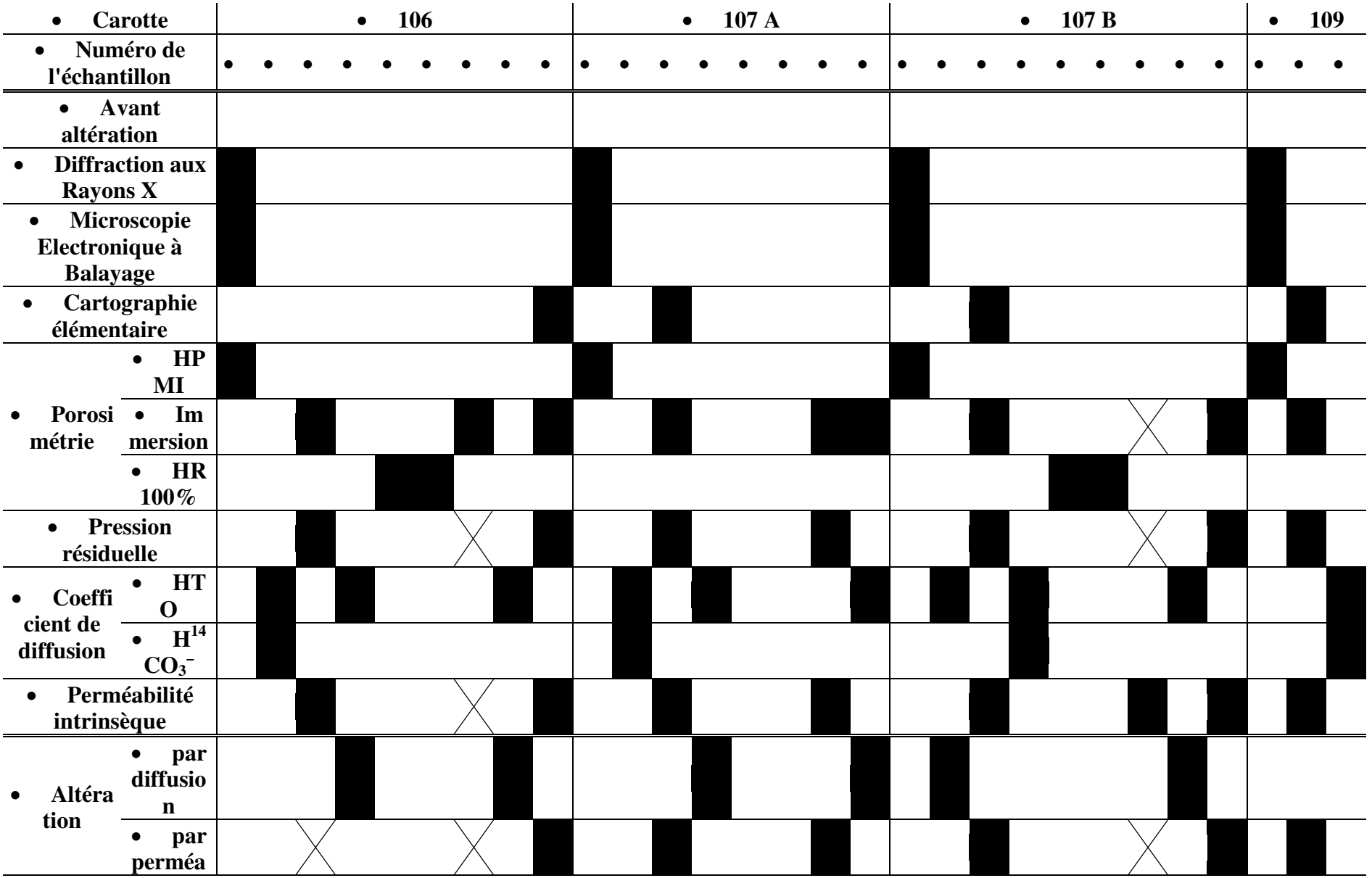
Ce chapitre propose un certain nombre de techniques expérimentales utilisées pour la mesure des paramètres de transport dans un milieu poreux. Souvent appliquées à la caractérisation des réservoirs, ces méthodes ne se révèlent pas toujours adaptées à l'étude des roches de couverture. Certains critères ont donc dû être privilégiés lors du choix des techniques utilisées sur les échantillons de Charmottes. Ainsi, ces méthodes doivent présenter un bon compromis entre simplicité de mise en œuvre, précision et durée des essais, mais surtout permettre la reproductibilité des mesures, indispensable afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avant et après altération des matériaux. Les méthodes adoptées sont donc la mesure de la pression capillaire résiduelle, la diffusion « au travers » de radioéléments, et la perméation de gaz-traceur. L'utilisation de traceurs radioactifs est une pratique courante en génie des procédés (IAEA, 2004) mais, à notre connaissance, il s'agit d'une première dans le cadre du stockage de CO_2. La technique du gaz-traceur est également une technique originale, qui a révélé de très bons résultats avec ces roches peu perméables.

L'altération des matériaux a été réalisée selon deux types de vieillissement différents. Le premier, par diffusion d'une saumure saturée en CO_2 supercritique, est le plus représentatif d'un stockage réel. Le second, par perméation d'une saumure identique sous un fort gradient de pression, soumet l'échantillon à des conditions « catastrophes ». Durant toutes les expériences d'altération, les échantillons sont pesés et la composition des saumures analysées afin de mettre en évidence les réactions géochimiques entraînées par le vieillissement des roches.

L'étude de matériaux naturels de faible porosité et perméabilité entraîne néanmoins deux problèmes expérimentaux majeurs et inévitables. Le premier est le temps nécessaire aux travaux expérimentaux. En effet, malgré un choix de techniques en partie basé sur une durée réduite des expériences de transport, celle-ci reste longue. Ainsi, il faut par exemple compter 150 jours en moyenne pour la mesure du coefficient de diffusion des ions bicarbonates. Le changement d'état de saturation des échantillons (de saturé à sec pour mesurer la perméabilité après la pression résiduelle par exemple) nécessite aussi un temps non négligeable. De même, les échantillons exposés à l'eau tritiée peuvent être utilisés pour des expériences non radioactives mais doivent alors passer par une phase de décontamination dont la durée est typiquement comprise entre un et deux mois. La longueur des expériences a donc rendu impossible la mesure de l'intégralité des paramètres de transport sur un même échantillon.

Le second problème est que les roches naturelles présentent une hétérogénéité intrinsèque conduisant à une variabilité relativement importante des paramètres mesurés, et ce même au sein d'une même carotte. De fait, la comparaison des propriétés obtenues avec deux échantillons différents est toujours problématique. Une telle comparaison est néanmoins parfois obligatoire, soit parce que la durée des expériences a rendu certaines mesures impossibles, soit parce que certains essais, comme la porosimétrie mercure ou l'exposition au ^{14}C, sont destructifs. La solution choisie est alors de comparer, non pas deux mesures, mais deux gammes de mesures.

En prenant en compte ces deux problèmes, le plan d'expérience présenté dans le Tableau 13 a été adopté. Les cellules noircies représentent les essais réalisés ; celles barrées représentent les expériences initialement prévues mais qui n'ont pu être menées à bien pour cause de fracture de l'échantillon. Dans la mesure du possible, les essais suivants ont été doublés. Cela a notamment été le cas pour les mesures de coefficient de diffusion ainsi que pour celles de pression résiduelle. Les numéros des échantillons ne correspondent pas à leur position dans la carotte.


• Carotte
• 106
• 107 A
• 107 B
• 109
• Numéro de l'échantillon
• Avant altération
• Diffraction aux Rayons X
• Microscopie Electronique à Balayage
• Cartographie élémentaire
• Porosimétrie
• HP MI
• Immersion
• HR 100%
• Pression résiduelle
• Coefficient de diffusion
• HTO
• $H^{14}CO_3^-$
• Perméabilité intrinsèque
• Altération
• par diffusion
• par perméa

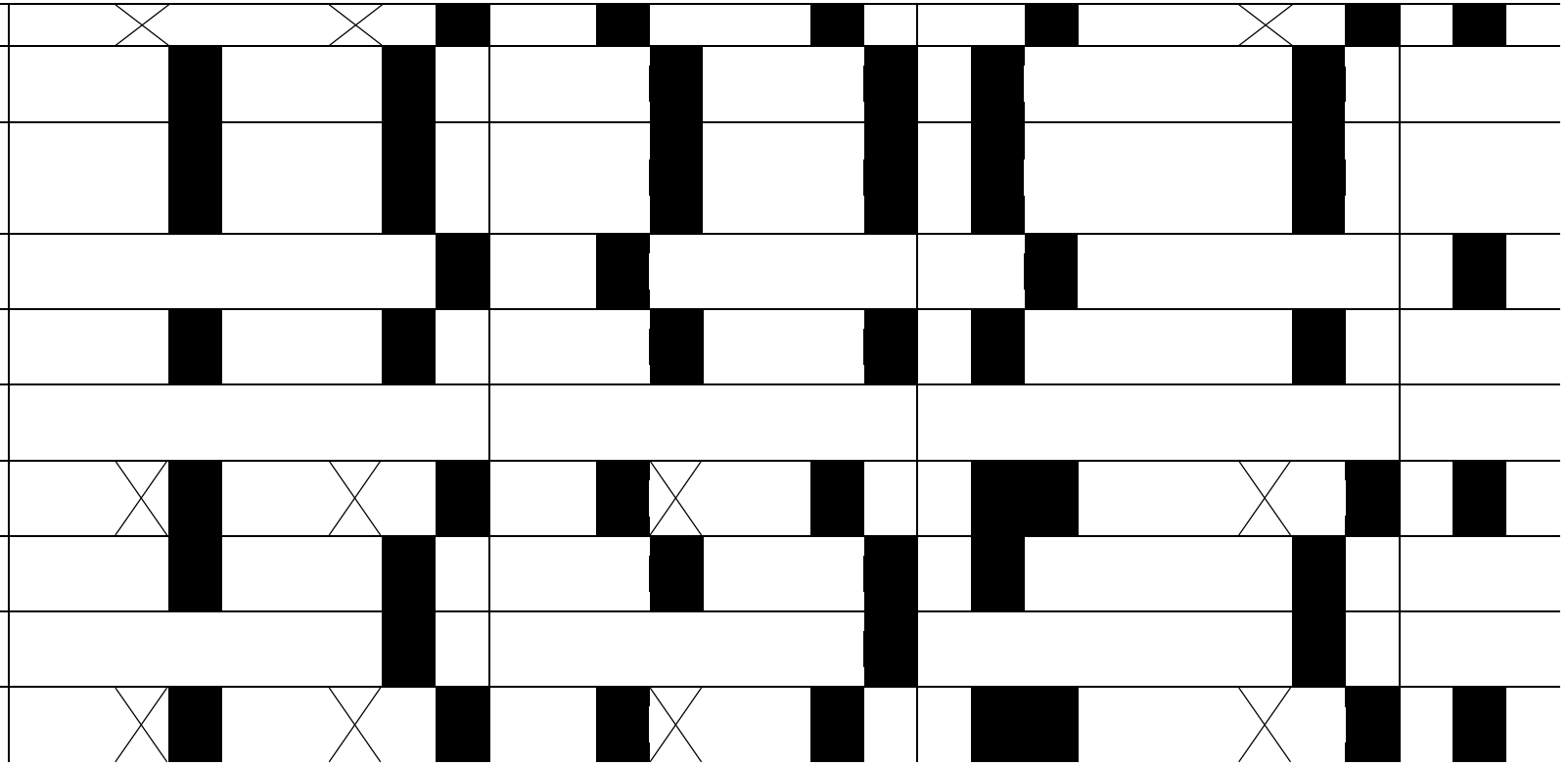
tion	
• **Diffraction aux Rayons X**	
• **Microscopie Electronique à Balayage**	
• **Cartographie élémentaire**	
• **Porosimétrie** • **HPMI**	
• **Porosimétrie** • **Immersion**	
• **Pression résiduelle**	
• **Coefficient de diffusion** • **HTO**	
• **Coefficient de diffusion** • **$H^{14}CO_3^-$**	
• **Perméabilité intrinsèque**	

Tableau 13 : Répartition des échantillons lors des différentes expériences

Chapitre 4 : Paramètres de transport des roches non-altérées

La première étape de la démarche expérimentale choisie consiste à mesurer les principaux paramètres de transport des roches de couverture non altérées. Cette étape permet d'une part de vérifier que les propriétés initiales de confinement des matériaux du présent travail sont bien en accord avec celles de roches de couverture étudiées dans la littérature, d'autre part de servir d'élément de comparaison aux mesures réalisées après altération. Ce chapitre présente les résultats obtenus avant le vieillissement des échantillons et les compare aux propriétés de matériaux similaires issues de la littérature.

4.1. Mesure de la pression résiduelle

La pression de percée, pression de gaz nécessaire à l'établissement d'un chemin continu traversant l'échantillon, a été estimée par la mesure de la pression résiduelle, pression de gaz nécessaire pour déplacer un bouchon de liquide après réimbibition. La durée moyenne d'un essai est d'environ quinze jours et les valeurs obtenues sont rapportées dans le Tableau 14.

• N° d'échantillon	• N° d'essai	• Pression résiduelle • Saumure/N_2 (bar)	• Pression résiduelle • Saumure/CO_2 (bar)
• 106-3	**1**	**9,7**	**4,4**
	2	**Fracture de l'échantillon**	**-**
• 106-9	**1**	**5**	**2,3**
	2	**5,3**	**2,4**
• 107 A-3	**1**	**3,2**	**1,4**
	2	**4,7**	**2,1**
• 107 A-7	**1**	**5,9**	**2,7**
	2	**6,3**	**2,8**
• 107 B-3	**1**	**15,7**	**7,1**
	2	**15,8**	**7,1**
• 107 B-9	**1**	**11,7**	**5,3**
	2	**13,8**	**6,2**
• 109-2	**1**	**< 1**	**-**

Tableau 14 : Résultats des mesures directes de pression résiduelle pour le couple saumure/N_2 et de l'extrapolation pour le couple saumure/CO_2 en conditions de stockage

Les résultats obtenus en azote ont été extrapolés aux valeurs qui auraient théoriquement été mesurées avec du CO_2 et dans des conditions plus proches de celles d'un stockage réel au moyen de l'Équation 53, application de la loi de Laplace. Les valeurs d'angle de contact et de tension superficielle utilisées pour la conversion sont données dans le Tableau 15, et les valeurs issues de cette extrapolation sont reportées dans le Tableau 14.

$$P_{r,CO2} = \frac{\sigma_{CO2}\cos\theta_{CO2}}{\sigma_{N2}\cos\theta_{N2}} P_{r,N2} \qquad \textbf{Équation 53}$$

Avec : P_r : la pression résiduelle (Pa), σ : la tension superficielle ($N.m^{-1}$), θ : l'angle de contact (°), les indices *CO2* et *N2* : référence aux couples respectifs saumure/CO_2 et saumure/N_2

• Couple • de fluide	• Température • (°C)	• Pression • (bar)	• Angle de • contact (°)	• Tension • superficielle ($N.m^{-1}$)	• Référence
Saumure/N_2	**30**	**50**	**20**	**0,069**	**(Carles et al., 2010)**

					& (Yan et al., 2001)
Saumure/CO_2	**90**	**150**	**0**	**0,0292**	**(Chiquet et al., 2007)**

Tableau 15 : Valeurs d'angle de contact et de tension superficielle utilisées

Estimer une erreur sur les mesures présentées dans le Tableau 14 n'est pas évident puisqu'elle se limite théoriquement à l'incertitude, très faible, sur la valeur fournie par les capteurs de pression. Les variations observées entre deux essais réalisés sur le même échantillon sont principalement dues à la difficulté d'avoir des conditions expérimentales, et en particulier des états de saturation, rigoureusement identiques lors des deux mesures. Le degré de confiance dans ces résultats reste néanmoins relativement bon puisque, excepté pour l'échantillon 107 A-3, l'écart obtenu entre deux essais est toujours inférieur à 20%. Le résultat obtenu avec l'échantillon de Dalle Nacrée (109) est particulier puisque, ce matériau contenant une forte proportion de macropores (Figure 28), il s'est révélé impossible de maintenir une différence de pression entre l'amont et l'aval de l'échantillon. La pression résiduelle pour ce matériau n'a donc pas pu être mesurée avec précision mais reste très faible (inférieure à 1 bar).

A l'exception du résultat obtenu avec l'échantillon 109-2, jugé trop différent de ceux des autres matériaux pour être représentatif, les valeurs mesurées ont été comparées à celles provenant d'études d'autres roches de couverture de la littérature (Tableau 16). Les valeurs de pressions d'entrée très hautes obtenues par Li et al. (2005) sont un peu exceptionnelles car elles ont été mesurées sur des sels extrêmement peu poreux (de porosité inférieure à 1%).

• Référence	• Type de roche	• Type de pression capillaire mesurée	• Couple de fluide	• Pression capillaire (bar)
(Carles et al., 2010)	**Calcaires de Charmottes**	**Pression d'entrée**	**Saumure/Azote**	**4,5 à 20**
(Egermann et al., 2006)	**n.s.***	**Pression résiduelle**	**Saumure/Azote**	**11**
(Hildenbrand et al., 2002)	**Roches sédimentaires à grains fins**	**Pression résiduelle**	**Saumure/Azote**	**2,2 à 25****
(Hildenbrand et al., 2004)	**Roches pélitiques**	**Pression résiduelle**	**Saumure/Azote**	**2 à 25****
(Li et al., 2005)	**Anhydrite de Weyburn**	**Pression d'entrée**	**Saumure/Azote**	**23 à 297**
(Li et al., 2006)	**Grès et argilites**	**Pression de percée**	**Saumure/Azote**	**1,2 à 22**
(Thomas et al., 1968)	**Grès et calcaire**	**Pression d'entrée**	**Saumure/Azote**	**1 à 48**
(Wollenweber et al., 2010)	**Calcaire de Donar 5**	**Pression résiduelle**	**Saumure/Hélium**	**18,1**
Cette étude	**Calcaires de Charmottes**	**Pression résiduelle**	**Saumure/Azote**	**3,2 à 15,8**

* n.s. : non spécifié

** les valeurs extrêmes n'ont pas été retenues car non représentatives de la plupart des matériaux

Tableau 16 : Valeurs de pression capillaire mesurées dans la littérature sur des roches de couverture

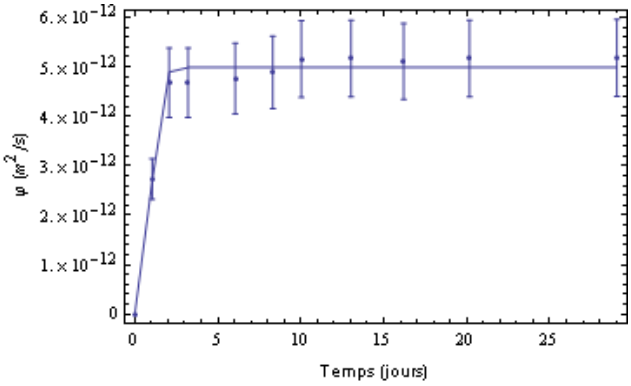
Les pressions résiduelles mesurées sur les échantillons de Charmottes sont comprises entre 3 et 16 bar. Elles correspondent aux valeurs typiques données par la littérature, bien qu'un peu plus faibles en moyenne. En particulier, ces résultats sont en bon accord avec

l'étude menée par Carles et al. (2010) sur des échantillons issus du même site mais dont la pression d'entrée a été mesurée par des méthodes expérimentales différentes.

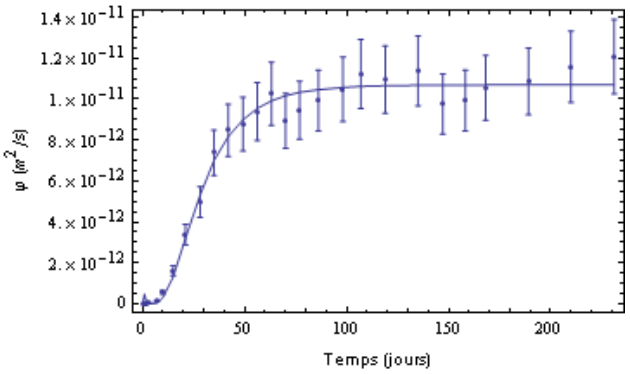
L'extrapolation des résultats aux conditions de stockage (Tableau 14) semble révéler des pressions résiduelles trop faibles pour confiner correctement le CO_2 dans le réservoir. En effet, la surpression maximum dans la bulle de dioxyde de carbone est estimée à 20 bar dans (Gherardi et al., 2007) et à 34 bar dans (Fleury et al., 2010). Même si la pression résiduelle est une valeur par défaut de la pression de percée, ces deux estimations de surpression indiqueraient une pénétration du CO_2 dans les roches de couverture. L'intrusion capillaire seule n'est cependant pas un critère suffisant pour rejeter l'injection sous ces roches de couverture, puisque la migration de dioxyde de carbone, une fois qu'il a pénétré dans ces formations, peut être très limitée en temps et en espace (Fleury et al., 2010). Néanmoins, ces premières mesures ne joueraient pas en faveur de la sélection du site de Charmottes comme site de stockage.

4.2. Propriétés de diffusion

Les coefficients de diffusion de l'eau tritiée et des ions bicarbonates marqués au carbone 14 ont été mesurés par la méthode de diffusion « au travers ». Les durées de ces deux expériences se sont révélées très différentes puisque le temps moyen nécessaire à l'établissement du régime permanent est compris entre 15 et 30 jours dans le cas de l'HTO alors qu'il s'élève à plus de 150 jours pour la diffusion des ions bicarbonates. La Figure 49 montre un résultat typique obtenu avec chacun de ces traceurs.



a : Diffusion d'HTO dans un échantillon de 107 B



b : Diffusion de $H^{14}CO_3^-$ dans un échantillon de 109

Figure 49 : Résultats typique d'expériences de diffusion

4.2.1. Eau tritiée

Les résultats obtenus lors des expériences de diffusion d'eau tritiée sont rapportés dans le Tableau 17. Comme indiqué en 3.1.2.2.1, l'optimisation du flux théorique sur les points expérimentaux permet d'obtenir le coefficient de diffusion effectif et la porosité accessible au traceur. La précision de cette dernière valeur est néanmoins très relative. En effet, la porosité est déduite du régime transitoire de la courbe de flux, dont la durée est très réduite dans le cas de l'eau tritiée. Comme il est expérimentalement difficile de réaliser plus d'un prélèvement par jour, le manque de données sur le régime transitoire a conduit à certaines valeurs de porosité clairement aberrantes. Egalement, la présence d'un pic de flux (Figure 50) lors de certains essais a parfois rendu impossible l'optimisation des données. La présence de ce pic parasite, déjà observé avec d'autres matériaux (Melkior et al., 2005), reste inexpliquée. Il est arrivé qu'il disparaisse lorsque l'essai était doublé (Figure 50) et une mauvaise saturation de l'échantillon pourrait alors être une explication, mais cela reste de l'ordre de la supposition. Quoi qu'il en soit, une valeur de coefficient de diffusion effectif peut être déduite du régime permanent de la courbe, mais la précision de la mesure s'en trouve diminuée. En revanche, les

valeurs de porosité obtenues lorsque le régime transitoire s'est révélé de mauvaise qualité n'ont pas été retenues.

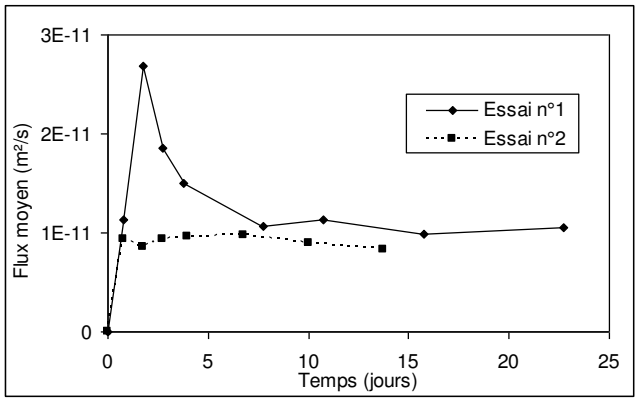


Figure 50 : Deux essais successifs de diffusion montrant le pic de flux et sa disparition

• N° d'échantillon	• N° d'essai	• Coefficient de diffusion • effectif ($m^2.s^{-1}$)	• Porosité • accessible (%)
• 106-2	**1**	**$1,2 \pm 0,4 \times 10^{-11}$**	**-**
	2	**$9,2 \pm 2,0 \times 10^{-12}$**	**-**
• 106-4	**1**	**$4,3 \pm 0,2 \times 10^{-12}$**	**-**
	2	**$4,7 \pm 0,3 \times 10^{-12}$**	**2,9 ± 0,8**
• 106-8	**1**	**$2,1 \pm 0,1 \times 10^{-12}$**	**2,9 ± 0,8**
	2	**$2,4 \pm 0,1 \times 10^{-12}$**	**-**
• 107 A-2	**1**	**$8,1 \pm 0,4 \times 10^{-12}$**	**-**
	2	**$8,1 \pm 0,5 \times 10^{-12}$**	**5,7 ± 1,5**
• 107 A-4	**1**	**$1,10 \pm 0,05 \times 10^{-11}$**	**-**
	2	**$1,06 \pm 0,07 \times 10^{-11}$**	**-**
• 107 A-8	**1**	**$1,38 \pm 0,07 \times 10^{-11}$**	**6,1 ± 2,1**
	2	**$1,44 \pm 0,08 \times 10^{-11}$**	**8,3 ± 2,3**
• 107 B-2	**1**	**$5,6 \pm 0,3 \times 10^{-12}$**	**4,8 ± 1,3**
	2	**$5,3 \pm 0,3 \times 10^{-12}$**	**4,6 ± 1,1**
• 107 B-4	**1**	**$1,2 \pm 0,4 \times 10^{-11}$**	**-**
	2	**$1,08 \pm 0,07 \times 10^{-11}$**	**6,6 ± 2,1**
• 107 B-8	**1**	**$5,0 \pm 0,2 \times 10^{-12}$**	**3,6 ± 0,9**
	2	**$4,8 \pm 0,3 \times 10^{-12}$**	**1,9 ± 1,0**
• 109-3	**1**	**$2,6 \pm 0,1 \times 10^{-11}$**	**11,0 ± 4,1**
	2	**$2,7 \pm 0,2 \times 10^{-11}$**	**8,6 ± 4,0**

Tableau 17 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des porosités obtenues en HTO

L'écart entre deux essais réalisés sur la même éprouvette est de 20% pour l'échantillon 106-2 et inférieur à 10% pour tous les autres. Ces résultats révèlent la bonne reproductibilité de la méthode de diffusion au travers pour la mesure du coefficient de diffusion effectif, et ce même lorsque le régime transitoire est de mauvaise qualité. En revanche, cette technique ne permet pas de façon fiable la détermination de la porosité accessible, qui ne s'est révélée possible que pour la moitié des essais seulement avec des erreurs relatives atteignant parfois 50%. L'ordre de grandeur des résultats obtenus par les techniques de porosimétrie indiquées en 2.3.1 a néanmoins été retrouvé. Cette cohérence est attendue puisque les interactions chimiques ou électrostatiques entre l'eau tritiée et la matrice rocheuse sont négligeables. La porosité accessible à ce traceur est donc censée être très proche de la porosité connectée totale.

Les coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée mesurés sont compris entre $0,2\times10^{-11}$ et $2,7\times10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$, soit environ deux à trois ordres de grandeur inférieurs à la valeur en eau libre ($2,44\times10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ à 25°C selon (Wang et al., 1953)). Ces valeurs ont été comparées aux coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée ou du CO_2 dissous mesurés dans des roches de couverture de la littérature (Tableau 18). Les valeurs obtenues se révèlent bien du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les autres études.

• Référence	• Type de roche	• Méthode • utilisée	• Espèce • diffusante	• Coefficient de • diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$)
(Aertsens et al., 2008)	**Argiles de Mol**	**Pulse-test**	**HTO**	**$8,50\times10^{-11}$**
(Berne et al., 2010)	**Calcaires de Charmottes**	**RMN**	**D_2O**	**$8,0$ à $9,8\times10^{-12}$**
(Busch et al., 2008)	**Argilite de Muderong**	**Diffusion au travers**	**CO_2 dissous**	**$3,08\times10^{-11}$**
(Melkior et al., 2005)	**Argilites de Bure**	**Diffusion au travers**	**HTO**	**$1,8$ à $2,4\times10^{-11}$**
(Van Loon et al., 2003)	**Argiles à Opalinus**	**Diffusion au travers**	**HTO**	**$5,6$ à $6,7\times10^{-12}$**
(Wollenweber et al., 2010)	**Grès d'Emscher**	**Diffusion au travers**	**CO_2 dissous**	**$7,80\times10^{-11}$**
Cette étude	**Calcaires de Charmottes**	**Diffusion au travers**	**HTO**	**$0,2$ à $2,7\times10^{-11}$**

Tableau 18 : Exemples de coefficients de diffusion effectifs mesurés dans la littérature sur des roches de couverture

Les mesures réalisées ont également été représentées dans la Figure 51, qui regroupe les résultats des essais de diffusion d'eau tritiée dans différents matériaux réalisés au LCSN durant la dernière décennie. Le coefficient de diffusion effectif y est représenté en fonction de la porosité ou la solubilité mesurée lors des expériences de diffusion. La solubilité est, pour les matériaux non poreux, équivalente à la porosité pour les milieux poreux, dans le sens où elle contrôle de manière identique les aspects transitoires de l'expérience (Berne et Pocachard, 2006).

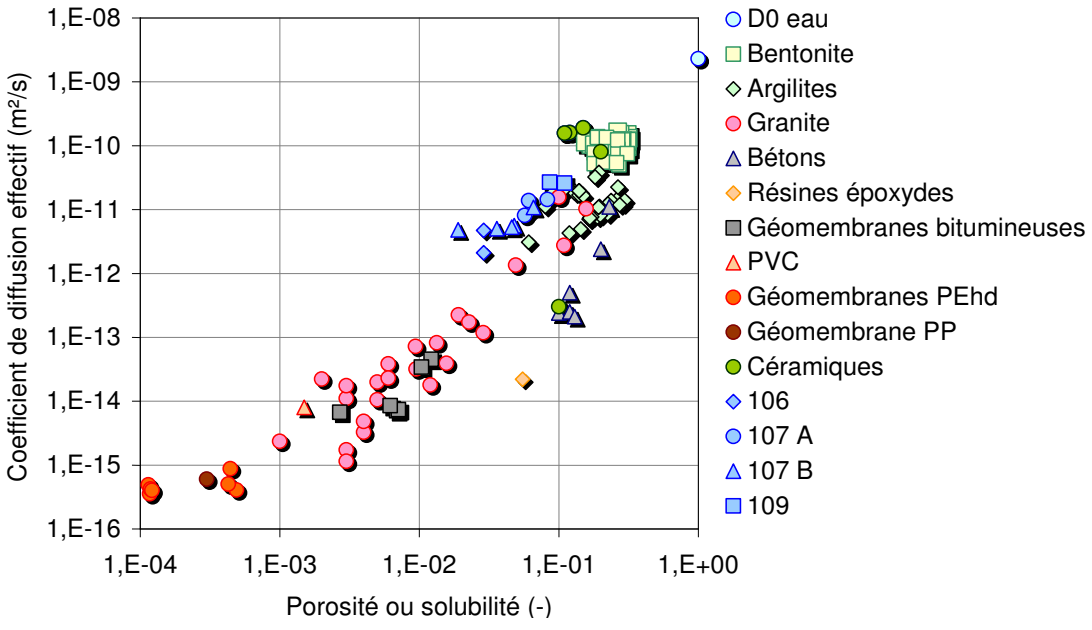


Figure 51 : Représentation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité ou de la solubilité pour différents types de matériaux

Il ressort clairement de ce graphique une corrélation entre la porosité/solubilité et le coefficient de diffusion effectif. Les mesures réalisées sur les roches de couverture de Charmottes révèlent un rapport coefficient de diffusion effectif/porosité un peu supérieur à celui des autres matériaux mais s'incorporent raisonnablement bien dans cette tendance.

4.2.2. Ions bicarbonates marqués au carbone 14

Les valeurs des coefficients de diffusion effectifs des ions bicarbonates mesurés sur les quatre carottes sont reportées dans le Tableau 19. De par la durée très longue des expériences, tous les essais n'ont pu être doublés.

• N° d'échantillon	• N° d'essai	• Coefficient de diffusion • effectif ($m^2.s^{-1}$)	• Porosité • accessible (%)
• 106-2	**1**	**$1,8 \pm 0,07 \times 10^{-12}$**	**$11 \pm 5,0$**
	2	**$2,5 \pm 0,1 \times 10^{-12}$**	**-**
• 107 A-2	**1**	**$1,6 \pm 0,07 \times 10^{-12}$**	**175 ± 21**
	2	**n.m.***	**n.m.**
• 107 B-4	**1**	**$1,4 \pm 0,05 \times 10^{-12}$**	**46 ± 7**
	2	**$1,4 \pm 0,06 \times 10^{-12}$**	**98 ± 16**
• 109-3	**1**	**$1,07 \pm 0,04 \times 10^{-11}$**	**479 ± 57**
	2	**$1,19 \pm 0,07 \times 10^{-11}$**	**600 ± 80**

* n.m. : non mesuré

Tableau 19 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des porosités obtenues en $H^{14}CO_3^-$

Les coefficients de diffusion obtenus sont compris entre $0,1\times10^{-11}$ et $1,2\times10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$, soit environ deux à trois ordres de grandeur inférieurs à la valeur en eau libre ($1,09\times10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ à 25°C d'après (Kigoshi et Hashitani, 1963)). Les porosités sont très supérieures à celles mesurées par des techniques de porosimétrie classiques et révèlent la présence d'un facteur dit « de retard » pouvant être très important selon les échantillons. Ce facteur de retard est lié à la présence d'interactions de différents types entre l'espèce diffusante et la matrice rocheuse.

Ainsi, ces interactions peuvent être chimiques et sont alors le plus souvent des phénomènes de sorption. Ce phénomène peut être traduit macroscopiquement par une multiplication de la porosité par un facteur caractéristique de l'importance de ces réactions (Melkior et al., 2005; Berne et Pocachard, 2006; Maes et al., 2008; Berne et al., 2010). En l'absence de telles interactions, le facteur de retard est égal à un et la porosité accessible à l'espèce diffusante correspond bien à l'intégralité de la porosité connectée. Dans le cas contraire, l'apparition du traceur est retardée proportionnellement à la valeur de ce facteur. Cet effet apparaît dans la forme de la loi de Fick donnée dans l'Équation 54.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \Delta C \qquad \textbf{Équation 54}$$

Avec : D_a : le coefficient de diffusion apparent définie dans l'Équation 55.

$$D_a = \frac{D_e}{R\varepsilon} \qquad \textbf{Équation 55}$$

Avec : R : le facteur de retard (-)

Egalement, des interactions électrostatiques peuvent entraîner une diminution du coefficient de diffusion. En effet, la plupart des roches naturelles présentent des charges de surface négatives dans les solutions au pH supérieur à 7. C'est le cas des argiles (Aertsens et al., 2008), ou encore de certains matériaux à base de calcite (Madsen, 2006; Eriksson et al., 2007). Cette charge de surface se traduit en pratique par une réduction de la porosité

accessible aux espèces chargées négativement. Les plus petits pores peuvent ainsi être fermés pour l'espèce diffusante, ce qui peut conduire à une importante augmentation de la tortuosité apparente. Ce phénomène se nomme exclusion anionique et a par exemple été observé dans les travaux de Van Loon et al. (2003; 2007). La force ionique de la solution joue également un rôle dans l'importance de cet effet. Une force ionique élevée entraîne un écrantage de la charge de surface de la roche et donc une réduction de ce phénomène d'exclusion anionique (Van Loon et al., 2007).

Si des interactions électrostatiques et chimiques coexistent entre un traceur et la matrice rocheuse, l'interprétation du facteur de retard est alors complexe, car les deux mécanismes ont un effet opposé sur le coefficient de diffusion apparent (Aertsens et al., 2008).

4.2.3. Comparaison HTO/ $H^{14}CO_3^-$

Afin de mettre en évidence le type et l'importance des interactions présentes lors de la diffusion des ions bicarbonates, les rapports des coefficients de diffusion effectifs d'HTO et d'$H^{14}CO_3^-$, ainsi que ceux des porosités associées, ont été calculés pour chacun des matériaux (Tableau 20). La mesure de la porosité accessible à l'eau tritiée étant trop imprécise pour l'échantillon 106-2, la valeur obtenue avec les deux autres échantillons de Comblanchien a été utilisée pour cette comparaison.

•	• 106-2	• 107 A-2	• 107 B-4	• 109-3
• *D_e (HTO)* ($m^2.s^{-1}$)	**$1,0\times10^{-11}$**	**6×10^{-12}**	**$1,1\times10^{-11}$**	**$2,7\times10^{-11}$**
• *ε (HTO)* (%)	**3**	**7**	**7**	**10**
• *D_e ($H^{14}CO_3^-$)* ($m^2.s^{-1}$)	**$2,2\times10^{-12}$**	**$1,6\times10^{-12}$**	**$1,4\times10^{-12}$**	**$1,1\times10^{-11}$**
• *$R\varepsilon$ ($H^{14}CO_3^-$)* (%)	**11**	**175**	**72**	**540**
• *D_e (HTO)/D_e ($H^{14}CO_3^-$)* (-)	**5**	**3,8**	**7,9**	**2,5**
• *R ($H^{14}CO_3^-$)* (-)	**3,7**	**25,0**	**10,3**	**54**

Tableau 20 : Rapport des données issues de la diffusion d'HTO et de celles issues de la diffusion d'$H^{14}CO_3^-$

Les rapports des coefficients de diffusion effectifs sont compris entre 2,5 et 7,9. Ces valeurs sont à comparer au rapport des coefficients de diffusion en eau libre des deux espèces, qui vaut 2,2 à 25°C. Les valeurs calculées étant supérieures, elles révèlent la présence d'un effet diminuant le coefficient de diffusion effectif des ions bicarbonates. Ce phénomène pourrait être dû à l'exclusion anionique et afin de confirmer cette hypothèse, le potentiel Zeta, défini comme la charge en périphérie de la double couche électronique (**Figure 52**), a été mesuré pour les quatre matériaux au moyen d'un Nano ZS de la société Malvern Instruments. Pour cela, chaque roche a été réduite en poudre et dispersée dans la saumure correspondante utilisée lors des expériences de diffusion. Selon le matériau, le pH de la solution est compris entre 7,36 et 7,72 et la force ionique est environ égale à 0,1 M. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 21.

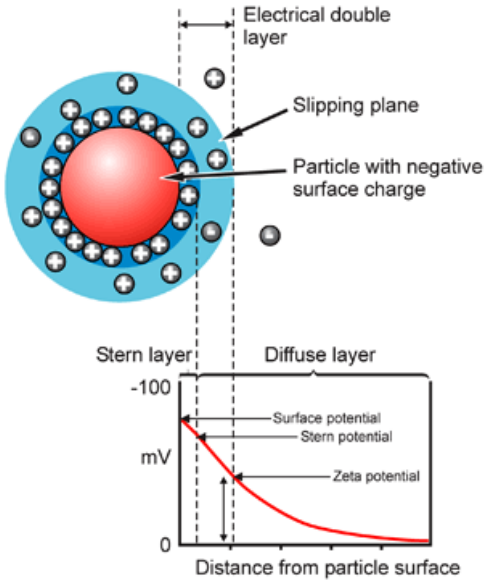


Figure 52 : Définition du potentiel Zeta (Malvern Instruments, 2010)

• Carotte	• Potentiel • Zeta (mV)
• 106	**-7,53**
• 107 A	**-7,63**
• 107 B	**-9,25**
• 109	**-6,08**

Tableau 21 : Mesure du potentiel Zeta pour les quatre matériaux

Les potentiels Zeta mesurés sont compris entre -9,3 et -6 mV. Il est intéressant de calculer alors la longueur réciproque de Debye, dont l'inverse permet une bonne estimation de l'extension de la couche diffuse au voisinage d'une interface, définie dans la **Figure 52**.

Lorsque le potentiel de surface est suffisamment petit (compris environ entre -50 et 50 mV), l'équation de Poisson-Boltzmann admet l'Équation 56, appelée approximation de Debye-Hückel, comme solution simplifiée pour l'expression du potentiel à une distance *x* de la surface.

$$\xi = \xi_Z \exp(-\chi x) \qquad \textbf{Équation 56}$$

Avec : ξ : le potentiel de surface (V), ξ_Z : le potentiel Zeta (V), χ : la longueur réciproque de Debye-Hückel (m^{-1}).

La longueur réciproque de Debye-Hückel dépend essentiellement de la concentration en électrolyte et augmente avec la force ionique. Le potentiel diminue alors rapidement avec la distance et ce phénomène est la compression de la double couche. L'extension de la double couche décroît également fortement lorsque la valence des contre-ions augmente. Pour une saumure composée principalement de sels monovalents, la longueur réciproque de Debye-Hückel peut être approchée à 25°C par l'expression donnée dans l'Équation 57.

$$\chi = 3{,}283\sqrt{I} \qquad \textbf{Équation 57}$$

Avec : I : la force ionique de la solution (mol/L)

L'influence de la charge s'étend sur 5 χ^{-1} environ, ce qui correspond donc à une distance d'environ 5 nm avec les saumures utilisées ici, qui présentent une force ionique proche de 0,1 $mol.L^{-1}$. L'effet d'exclusion anionique est donc principalement réduit aux pores de diamètre égal et inférieur à 10 nm environ.

La proportion des pores de cette dimension a été calculée pour les quatre carottes à partir de leur distribution de taille (Figure 31). Les résultats révèlent une part de porosité inaccessible d'environ 5% pour le matériau 106, 32% pour la carotte 107 A, 13% pour 107 B et 7% pour le matériau 109. La carotte 107 A devrait donc être la plus sujette à l'exclusion anionique. Les résultats présentés dans le Tableau 20 ne sont pas en accord avec cette interprétation, puisque c'est le coefficient de diffusion mesuré avec l'échantillon issu du matériau 107 B qui est le plus diminué. Cela montre qu'une baisse de la porosité accessible ne suffit pas à elle seule à décrire les comportements observés et que les variations mesurées sont donc également dues à une augmentation de la tortuosité, liée à la fermeture de certains pores. Ces résultats mettent donc bien en exergue l'importance de l'arrangement du réseau poreux pour les phénomènes diffusifs.

Le facteur de retard, donné par le rapport des porosités apparentes mesurées en HTO et en $H^{14}CO_3^-$, est compris entre 3,7 et 54 selon les échantillons (Tableau 20). Ces valeurs révèlent la présence d'interactions chimiques entre l'espèce diffusante et la roche. Ces interactions peuvent être des phénomènes de sorption ou de précipitation, ou, plus vraisemblables dans le cas présent, d'échange isotopique (Aertsens et al., 2008). Les valeurs très différentes obtenues avec les quatre carottes semblent être liées à l'importance de l'exclusion anionique dans ces matériaux. En effet, les deux échantillons qui présentent les facteurs de retard les plus importants (107 A-2 et 109-3) sont également ceux dont le rapport des coefficients de diffusion est le plus proche de l'unité. La diffusion des anions, et donc l'accessibilité aux sites d'échange, semble donc être facilitée dans ces carottes.

4.3. Perméabilité

La perméabilité intrinsèque a été mesurée par la méthode du gaz-traceur. Par cette méthode, une mesure nécessite approximativement une journée de travail. La perméabilité de tous les échantillons a été mesurée pour une pression de confinement de 200 bar, et afin d'étudier l'influence de ce dernier paramètre, la perméabilité de certains d'entre eux a également été mesurée pour des confinements de 90 et 300 bar. Lorsqu'à l'issue d'une mesure il existait un doute sur la validité de la valeur obtenue, l'essai a été doublé. Les résultats de ces expériences sont rapportés dans le Tableau 22.

• N° d'échantillon	• N° d'essai	• Perméabilité intrinsèque (m^2)		
		• P_c = 90 bar	• P_c = 200 bar	• P_c = 300 bar
• 106-3	**1**	**$2,3 \pm 0,4 \times 10^{-19}$**	**$8,1 \pm 1,2 \times 10^{-20}$**	**$7,1 \pm 1,1 \times 10^{-20}$**
	2	**$2,1 \pm 0,3 \times 10^{-19}$**	**-**	**-**
• 106-9	**1**	**-**	**$2,0 \pm 0,3 \times 10^{-19}$**	**-**
• 107 A-3	**1**	**-**	**$3,4 \pm 0,5 \times 10^{-19}$**	**$1,7 \pm 0,3 \times 10^{-19}$**
	2	**-**	**$4,3 \pm 0,7 \times 10^{-19}$**	**-**
• 107 A-7	**1**	**$2,0 \pm 0,3 \times 10^{-18}$**	**$8,6 \pm 1,3 \times 10^{-19}$**	**$6,5 \pm 1,0 \times 10^{-19}$**
	2	**-**	**$8,0 \pm 1,2 \times 10^{-19}$**	**-**
• 107 B-3	**1**	**$7,7 \pm 1,2 \times 10^{-19}$**	**$4,6 \pm 0,7 \times 10^{-19}$**	**$2,1 \pm 0,3 \times 10^{-19}$**
	2	**-**	**$4,0 \pm 0,6 \times 10^{-19}$**	**-**
• 107 B-9	**1**	**-**	**$8,3 \pm 1,2 \times 10^{-19}$**	**$6,1 \pm 0,9 \times 10^{-19}$**
• 109-2	**1**	**$3,0 \pm 0,5 \times 10^{-17}$**	**$2,2 \pm 0,3 \times 10^{-17}$**	**$2,3 \pm 0,3 \times 10^{-17}$**

Tableau 22 : Résultats des essais de perméabilité et influence de la pression de confinement, notée P_c

Les perméabilités des échantillons sont comprises entre $8,1 \times 10^{-20}$ et $2,1 \times 10^{-17}$ m^2 pour une pression de confinement égale à 200 bar. A l'instar des mesures de pression résiduelle, les valeurs obtenues avec la carotte 109 diffèrent grandement de celles des autres matériaux, puisque sa perméabilité intrinsèque est un à deux ordres de grandeur supérieure à celle des autres échantillons. Là encore, la forte présence de macropores peut être mise en cause, le flux darcéen étant facilité dans les pores de grande taille.

Le Tableau 23 résume l'effet de la pression de confinement. Lorsque cette dernière augmente, une baisse de la perméabilité intrinsèque est observée. Cet effet peut s'expliquer par la diminution de taille de pores associée à l'augmentation de la contrainte effective sur le matériau. Ce phénomène a déjà été observé dans des travaux comme ceux de Schlömer et Krooss (2004) où l'augmentation de la pression de confinement de 70 à 450 bar a conduit à une diminution de deux ordres de grandeur de la perméabilité d'argilites. Les variations observées dans la présente étude sont néanmoins beaucoup plus faibles (au maximum d'un facteur quatre entre 90 et 300 bar) et en accord avec celles obtenues avec des pressions de confinement de 60 et 110 bar par Carles et al. (2010). Le plus fort degré de consolidation des échantillons de Charmottes par rapport à celui des argilites peut expliquer cet écart.

• N° d'échantillon	• $k_{\infty,moy}(P_c=90)/k_{\infty,moy}(P_c=200)$	• $k_{\infty,moy}(P_c=200)/k_{\infty,moy}(P_c=300)$
• 106-3	**2,7**	**1,1**
• 107 A-3	**-**	**2,3**
• 107 A-7	**2,4**	**1,3**
• 107 B-3	**1,8**	**2,0**
• 107 B-9	**-**	**1,4**
• 109-2	**1,4**	**1**

Tableau 23 : Rapports des perméabilités intrinsèques moyennes, $k_{\infty,moy}$, mesurées sous les différentes pressions de confinement

Les perméabilités intrinsèques mesurées ont été comparées à celles obtenues sur d'autres roches de couverture dans la littérature. Là encore, les résultats se sont révélés tout à fait cohérents avec ceux provenant de matériaux similaires. En particulier, les perméabilités d'autres échantillons issus du site de Charmottes ont été mesurées par Carles et al. (2010) selon des méthodes différentes de celle présentée ici. La proximité des valeurs obtenues dans ces deux études montre le bon accord des techniques expérimentales utilisées.

• Référence	• Type de roche	• Fluide utilisé	• Pression de confinement (bar)	• Perméabilité • intrinsèque (m^2)
(Angeli et al., 2009)	**Argilites de Troll**	**Eau**	**n.s.***	**6×10^{-20}**
(Carles et al., 2010)	**Calcaires de Charmottes**	**Eau** **Hélium ou Azote**	**250** **110**	**0,03 à 3,7 $\times 10^{-18}$** **0,2 à 20 $\times 10^{-18}$**
(Hildenbrand et al., 2002)	**Roches sédimentaires à grains fins**	**Eau**	**300**	**3,4 à 549,6 $\times 10^{-21}$**
(Hildenbrand et Krooss, 2003)	**Roches pélitiques**	**Eau**	**300**	**0,6 à 550 $\times 10^{-21}$**
(Hildenbrand et al., 2004)	**Roches pélitiques**	**Saumure**	**300**	**3,4 à 540 $\times 10^{-21}$**
(Horseman et al., 1999)	**Bentonites**	**Eau** **Hélium**	**n.s.** **80 à 220**	**0,5 à 1 $\times 10^{-20}$** **0,2 à 2,9 $\times 10^{-20}$**
(Li et al., 2006)	**Evaporite de Weyburn**	**Azote**	**n.s.**	**0,3 à 6 $\times 10^{-18}$**
(Schlömer et Krooss, 1997)	**Argilites**	**Eau**	**150 à 200**	**0,62 à 4325 $\times 10^{-21}$**
(Wollenweber et al., 2010)	**Grès d'Emscher** **Calcaire de Donar 5**	**Eau**	**400**	**$3,4 \times 10^{-20}$** **7×10^{-21}**
(Yang et Aplin, 2007)	**Argilites**	**Saumure**	**300**	**0,2 à 700 $\times 10^{-21}$**
Cette étude	**Calcaires de Charmottes**	**Hélium**	**200**	**0,81 à 216 $\times 10^{-19}$**

* n.s. : non spécifié

Tableau 24 : Certaines perméabilités intrinsèques mesurées dans la littérature sur des roches de couverture

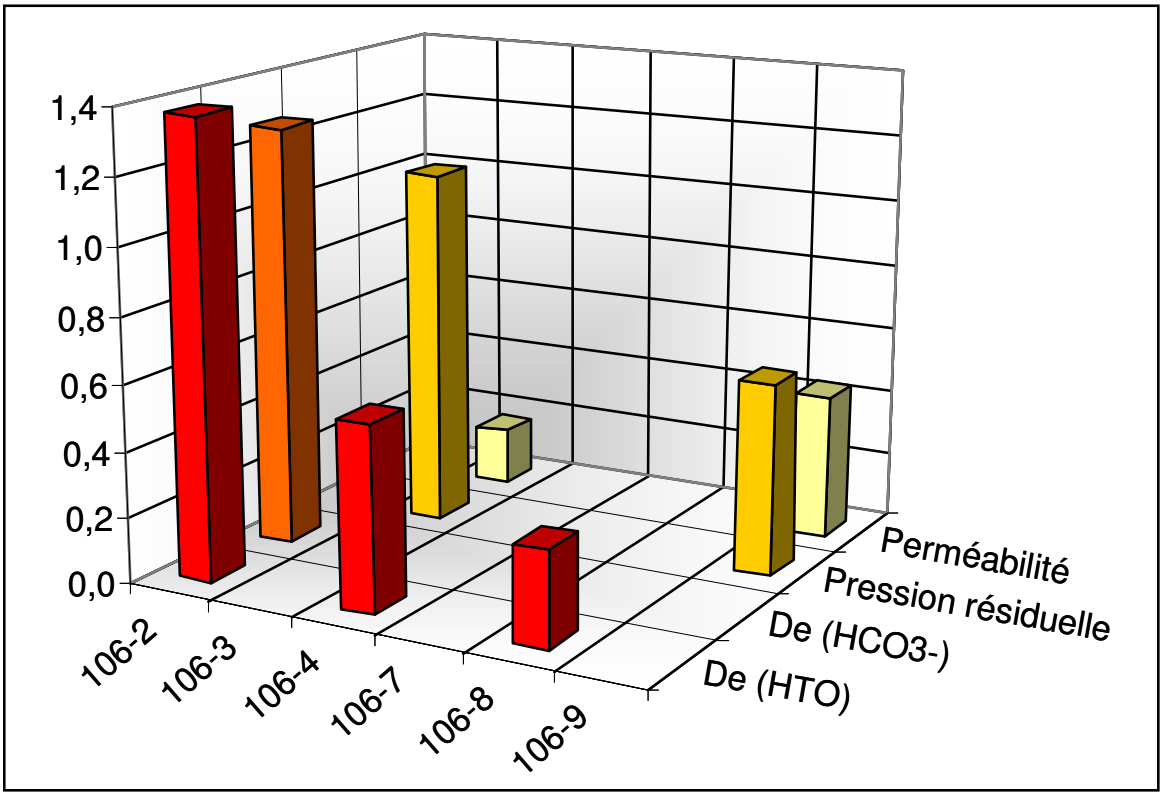
4.4. Conclusion

Les paramètres de transport des roches non altérées ont été mesurés en utilisant les techniques expérimentales décrites dans le Chapitre 3. La première observation qui peut être faite sur ces mesures est leur bon accord avec celles obtenues au moyen d'expériences différentes sur des échantillons très similaires issus des mêmes puits. La concordance des résultats permet ainsi de valider le choix des techniques expérimentales.

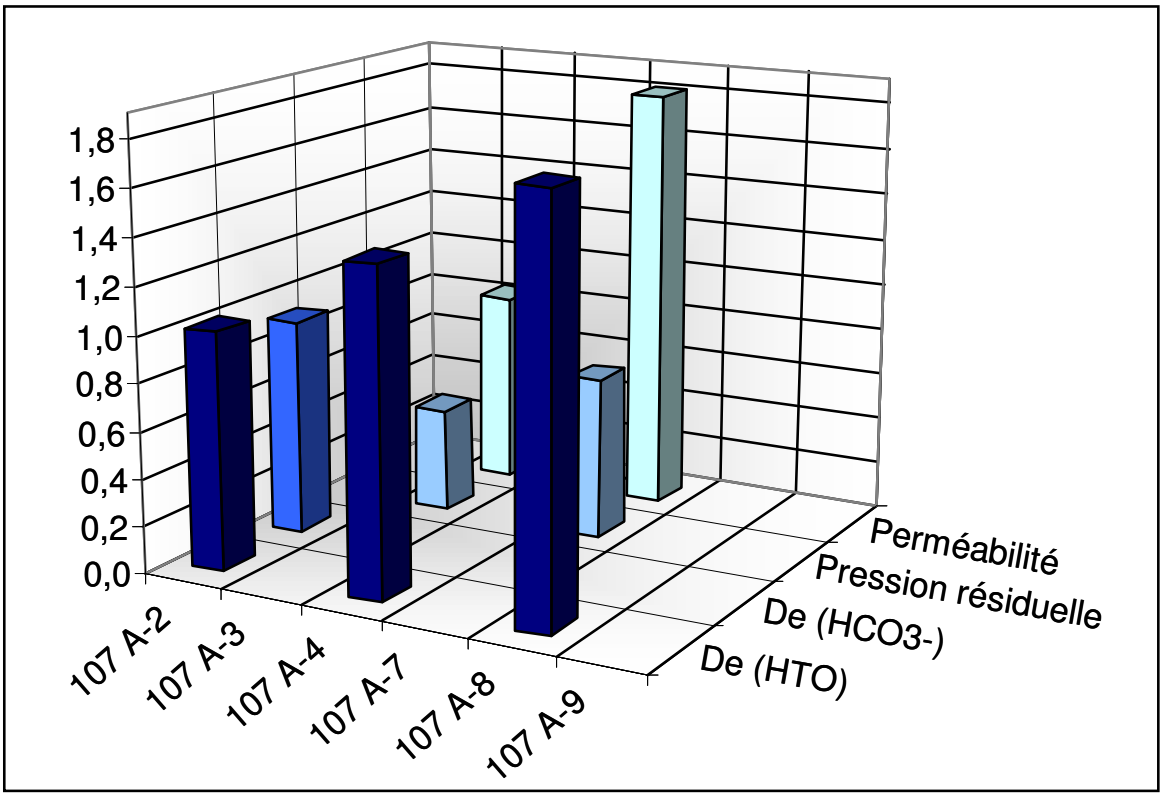
Les propriétés de confinement des carottes étudiées ici se sont révélées très intéressantes vis-à-vis du stockage de fluides et tout à fait comparables à celles des roches de couverture de la littérature. Seules les valeurs de pression résiduelle se révèleraient un peu faibles pour empêcher la pénétration capillaire de CO_2 aux pressions de stockage envisagées. Cependant, comme cela a été dit en 4.1, l'intrusion dans les roches de couverture n'est pas un critère suffisant pour conclure de la non-viabilité d'un site.

La variabilité des paramètres de transport au sein d'une même carotte confirme l'hétérogénéité des matériaux et la nécessité d'étudier plusieurs échantillons de ces dimensions afin de décrire correctement une roche de couverture. La Figure 53, où sont représentés pour les quatre carottes la pression résiduelle, le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée, celui des ions bicarbonates marqués et la perméabilité intrinsèque des différents échantillons, rend compte de cette hétérogénéité. Dans cette représentation, chacun de ces paramètres a été normé par rapport à la valeur moyenne de ce même paramètre calculée à partir des données obtenues avec les carottes 106, 107 A et 107 B.

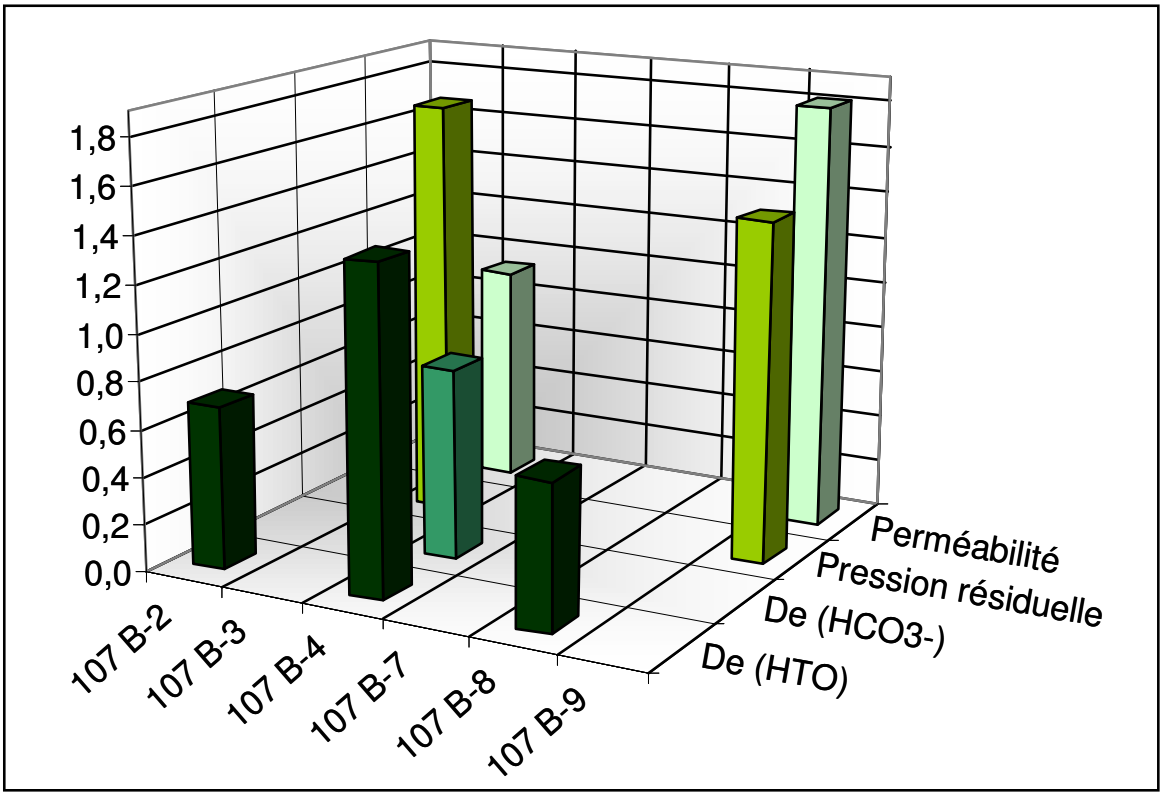
Dans cette figure apparaissent également les résultats très différents obtenus avec la Dalle Nacrée (109), qui présente des propriétés de confinement bien moins bonnes que celles des autres matériaux. C'est particulièrement vrai pour la pression résiduelle et la perméabilité intrinsèque, beaucoup moins pour le coefficient de diffusion effectif. Ceci peut s'expliquer par le fait que la perméation et la pression capillaire sont des phénomènes très sensibles à la taille des pores, alors que la diffusion varie grandement avec leur connectivité. Ainsi, dans un milieu poreux théorique constitué d'un empilement de grains sphériques identiques, la perméabilité varie avec le carré de la taille de grains, alors que la porosité et le coefficient de diffusion restent les mêmes quelle que soit cette taille (Berne et al., 2010). La carotte 109 dénotant des autres par la très forte présence de macropores, il est donc tout à fait possible d'avoir des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur que ceux des autres matériaux, et des perméabilités et pressions résiduelles très différentes.



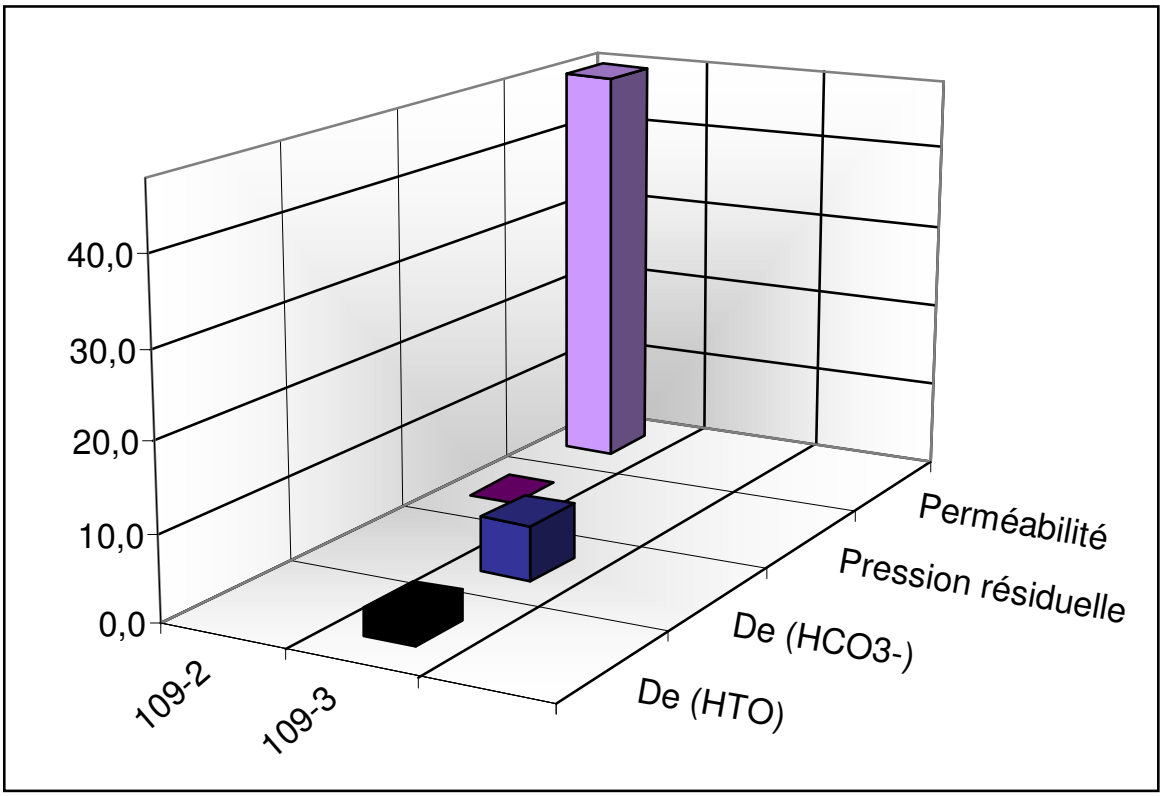
a : Carotte 106



b : Carotte 107 A



c : Carotte 107 B



d : Carotte 109

Figure 53 : Variations des paramètres de transport au sein d'une même carotte

Chapitre 5 : Etude des roches de couverture après altération

Afin d'étudier l'influence du stockage de CO_2 sur les propriétés de confinement des roches de couverture, les échantillons ont été altérés selon les deux méthodes décrites en 3.2. Deux éprouvettes de chacune des carottes 106, 107 A et 107 B ont subi un vieillissement par diffusion. Le nombre d'éprouvettes disponibles pour le vieillissement par perméation a malheureusement été réduit après la fracture de trois échantillons lors leur montage ou démontage dans la cellule d'Hassler. Un échantillon de la carotte 106, deux de celle de 107 A, deux de celle de 107 B et un de la carotte 109 auront finalement pu être altérés selon ce procédé.

Les conditions expérimentales de l'altération par perméation se sont révélées difficiles à maintenir en pratique. En particulier, des problèmes de fuite ont entraîné des chutes de pression lors du vieillissement de certains échantillons, forçant le renouvellement des fluides des circuits amont et aval. Cela a été le cas pour les échantillons 107 A-7 et 107 B-3, qui ont donc été exposés à des conditions d'altération différentes de celles des autres éprouvettes. Egalement, la durée du vieillissement des échantillons 106-9 et 109-2 a dû être écourtée en raison de l'impossibilité de maintenir une différence de pression entre les circuits amont et aval après la création de chemins préférentiels traversant l'échantillon.

Ce chapitre présente les modifications entraînées par les deux types de vieillissement. L'évolution de l'aspect des échantillons et les transformations géochimiques dues aux réactions avec la saumure acidifiée ont été étudiées, ainsi que leurs conséquences sur le réseau poreux et les paramètres de transport.

5.1. Modification des propriétés générales

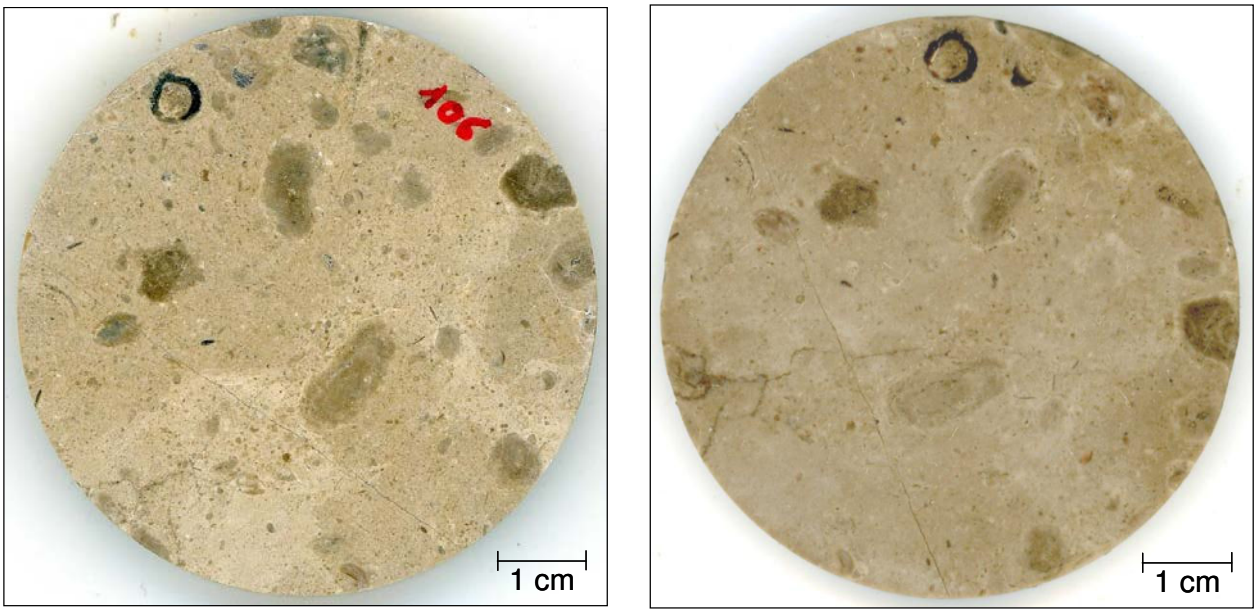
5.1.1. Observations visuelles

5.1.1.1. *Altération par diffusion de saumure acidifiée*

L'aspect des échantillons est fortement modifié par le vieillissement en présence de CO_2, et les résultats peuvent être très différents selon le matériau et le type d'altération. Qu'ils soient soumis à une altération par diffusion ou par perméation d'une saumure acidifiée par dissolution de CO_2, deux échantillons d'une même carotte semblent suivre des chemins réactionnels très proches. Les échantillons issus de la carotte 106, très fortement calcaire, sont en apparence peu marqués. Ils présentent seulement un aspect blanchi et légèrement décapé après vieillissement, et sont également légèrement crayeux au toucher (Figure 54).

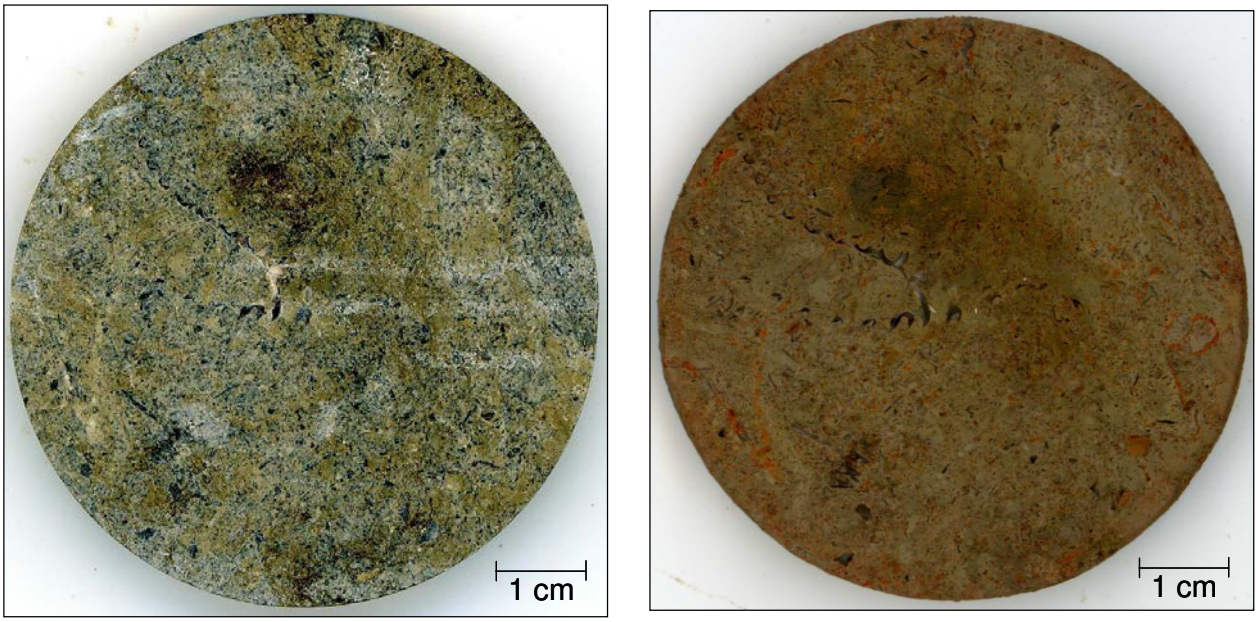
Les échantillons issus des deux Zones de Transition (107 A et B) sont visiblement beaucoup plus modifiés. La présence de métaux, notamment le fer et l'aluminium contenus respectivement dans l'ankérite et les argiles, est bien plus importante que dans les deux autres matériaux et a conduit à une forte oxydation des échantillons. Un phénomène très similaire a été observé par (Montes-Hernandez et al., 2006) dans une étude où la réaction d'une montmorillonite avec une saumure saturée en CO_2 a conduit à la formation d'hématite. Cependant, cette oxydation se traduit de manière très différente pour les échantillons des deux carottes. Pour la carotte 107 A, une couche homogène apparaît à la surface des éprouvettes (Figure 55) alors que la surface des échantillons du matériau 107 B est « piquée » à certains endroits (Figure 56). L'échantillon qui apparaît dans la Figure 56b a été altéré par diffusion puis recoupé au diamètre de 3 cm pour pouvoir être utilisé pour les mesures de perméabilité et de pression résiduelle, ce qui explique ses dimensions inférieures.

L'observation d'une coupe transversale des échantillons altérés par diffusion montre que, dans les deux cas, cette oxydation reste relativement superficielle, puisqu'elle ne s'étend vers le cœur du matériau que sur quelques centaines de micromètres (Figure 57). L'échantillon étant régulièrement retourné durant son altération par diffusion, l'aspect de ses deux faces est identique.



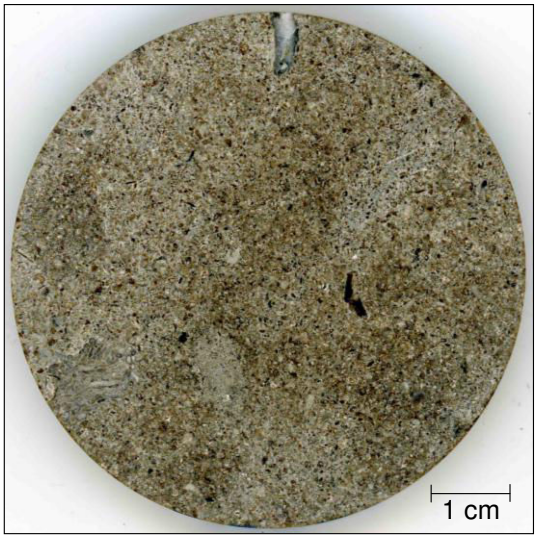
a : Avant altération **b : Après altération par diffusion**

Figure 54 : Echantillons 106-8 avant et après vieillissement



a : Avant altération **b : Après altération par diffusion**

Figure 55 : Echantillon 107 A-4 avant et après vieillissement



a : Avant altération



b : Après altération par diffusion et découpe

Figure 56 : Echantillon 107 B-2 avant et après vieillissement et découpe



a : Avant altération



b : Après altération par diffusion

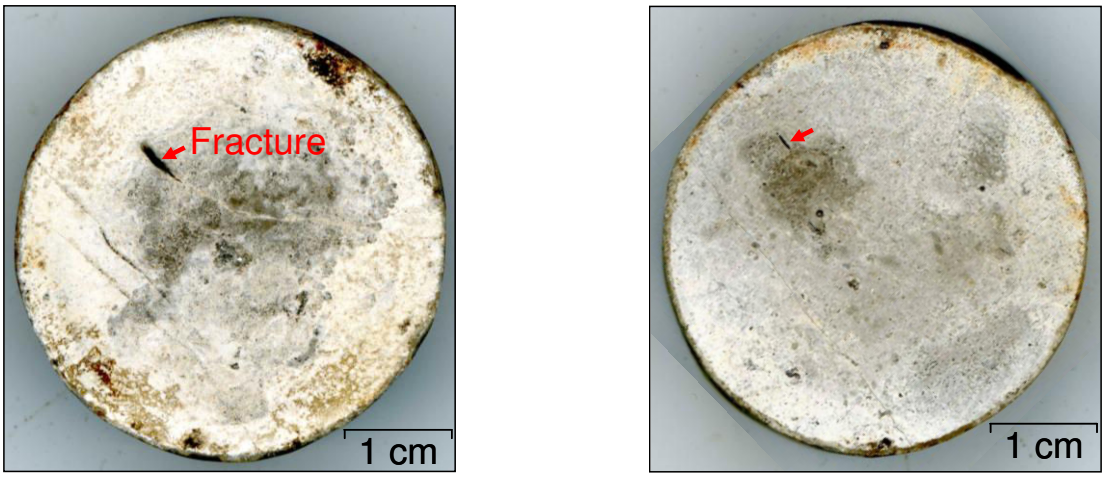
Figure 57 : Observation de coupes transversales de deux échantillons de la carotte 107 B avant et après vieillissement

5.1.1.2. *Altération par perméation de saumure acidifiée*

Les réactions géochimiques engendrées par les deux méthodes de vieillissement semblent très proches, mais les schémas d'altération observés ont parfois été très différents. Ainsi, la perméation de la saumure acidifiée a conduit à l'établissement d'un chemin préférentiel traversant l'échantillon de Comblanchien (106) (Figure 58). Ce chemin a une forme cylindrique très allongée et mesure du côté amont 759 µm de largeur pour 3824 µm de longueur, et 166 µm de largeur pour 1134 µm de longueur du côté aval. Une observation en micro-tomographie X, réalisée à l'Institut Français du Pétrole (IFP) et permettant de visualiser en trois dimensions les pores de diamètre supérieur à 3 µm, révèle que la création de ce chemin est liée à la réactivation d'une fracture scellée (Figure 59).

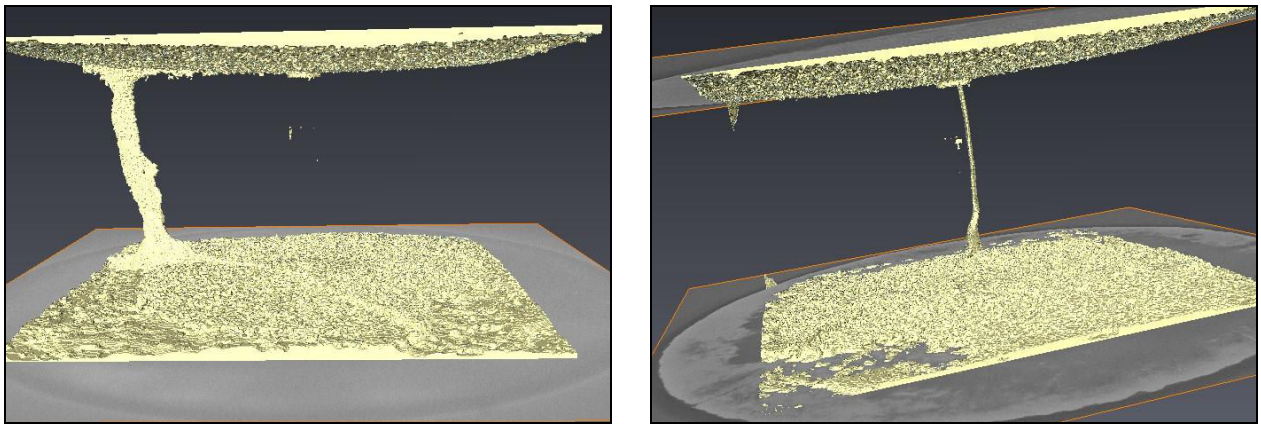
Des changements bien moins marqués ont été obtenus avec les échantillons issus des matériaux 107 A et 107 B. En effet, les schémas d'altération observés par perméation sont beaucoup plus proches de ceux obtenus par diffusion et, si certains sites préférentiels de réaction semblent exister, l'attaque des roches semble néanmoins rester superficielle. L'oxydation observée lors du vieillissement par diffusion est retrouvée sur la face amont des échantillons, en contact avec la saumure acidifiée. La face aval subit également une altération, mais beaucoup moins marquée qu'en amont et se traduisant essentiellement par un aspect blanchi après vieillissement (Figure 60 et Figure 61).

Comme pour la carotte 106, l'échantillon 109-2 altéré par perméation a vu la création de chemins préférentiels d'environ 90 µm de diamètre. Cependant, de par leur nombre et la forte perméabilité initiale de ce matériau, ceux-ci sont certainement le résultat de l'agrandissement des macropores originaux plutôt que liés à des défauts structurels (Figure 62).



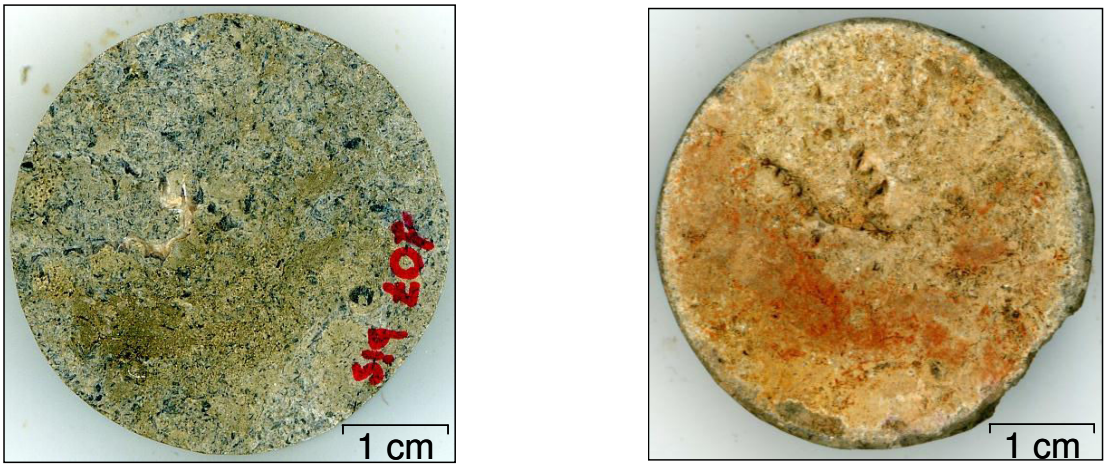
a : Face amont **b : Face aval**

Figure 58 : Echantillon 106-9 après altération par perméation



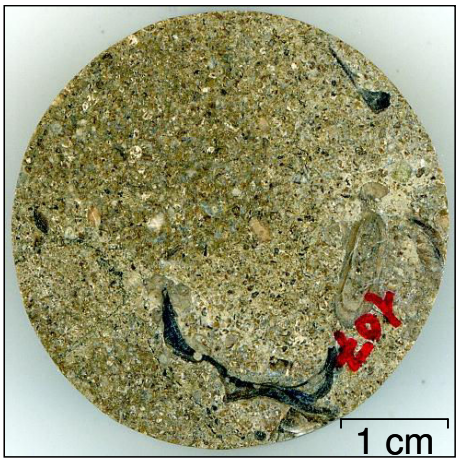
a : Vue n°1 **b : Vue n°2**

Figure 59 : Observation de l'échantillon 106-9 en micro-tomographie X. Le jaune pâle représente la porosité.



a : Face amont avant altération **b : Face amont après altération par perméation**

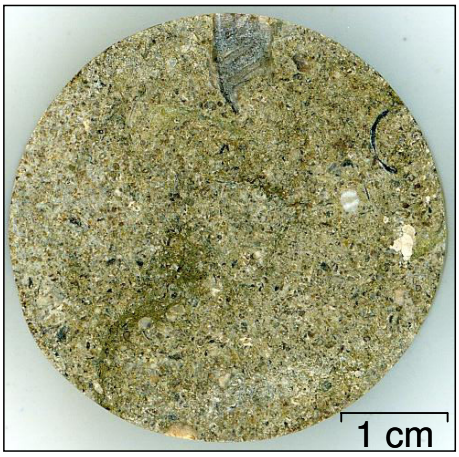
Figure 60 : Echantillon 107 A-7 avant et après vieillissement



a : Face amont avant altération



b : Face amont après altération par perméation



c : Face aval avant altération

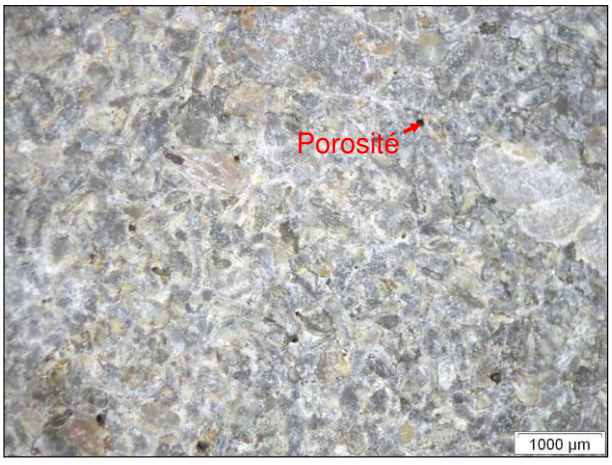


d : Face aval après altération par perméation

Figure 61 : Echantillon 107 B-9 avant et après vieillissement



a : Face aval après altération



b : Zoom sur la face aval

Figure 62 : Echantillon 109-2 après altération par perméation

5.1.2. Transformations géochimiques

5.1.2.1. *Suivi de masse*

Un indice supplémentaire révélant la présence de réactions géochimiques durant l'altération des roches de couverture a été l'évolution de la masse des échantillons. Durant un vieillissement par diffusion, une pesée de l'éprouvette a été réalisée une fois par semaine, lors de l'ouverture de la cellule haute pression pour le renouvellement de la saumure. Lors de l'altération par perméation, seules les masses initiale et finale ont été mesurées.

La Figure 63 montre les différences de masse mesurées entre deux ouvertures successives de la cellule utilisée pour l'altération par diffusion. Un échantillon pour chaque matériau vieilli de cette manière y est représenté. Les différences de masse obtenues sont sensiblement les mêmes pour les trois échantillons et, excepté lors de la première ouverture, sont relativement constantes dans le temps.

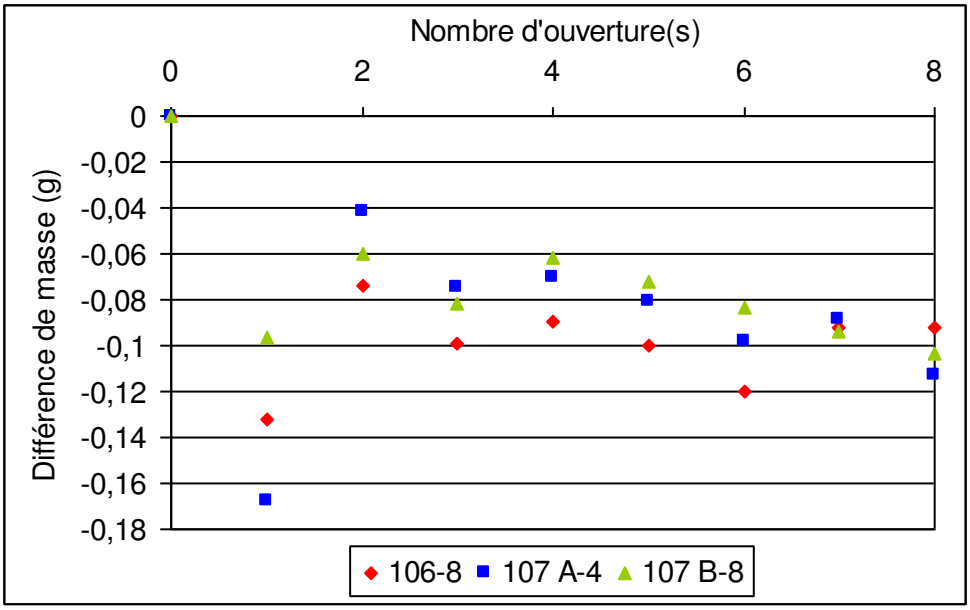


Figure 63 : Différence de masse entre deux ouvertures successives

Les variations de masse totales qu'ont engendrées les deux types d'altération ont été calculées pour chaque échantillon et reportées dans le Tableau 25.

• Altération par diffusion		• Altération par perméation	
• N° d'échantillon	• Variation de masse (g)	• N° d'échantillon	• Variation de masse (g)
• 106-4	**-0,7415**	• 106-9	**-0,1916***
• 106-8	**-0,7986**	• 107 A-3	**-0,3491**
• 107 A-4	**-0,7362**	• 107 A-7	**-0,4728****
• 107 A-8	**-0,6803**	• 107 B-3	**-0,5959****
• 107 B-2	**-0,6718**	• 107 B-9	**-0,3575**
• 107 B-8	**-0,6530**	• 109-2	**-0,0846***

* échantillons soumis à une altération de durée réduite

** fluides renouvelés durant le vieillissement

Tableau 25 : Différences des masses après et avant altération

Des variations de masse beaucoup plus disparates ont été obtenues avec l'altération par perméation qu'avec celle par diffusion. Cet effet est lié aux conditions expérimentales qui diffèrent d'un échantillon à l'autre lors du vieillissement par perméation. Ainsi, les échantillons 106-9 et 109-2, qui ont été altérés moins longtemps que les autres, sont ceux dont la masse a le moins changé. Les éprouvettes pour lesquelles les fluides ont été renouvelés (107 A-7 et 107 B-3) présentent également les diminutions de masse les plus importantes. Une partie de ces variations doit cependant être imputée à la détérioration légère des échantillons lors de leur montage et démontage dans la cellule de vieillissement, ayant conduit à la séparation d'un éclat de roche, comme cela est visible sur la Figure 60.

Pour tous les échantillons, une perte de masse est observée, symptomatique de la prépondérance des phénomènes de dissolution. Ceci était bien attendu, compte tenu de la composition minéralogique des matériaux et de la chute du pH entraînée par la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau. En particulier, la calcite, principal composant des quatre carottes, est très soluble en milieu acide et présente des cinétiques de dissolution très rapides. Cela en fait donc un minéral très réactif dans les conditions d'altération. Si l'on fait l'hypothèse que l'intégralité de la perte de masse mesurée peut être imputée à la dissolution de calcite, une hausse de porosité théorique peut être calculée. Ceci a été fait pour chaque échantillon en utilisant les données de la base de données EQ3/6 (Wolery, 1992). La masse molaire et le volume molaire de la calcite ont ainsi été pris respectivement égaux à 100,087 g/mol et 36,934 cm^3/mol. Les hausses de porosité obtenues sont reportées dans le Tableau 26 et seront comparées avec celles obtenues par porosimétrie mercure en 5.1.3.1.

• Altération par diffusion		• Altération par perméation	
• N° d'échantillon	• Hausse de • porosité (%)	• N° d'échantillon	• Hausse de • porosité (%)
• 106-4	**2,5**	• 106-9	**0,9**
• 106-8	**2,5**	• 107 A-3	**1,8**
• 107 A-4	**2,1**	• 107 A-7	**2,4**
• 107 A-8	**1,9**	• 107 B-3	**3,1**
• 107 B-2	**1,9**	• 107 B-9	**1,8**
• 107 B-8	**2,1**	• 109-2	**0,4**

Tableau 26 : Hausses théoriques de porosité déduites des variations de masse

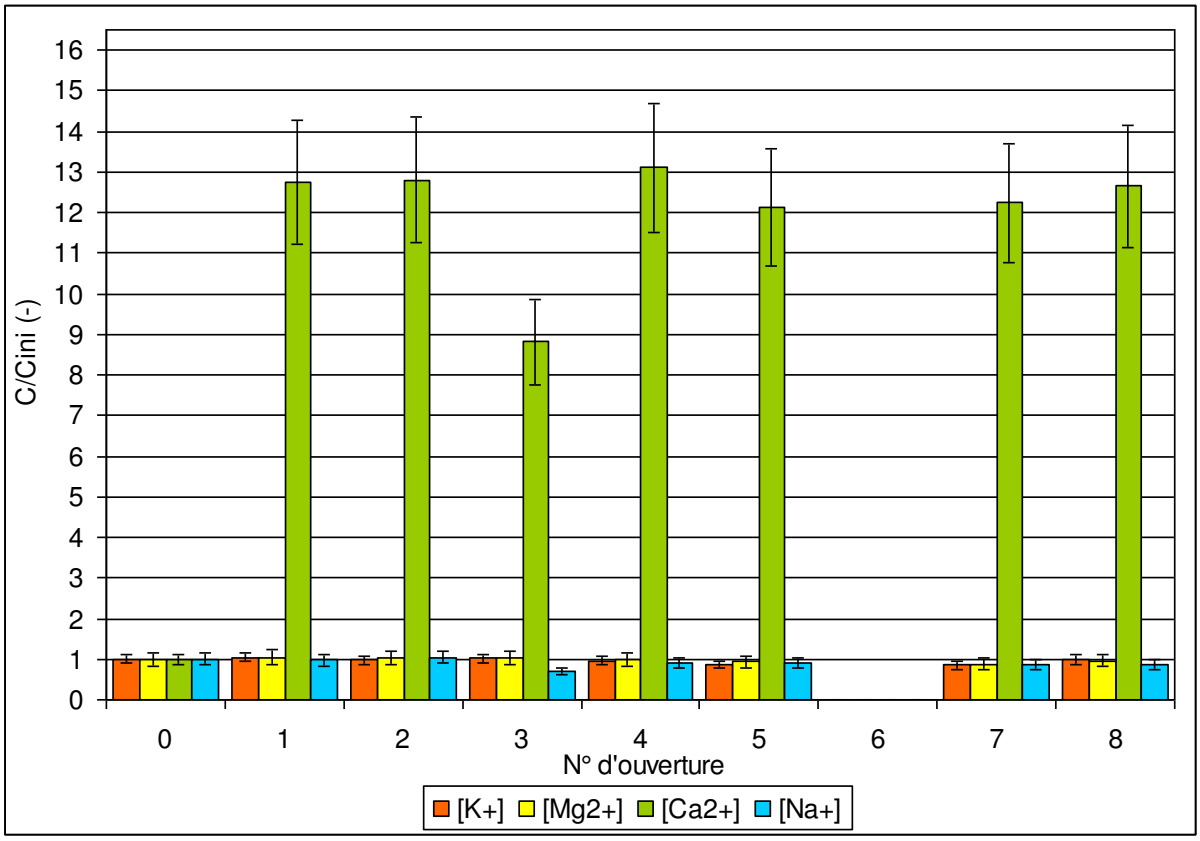
5.1.2.2. *Analyse de la saumure*

L'analyse de la composition ionique de la saumure est un moyen d'identifier quelles peuvent être les réactions géochimiques se déroulant lors de l'altération des roches de couverture. La concentration des cations majeurs K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} et Na^+ a donc été mesurée par chromatographie ionique en phase liquide. Un échantillon de saumure a été prélevé lors de chaque ouverture de la cellule de vieillissement par diffusion, ainsi qu'à la fin de l'altération par perméation. Cela n'a malheureusement pas été le cas pour les échantillons 106-9 et 109-2,

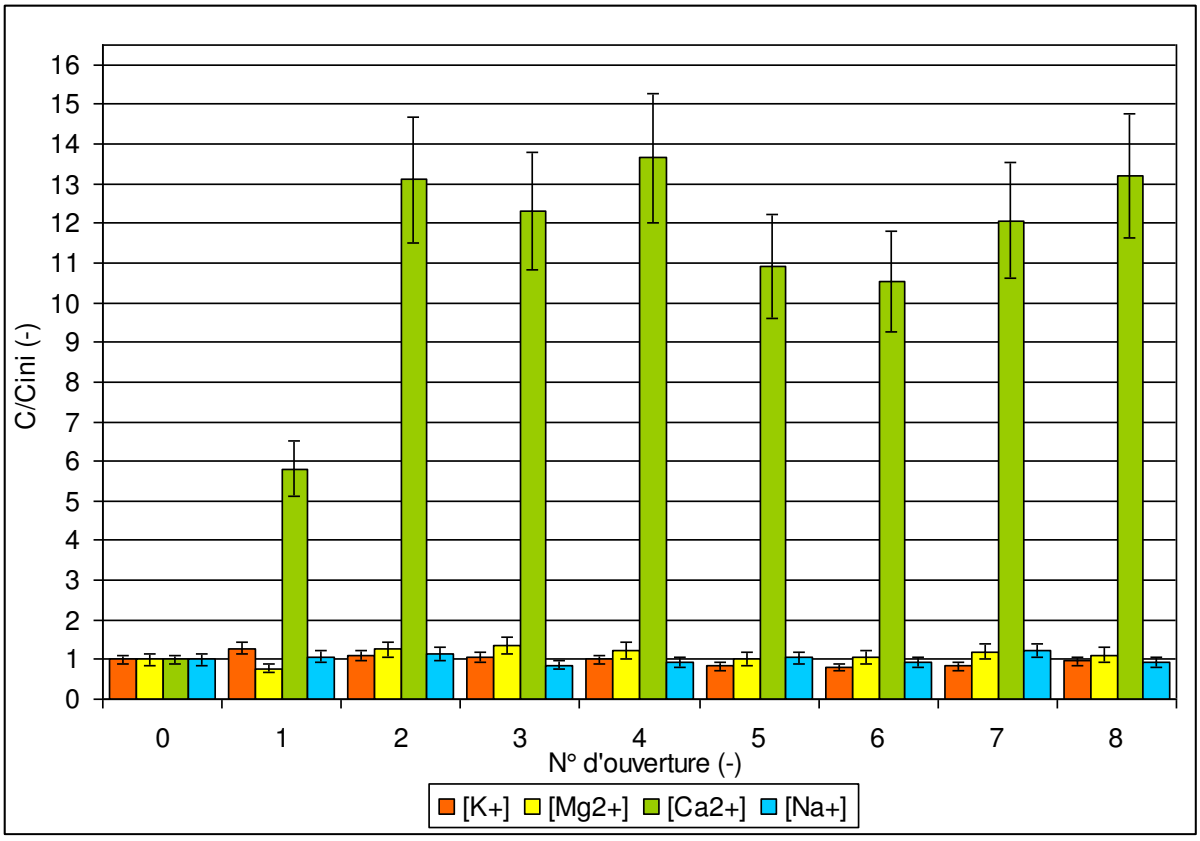
pour lesquels la création de chemins préférentiels avait été interprétée à tort comme un problème expérimental, et le prélèvement n'avait donc pas été réalisé. Egalement, il faut s'attendre à ce que le renouvellement des fluides lors de l'altération des échantillons 107 A-7 et 107 B-3 entraîne des concentrations ioniques finales inférieures à celles des eaux non renouvelées.

Les Figure 64a, Figure 64b et Figure 64c présentent comme exemple l'évolution de la composition chimique des saumures correspondant au vieillissement par diffusion des échantillons 106-8, 107 A-4 et 107 B-8. Afin de mettre en évidence les changements occasionnés, la concentration de chaque ion lors de l'ouverture *n* est représentée normée par la concentration initiale de cet ion. Un problème survenu lors de l'ouverture n°6 durant le vieillissement de l'échantillon 106-8 explique l'absence de données à ce point.

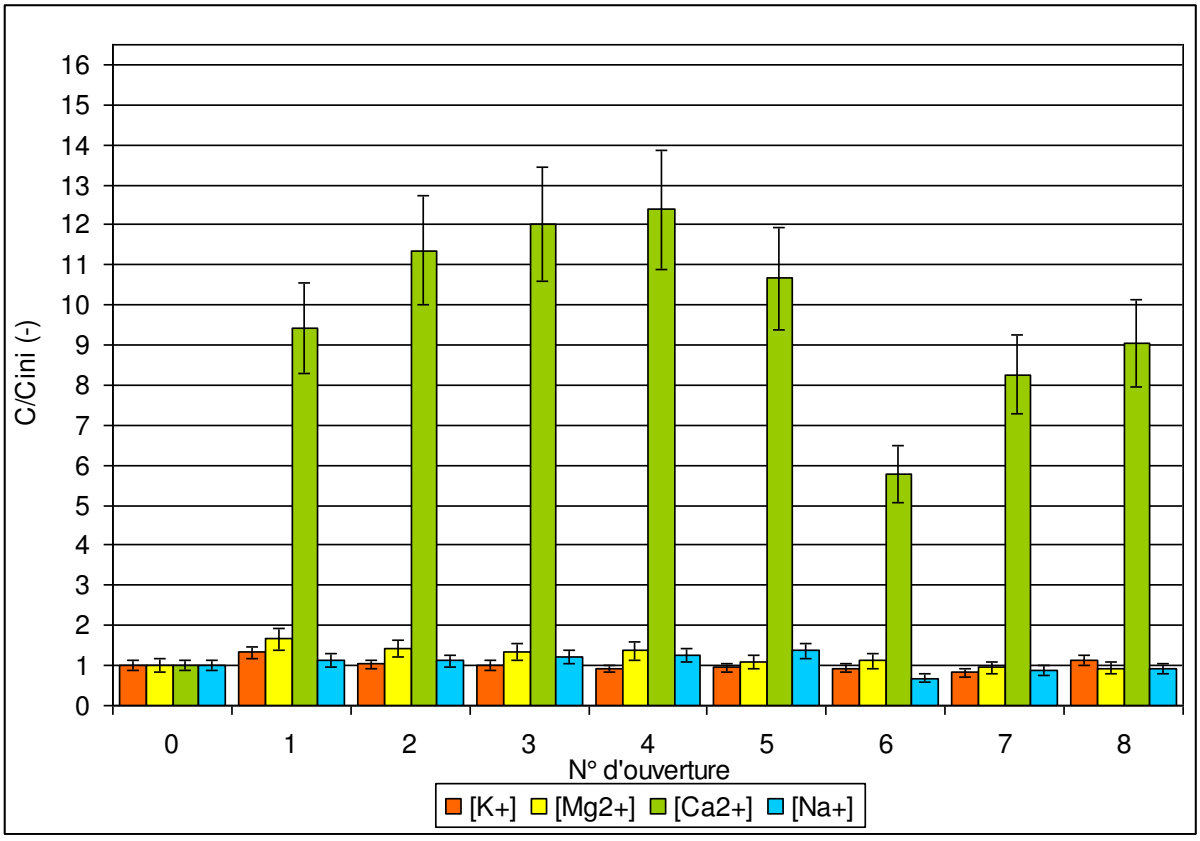
La Figure 64d présente de la même manière la composition chimique finale des saumures aval et amont utilisées lors de l'altération par perméation des échantillons 107 A-3, 107 A-7, et 107 B-3. La comparaison des résultats obtenus avec les échantillons 107 A-3 et 107 A-7 permet de rendre compte de l'effet du renouvellement des fluides.



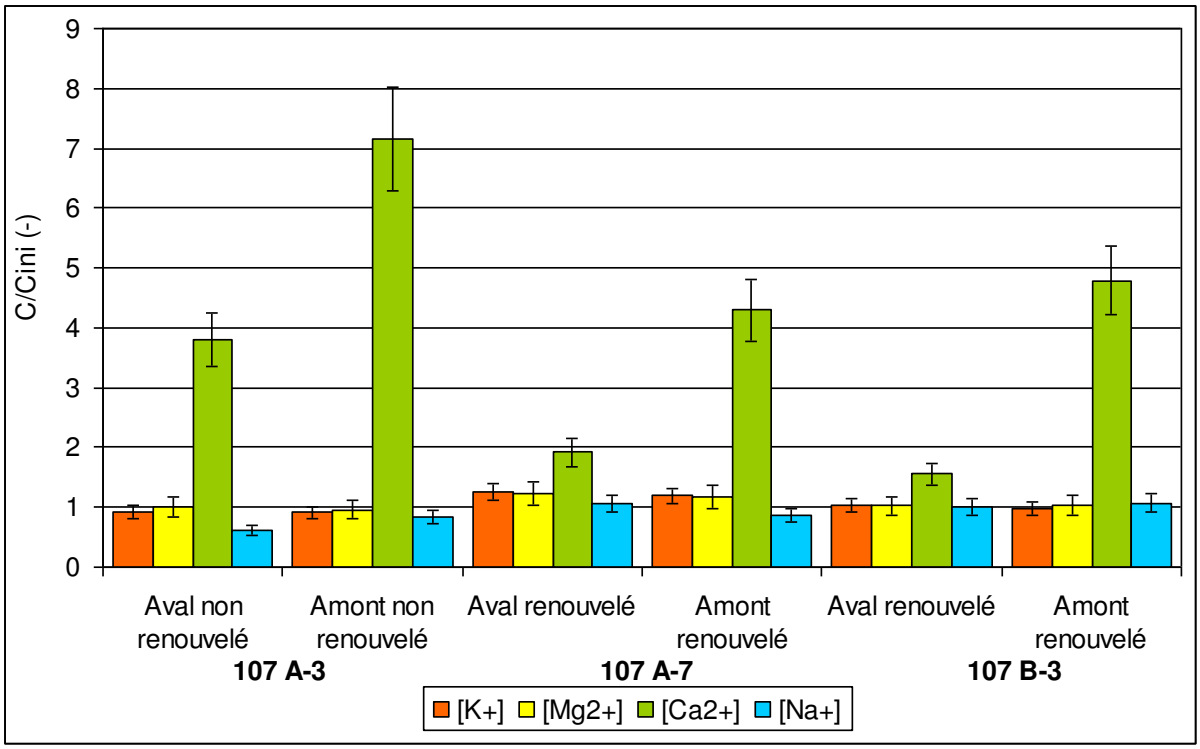
a : Evolution de la composition de la saumure lors de l'altération de l'échantillon 106-8 par diffusion



b : Evolution de la composition de la saumure lors de l'altération de l'échantillon 107 A-4 par diffusion



c : Evolution de la composition de la saumure lors de l'altération de l'échantillon 107 B-8 par diffusion



d : Evolution de la composition de la saumure lors des vieillissements par perméation

Figure 64 : Variations de la composition chimique des saumures utilisées lors des vieillissements par diffusion et perméation

En ce qui concerne l'altération par diffusion et comme le laissait supposer le suivi de masse, les compositions des saumures analysées pour les différentes ouvertures de cellule sont relativement proches. La variation moyenne de composition pour une semaine d'altération a été calculée pour chaque saumure et les résultats sont reportés dans le Tableau 27.

• N° d'échantillon	• C_{moy}/C_{ini} (-)			
	• K^+	• Mg^{2+}	• Ca^{2+}	• Na^+
• 106-8	**0,9**	**1,0**	**12,1**	**0,9**
• 107 A-4	**1,0**	**1,1**	**11,5**	**1,0**
• 107 B-8	**1,0**	**1,2**	**9,9**	**1,1**

Tableau 27 : Composition chimique moyenne normée des saumures après une semaine d'altération

Pour chacun des échantillons présentés, une forte augmentation de la concentration en calcium est observée, pouvant aller jusqu'à près de quatorze fois la concentration initiale. La concentration des autres cations étudiés varie très peu. Une légère augmentation de la concentration en magnésium est observée lors de l'altération des échantillons 107 A-4 et 107 B-8 et ne se retrouve pas lors de l'altération de l'éprouvette 106-8. Elle pourrait alors indiquer la dissolution d'ankérite, minéral absent de la composition du Comblanchien, mais cette variation étant comprise dans l'erreur de mesure, sa présence pourrait n'être qu'une coïncidence. Egalement, une certaine variation de la concentration en sodium apparaît et peut être liée à la formation de cristaux de sels, qui ont parfois été observés lors de l'ouverture des cellules.

Les variations de concentrations observées après le vieillissement par perméation sont moins importantes que celles entraînées par l'altération par diffusion, ce qui peut s'expliquer par la durée et le volume de saumure plus réduit du premier mode de vieillissement. Les résultats obtenus avec les échantillons 107 A-7 et 107 B-3, pour lesquels les fluides ont dû être renouvelés, restent très proches. L'effet de ce renouvellement est d'ailleurs clairement visible en comparant les résultats des échantillons 107 A-3 et 107 A-7, mais l'ordre de grandeur des variations observées reste cependant le même dans les deux cas.

Comme lors du vieillissement par diffusion, l'augmentation de la concentration en calcium est l'effet prédominant. Cette hausse se retrouve lors de l'analyse de la saumure du circuit aval mais elle reste à chaque fois inférieure à celle mesurée en amont, ce qui va dans le sens d'une altération en partie surfacique.

En faisant l'hypothèse que l'intégralité de l'augmentation de concentration en calcium est due à la dissolution de calcite, la diminution de masse théorique a été calculée pour les échantillons 106-8, 107 A-4, 107 B-8 et 107 A-3. Les résultats sont reportés dans le Tableau 28, où ils sont comparés avec les valeurs mesurées.

• N° d'échantillon	• Variation de masse théorique (g)	• Variation de masse mesurée (g)
• 106-8	**-0,7992 ± 0,0566**	**-0,7986**
• 107 A-3	**-0,2145 ± 0,0206**	**-0,3491**
• 107 A-4	**-0,6712 ± 0,0480**	**-0,7362**

• 107 B-8	**-0,5301 ± 0,0392**	**-0,6718**

Tableau 28 : Comparaison des variations de masse déduites de la composition des saumures et directement mesurées

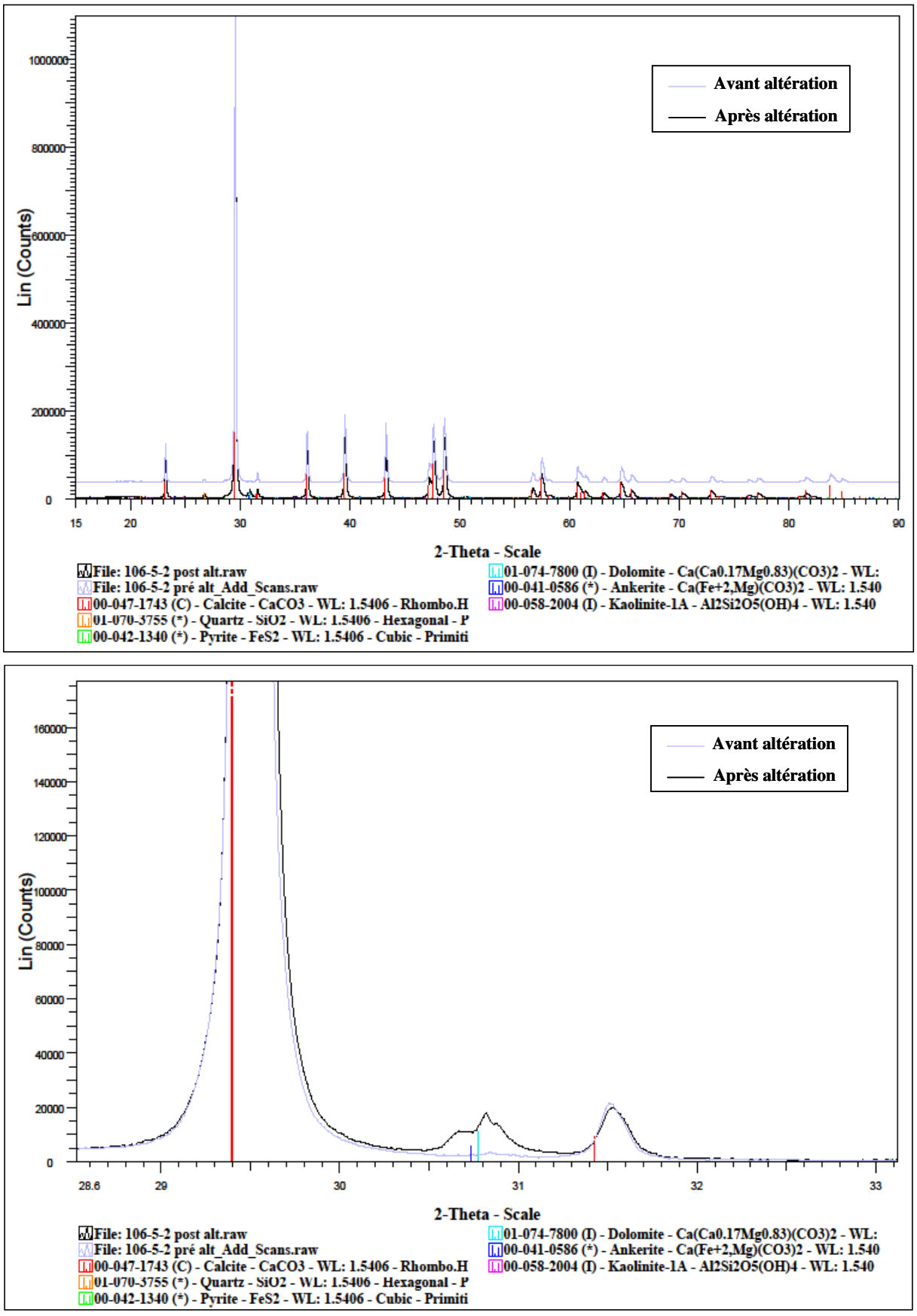
Les résultats pour l'échantillon de Comblanchien concordent très bien, mais ce n'est pas le cas pour les éprouvettes issues de la Zone de Transition. Cela signifie donc qu'une part de l'augmentation de calcium mesurée lors de l'altération de ces matériaux n'est pas due à la dissolution de calcite, mais probablement à celle d'ankérite, minéral également réactif, accessible de par sa présence dans les fractures (cf. Figure 25) et de masse molaire plus importante que celle de la calcite.

5.1.2.3. *Diffraction de Rayons X*

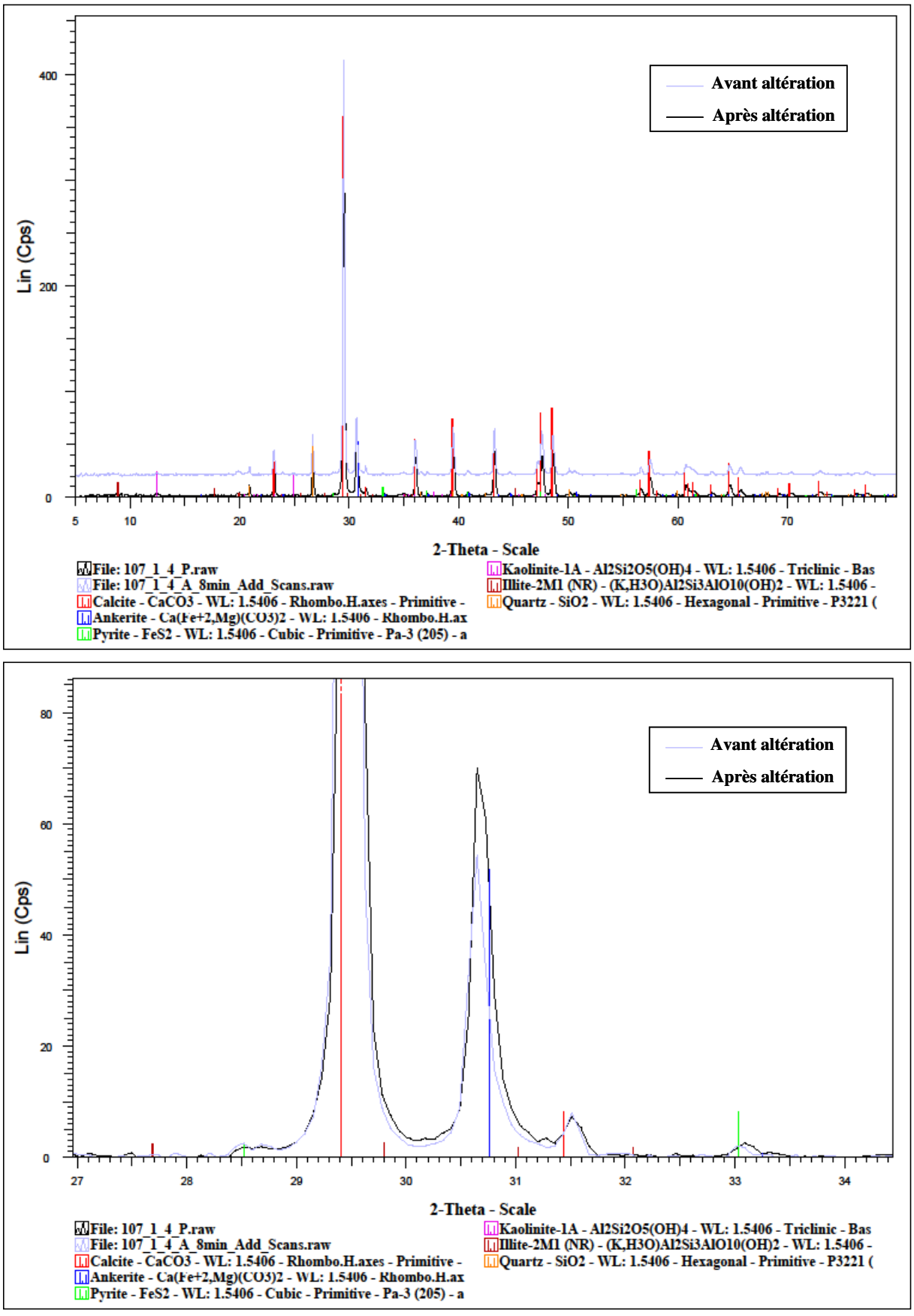
Lorsqu'un échantillon a été altéré par diffusion, il est redécoupé afin de réduire son diamètre de 6 cm à 3 cm, et pouvoir ainsi l'utiliser dans une cellule d'Hassler. Le tore résultant de la découpe a été utilisé pour diverses analyses destructives telles la porosimétrie mercure, les observations MEB ou encore la diffraction de rayons X. Cette dernière analyse a été réalisée dans des conditions identiques à celles de l'étude avant altération, présentées en 2.2.1. Les diffractogrammes obtenus ont été comparés à ceux des matériaux initiaux et les résultats sont présentés dans la Figure 65.

Les spectres obtenus avant et après altération des roches sont très similaires, révélant une composition minéralogique n'évoluant que faiblement. La calcite reste le minéral largement majoritaire, présent en trop grande quantité pour pouvoir visualiser l'éventuelle dissolution prévue par le suivi de masse et l'analyse ionique. Les proportions de pyrite, de quartz, d'illite et de kaolinite, lorsque ces minéraux sont présents, sont trop faiblement modifiées pour pouvoir conclure d'une quelconque réactivité de ces minéraux. Les principales évolutions observées concernent l'ankérite et la dolomite, dont les raies principales sont relativement proches ce qui rend ces deux minéraux difficiles à distinguer sur les diffractogrammes.

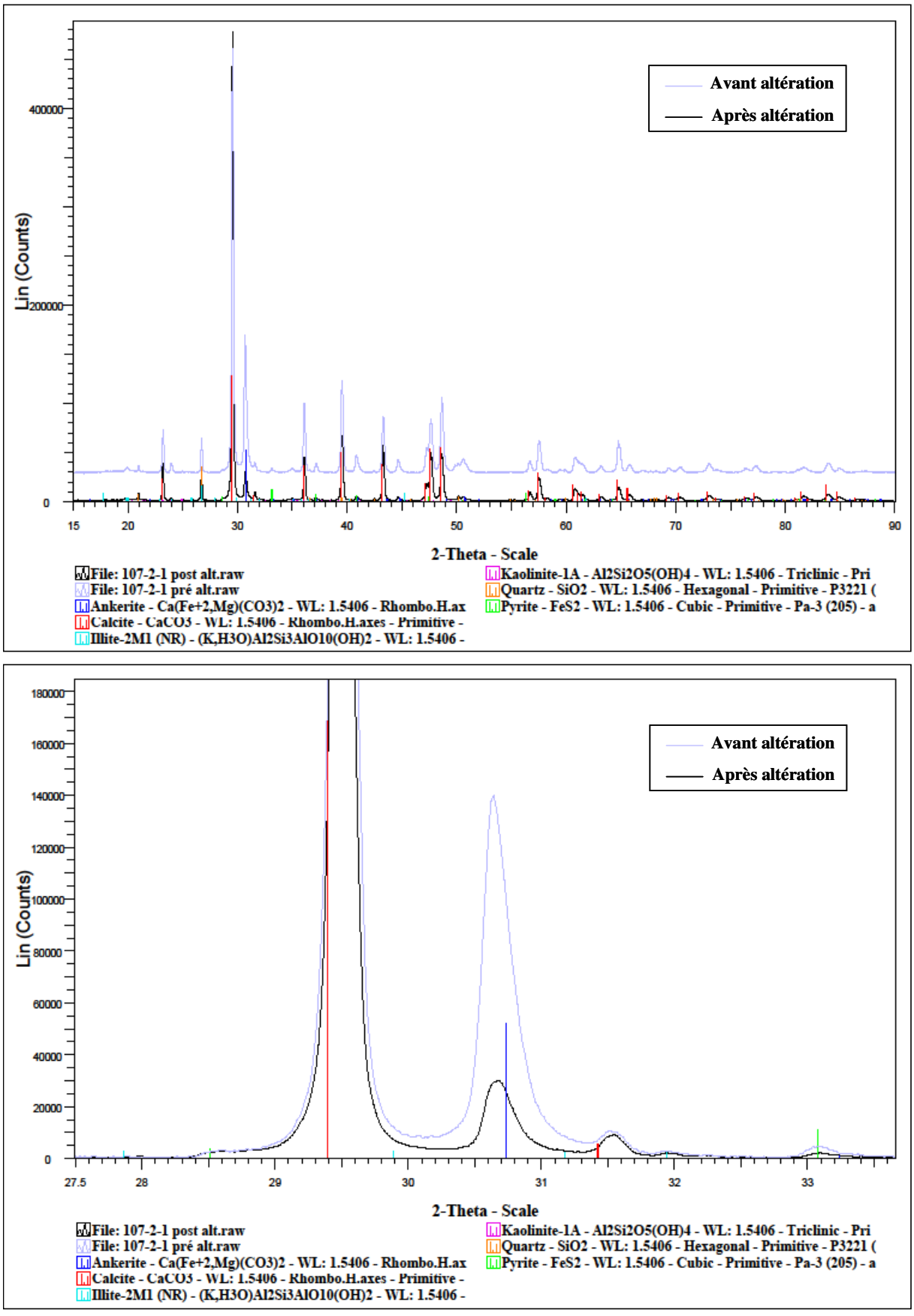
Une augmentation restreinte de la proportion de ces minéraux, due à leur précipitation lors de l'altération des matériaux 106 et 107 A, apparaît sur les Figure 65a et Figure 65b. Cette précipitation est notamment susceptible de se produire lors de l'ouverture de la cellule de vieillissement, lorsque le CO_2 est ramené à la pression atmosphérique. A l'inverse, une nette dissolution d'ankérite est observée lors de l'altération des échantillons de 107 B (Figure 65c). La forte teneur en ankérite le long des fractures présentes dans ce matériau peut expliquer ce phénomène. Ces modifications ne représentent néanmoins qu'une faible évolution de la composition minéralogique des minéraux, et les roches de couverture ne sont donc, d'un point de vue géochimique, que très peu modifiées par la réaction avec une saumure saturée en CO_2. A noter également que la formation probable d'oxydes, se traduisant par la coloration rouge des carottes 107 A et B, n'apparait pas sur les diffractogrammes et représentent donc une proportion très faible de la minéralogie des matériaux.



a : Echantillon 106-4



b : Echantillon 107 A-4

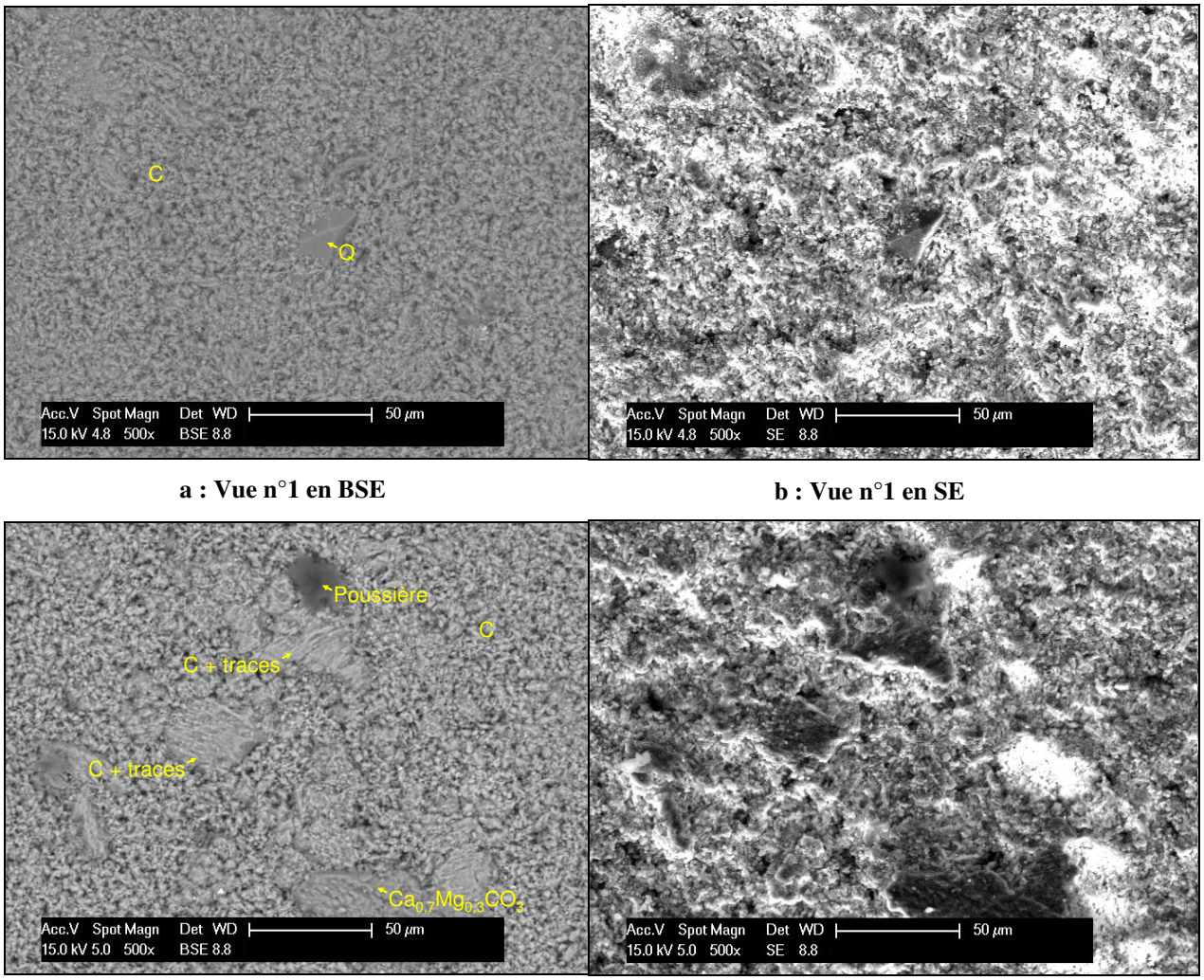


c : Echantillon 107 B-2

Figure 65 : Diffractogrammes complets et zoom sur la région ankérite/dolomite des échantillons altérés par diffusion

5.1.2.4. *Imagerie MEB et analyse EDS*

Les surfaces des échantillons altérés par diffusion ont également été observées au Microscope Electronique à Balayage (Figure 66 à Figure 69). La caractérisation a été réalisée en comparant deux images d'une même zone prises en utilisant respectivement le détecteur d'électrons rétro-diffusés (BackScattered Electrons en anglais ou BSE) et celui d'électrons secondaires (Secondary Electrons ou SE). Le premier permet d'obtenir un contraste chimique, le second fait apparaître le relief. Les clichés révèlent une forte rugosité ainsi que la présence de sites préférentiels de dissolution, en particulier pour la carotte 107 B.



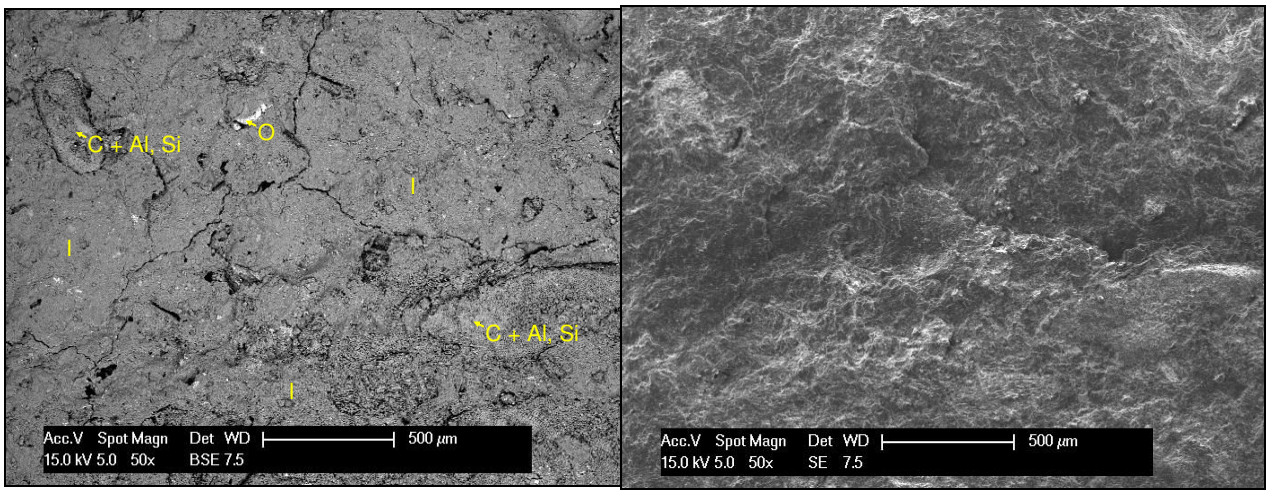
a : Vue n°1 en BSE **b : Vue n°1 en SE**

c : Vue n°2 en BSE **d : Vue n°2 en SE**

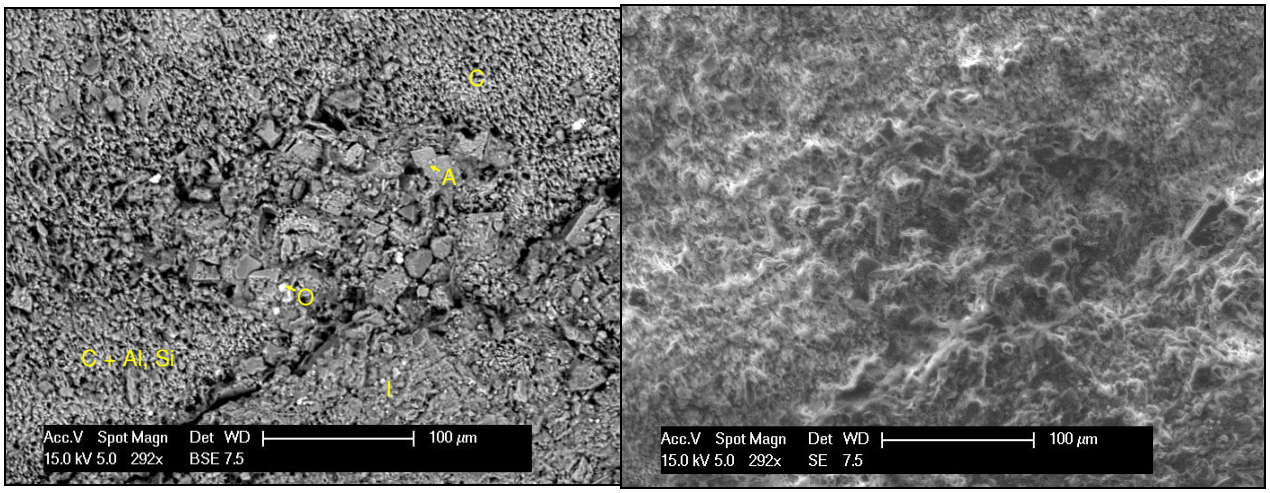
Figure 66 : Surface de l'échantillon 106-4 après son altération par diffusion, avec : C : calcite, Q : quartz

Les Figure 66b et Figure 66d montrent que la surface de l'échantillon 106-4, initialement poli, est relativement rugueuse après le vieillissement. Un cristal de quartz, beaucoup moins réactif que la calcite qui l'entoure, apparaît en relief (Figure 66a), ce qui est probablement dû à une dissolution surfacique de calcite. La forte homogénéité chimique du matériau est conservée, avec une très forte prédominance de calcite. Par endroits, des éléments traces ont été trouvés dans cette calcite, avec notamment la présence d'un grain contenant une forte proportion de magnésium (Figure 66c). Cette calcite légèrement magnésienne diffère de la calcite cimentaire non seulement par sa composition mais également par sa structure. En effet, la seconde est constituée de petits grains d'environ 6 µm tandis que la première présente des grains massifs d'environ 50 µm. Ces grains de grande taille apparaissent en relief (Figure 66d) ce qui peut signifier soit qu'ils présentent une réactivité plus faible que celle de la calcite

cimentaire et que cette dernière a été dissoute de manière préférentielle, soit qu'ils sont des produits de précipitation.



a : Vue n°1 en BSE **b : Vue n°1 en SE**



c : Vue n°2 en BSE **d : Vue n°2 en SE**

Figure 67 : Surface de l'échantillon 107 A-8 après son altération par diffusion, avec : C : calcite, A : ankérite, I : illite, O : oxyde

L'altération des échantillons de la carotte 107 A a entraîné des réactions très différentes. Le dépôt rougeâtre observé sur la Figure 55 semble être lié à la formation d'une couche d'argile (Figure 67a), dont la composition se rapproche de celle d'une illite ferrugineuse (Figure 68). Cette couche est déposée abondamment sur la surface des échantillons. Quelques zones, néanmoins, présentent des teneurs en aluminium, silicium et potassium moins importantes dans lesquelles le calcium est alors l'élément prépondérant. La formation de cette argile semble donc se faire sur toute la surface des échantillons, mais l'épaisseur de la couche varie, laissant parfois apparaître la calcite sous-jacente. A certains endroits sont visibles des cristaux d'ankérite, sur lesquels un oxyde de fer semble s'être formé (Figure 67c). Là encore, ces cristaux apparaissent en relief (Figure 67d), preuve qu'ils sont soit épargnés par une dissolution surfacique, soit issus d'une précipitation.

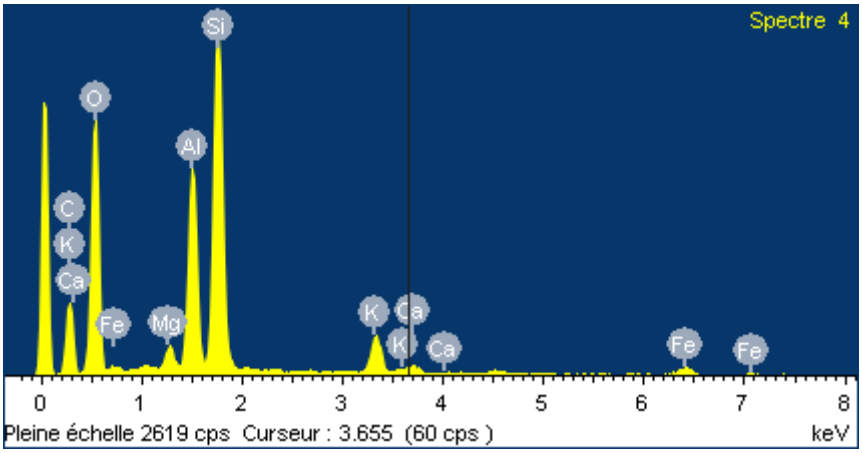
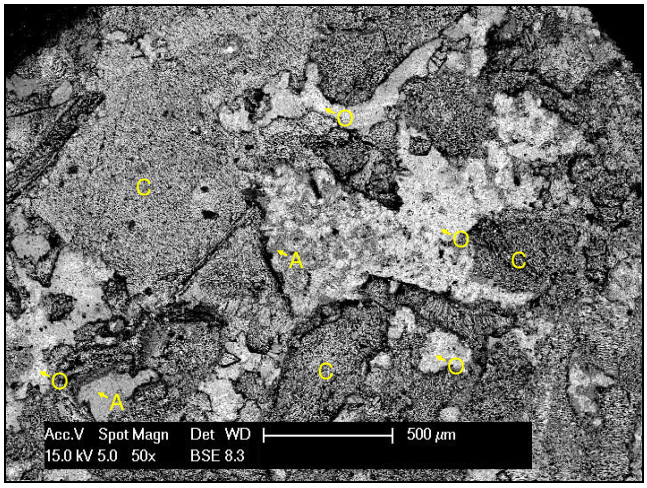
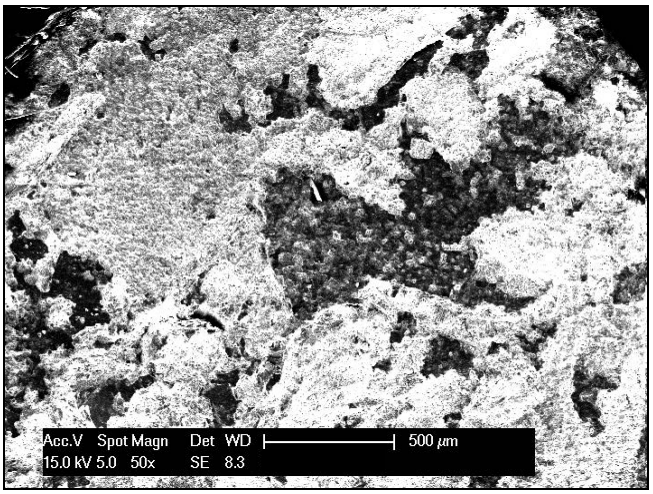


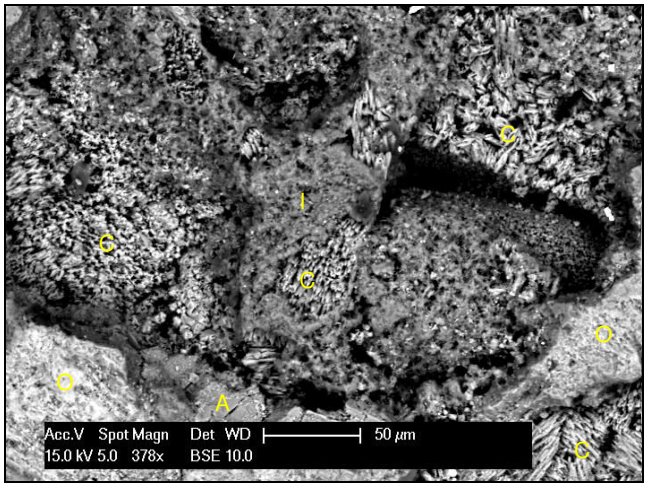
Figure 68 : Composition de l'argile formée



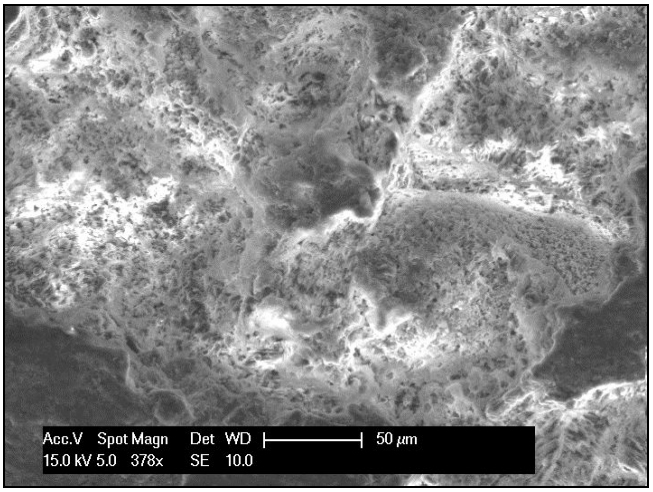
a : Vue n°1 en BSE



b : Vue n°1 en SE



c : Vue n°2 en BSE



d : Vue n°2 en SE

Figure 69 : Surface de l'échantillon 107 B-2 après son altération par diffusion, avec : C : calcite, Q : quartz, A : ankérite, O : oxyde, I : illite

Les Figure 69a et Figure 69b, images de la surface d'un échantillon de la carotte 107 B, montrent clairement la présence de sites d'attaque préférentiels. La Figure 69b révèle un relief à deux étages, qui se retrouve sur l'intégralité de la surface. L'étage inférieur, qui apparaît en clair sur les Figure 69b et Figure 69d, est composé très principalement de calcite. L'étage supérieur est composé d'ankérite sur laquelle s'est formée une fine couche d'oxyde (Figure 69a et Figure 69c). L'analyse de la composition chimique de cet oxyde a révélé la présence de

fer, ainsi que celle plus ou moins importante d'aluminium et de silicium. Des éléments traces tels le sodium ou le chlore ont parfois été trouvés (Figure 70). Cette co-précipitation de silicium et d'aluminium a également été observée avec la formation d'hématite lors de l'altération d'une argile par une saumure acidifiée par dissolution de CO_2 (Montes-Hernandez et al., 2006).

L'observation d'une tranche perpendiculaire au plan de dépôt, telle que celle qui apparaît dans la Figure 57b, a été réalisée afin de mettre en évidence l'existence d'un éventuel front de réaction. La comparaison avec une tranche similaire d'un matériau non altéré n'a révélé aucune altération notable, et, a fortiori, pas de front de réaction.

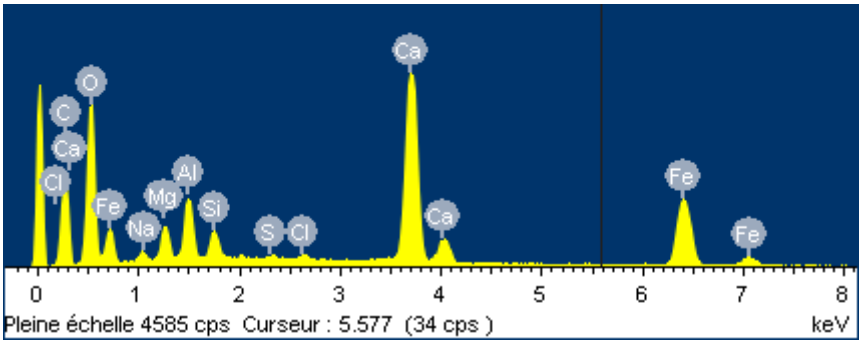


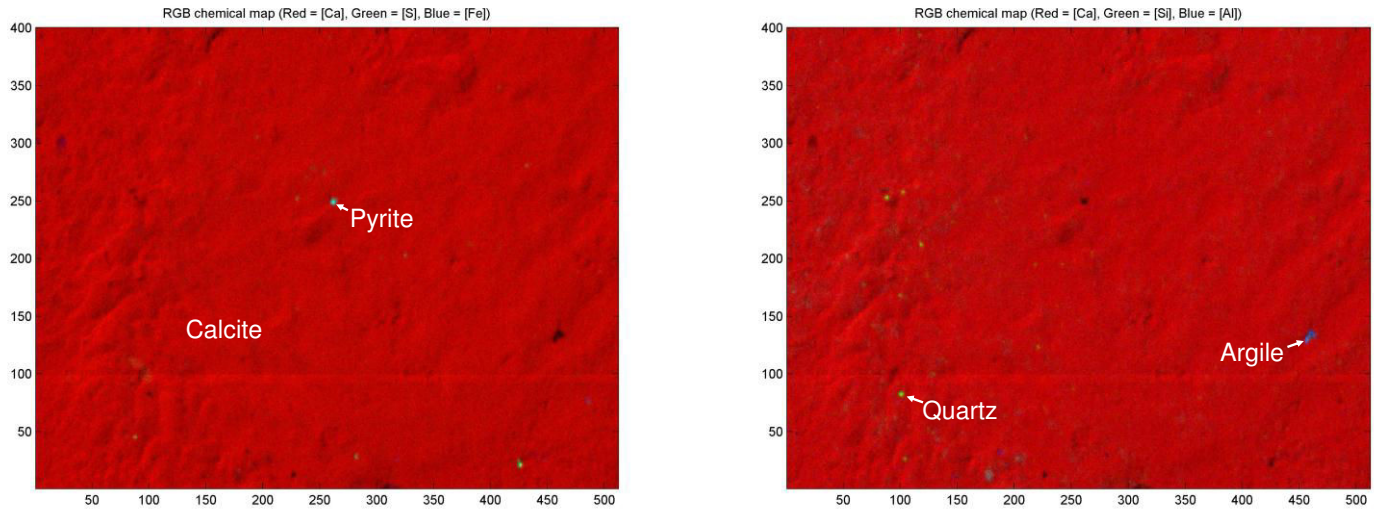
Figure 70 : Composition chimique de l'oxyde observé

5.1.2.5. *Cartographie élémentaire*

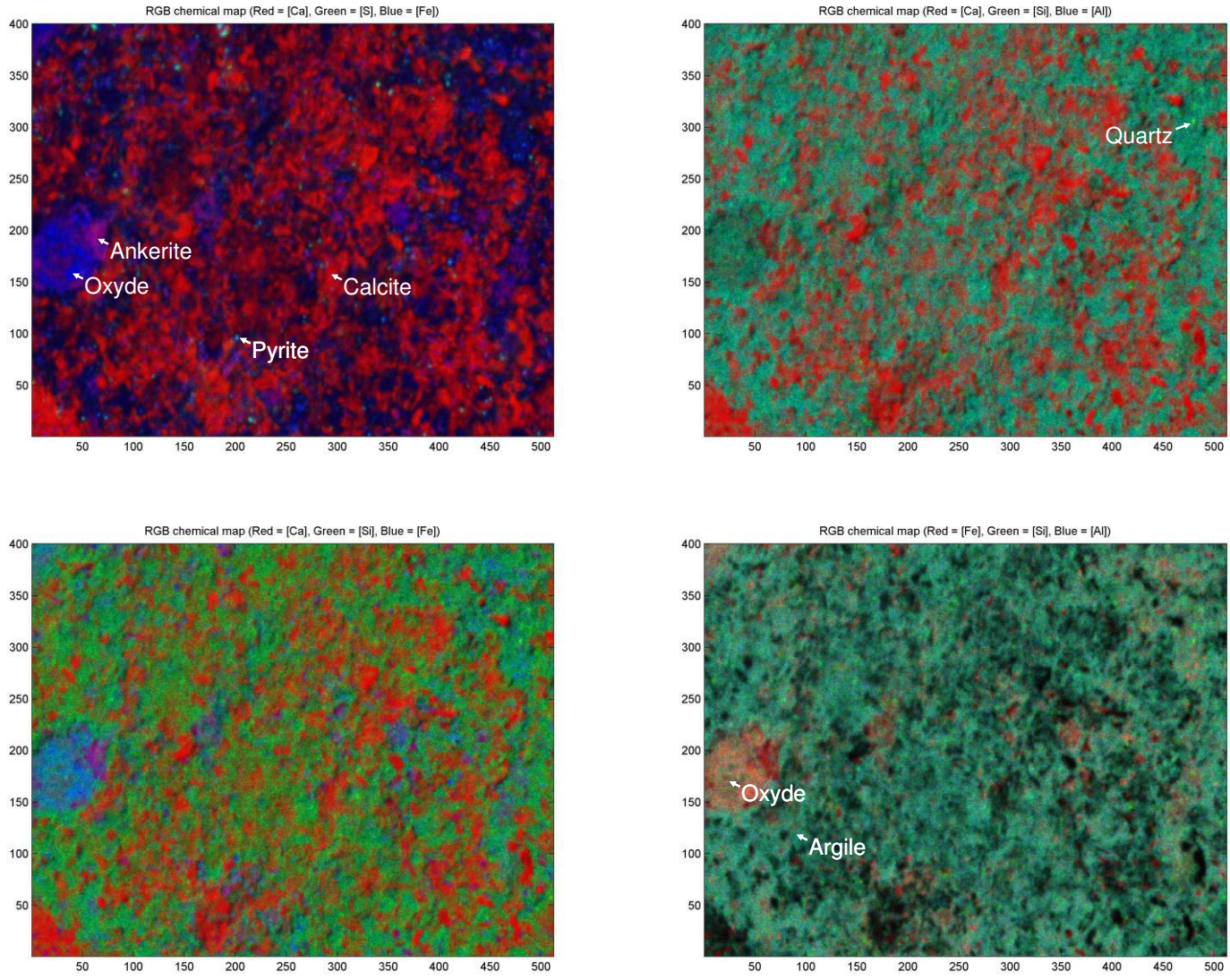
Après leur altération, une cartographie élémentaire, identique à celle présentée dans le Chapitre 2, a été réalisée avec les échantillons 106-9, 107 A-3, 107 B-3 et 109-2. Les zones observées, toujours de 10 mm de haut pour 15 mm de large, ne sont pas rigoureusement les mêmes que celles visualisées avant vieillissement, mais les échantillons et la face considérée sont identiques. La Figure 71 montre, pour les quatre échantillons étudiés, certaines des combinaisons de cartes élémentaires générées. Pour tous les échantillons, les deux premières images présentées sont des combinaisons identiques. Dans la première, le calcium est représenté en rouge, le soufre en vert et le fer en bleu. La calcite apparaît donc en rouge, la pyrite en cyan et l'ankérite, lorsqu'elle est présente, en magenta. Une partie des oxydes formés, qui peuvent aussi contenir du silicium ou de l'aluminium, peut également apparaître en bleu. Dans la seconde image, le calcium est à nouveau en rouge, le silicium est représenté en vert et l'aluminium en bleu. Les zones rouges sont donc toujours celles correspondant à la calcite et le quartz apparaît en vert. Les zones cyans correspondent aux argiles et, dans le cas des échantillons issus des carottes 107 A et 107 B, aux oxydes. Pour les échantillons 107 A-3 et 107 B-3, deux images supplémentaires sont présentées. La première représente le calcium en rouge, le silicium en vert et le fer en bleu. Dans la deuxième image, le fer apparaît en rouge, le silicium en vert et l'aluminium en bleu.

La Figure 71a confirme l'uniformité chimique du Comblanchien. La présence de petits grains de pyrite, de quartz et d'argiles est également observée. La quasi-inexistence d'autre élément que le calcium avant altération et les observations MEB de la Figure 66 laissent supposer que ces minéraux ont été révélés par une dissolution surfacique de calcite. Néanmoins, bien qu'étant de taille relativement importante, la région observée avant et après vieillissement n'est pas rigoureusement la même, et il est donc impossible de conclure avec certitude.

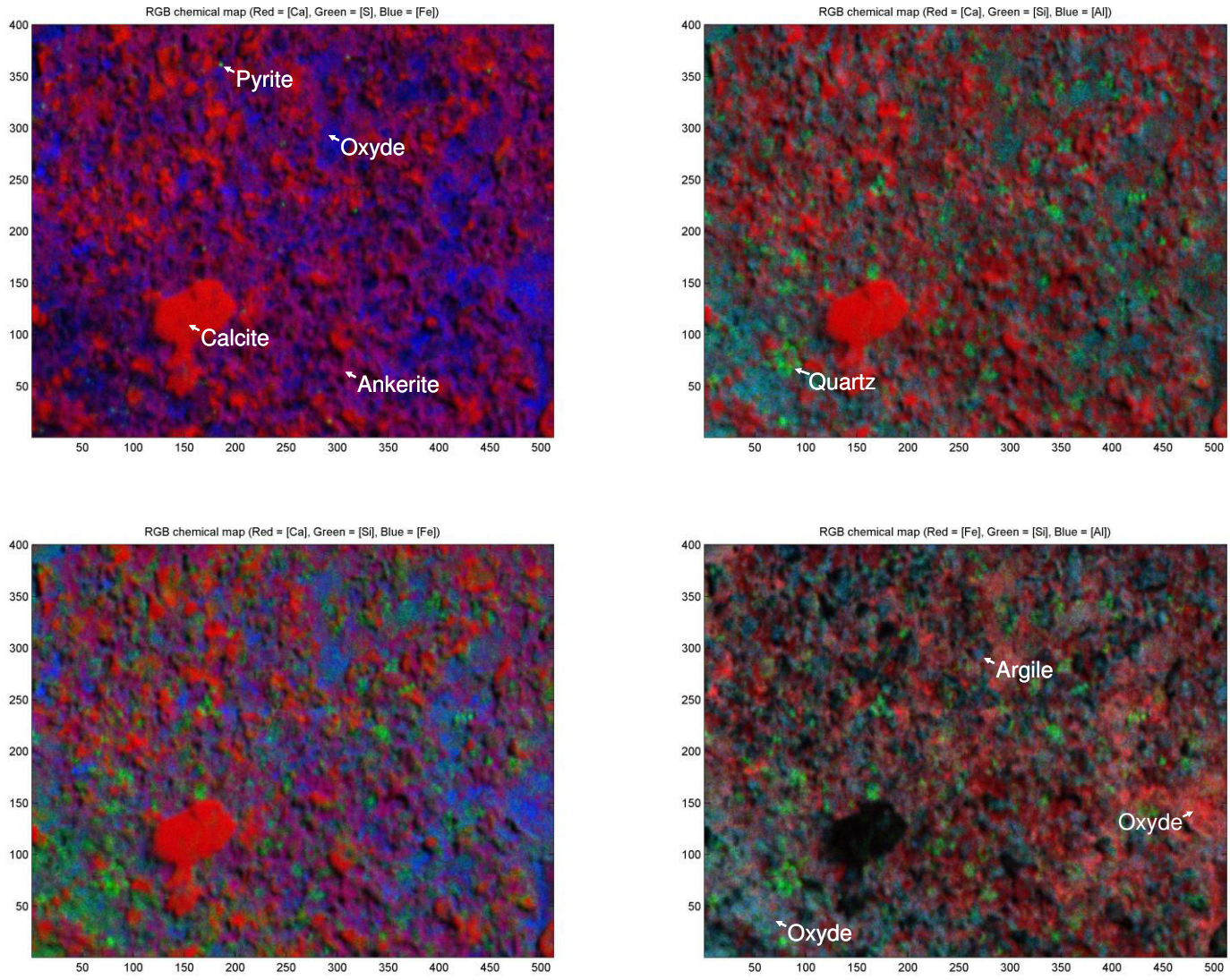
Les images réalisées avec l'échantillon 107A-3 (Figure 71b) montrent la forte présence d'aluminium et de silicium, déjà observée au MEB. La formation d'une couche d'argile plus ou moins épaisse semble être confirmée, avec l'existence de zones de dépôt préférentielles en dehors desquelles la calcite reste prépondérante. Des régions riches en ankérite sont également visibles, sur lesquelles semble se former un oxyde de fer.



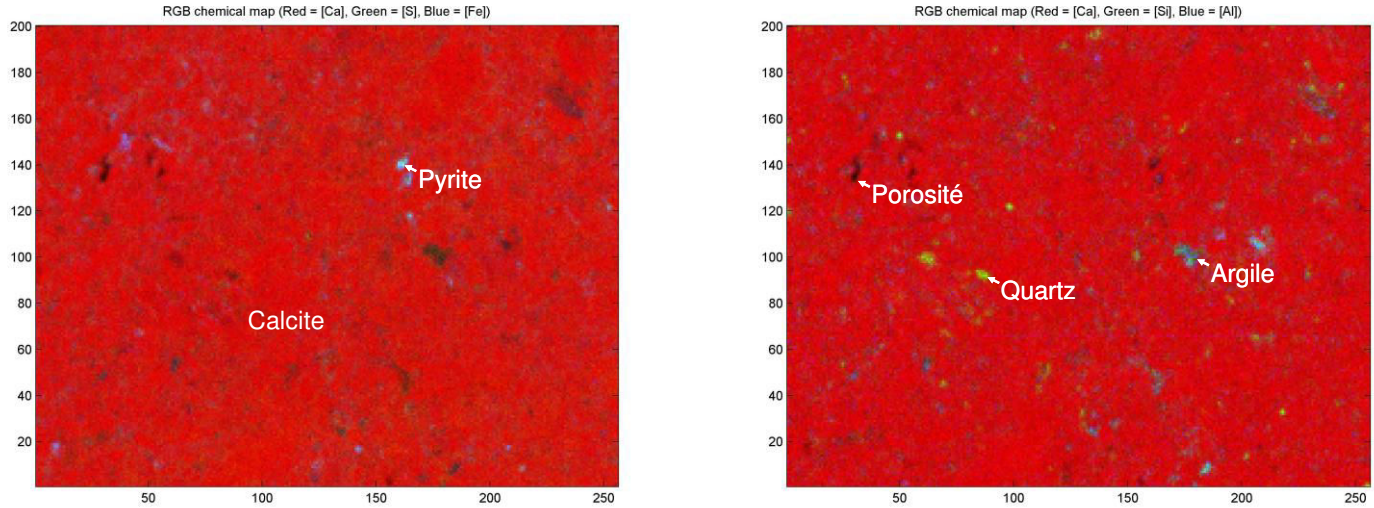
a : Echantillon 106-9



b : Echantillon 107 A-3



c : Echantillon 107 B-3



d : Echantillon 109-2

Figure 71 : Cartographie minéralogique des échantillons après leur altération par perméation

Pour l'échantillon 107 B-3, le schéma d'altération observé au MEB est retrouvé, avec un étage supérieur composé d'ankérite en partie couverte par un oxyde de fer, et un étage inférieur composé de calcite (Figure 71c). La dernière image de la Figure 71c permet également de confirmer le lien qui existe entre le fer, le silicium et l'aluminium puisque ces derniers se retrouvent en proportions variables dans tous les dépôts d'oxyde.

L'aspect de surface de l'échantillon 109-2 n'est que très peu modifié après vieillissement. La calcite reste là encore la phase prépondérante et la faible présence de pyrite, quartz et argiles est observée. La Figure 71d révèle également la formation d'un pore de très grande taille, qui apparaît nettement sur ces deux images.

5.1.2.6. *Bilan des réactions géochimiques*

La combinaison de ces différentes analyses permet d'identifier les réactions géochimiques principales. Les matériaux évoluent en suivant des chemins réactionnels apparemment très proches qu'ils aient été altérés par diffusion ou perméation de CO_2 dissous, mais l'absence d'analyse DRX et MEB pour les échantillons vieillis par perméation empêche de conclure de manière définitive. Le phénomène prépondérant pour les quatre carottes est la dissolution de calcite (Équation 58), responsable en très grande majorité de l'augmentation de la concentration de calcium en solution. Cette réaction, qui a lieu au voisinage de la surface, s'accompagne des échanges avec la solution donnés dans les Équation 59 et Équation 60.

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad \textbf{Équation 58}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^- \quad \textbf{Équation 59}$$

$$HCO_3^- + H^+ = H_3CO_3^* \quad \textbf{Équation 60}$$

Les spectres obtenus par DRX révèlent également que cette réaction s'accompagne d'une faible précipitation de dolomite et d'ankérite pour les roches 106 et 107 A, alors que ce dernier minéral a tendance à être légèrement dissous dans les échantillons de la carotte 107 B (Équation 61 et Équation 62).

$$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} \quad \textbf{Équation 61}$$

$$CaMg_{0,6}Fe_{0,4}(CO_3)_2 = Ca^{2+} + 0{,}6Mg^{2+} + 0{,}4Fe^{2+} + 2CO_3^{2-} \quad \textbf{Équation 62}$$

Pour le matériau 107 A, une fine couche d'une argile de composition proche d'une illite ferrugineuse se forme à la surface des échantillons. Pour le matériau 107 B, c'est un oxyde de fer qui apparaît sur les cristaux d'ankérite. Aucune évolution notable n'a été observée avec les autres minéraux.

Excepté pour les échantillons 106-9 et 109-2, qui ont vu la formation rapide de chemins préférentiels due respectivement à la réactivation d'une fracture scellée et à l'agrandissement des macropores, ces réactions semblent être principalement surfaciques.

Les principales réactions géochimiques sont résumées dans le Tableau 29.

• Carotte	• Dissolution	• Précipitation
• 106	**Calcite**	**Dolomite, ankérite**
• 107 A	**Calcite**	**Ankérite, argiles, oxydes**
• 107 B	**Calcite, ankérite**	**Oxydes**
• 109	**Calcite**	**-**

Tableau 29 : Récapitulatif des principales réactions géochimiques

5.1.3. Evolution du réseau poreux

Les transformations géochimiques entraînées par l'altération des matériaux engendrent des modifications du réseau poreux. Afin de caractériser ces dernières, la porosité des échantillons après leur vieillissement, ainsi que leur distribution de taille de pores, ont été mesurées au moyen des techniques présentées en 2.3.1. La mesure de la surface spécifique, rendue très imprécise par le faible volume de matériau disponible pour cette analyse, n'a pas été réalisée.

5.1.3.1. *Mesures de porosité*

Les porosités des différents échantillons ont été mesurées par porosimétrie mercure, à l'exception de celles des échantillons 106-9 et 109-2. Pour le premier d'entre eux, la hausse de porosité a été estimée par deux méthodes : à partir de la perte de masse mesurée, comme cela est décrit en 5.1.2.1, et à partir du volume du chemin formé traversant l'échantillon, assimilé à un cône tronqué (Figure 72). Pour l'échantillon 109-2, la porosité indiquée est uniquement déduite de la perte de masse.

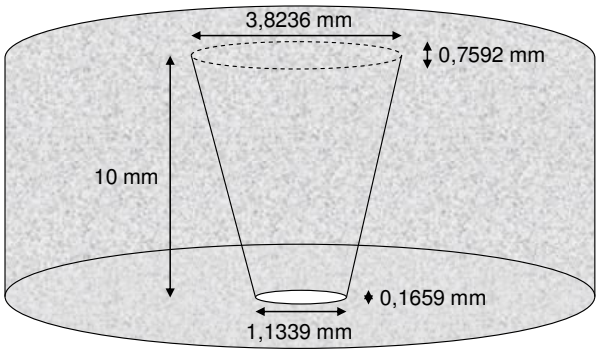


Figure 72 : Dimensions et géométrie simplifiée du chemin traversant l'échantillon 106-9

Le Tableau 30 rapporte les résultats obtenus et les compare avec les porosités mesurées avant vieillissement des roches. Ces dernières sont les valeurs moyennes des essais de porosimétrie mercure initiaux (cf. 2.3.1.2). Le caractère destructif de ces essais empêche la réutilisation des échantillons, et les éprouvettes utilisées pour la détermination des porosités initiales sont donc différentes de celles qui ont été altérées. Les carottes présentant une certaine hétérogénéité interne, des écarts entre les porosités initiales réelles des échantillons vieillis et les porosités initiales reportées dans ce tableau ne sont pas à exclure.

• Après altération par diffusion		• Après altération par perméation		• Porosité avant altération (%)
• N° d'échantillon	• Porosité (%)	• N° d'échantillon	• Porosité (%)	
• **106-4**	3,8	• **106-9**	2,9* – 3,3**	2,4
• **106-8**	2,4	• **-**	-	2,4
• **107 A-4**	6,6	• **107 A-3**	5,3	5,0
• **107 A-8**	8,7	• **107 A-7**	5,3	5,0
• **107 B-2**	6,0	• **107 B-3**	2,7	3,2
• **107 B-8**	5,3	• **107 B-9**	3,3	3,2
• **-**	-	• **109-2**	6,3**	5,9

* Porosité calculée d'après le volume du chemin formé
****** Porosité calculée d'après la perte de masse

Tableau 30 : Porosités mesurées après altération des échantillons

Excepté pour l'échantillon 106-8, des augmentations conséquentes de porosité sont observées avec les matériaux altérés par diffusion. L'augmentation moyenne pour les échantillons de ce type est d'environ 0,019, ce qui correspond bien à la hausse moyenne de 0,022 déduite des pertes de masse (Tableau 26).

Les échantillons altérés par perméation montrent des augmentations de porosité beaucoup plus limitées. Ce résultat est cohérent compte tenu du volume de saumure et de la durée de l'essai qui sont inférieurs à ceux du vieillissement par diffusion. Cependant, pour les échantillons 107 A et 107 B, un écart relativement important existe entre les porosités estimées par différence de masse (Tableau 26) et celles mesurées par porosimétrie mercure. Cette différence peut être expliquée par plusieurs facteurs. Tout d'abord, une altération surfacique a lieu, comme le montrent les Figure 60 et Figure 61, conduisant à une dissolution de la matière ne se traduisant pas par une augmentation de porosité. Ensuite, les valeurs calculées dans le Tableau 26 sont basées sur l'hypothèse que seule la calcite réagit. Dans ces deux carottes est également présente de l'ankérite, minéral ayant aussi une forte réactivité et se trouvant notamment dans les fractures des matériaux. Un écoulement préférentiel est susceptible d'avoir lieu dans ces dernières et une dissolution d'ankérite est donc tout à fait envisageable, hypothèse émise en 5.1.2.2 et motivée par les résultats présentés dans le Tableau 28. Les propriétés molaires de l'ankérite étant relativement différentes de celles de la calcite, l'écart sur la porosité peut être conséquent. A titre d'exemple, en considérant la perte de masse uniquement liée à la dissolution d'ankérite, l'augmentation théorique de porosité est réduite d'un facteur 2,4 par rapport à la hausse calculée avec les données relatives à la calcite. Enfin, les phénomènes de dissolution peuvent entraîner la formation de fines et leur migration dans le volume poreux. Ceci peut conduire au bouchage de certains pores et à une diminution de porosité. Cet effet est par exemple évoqué dans (Grigg et Svec, 2003) ou (Noiriel et al., 2007).

5.1.3.2. *Distribution de taille de pores*

Les essais de porosimétrie mercure réalisés sur les échantillons altérés ont également permis l'acquisition de leur distribution de taille de pores. Les Figure 73 à Figure 75 présentent ainsi les résultats obtenus avec les éprouvettes 106-4, 107 A-4, 107 A-8, 107 A-3, 107 A-7, 107 B-2, 107 B-8, 107 B-3 et 107 B-9. L'analyse de l'échantillon 106-8 étant de moins bonne qualité, elle n'est pas donnée ici. Pour comparaison, sont aussi représentées dans ces figures les distributions des échantillons non altérés. De la même manière que pour les mesures de porosités, les éprouvettes altérées et non altérées ne sont pas rigoureusement les mêmes, et les comparaisons doivent donc être faites avec prudence.

Les Figure 74a, Figure 74b, Figure 75a et Figure 75b révèlent une très forte augmentation de la proportion des méso- et macropores pour les échantillons issus de la Zone de Transition altérés par diffusion. Pour l'échantillon 107 A, le pic principal est également décalé vers les pores de plus grande taille, et le diamètre de la famille la plus représentée mesure environ 70 nm au lieu d'une vingtaine avant vieillissement. Initialement unimodale, la distribution de taille de pores de ce matériau devient très étalée après une altération par diffusion. Une diminution de la taille de ce pic est également observée sur la Figure 74a, caractéristique d'une augmentation non uniforme de la porosité. Les résultats obtenus avec le matériau 107 B sont très similaires à ceux issus de la carotte 107 A, mais une distribution beaucoup plus unimodale, qui reste centrée sur le diamètre de la famille principale initiale, est néanmoins observée. L'augmentation majoritaire concerne la proportion des pores de très grande taille (de diamètre compris entre 10 et 100 µm).

La distribution obtenue avec l'échantillon 106-4 (Figure 73) reste beaucoup plus proche de celle mesurée avant altération. La distribution reste unimodale et le diamètre le plus représenté n'évolue pas avec le vieillissement, mais la proportion des pores de plus grande

taille augmente légèrement. Les différences d'amplitude dans les augmentations de taille de pores des échantillons 106 et 107 A et B sont liées aux différences de composition de ces matériaux. En effet, la présence de zones moins réactive en surface des échantillons issus de la Zone de Transition (107 A et B) entraîne une altération plus localisée que celle obtenue avec le Comblanchien (106), bien plus surfacique et modifiant donc beaucoup moins la porosité. Ceci est confirmé au vu des cartographies X de la surface des échantillons (Figure 71).

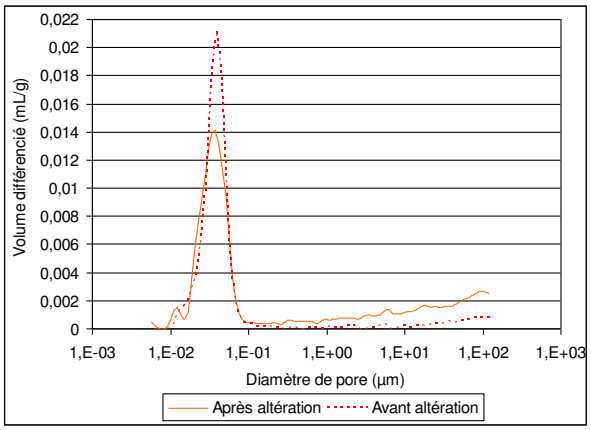
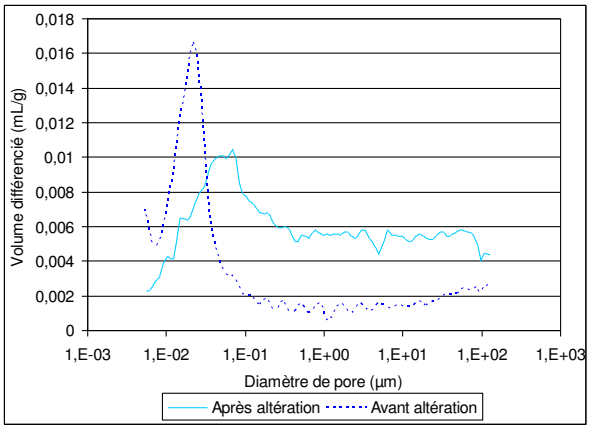
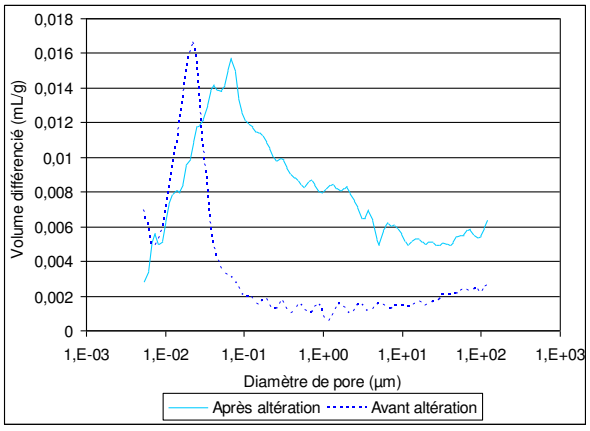


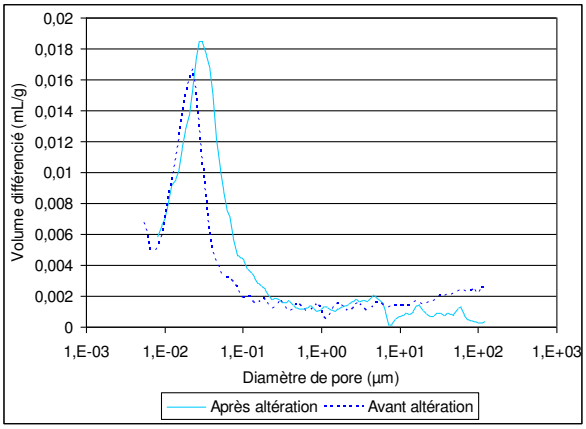
Figure 73 : Distribution de taille de pore de l'échantillon 106-4 altéré par diffusion



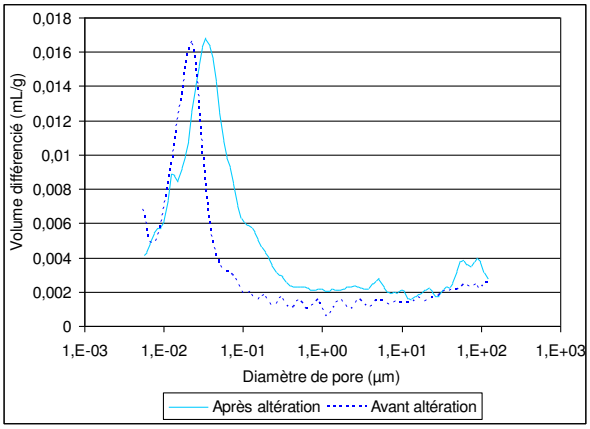
a : Echantillon 107 A-4



b : Echantillon 107 A-8

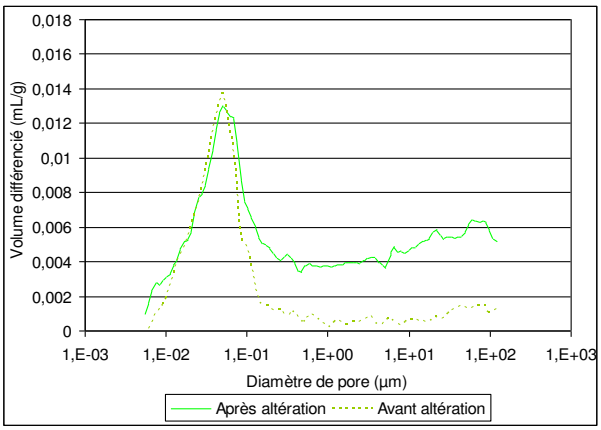


c : Echantillon 107 A-3

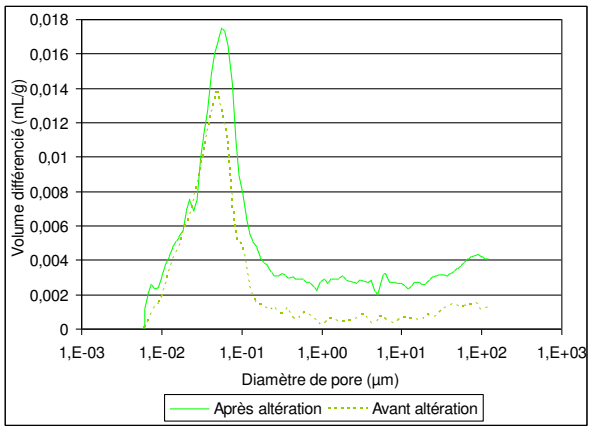


d : Echantillon 107 A-7

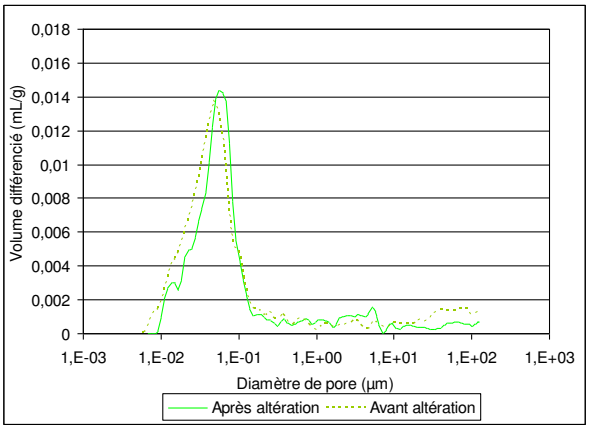
Figure 74 : Distributions de taille de pores des échantillons de la carotte 107 A altérés par diffusion (a et b) et perméation (c et d)



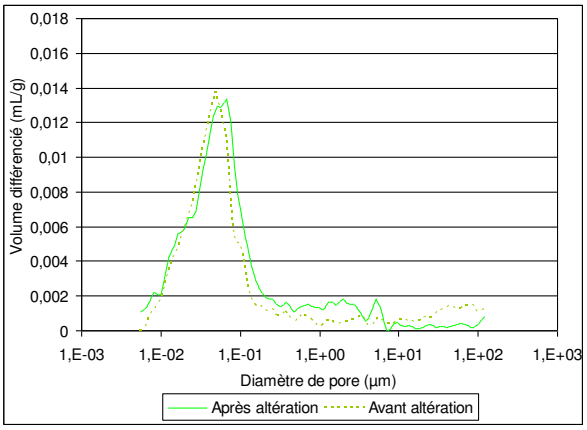
a : Echantillon 107 B-2



b : Echantillon 107 B-8



c : Echantillon 107 B-3



d : Echantillon 107 B-9

Figure 75 : Distributions de taille de pores des échantillons de la carotte 107 B altérés par diffusion (a et b) et perméation (c et d)

Ces distributions sont en accord avec les schémas d'altération attendus. En effet, la diffusion étant un mode de transport lent et les cinétiques de réaction des carbonates étant élevées, il faut s'attendre à une augmentation progressive des rayons de pores avec la durée d'altération, très marquée en surface et de moins en moins importante à mesure que l'on pénètre dans le matériau. La Figure 76 propose une schématisation de ce processus d'altération à l'échelle d'un pore traversant l'échantillon et assimilé à un cylindre.

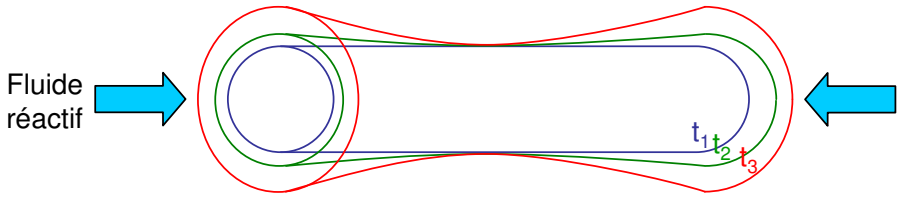


Figure 76 : Représentation théorique de l'altération d'un pore par diffusion ($t_3 > t_2 > t_1$)

L'altération par perméation de saumure acidifiée conduit à des distributions de taille de pore très différentes de celles obtenues par diffusion. La proportion des pores de grandes tailles n'augmente pas ou très peu, et diminue même dans certains cas. Un léger décalage du pic principal est observé, révélant une augmentation du diamètre des pores les plus représentés. Le vieillissement par perméation conduit donc à une faible augmentation de taille de pore mais beaucoup plus homogène que dans le cas diffusif. Un effet d'entrée conduisant à un léger évasement au contact du réservoir amont est également tout à fait envisageable. Une altération de ce type est représentée dans la Figure 77.

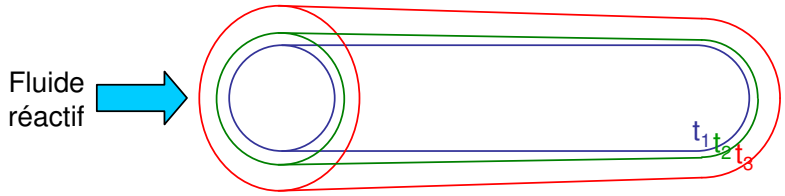


Figure 77 : Représentation théorique de l'altération d'un pore par perméation ($t_3 > t_2 > t_1$)

5.2. Etude des paramètres de transport

Ces modifications du réseau poreux ont évidemment des répercussions sur les paramètres de transport. Afin de quantifier les effets des deux types d'altération sur les propriétés de confinement des matériaux, une caractérisation des échantillons vieillis a été réalisée en utilisant les techniques expérimentales présentées dans le Chapitre 3. La pression résiduelle, les coefficients de diffusion de l'eau tritiée et de l'ion bicarbonate, et la perméabilité intrinsèque ont donc été mesurés sur les éprouvettes altérées par diffusion et perméation de saumure acidifiée. Quatre échantillons n'ont pu être utilisés que pour les expériences de diffusion : les éprouvettes 106-8, 107 A-8 et 107 B-8, exposés au carbone 14, et l'échantillon 107 A-4, qui s'est fracturé lors de son démontage de la cellule de diffusion.

5.2.1. Mesure de la pression résiduelle

Comme pour les échantillons initiaux, des mesures de pression résiduelle ont été réalisées sur les éprouvettes vieillies. Le Tableau 31 présente les résultats obtenus après altération des matériaux et les compare aux valeurs issues de l'étude des échantillons initiaux. Dans le cas des éprouvettes altérées par diffusion, pour lesquelles une mesure avant vieillissement n'avait pas été réalisée, c'est la valeur moyenne initiale, calculée à partir des autres échantillons de la même carotte qui est utilisée.

	N° d'échantillon	N° d'essai	Pression résiduelle Saumure/N_2 après altération (bar)	Pression résiduelle Saumure/N_2 avant altération (bar)
Altération par diffusion	**106-4**	1	4,7	6,7*
	107 A-4	1	Fracture de l'échantillon	5,0*
	107 B-2	1	1,5	14,3*
Altération par perméation	**106-9**	1	< 1	5,2
	107 A-3	1 2	4,1 4,0	4 ,0
	107 A-7	1 2	1,9 1,8	6,1
	107 B-3	1 2	19,2 17,7	15,8
	107 B-9	1 2	5,1 4,8	12,8
	109-2	1	< 1	< 1

* Valeur moyenne calculée à partir des autres échantillons de la même carotte

Tableau 31 : Résultats des mesures de pression résiduelle sur les échantillons altérés

Les résultats varient sensiblement d'un échantillon à l'autre, mais certaines tendances peuvent néanmoins être dégagées. Les phénomènes capillaires étant grandement contrôlés par le diamètre des pores, les distributions de taille obtenues après altération peuvent en partie expliquer ces tendances.

Tout d'abord, une diminution de la pression résiduelle est observée avec les éprouvettes 106-4 et 107 B-2, altérées par diffusion. Cette diminution est très forte pour l'échantillon 107 B-2, ce qui semble logique au vu de l'importante proportion de macropores qu'il contient après altération (Figure 75a). La baisse de la pression résiduelle est nette mais beaucoup moins importante avec l'échantillon 106-4. Là encore, ce résultat prend tout son sens au regard de la distribution de taille de pores. En effet, après vieillissement, la teneur des pores de diamètre important augmente, mais beaucoup moins qu'avec l'échantillon précédent. Cette tendance aurait pu être confirmée avec l'étude de l'échantillon 107 A-4 dans lequel une forte augmentation de la proportion de macropores a été observée, et qui devrait donc voir sa pression résiduelle fortement diminuée.

Parmi les échantillons altérés par perméation, les échantillons 106-9 et 109-2 sont à mettre à part puisque d'importants chemins préférentiels ont été créés lors de leur vieillissement. La pression résiduelle est donc extrêmement faible et, à l'instar de celle de l'échantillon 109-2 initial, non mesurable précisément.

Enfin, les distributions de taille de pores des quatre échantillons restants n'ont que peu évolué avec l'altération des matériaux. Seule une légère augmentation de la proportion des pores de diamètre compris entre 0,1 et 10 µm et entre 1 et 10 µm peut respectivement être observée avec les échantillons 107 A-7 et 107 B-9. Cette faible hausse semble pourtant fortement influer sur la pression résiduelle mesurée puisque cette dernière est respectivement diminuée d'un facteur 3 et 4 pour ces deux échantillons. Pour les échantillons 107 A-3 et 107 B-3, la teneur des pores de grand diamètre ne varie pas ou diminue même légèrement. Les valeurs de pression résiduelle mesurées sont conformes à ces données puisqu'elles ont été trouvées respectivement égale et supérieure aux valeurs initiales obtenues avec ces deux éprouvettes.

Ces différents résultats montrent que la pression résiduelle est fortement modifiée par l'apparition de pores de taille importante, comprise environ entre 1 et 10 µm. Les pressions capillaires associées à ces diamètres sont respectivement égales à 2,6 et 0,26 bar, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur des pressions résiduelles mesurées dans les échantillons présentant des pores de telle dimension.

L'altération la moins favorable du point de vue du piégeage capillaire semble donc être celle menée par diffusion de la saumure acidifiée, conduisant à une forte proportion de pores de cette taille. Ces différentes interprétations sont évidemment affaiblies par l'absence de distributions de taille de pores initiales correspondant exactement à chacun des échantillons étudiés. Cette incertitude est malheureusement inévitable, mais est néanmoins réduite par la cohérence trouvée entre les distributions de taille de pores et les pressions résiduelles mesurées.

5.2.2. Propriétés de diffusion

Les propriétés diffusives des échantillons altérés par diffusion d'une saumure saturée en CO_2 dissous ont été étudiées. Pour cela, le coefficient de diffusion de l'eau tritiée a été mesuré pour toutes les éprouvettes vieillies de cette manière. L'obtention de celui des ions bicarbonates était aussi envisagée avec les échantillons 106-8, 107 A-8 et 107 B-8, mais la durée très longue nécessaire à l'établissement d'un régime permanent n'a pas permis d'atteindre une valeur définitive pour les deux premiers à l'instant où sont écrites ces lignes (Figure 78). Egalement, afin de réduire les temps d'expérience, un procédé de double

marquage a été utilisé pour ces trois échantillons, consistant à faire diffuser simultanément les deux espèces d'intérêt (HTO et $H^{14}CO_3^-$). Les deux processus peuvent ensuite être décorrélé grâce aux énergies d'émission très différentes de ces éléments (de 0 à 18,6 keV pour HTO et de 0 à 156 keV pour $H^{14}CO_3^-$). Malheureusement, une séparation complète n'a pas été obtenue et un pic de flux dû à la présence d'eau tritiée empêche la prise en compte du régime transitoire lors de l'interprétation des expériences de diffusion des ions $H^{14}CO_3^-$ (Figure 79).

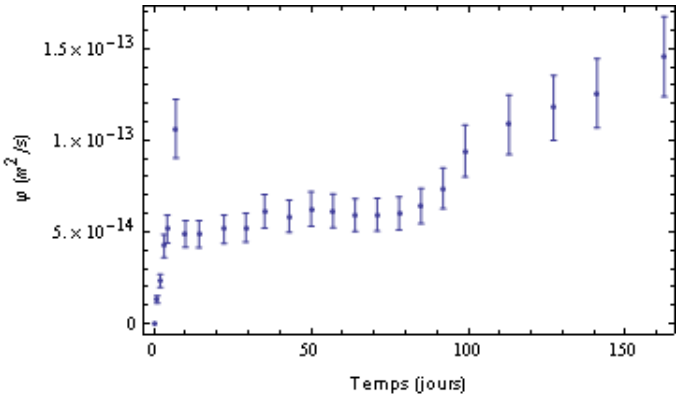


Figure 78 : Mesures de diffusion d'$H^{14}CO_3^-$ dans l'échantillon 106-8

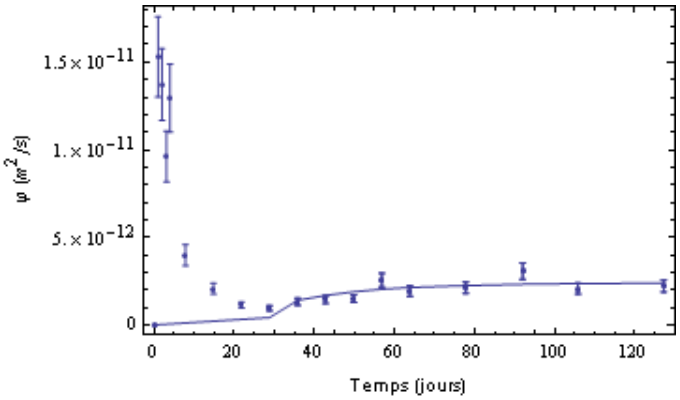


Figure 79 : Mesures de diffusion d'$H^{14}CO_3^-$ dans l'échantillon 107 B-8

Les résultats obtenus avec les différents échantillons avant et après leur altération sont présentés dans le Tableau 32. La technique de mesure utilisée est la méthode de diffusion au travers, qui permet, comme cela avait été montré en 3.1.2.2.1, une estimation de la porosité-retard accessible au traceur. Cependant l'étude des échantillons initiaux avait mis en évidence les fortes incertitudes sur ce paramètre. La porosimétrie mercure fournissant une valeur beaucoup plus stable de la porosité connectée d'un échantillon, il a donc été choisi de ne pas tenir compte des valeurs obtenues à l'issue des essais de diffusion sur les matériaux altérés.

• N° • d'échantillon	• N° • d'essai	• Coefficient de diffusion • effectif après altération ($m^2.s^{-1}$)	• Coefficient de diffusion • effectif avant altération ($m^2.s^{-1}$)
		• Eau tritiée	
• 106-4	1	$2,0 \pm 0,1 \times 10^{-12}$	$4,5 \times 10^{-12}$
• 106-8	1	$1,6 \pm 0,1 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-12}$
• 107 A-4	1 2	$8,6 \pm 0,5 \times 10^{-12}$ $8,7 \pm 0,5 \times 10^{-12}$	$1,08 \times 10^{-11}$
• 107 A-8	1	$2,3 \pm 0,1 \times 10^{-11}$	$1,41 \times 10^{-11}$
• 107 B-2	1 2	$6,2 \pm 0,3 \times 10^{-12}$ $6,4 \pm 0,3 \times 10^{-12}$	$5,5 \times 10^{-12}$
• 107 B-8	1	$7,9 \pm 0,2 \times 10^{-12}$	$4,9 \times 10^{-12}$
		• Ions bicarbonates marqués	
• 107 B-8	1	$2,4 \pm 0,2 \times 10^{-12}$	$1,4 \times 10^{-12}$ *

* Valeur mesurée sur un autre échantillon de la même carotte

Tableau 32 : Résultats des mesures de coefficient de diffusion sur les échantillons altérés

Les mesures révèlent des comportements différents selon les matériaux. Les éprouvettes issues de la carotte 106 ainsi que l'échantillon 107 A-4 voient leurs propriétés de diffusion légèrement diminuer. A l'inverse, les coefficients de diffusion de l'eau tritiée mesurés pour les échantillons 107 A-8, 107 B-2 et 107 B-8 altérés sont supérieurs aux valeurs obtenues initialement. Egalement, bien que ne pouvant comparer des mesures avant et après altération

pour un même échantillon, le coefficient de diffusion des ions bicarbonates marqués au carbone 14 semble aussi augmenter pour l'éprouvette 107 B-8.

Ces différentes variations des coefficients de diffusion sont observées alors que tous ces échantillons présentent des augmentations de porosité. Ce dernier paramètre ne permet donc pas à lui seul d'expliquer les variations des propriétés diffusives, et les comportements observés sont également dus à des variations de la tortuosité des matériaux, différentes d'un échantillon à l'autre. Afin d'estimer ces variations, l'Équation 63, reliant les coefficients de diffusion avant et après altération aux propriétés des éprouvettes, peut être déduite de l'Équation 9 du Chapitre 1.

$$\frac{\tau_{fin}}{\tau_{ini}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{fin}}{\varepsilon_{ini}} \frac{D_{e,ini}}{D_{e,fin}}} \qquad \textbf{Équation 63}$$

Avec : D_e : le coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$), ε : la porosité d'un échantillon (-), τ : sa tortuosité (-), les indices *ini* et *fin* : références aux valeurs respectivement avant et après altération.

Cette équation a été appliquée pour calculer les variations de tortuosité des différents échantillons, et les résultats sont présentés dans le Tableau 33.

• N° d'échantillon	• Variation de tortuosité (-)
• Eau tritiée	
• 106-4	1,9
• 106-8	1,2
• 107 A-4	1,3
• 107 A-8	1,0
• 107 B-2	1,3
• 107 B-8	1,0
• Ions bicarbonates marqués	
• 107 B-8	1,0

Tableau 33 : Evolution calculée des tortuosités

Excepté pour les échantillons 107 A-8 et 107 B-8 pour lesquelles elle n'évolue pas ou très peu, la tortuosité augmente pour toutes les éprouvettes altérées, jusqu'à atteindre près de deux fois la valeur initiale pour l'échantillon 106-4. Ces hausses sont représentatives d'un réarrangement des réseaux poreux sans doute lié à des phénomènes de dissolution/précipitation ou de migration de particules, conduisant à la fermeture de certains pores. Un comportement similaire est décrit par Izgec et al. (2008a), lorsque l'injection de CO_2 dans une roche carbonatée a conduit à une hausse globale de porosité mais accompagnée de diminutions locales. Une expérience très proche a aussi permis de visualiser la forte tortuosité du chemin créée par le fluide lors du vieillissement d'un calcaire d'Indiana (Grigg et Svec, 2003). Les travaux de Sterpenich et al. (2009), consistant en l'altération par diffusion d'un calcaire oolithique, montrent également une diminution de la connectivité due à la précipitation de phases carbonatées dans les plus petits pores.

Ces résultats montrent bien l'importance de l'organisation du réseau poreux pour les phénomènes diffusifs. Cela rend le coefficient de diffusion particulièrement difficile à prédire, comme le montrent les travaux de Daian (2000) sur la validité des différents modèles permettant une estimation des paramètres de transfert à partir des données du réseau poreux.

5.2.3. Perméabilité

Des mesures de la perméabilité intrinsèque ont été réalisées après l'altération des échantillons. La méthode expérimentale utilisée est celle présentée en 3.1.3.2, excepté pour les échantillons 106-9 et 109-2 dont la perméabilité était trop forte pour pouvoir être mesurée avec les équipements disponibles par cette technique. Elles ont donc été estimées par deux méthodes différentes.

Pour l'échantillon 106-9, l'écoulement est considéré avoir lieu majoritairement dans le chemin formé. Un gradient de pression de 10 bar a donc été simulé dans la géométrie représentée dans la Figure 72, et le débit volumique en sortie a été calculé. La perméabilité a ensuite été déduite par application de la loi de Darcy (Équation 32).

$$k_\infty = \frac{L\mu_l Q_l}{S\Delta P} \qquad \textbf{Équation 64}$$

Avec : k_∞ : la perméabilité intrinsèque (m^2), L et S : la longueur de l'échantillon et la surface de sa section droite (m et m^2), μ_l : la viscosité dynamique du liquide (Pa.S), Q_l : le débit volumique de liquide calculé ($m^3.s^{-1}$), ΔP : la différence de pression entre l'amont et l'aval (Pa)

Pour l'échantillon 109-2, une mesure a été réalisée avec un débitmètre massique Analyt MTC 35827, qui impose un débit dans l'éprouvette et donne la différence de pression qui en résulte. Pour ces deux échantillons, une perméabilité de l'ordre de 10^{-14} m^2 a été trouvée.

Les mesures sur les autres échantillons ont été réalisées avec une pression de confinement de 200 bar. Pour les éprouvettes 107 A-7 et 107 B-3, la perméabilité sous un confinement de 90 bar a également été mesurée. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 34, et sont comparés avec les valeurs initiales.

	N° d'échantillon	N° d'essai	Perméabilité intrinsèque après altération (m^2)		Perméabilité intrinsèque avant altération (m^2)	
			P_c = 90 bar	P_c = 200 bar	P_c = 90 bar	P_c = 200 bar
Altération par diffusion	106-4	1	-	$1,1 \pm 0,2 \times 10^{-19}$	-	$1,4\times10^{-19}$ *
		2	-	$1,3 \pm 0,2 \times 10^{-19}$	-	
	107 B-2	1	-	$1,6 \pm 0,2 \times 10^{-18}$	-	$5,6\times10^{-19}$ *
Altération par perméation	106-9	1	-	4×0^{-14} **	-	$2,0\times10^{-19}$
	107 A-3	1	-	$1,8 \pm 0,3 \times 10^{-18}$	-	$3,8\times10^{-19}$
		2	-	$2,0 \pm 0,3 \times 10^{-18}$	-	
	107 A-7	1	$1,0 \pm 0,2 \times 10^{-18}$	$5,0 \pm 0,8 \times 10^{-19}$	$2,0\times10^{-18}$	$8,3\times10^{-19}$
	107 B-3	1	$8,1 \pm 1,2 \times 10^{-19}$	$3,9 \pm 0,6 \times 10^{-19}$	$7,7\times10^{-19}$	$4,3\times10^{-19}$
	107 B-9	1	-	$1,1 \pm 0,2 \times 10^{-18}$	-	$8,3\times10^{-19}$
		2	-	$1,0 \pm 0,2 \times 10^{-}$	-	

• **109-2**	1	-	5×10^{-14} **	-	$2{,}2\times10^{-17}$

* Valeur moyenne calculée à partir des autres échantillons de la même carotte
** Valeur estimée par une méthode différente du gaz-traceur

Tableau 34 : Résultats des mesures de perméabilité sur les échantillons altérés

Comme cela avait été le cas pour la pression résiduelle et les coefficients de diffusion, des évolutions très variables de la perméabilité intrinsèque sont observées d'un échantillon à un autre.

Les échantillons 106-9 et 109-2 voient leur perméabilité très fortement augmenter, en raison de la taille très importante des chemins créés par l'écoulement du fluide réactif.

La perméabilité des éprouvettes 106-4 et 107 B-2, altérées par diffusion, est respectivement égale et environ deux fois supérieure à la valeur mesurée initialement. Ces variations peuvent être expliquées par l'évolution des distributions de taille de pores, ce paramètre contrôlant fortement la perméation d'un fluide. L'altération du premier échantillon a pour conséquence une légère augmentation de la proportion des pores de plus grande taille, mais ne modifie pas le diamètre le plus représenté. La distribution n'évolue donc que peu, ce qui est bien en accord avec la valeur de perméabilité obtenue. Avec l'échantillon 107 B-2, la proportion des pores de grande taille est beaucoup plus importante après altération, ce qui correspond bien à une hausse de la perméabilité.

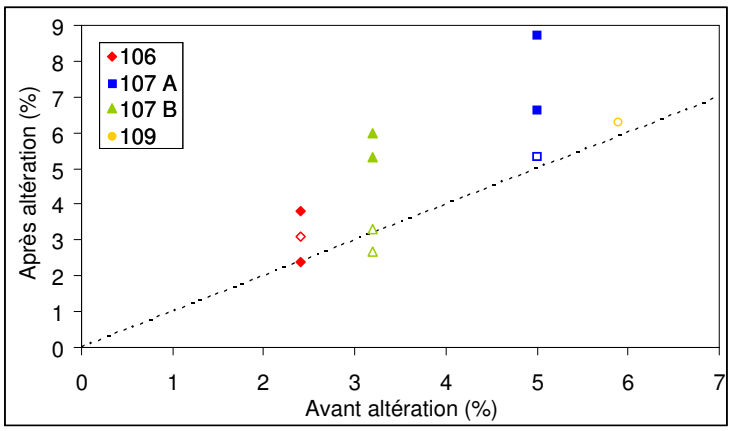
Les résultats obtenus avec les échantillons de la Zone de Transition (107 A et B) altérés par perméation sont différents. La perméabilité de l'éprouvette 107 B-3 est identique avant et après altération, tout comme celle de l'échantillon 107 B-9, qui n'augmente que très faiblement. Une diminution de la perméabilité est observée avec l'échantillon 107 A-7, aussi bien sous une pression de confinement de 90 ou 200 bar, mais elle reste néanmoins de faible amplitude. Là encore, ces résultats sont conformes aux distributions de taille de pores observées après le vieillissement des matériaux, puisque celles-ci ne sont que très peu différentes de celles obtenues initialement. Ces mesures sont également en accord avec plusieurs études de la littérature, où les perméabilités mesurées ne changent pas ou peu après l'altération des matériaux par écoulement d'une saumure riche en CO_2, et ce alors que les phénomènes de dissolution prédominent (Grigg et Svec, 2003; Noiriel et al., 2007; Andreani et al., 2008). Les processus mis en cause pour expliquer ces comportements sont là encore les précipitations locales de minéraux et le bouchage de pores dû à la migration de fines.

A l'inverse, une perméabilité bien plus importante de celle initiale (près de cinq fois supérieure) a été mesurée après le vieillissement de l'échantillon 107 A-3, pour lequel pourtant la distribution de taille de pores est très similaire à celle des autres éprouvettes altérées par perméation. Cette augmentation est difficilement conciliable avec les valeurs des autres propriétés mesurées sur cet échantillon, en particulier avec celle de la pression résiduelle. Une erreur expérimentale est pourtant à exclure, l'essai ayant été réalisé deux fois à plusieurs jours d'intervalle. Un comportement similaire avait été observé par Rimmelé et al. (2009) lors de l'altération d'un grès en présence de CO_2 supercritique humide. Ce vieillissement avait eu pour une conséquence une faible hausse de porosité mais une très forte augmentation de la perméabilité. Les phénomènes ayant conduit à ce comportement particulier restent à l'heure actuelle mal compris.

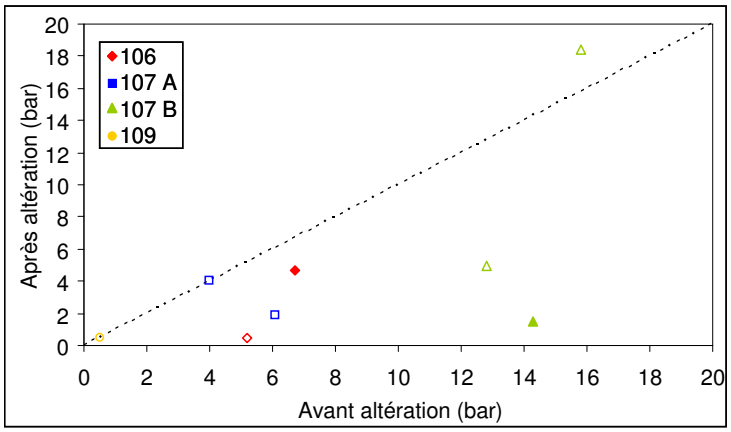
5.3. Conclusion

L'étude des échantillons altérés a permis de quantifier les conséquences d'une exposition des matériaux à des conditions caractéristiques d'un site de stockage de CO_2. D'un point de vue géochimique, peu de transformations ont été observées. Les réactions principales sont la dissolution de la calcite, phénomène très majoritaire, et la dissolution ou précipitation de certaines phases carbonatées.

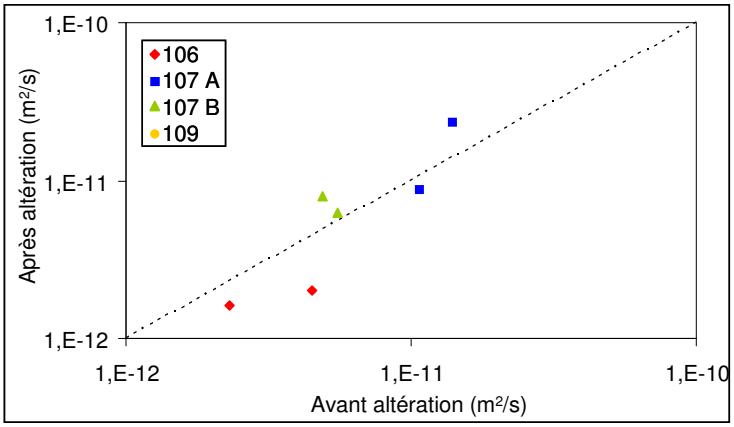
L'analyse du réseau poreux et la mesure des paramètres de transport ont par contre révélé des comportements très variables selon le type d'altération appliqué aux roches et leurs propriétés initiales. Un résumé des évolutions de porosité, pression résiduelle, coefficient de diffusion et perméabilité est présenté dans le Figure 80.



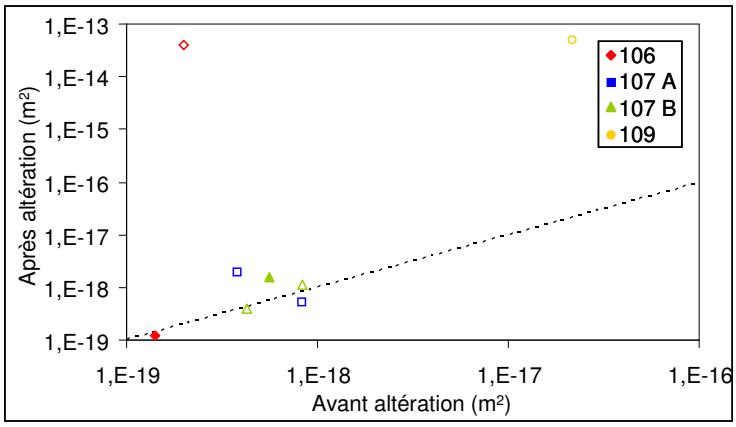
a : Porosité



b : Pression résiduelle



c : Coefficient de diffusion de l'eau tritiée



d : Perméabilité sous un confinement de 200 bar

Figure 80 : Evolution des propriétés de confinement avec le vieillissement des matériaux. Les symboles pleins indiquent un échantillon altéré par diffusion, les symboles vides une altération par perméation.

Le vieillissement par diffusion de saumure acidifiée a conduit à une dissolution relativement surfacique, en particulier pour les matériaux présentant des compositions minéralogiques homogènes, et se traduisant par un agrandissement des pores existants, de moins en moins marqué à mesure que le fluide réactif pénètre dans l'échantillon. La porosité augmente globalement de manière non négligeable, donnant lieu à une forte diminution de la pression résiduelle et à une augmentation de la perméabilité. Les conséquences sur les propriétés diffusives sont par contre beaucoup plus variables, ce processus étant contrôlé par la connectivité des pores plutôt que par leur taille. Un certain réarrangement du réseau poreux semble avoir lieu lors de l'altération, conduisant à une augmentation de la tortuosité et parfois à une diminution des coefficients de diffusion. A l'exception de celle de la pression résiduelle,

fortement modifiée par l'apparition de pores de grande taille, l'évolution des paramètres de transport reste d'amplitude relativement limitée, l'ordre de grandeur étant en moyenne le même avant et après vieillissement.

L'altération par imposition d'un gradient de pression a eu des conséquences très différentes selon les échantillons. Pour la majorité d'entre eux (107 A-3, 107 A-7, 107 B-3, et 107 B-9), l'effet sur la porosité et la distribution de taille de pores est relativement faible, mais semble plutôt conduire à un agrandissement plus homogène des pores que lors d'un vieillissement par diffusion. Un effet d'entrée est néanmoins observé, et l'apparition, même limitée, de méso- et macropores entraîne une diminution relativement importante de la pression résiduelle. A l'inverse, les conséquences sur la perméabilité sont, excepté dans le cas de l'échantillon 107 A-3, négligeables.

Pour deux éprouvettes (106-9 et 109-2), la perméation de fluide réactif a entraîné la formation de chemins préférentiels, catastrophique du point de vue du confinement des fluides. Si cela est peu étonnant pour l'échantillon de Dalle Nacrée (109), qui possédait initialement une forte proportion de macropores et des propriétés de confinement bien moins bonnes que celles des autres carottes, l'étude de l'éprouvette 106-9 saine n'avait par contre révélé aucun défaut structurel. La réactivation très rapide d'une fracture scellée lors du vieillissement de cet échantillon montre toute l'importance de l'intégrité initiale des roches de couverture, et les conséquences dramatiques que pourrait avoir une caractérisation trop imprécise d'un site de stockage.

Si certaines tendances ont pu être dégagées, les conclusions déduites cette étude ne doivent pas être considérées sans un certain recul. En particulier, la durée des expériences ne permettant que l'étude d'un nombre limité d'échantillons, la forte hétérogénéité des matériaux, et l'impossibilité de maîtriser parfaitement les conditions expérimentales entraînent une incertitude inévitable lors de l'interprétation des comportements observés. Les faibles évolutions des propriétés de confinement des roches intègres constituent néanmoins des résultats très intéressants pour le stockage de CO_2 sous des couvertures carbonatées, et encouragent la réalisation d'études supplémentaires.

Chapitre 6 : Modélisation géochimique : extrapolation à un cas de stockage à grande échelle

Les échelles spatiales et temporelles à considérer lors du stockage géologique de CO_2 rendent l'utilisation des outils de modélisation et simulation numérique obligatoire pour étudier le comportement d'un site à long terme. Ce chapitre décrit les travaux réalisés avec les codes de calcul Phreeqc (Parkhurst et Appelo, 1999) et Toughreact (Xu et al., 2004a) conduisant à la modélisation de l'injection de CO_2 sous les roches de couverture de Charmottes.

Ainsi, une première partie présente les équations mathématiques nécessaires à la description des espèces et mécanismes intervenant dans un système géochimique de ce type. L'intégration des données expérimentales et l'ajustement des paramètres a ensuite permis la reproduction numérique des expériences de vieillissement, validant ainsi le modèle défini. Une simulation à grande échelle a enfin été réalisée, décrivant le comportement de la couverture de Charmottes sur une durée de 1000 ans après injection de CO_2 dans l'aquifère sous-jacent.

6.1. Eléments de géochimie

6.1.1. Dissolution du CO_2 en conditions de stockage

En premier lieu, une description correcte de la dissolution de CO_2 dans la saumure est primordiale, puisque ce phénomène contrôle l'acidification de la solution et les concentrations en CO_2 aqueux, acide carbonique et produits de sa dissociation.

L'acidification de la saumure en fonction de la pression de CO_2 décrite dans le Chapitre 1 (Équation 17) est basée sur l'hypothèse des fluides idéaux, permettant de considérer les activités des espèces aqueuses et gazeuses respectivement égales à leur concentration et pression partielle. Cette hypothèse repose sur la possibilité de négliger les interactions électrostatiques entre les espèces, acceptable pour les gaz à faible pression (typiquement à pression atmosphérique) et pour les solutions aqueuses peu concentrées et de faible force ionique. Dans des conditions typiques d'un aquifère salin, où la pression et la salinité sont importantes, l'approximation de fluides idéaux n'est plus valable et les notions d'activité (Équation 65) et de fugacité (Équation 66) doivent être respectivement introduites pour les espèces aqueuses et gazeuses.

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_{norm}} = \gamma_i [i] \qquad \textbf{Équation 65}$$

Avec : a_i : l'activité de l'espèce aqueuse i (-), γ_i : son coefficient d'activité (-), C_i : sa concentration (mol.L^{-1}), $[i]$: sa concentration normée, et C_{norm} = 1 mol.L^{-1}

$$f_i = \zeta_i x_i \frac{P}{P_{norm}} = \zeta_i \frac{P_i}{P_{norm}} = \zeta_i p_i \qquad \textbf{Équation 66}$$

Avec : f_i : la fugacité de l'espèce gazeuse i (-), ζ_i : son coefficient de fugacité (-), x_i : sa fraction molaire dans la phase gazeuse (-), P : la pression totale de la phase gazeuse (bar), P_i : la pression partielle de l'espèce i (bar), p_i : sa pression partielle normée (-), et P_{norm} = 1 bar

Le coefficient d'activité peut être évalué à partir de la salinité de la solution et de sa force ionique. De nombreux modèles existent, couvrant des domaines de salinité et de force ionique plus ou moins étendus (Figure 81).

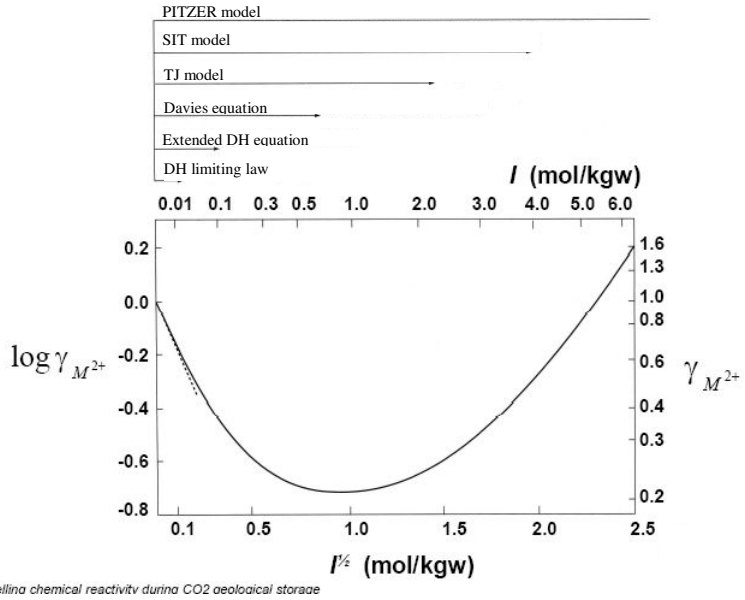


Figure 81 : Evolution du coefficient d'activité d'une espèce hypothétique M^{2+} avec la force ionique *I* et domaines couverts par les différents modèles existants (figure BRGM)

Deux grandes classes de modèles sont à distinguer : ceux de type Debye-Hückel, généralement valables pour une salinité et une force ionique respectivement inférieure à 35 $g.L^{-1}$ et 0,7 $mol.L^{-1}$, et ceux reposant sur un formalisme Pitzer décrivant également les solutions au-delà de ces limites. Malheureusement, les travaux dans ces domaines de forte salinité ne se sont développés que récemment et il y a encore un manque de données thermodynamiques pour décrire des systèmes complexes, en particulier pour les fortes températures. Ainsi, l'option Pitzer du code de calcul géochimique Phreeqc n'est validée qu'à 25°C (Burnol, 2006).

Les modèles de type Debye-Hückel sont donc encore très courants. L'équation de Davies, utilisée par Phreeqc, peut être citée à titre d'exemple (Équation 67).

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3I \right] \qquad \textbf{Équation 67}$$

Avec : A : une constante dépendant de la température (-), z_i : la charge de l'espèce i (-), et I : la force ionique de la solution ($mol.L^{-1}$)

La fugacité peut être décrite par une équation d'état, comme par exemple celle donnée pour le CO_2 dans (Duan et al., 1992) valable sur un large domaine de température et de pression. Ainsi, dans des conditions proches de celles de stockage, soit 100 bar et 100 °C, le coefficient de fugacité vaudrait 0,7839.

La cinétique de dissolution de CO_2 dans les conditions de stockage est très rapide, et les phases gazeuses et aqueuses seront donc considérées tout le temps à l'équilibre (Xu et al., 2004b). Une loi d'action de masse peut donc décrire la dissolution de dioxyde de carbone (Équation 68).

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)} \qquad K_{CO_2} = \frac{a_{CO_2(aq)}}{f_{CO_2(g)}} \qquad \textbf{Équation 68}$$

Avec : K_i : la constante d'équilibre de l'espèce i pour une pression et une température donnée

6.1.2. Equilibre de réaction

L'équilibre d'un solide en solution est défini par son produit de solubilité, déterminé à partir de son bilan stœchiométrique. Le produit de solubilité est obtenu à partir des activités des espèces impliquées, celle d'un solide pur étant par définition égale à un. En prenant l'exemple d'un carbonate d'une forme générale $X\mathrm{CO_3}$, son produit de solubilité est donné dans l'Équation 69.

$$X\mathrm{CO_3} \leftrightarrow X^{2+} + \mathrm{CO_3^{2-}} \qquad P_S = a_{X^{2+},eq} a_{CO_3^{2-},eq} / a_{XCO_3,eq} = a_{X^{2+},eq} a_{CO_3^{2-},eq} \qquad \textbf{Équation 69}$$

Avec : $a_{i,eq}$: l'activité à l'équilibre de l'espèce i (-), P_S : le produit de solubilité du minéral considéré (-)

Dans la plupart des codes géochimiques, la spéciation d'une solution, c'est-à-dire les concentrations des différentes formes de liaison des éléments, est calculée à l'aide de bases de données. Celles-ci définissent des espèces primaires à partir desquelles sont écrites les réactions chimiques. Les équilibres de ces réactions sont régis par des constantes d'équilibre, données empiriques contenues dans la base de données. Ainsi, en reprenant l'exemple du carbonate précédent, son équilibre en solution est calculé au moyen des Équation 70 et Équation 71.

$$X\mathrm{CO_3} + \mathrm{H^+} \leftrightarrow X^{2+} + \mathrm{HCO_3^-} \qquad K_1 = a_{X^{2+},eq} a_{HCO_3^-,eq} / a_{H^+,eq} \qquad \textbf{Équation 70}$$

$$\mathrm{HCO_3^-} \leftrightarrow \mathrm{H^+} + \mathrm{CO_3^{2-}} \qquad K_2 = a_{H^+,eq} a_{CO_3^{2-},eq} / a_{HCO_3^-,eq} \qquad \textbf{Équation 71}$$

Avec : K_j : la constante d'équilibre de la réaction j (-)

L'indice de saturation peut alors être défini pour représenter l'écart à l'équilibre des minéraux en solution (Équation 72).

$$SI_m = \log\left(\frac{IAP_m}{K_m}\right) = \log \Omega_m \qquad \textbf{Équation 72}$$

Avec : SI_m : l'indice de saturation du minéral m (-), K_m : la constante d'équilibre de sa réaction de dissolution/précipitation (-), IAP_m : le produit d'activité ionique de cette réaction, faisant intervenir les activités ioniques des espèces dans la solution considérée (Équation 73) (-), Ω_m : le ratio de saturation minérale (-)

$$IAP_m = a_{X^{2+}} a_{HCO_3^-} / a_{H^+} \qquad \textbf{Équation 73}$$

Avec : a_i : l'activité de l'espèce i dans la solution considérée (-)

Ainsi, lorsque les réactifs et produits sont à l'équilibre, le produit d'activité ionique de la réaction est égal à sa constante d'équilibre et l'indice de saturation est donc nul. Si l'indice de saturation est positif, la solution est sursaturée et le minéral associé va avoir tendance à précipiter. A l'inverse, lorsque l'indice est négatif, une réaction de dissolution a lieu.

Plusieurs expressions permettent de décrire la dépendance thermique des constantes d'équilibre. Ainsi, l'approximation de van 't Hoff permet de calculer une constante d'équilibre à une température donnée en connaissant la valeur de cette constante et de l'enthalpie de réaction à 25°C. Cette relation n'est valable malheureusement que sur un domaine de température limité, et la plupart des bases de données thermodynamiques utilisent donc des expressions empiriques de la forme donnée dans l'Équation 74, où les coefficients sont obtenus par optimisation sur des données expérimentales (Xu et al., 2004b). La gamme de température ainsi décrite va souvent de 0 à 300°C.

$$\log K = A + BT + \frac{C}{T} + D \log T + \frac{E}{T^2} \qquad \textbf{Équation 74}$$

Avec : T : la température (K), A, B, C, D et E : les coefficients associés à la réaction considérée.

Les constantes d'équilibre dépendent également de la pression, mais les effets sont négligeables pour les gammes de pression envisagées et cette dépendance ne sera donc pas prise en compte ici.

6.1.3. Cinétiques réactionnelles

Les réactions de dissolution/précipitation des minéraux sont des processus se déroulant sur des échelles de temps pouvant varier de quelques fractions de seconde à des millions d'années selon la réaction considérée et les conditions dans lesquelles elle se déroule. Les cinétiques réactionnelles doivent donc être prises en compte et sont représentées par une vitesse de réaction.

Celle-ci peut être exprimée comme fonction d'un écart à l'équilibre, de la surface réactive du minéral et, à travers une constante empirique de vitesse, de la température. Elle s'écrit alors, rapportée à la masse du solide, sous la forme donnée dans l'Équation 75 (Lasaga, 1984).

$$r_m = k_m A_m \left(1 - \Omega_m^{\theta}\right)^{\eta} \qquad \textbf{Équation 75}$$

Avec : r_m : la vitesse de réaction de dissolution ou de précipitation du minéral m (mol.kg^{-1}.s^{-1}), k_m : sa constante de vitesse (mol.m^{-2}.s^{-1}), A_m : la surface spécifique réactive du minéral m (m^2.kg^{-1}), θ et η : des paramètres expérimentaux (-), souvent pris égaux à 1

Il faut bien noter que le produit de la constante de vitesse par la surface réactive, parfois appelé constante de vitesse apparente, peut être très différent si le processus est une dissolution ou une précipitation.

La dépendance à la température est comprise dans la constante de vitesse, dont l'activation thermique est décrite par la loi d'Arrhenius (Équation 76).

$$k_m = k_{m,25} \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298{,}15}\right)\right] \qquad \textbf{Équation 76}$$

Avec : $k_{m,25}$: la constante de vitesse à 25°C (mol.m^{-2}.s^{-1}), E_a : l'énergie d'activation (J.mol^{-1}), R : la constante des gaz parfait (J.K^{-1}.mol^{-1}), T : la température (K)

La présence en solution de certaines espèces peut modifier la cinétique d'une réaction, comme par exemple l'ion Fe^{3+} dans le cas de celle de la pyrite. C'est particulièrement vrai pour l'ion H^+, beaucoup de réactions étant activées à pH acide ou basique. Une forme générale de la constante de vitesse peut donc s'écrire selon l'Équation 77.

$$k = k_{25}^{nu} \exp\left[\frac{-E_a^{nu}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298{,}15}\right)\right] + \sum_i k_{25}^{i} \exp\left[\frac{-E_a^{i}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298{,}15}\right)\right] \prod_j a_{ij}^{n_{ij}} \qquad \textbf{Équation 77}$$

Avec : l'exposant nu : référence au mécanisme à pH neutre, i : référence au mécanisme supplémentaire, se déroulant à pH neutre, acide ou basique, a_{ij} : activité de l'espèce j concernée par le mécanisme i (-), n_{ij} : ordre de la réaction pour le mécanisme i et le composant j

Des mesures expérimentales des cinétiques de réaction peuvent se trouver dans la littérature (Golubev et al., 2005; Pokrovsky et al., 2005; Pokrovsky et al., 2009). Une compilation de données expérimentales regroupant les constantes de vitesse pour la dissolution de nombreux minéraux est également donnée dans (Palandri et Kharaka, 2004).

6.1.4. Couplage chimie/transport

Les réactions géochimiques entraînent donc, par des processus de dissolution et de précipitation, une évolution du réseau poreux, ce qui a pour conséquence de modifier les paramètres de transport du matériau. Dans la plupart des codes de calcul de transport géochimique, un couplage fort entre les équations de transport et de réaction n'est pas implémenté, et les deux systèmes sont résolus alternativement et reliés au moyen d'un

algorithme de couplage plus ou moins complexe. L'influence de l'altération du milieu poreux sur l'écoulement n'est également pas toujours prise en compte. Elle est parfois décrite au moyen de relations entre les paramètres de transport du milieu et sa porosité. Cette description reste sommaire et ne permet qu'une approximation des systèmes naturels. Cependant, la complexité des phénomènes de variations de tortuosité ou de bouchage de pores rendent, à l'heure actuelle, impossibles des approches plus quantitatives.

Dans la suite de ce travail, seule l'évolution de la perméabilité avec celle de la porosité sera considérée. De nombreux modèles proposent des relations empiriques entre ces deux paramètres en fonction des milieux poreux considérés (Xu et Yu, 2008). Une équation souvent utilisée pour les milieux poreux naturels est dérivée d'une simplification de l'équation de Kozeny-Carman, et ne tient pas compte des changements de taille de grains, tortuosité et surface spécifique (Équation 78) (Xu et al., 2006; Izgec et al., 2008b).

$$k = k_i \left(\frac{1-\varepsilon_{ini}}{1-\varepsilon} \right)^2 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{ini}} \right)^3 \qquad \textbf{Équation 78}$$

Avec : k : la perméabilité (m²), ε : la porosité (-), l'indice *ini* : la valeur initiale du paramètre

6.2. Modélisation des essais d'altération

La reproduction numérique des expériences de vieillissement a été faite en utilisant les codes de calcul Phreeqc et Toughreact. Le premier présente l'avantage de permettre facilement la modélisation des différentes étapes de l'altération, comme la montée en température ou le dégazage, en utilisant les résultats (assemblage minéralogique, composition ionique d'une saumure,…) d'une simulation comme point de départ de la suivante. L'implantation des mécanismes de transport est par contre limitée, et il est notamment impossible de prendre en compte la rétroaction de la chimie sur le transport. Toughreact, utilisé dans cette étude avec l'interface graphique Petrasim et le module d'équation d'état ECO2N, est issu de l'outil numérique Tough2, créé pour modéliser les transferts de fluides multiphasiques et de chaleur dans les sols. Il est donc mieux adapté à la description des phénomènes de transport et permet également de relier l'évolution de perméabilité à celle de porosité. La description de l'intégralité d'une expérience d'altération et de ses différentes phases est par contre très complexe à réaliser avec ce logiciel.

Le choix a donc été fait de combiner ces deux codes de calcul pour décrire les essais de vieillissement. Phreeqc a été utilisé pour réaliser des calculs « batch », c'est-à-dire sans transport de matière, des différentes étapes d'une altération par diffusion. Cela a notamment permis d'obtenir une première approximation de certains paramètres de modélisation, trop complexes pour être mesurés expérimentalement. Toughreact, en reprenant les données fournies par Phreeqc, a été utilisé afin de modéliser le transport réactif, par diffusion et perméation, d'une saumure saturée en CO_2 dissous dans les échantillons. La cohérence des résultats fournis par les deux codes a été vérifiée lors du calcul des eaux initiales, puis à nouveau après réaction avec la roche et le CO_2. Le lien avec les travaux expérimentaux a été fait en comparant d'une part la composition finale de la saumure fournie par Phreeqc et celle obtenue par dosage ionique, et d'autre part les propriétés du solide après altération mesurées expérimentalement et celles calculées par Toughreact. La Figure 82 résume la stratégie de modélisation adoptée, en représentant les différentes étapes d'une altération modélisées ainsi que les liens entre les deux codes et les mesures expérimentales.

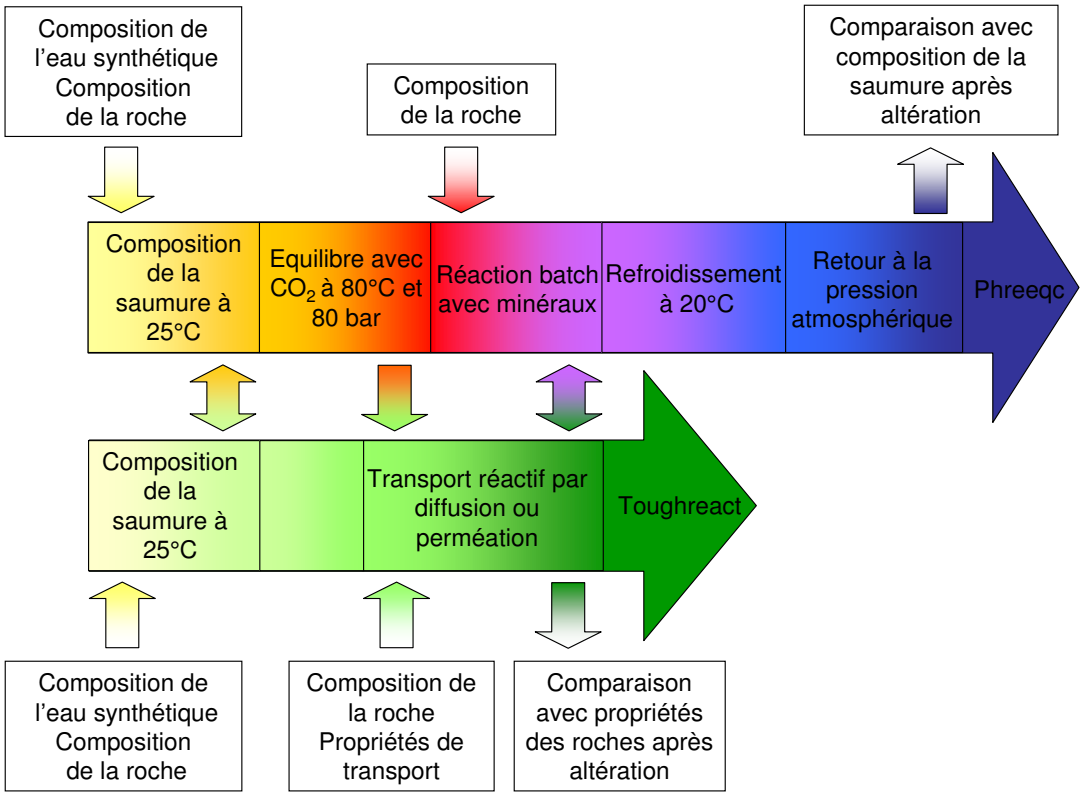


Figure 82 : Stratégie de modélisation adoptée

6.2.1. Calculs des conditions aux limites et initiales

6.2.1.1. *Base de données et composition minéralogiques initiales*

Cette stratégie nécessite une harmonisation des codes afin que les résultats qu'ils fournissent pour un même problème soient les plus proches possibles. Même si une égalité parfaite est impossible compte tenu des modèles d'activité ou algorithmes de résolutions différents utilisés par ces deux codes de calcul, la cohérence des simulations réalisées peut être renforcée en modifiant leurs bases de données thermodynamiques.

Pour le logiciel Phreeqc, la base de données du Lawrence Livermore National Laboratory (llnl.dat) a été utilisée, dans laquelle ont été rajoutées les données relatives à l'ankérite, minéral initialement manquant, et provenant de la base EQ3/6 (Wolery, 1992).

Toughreact utilise la base de données thermXu4.dat (Xu et al., 2006), qui est une version modifiée de la base EQ3/6. Les constantes d'équilibre de certaines réactions et les volumes molaires de certains minéraux, qui présentaient des différences significatives avec les données de Phreeqc, ont été modifiés. Le Tableau 35 résume les données massiques et volumiques des minéraux primaires qui ont été retenus.

• Minéral	• Masse molaire • ($g.mol^{-1}$)	• Volume molaire • ($cm^3.mol^{-1}$)	• Fraction volumique initiale (-)			
			• 106	• 107 A	• 107 B	• 109
• Calcite	100,087	36,934	0,9665	0,8208	0,8365	0,9632
• Ankérite	196,400	30,100	0	0,0458	0,0651	0
• Dolomite	184,000	64,365	0,0283	0	0	0
• Pyrite	119,979	23,940	0,0007	0,0047	0,0021	0,0152
• Quartz	60,084	22,688	0,0006	0,0429	0,0314	0,0216
• Illite	383,899	103,900	0	0,0705	0,0515	0

• **Kaolinite**	258,159	99,520	0,0039	0,0153	0,0133	0

Tableau 35 : Données massiques et volumiques des minéraux primaires

6.2.1.2. *Calcul des conditions initiale et aux limites*

La composition de la saumure saturant initialement un échantillon a été calculée en modélisant l'ajout de quatre grammes de la roche correspondante broyée à l'eau synthétique, dont la composition est reportée dans le Tableau 6. Le modèle est isotherme à 25°C et la durée simulée est de 10 jours. Ce calcul a été réalisé en batch avec les deux codes et permet ainsi de vérifier la convergence des résultats.

Les cinétiques de réaction sont prises en compte, exceptée pour la calcite qui est considérée tout le temps à l'équilibre. Le formalisme utilisé pour décrire la cinétique est celui décrit en 6.1.3, et les constantes de vitesse de dissolution et les énergies d'activation utilisées proviennent de (Palandri et Kharaka, 2004), à l'exception de la pyrite pour laquelle le mécanisme simplifié donné dans (Xu et al., 2005) a été adopté. Egalement, les données relatives à la dolomite désordonnée et la smectite ont été utilisées pour remplacer celles concernant l'ankérite et l'illite, minéraux absents de la compilation de Palandri et Kharaka (Kervévan et al., 2008).

La cinétique des réactions de précipitation est en général inférieure à celle des phénomènes de dissolution, mais très peu d'études expérimentales ont malheureusement été réalisées sur ce sujet. Dans un premier temps, et comme dans beaucoup d'études numériques (Gunter et al., 2000; Gherardi et al., 2007; Xu et al., 2010), les constantes de vitesse de précipitation seront considérées égales à celles de dissolution. La composition initiale de la saumure synthétique préparée étant proche de celle équilibrée avec les roches et peu de réactions étant donc attendues, cette approximation est ici acceptable.

Un autre point problématique dans la description cinétique des réactions géochimiques concerne le choix de la surface réactive des minéraux, paramètre difficilement mesurable. Un protocole expérimental est par exemple présenté dans les travaux de Kieffer et al. (1999) ou Colon et al. (2004), mais n'est applicable qu'aux roches de composition relativement simple. Deux méthodes différentes sont donc couramment employées dans la littérature afin d'estimer ce paramètre. La première consiste à évaluer la surface réactive à partir de la surface spécifique totale mesurée par la méthode BET. Les interactions avec les minéraux se faisant sur des sites particuliers, la surface réactive est diminuée de un à trois ordres de grandeur par rapport à la surface spécifique (Gaus et al., 2008). La seconde méthode propose une approche de la surface réactive à partir de la surface géométrique, calculée en supposant un réseau cubique de sphères tronquées. Un facteur d'ajustement est ensuite introduit afin de prendre en compte certains effets liés à la multi-minéralogie des matériaux, tel l'enrobage des grains.

Ce premier calcul consiste en la réaction de roche réduite en poudre, dont la surface spécifique est très différente de celle mesurée sur le matériau massif en 2.3.3. Les surfaces réactives considérées sont donc issues de la seconde technique. Les valeurs utilisées proviennent de (Xu et al., 2005) et sont très souvent reprises dans la littérature. Les données cinétiques prises en compte pour les réactions géochimiques des différents minéraux sont résumées dans le Tableau 36.

Minéral	Mécanisme neutre		Mécanisme acide			Mécanisme basique			Surface réactive
	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	n_{H+} (-)	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	n_{H+} (-)	(cm^2.g^{-1})
Calcite	Equilibre	-	-	-	-	-	-	-	-
Ankérite*	$2{,}95\times10^{-8}$	56,7	$6{,}46\times10^{-4}$	36,1	0,50	-	-	-	9,8
Dolomite	$2{,}51\times10^{-9}$	95,3	$1{,}74\times10^{-4}$	56,7	0,50	-	-	-	9,8
Pyrite**	$4{,}00\times10^{-11}$	62,76	-	-	-	-	-	-	12,9
Quartz	$3{,}98\times10^{-14}$	90,9	-	-	-	-	-	-	9,8
Illite***	$1{,}66\times10^{-13}$	35,0	$1{,}05\times10^{-11}$	23,6	0,34	$3{,}02\times10^{-17}$	58,9	-0,40	151,6
Kaolinite	$6{,}61\times10^{-14}$	22,2	$4{,}90\times10^{-12}$	65,9	0,78	$8{,}91\times10^{-18}$	17,9	-0,47	151,6

* données relatives à la dolomite désordonnée ** mécanisme simplifié issu de (Xu et al., 2005)
*** données relatives à la smectite

Tableau 36 : Données cinétiques utilisées pour les calculs de composition des saumures

Les compositions calculées des eaux initiales, appelées eaux n°1 par la suite, sont reportées dans le Tableau 37. Les concentrations totales des espèces primaires sont données ici, et non le détail de la spéciation. Ces valeurs représentent donc la somme des concentrations de tous les complexes aqueux issus de la dissociation de cette espèce primaire. Ainsi, par exemple, la concentration des ions bicarbonates indiquée dans ce tableau est la somme des concentrations des espèces HCO_3^-, $CO_{2\,(aqueux)}$, CO_3^{2-}, etc… Une comparaison des compositions calculées avec les deux codes est donnée dans la Figure 83.

Espèce primaire	Eaux n°1, initiales : Concentration totale (mol.L^{-1})							
	106		107 A		107 B		109	
	Phreeqc	Tough.	Phreeqc	Tough.	Phreeqc	Tough.	Phreeqc	Tough.
pH	7,759	7,782	7,759	7,782	7,759	7,782	7,759	7,783
Al^{3+}	$4{,}20\times10^{-12}$	$1{,}62\times10^{-12}$	$2{,}11\times10^{-10}$	$8{,}56\times10^{-11}$	$1{,}51\times10^{-10}$	$6{,}34\times10^{-10}$	0	0
HCO_3^-	$2{,}46\times10^{-3}$	$2{,}49\times10^{-3}$	$2{,}46\times10^{-3}$	$2{,}49\times10^{-3}$	$2{,}46\times10^{-3}$	$2{,}49\times10^{-3}$	$2{,}46\times10^{-3}$	$2{,}49\times10^{-3}$
Ca^{2+}	$1{,}87\times10^{-3}$	$1{,}89\times10^{-3}$	$1{,}87\times10^{-3}$	$1{,}89\times10^{-3}$	$1{,}87\times10^{-3}$	$1{,}89\times10^{-3}$	$1{,}87\times10^{-3}$	$1{,}89\times10^{-3}$
Cl^-	$7{,}17\times10^{-2}$	$7{,}27\times10^{-2}$	$7{,}17\times10^{-2}$	$7{,}27\times10^{-2}$	$7{,}17\times10^{-2}$	$7{,}27\times10^{-2}$	$7{,}17\times10^{-2}$	$7{,}26\times10^{-2}$
Fe^{2+}	$2{,}39\times10^{-11}$	$9{,}11\times10^{-12}$	$1{,}16\times10^{-8}$	$9{,}39\times10^{-9}$	$1{,}16\times10^{-8}$	$9{,}38\times10^{-9}$	$4{,}84\times10^{-10}$	$2{,}55\times10^{-10}$
K^+	$9{,}09\times10^{-4}$	$9{,}22\times10^{-4}$	$9{,}09\times10^{-4}$	$9{,}22\times10^{-4}$	$9{,}09\times10^{-4}$	$9{,}22\times10^{-4}$	$9{,}09\times10^{-4}$	$9{,}21\times10^{-4}$
Mg^{2+}	$2{,}31\times10^{-3}$	$2{,}34\times10^{-3}$	$2{,}31\times10^{-3}$	$2{,}34\times10^{-3}$	$2{,}31\times10^{-3}$	$2{,}34\times10^{-3}$	$2{,}31\times10^{-3}$	$2{,}34\times10^{-3}$
Na^+	$7{,}80\times10^{-2}$	$7{,}91\times10^{-2}$	$7{,}80\times10^{-2}$	$7{,}91\times10^{-2}$	$7{,}80\times10^{-2}$	$7{,}91\times10^{-2}$	$7{,}80\times10^{-2}$	$7{,}91\times10^{-2}$
SO_4^{2-}	$6{,}60\times10^{-3}$	$6{,}69\times10^{-3}$	$6{,}60\times10^{-3}$	$6{,}69\times10^{-3}$	$6{,}60\times10^{-3}$	$6{,}69\times10^{-3}$	$6{,}60\times10^{-3}$	$6{,}68\times10^{-3}$
$SiO_2(aq)$	$4{,}21\times10^{-12}$	$1{,}63\times10^{-12}$	$3{,}13\times10^{-10}$	$1{,}28\times10^{-10}$	$2{,}24\times10^{-10}$	$9{,}45\times10^{-11}$	$2{,}74\times10^{-13}$	$7{,}20\times10^{-14}$

Tableau 37 : Composition des saumures initiales (eaux n°1) à 25°C, calculées avec Phreeqc et Toughreact

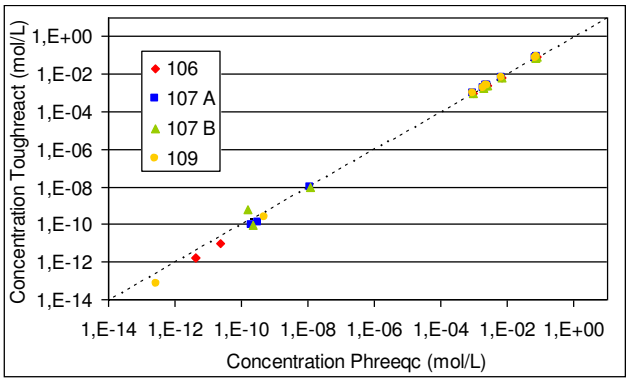


Figure 83 : Comparaison des concentrations élémentaires totales calculées avec Phreeqc et Tougreact pour les eaux n°1

Les compositions calculées par les deux codes pour un même matériau sont très proches, puisque les écarts maximums observés ne sont que d'un facteur trois, ce qui est tout à fait acceptable compte tenu des différentes architectures des logiciels.

Les compositions des saumures saturées en CO_2, appelées eaux n°2 et utilisées comme conditions aux limites des deux modèles d'altération, ont été calculées avec le logiciel Phreeqc comme étant les compositions d'équilibre des saumures précédentes en présence de CO_2 dans des conditions thermodynamiques de 80 bar et 80°C. Phreeqc ne prenant pas en compte la non-idéalité des gaz, le coefficient de fugacité a été recalculé manuellement et vaut 0,7688 dans de telles conditions. D'après l'Équation 66, la fugacité du CO_2 est donc prise égale à 61,5. Les concentrations des espèces primaires calculées de cette manière sont reportées dans le Tableau 38.

• Espèce primaire	• Eaux n°2, limites : Concentration totale ($mol.L^{-1}$)			
	• 106	• 107 A	• 107 B	• 109
• pH	3,731	3,731	3,731	3,731
• Al^{3+}	$4{,}20\times10^{-12}$	$2{,}11\times10^{-10}$	$1{,}51\times10^{-10}$	0
• HCO_3^-	$7{,}64\times10^{-1}$	$7{,}64\times10^{-1}$	$7{,}64\times10^{-1}$	$7{,}64\times10^{-1}$
• Ca^{2+}	$1{,}87\times10^{-3}$	$1{,}87\times10^{-3}$	$1{,}87\times10^{-3}$	$1{,}87\times10^{-3}$
• Cl^-	$7{,}17\times10^{-2}$	$7{,}17\times10^{-2}$	$7{,}17\times10^{-2}$	$7{,}17\times10^{-2}$
• Fe^{2+}	$2{,}39\times10^{-11}$	$1{,}16\times10^{-8}$	$1{,}16\times10^{-8}$	$4{,}84\times10^{-10}$
• K^+	$9{,}09\times10^{-4}$	$9{,}09\times10^{-4}$	$9{,}09\times10^{-4}$	$9{,}09\times10^{-4}$
• Mg^{2+}	$2{,}31\times10^{-3}$	$2{,}31\times10^{-3}$	$2{,}31\times10^{-3}$	$2{,}31\times10^{-3}$
• Na^+	$7{,}80\times10^{-2}$	$7{,}80\times10^{-2}$	$7{,}80\times10^{-2}$	$7{,}80\times10^{-2}$
• SO_4^{2-}	$6{,}60\times10^{-3}$	$6{,}60\times10^{-3}$	$6{,}60\times10^{-3}$	$6{,}60\times10^{-3}$
• $SiO_2(aq)$	$4{,}21\times10^{-12}$	$3{,}13\times10^{-10}$	$2{,}24\times10^{-10}$	$2{,}74\times10^{-13}$

Tableau 38 : Composition des saumures limites (eaux n°2) à 80°C, calculées avec Phreeqc

Le fichier d'entrée Phreeqc utilisé pour la carotte 106 peut être trouvé en Annexe 4.

6.2.2. Modélisation batch d'une expérience d'altération par diffusion

Plusieurs études décrivant l'impact de l'injection souterraine de CO_2 sur des échelles de temps importantes existent dans la littérature (Gaus et al., 2005; Bildstein et al., 2010; Xu et al., 2010), mais la complexité des systèmes minéralogiques ou encore les larges domaines de température, pression et salinité considérés rendent l'acquisition de données expérimentales représentatives des conditions réelles extrêmement compliquée. Les paramètres utilisés dans

ces modèles sont donc souvent approchés et les simulations relativement imprécises (Gaus et al., 2008).

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis l'obtention d'un grand nombre de données expérimentales sur les échantillons de Charmottes, telles leur porosité ou leurs propriétés de transport, mesurées pour beaucoup en conditions de stockage. Malheureusement, certains paramètres, et notamment les données thermodynamiques et cinétiques relatives aux réactions géochimiques se déroulant lors de l'altération des matériaux, n'ont pu être étudiés et doivent donc être pris dans la littérature. Les données utilisées par les bases thermodynamiques présentées en 6.2.1.1, ainsi que celles décrivant les cinétiques de dissolution disponibles dans (Palandri et Kharaka, 2004) ont été acquises dans des conditions proches de celles du stockage de CO_2, et sont donc considérées adéquates à la bonne description du système.

A l'inverse, une incertitude très importante existe sur les valeurs des constantes de vitesse de précipitation et des surfaces réactives des minéraux, qui sont des paramètres mal maîtrisés des chercheurs (Gaus, 2010). Le logiciel Phreeqc a donc été utilisé afin de modéliser les expériences d'altération par diffusion de saumure acidifiée et d'ajuster ces paramètres. Les simulations réalisées décrivent une semaine de vieillissement pour chacun des matériaux altérés de cette manière, c'est-à-dire les carottes 106, 107 A et 107 B, et ne prennent pas en compte le transport des espèces. La validation du résultat numérique a été faite en se basant sur les concentrations finales des cations Ca^+, K^+, Mg^{2+} et Na^+, mesurées expérimentalement par chromatographie ionique, et la précipitation ou dissolution des phases minérales, obtenue qualitativement par l'analyse DRX.

6.2.2.1. *Description du modèle*

Aux calculs de composition des saumures initiales et saturées en CO_2 s'ajoutent trois phases permettant de décrire une semaine de l'expérience d'altération des roches par diffusion. La première concerne la réaction des différents minéraux d'une roche et de l'eau n°2 correspondante. Cette réaction se déroule à 80°C et 80 bar, dure une semaine, et fait intervenir 50 cm^3 de liquide pour un échantillon d'environ 11 cm^3. La deuxième phase représente l'étape de refroidissement de la cellule, dont la durée est estimée à 15 minutes durant lesquelles la température passe progressivement de 80 à 20°C. Le volume de gaz est fixé et la pression diminue donc en suivant une équation d'état. Enfin, la dernière étape dure 30 secondes, et décrit l'ouverture de la cellule et la détente progressive du gaz jusqu'à la pression atmosphérique. La Figure 84 résume les conditions appliquées durant ces trois phases.

1 : Réaction CO_2/ saumure/minéraux	**2 : Refroissement à 20°C**	**3 : Dégazage**
- eau_{ini} = eau n°2	- eau_{ini} = eau n°3	- eau_{ini} = eau n°4
- V_{eau} = 50 cm^3	- V_{eau} = 50 cm^3	- V_{eau} = 50 cm^3
- $V_{roche,ini}$ = 11 cm^3	- $V_{roche,ini}$ = V_{roche}(n°3)	- $V_{roche,ini}$ = V_{roche}(n°4)
- T = 80°C	- T = 80 à 20°C	- T = 20°C
- P = 80 bar	- P = 80 bar à P(n°4)	- P = P(n°4) à P_{atm}
- t = 7 jours	- t = 15 minutes	- t = 30 secondes
- eau_{fin} = eau n°3	- eau_{fin} = eau n°4	- eau_{fin} = eau n°5
- $V_{roche,fin}$ = V_{roche}(n°3)	- $V_{roche,fin}$ = V_{roche}(n°4)	- $V_{roche,fin}$ = V_{roche}(n°5)

Figure 84 : Conditions du modèle Phreeqc d'altération

La composition minéralogique des roches est donnée dans le Tableau 35. L'altération des carottes 107 A et B ayant conduit à la formation d'oxydes de fer, dont la composition n'a pu

être identifiée avec précision, la précipitation comme espèces secondaires de trois minéraux supplémentaires : la goethite, l'hématite et la magnétite, a été autorisée pour ces deux matériaux. Egalement, Les très courtes durées des deux dernières étapes de ce modèle ne permettent plus l'hypothèse faite en 6.2.1.2 et qui consistait à considérer la calcite tout le temps à l'équilibre. Les données cinétiques relatives à ce minéral ainsi que celles des oxydes de fer, prises également dans (Palandri et Kharaka, 2004), ont donc été ajoutées aux précédentes (Tableau 39).

Minéral	Mécanisme neutre		Mécanisme acide			Mécanisme basique		
	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	n_{H+} (-)	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	n_{H+} (-)
Calcite	$1{,}55\times10^{-6}$	23,5	$5{,}01\times10^{-1}$	14,4	1,00	-	-	-
Ankérite*	$2{,}95\times10^{-8}$	56,7	$6{,}46\times10^{-4}$	36,1	0,50	-	-	-
Dolomite	$2{,}51\times10^{-9}$	95,3	$1{,}74\times10^{-4}$	56,7	0,50	-	-	-
Pyrite**	$4{,}00\times10^{-11}$	62,76	-	-	-	-	-	-
Quartz	$3{,}98\times10^{-14}$	90,9	-	-	-	-	-	-
Illite***	$1{,}66\times10^{-13}$	35,0	$1{,}05\times10^{-11}$	23,6	0,34	$3{,}02\times10^{-17}$	58,9	-0,40
Kaolinite	$6{,}61\times10^{-14}$	22,2	$4{,}90\times10^{-12}$	65,9	0,78	$8{,}91\times10^{-18}$	17,9	-0,47
Goethite	$1{,}15\times10^{-8}$	86,5	-	-	-	-	-	-
Hématite	$2{,}51\times10^{-15}$	66,2	$4{,}07\times10^{-10}$	66,2	1,00	-	-	-
Magnétite	$1{,}66\times10^{-11}$	18,6	$2{,}57\times10^{-9}$	18,6	0,28			

* données relatives à la dolomite désordonnée ** mécanisme simplifié issu de (Xu et al., 2005)
*** données relatives à la smectite

Tableau 39 : Données cinétiques utilisées pour le modèle Phreeqc d'altération

Une dernière remarque sur ce modèle concerne la formule de l'ankérite utilisée. Ce minéral est une solution solide dont la composition varie selon la formation géologique étudiée. Sa formule générique s'écrit $CaFe_xMg_{1-x}(CO_3)_2$, la valeur de x la plus courante étant 0,7. C'est également la valeur retenue dans la base de données EQ3/6, mais ce n'est pas celle qui a été mesurée par MEB-EDS, x ayant alors été trouvé égal à 0,4. Les bases de données des deux codes ont donc été modifiées afin de respecter les données expérimentales. Une grande sensibilité du modèle Phreeqc à la valeur de x a cependant été observée, conduisant à des temps de simulations très importants et à de forts problèmes de convergence avec la formule expérimentale de l'ankérite. Un compromis a été trouvé avec une valeur de x de 0,5, permettant la convergence des simulations sans modifier de manière conséquente les résultats des calculs. La formule adoptée dans ce modèle pour l'ankérite est donc : $CaFe_{0,5}Mg_{0,5}(CO_3)_2$.

6.2.2.2. *Résultats des simulations*

6.2.2.2.1 Ajustement des paramètres

Les données disponibles dans la littérature sur les surfaces réactives des minéraux et leurs constantes de vitesse de précipitation étant très variables, le choix a été fait d'optimiser ces deux paramètres afin de retrouver au mieux les résultats expérimentaux.

Une première série de calculs a donc été réalisée en ne faisant varier que la surface réactive des minéraux, les constantes de vitesse de dissolution et de précipitation étant donc considérées égales dans un premier temps. Les estimations de la surface réactive de la

littérature ont été utilisées, à savoir les surfaces spécifiques mesurées par BET divisées par 10 et 1000 (Gaus et al., 2008) ainsi que les surfaces géométriques données dans (Xu et al., 2005). La surface réactive pour la précipitation des minéraux secondaires a été choisie égale à celle de la dolomite pour l'ankérite, et à celle de l'ankérite pour les oxydes. Le Tableau 40 rassemble les données utilisées, les valeurs de surfaces spécifiques initiales provenant du Tableau 9.

• Minéral	• 106		• 107 A		• 107 B		• $S_{géom.}$ • ($cm^2.g^{-1}$)
	• S_S/10 • ($cm^2.g^{-1}$)	• S_S/1000 • ($cm^2.g^{-1}$)	• S_S/10 • ($cm^2.g^{-1}$)	• S_S/1000 • ($cm^2.g^{-1}$)	• S_S/10 • ($cm^2.g^{-1}$)	• S_S/1000 • ($cm^2.g^{-1}$)	
• **Calcite**	4800	48	5800	58	5700	57	9,8
• **Ankérite**	Dolomite*	Dolomite	5800	58	5700	57	9,8
• **Dolomite**	4800	48	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	9,8
• **Pyrite**	4800	48	5800	58	5700	57	12,9
• **Quartz**	4800	48	5800	58	5700	57	9,8
• **Illite**	n.c.**	n.c.	5800	58	5700	57	151,6
• **Kaolinite**	4800	48	5800	58	5700	57	151,6
• **Goethite**	n.c.	n.c.	Ankérite	Ankérite	Ankérite	Ankérite	9,8
• **Hématite**	n.c.	n.c.	Ankérite	Ankérite	Ankérite	Ankérite	9,8
• **Magnétite**	n.c.	n.c.	Ankérite	Ankérite	Ankérite	Ankérite	9,8

* minéral dont la surface a été utilisée pour la précipitation d'une espèce secondaire
** minéral non considéré dans ce matériau

Tableau 40 : Valeurs de surface réactive utilisées pour l'optimisation de ce paramètre, avec : S_S : la surface spécifique, $S_{géom.}$: la surface géométrique

Les résultats de ces simulations peuvent être trouvés dans les Tableau 41 à Tableau 43, où les rapports des concentrations ioniques finales et initiales obtenues numériquement sont comparés à ceux mesurés expérimentalement. L'augmentation ou la diminution de la proportion des phases carbonatées est également indiquée, afin de les comparer avec les variations qualitatives observées par DRX.

Ces premiers résultats montrent qu'aucune des surfaces réactives testées ne permet de décrire, pour les trois matériaux, les variations observées expérimentalement. Des essais supplémentaires ont donc été réalisés en conservant la surface réactive issue d'un calcul géométrique, jugée la plus satisfaisante, et en diminuant la constante de vitesse de précipitation. Une valeur de ce paramètre vingt fois inférieure à la constante de vitesse de dissolution a permis d'obtenir des résultats acceptables, permettant de retrouver les tendances expérimentales. Une modification supplémentaire pour les carottes 107 A et B a concerné la surface réactive de l'ankérite, qui a été augmentée d'un ordre de grandeur afin de représenter l'accessibilité de ce minéral de part sa localisation dans les fractures de ces matériaux. Les résultats obtenus avec ces paramètres sont reportés dans le Tableau 41, Tableau 42 et Tableau 43, et le fichier d'entrée correspondant à la carotte 107 A peut être trouvé en Annexe 5.

Espèce	106				
	Résultats numériques, C/C$_0$ (-)				Résultats expérimentaux, C/C$_0$ (-)
	$S_{réac.} = S_S/10$	$S_{réac.} = S_S/1000$	$S_{réac.} = S_{géom.}$	$S_{réac.} = S_{géom.}$; $k_{prec.} = k_{diss.}/20$	
Ca^{2+}	0,8	4,7	9,9	13,8	12,1
K^+	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9
Mg^{2+}	1,0	0,4	0,4	0,9	1,0
Na^+	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9
Calcite	+	+	-	-	-
Ankérite	+	=	=	+	+
Dolomite	+	+	+	+	+

Tableau 41 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour la carotte 106

Espèce	107 A				
	Résultats numériques, C/C$_0$ (-)				Résultats expérimentaux, C/C$_0$ (-)
	$S_{réac.} = S_S/10$	$S_{réac.} = S_S/1000$	$S_{réac.} = S_{géom.}$	$S_{réac.} = S_{géom.}$; $S_{réac.,ank.} = 10 \times S_{géom.}$; $k_{prec.} = k_{diss.}/20$	
Ca^{2+}	0,8	4,4	10,4	13,3	11,5
K^+	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mg^{2+}	1,1	1,3	1,4	1,0	1,1
Na^+	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Calcite	=	-	-	-	-
Ankérite	-	-	-	=	+

Tableau 42 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour la carotte 107 A

Espèce	107 B				
	Résultats numériques, C/C$_0$ (-)				Résultats expérimentaux, C/C$_0$ (-)
	$S_{réac.} = S_S/10$	$S_{réac.} = S_S/1000$	$S_{réac.} = S_{géom.}$	$S_{réac.} = S_{géom.}$; $S_{réac.,ank.} = 10 \times S_{géom.}$; $k_{prec.} = k_{diss.}/20$	
Ca^{2+}	0,9	4,1	9,8	13,6	9,9
K^+	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mg^{2+}	1,0	2,3	1,0	1,1	1,2
Na^+	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1
Calcite	=	=	-	-	-
Ankérite	+	-	=	-	-

Tableau 43 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour la carotte 107 B

6.2.2.2.2 Interprétation des résultats

Les simulations réalisées avec Phreeqc ont également permis de rendre compte de l'influence des différentes étapes d'une altération sur les roches de couverture. Ainsi, le Tableau 44 rapporte les variations molaires des différents minéraux après les trois phases modélisées.

Minéral	Variations du nombre de moles (mol)								
	106			107 A			107 B		
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 1	Phase 2	Phase 3
Calcite	$-1{,}0\times10^{-3}$	$-2{,}0\times10^{-4}$	0	$-1{,}0\times10^{-3}$	$-2{,}0\times10^{-4}$	$+1{,}0\times10^{-4}$	$-1{,}0\times10^{-3}$	$-2{,}0\times10^{-4}$	0
Ankérite	0	0	$+1{,}2\times10^{-7}$	$-1{,}0\times10^{-5}$	$-6{,}0\times10^{-5}$	$+7{,}0\times10^{-5}$	0	$-8{,}0\times10^{-5}$	$+5{,}0\times10^{-5}$
Dolomite	$-1{,}3\times10^{-5}$	$-1{,}0\times10^{-6}$	$+2{,}0\times10^{-6}$	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Pyrite	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Quartz	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Illite	n.c.*	n.c.	n.c.	0	0	0	0	0	0
Kaolinite	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Goethite	n.c.	n.c.	n.c.	0	0	$1{,}4\times10^{-8}$	0	0	$3{,}5\times10^{-6}$
Hématite	n.c.	n.c.	n.c.	0	0	$8{,}3\times10^{-14}$	0	0	$2{,}3\times10^{-12}$
Magnétite	n.c.	n.c.	n.c.	0	0	$1{,}8\times10^{-7}$	0	0	$5{,}1\times10^{-6}$

* n.c. : minéral non considéré pour ce matériau

Tableau 44 : Variations du nombre de moles des minéraux après chaque phase du modèle Phreeqc

Il ressort de ces résultats que les seules espèces qui évoluent sont les carbonates, ce qui était attendu compte tenu des faibles cinétiques de réactions des silicates, sulfures et argiles. La majorité des réactions a lieu durant la phase de vieillissement proprement dite (phase 1), mais des processus de dissolution et précipitation supplémentaires se déroulent également durant les phases de refroidissement et de dégazage (phase 2 et 3). Durant cette dernière phase se forment également les oxydes de fer pour les carottes 107 A et 107 B, mais ils ne représentent finalement qu'une proportion infime de l'assemblage minéralogique. Globalement, les effets des phases de refroidissement et dégazage se compensent et leurs conséquences peuvent être considérés négligeables devant les réactions survenant durant l'étape principale d'altération. Les échantillons étudiés après vieillissement sont donc bien représentatifs des processus en conditions de stockage et non de celles se produisant lors du retour aux conditions ambiantes.

6.2.3. Modélisations de transport réactif des expériences d'altération

Le code de calcul Toughreact a été utilisé avec l'interface graphique Petrasim afin de modéliser les phénomènes de transport réactif se déroulant lors des expériences d'altération des roches. Les deux types de vieillissement, par diffusion et par altération, ont ainsi été reproduits de manière numérique. Dans les deux cas, seul le transport selon l'axe principal a été considéré.

6.2.3.1. *Description des modèles*

Un échantillon de roche initialement saturé en eau n°1 (Tableau 37) est entouré de deux réservoirs dont le volume correspond au volume d'eau total disponible durant une expérience. Pour les modèles d'altération par diffusion, le système est isobare à une pression de 80 bar et les deux réservoirs, identiques, contiennent la saumure acidifiée (eau n°2, Tableau 38). Dans ceux de vieillissement par perméation, la pression dans le réservoir amont, contenant de l'eau

n°2, est maintenue à 120 bar et à 20 bar dans le réservoir aval, qui contient de l'eau n°1. Les deux types de simulation sont isothermes à une température de 80°C. Les conditions et les géométries utilisées dans ces modèles sont reportées dans la Figure 85.

Altération par diffusion

- $eau_{roche,ini}$ = eau n°1
- $eau_{réser.,ini}$ = eau n°2
- $V_{réser.}$ = 200 cm^3
- $V_{roche,ini}$ = 11 cm^3
- T = 80°C
- P = 80 bar
- t = 56 jours
- Δt_{max} = 3600 s
- $\Delta x = 6\times10^{-5}$ m

Altération par perméation

- $eau_{roche,ini}$ = eau n°1
- $eau_{amont,ini}$ = eau n°2
- $eau_{aval,ini}$ = eau n°1
- V_{amont} = 200 cm^3
- V_{aval} = 10 cm^3
- $V_{roche,ini}$ = 7 cm^3
- T = 80°C
- P_{amont} = 120 bar
- P_{aval} = 20 bar
- t = 7 jours
- Δt_{max} = 3600 s
- $\Delta x = 1\times10^{-4}$ m

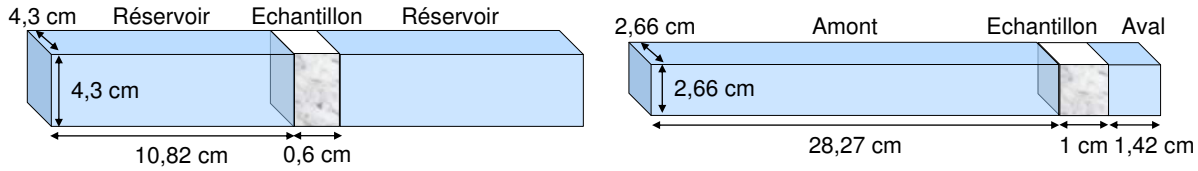


Figure 85 : Conditions et géométries des modèles Toughreact d'altération par diffusion et perméation

Les paramètres de transport moyens mesurés sur une roche non altérée ont été utilisés comme données d'entrée de ces modèles, ainsi que les porosités moyennes mesurées par porosimétrie mercure (Tableau 45). Le coefficient de diffusion effectif à 80°C a été calculé à partir du coefficient de diffusion en eau libre (Équation 79), dont les variations dans la gamme de température allant de 10 à 100°C sont bien décrites par l'Équation 80 (Berne et al., 2010). Dans les réservoirs, le coefficient de diffusion en eau libre à 80°C a été utilisé.

$$\frac{D_{e,80}}{D_{e,25}} = \frac{D_{0,80}}{D_{0,25}} \qquad \textbf{Équation 79}$$

Avec : $D_{e,80}$ et $D_{0,80}$: respectivement les coefficients de diffusion effectifs et en eau libre à 80°C ($m^2.s^{-1}$), $D_{e,25}$ et $D_{0,25}$: ceux à 25°C ($m^2.s^{-1}$).

$$D_{0,T} = D_{0,T_s}\left(\frac{T}{T_S} - 1\right)^{\gamma} \qquad \textbf{Équation 80}$$

Avec : $D_{0,T}$: le coefficient de diffusion en eau libre à la température T ($m^2.s^{-1}$), T : la température (K), $D_{0,Ts} = 1{,}635\times10^{-8}$ $m^2.s^{-1}$, $T_S = 215{,}05$ K, γ : un paramètre valant 2,063 (-).

• Carotte	• Porosité • (-)	• Perméabilité • (m^2)	• Coefficient de diffusion à 25°C • ($m^2.s^{-1}$)	• Coefficient de diffusion à 80°C • ($m^2.s^{-1}$)
• **106**	0,024	$1{,}4\times10^{-19}$	$5{,}8\times10^{-12}$	$1{,}6\times10^{-11}$
• **107 A**	0,050	$6{,}1\times10^{-19}$	$1{,}1\times10^{-11}$	$3{,}0\times10^{-11}$
• **107 B**	0,032	$5{,}6\times10^{-19}$	$7{,}3\times10^{-12}$	$2{,}0\times10^{-11}$
• **109**	0,059	$2{,}1\times10^{-17}$	$2{,}7\times10^{-11}$	$7{,}2\times10^{-11}$

Tableau 45 : Paramètres pétrophysiques d'entrée utilisés dans les données Toughreact

A l'inverse de celle du coefficient de diffusion, l'évolution de la perméabilité avec la variation de porosité est prise en compte dans Toughreact. L'utilisateur a en effet le choix entre plusieurs relations empiriques et l'équation simplifiée de Kozeny-Carman a été adoptée dans ces modèles (Équation 78).

Les données cinétiques sont celles obtenues à l'issue des simulations Phreeqc. Les constantes de vitesse données dans le Tableau 46 correspondent aux réactions de dissolution, et celles des phénomènes de précipitation sont donc vingt fois inférieures.

Minéral	Mécanisme neutre		Mécanisme acide			Mécanisme basique			Surface réactive
	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	n_{H+} (-)	k_{25} (mol.m^{-2}.s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	n_{H+} (-)	(cm^2.g^{-1})
Calcite	$1{,}55\times10^{-6}$	23,5	$5{,}01\times10^{-1}$	14,4	1,00	-	-	-	9,8
Ankérite	$2{,}95\times10^{-8}$	56,7	$6{,}46\times10^{-4}$	36,1	0,50	-	-	-	9,8*
Dolomite	$2{,}51\times10^{-9}$	95,3	$1{,}74\times10^{-4}$	56,7	0,50	-	-	-	9,8
Pyrite	$4{,}00\times10^{-11}$	62,76	-	-	-	-	-	-	12,9
Quartz	$3{,}98\times10^{-14}$	90,9	-	-	-	-	-	-	9,8
Illite	$1{,}66\times10^{-13}$	35,0	$1{,}05\times10^{-11}$	23,6	0,34	$3{,}02\times10^{-17}$	58,9	-0,40	151,6
Kaolinite	$6{,}61\times10^{-14}$	22,2	$4{,}90\times10^{-12}$	65,9	0,78	$8{,}91\times10^{-18}$	17,9	-0,47	151,6

* 98 pour les matériaux 107 A et 107 B

Tableau 46 : Données cinétiques des réactions de dissolution utilisées dans les modèles Toughreact

6.2.3.2. *Résultats des simulations*

6.2.3.2.1 Comparaison avec les résultats Phreeqc

La convergence des deux logiciels a de nouveau été vérifiée en comparant les compositions des saumures calculées dans des conditions similaires, c'est-à-dire celles après une semaine d'altération par diffusion avec le logiciel Toughreact à celles obtenues après l'étape 1 du modèle Phreeqc (Tableau 47).

Seules les concentrations en fer diffèrent notablement, mais restent faibles et l'écart observé peut être considéré acceptable au regard des différences intrinsèques des deux codes de calcul. Les résultats des deux logiciels sont donc en bon accord et, les modèles Phreeqc parvenant à reproduire les évolutions observées expérimentalement, cette concordance permet donc d'avoir une certaine confiance quant à la capacité des modèles Toughreact à décrire la réalité.

Espèce primaire	Eaux n°3, après une semaine de réaction : Concentration totale (mol.L^{-1})					
	106		107 A		107 B	
	Phreeqc	T.R.	Phreeqc	T.R.	Phreeqc	T.R.

• pH	4,865	4,893	4,869	4,893	4,867	4,894
• Al^{3+}	$1,24\times10^{-8}$	$7,46\times10^{-9}$	$2,39\times10^{-6}$	$9,46\times10^{-7}$	$1,74\times10^{-6}$	$9,94\times10^{-7}$
• HCO_3^-	$7,84\times10^{-1}$	$7,95\times10^{-1}$	$7,85\times10^{-1}$	$7,94\times10^{-1}$	$7,85\times10^{-1}$	$7,95\times10^{-1}$
• Ca^{2+}	$2,31\times10^{-2}$	$2,37\times10^{-3}$	$2,21\times10^{-3}$	$2,35\times10^{-3}$	$2,21\times10^{-2}$	$2,35\times10^{-2}$
• Cl^-	$7,17\times10^{-2}$	$7,24\times10^{-2}$	$7,17\times10^{-2}$	$7,24\times10^{-2}$	$7,17\times10^{-2}$	$7,24\times10^{-2}$
• Fe^{2+}	$1,20\times10^{-6}$	$4,87\times10^{-7}$	$8,67\times10^{-5}$	$2,40\times10^{-6}$	$3,73\times10^{-5}$	$2,36\times10^{-6}$
• K^+	$9,09\times10^{-4}$	$9,20\times10^{-4}$	$9,10\times10^{-4}$	$9,20\times10^{-4}$	$9,09\times10^{-4}$	$9,20\times10^{-4}$
• Mg^{2+}	$2,10\times10^{-3}$	$2,15\times10^{-3}$	$2,39\times10^{-3}$	$2,34\times10^{-3}$	$2,35\times10^{-3}$	$2,34\times10^{-3}$
• Na^+	$7,80\times10^{-2}$	$7,90\times10^{-2}$	$7,80\times10^{-2}$	$7,90\times10^{-2}$	$7,80\times10^{-2}$	$7,90\times10^{-2}$
• SO_4^{2-}	$6,60\times10^{-3}$	$6,69\times10^{-3}$	$6,62\times10^{-3}$	$6,69\times10^{-3}$	$6,61\times10^{-3}$	$6,69\times10^{-3}$
• $SiO_2(aq)$	$1,48\times10^{-8}$	$8,88\times10^{-9}$	$3,78\times10^{-6}$	$1,50\times10^{-6}$	$2,75\times10^{-6}$	$1,57\times10^{-6}$

Tableau 47 : Compositions des saumures après une semaine de réaction (eaux n°3), calculées avec Phreeqc et Toughreact

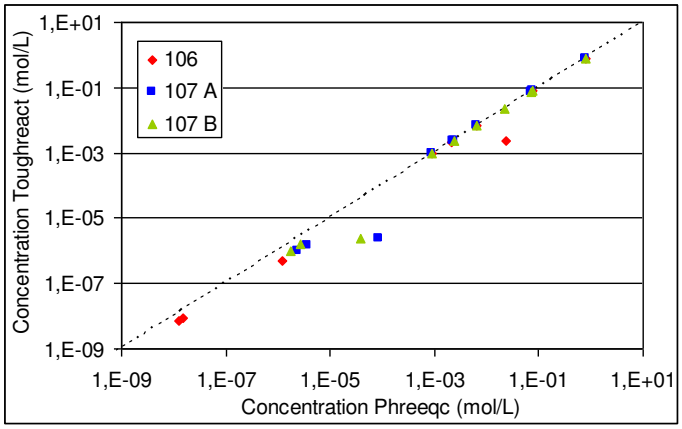


Figure 86 : Comparaison des concentrations élémentaires totales calculées avec Phreeqc et Toughreact pour les eaux n°3

6.2.3.2.2 Comparaison avec les roches après altération

Un lien avec l'expérience peut être fait au moyen de la porosité. En effet, la valeur moyenne calculée après l'altération d'un échantillon peut être comparée avec celle fournie par une mesure expérimentale réalisée sur un échantillon vieilli. Egalement, la validité pour ce type de matériau du modèle simplifié de Kozeny-Carman, utilisé dans ces simulations, a été vérifiée en comparant les perméabilités expérimentales et celles issues des calculs numériques. Ces résultats sont reportés dans le Tableau 48 pour les modèles d'altération par diffusion et dans le Tableau 49 pour les modèles de vieillissement par perméation. Les valeurs expérimentales présentées dans ces tableaux correspondent aux moyennes des valeurs obtenues avec les différents échantillons d'une même carotte.

	• Modélisation		• Expérience	
• Carotte	• Porosité (-)	• Perméabilité (m^2)	• Porosité (-)	• Perméabilité (m^2)
• 106	0,039	$7,8\times10^{-19}$	0,031	$1,3\times10^{-19}$
• 107 A	0,069	$1,8\times10^{-18}$	0,077	n.r.
• 107 B	0,047	$2,1\times10^{-18}$	0,057	$1,6\times10^{-18}$

Tableau 48 : Porosité et perméabilité des matériaux après 56 jours d'altération par diffusion

	• Modélisation		• Expérience	
• Carotte	• Porosité	• Perméabilité	• Porosité	• Perméabilité

	(-)	(m^2)	(-)	(m^2)
• **106**	0,030	$2,7\times10^{-19}$	0,023 – 0,027	1×10^{-16}
• **107 A**	0,057	$9,1\times10^{-19}$	0,053	$1,4\times10^{-18}$
• **107 B**	0,036	$8,3\times10^{-19}$	0,030	$8,2\times10^{-19}$
• **109**	0,068	$3,2\times10^{-17}$	0,063	5×10^{-14}

Tableau 49 : Porosité et perméabilité des matériaux après 7 jours d'altération par perméation

La différence entre les porosités obtenues par simulation et celles mesurées expérimentalement est en moyenne de l'ordre de 0,005. Cet écart est tout à fait acceptable au regard de l'incertitude sur la porosité initiale des échantillons expérimentaux, qui peut être relativement différente de celle utilisée dans les modèles. En effet, la mesure de la porosité étant destructive, la valeur initiale exacte de celle d'un échantillon n'est pas connue.

Les perméabilités calculées par le modèle simplifié de Kozeny-Carman sont également très comparables à celles mesurées, à l'exception des valeurs obtenues avec les échantillons 106 altéré par diffusion, et 106 et 109 altérés par perméation. Pour ces deux derniers matériaux, l'écart est de plusieurs ordres de grandeur et s'explique par la formation de chemins préférentiels lors du vieillissement expérimental, qui augmentent considérablement la perméabilité. Ces phénomènes locaux ne peuvent être décrits par des simulations de ce type, qui utilisent des paramètres volumiques moyennés. Pour le matériau 106 altéré par diffusion, l'écart entre l'expérience et la modélisation d'environ un facteur 6 est plus surprenant. Le bouchage de certains pores lié à des précipitations locales ou à la migration de fines, phénomène non pris en compte numériquement et qui pourrait expliquer la diminution de la perméabilité expérimentale, pourrait être responsable de cette différence.

Néanmoins, la concordance générale de ces résultats permet d'illustrer la capacité de la modélisation à décrire, à partir de données d'entrée globales, les évolutions principales d'un système. Même si la convergence numérique/expérimental à quelques dizaines de jours et avec des échantillons centimétriques ne garantit pas la fiabilité d'un modèle représentant le comportement d'une couverture durant un millier d'années, ces résultats permettent de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et représentent une base intéressant pour une simulation à long terme.

6.2.3.2.3 Interprétation des résultats

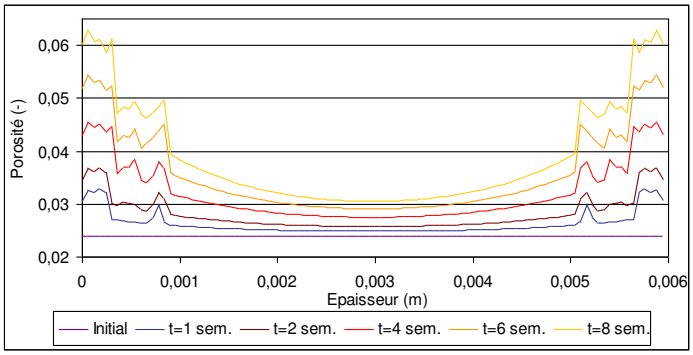
Les résultats fournis par Toughreact contiennent entre autres les variations locales de porosité, ce qui permet de visualiser les schémas d'altération engendrés par les deux types de vieillissement. Les Figure 87 à Figure 90 présentent l'évolution de la porosité au sein des différents échantillons avec la durée d'altération. Dans le cas des échantillons vieillis par perméation, le contact avec le réservoir amont se fait à l'abscisse nulle.

Il ressort clairement de ces graphiques que le type de vieillissement a une grande influence sur l'évolution de la porosité. De manière générale, les échantillons altérés par diffusion présentent des porosités qui peuvent être jusqu'à 0,04 supérieures sur les bords que dans le cœur du matériau (Figure 87a, Figure 88a, et Figure 89a). Le schéma d'altération se rapproche alors d'un schéma compact, caractéristique d'une avancée du front de réaction limitée par le renouvellement du fluide (1.5.3). Les augmentations de porosité observées avec les échantillons altérés par perméation sont beaucoup plus homogènes sur l'épaisseur du matériau, et le schéma observé se rapproche plutôt d'une dissolution uniforme. Ces régimes d'altération correspondent bien à ceux qui semblent ressortir de l'interprétation des distributions de taille de pores présentée en 5.1.3.2 et illustrée par les Figure 76 et Figure 77.

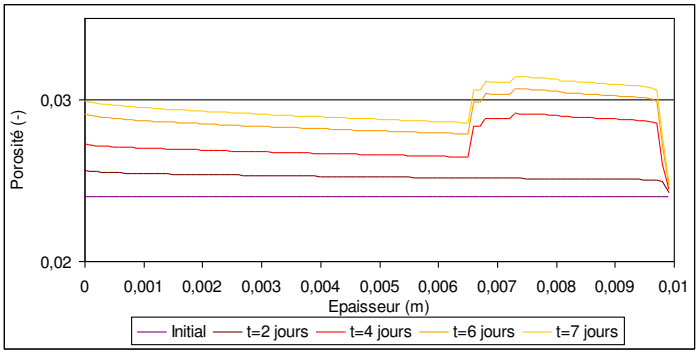
Pour les échantillons altérés par perméation, la porosité est d'autant plus homogène que la perméabilité est élevée. Ainsi la carotte 109 présente une altération quasiment uniforme sur toute son épaisseur (Figure 90), alors qu'un léger effet de bord apparaît pour les matériaux

107 A et B, avec des porosités un peu plus élevées dans la zone de contact du réservoir amont et qui décroissent en suivant une faible pente en pénétrant dans l'échantillon (Figure 88b et Figure 89b).

Les résultats obtenus avec la carotte 106 sont étonnants puisque des hausses très localisées de porosité sont observées, que ce soit lors d'un vieillissement par perméation ou diffusion. Dans le premier cas, le schéma d'altération est similaire à celui observé avec les carottes 107 A et B, mais sur la moitié de l'épaisseur de l'échantillon seulement. S'en suit un saut de porosités à l'abscisse 0,0065 environ, qui apparaît entre deux et trois jours d'altération (Figure 87b). Cet effet semble lié à la perméabilité très faible de cet échantillon puisqu'il disparaît lorsque cette dernière est augmentée. Dans le cas de l'échantillon 106 altéré par diffusion, deux augmentations abruptes de porosité se forment à environ 0,2 et 0,8 mm de chaque bord de l'échantillon (Figure 87a). Elles sembleraient être liées à des instabilités numériques apparaissant environ cinq heures après le début de l'altération, et s'amplifiant par la suite, mais cette hypothèse reste à confirmer. Des essais ont été réalisés afin d'observer l'influence sur cet effet de paramètres tels les propriétés de transport du matériau, l'impossibilité pour les minéraux secondaires de précipiter ou encore le pas d'espace, mais aucun résultat probant n'a été obtenu.

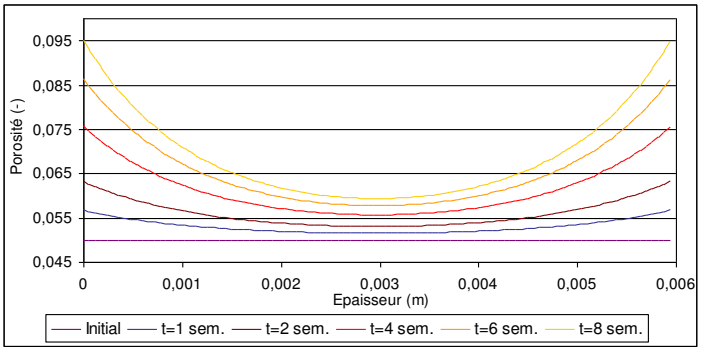


a : Altération par diffusion

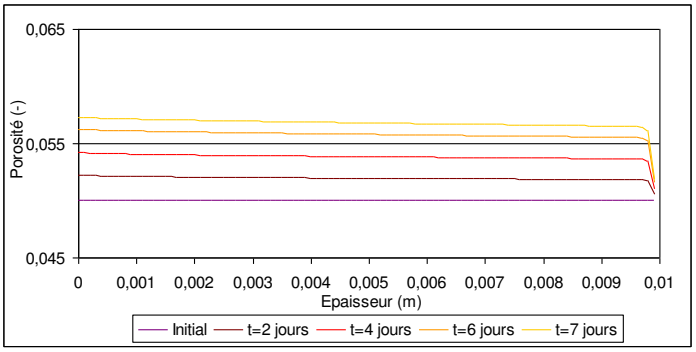


b : Altération par perméation

Figure 87 : Variations de porosité au sein d'un échantillon 106 avec la durée d'altération

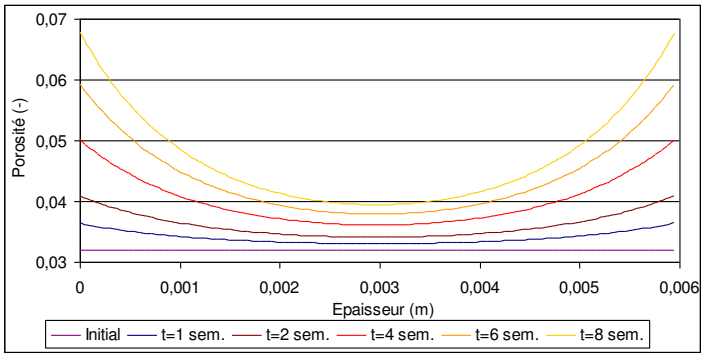


a : Altération par diffusion

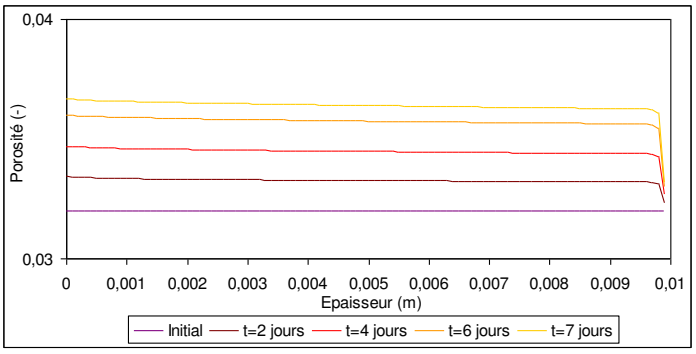


b : Altération par perméation

Figure 88 : Variations de porosité au sein d'un échantillon 107 A avec la durée d'altération



a : Altération par diffusion



b : Altération par perméation

Figure 89 : Variations de porosité au sein d'un échantillon 107 B avec la durée d'altération

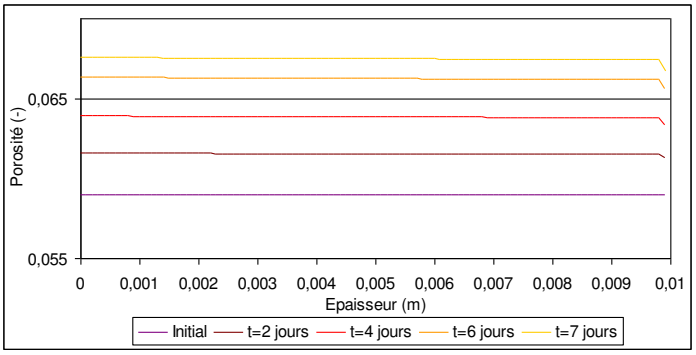


Figure 90 : Variations de porosité au sein d'un échantillon 109 avec la durée d'altération par perméation

6.3. Extrapolation à un cas de stockage à grande échelle

La durée de vie estimée d'un site de stockage est extrêmement importante, et seule la modélisation permet d'évaluer à long terme les risques liés à l'injection de CO_2 et à la modification profonde de l'équilibre du sous-sol qui en découle. La simulation sur de longues périodes s'accompagne cependant d'incertitudes et risques d'erreurs considérables, inhérents aux constantes de temps et à la complexité des phénomènes mis en jeu. Un tel exercice étant néanmoins indispensable lors de la caractérisation d'une formation, il doit être mené avec prudence et modestie, en détaillant les hypothèses faites et leurs conséquences.

Ces précautions étant rappelées, une simulation décrivant le comportement de la couverture du site de Charmottes durant les 1000 ans qui suivraient l'injection de CO_2 dans l'aquifère sous-jacent a été réalisée avec le logiciel Toughreact, en utilisant les données issues des expériences et de leur modélisation.

6.3.1. Description du modèle

Comme précédemment, le transport est uniquement monodimensionnel et se fait selon l'axe vertical. La géométrie modélisée s'appuie sur les données réelles du site de Charmottes, et consiste en une colonne de 1 m par 1 m de large pour 69 m de haut (Figure 91). Cette colonne est divisée en quatre domaines, chacun constitué d'un type de roche étudiée. La Dalle Nacrée (109), roche la plus profonde, est au contact du réservoir saturée en saumure acidifiée (eau n°2), représenté par une cellule dont la composition est fixée durant toute la simulation.

Les conditions ainsi modélisées sont plus agressives que celles d'un stockage réel. En premier lieu, la présence de CO_2 supercritique n'est pas intégrée dans ce modèle. Ce choix de ne considérer qu'un problème monophasique se justifie par le fait que la réactivité des minéraux en présence de gaz et fluides supercritiques est bien moindre qu'avec des liquides, et que cette entorse à la réalité conduit donc à une altération des matériaux supérieure à celle qui serait observée. Egalement, la saumure utilisée comme limite du problème n'est pas équilibrée avec les roches du réservoir, et l'eau acidifiée au contact de la couverture serait en réalité en partie tamponnée. En considérant un réservoir également carbonaté, son pH serait de l'ordre de 4,8 au lieu de 3,75, comme dans la composition utilisée ici. L'effet de la composition de la saumure sur les propriétés d'une couverture a été étudié dans (Bildstein et al., 2010), et l'altération maximum est bien observée pour une eau non-tamponnée. Enfin, en imposant une composition fixe en limite du problème, on considère que l'équilibre chimique au sein du réservoir n'est jamais atteint et que le renouvellement des réactifs au contact de la couverture est instantané. Ce dernier processus, contrôlé par l'écoulement de l'aquifère et la convection naturelle, est en réalité très long. Ces différentes hypothèses ont donc permis de simplifier le problème tout en conservant une approche sécuritaire, puisque c'est un scénario défavorable qui est ici modélisé.

Les données thermodynamiques et cinétiques validées à l'issue de la partie précédente ont été conservées et sont données en 6.2.3. Le système est isotherme à 80°C et la pression au sein de la couverture est de 200 bar. La surpression de la bulle de CO_2 est représentée par une pression fixe dans la cellule-réservoir de 220 bar. La Figure 91 représente la géométrie modélisée et la Figure 92 résume les conditions utilisées. La durée nécessaire à la résolution de ce modèle est de l'ordre de 24 heures.

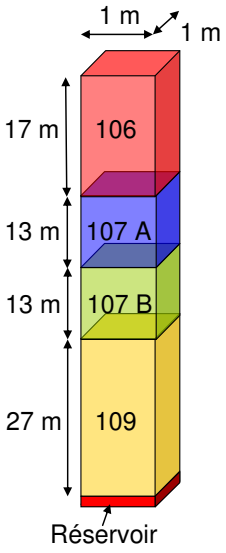


Figure 91 : Géométrie de la zone modélisée

Stockage à grande échelle

- eau_{ini} = eau n°1
- eau_{lim} = eau n°2
- $V_{couverture}$ = 69 m^3
- T = 80°C
- P_{ini} = 200 bar
- P_{lim} = 220 bar
- t = 1000 ans
- Δt_{max} = 30 jours
- $\Delta x = 1 \times 10^{-2}$ m

Figure 92 : Conditions du modèle à grande échelle

6.3.2. Résultats

A l'issue de cette simulation, la composition de la saumure au sein de la couverture se trouve fortement modifiée, et jusqu'à une distance importante de la zone de contact avec le réservoir (Figure 93 et Figure 94). En particulier, une importante acidification de la saumure de la couverture est observée puisque, après 1000 ans, le pH à 30 m du réservoir est d'environ 6. Mais cet effet ne s'accompagne que d'une faible altération de la couverture. Ainsi, une augmentation conséquente de porosité est observée, cette dernière pouvant atteindre jusqu'à près de 100% après 1000 ans de simulation, mais sur une distance très restreinte seulement (inférieure à 20 cm) (Figure 95).

Des études de la littérature, réalisées avec des minéralogies proches de celles-ci, ont conduit à des schémas d'altération similaires suite à l'injection de CO_2 dans un réservoir calcaire (Andre et al., 2007) et sous une roche de couverture carbonatée (Bildstein et al., 2010). Dans ce dernier cas, une avancée limitée du front de réaction est également retrouvée, avec une forte augmentation de la porosité mais sur une distance de 60 cm environ seulement après 10000 ans.

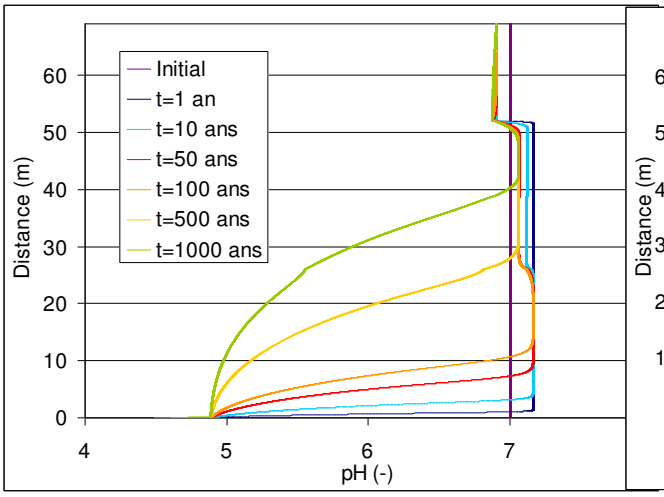


Figure 93 : Profil de pH en fonction de la durée de simulation

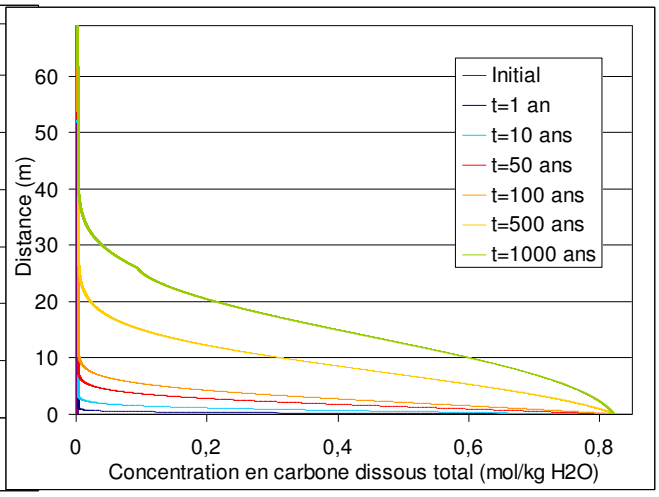


Figure 94 : Profil de carbone dissous en fonction de la durée de simulation

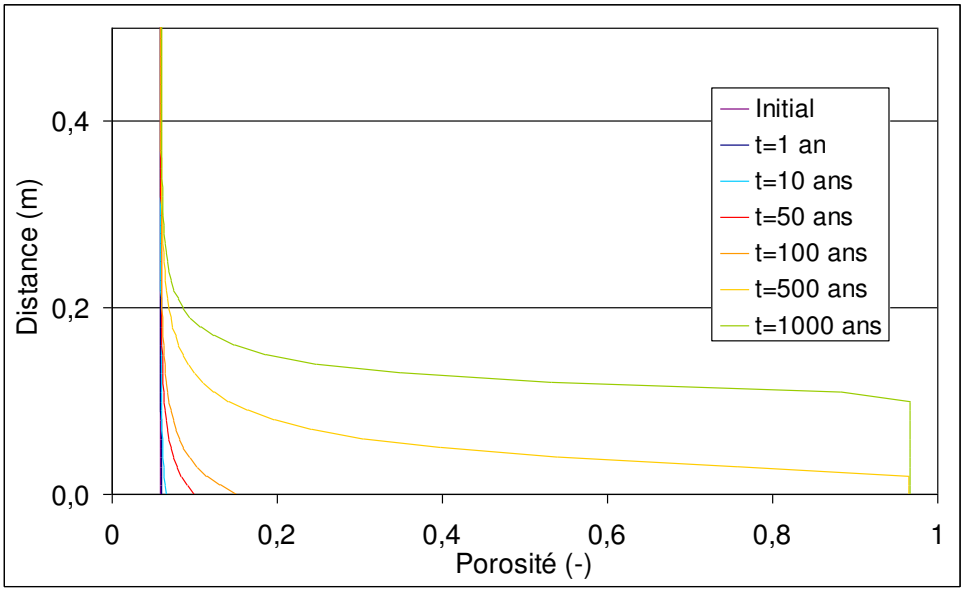


Figure 95 : Evolution de la porosité avec la durée de simulation dans la zone au contact du réservoir

Encore une fois, la dissolution de calcite est le phénomène très largement prépondérant puisque le quartz et la pyrite, les deux autres minéraux initialement présents dans le matériau 109, ne réagissent qu'extrêmement peu avec la saumure acidifiée (Figure 96). Aucun autre phénomène de dissolution ou précipitation n'a été observé, et ce pour l'intégralité du domaine modélisé.

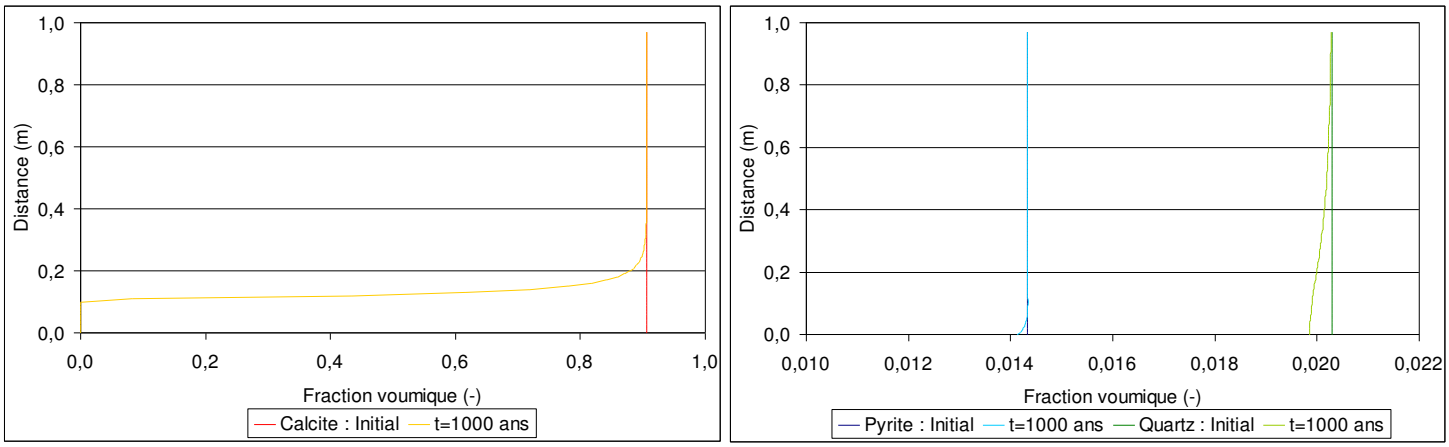


Figure 96 : Evolution de la fraction volumique de calcite, pyrite et quartz après 1000 ans

La couverture dans sa globalité n'est donc que peu perturbé par l'injection de CO_2. Un fort impact sur les minéraux est bien observé, mais son effet reste local et limité à quelques décimètres. Les propriétés de transport des roches n'évoluent donc que de manière infinitésimale en dehors de cette zone, ce qui, dans ce cas virtuel, garantit le confinement du gaz pour des durées extrêmement longues.

En revanche, l'absence de réaction de précipitation montre l'impossibilité pour une couverture de ce type de participer au piégeage minéral. En considérant un réservoir à la minéralogie similaire, l'état le plus stable et garantissant la séquestration la plus sûre de dioxyde de carbone ne pourrait donc être atteint, et sa neutralisation ne pourrait se faire que par dissolution dans la saumure de l'aquifère.

6.3.3. Conclusion

La première partie des travaux numériques réalisés a consisté en la modélisation des expériences d'altération au moyen des codes de calcul géochimiques Phreeqc et Toughreact. Dans un premier temps, des simulations batch ont permis d'ajuster les paramètres de surfaces réactives et de constantes de vitesses des réactions de précipitation en se basant sur les données expérimentales. Ces simulations ont également permis de vérifier que le retour aux conditions ambiantes ne modifiait que de manière négligeable un échantillon de roche, et que les éprouvettes étudiées expérimentalement étaient donc bien représentatives des conditions d'altération.

La validité des données optimisées a ensuite été vérifiée au moyen de modèles de transport réactif utilisant les données expérimentales recueillies sur les roches de Charmottes. La démarche numérique adoptée nécessitait non seulement la convergence des résultats numériques et expérimentaux, mais également celle des deux codes de calcul utilisés. Plusieurs comparaisons simulation/expérience et simulation/simulation ont donc été réalisées à différents stades de la modélisation, et une concordance tout à fait acceptable des résultats a à chaque fois été trouvée. Les modèles de transport réactif ont ainsi permis de retrouver les évolutions des propriétés pétrophysiques des matériaux et compositions chimiques des saumures mesurées, et permettant donc de décrire les principaux processus survenant lors de l'altération. Des travaux supplémentaires seraient cependant nécessaires afin de reproduire certains comportements particuliers. Ainsi, la formation de chemins préférentiels, la diminution de porosité liée à des phénomènes comme la migration de fines, et plus généralement le comportement des hétérogénéités locales ne peuvent être pris en compte dans des modèles de ce type, basés sur des paramètres globaux. Les écarts avec la réalité, et par extension les conséquences sur la sécurité d'un site, peuvent alors être très importantes, comme cela a été illustré ici par l'altération expérimentale d'un échantillon de Comblanchien conduisant à la réactivation d'une fissure et à une augmentation de perméabilité de plusieurs ordres de grandeur.

Un modèle décrivant le comportement à long terme des roches a ensuite été réalisé, reproduisant l'épaisseur de la couverture de Charmottes et s'appuyant sur les données expérimentales et numériques des travaux antérieurs. Une prise en compte de l'intégralité des phénomènes survenant lors d'un stockage réel ne pouvant être envisagée avec les moyens disponibles ici, certaines simplifications ont dû être adoptées. Ces concessions à la réalité ont cependant toujours été faites dans l'optique de représenter un scénario défavorable, la réactivité du système étant alors supérieure à celle d'un cas réel. Le comportement de la couverture au contact d'un réservoir contenant une saumure saturée en CO_2 sur une durée de 1000 ans a ainsi pu être étudié. Les résultats sont très encourageants, puisqu'après cette période, une détérioration notable des matériaux a certes été observée, conduisant à des porosités de près de 100%, mais sur une vingtaine de centimètres seulement. Les propriétés de confinement globales de la couverture sont donc conservées, révélant un stockage de CO_2, dans la limite des simplifications adoptées dans ce modèle, virtuellement viable sous les roches carbonatées de Charmottes.

Un tel modèle ne peut cependant prétendre être une représentation physico-chimique parfaitement fidèle de la réalité, et les résultats obtenus ne peuvent donc pas constituer des conclusions absolues. En premier lieu, une grande partie des données d'entrée utilisées proviennent d'expériences très courtes en comparaison de la période simulée. Des déviations vis-à-vis des comportements observés en laboratoire ne sont pas à exclure et pourraient avoir des conséquences sur le long terme. Ensuite, la précision des bases de données et la convergence des codes de calcul est encore à améliorer. Les paramètres utilisés dans les modèles sont ainsi souvent des données générales, ne correspondant que relativement au cas

particulier étudié. Des travaux expérimentaux supplémentaires seraient en particulier à envisager afin de renforcer notre connaissance des surfaces réactives minéralogiques et des cinétiques de précipitation, aujourd'hui encore mal connues. Enfin, la prise en compte des défauts locaux et de l'hétérogénéité des roches reste complexe avec les moyens actuels, et ne peut se faire qu'au prix d'une caractérisation extrêmement minutieuse des matériaux et d'un temps de calcul très conséquent.

Ces problèmes et difficultés sont aujourd'hui communs à tous les travaux de modélisation à long terme (Gaus et al., 2008; Gaus, 2010), qui reste néanmoins un outil indispensable à la caractérisation d'un site de stockage de CO_2. Des travaux expérimentaux ciblés, conduisant à des paramètres de plus en plus précis et à un enrichissement des bases de données, l'étude d'analogues naturels, et le développement des outils de calculs permettront une meilleure compréhension des mécanismes régissant le comportement des roches lors de la séquestration géologique de gaz, et ainsi d'améliorer la fidélité des modèles futurs.

Conclusion générale et perspectives

Le stockage géologique de dioxyde de carbone est une solution prometteuse pour réduire à moyen terme les émissions industrielles de ce gaz à effet de serre. Cette technique consiste à injecter le CO_2 dans des formations souterraines particulières, composées d'un réservoir perméable et entourées de roches de couverture empêchant la fuite des fluides dans le sous-sol. Ces roches, qui constituent la première barrière à la migration des fluides, jouent un rôle primordial dans la sécurité du stockage, et le comportement de leurs propriétés de confinement en présence de CO_2 est donc un élément clé pour l'évaluation d'un site.

L'objectif de cette thèse était l'étude des conséquences d'une exposition de roches de couverture à des conditions de stockage en aquifères salins profonds, et notamment de l'évolution de leurs paramètres de transport. Pour cela, des matériaux « modèles » ont été choisis, consistant en quatre carottes différentes dont les caractéristiques pétrophysiques sont typiques des roches de couverture, et dont la composition minéralogique, principalement constituée de carbonates, laisse présager une forte réactivité dans les conditions chimiques attendues. La première tâche réalisée a consisté à mettre en place une méthodologie spécifique permettant l'étude de ces roches en conditions représentatives de celles d'un réservoir.

Deux types de vieillissement, conduits respectivement par diffusion et perméation d'une saumure saturée en CO_2 et engendrant des schémas d'altération différents, ont donc été menés sur des échantillons distincts en conditions thermodynamiques proches de celles qu'on peut trouver dans un site de stockage (environ 80°C et 100 bar). Les conséquences de ces altérations ont été étudiées par la caractérisation physico-chimique des matériaux avant et après vieillissement.

La composition et l'organisation minéralogique des carottes ont été obtenues par une combinaison de techniques d'imageries (MEB, cartographie élémentaire…) et d'analyses (DRX, sonde EDS, composition élémentaire…). Les propriétés du réseau poreux ont également été étudiées par la technique de la porosimétrie mercure. Enfin, les paramètres de transport contrôlant les principaux mécanismes de fuite dans une roche de couverture, à savoir l'intrusion capillaire, la diffusion et la perméation, ont été mesurés pour les différents échantillons. Pour cela, des protocoles expérimentaux, pour la plupart novateurs dans le cadre du stockage de CO_2 et permettant un compromis précision/durée de la mesure très intéressant pour ces matériaux peu poreux et peu perméables, ont été utilisés. La mesure de la pression résiduelle a permis de mettre en évidence les pressions de percée initiales relativement faibles des matériaux, comprises entre 3 et 16 bar pour le couple de fluides saumure/azote. L'utilisation de traceurs radioactifs a révélé les faibles coefficients de diffusion des produits de dissolution du CO_2, mesurés en conditions ambiantes de température et de pression et d'un ordre de grandeur de 10^{-12}-10^{-11} $m^2.s^{-1}$. La perméabilité intrinsèque a été mesurée par la détermination du flux d'hélium traversant un échantillon en réponse à un gradient de pression. Là encore, de faibles valeurs ont été obtenues, typiquement de l'ordre de 10^{-19} m^2.

La démarche adoptée, qui s'appuie sur des méthodes et montages expérimentaux originaux, a permis une étude très complète des roches de couverture, en mettant en évidence les transformations géochimiques engendrées par une altération en conditions de stockage et leurs conséquences sur les propriétés de confinement des matériaux.

Des évolutions minéralogiques relativement limitées ont été observées après le vieillissement des matériaux. Le phénomène très prépondérant a été la dissolution de la calcite, qui a été mis en évidence pour les quatre types de roches, et qui s'est traduit par des

augmentations plus ou moins marquées de porosité. Les hausses les plus importantes, pouvant aller jusqu'à près de 0,04, ont été obtenues avec le vieillissement par diffusion de saumure acidifiée, qui a conduit à l'apparition de pores de grande taille, principalement à la surface d'un échantillon. Leur formation a entraîné une chute de la pression résiduelle, mais n'a eu que des conséquences relativement peu importantes sur la perméabilité et les propriétés diffusives. Une évolution non monotone de ces dernières avec la porosité a d'ailleurs été observée, révélant des augmentations de tortuosité liées au vieillissement pouvant entraîner une diminution des coefficients de diffusion.

L'altération par perméation de saumure saturée en CO_2 a mis en évidence deux comportements opposés, illustrant bien l'importance des défauts structurels dans de telles zones réactives. Ce vieillissement, volontairement plus agressif que celui attendu en conditions de stockage réelles, n'a en effet que peu modifié les échantillons sans défauts et présentant des faibles perméabilités initiales. Des phénomènes de bouchage de pores dus à la migration de fines ou à des précipitations locales ont même parfois entraîné une amélioration des propriétés de confinement. A l'inverse, deux échantillons ont vu la formation très rapide de chemins de taille allant de plusieurs centaines de micromètres à quelques millimètres, conduisant à une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la perméabilité et à une importante détérioration de leur capacité à confiner les fluides. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires afin d'observer les effets de conditions (en particulier d'un gradient de pression) plus proches de celles attendues lors d'un stockage, mais ce phénomène démontre les risques encourus lors d'une injection sous des formations réactives.

Ces résultats amènent deux conclusions principales. Tout d'abord, ils démontrent le très bon comportement des roches de couverture sans défaut initiaux, même composées de minéraux réactifs. Les faibles évolutions des paramètres de transport, et ce même lorsque les matériaux sont soumis à des conditions très défavorables, garantissent des risques de fuite minimes et un très bon potentiel de stockage sous des couvertures de ce type. En revanche, les roches étudiées se révèlent extrêmement sensibles à la présence de défauts susceptibles de conduire à la formation de chemins de migration préférentiels. Leur réactivité est alors un handicap majeur et peut entraîner une détérioration considérable et très rapide de leur potentiel de confinement. Ces résultats posent également le problème de la finesse de caractérisation nécessaire à la bonne évaluation d'une formation. En effet, malgré une analyse très détaillée des matériaux, le défaut initial d'une carotte, réactivé lors de son altération, nous avait échappé ; caractériser avec une précision suffisante l'intégralité d'une couverture de ce type semble donc extrêmement complexe.

Cette étude a été conclue par la modélisation à long terme du comportement des roches de couverture intègres après une injection de CO_2 dans le réservoir sous-jacent. Plusieurs travaux de ce type existent dans la littérature, mais la plupart présentent le défaut d'utiliser des données empiriques ne correspondant que de manière imprécise à la formation considérée. Nous avons donc choisi de nous appuyer au maximum sur les travaux expérimentaux réalisés, en simulant les expériences d'altération et ajustant certains paramètres numériques, comme la surface réactive des minéraux, trop complexes pour être mesurés directement. Ces modèles ont aussi permis de mettre en évidence les différents schémas d'altération engendrés par les deux types de vieillissement et de renforcer les interprétations déduites de l'étude expérimentale.

La modélisation à long terme, simulant des conditions plus agressives que celles d'un stockage réel, a confirmé le bon comportement des matériaux. En effet, les simulations prédisent qu'après 1000 ans, la couverture dans sa globalité n'est quasiment pas modifiée : seule une dissolution complète des roches mais ne s'étendant que sur une vingtaine de centimètres a été observée. En revanche, l'absence de piégeage minéral rend la neutralisation

définitive du CO_2 dépendante de la composition de la roche-réservoir ou de la dissolution dans l'aquifère.

La représentativité de ce modèle reste un sujet de discussion. En effet, bien qu'il s'appuie sur une étude expérimentale relativement riche, les paramètres ont été obtenus à partir d'essais d'une durée infime au regard de celle simulée. L'ajustement réalisé est aussi relativement grossier, et certaines déviations vis-à-vis d'un cas réel semblent donc obligatoires. Egalement, ce modèle ne prend en compte que des roches parfaitement intactes. Les fissures et autres défauts étant très répandus dans la nature et leurs conséquences pouvant être considérables, cette simulation n'est pas suffisante pour justifier à elle seule l'injection de CO_2 dans le site caractérisé.

En conclusion, le stockage de CO_2 sous les roches de couverture carbonatées comporte des risques difficilement acceptables. Ne permettant pas le piégeage minéral, leur forte réactivité oblige à une caractérisation extrêmement minutieuse, sans laquelle une injection pourrait avoir des conséquences catastrophiques. En revanche, les propriétés de transport mesurées montrent un bon confinement des fluides, et révèlent des perspectives très intéressantes quant au stockage géologique sous des formations moins réactives.

Perspectives :

Un des principaux apports de cette thèse a été de proposer une méthodologie et des protocoles expérimentaux originaux permettant l'étude des roches en conditions représentatives de celles de stockage. Les dispositifs utilisés pourraient néanmoins être améliorés afin d'obtenir des conditions plus proches de celles régnant dans le sous-sol. En particulier, la mesure des coefficients de diffusion en température et sous une pression de confinement pourrait être envisagée. Pour cela, un montage quasiment identique à celui permettant la mesure de la pression résiduelle pourrait être utilisé, dans lequel un séparateur, consistant en un piston mobile équilibrant les pressions entre les circuits amont et aval, serait rajouté entre les circuits.

Des méthodes expérimentales permettant une mesure plus rapide des coefficients de diffusion, et notamment de celui des ions bicarbonates, seraient également très appréciables. Deux pistes pourraient être explorées. La première utilise toujours la technique de diffusion au travers présentée ici, mais consiste en une saturation préalable de l'échantillon avec une concentration de traceurs égale à la moitié de celle appliquée dans le réservoir amont. Des études sont actuellement en cours au Laboratoire de Chimie et de Sécurité des Nanomatériaux, et les premiers résultats laissent envisager des temps d'expériences réduits d'un facteur 4. La seconde, applicable uniquement pour l'étude des ions, consiste à accélérer leur diffusion par application d'un champ électrique connu.

Une mesure directe de la pression de percée et de la pression d'entrée apporterait également un complément intéressant à l'étude des phénomènes capillaires et permettrait de valider l'estimation fournie par la pression résiduelle. Dans le cas où des faibles valeurs seraient confirmées, des mesures de perméabilité relative pour différents degrés de saturation des échantillons permettraient d'évaluer l'importance de la migration de la bulle de CO_2 lors de son intrusion dans la roche de couverture.

L'application de la méthodologie suivie à des roches différentes de celles étudiées dans ce travail, et présentant notamment des compositions minéralogiques variées, permettrait de mettre en avant les avantages et inconvénients des différentes formations, et de confirmer les tendances trouvées avec les carbonates de Charmottes. En particulier, l'étude du comportement des roches silicatées, permettant théoriquement le piégeage minéral et étant certainement parmi les matériaux les plus adaptés au confinement du CO_2, devrait fournir des résultats très intéressants vis-à-vis de la sécurité des sites.

Certaines modifications pourraient également être apportées aux montages afin de permettre la mesure des paramètres de transport (perméabilité et coefficient de diffusion) durant l'altération des matériaux, et ainsi obtenir évaluer leur évolution *in situ*. Cette approche, envisagée aux premiers temps de cette thèse, avait été abandonnée pour deux raisons principales. La première est que les montages tels qu'ils ont été réalisés ne sont pas parfaitement adaptés à de telles mesures, et que des changements relativement lourds auraient dû être réalisés. La seconde est que les différents processus sont alors corrélés et que leur analyse devient bien plus complexe. Ainsi, l'évolution du réseau poreux, déduite ici des résultats de la porosimétrie mercure et permettant d'établir un lien entre les réactions géochimiques et les paramètres de transport, ne peut être obtenu en temps réel. Egalement, la mesure des coefficients de diffusion par la technique utilisée, qui nécessite l'établissement d'un régime permanent, ne serait possible que si les phénomènes d'altération sont lents devant les mécanismes diffusifs. Les résultats présentés dans le présent mémoire ont bien montré que cette condition n'est pas vérifiée pour les matériaux étudiés.

Dans l'hypothèse où un tel travail serait envisagé, un protocole et un montage expérimental sont proposés (Figure 97). Plusieurs ajouts sont réalisés par rapport aux dispositifs initiaux, comme un séparateur, isolable des circuits amont et aval et permettant donc de travailler en diffusion ou en perméation, ou des dispositifs de prélèvement modifiés afin de ne pas perturber les conditions expérimentales lors de la prise de fluide. Les traceurs envisagés pour cette étude serait à nouveau l'eau tritiée et le carbone 14. Les conditions de pH amenées par la dissolution du CO_2 conduiraient à une prédominance en solution de l'espèce CO_2 dissous, et un marquage direct de celle-ci serait réalisé par l'utilisation de carbone 14. L'eau tritiée permettrait d'évaluer la quantité de CO_2 piégée dans la roche. Une expérience préalable, réalisée dans un milieu poreux inerte pour les deux espèces (une céramique par exemple), pourrait d'ailleurs rendre compte de l'écart entre leurs paramètres de transport, notamment en ce qui concerne le coefficient de diffusion.

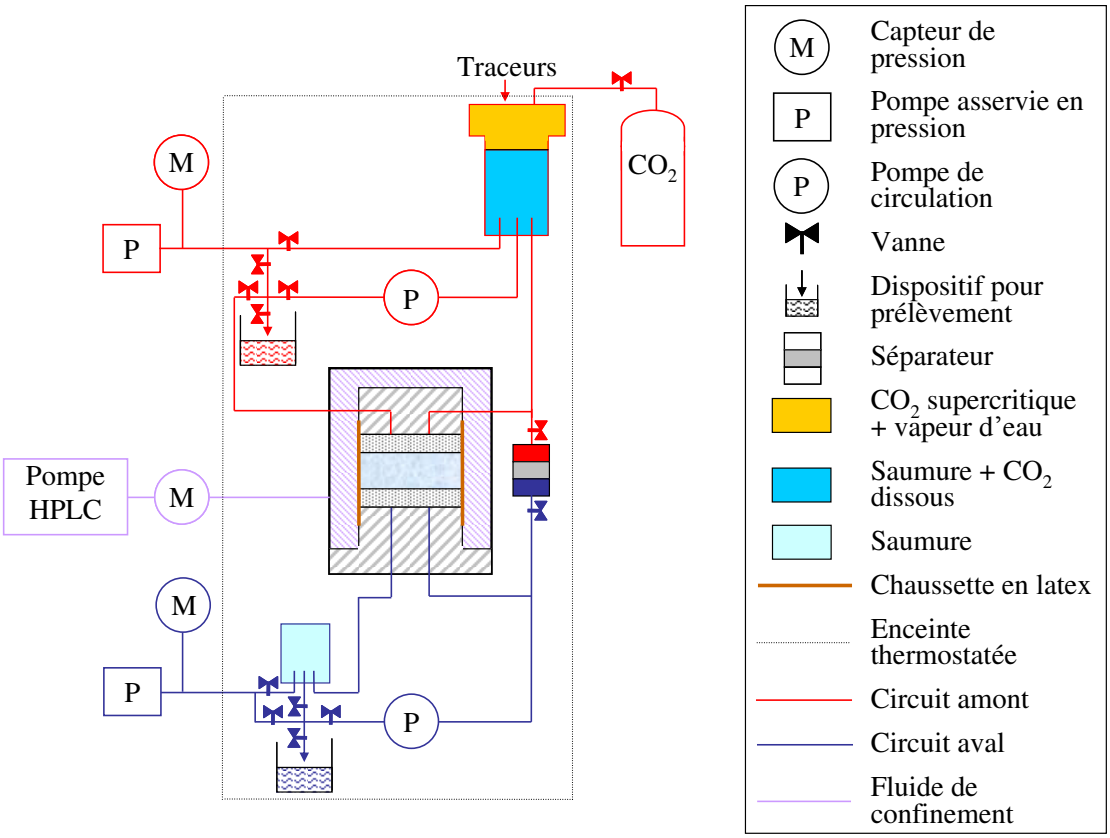


Figure 97 : Montage hypothétique permettant la mesure des paramètres de transport en cours d'altération

Pour ce qui est de la modélisation, un point primordial semble être l'amélioration de l'accord entre l'expérimental et le numérique. L'enrichissement des bases de données existantes et leur harmonisation est un travail qui doit être poursuivi. Egalement, la réalisation d'essais dédiés, aux conditions simples mais parfaitement contrôlées, et leur modélisation permettrait de renforcer la représentativité des codes de calcul existants.

La simulation à long terme présentée pourrait également être améliorée par la prise en compte de la bulle de CO_2 dans le réservoir, et de sa dissolution progressive dans l'aquifère. L'intégration des mouvements convectifs dus aux gradients de densité, des phénomènes capillaires et de la géométrie en trois dimensions de la couverture complexifierait grandement les calculs mais conduirait à une description plus précise de la réalité. Enfin, l'ajout de fractures dans le modèle et la comparaison des résultats obtenus avec ceux du cas plus idéal proposé ici permettrait d'avoir une vision globale des comportements possibles dans une formation naturelle.

Des travaux de ce type devraient permettre une meilleure description de l'évolution du réseau poreux lors du transport de fluide réactif, et donc une meilleure prédiction du comportement des sites d'injection.

Références bibliographiques

AEE, 2007a, Europe's environment – the fourth assessment

AEE, 2007b, Transport and environment: on the way to a new common transport policy

Aertsens, M., Van Gompel, M., De Canniere, P., Maes, N. et Dierckx, A., 2008, Vertical distribution of (HCO3-)-C-14 transport parameters in Boom Clay in the Mol-1 borehole (Mol, Belgium), Physics and Chemistry of the Earth, 33 S61-S66.

Al-Bazali, T. M., Zhang, J., Chenevert, M. E. et Sharma, M. M., 2008, Capillary entry pressure of oil-based muds in shales: The key to the success of oil-based muds, Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects, 30 (4), 297-308.

ANDRA, 2005, Dossier 2005 Granite : Evolution phénoménologique du stockage géologique, Collection Les Rapports ANDRA.

Andre, L., Audigane, P., Azaroual, M. et Menjoz, A., 2007, Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO2-liquid interface during CO2 injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France), Energy Conversion and Management, 48 (6), 1782-1797.

Andreani, M., Gouze, P., Luquot, L. et Jouanna, P., 2008, Changes in seal capacity of fractured claystone caprocks induced by dissolved and gaseous CO2 seepage, Geophysical Research Letters, 35 (14),

Angeli, M., Soldal, M., Skurtveit, E. et Aker, E., 2009, Experimental percolation of supercritical CO2 through a caprock, Energy Procedia, 1 (1), 3351-3358.

Appelo, C. A. J. et Postma, D., Eds. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2004.

Assayag, N., Matter, J., Ader, M., Goldberg, D. et Agrinier, P., 2009, Water-rock interactions during a CO2 injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects, Chemical Geology, 265 (1-2), 227-235.

Bachu, S., 2000, Sequestration of CO2 in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change, Energy Conversion and Management, 41 (9), 953-970.

Bachu, S. et Adams, J. J., 2003, Sequestration of CO2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO2 in solution, Energy Conversion and Management, 44 (20), 3151-3175.

Bateman, K., Turner, G., Pearce, J. M., Noy, D. J., Birchall, D. et Rochelle, C. A., 2005, Large-scale column experiment: Study of CO2, porewater, rock reactions and model test case, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60 (1), 161-175.

Bentham, M. et Kirby, G., 2005, CO2 storage in saline aquifers, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60 (3), 559-567.

Berne, P., Bachaud, P. et Fleury, M., 2010, Diffusion properties of carbonated caprocks from the Paris Basin, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 1-12.

Berne, P. et Pocachard, J., 2006, Characterisation of diffusion/permeation properties of materials by tracer methods, International Journal of Materials & Product Technology, 26 (3-4), 292-311.

Bildstein, O., Kervévan, C., Lagneau, V., Delaplace, P., Crédoz, A., Audigane, P., Perfetti, E., Jacquemet, N. et Jullien, M., 2010, Integrative modeling of caprock integrity in the context of

CO_2 storage: Evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 65 (3), 485-502.

Bird, R. B., Stewart, W. E. et Lightfoot, E. N., 1960, Transport Phenomena

Boulin, P., Angulo-Jaramillo, R., Daian, J.-F., Talandier, J. et Berne, P., 2008, Experiments to estimate gas intrusion in Callovo-oxfordian argillites, Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 33 (1), S225-S230.

Boving, T. B. et Grathwohl, P., 2001, Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity, Journal of Contaminant Hydrology, 53 (1-2), 85-100.

Brace, W. F., Walsh, J. B. et Frangos, W. T., 1968, Permeability of Granite under High Pressure, Journal of Geophysical Research, 73 (6), 2225-&.

Bradshaw, J., Bachu, S., Bonijoly, D., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P. et Mathiassen, O. M., 2007, CO2 storage capacity estimation: Issues and development of standards, International Journal of Greenhouse Gas Control, 1 (1), 62-68.

Brunauer, S., Emmet, P. H. et Teller, E., 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, 60 309-319.

Burnol, A., 2006, Codes de géochimie et de transport : guide pour un bon usage appliqué aux déchets minéraux, BRGM, RP-55042-FR.

Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D. N., Raven, M. D., Stanjek, H. et Krooss, B. M., 2008, Carbon dioxide storage potential of shales, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2 (3), 297-308.

Calvert, C. S., Palkownsky, D. A. et Pevear, D. R., 1989, A combined X-ray powder diffraction and chemical method for the quantitative mineral analysis of geologic samples, Proceedings of the Quantitative mineral analysis of clays,

Cantucci, B., Montegrossi, G., Vaselli, O., Tassi, F., Quattrocchi, F. et Perkins, E. H., 2009, Geochemical modeling of CO2 storage in deep reservoirs: The Weyburn Project (Canada) case study, Chemical Geology, 265 (1-2), 181-197.

Carles, P., Bachaud, P., Lasseur, E., Berne, P. et Bretonnier, P., 2010, Confining properties of carbonaceous Dogger caprocks (Parisian Basin) for CO_2 storage purpose, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 1-12.

Caude, M. et Thiébaut, D., 1998, Chromatographie en phase supercritique, Dossier des Techniques de l'Ingénieur, P1460

Cavé, L., Al, T., Xiang, Y. et Vilks, P., 2009, A technique for estimating one-dimensional diffusion coefficients in low-permeability sedimentary rock using X-ray radiography: Comparison with through-diffusion measurements, Journal of Contaminant Hydrology, 103 (1-2), 1-12.

Chiquet, P., Daridon, J. L., Broseta, D. et Thibeau, S., 2007, CO2/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO2 geological storage, Energy Conversion and Management, 48 (3), 736-744.

Cohen, C. E., Ding, D., Quintard, M. et Bazin, B., 2008, From pore scale to wellbore scale: Impact of geometry on wormhole growth in carbonate acidization, Chemical Engineering Science, 63 (12), 3088-3099.

Colon, C. F., Oelkers, E. H. et Schott, J., 2004, Experimental investigation of the effect of dissolution on sandstone permeability, porosity, and reactive surface area, Geochemica and Cosmochemica Acta, 68 (4), 805-817.

Crank, J., 1975, The mathematics of diffusion, Oxford University Press.

Daccord, G., Lenormand, R. et Lietard, O., 1993a, Chemical Dissolution of a Porous-Medium by a Reactive Fluid .1. Model for the Wormholing Phenomenon, Chemical Engineering Science, 48 (1), 169-178.

Daccord, G., Lietard, O. et Lenormand, R., 1993b, Chemical Dissolution of a Porous-Medium by a Reactive Fluid .2. Convection Vs Reaction, Behavior Diagram, Chemical Engineering Science, 48 (1), 179-186.

Daian, J. F., 2000, Prévision des paramètres de transfert à partir de la structure de l'espace poreux. Confrontation modèles-expériences, Proceedings of the Transferts 2000 Conference, Paris.

Division scientifique de l'Air Liquide, 2002, Encyclopédie des gaz, Air Liquide.

Duan, Z. H., Moller, N. et Weare, J. H., 1992, An equation of state for the CH_4-CO_2-H_2O system: I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 56 (7), 2605-2617.

Egermann, P., Lombard, J.-M. et Bretonnier, P., 2006, A fast and accurate method to measure threshold capillary pressures in caprocks under representative conditions, Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysis, Trondheim.

Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Gunter, W. D. et Perkins, E. H., 2004, Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO2 storage at the Weyburn CO2-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada, Energy, 29 (9-10), 1393-1401.

EN 1936, 2007, Méthode d'essai des pierres naturelles – Détermination des masses volumiques réelle et apparente et des porosités ouverte et totale.

Ennis-King, J. et Paterson, L., 2003, Rate of Dissolution Due to Convective Mixing in the Underground Storage of Carbon Dioxide, Proceedings of the Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference,

Epstein, N., 1989, On Tortuosity and the Tortuosity Factor in Flow and Diffusion through Porous-Media, Chemical Engineering Science, 44 (3), 777-779.

Eriksson, R., Merta, J. et Rosenholm, J. B., 2007, The calcite/water interface I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte, Journal of Colloid and Interface Science, 313 (1), 184-193.

Escoffier, S., Homand, F., Giraud, A., Hoteit, N. et Su, K., 2005, Under stress permeability determination of the Meuse/Haute-Marne mudstone, Engineering Geology, 81 (3), 329-340.

Fleury, M., Pironon, J., Le Nindre, Y. M., Bildstein, O., Berne, P., Lagneau, V., Broseta, D., Pichery, T., Fillacier, S., Lescanne, M. et Vidal, O., 2010, Evaluating Sealing Efficiency of Caprocks for CO_2 Storage: an Overview of the Geocarbone-Integrity Program and Results, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 1-10.

Flukiger, F. et Bernard, D., 2009, A new numerical model for pore scale dissolution of calcite due to CO2 saturated water flow in 3D realistic geometry: Principles and first results, Chemical Geology, 265 (1-2), 171-180.

Foucault, A. et Raoult, J.-F., 1980, Dictionnaire de géologie, Editions Masson.

Fryar, A. E. et Schwartz, F. W., 1998, Hydraulic-conductivity reduction, reaction-front propagation, and preferential flow within a model reactive barrier, Journal of Contaminant Hydrology, 32 (3-4), 333-351.

Gallé, C., 2000, Gas breakthrough pressure in compacted Fo-Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context, Applied Clay Science, 17 (1-2), 85-97.

Gallé, C. et Daian, J. F., 2000, Gas permeability of unsaturated cement-based materials: application of a multi-scale network model, Magazine of Concrete Research, 52 (4), 251-263.

Gaus, I., 2010, Role and impact of CO2-rock interactions during CO2 storage in sedimentary rocks, International Journal of Greenhouse Gas Control, 4 (1), 73-89.

Gaus, I., Audigane, P., André, L., Lions, J., Jacquemet, N., Durst, P., Czernichowski-Lauriol, I. et Azaroual, M., 2008, Geochemical and solute transport modelling for CO2 storage, what to expect from it?, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2 (4), 605-625.

Gaus, I., Azaroual, M. et Czernichowski-Lauriol, I., 2005, Reactive transport modelling of the impact of CO2 injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea), Chemical Geology, 217 (3-4), 319-337.

Gherardi, F., Xu, T. et Pruess, K., 2007, Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO2 storage in a depleted gas reservoir, Chemical Geology, 244 (1-2), 103-129.

Golubev, S. V., Pokrovsky, O. S. et Schott, J., 2005, Experimental determination of the effect of dissolved CO2 on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 degrees C, Chemical Geology, 217 (3-4), 227-238.

González Sánchez, F., Van Loon, L. R., Gimmi, T., Jakob, A., Glaus, M. A. et Diamond, L. W., 2008, Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite, Applied Geochemistry, 23 (12), 3840-3851.

Gouze, P., Noiriel, C., Bruderer, C., Loggia, D. et Leprovost, R., 2003, X-ray tomography characterization of fracture surfaces during dissolution, Geophysical Research Letters, 30 (5),

Grigg, R. B., McPherson, B. J. et Svec, R. K., 2003, Laboratory and Model Test at Reservoir Conditions for CO_2-Brine-Carbonate Rock Systems Interactions, Proceedings of the Second Annual Carbon Sequestration Conference, Washington D.C.

Grigg, R. B. et Svec, R. K., 2003, Co-injected CO_2-brine interactions with indiana limestone, Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysis, Pau.

Gunter, W. D., Perkins, E. H. et Hutcheon, I., 2000, Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes, Applied Geochemistry, 15 (8), 1085-1095.

Hebach, A., Oberhof, A., Dahmen, N., Kögel, A., Ederer, H. et Dinjus, E., 2002, Interfacial tension at elevated temperature – Measurements and correlations in the water + carbon dioxide system, Journal of Chemical & Engineering Data, 47 1540-1546.

Hildenbrand, A. et Krooss, B. M., 2003, CO2 migration processes in argillaceous rocks: pressure-driven volume flow and diffusion, Journal of Geochemical Exploration, 78-9 169-172.

Hildenbrand, A., Krooss, B. M. et Urai, J. L., 2005, Relationship between pore structure and fluid transport in argillaceous rocks, IUTAM Symposium on Physicochemical and Electromechanical Interactions in Porous Media, 125 231-237.

Hildenbrand, A., Schlomer, S. et Krooss, B. M., 2002, Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks, Geofluids, 2 (1), 3-23.

Hildenbrand, A., Schlomer, S., Krooss, B. M. et Littke, R., 2004, Gas breakthrough experiments on pelitic rocks: comparative study with N-2, CO2 and CH4, Geofluids, 4 (1), 61-80.

Hitchon, B., Gunter, W. D., Gentzis, T. et Bailey, R. T., 1999, Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association, Energy Conversion and Management, 40 (8), 825-843.

Hodot, B. B., 1966, Coalbed and gas outburst, Coal Industry Press.

Holloway, S., 1997a, An overview of the underground disposal of carbon dioxide, Energy Conversion and Management, 38 S193-S198.

Holloway, S., 1997b, Safety of the underground disposal of carbon dioxide, Energy Conversion and Management, Volume 38 (Supplement 1), S241-S245.

Holt, T., Jensen, J.-I. et Lindeberg, E., 1995, Underground storage of CO2 in aquifers and oil reservoirs, Energy Conversion and Management, 36 (6-9), 535-538.

Homand, F., Giraud, A., Escoffier, S., Koriche, A. et Hoxha, D., 2004, Permeability determination of a deep argillite in saturated and partially saturated conditions, International Journal of Heat and Mass Transfer, 47 (14-16), 3517-3531.

Horseman, S. T., Harrington, J. F. et Sellin, P., 1999, Gas migration in clay barriers, Engineering Geology, 54 (1-2), 139-149.

Hsieh, P. A., Tracy, J. V., Neuzil, C. E., Bredehoeft, J. D. et Silliman, S. E., 1981, A Transient Laboratory Method for Determining the Hydraulic-Properties of Tight Rocks .1. Theory, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 18 (3), 245-252.

IAEA, 2004, Radiotracer applications in industry - A guidebook, International Atomic Energy Agency.

IPCC, 2005, Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press.

IPCC, 2007, Climate change 2007 – The Physical Science Basis, Cambridge University Press.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H. et Akin, S. In *SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference*: Galveston, 2005.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H. et Akin, S., 2008a, CO2 injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation, Transport in Porous Media, 72 (1), 1-24.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H. et Akin, S., 2008b, CO2 injection into saline carbonate aquifer formations II: Comparison of numerical simulations to experiments, Transport in Porous Media, 73 57-74.

Johnson, J. W. et Nitao, J. J., 2003, Reactive transport modeling of geologic CO2 sequestration at Sleipner, Proceedings of the Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference,

Justnes, H., Elfgren, L. et Ronin, V., 2005, Mechanism for performance of energetically modified cement versus corresponding blended cement, Cement and Concrete Research, 35 (2), 315-323.

Kaszuba, J. P., Janecky, D. R. et Snow, M. G., 2003, Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 degrees C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon, Applied Geochemistry, 18 (7), 1065-1080.

Kaszuba, J. P., Janecky, D. R. et Snow, M. G., 2005, Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository, Chemical Geology, 217 (3-4), 277-293.

Kervévan, C., Lions, J. et Jacquemet, N., 2008, Géocarbone "Intégrité", volets 4 et 5 : Synthèse des travaux de modélisation géochimique, BRGM, BRGM/RP-56693-FR.

Ketzer, J. M., Iglesias, R., Einloft, S., Dullius, J., Ligabue, R. et de Lima, V., 2009, Water-rock-CO2 interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil, Applied Geochemistry, 24 (5), 760-767.

Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Thordsen, J. J., Kakouros, E. et Nance, H. S., 2006, Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO2 sequestration in the Frio Formation, Texas, USA, Journal of Geochemical Exploration, 89 (1-3), 183-186.

Kieffer, B., Jove, C. F., Oelkers, E. H. et Schott, J., 1999, An experimental study of the reactive surface area of the Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 63 (21), 3525-3534.

Kigoshi, K. et Hashitani, T., 1963, The Self-Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide, Hydrogen Carbonate Ions and Carbonate Ions in Aqueous Solutions, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 36 (10), 1372-1372.

Klara, S. M., Srivastava, R. D. et McIlvried, H. G., 2003, Integrated collaborative technology, development program for CO2 sequestration in geologic formations - United States Department of Energy R&D, Energy Conversion and Management, 44 (17), 2699-2712.

Klinkenberg, L. J., 1941, The permeability of porous media to liquids and gases, Drilling and Production Practice, 200-213.

Koide, H., Takahashi, M., Tsukamoto, H. et Shindo, Y., 1995, Self-Trapping Mechanisms of Carbon-Dioxide in the Aquifer Disposal, Energy Conversion and Management, 36 (6-9), 505-508.

Kongsjorden, H., Karstad, O. et Torp, T. A., 1997, Saline aquifer storage of carbon dioxide in the Sleipner project, Waste Management, 17 (5-6), 303-308.

Koschel, D., Coxam, J. Y., Rodier, L. et Majer, V., 2006, Enthalpy and solubility data of CO2 in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration, Fluid Phase Equilibria, 247 (1-2), 107-120.

Kozaki, T., Fujishima, A., Saito, N., Sato, S. et Ohashi, H., 2005, Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite, Engineering Geology, 81 (3), 246-254.

Lackner, K. S., Butt, D. P. et Wendt, C. H., 1997, Progress on binding CO2 in mineral substrates, Energy Conversion and Management, 38 S259-S264.

Lagneau, V., Pipart, A. et Catalette, H., 2005, Reactive transport modelling of CO2 sequestration in deep saline aquifers, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60 (2), 231-247.

Lasaga, A. C., 1984, Chemical-Kinetics of Water-Rock Interactions, Journal of Geophysical Research, 89 (NB6), 4009-4025.

Li, S., Dong, M., Li, Z., Huang, S., Qing, H. et Nickel, E., 2005, Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks: implications for the security of long-term CO2 storage in the Weyburn field, Geofluids, 5 (4), 326-334.

Li, Z. W., Dong, M. Z., Li, S. L. et Huang, S., 2006, CO2 sequestration in depleted oil and gas reservoirs - caprock characterization and storage capacity, Energy Conversion and Management, 47 (11-12), 1372-1382.

Lindeberg, E. et Wessel-Berg, D., 1997, Vertical convection in an aquifer column under a gas cap of CO2, Energy Conversion and Management, 38 (1), Pages S229-S234.

Liu, C. J., Wang, G. X., Sang, S. X. et Rudolph, V., 2010, Changes in pore structure of anthracite coal associated with CO2 sequestration process, Fuel, In Press, Corrected Proof

Loosveldt, H., Lafhaj, Z. et Skoczylas, F., 2002, Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar, Cement and Concrete Research, 32 (9), 1357-1363.

Lucia, F. J., 2007, Carbonate reservoir characterization: an integrated approach

Lumia, G., 2002, Utilisation du CO2 supercritique comme solvant de substitution, Dossier des Techniques de l'Ingénieur, IN5

Luquot, L. et Gouze, P., 2009, Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO2 into carbonate rocks, Chemical Geology, 265 (1-2), 148-159.

Madsen, L., 2006, Calcite: surface charge, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 8 1084-1096.

Maes, N., Salah, S., Jacques, D., Aertsens, M., Van Gompel, M., De Cannière, P. et Velitchkova, N., 2008, Retention of Cs in Boom Clay: Comparison of data from batch sorption tests and diffusion experiments on intact clay cores, Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 33 (Supplement 1), S149-S155.

Malvern Instruments, 2010, http://www.malverninstruments.fr.

Melkior, T., Yahiaoui, S., Motellier, S., Thoby, D. et Tevissen, E., 2005, Cesium sorption and diffusion in Bure mudrock samples, Applied Clay Science, 29 (3-4), 172-186.

Michael, K., Golab, A., Shulakova, V., Ennis-King, J., Allinson, G., Sharma, S. et Aiken, T., 2010, Geological storage of CO2 in saline aquifers--A review of the experience from existing storage operations, International Journal of Greenhouse Gas Control, In Press, Corrected Proof

Montes-Hernandez, G., Fernandez-Martinez, A., Charlet, L., Tisserand, D. et Renard, F., 2008, Textural properties of synthetic nano-calcite produced by hydrothermal carbonation of calcium hydroxide, Journal of Crystal Growth, 310 (11), 2946-2953.

Montes-Hernandez, G., Pironon, J. et Villieras, F., 2006, Synthesis of a red iron oxide/montmorillonite pigment in a CO2-rich brine solution, Journal of Colloid and Interface Science, 303 (2), 472-476.

Moreno, F. J., Chalaturnyk, R. et Jimenez, J., 2005, Methodology for assessing integrity of bounding seals (wells and caprock) for geological storage of CO2, Greenhouse Gas Control Technologies, 7 731-739.

National Institute of Standards and Technology, 2002, REFPROP - Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, 7.0 ed., Physical and Chemical Properties Division.

Nations Unies, 1998, Protocole de Kyoto à la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques

Newell, D. L., Kaszuba, J. P., Viswanathan, H. S., Pawar, R. J. et Carpenter, T., 2008, Significance of carbonate buffers in natural waters reacting with supercritical CO2: Implications for monitoring, measuring and verification (MMV) of geologic carbon sequestration, Geophysical Research Letters, 35 (23),

NF ISO 9277, 1996, Détermination de l'aire massique (surface spécifique) des solides par adsorption de gaz à l'aide de la méthode BET.

Noiriel, C., Gouze, P. et Bernard, D., 2004, Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution, Geophysical Research Letters, 31 (24),

Noiriel, C., Made, B. et Gouze, P., 2007, Impact of coating development on the hydraulic and transport properties in argillaceous limestone fracture, Water Resources Research, 43 (9),

Oelkers, E. H. et Schott, J., 2005, Geochemical aspects of CO2 sequestration, Chemical Geology, 217 (3-4), 183-186.

Ohlsson, Y., Lofgren, M. et Neretnieks, I., 2001, Rock matrix diffusivity determinations by in-situ electrical conductivity measurements, Journal of Contaminant Hydrology, 47 (2-4), 117-125.

Okamoto, I., Li, X. C. et Ohsumi, T., 2005, Effect of supercritical CO2 as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage, Energy, 30 (11-12), 2344-2351.

Palandri, J. L. et Kharaka, Y. K., 2004, A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, U.S. Geological Survey, 2004-1068.

Parkhurst, D. L. et Appelo, C. A. J., 1999, User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations.

Pokrovsky, O. S., Golubev, S. V. et Schott, J., 2005, Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 degrees C and 0 to 50 atm pCO(2), Chemical Geology, 217 (3-4), 239-255.

Pokrovsky, O. S., Golubev, S. V., Schott, J. et Castillo, A., 2009, Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55 atm pCO_2: New constraints on CO_2 sequestration in sedimentary basins, Chemical Geology, 265 20-32.

Portier, S. et Rochelle, C., 2005, Modelling CO2 solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 degrees C and from 1 to 300 bar - Application to the Utsira Formation at Sleipner, Chemical Geology, 217 (3-4), 187-199.

Regnault, O., Lagneau, V., Catalette, H. et Schneider, H., 2005, Experimental study of pure mineral phases/supercritical CO2 reactivity. Implications for geological CO2 sequestration, Comptes Rendus Geoscience, 337 (15), 1331-1339.

Rimmelé, G., Barlet-Gouedard, V., Porcherie, O., Goffe, B. et Brunet, F., 2008, Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO2-rich fluids, Cement and Concrete Research, 38 (8-9), 1038-1048.

Rimmelé, G., Barlet-Gouedard, V. et Renard, F., 2009, Evolution of the petrophysical and mineralogical properties of two reservoir rocks under thermodynamic conditions relevant for CO2 geological storage at 3 km depth, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP,

Rojey, A. et Torp, T. A., 2005, Capture and geological storage of CO2: An overview, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60 (3), 445-448.

Rosenbauer, R. J., Koksalan, T. et Palandri, J. L., 2005, Experimental investigation of CO2-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO2 sequestration in deep-saline aquifers, Fuel Processing Technology, 86 (14-15), 1581-1597.

Rudd, N. et Pandey, G. N., 1973, Threshold pressure profiling by continuous injection, Proceedings of the SPE 4597, Las Vegas.

Sass, B. M., Gupta, N., Chattopadhyay, S., Ickes, J. et Byrer, C. W., 2003, Evaluation of CO2 sequestration in saline formations based on geochemical experiments and modelling, Proceedings of the Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference,

Scanlon, B. R., Nicot, J. P. et Massmann, J. W. Soil gas movement in unsaturated systems. In *Soil Physics Companion*; Warwick, A. W., Ed., 2002; pp 297-341.

Schaef, T. H. et McGrail, P. B., 2009, Dissolution of Columbia River Basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: Experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide, Applied Geochemistry, 24 (5), 980-987.

Schloemer, S. et Krooss, B. M., 2004, Molecular transport of methane, ethane and nitrogen and the influence of diffusion on the chemical and isotopic composition of natural gas accumulations, Geofluids, 4 (1), 81-108.

Schlömer, S. et Krooss, B. M., 1997, Experimental characterisation of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks, Marine and Petroleum Geology, 14 (5), 563-578.

Schlömer, S. et Krooss, B. M., 2004, Molecular transport of methane, ethane and nitrogen and the influence of diffusion on the chemical and isotopic composition of natural gas accumulations, Geofluids, 4 (1), 81-108.

Senckeisen, J., 1992, Dioxyde de carbone CO2, Dossier des Techniques de l'Ingénieur, J6280

Shackelford, C. D., 1991, Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review, Journal of Contaminant Hydrology, 7 (3), 177-217.

Shen, L. et Chen, Z. X., 2007, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, Chemical Engineering Science, 62 (14), 3748-3755.

Slaughter, M., 1989, Quantitative determination of clays and other minerals in rocks, Proceedings of the International clay conference,

Soong, Y., Goodman, A. L., McCarthy-Jones, J. R. et Baltrus, J. P., 2004, Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO2 with brine, Energy Conversion and Management, 45 (11-12), 1845-1859.

Spycher, N. et Pruess, K., 2005, CO2-H2O mixtures in the geological sequestration of CO2 center dot. II. Partitioning in chloride brines at 12-100 degrees C and up to 600 bar, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 69 (13), 3309-3320.

Spycher, N., Pruess, K. et Ennis-King, J., 2003, CO_2-H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar, Geochemica et Cosmochemica Acta, 67 (16), 3015-3031.

Sterpenich, J., Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E. et Grgic, D., 2009, Experimental ageing of oolitic limestones under CO2 storage conditions: Petrographical and chemical evidence, Chemical Geology, In Press, Corrected Proof

Suekane, T., Nobuso, T., Hirai, S. et Kiyota, M., 2008, Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2 (1), 58-64.

The World Bank, 2009, The little green data book 2009, The International Bank for Reconstruction and Development.

Thomas, L. K., Katz, D. L. et Tek, M. R., 1968, Threshold pressure phenomena in porous media, Transactions of Society of Petroleum Engineers Journal, 243 174-185.

van der Meer, B., 2005, Carbon dioxide storage in natural gas reservoirs, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60 (3), 527-536.

Van Loon, L. R., Glaus, M. A. et Muller, W., 2007, Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion, Applied Geochemistry, 22 (11), 2536-2552.

Van Loon, L. R., Soler, J. M., Jakob, A. et Bradbury, M. H., 2003, Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, Cl-36(-) and I-125(-) in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric, Applied Geochemistry, 18 (10), 1653-1662.

Vinsot, A., Appelo, C. A. J., Cailteau, C., Wechner, S., Pironon, J., De Donato, P., De Canniere, P., Mettler, S., Wersin, P. et Gabler, H. E., 2008, CO2 data on gas and pore water sampled in situ in the Opalinus Clay at the Mont Terri rock laboratory, Physics and Chemistry of the Earth, 33 S54-S60.

Voormeij, D. A. et Simandl, G. J., 2003, Geological and mineral sequestration options: a technical review, Geological Fieldwork, 265-275.

Wang, J. H., Robinson, C. V. et Edelman, I. S., 1953, Self-Diffusion and Structure of Liquid Water .3. Measurement of the Self-Diffusion of Liquid Water with H-2, H-3, and O-18 as Tracers, Journal of the American Chemical Society, 75 (2), 466-470.

Wei, Y., Guo-Ying, Z., CGuang-Jin, C. et Tian-Min, G., 2001, Interfacial tension of (methane + nitrogen) + water and (carbon dioxide + nitrogen) + water systems, Journal of Chemical & Engineering Data, 46 1544-1548.

Wolery, T. J., 1992, EQ3/6. A software package for geochemical modeling modeling, Lawrence Livermore National Laboratory, University of California.

Wollenweber, J., Alles, S., Busch, A., Krooss, B. M., Stanjek, H. et Littke, R., 2010, Experimental investigation of the CO2 sealing efficiency of caprocks, International Journal of Greenhouse Gas Control, 4 (2), 231-241.

Wollenweber, J., Alles, S. a., Kronimus, A., Busch, A., Stanjek, H. et Krooss, B. M., 2009, Caprock and overburden processes in geological CO2 storage: An experimental study on sealing efficiency and mineral alterations, Energy Procedia, 1 (1), 3469-3476.

Wu, Y. S., Pruess, K. et Persoff, P., 1998, Gas flow in porous media with Klinkenberg effects, Transport in Porous Media, 32 (1), 117-137.

Xu, P. et Yu, B., 2008, Developing a new form of permeability and Kozeny-Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry, Advances in Water Resources, 31 74-81.

Xu, T., Kharaka, Y. K., Doughty, C., Freifeld, B. M. et Daley, T. M., 2010, Reactive transport modeling to study changes in water chemistry induced by CO2 injection at the Frio-I Brine Pilot, Chemical Geology, In Press, Corrected Proof

Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N. et Pruess, K., 2004a, TOUGHREACT user's guide: A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media, Lawrence Berkeley National Laboratory.

Xu, T. F., Apps, J. A. et Pruess, K., 2004b, Numerical simulation of CO2 disposal by mineral trapping in deep aquifers, Applied Geochemistry, 19 (6), 917-936.

Xu, T. F., Apps, J. A. et Pruess, K., 2005, Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system, Chemical Geology, 217 (3-4), 295-318.

Xu, T. F., Sonnenthal, E., Spycher, N. et Pruess, K., 2006, TOUGHREACT - A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated

geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO2 geological sequestration, Computers & Geosciences, 32 (2), 145-165.

Yan, W., Zhao, G. Y., Chen, G. J. et Guo, T. M., 2001, Interfacial tension of (methane plus nitrogen) plus water and (carbon dioxide plus nitrogen) plus water systems, Journal of Chemical and Engineering Data, 46 (6), 1544-1548.

Yang, Y. et Aplin, A. C., 2007, Permeability and petrophysical properties of 30 natural mudstones, Journal of Geophysical Research, 112 B03206.

Zemke, K., Liebscher, A., Wandrey, M. et the CO_2SINKGroup, 2010, Petrophysical analysis to investigate the effects of carbon dioxide storage in a subsurface saline aquifer at Ketzin, Germany (CO_2SINK), International Journal of Greenhouse Gas Control,

Zweigel, P., Lindeberg, E., Moen, A. et Wessel-Berg, D., 2005, Towards a methodology for top seal efficacy assessment for underground CO2 storage, Greenhouse Gas Control Technologies, 7 1323-1328.

Annexes

Annexe 1 : Résultats d'analyse élémentaire

A.1.1. Majeurs :

• Carotte	• Fraction massique (%)											• Total
	• SiO_2	• Al_2O_3	• Fe_2O_3	• MnO	• MgO	• CaO	• Na_2O	• K_2O	• TiO_2	• P_2O_5	• PF*	• (%)
106	**0,23**	**0,15**	**0,09**	**0,00**	**0,64**	**54,47**	**< L.D.****	**< L.D.****	**0,01**	**< L.D.****	**43,52**	**99,11**
107 A	**8,41**	**2,70**	**2,18**	**0,03**	**1,44**	**45,62**	**0,10**	**0,52**	**0,14**	**0,09**	**37,76**	**98,99**
107 B	**6,06**	**1,99**	**2,51**	**0,04**	**1,86**	**46,26**	**0,08**	**0,37**	**0,09**	**0,22**	**39,30**	**98,76**
109	**2,03**	**0,52**	**1,79**	**0,02**	**0,63**	**51,92**	**0,05**	**0,11**	**0,03**	**< L.D.****	**39,97**	**97,06**

* PF : Perte au Feu, ** L.D. : Limite de Détection

Tableau A 1 : Résultats d'analyses des éléments majeurs

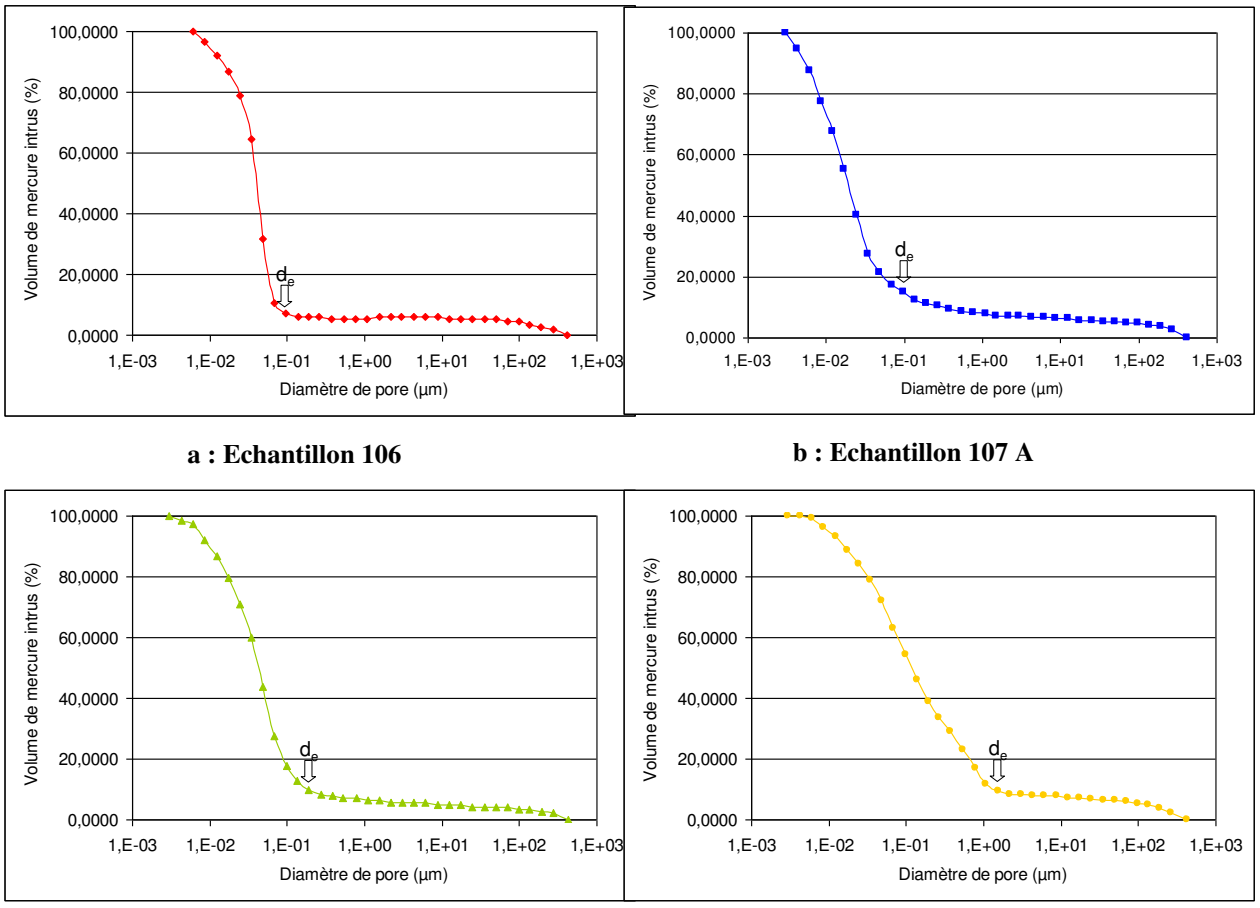
A.1.2. Traces :

tes	• As	• Ba	• Be	• Bi	• Cd	• Ce	• Co	• Cr	• Cs	• Cu	• Dy	• Er	• Eu	• Ga	• Gd	• Ge
	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm
6	< L.D.	4,027	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,941	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,077	0,046	0,022	< L.D.	0,095	< L.D.
A	7,292	36,33	< L.D.	< L.D.	< L.D.	25,28	3,148	29,94	1,817	< L.D.	1,891	0,903	0,625	3,667	2,376	0,313
B	11,96	22,45	< L.D.	0,195	< L.D.	28,55	3,101	86,13	1,043	< L.D.	3,081	1,5	0,94	2,683	3,832	0,205
9	12,69	7,88	< L.D.	< L.D.	< L.D.	20,45	2,266	12,12	0,372	< L.D.	2,847	1,387	0,778	0,733	3,417	< L.D.
	• Ho	• In	• La	• Lu	• Mo	• Nb	• Nd	• Ni	• Pb	• Pr	• Rb	• Sb	• Sm	• Sn	• Sr	• Ta
	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm
6	0,017	< L.D.	0,515	0,007	< L.D.	0,16	0,448	< L.D.	< L.D.	0,113	1,191	< L.D.	0,088	< L.D.	261,3	0,014
A	0,338	< L.D.	15,74	0,115	0,439	3,214	15,08	12,15	4,5606	3,571	23,8	< L.D.	2,86	0,663	255,7	0,239
B	0,566	< L.D.	19,18	0,179	< L.D.	3,087	18,38	9,056	3,3501	4,24	14,63	< L.D.	3,947	0,975	283,9	0,174
9	0,547	< L.D.	17,68	0,154	0,816	0,811	13,76	8,424	7,9459	3,248	4,635	< L.D.	3,116	0,638	358,9	0,051
	• Th	• Tm	• U	• V	• W	• Y	• Yb	• Zn	• Zr							
	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm	• ppm							
6	0,098	0,007	1,044	2,16	< L.D.	< L.D.	0,043	< L.D.	1,597							
A	3,175	0,123	1,236	46,77	0,414	12,22	0,776	11,72	30,66							
B	3,898	0,207	1,297	224,5	0,404	21,67	1,266	12,01	31,1							
9	2,526	0,188	0,348	19,73	< L.D.	24,55	1,078	< L.D.	7,061							

Tableau A 2 : Résultats d'analyses des éléments traces

Annexe 2 : Estimation des pressions d'entrée

La pression d'entrée a été estimée pour chacune des carottes à partir des essais de porosimétrie mercure, comme décrits en 3.1.1.1.



a : Echantillon 106 **b : Echantillon 107 A**

c : Echantillon 107 B **d : Echantillon 109**

Courbe d'intrusion de mercure en fonction du diamètre de pore pour chacun des matériaux. Le point d_e repère le diamètre d'entrée.

Les diamètres de pore à partir desquels le mercure pénètre de manière significative dans les matériaux, ainsi que les pressions capillaires correspondantes pour le couple azote/eau, sont donnés dans le Tableau A 3. Les valeurs d'angle de contact et de tension superficielle du système de fluide azote/eau dans les conditions de l'expérience de pression résiduelle (50 bar et 30°C) ont été respectivement prises dans (Carles et al., 2010) et (Wei et al., 2001) et sont égales à 20° et 0,069 N/m. La différence de pression initiale appliquée entre les réservoirs amont et aval lors des mesures de pression résiduelle est donc bien supérieure à la pression d'entrée de tous les échantillons.

Carottes	Diamètre de pore (µm)	Pression d'entrée (bar)
106	0,097	26,7
107 A	0,097	26,7
107 B	0,191	13,6
109	1,54	1,7

Tableau A 3 : Diamètre d'entrée et pression capillaire pour le couple N_2/eau

Annexe 3: Code utilisé pour le traitement des essais de diffusion

```
(* Dépouillement des fichiers de diffusion*)

In[212]:= ndist = NormalDistribution[0, 1]

Out[212]= NormalDistribution[0, 1]

In[213]:= Needs["ErrorBarPlots`"]

In[214]:= SetDirectory[
 "C:\\Documents and Settings\\Top\\Bureau\\Simulation\\Mathematica\\Données Diffusion"]

Out[214]= C:\Documents and Settings\Top\Bureau\Simulation\Mathematica\Données Diffusion

In[215]:= (* Solution analytique pour les mesures moyennées *)

In[216]:= secjour = 24. * 3600; nit = 20;
f[t_, De_, eps_] := (t - (eps * e * e) / (6 * De) -
     2. * Sum[(-1)^i * Exp[-i * i * Pi * Pi * De * t * secjour / (eps * e * e)] *
        eps * e * e / (Pi * Pi * De * i * i * secjour), {i, 1, nit}]) * De;
g[De_, eps_] := Sum[(y[[i]] - (f[temps[[i]], De, eps] - f[temps[[i - 1]], De, eps]) /
       (temps[[i]] - temps[[i - 1]]))^2, {i, 2, npoints}]

In[219]:= (* Lecture d'un fichier qui contient le nom du fichier de données,
l'épaisseur de l'échantillon et les résultats des fichiers Excel type ChB,
valeur de départ pour l'optimisation *)

In[220]:= file = Flatten[
   ReadList["burpburpburp.txt", {Word, Number, Number, Number}, RecordLists → True], 1];
nmanip = Length[file];

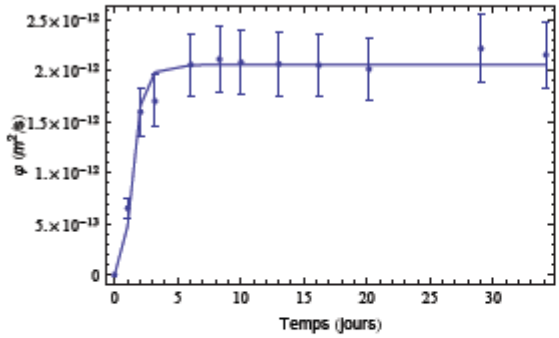
In[222]:= (* Boucle de traitement : Lecture du fichier de données : temps en jours,
mesure en m2/s, écart-type de la mesure ; tracé de la courbe ;
optimisation ; création de jeux de données synthétiques ;
optimisation et statistiques sur les paramètres optimisés *)

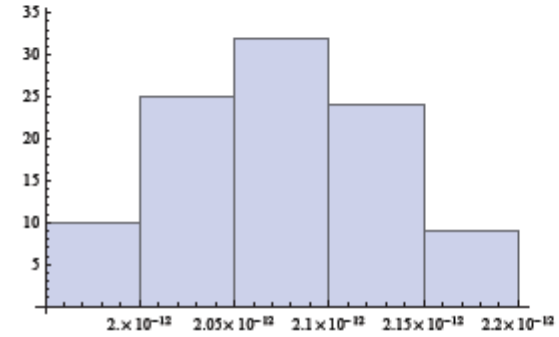
In[223]:= (* Les trois paramètres ci-
 dessous sont : l'écart-type sur les mesures de "De instantané" ;
le nombre de jeux de données synthétiques crées et optimisés ;
la fourchette min/max laissée autour des
 valeurs optimales obtenues avec les données initiales *)
```

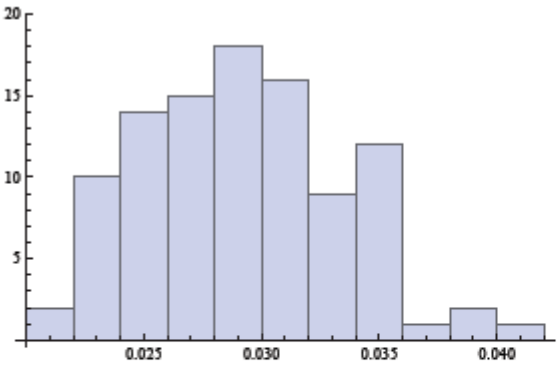
In[224]:=
```
ectyde = 0.075; nvar = 100; minmax = 5.;
tabfinal = {};
Do[
 Print[file[[i, 1]]];
 e = file[[i, 2]] * 0.001; nomfich = file[[i, 1]] <> ".txt";
 nomfich1 = file[[i, 1]] <> "1.txt"; De1 = file[[i, 3]]; Eps1 = file[[i, 4]];
 data = Transpose[ReadList[nomfich, Number, RecordLists → True]];
 temps = data[[1]]; y = data[[2]]; ecty = y * ectyde; npoints = Length[temps];
 dataexp = Table[{temps[[i]], y[[i]], 2 * ecty[[i]]}, {i, 1, npoints}];
 plotdataexp = ErrorListPlot[dataexp];
 valeursopti = NMinimize[g[xx, yy],
   {{xx, 0.1 * 10.^-11, 10.^-11}, {yy, 0.01, 0.15}}, AccuracyGoal → 30];
 Deopti = valeursopti[[2, 1, 2]]; epsopti = valeursopti[[2, 2, 2]];
 Print[Deopti, "   ", epsopti];
 eps = epsopti; De = Deopti;
 dataopti = Table[{temps[[i]], (f[temps[[i]], De, eps] - f[temps[[i - 1]], De, eps]) /
     (temps[[i]] - temps[[i - 1]])}, {i, 2, npoints}];
 plotdataopti = ListPlot[Prepend[dataopti, {0, 0}], Joined → True,
   DisplayFunction → Identity];
 plottotal = Show[plotdataopti, plotdataexp, PlotRange → All, Frame → True,
   FrameLabel → {StyleForm["Temps  (jours)", FontFamily -> "Arial"],
     StyleForm["φ  (m²/s)", FontFamily -> "Arial"]},
   FrameTicks → (Automatic, Automatic), DisplayFunction → $DisplayFunction];
 Print[plottotal];
 Timing[erreur = RandomReal[ndist, nvar * npoints]; erreur = Partition[erreur, nvar];
  datanum = Table[y[[i]] + ecty[[i]] * erreur[[i, j]], {i, 1, npoints}, {j, 1, nvar}];
  h[De_, eps_, j_] :=
   Sum[(datanum[[i, j]] - (f[temps[[i]], De, eps] - f[temps[[i - 1]], De, eps]) /
        (temps[[i]] - temps[[i - 1]]))^2, {i, 2, npoints}]; tabresu = {};
  Do[datanumopti = NMinimize[h[xx, yy, i], {{xx, Deopti / minmax, Deopti * minmax},
      {yy, Abs[epsopti / minmax], Abs[epsopti * minmax]}}, AccuracyGoal → 30];
   tabresu = Append[tabresu, {datanumopti[[2, 1, 2]], datanumopti[[2, 2, 2]]}],
   {i, 1, nvar}];
  tabde = Transpose[tabresu][[1]]; tabeps = Transpose[tabresu][[2]];
  arglup = Histogram[tabde];
  arglep = Histogram[tabeps];
  Print[arglup];
  Print[arglep];
  Print[Mean[tabde], "    ", Mean[tabeps]];
  Print[Sqrt[Variance[tabde]], "    ", Sqrt[Variance[tabeps]]]];
 tabfinal = Append[tabfinal, Flatten[{file[[i]], Deopti, epsopti, Mean[tabde],
     Mean[tabeps], Sqrt[Variance[tabde]], Sqrt[Variance[tabeps]]}]],
{i,
 1,
 nmanip}]
```

106-8_HTO_PreV-1

2.06288×10^{-12} 0.0284952







2.07184×10^{-12} 0.0291188

5.50232×10^{-14} 0.00435833

In[227]:= **tabfinal**

Out[227]= $\left\{\left\{106\text{-}8_HTO_PreV\text{-}1,\ 6.26,\ \frac{1}{1\,000\,000\,000\,000},\ 0.02,\ 2.06288 \times 10^{-12},\right.\right.$
$\left.\left.0.0284952,\ 2.07184 \times 10^{-12},\ 0.0291188,\ 5.50232 \times 10^{-14},\ 0.00435833\right\}\right\}$

Annexe 4 : Fichier d'entrée Phreeqc utilisé pour le calcul des compositions des saumures initiales et limites avec la carotte 106

```
DATABASE llnl_modif.dat

RATES
Dolomite
-start
1 crit=SI("Dolomite")
2 sati=SR("Dolomite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
11 k_acide=parm(4)*exp(-(parm(5)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre+k_acide*(ACT("H+")^parm(6)))*m*cd*parm(1)*(1-sati)+k_neutre*cp*parm(1)*m*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre (mol/m2/s)
23 rem parm(3) = Ea_neutre  (kJ/mol)
24 rem parm(4) = k25_acide  (mol/m2/s)
25 rem parm(5) = Ea_acide   (kJ/mol)
26 rem parm(6) = n_H+       (-)
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

Quartz
-start
1 crit=SI("Quartz")
2 sati=SR("Quartz")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre*m*cd+k_neutre*m*cp)*parm(1)*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25(neutre)
22 rem parm(3) = Ea(neutre)
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

Pyrite
-start
1 crit=SI("Pyrite")
2 sati=SR("Pyrite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre*m*cd+k_neutre*m*cp)*parm(1)*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
22 rem parm(3) = Ea_neutre
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
```

```
-end

Kaolinite
-start
1 crit=SI("Kaolinite")
2 sati=SR("Kaolinite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
11 k_acide=parm(4)*exp(-(parm(5)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
12 k_basique=parm(7)*exp(-(parm(8)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20              rate=(k_neutre+k_acide*(act("H+")^parm(6))+k_basique*(act("H+")^parm(9)))*m*cd*parm(1)*(1-
sati)+k_neutre*cp*m*parm(1)*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
23 rem parm(3) = Ea_neutre
24 rem parm(4) = k25_acide
25 rem parm(5) = Ea_acide
26 rem parm(6) = n_H+
27 rem parm(7) = k25_basique
28 rem parm(8) = Ea_basique
29 rem parm(9) = n_H+_basique
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

#---------------------------------------------#
# 1 - Equilibrage de l'eau à 25°C avec roche #
#---------------------------------------------#
Solution 1
ph 7
temp 25
units mol/kgw
K 9.09E-4
Mg 2.31E-3
Ca 1.61E-3
Na 7.8E-2
Cl 7.2E-2    charge
S(+6) 6.6E-3
C(+4) 2.2E-3
Al 1E-20
Fe 1E-20
Si 1E-20
-water 10
Reaction_temperature
25

Equilibrium_phases 1
Calcite 0 0.038267

KINETICS 1
#Surfaces réactives égales à (Xu et al., 2005)
#Environ 4g de roche pour 10L d'eau

#Parm(1): Surface spec. (m²/mol)  Parm(2): k25(neutre)  Parm(3):Ea(neutre)
#Parm(4): k25(acide)  Parm(5):Ea(acide)  Parm(6):n(H+)
#Parm(7): k25(basique)  Parm(8):Ea(basique)  Parm(9):n(H+)_basique

Quartz
-m0 3.9254E-5
-tol 1e-8
```

```
-parms 0.05888 3.9811E-14 90.9

Pyrite #données pour mécanisme simplifié pris dans (Xu et al., 2005)
-m0 4.4557E-5
-tol 1e-8
-parms 0.15477 4E-11 62.76

Kaolinite
-m0 5.8040E-5
-tol 1e-8
-parms 3.9136 6.6069E-14 22.2 4.8978E-12 65.9 0.777 8.9125E-18 17.9 -0.472

Dolomite
-m0 6.4202E-4
-tol 1E-8
-parms 0.18032 2.5119E-9 95.3 1.7378E-4 56.7 0.5

-runge_kutta 6
-bad_step_max 10000
-steps  864000
-step_divide 100000000
-cvode true

Print
-reset false
-equilibrium_phases true
-gas_phase true
-headings true
-kinetics true
-totals true
-saturation_indices true
-species true

SAVE Solution 2
end

#-----------------------------------------#
# 2 - Equilibrage de l'eau avec CO2 à 80 bar#
#-----------------------------------------#
USE Solution 2
#Avec fugacité: P(CO2)=61.5 bar
Equilibrium_phases
CO2(g) 1.789
Reaction_temperature
80
SAVE Solution 3
end
```

Annexe 5 : Fichier d'entrée Phreeqc utilisé pour la modélisation des expériences d'altération par diffusion de la carotte 107 A

```
DATABASE llnl_modif.dat

RATES
Calcite
-start
1 crit=SI("Calcite")
2 sati=SR("Calcite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
11 k_acide=parm(4)*exp(-(parm(5)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre+k_acide*(ACT("H+")^parm(6)))*m*cd*parm(1)*(1-sati)+k_neutre*cp*parm(1)*m/20*
(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
23 rem parm(3) = Ea_neutre
24 rem parm(4) = k25_acide
25 rem parm(5) = Ea_acide
26 rem parm(6) = n_H+
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

Ankerite
-start
1 crit=SI("Ankerite")
2 sati=SR("Ankerite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
11 k_acide=parm(4)*exp(-(parm(5)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre+k_acide*(ACT("H+")^parm(6)))*m*cd*parm(1)*(1-sati)+k_neutre*cp*parm(1)*m/20*
(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
23 rem parm(3) = Ea_neutre
24 rem parm(4) = k25_acide
25 rem parm(5) = Ea_acide
26 rem parm(6) = n_H+
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

Quartz
-start
1 crit=SI("Quartz")
2 sati=SR("Quartz")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre*m*cd+k_neutre*m/20*cp)*parm(1)*(1-sati)
```

```
21 rem parm(1) = Surface spec. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25(neutre)
22 rem parm(3) = Ea(neutre)
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end
```

```
Pyrite
-start
1 crit=SI("Pyrite")
2 sati=SR("Pyrite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre*m*cd+k_neutre*m/20*cp)*parm(1)*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
22 rem parm(3) = Ea_neutre
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end
```

```
Kaolinite
-start
1 crit=SI("Kaolinite")
2 sati=SR("Kaolinite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
11 k_acide=parm(4)*exp(-(parm(5)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
12 k_alcalin=parm(7)*exp(-(parm(8)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre+k_acide*(act("H+")^parm(6))+k_alcalin*(act("H+")^parm(9)))*m*cd*parm(1)*
(1-sati)+k_neutre*cp*m/20*parm(1)*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
23 rem parm(3) = Ea_neutre
24 rem parm(4) = k25_acide
25 rem parm(5) = Ea_acide
26 rem parm(6) = n_H+
27 rem parm(7) = k25_alc
28 rem parm(8) = Ea_alc
29 rem parm(9) = n_H+_alc
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end
```

```
Illite
-start
1 crit=SI("Illite")
2 sati=SR("Illite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
11 k_acide=parm(4)*exp(-(parm(5)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
12 k_alcalin=parm(7)*exp(-(parm(8)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre+k_acide*(ACT("H+")^parm(6))+k_alcalin*(ACT("H+")^parm(9)))*m*cd*parm(1)*
(1-sati)+k_neutre*cp*parm(1)*m/20*(1-sati)
```

```
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
23 rem parm(3) = Ea_neutre
24 rem parm(4) = k25_acide
25 rem parm(5) = Ea_acide
26 rem parm(6) = n_H+
27 rem parm(7) = k25_alc
28 rem parm(8) = Ea_alc
29 rem parm(9) = n_H+_alc
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

Magnetite
-start
1 crit=SI("Magnetite")
2 sati=SR("Magnetite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
11 k_acide=parm(4)*exp(-(parm(5)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre+k_acide*ACT("H+")^parm(6))*m*cd*parm(1)*
(1-sati)+k_neutre*cp*parm(1)*KIN("Ankerite")/20*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
23 rem parm(3) = Ea_neutre
24 rem parm(4) = k25_acide
25 rem parm(5) = Ea_acide
26 rem parm(6) = n_H+
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

Hematite
-start
1 crit=SI("Hematite")
2 sati=SR("Hematite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
11 k_acide=parm(4)*exp(-(parm(5)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=(k_neutre+k_acide*ACT("H+")^parm(6))*m*cd*parm(1)*
(1-sati)+k_neutre*cp*parm(1)*KIN("Ankerite")/20*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
23 rem parm(3) = Ea_neutre
24 rem parm(4) = k25_acide
25 rem parm(5) = Ea_acide
26 rem parm(6) = n_H+
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

Goethite
-start
1 crit=SI("Hematite")
2 sati=SR("Hematite")
3 IF ((m<=0) and (crit<=0)) THEN GOTO 100
```

```
4 cp=crit > 0
5 cd=crit < 0
10 k_neutre=parm(2)*exp(-(parm(3)*1000/8.31)*(1/TK-1/298.15))
20 rate=k_neutre*m*cd*parm(1)*(1-sati)+k_neutre*cp*parm(1)*KIN("Ankerite")/20*(1-sati)
21 rem parm(1) = Surface spec. diss. (m2/mol)
22 rem parm(2) = k25_neutre
23 rem parm(3) = Ea_neutre
30 moles=rate*TIME
#40 IF (moles>m) then (moles=m)
100 save moles
-end

PHASES
Ankerite
        CaFe0.5Mg0.5(CO3)2 + 2 H+ = 2 HCO3- + Ca++ + 0.5 Fe++ + 0.5 Mg++
        log_k                   1.532
        -analytic -1.8649e+003 -2.958e-001 1.0469e+005 6.7554e+002 -6.0513e+006
#       -Range:  0-300

#-----------------------------------------------------#
# 1 - Réaction de l'eau acidifiée avec roche (6,5j)#
#-----------------------------------------------------#
Solution 1
ph 3.731
pe 0.957
temp 80
units mol/kgw
Al              2.11e-10
C               7.639e-01
Ca              1.873e-03
Cl              7.166e-02     Charge
Fe              1.159e-08
K               9.090e-04
Mg              2.310e-03
Na              7.800e-02
S(+6)           6.600e-03
Si              3.13e-10
 -water 0.05

KINETICS 2
#On a 50 mL d'eau et 30g de roche
#Surfaces réactives égales à surfaces geom. (S_ank*10)+ k_prec=k_diss/20

#Parm(1): Surface spec. (m²/mol)  Parm(2): k25(neutre)  Parm(3):Ea(neutre)
#Parm(4): k25(acide)  Parm(5):Ea(acide)  Parm(6):n(H+)
#Parm(7):k25(basique)  Parm(8):Ea(basique) Parm.(6):n(basique)

Calcite
-m0 0.244
-tol 1e-8
-parms 0.098 1.5488E-6 23.5 5.0119E-1 14.4 1

Ankerite #param. cinétiques identiques à dolomite dis.
-m0 0.0167
-tol 1e-8
-parms 1.92E0 2.9512E-8 56.7 6.4565E-4 36.1 0.5

Quartz
-m0 0.0208
-tol 1e-8
-parms 5.88E-2 3.98E-14 90.9

Pyrite #param. pour mécanisme simplifié pris dans Xu et al. (2005)
```

```
-m0 2.17E-3
-tol 1e-8
-parms 0.154 4E-11 62.76

Illite #param. cinétiques pris dans Xu 2010
-m0 5.92E-3
-tol 1e-8
-parms 5.82 1.660E-13 35 1.047E-11 23.6 0.34 3.020E-17 58.9 -0.4

Kaolinite
-m0 1.69E-3
-tol 1e-8
-parms 3.91 6.6069E-14 22.2 4.8978E-12 65.9 0.777 8.9125E-18 17.9 -0.472

Magnetite
-m0 0
-tol 1E-8
-parms 0.227 1.6596E-11 18.6 2.5704E-9 18.6 0.279

Hematite
-m0 0
-tol 1E-8
-parms 0.156 2.5119E-15 66.2 4.0738E-10 66.2 1

Goethite
-m0 0
-tol 1E-8
-parms 0.087 1.1482E-8 86.5

-runge_kutta 6
-bad_step_max 10000
-steps  561600
-step_divide  100000000
-cvode true

Print
-reset false
-equilibrium_phases true
-gas_phase true
-headings true
-kinetics true
-totals true
-saturation_indices true

SAVE Solution 5
end

#-----------------------------------#
# 5 - Refroidissement de la cellule #
#-----------------------------------#
USE Solution 5

GAS_PHASE 1
-fixed_volume
-equilibrate with solution 5
-volume 0.05
CO2(g)

Use Kinetics 2
Kinetics_modify 2
-steps 180 360 540 720 900
-step_divide  10000000
```

```
REACTION_TEMPERATURE
80 20 in 5 steps

Incremental_reactions False

SAVE Solution 6
SAVE Gas_phase 1

end

#--------------#
# 6 - dégazage #
#--------------#

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 1
-volume 0.1
end
USE Solution 6
USE GAS_PHASE 1
Use Kinetics 2
Kinetics_modify 2
-steps  3
SAVE Solution 7
SAVE GAS_PHASE 2

#Print
#-reset false
end

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 2
-volume 0.5
end
USE Solution 7
USE GAS_PHASE 2
Use Kinetics 2
SAVE Solution 8
SAVE GAS_PHASE 3
end

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 3
-volume 1
end
USE Solution 8
USE GAS_PHASE 3
Use Kinetics 2
SAVE Solution 9
SAVE GAS_PHASE 4
end

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 4
-volume 5
```

```
end
USE Solution 9
USE GAS_PHASE 4
Use Kinetics 2
SAVE Solution 10
SAVE GAS_PHASE 5
end

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 5
-volume 100
end
USE Solution 10
USE GAS_PHASE 5
Use Kinetics 2
SAVE Solution 11
SAVE GAS_PHASE 6
end

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 6
-volume 200
end
USE Solution 11
USE GAS_PHASE 6
Use Kinetics 2
SAVE Solution 12
SAVE GAS_PHASE 7
end

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 7
-volume 500
end
USE Solution 12
USE GAS_PHASE 7
Use Kinetics 2
SAVE Solution 13
SAVE GAS_PHASE 8
end

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 8
-volume 1000
end
USE Solution 13
USE GAS_PHASE 8
Use Kinetics 2
SAVE Solution 14
SAVE GAS_PHASE 9
end

DUMP
-gas_phase
end
```

```
GAS_PHASE_MODIFY 9
-volume 5000
end
USE Solution 14
USE GAS_PHASE 9
Use Kinetics 2
SAVE Solution 15
SAVE GAS_PHASE 10
end

DUMP
-gas_phase
end
GAS_PHASE_MODIFY 10
-volume 10000
end
USE Solution 15
USE GAS_PHASE 10
Use Kinetics 2
SAVE Solution 16
SAVE GAS_PHASE 11

Print
-reset false
-equilibrium_phases true
-gas_phase true
-headings true
-kinetics true
-totals true
-saturation_indices true

The end
```

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jacques SCHOTT, Directeur de Recherche, LMTG, Toulouse
Monsieur Michel QUINTARD, Directeur de Recherche, IMFT, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BACHAUD Pierre

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Stockage de CO_2 dans les aquifères profonds - Etude en conditions réelles des roches de couverture et de leur altération"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 22 novembre 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55