



**HAL**  
open science

# Évolution des propriétés de confinement des roches-couvertures type argilite soumises à des fluides enrichis en CO<sub>2</sub>: impact des discontinuités naturelles et artificielles

Guillaume Berthe

► **To cite this version:**

Guillaume Berthe. Évolution des propriétés de confinement des roches-couvertures type argilite soumises à des fluides enrichis en CO<sub>2</sub>: impact des discontinuités naturelles et artificielles. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112420 . tel-00795668

**HAL Id: tel-00795668**

**<https://theses.hal.science/tel-00795668>**

Submitted on 28 Feb 2013

**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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : ED-534 MIPEGE

Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides

CEA de Saclay

*Géochimie*

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 20/12/2012

par

Guillaume BERTHE

**Évolution des propriétés de confinement des roches-couvertures type argilite soumises à des fluides enrichis en CO<sub>2</sub> : Impact des discontinuités naturelles et artificielles**

Directeur de thèse :

Jean-Luc MICHELOT

CNRS / IDES Université Paris Sud-11

Co-directeur de thèse :

Sébastien SAVOYE

CEA de Saclay

Composition du jury :

*Président du jury :*

Maurice PAGEL

Université Paris Sud-11

*Rapporteurs :*

Jésus CARRERA

Université de Barcelone

Urs MAEDER

Université de Berne

*Examineurs :*

Philippe GOUZE

CNRS / Géosciences Montpellier

Charles WITTEBROODT

IRSN

## Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pas pu voir le jour sans le travail réalisé en amont pour l'élaboration du projet ANR Co-liner. Je remercie donc tous les intervenants et partenaires qui ont participé à l'élaboration de ce projet : le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), le FAST (Fluides, Automatique et Systèmes Thermiques), l'Université de Barcelone, l'Université de Montpellier, l'Université d'Orsay et l'école doctorale MIPEGE, ainsi que les sociétés Total et Lafarge. Ils ne font pas partie du projet Co-liner mais je tiens également à les remercier pour leur soutien technique : l'Université de Poitiers où j'ai réalisé les microtomographies et le Laboratoire d'Etudes du Comportement des Bétons et Argiles (LECBA) pour les DRX réalisées sur mes pâtes de ciment.



Dans toutes ces institutions, j'ai connu des rapports conviviaux avec des personnes passionnées, serviables et pour qui l'échange scientifique est une réalité.

Je remercie sincèrement et j'exprime ma reconnaissance à :

**Jean-Luc Michelot**, mon directeur de thèse. Merci pour vos conseils et vos corrections jusqu'au dernier moment.

**Sébastien Savoye**, qui a co-dirigé ma thèse avec beaucoup de disponibilité. Merci pour tes conseils avisés et la confiance que tu m'as accordée pendant ces trois années de doctorat.

**Charles Wittebroodt** et **Isabelle Devol-Brown**, mes tuteurs. Merci pour vos conseils et votre soutien.

J'adresse toute ma gratitude à chacun des membres du jury qui m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je remercie particulièrement **Jésus Carrera** et **Urs Maeder** d'avoir accepté d'être rapporteurs, **Maurice Pagel** d'avoir présidé la soutenance ainsi que **Philippe Gouze** et **Charles Wittebroodt** d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie également **Cécile Ferry** et **Virginie Blin**, chefs du L3MR, qui m'ont facilité l'accès à tout le matériel nécessaire à la réalisation de ces travaux au sein de leur laboratoire.

Pour les services rendus

Un grand merci à **Gaël Monvoisin**, **Aurélie Noret** et **Marc Massault** pour le soutien technique et moral face à l'analyseur Deutérium.

Un autre grand merci à **Kim Ho** de ED MIPEGE pour les dossiers administratifs, à **Laure Chomat** et **Patrick Le Bescop** du LECBA, à **Rémi Barbarulo** de Lafarge, à **Alexandre Dazère** (IRSN) et **Nathalie Macé** (L3MR) pour leurs conseils « bétons » !

Un tendre merci à **Catherine Beaucaire** pour son expertise chimique et à **Agnès Fayette** pour être venue à mon secours lorsque que mes échantillons ne se contentaient plus des trois ou quatre paillasses !

Un merci qui ne sera jamais assez gros pour **Jean Radwan**, pour nos discussions et nos trajets à la fraîche vers le CEA !

Au L3MR (CEA)

**Sébastien** (merci pour la tondeuse à rouleau), **Catherine** (merci pour ton hospitalité), **Christelle** (la Clivia se porte bien en Picardie aussi), **Gabrielle, Estela** et **Elsa** (les golden Ladies ;-)), **Jun** (soupir), **Benjamin, Laura, Leslie, Nathalie C., Romain** (merci pour le CV), **Virginie D., Jaques L., Jeanne, Coralie, Bernard, Delphine, Philippe** (et ses points Q. qualité bien sûr), **Jacques D., Nathalie M.** (Mamacé mamassa mamakussa), **Patrick N., Jacques P.**, sans oublier les retraités **Patrick M.** (merci pour le t-Shirt 'Je suis planteur d'arbres' et l'échelle méga solide), **Yves** et **Aline** (les oursons à la guimauve)...

A l'IRSN de Fontenay et de Saclay

**Joachim, Féthi, Charles, Pierre, Denise, Jean-Christophe, Justo, Isabelle, Jean-Do, Céline, Anaïs, Isabelle, Caroline, Corinne, Angélique, Evelyne..., Aurélie, Laurent, Lise, Claire-Marie, Stéphane, Aurélia...** (Des pots et des mots croisés...)

Impossible de dresser ici la liste exhaustive des bons moments passés avec chacun d'entre vous durant ces trois années tellement ils sont nombreux. Si vous avez besoin d'un conseil jardinage, une idée ou anecdote de voyage, une envie irrésistible de venir sous le soleil picard, une recette délicieuse à partager, ou tout simplement prendre des nouvelles... mon mail est [guillaumeberthe@gmail.com](mailto:guillaumeberthe@gmail.com).

Bien évidemment je dédie tous ces travaux à ma famille : **Maman, Papa, Aurélie** et **Thibault** qui savent m'encourager et qui me soutiennent quoiqu'il arrive.

Bonne continuation à tous

*Guillaume Berthe*

## RÉSUMÉ :

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre des études de faisabilité du stockage du dioxyde de carbone en couches géologiques profondes, et portent plus particulièrement sur l'évolution des propriétés de confinement de roches-couvertures de type argilite, soumises à des fluides enrichis en CO<sub>2</sub>. Pour ce faire, les argilites de Tournemire (Aveyron, France) ont été utilisées comme roches analogues, après avoir identifié leurs possibles points de faiblesse vis-à-vis du stockage, à savoir leur minéralogie, la présence de fissures naturelles remplies de calcite et la présence d'interfaces ciment/argilite attendues au niveau des puits d'injection rebouchés. Le montage expérimental de type « diffusion à travers » a été adapté pour permettre d'estimer (i) la possible modification des paramètres de transport diffusif enregistrés, avant et après attaque acide, pour les différents traceurs radioactifs (tritium et chlore-36) et non-radioactifs (deutérium et bromure) utilisés pour caractériser les échantillons d'argilite de Tournemire et de pâte de ciment et (ii) l'évolution des compositions chimiques des solutions contenues dans les réservoirs amont et aval des cellules de diffusion au cours des attaques acides. Enfin, l'analyse des solides a été réalisée pour partie par MEB-EDS,  $\mu$ Tomographie-X et DRX.

Tout d'abord, pour l'ensemble des échantillons étudiés, les valeurs des paramètres de transport déterminées avant attaque acide (coefficient de diffusion effectif et porosité) sont cohérentes avec celles de la littérature. En outre, il apparaît que tous les matériaux ont fortement réagi aux attaques acides. Ainsi, pour les argilites, les paramètres de diffusion associés aux traceurs anioniques ont augmenté jusqu'à un facteur deux, et ce, quelle que soit la proportion de minéraux carbonatés présents initialement dans les échantillons d'argilite. Les observations post-mortem ont permis l'identification d'une zone de dissolution des minéraux carbonatés en leur sein, mais son extension (400  $\mu$ m au maximum) ne peut à elle seule expliquer l'importante dégradation des propriétés de confinement enregistrée. Seuls des phénomènes non observables à l'échelle d'investigation, tels des effets de digitation au sein du réseau poreux, pourraient en être à l'origine. Par ailleurs, les échantillons d'argilite recoupés par des fissures naturelles ont systématiquement développé des courts-circuits hydrauliques, qui peuvent s'expliquer par la mise en place d'un processus de chenalisation préférentielle au sein même de la fissure, comme observé au MEB-EDS et par  $\mu$ Tomographie X. Par ailleurs, l'épaisseur des échantillons d'éprouvette de ciment et les volumes de solution acide mis en jeu dans nos expériences ont conduit à une amélioration des propriétés de confinement des matériaux cimentaires testés. Ceci est lié à l'apparition d'une croûte de calcite d'environ 30  $\mu$ m d'épaisseur, situé à l'avant d'une zone de dissolution, dont l'épaisseur est proportionnelle à la quantité d'acide en solution. Cette croûte imperméable, obstruant la porosité, serait responsable de la diminution des paramètres de diffusion, observée à l'échelle de l'échantillon, ainsi que le reproduisent les simulations numériques. Enfin, les interfaces ciment/argilites n'ont pas révélé de changement de leurs propriétés de confinement à l'échelle globale, la dégradation des argilites étant compensé par l'aggradation du ciment *via* la formation de cette croûte de calcite.

**Mots-clés : CO<sub>2</sub>, roches-couvertures, argilites de Tournemire, ciment OWC, calcite, fissures**

**ABSTRACT:**

This research is part of the studies dealing with the CO<sub>2</sub> storage in deep geological formations, focusing on the evolution of the containment properties of argillite type cap-rocks, undergone CO<sub>2</sub>-enriched fluids. The argillites of Tournemire (Aveyron, France) were used as analogous rocks. Three possible weak points were identified and investigated: their mineralogy, the presence of natural fractures filled with calcite and the presence of cement/argillite interface in the case of refilled injection wells. The "through diffusion" experimental setup was adapted to estimate (i) the possible modification of diffusive transport parameters recorded before and after acid attack for different radioactive tracers (tritium and chlorine-36) and non-radioactive tracers (deuterium and bromide) used to characterize samples of argillite of Tournemire and cement paste and (ii) the evolution of the chemical compositions of the solutions in the upstream and downstream reservoirs of diffusion cells during acid attacks. Finally, the analysis of solids was carried out by SEM-EDS, XRD and X-ray tomography.

Firstly, for all the samples studied, the values of the transport parameters determined before acid attack (effective diffusion coefficient and porosity) were consistent with those given in literature. Moreover, all materials strongly reacted to acid attacks. Argillites showed an increase of their diffusion parameters by a factor of two, especially for anionic tracers, independently of the proportion of carbonate minerals initially present in samples. The post-mortem observations led to the identification of a dissolution zone of carbonate minerals, but the low extension of which (less than 400 μm) can not explain the significant degradation of the containment properties. Some further phenomena not observable at our investigation scales have to be proposed, such as wormhole effects in the porous network. The argillite samples crossed by natural discontinuities, systematically developed hydraulic short-circuits, related to the occurrence of a preferential channeling within the fracture, observed by SEM-EDS and X-ray tomography. Regarding the cementitious materials, the more close to neutral pH the attack fluid, the more improved their containment properties. This would be related to the formation of a Ca-enriched thin crust (of about 30 μm) ahead a dissolution front, the thickness of which being proportional to the amount of acid in solution. This tight crust, clogging the pores, would be responsible for the decrease of the diffusion parameters at the sample scale. Finally, the cement / argillite interfaces showed no change in the containment properties, the degradation of claystone being offset by the cement aggradation related to the formation of the Ca-Enriched crust.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>, cap rocks, argillite of Tournemire, OWC cement, calcite, fractures

## SOMMAIRE

Introduction générale .....	19
Partie 1: Positionnement du problème .....	22
Chapitre 1.1: Contexte.....	23
1.1.1 Le CO <sub>2</sub> et le réchauffement climatique .....	23
1.1.2 Les origines du dérèglement.....	24
1.1.3 Lutter contre le réchauffement climatique .....	27
1.1.4 Conclusion.....	28
Chapitre 1.2: Le stockage géologique du CO <sub>2</sub> .....	28
1.2.1 Le principe du stockage géologique du CO <sub>2</sub> .....	29
1.2.2 Les réservoirs envisagés .....	30
1.2.3 Les mécanismes de piégeage.....	32
1.2.4 Exemples de projets CSC.....	34
1.2.5 Conclusion.....	36
Chapitre 1.3: Risques liés au stockage de CO <sub>2</sub> .....	37
1.3.1 Ciblage des risques liés au stockage de CO <sub>2</sub> .....	37
1.3.2 Généralité sur le CO <sub>2</sub> .....	41
1.3.3 Comportement du CO <sub>2</sub> en condition de stockage .....	45
1.3.4 Conclusion.....	47
Chapitre 1.4: Conséquences d'une injection de CO <sub>2</sub> sur une roche-couverture de type argilite et sur ses points de faiblesse .....	47
1.4.1 Caractéristiques d'une roche-couverture de type argilite .....	47
1.4.2 Conséquences d'une injection de CO <sub>2</sub> sur des argilites de minéralogie différente	50
1.4.3 Conséquences d'une injection de CO <sub>2</sub> sur des fractures naturelles .....	51
1.4.4 Conséquences d'une injection de CO <sub>2</sub> sur la cimentation des puits d'injection .....	53
1.4.5 Conséquences d'une injection de CO <sub>2</sub> au niveau de l'interface argilite-ciment .....	55
1.4.6 Conclusion.....	56
Chapitre 1.5: L'anticipation des risques par la modélisation numérique .....	56
1.5.1 Equilibres réactionnels.....	56

1.5.2	Cinétiques réactionnelles .....	58
1.5.3	Le couplage chimie-transport.....	59
1.5.4	Conclusion.....	60
Chapitre 1.6:	Conclusion et démarche adoptée.....	61
Partie 2:	Matériels et méthodes.....	65
Chapitre 2.1:	Protocoles expérimentaux.....	66
2.1.1	Principe de la diffusion traversante (through-diffusion).....	66
2.1.2	Les traceurs et leur quantification.....	68
2.1.3	Le suivi chimique des réservoirs.....	69
2.1.4	Les analyses sur solide et analyses post-mortem.....	70
Chapitre 2.2:	Le site de Tournemire .....	71
2.2.1	Présentation du laboratoire souterrain.....	71
2.2.2	La minéralogie le long du profil argileux .....	73
2.2.3	Les propriétés de transport le long du profil argileux.....	74
Chapitre 2.3:	Les matériaux choisis .....	75
2.3.1	Trois argilites de minéralogie différente du forage PH4 .....	75
2.3.2	Les fissures remplies de calcite du forage TD3 .....	76
2.3.3	Forage TD4 parallèle à la stratification du Toarcien Supérieur .....	77
2.3.4	Comparaison minéralogique des trois forages, DRX.....	79
2.3.5	Les ciments : Oil Well Cement.....	80
Chapitre 2.4:	Des montages adaptés aux contraintes expérimentales.....	81
2.4.1	Adaptation de l'expérience de through-diffusion.....	81
2.4.2	Adaptation des cellules de diffusion .....	82
Chapitre 2.5:	Les échantillons et protocoles associés.....	83
2.5.1	Protocole de préparation des échantillons.....	83
2.5.2	Les eaux d'équilibration.....	86
2.5.3	Tester trois minéralogies différentes : les échantillons d'argilite du forage PH4 ...	87
2.5.4	Tester les fissures naturelles : les échantillons d'argilite fissurée, la calcite pure et les proches-fissure du forage TD3.....	90

2.5.5	Tester les fissures artificielles : les échantillons de pâte de ciment (Oil Well Cement) et les échantillons d'interface argilite-ciment.....	93
2.5.6	Le Toarcien supérieur, parallèle à la stratification (forage, TD4) en complément des trois points de faiblesse des roches-couverture étudiées.....	95
Chapitre 2.6:	Conclusion.....	96
Partie 3:	Evolution des propriétés de confinement de roches couverture : effet de la minéralogie.....	97
Chapitre 3.1:	Caractérisation des propriétés de transport associées aux différents matériaux	99
3.1.1	Matériaux altérés .....	102
3.1.2	Discussions sur les évolutions des propriétés de transport .....	107
Chapitre 3.2:	Evolutions chimiques des solutions .....	110
3.2.1	En conditions à l'équilibre.....	110
3.2.2	En condition d'attaque acide.....	112
3.2.3	Discussion .....	116
Chapitre 3.3:	Les observations post-mortem.....	118
3.3.1	Observations à l'interface argilite-sikadur®.....	118
3.3.2	Observations du Toarcien Supérieur altéré [cellule TOAR <sub>(jaune)</sub> ] .....	119
3.3.3	Observations des Schistes Cartons altérés [cellule SC.CO <sub>2</sub> (épaisseur/2)] .....	120
3.3.4	Observations du Domérien altéré [cellule DOM.CO <sub>2</sub> (attaque successives)] .....	121
3.3.5	Discussions .....	122
Chapitre 3.4:	Modélisations.....	123
3.4.1	Modélisation des propriétés de transport en fonction des observations post-mortem	123
3.4.2	Modélisation chimie transport.....	126
Chapitre 3.5:	Discussions et conclusion générale de la partie III.....	131
Partie 4:	Evolutions des propriétés de confinement d'une roche couverture de type-argilite recoupée par une fissure remplie de calcite.....	135
Chapitre 4.1:	Caractérisation des propriétés de confinement des matériaux.....	137
4.1.1	Les matériaux sains.....	137
4.1.2	Les matériaux altérés .....	140
4.1.3	Discussions sur les évolutions des paramètres de transport.....	144

Chapitre 4.2:	Evolution chimique des solutions.....	144
4.2.1	En condition d'équilibre.....	145
4.2.2	En condition acide .....	145
4.2.3	Discussions sur les évolutions chimique des réservoirs .....	148
Chapitre 4.3:	Les observations post-mortem.....	151
4.3.1	Observations post-mortem de l'échantillon du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de calcite [cellule TOAR PEEK TD3.2].....	151
4.3.2	Discussions sur les observations post-mortem.....	153
Chapitre 4.4:	Conclusion de la partie IV .....	154
Partie 5:	Evolutions des propriétés de confinement d'une roche couverture type-argilite : test des fissures artificielles (fissures remplies de pâte de ciment OWC) .....	157
Chapitre 5.1:	Caractérisation des propriétés de transport associées aux matériaux.....	159
5.1.1	Les matériaux sains : pâte de ciment OWC.....	159
5.1.2	Les matériaux altérés .....	159
5.1.3	Discussions sur les évolutions de propriétés de transport .....	161
Chapitre 5.2:	Evolution chimique des solutions.....	164
5.2.1	Evolution des solutions des pâtes de ciment OWC .....	164
5.2.2	Evolution chimique des solutions prélevées dans les réservoirs amont et aval des cellules testant des échantillons représentant l'interface argilite-ciment (échantillons d'argilite recoupés par un sillon rempli de pâte de ciment) .....	168
5.2.3	Discussions sur les évolutions chimiques des réservoirs .....	171
Chapitre 5.3:	Les observations post-mortem.....	173
5.3.1	Observations sur les pâtes de ciment OWC.....	173
5.3.2	Observations post-mortem de l'échantillon du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de pâte de ciment [cellule TOAR PEEK TD3.2].....	179
5.3.3	Discussion des observations post-mortem .....	180
Chapitre 5.4:	Modélisation.....	182
5.4.1	Modélisation de l'évolution des paramètres de transport.....	182
5.4.2	Modélisation chimie-transport.....	184
Chapitre 5.5:	Discussion et conclusion générale de la partie V .....	186
Conclusion générale.....		189

Références bibliographiques.....	195
Annexes.....	202

## Liste des Figures

Figure 1 : Température et concentration en CO <sub>2</sub> dans l'atmosphère depuis 420 000 ans (source : J.R. Petit et al, Nature 1999) .....	23
Figure 2 : Concentration atmosphérique en CO <sub>2</sub> (ppmv) depuis 1850 .....	24
Figure 3 : Flux nets de carbone Terre/Atmosphère (en milliards de tonnes de carbone/an) en 1997.....	25
Figure 4 : (a) Emissions globales annuelles des GES anthropiques de 1970 à 2004. (b) Part des divers GES anthropiques dans les émissions totales en 2004 en termes de CO <sub>2</sub> -éq. (c) Part des divers secteurs dans les émissions totales de GES en 2004 en termes de CO <sub>2</sub> -éq (la sylviculture inclut la déforestation).....	25
Figure 5 : Les 10 pays responsables des plus grandes émissions de CO <sub>2</sub> en 2006.....	26
Figure 6 : Carte provenant de <i>The Guardian</i> , représentant les émissions de carbone en tonnes par habitant par pays (données sources: AIE).....	27
Figure 7 : Schéma représentant le concept de CO <sub>2</sub> évité (IPCC, 2005 et Rojey, 2011).....	29
Figure 8 : Schéma d'un procédé CSC, Captage et Stockage du CO <sub>2</sub> ( <a href="http://www.total.com">http://www.total.com</a> ) .....	30
Figure 9 : Principe de l'EOR, source : <a href="http://groupe-images.inpl-nancy.fr">http://groupe-images.inpl-nancy.fr</a> .....	31
Figure 10 : Stockage géologique du CO <sub>2</sub> en gisement houiller avec récupération du CH <sub>4</sub> (Pokryszka, 2009).....	32
Figure 11 : Schéma représentant les différents mécanismes de piégeage au cours du temps (IPCC, 2005) .....	33
Figure 12 : Piégeage non confiné (figure de gauche) et non-confiné (figure de droite) sous la roche couverture (Bentham et al., 2005).....	33
Figure 13 : Projets de recherche et sites de stockage à l'essai dans le monde (source : <a href="http://www.sccs.org.uk">http://www.sccs.org.uk</a> ) .....	35
Figure 14 : Schématisation de l'extraction de gaz et de l'injection du CO <sub>2</sub> sur le site de Sleipner (IPCC, 2005) .....	36
Figure 15 : Périodes de vie d'un complexe CSC (durées approximatives) source INERIS (2010) .....	37
Figure 16 : Graphique CO <sub>2</sub> Geonet: exemples de scénarios potentiels de fuite.....	38
Figure 17 : possibilités de fuite le long d'un puits d'injection schématisé par Gasda et al. (2004) dans GIEC (2005) CSC .....	39
Figure 18 : Schématisation des risques associés au stockage géologique du CO <sub>2</sub> . Graphique : INERIS, source : Hovorka et al (2004).....	41
Figure 19 : La molécule de CO <sub>2</sub> et ses caractéristiques (source : Wikipédia et image CO2CRC ©) .....	42
Figure 20 : Diagramme de phases du CO <sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression (source : <a href="http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-environnement-42517210/utilisation-du-co2-super-critique-comme-solvant-de-substitution-in5/principe-in5technoniv10002.html">http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-environnement-42517210/utilisation-du-co2-super-critique-comme-solvant-de-substitution-in5/principe-in5technoniv10002.html</a> ).....	43
Figure 21 : Répartition, en fonction du pH, des différentes espèces carbonatées rapportées au Carbone Minéral Total (CMT) c'est à dire la concentration de l'espèce divisée par la concentration en CMT (température = 20°C).....	44
Figure 22 : Changement de volume et de densité du CO <sub>2</sub> en fonction de la profondeur (IPCC, 2005 image CO2CRC ©) .....	45
Figure 23 : Solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température, de la pression et de la température (Luquot, 2008) .....	46

Figure 24 : Images EDS-SEM, a) sur la surface de la fracture avant attaque, b) à la fin de l'injection de CO <sub>2</sub> dissous. C) représentation schématique des mécanismes proposés pour expliquer l'évolution de la fracture durant le flux cyclique CO <sub>2</sub> dissous et CO <sub>2</sub> gazeux (Andreani, et al., 2008).....	53
Figure 25 : Exemple de dégradation des ciments à l'échelle micrométrique (Barlet-Gouédard, et al., 2007).....	55
Figure 26 : Schéma d'une expérience de diffusion traversante (through-diffusion) et coupe de la cellule où le traceur est représenté diffusant dans l'échantillon de l'amont vers l'aval. La couleur rouge représente le fluide dopé à l'aide d'un traceur, la couleur bleu représente un fluide sans traceur à l'équilibre avec l'échantillon.....	66
Figure 27 : Schéma d'une courbe type du flux d'un traceur obtenu dans le réservoir aval par dans une expérience de diffusion traversante.....	67
Figure 28 : Coupe géologique du massif de Tournemire, situation du tunnel.....	72
Figure 29 : Plan du laboratoire souterrain IRSN de Tournemire.....	72
Figure 30 : Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux en fonction de la profondeur (d'après ERM, 2009) sur les forages PH4 et PH5.....	73
Figure 31 : (à gauche) valeurs de teneur en eau volumique en fonction de la profondeur obtenue sur le PH4 ; (à droite) compilation des valeurs de coefficient de diffusion obtenues perpendiculairement à la stratigraphie.....	74
Figure 32 : Repérage (flèches) des strates sélectionnées pour nos travaux sur le profil semi-quantitatif des proportions de minéraux le long du forage PH4.....	76
Figure 33 : Photos des carottages avortés d'une fissure remplie de calcite, forages TD1 et TD2.....	77
Figure 34 : Photos du carottage réussi d'une fissure remplie de calcite réalisé sur la paroi Nord dans la Galerie-Ouest_08 (Forage TD3).....	77
Figure 35 : Photographie de la carotte TD4, réalisée dans la galerie Ouest_03.....	78
Figure 36 : Emplacement des forages TD3 et TD4 dans la Galerie Ouest_08 de la Station Expérimentale de Tournemire.....	78
Figure 37 : Comparaison des résultats d'analyses DRX obtenus sur différents échantillons du Toarcien supérieur (PH4, TD4 et TD3).....	79
Figure 38 : Résultats d'analyses DRX obtenus sur la calcite prélevée au sein de la fissure recoupant l'échantillon provenant du forage TD3.....	79
Figure 39 : Photos montrant les étapes de réalisation des cylindres de pâte de ciment OWC, et de la mesure du pH de l'eau de chaux (12,5).....	81
Figure 40 : Comparaison des résultats d'analyses DRX obtenus sur le ciment anhydre et sur une poudre de pâte de ciment hydratée (ciment OWC).....	81
Figure 41 : Schéma et photographie d'une expérience de through-diffusion en « dynamique » adaptée aux contraintes expérimentales au L3MR (CEA-Saclay). La couleur rouge représente un fluide enrichi en CO <sub>2</sub> , la couleur bleue représente un fluide à l'équilibre avec l'échantillon étudié.....	82
Figure 42 : Photographie de cellule inox.....	83
Figure 43 : Photographie de cellule PEEK.....	83
Figure 44 : Schéma d'un montage d'une phase d'équilibration.....	84
Figure 45 : Réalisation des sillons dans des échantillons provenant du TD4 en vue d'un remplissage de pâte de ciment pour les études menées à l'interface argilite-ciment.....	85
Figure 46 : Zones d'investigation sur une tranche du forage TD3 : les échantillons de l'argilite fissurée (x3), de la calcite pure (x1) et de la proche fissure (x2).....	91
Figure 47 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$ et $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, HDO, <sup>36</sup> Cl et Br obtenues dans la cellule TOAR N (Toarcien Supérieur testé à l'équilibre, perpendiculairement à la stratification).....	99

Figure 48 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$ et $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, HDO, $^{36}\text{Cl}$ obtenues dans les cellules TOAR <sub>(jaune)</sub> et TOAR <sub>(orange)</sub> (Toarcien Supérieur testé à l'équilibre, parallèlement à la stratification).....	100
Figure 49 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$ et $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, $^{36}\text{Cl}$ obtenues dans la cellule SC.N (Schistes-Cartons testés à l'équilibre, perpendiculairement à la stratification).....	101
Figure 50 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$ et $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, $^{36}\text{Cl}$ obtenues dans la cellule DOM.N (Domérien testé à l'équilibre, perpendiculairement à la stratification).....	101
Figure 51 : Comparaison des valeurs de coefficient de diffusion (HTO, HDO, $^{36}\text{Cl}$ et Br) mesurés dans nos matériaux sains avec ceux de la littérature : Boisson <i>et al.</i> (2001) ; Motellier <i>et al.</i> (2006) et (2007) ; Savoye <i>et al.</i> (2008) ; Patriarche <i>et al.</i> (2004) (à gauche), Comparaison des porosités estimées avec le tritium et le deutérium de nos matériaux sains avec les teneurs en eaux volumiques mesurées le long du profil géologique de Tournemire sur le forage PH4 (à droite).....	102
Figure 52 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$ et $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, $^{36}\text{Cl}$ , HDO et Br obtenues dans la cellule TOAR.CO <sub>2</sub> (Toarcien Supérieur au contact d'un fluide acide, perpendiculairement à la stratification).....	103
Figure 53 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$ et $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, $^{36}\text{Cl}$ , HDO obtenues dans les cellules TOAR <sub>(Oarnage)</sub> et TOAR <sub>(jaune)</sub> (Toarcien Supérieur au contact d'un fluide acide, parallèlement à la stratification).....	104
Figure 54 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$ et $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, $^{36}\text{Cl}$ , HDO obtenues dans les cellules SC.CO <sub>2</sub> et SC.CO <sub>2</sub> (épaisseur/2) (Schistes-Cartons au contact d'un fluide acide, perpendiculairement à la stratification).....	104
Figure 55 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$ et $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, $^{36}\text{Cl}$ , HDO obtenues dans les cellules DOM.CO <sub>2</sub> et DOM.CO <sub>2</sub> (attaques successives) (Domérien au contact d'un fluide acide, perpendiculairement à la stratification).....	105
Figure 56 : Comparaisons des paramètres de transport (coefficient de diffusion effectif $D_e$ en fonction de la porosité $\varepsilon$ ) de chaque niveau géologique avant et après altération.....	108
Figure 57 : Rapport des valeurs de $D_{e\text{après attaque}}$ sur $D_{e\text{sain}}$ en fonction des $D_{e\text{sain}}$ de chaque niveau géologique (traçage du « facteur d'impact »).....	109
Figure 58 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule TOAR N (cellule testée à l'équilibre).....	111
Figure 59 : Superposition des évolutions chimiques des réservoirs amont de chaque niveau géologique.....	114
Figure 60 : Superposition des évolutions chimiques des réservoirs avals de chaque niveau géologique.....	116
Figure 61 : Schématisation de la quantité de calcium mise en solution (en gramme) vis-à-vis de la quantité totale de calcium présente dans l'échantillon (calculée à partir du pourcentage massique de calcite).....	117
Figure 62 : Evolutions des concentration en ions $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{HCO}_3^-$ et $\text{K}^+$ obtenues avec trois attaques successives sur la cellule DOM.CO <sub>2</sub> (attaques successives).....	118
Figure 63 : Observations MEB de l'interface argilite-Sikadur® après l'attaque acide sur deux échantillons en amont (TOAR <sub>(jaune)</sub> ) et en aval (DOM CO <sub>2</sub> attaques successives). Photographie de la zone étudiée (SE : Secondary electron) avec cartographie Carbone (C, rouge), silicium (Si, jaune) et aluminium (Al, mauve).....	118
Figure 64 : Observations MEB de l'échantillon TOAR(jaune) en amont et en aval après l'attaque acide. Photographie de la zone étudiée (Se), cartographie Carbone (C, rouge) calcium (Ca, vert) et cartographie du gradient de calcium (du bleu au rouge).....	120

Figure 65 : Observations MEB de l'échantillon SC.CO <sub>2</sub> (épaisseur/2) en amont et en aval après l'attaque acide. Photographie de la zone étudiée (Se), cartographie Carbone (C, rouge), calcium (Ca, vert) et cartographie du gradient de calcium (du bleu au rouge). .....	121
Figure 66 : Observations MEB de l'échantillon DOM.CO <sub>2</sub> (attaques successives) en amont et en aval après l'attaque acide. Photographie de la zone étudiée (Se), cartographie Carbone (C, rouge), calcium (Ca, vert) et cartographie du gradient de calcium (du bleu au rouge). .....	122
Figure 67 : Comparaison de la morphologie des éléments carbonatés au sein des trois niveaux géologiques et repérage du front de pénétration (pointillés orange). .....	122
Figure 68 : Mesures des fronts de pénétration pour chaque niveau géologique (à gauche) et comparaison avec la quantité de calcium mise en solution (à droite).....	123
Figure 69 : Bilan de masse entre la quantité totale de calcium présente dans les échantillons, la quantité de calcium dissout dans les réservoirs amont et aval et la quantité de calcium calculée par une dissolution de la calcite dans le volume de la zone altérée. ....	123
Figure 70 : Schématisation des échantillons et configuration pour la modélisation des évolutions des paramètres de transport (montage en série).....	124
Figure 71 : Paramètres pour la modélisation des paramètres de transport obtenus après attaque acide pour les trois niveaux géologiques .....	124
Figure 72 : Modélisation des propriétés de transport (courbe verte) comparée aux propriétés de transport initiales (courbe pointillée bleue) et propriétés de transport après attaque acide (courbe noire), exemple des Schistes-Cartons. ....	125
Figure 73 : Schématisation des échantillons et configuration pour la modélisation des évolutions des paramètres de transport, montage en parallèle .....	125
Figure 74 : Modélisation des propriétés de transport (courbe verte) associées aux différents niveaux géologiques étudiés, après leur altération par un fluide acide.....	126
Figure 75 : Photographie de l'expérience cube et protocole expérimental associé.....	127
Figure 76 : Résultats et modélisations de l'évolution chimique de l'expérience cube CO <sub>2</sub> , mise en évidence des effets de l'échange d'ions.....	128
Figure 77 : Schématisation du modèle géochimique Phreeq-C pour la modélisation des réservoirs amonts de chaque niveau géologique. ....	129
Figure 78 : Modélisation du réservoir amont durant l'attaque acide de la cellule TOAR <sub>(jaune)</sub> (Toarcien testé parallèlement à la stratifications).....	130
Figure 79 : Evolutions des teneurs en ions Ca <sup>2+</sup> et Mg <sup>2+</sup> observées expérimentalement durant l'attaque acide, et celles obtenues par modélisation des cellules SC.CO <sub>2</sub> (épaisseur/2) et DOM.CO <sub>2</sub> (attaques successives) (Schistes-Cartons et Domérien testés perpendiculairement à la stratification) .....	131
Figure 80 : Courbes de flux et de cumul obtenues pour HDO dans les cellules TOAR <sub>fissuré (rouge)</sub> et PEEK TD3.2 (Toarcien Supérieur recoupé par une fissure naturelle remplie de calcite) .....	137
Figure 81 : Courbes de flux des traceurs HTO et <sup>36</sup> Cl obtenues dans les cellules TOAR <sub>fissure calcite pure (rose)</sub> (calcite remplissant la fissure du forage TD3) .....	138
Figure 82 : Courbes de flux du traceurs HDO obtenues dans les cellules TOAR <sub>proche fissure (bleu)</sub> et PEEK TD3.1 (Toarcien Supérieur proche de la fissure naturelle remplie de calcite) .....	138
Figure 83 : Photographie de la cellule TOAR <sub>proche fissure (bleu)</sub> , montrant les microfissures à l'origine des fuites.....	139
Figure 84 : Comparaison des paramètres de transport obtenus pour des échantillons issus du Toarcien Supérieur testés parallèlement à la stratigraphie (Toarcien homogène du TD4, fissuré et proche fissure du TD3) et pour des échantillons de calcite pure. ....	140
Figure 85 : Courbes de flux du traceurs HDO obtenues, parallèlement à la stratification, pour la cellule PEEK TD3.1 après l'attaque acide (Toarcien Supérieur prélevé proche de la fissure) ....	140
Figure 86 : Photographie du montage expérimental d'une expérience de Darcy et exemple de monitoring du cumul de masse de solution ayant traversée la cellule TD3.2.....	141

Figure 87 : De versus $\mathcal{E}$ pour tous les échantillons de la partie IV + ceux des échantillons Toarcien// <sub>(jaune)</sub> et Toarcien// <sub>(orange)</sub> étudiés dans la partie III, avant puis après attaque acide...	144
Figure 88 : Evolutions chimiques ( $\text{Ca}^{2+}$ et pH) pendant la création du court-circuit lors de l'attaque acide de la cellule TOAR fissuré (rouge).....	146
Figure 89 : Evolution chimique des solutions en amont des cellules PEEK TD3.1 et PEEK TD3.2 .....	147
Figure 90 : Evolution chimique des solutions en aval des cellules PEEK TD3.1 et PEEK TD3.2.	148
Figure 91 : Comparaison des évolutions des concentrations en ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ , et des indices de saturation de la solution par rapport à la calcite, enregistrées dans les réservoirs amonts (solution acide) : Echantillons du Toarcien Supérieur homogène (points oranges), recoupé par une fissure remplie de calcite (points verts et bleus), proche de la fissure (points rouges).....	150
Figure 92: Valeurs, en fonction du temps de contact avec le fluide acide, des indices de saturation vis-à-vis de la calcite calculées pour les solutions des réservoirs amont des cellules TD3.1 (échantillon « proche fissure) et TD3.2 (échantillon fissuré).....	150
Figure 93 : Coupe transversale de l'échantillon TD3.2 après attaque acide par assemblage de photos MEB: la fissure remplie de calcite sur l'épaisseur totale de l'échantillon (amont à gauche ; aval à droite).....	151
Figure 94 : Cartographie élémentaire du calcium (vert), du magnésium (bleu) et du carbone (rouge) obtenue au MEB-EDS sur une coupe transversal au niveau de la fissure de l'échantillon TD3.2.....	152
Figure 95 : Cartographie élémentaire du carbone (rouge) et du calcium (vert) obtenue au MEB-EDS à l'aplomb de la fissure remplie de calcite de l'échantillon PEEK TD3.2.....	152
Figure 96 : Comparaison des fronts de pénétration observés sur un échantillon recoupé par une fissure remplie de calcite (TD3.2) et sur un échantillon sans fissure (Toar// <sub>(jaune)</sub> ). .....	153
Figure 97 : Comparaison de la quantité de calcium mise en solution dans une solution enrichie en $\text{CO}_2$ pour un échantillon recoupé par une fissure remplie de calcite (TD3.2) et sur un échantillon sans fissure (Toar// <sub>(jaune)</sub> ). .....	154
Figure 98 : Clichés de la cellule TD3.2 (Toarcien recoupé par une fissure) réalisés en microtomographie, avant puis après l'attaque acide .....	155
Figure 99 : Courbes de flux et de cumul de l'HTO et courbes enveloppes associées obtenues sur les cellules II.1 et II.3 (pâte de ciment Oil Well Cement) .....	159
Figure 100 : Courbes de flux et de cumul de l'HDO et courbes enveloppes associées obtenues pour les cellules II.2, VIII.1 et VIII.2 (pâte de ciment Oil Well Cement) .....	160
Figure 101 : Courbes de flux du traceurs HDO et courbes enveloppes associées obtenues pour les cellules PEEK TD4.31 et PEEK TD4.32 (pâte de ciment Oil Well Cement).....	161
Figure 102 : Comparaisons des paramètres de transport (coefficient de diffusion effectif $D_e$ en fonction de la porosité $\mathcal{E}$ ) obtenus pour chaque configuration expérimentale appliquée à la pâte de ciment.....	162
Figure 103 : Comparaisons des paramètres de transport (coefficient de diffusion effectif $D_e$ en fonction de la porosité $\mathcal{E}$ ) entre les valeurs obtenues sur le Toarcien Supérieur // à la stratigraphie homogène et/ ou recoupé par une naturelle avec ceux du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de pâte de ciment.....	162
Figure 104 : Superposition des évolutions chimiques enregistrées dans les réservoirs amont de chaque configuration expérimentale appliquée aux pâtes de ciment (cellule II.2 ;VIII.1 et VIII.2). .....	166
Figure 105 : Superposition des évolutions chimiques enregistrées dans les réservoirs avals de chaque configuration expérimentale appliquée aux pâtes de ciment (cellule II.2 ;VIII.1 et VIII.2). .....	167

Figure 106 : Superposition des évolutions chimiques des réservoirs amonts des deux cellules contenant un échantillon d'argilite recoupé par un sillon de pâte de ciment sur leur face amont (cellules PEEK TD4.31 et PEEK TD4.32).....	169
Figure 107 : Superposition des évolutions chimiques des réservoirs avals des deux cellules contenant un échantillon d'argilite recoupé par un sillon de pâte de ciment sur leur face amont (cellules PEEK TD4.31 et PEEK TD4.32).....	170
Figure 108 : Comparaison des évolutions de pH dans les réservoirs des cellules étudiées dans la partie V (pâte de ciment OWC seules à gauche et interface argilite –pâte de ciment à droite)...	171
Figure 109 : Comparaison entre la quantité de calcium correspondant à la quantité de portlandite et de calcite au sein de l'échantillon, et la quantité de calcium mise en solution pour les trois échantillons de pâte de ciment. ....	172
Figure 110 : Comparaison des évolutions des concentrations en Ca <sup>2+</sup> et Mg <sup>2+</sup> , et de l'indice de saturation, en fonction du temps entre le Toarcien Supérieur homogène, le Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de calcite, puis le Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de pâte de ciment.....	172
Figure 111 : Superposition des diffractogrammes obtenus sur les faces amont et aval des échantillons de pâte de ciment (cellules II.2 et VIII.1) et agrandissements sur les pics d'intérêt : celui de la calcite, et sur les premiers pic des diffractogrammes.....	174
Figure 112 : Localisation des zones altérées sur l'échantillon VIII.2 .....	175
Figure 113 : Observation au MEB de la coupe transversale de l'échantillon VIII.2, côté amont à gauche et côté aval à droite.....	176
Figure 114 : Observation au MEB de la coupe transversale de l'échantillon VIII.1, deux clichés élémentaires (Ca en vert et C en rouge) du côté amont.....	177
Figure 115 : Observation au MEB de la coupe transversale de l'échantillon II.2, deux clichés élémentaires du côté amont (Ca en vert et Si en jaune). ....	177
Figure 116 : Superposition de clichés de chacun des trois échantillons de pâte de ciment avec les profils élémentaires de calcium, carbone, sulfate, aluminium et silicium.....	178
Figure 117 : Clichés MEB (gradient de Ca, de Si et de S) obtenus sur la cellule TD4.32, argilite de Tournemire recoupée par un sillon rempli de pâte de ciment.....	180
Figure 118 : Comparaison des fronts de pénétration pour les trois cellules (II.2, VIII.1 et VIII.2) testant les pâtes de ciment à pH=8 et pH=5.....	181
Figure 119 : Clichés réalisés par micro tomographie sur la cellule TD4.32, comparaison avant-après attaque acide. ....	182
Figure 120 : Schématisation des échantillons et configuration pour la modélisation des évolutions des paramètres de transport : montage en série.....	183
Figure 121 : Superposition des courbes expérimentales avec les courbes modélisées (vertes) pour les échantillons de pâte de ciment.....	184
Figure 122 : Profil minéralogique obtenu sur la cellule VIII.2 par la simulation HYTEC.....	185
Figure 123 : Profils de porosité obtenus par simulation HYTEC pour les trois configurations expérimentales correspondant aux échantillons VIII.1, VIII.2 et II.2.....	186
Figure 124 : Courbes de flux de deutérium obtenues sur des échantillons d'argilite du Toarcien Supérieur, courbe de flux pour l'échantillon testé en condition d'équilibre chimique (en bleu) et courbe de flux obtenue en réalisant le traçage en même temps que l'injection de CO <sub>2</sub> (en rouge). ....	191
Figure 126 : Première cinétique réactionnelle de dissolution (rapide) au sein des argilites .....	192
Figure 127 : Deuxième cinétique réactionnelle de dissolution (lente) au sein des argilites.....	192

## Liste des Tableaux

Tableau 1 : Composition chimique des eaux toarcienne, schisteuse et domérienne à l'équilibre avec leur strate géologique respective.....	86
Tableau 2 : Composition de l'eau de chaux (eau +CaO). Les valeurs ont été mesurées par chromatographie et spectroscopie UV.....	87
Tableau 3 : Tester trois argilites de minéralogie différente : les deux échantillons du Toarcien Supérieur perpendiculaires à la stratification.....	88
Tableau 4 : Tester trois argilites de minéralogie différente : les trois échantillons du Toarcien Inférieur (Schistes Cartons) perpendiculaires à la stratification.....	89
Tableau 5 : Tester trois argilites de minéralogie différente : les trois échantillons du Domérien perpendiculaires à la stratification.....	90
Tableau 6 : Tester les fissures naturelles : les trois échantillons du Toarcien Supérieur présentant une fissure remplie de calcite.....	91
Tableau 7 : Tester les fissures naturelles : l'échantillon de calcite.....	92
Tableau 8 : Tester les fissures naturelles : les échantillons non-fissurés proche de la fissure remplie de calcite.....	92
Tableau 9 : Tester les fissures artificielles : les cinq échantillons de pâte de ciment OWC.....	94
Tableau 10 : Tester les fissures artificielles : les deux échantillons représentant l'interface argilite-ciment.....	95
Tableau 11 : En complément des trois points de faiblesse étudiés : les échantillons de forage TD4 réalisé parallèlement à la stratification.....	96
Tableau 12 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés dans la partie III et des protocoles expérimentaux leur étant associés.....	98
Tableau 13 : Récapitulatif des valeurs de paramètres diffusifs ( $D_e$ et $\epsilon$ ) et de leurs valeurs enveloppes (entre crochet), avant et après attaque acide de tous les échantillons étudiés dans la partie III.....	106
Tableau 14 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des réservoirs amont et aval des cellules testées à l'équilibre chimique et disponibilité des résultats (n° d'annexe).....	110
Tableau 15 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des réservoirs amont et aval des cellules testées en condition acide et disponibilité des résultats (n° d'annexe).....	112
Tableau 16 : Quantité de calcite, dolomite et illite en mol/kgW dans les 3 niveaux géologiques.....	128
Tableau 17 : Tableau récapitulatif des cellules étudiées dans la partie IV et protocoles expérimentaux associés.....	136
Tableau 18 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les expériences de Darcy menées sur les cellules fuyantes.....	142
Tableau 19 : Récapitulatif des valeurs des paramètres diffusifs ( $D_e$ et $\epsilon$ ) et de leurs valeurs enveloppes (entre crochet), avant puis après attaque acide de tous les échantillons étudiés dans la partie IV.....	143
Tableau 20 : Récapitulatif des caractéristiques des réservoirs amont et aval des cellules testées en condition acide et disponibilité des résultats (n° d'annexe).....	145
Tableau 21 : Récapitulatif des cellules engagées dans la partie V et protocoles expérimentaux associés.....	158
Tableau 22 : Récapitulatif des valeurs des paramètres diffusifs ( $D_e$ et $\epsilon$ ) et de leurs valeurs enveloppes (entre crochet), avant puis après attaque acide de tous les échantillons étudiés dans la partie V.....	163
Tableau 23 : Récapitulatif des caractéristiques des réservoirs amont et aval des cellules testées dans la partie V. Disponibilité des résultats (n° d'annexe).....	164
Tableau 24 : Récapitulatif des quantités de calcium (en gramme) mises en solution et celles calculées par la mise en solution de la portlandite et de la calcite dans la zone altérée.....	181

Tableau 25 : Paramètres d'entrée pour la modélisation des évolutions des propriétés de transport pour les échantillons de pâte de ciment. ....	183
Tableau 26 : Quantités de minéral en mol/L utilisées pour définir le matériau cimentaire dans le code HYTEC. ....	185

## Liste des Annexes

Annexe 1 : Mon bilan carbone .....	202
Annexe 2 : Notions de base à connaître sur les ciments.....	204
Annexe 3 les Oil Well Cement classification API .....	210
Annexe 4 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule TOAR N (cellule testée à l'équilibre) .....	211
Annexe 5 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule SC. N (Schistes-Cartons, cellule testée à l'équilibre) .....	212
Annexe 6 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule DOM N (Domérien, cellule testée à l'équilibre).....	213
Annexe 7 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule TOAR <sub>(jaune)</sub> (Toarcien Supérieur du forage TD4, évolutions chimiques à l'équilibre et pendant l'attaque acide).....	214
Annexe 8 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule TOAR.CO <sub>2</sub> (cellule testée avec un fluide enrichi en CO <sub>2</sub> en amont).....	215
Annexe 9 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule SC.CO <sub>2</sub> (échantillon de Schistes-Cartons testé avec un fluide enrichi en CO <sub>2</sub> dans le réservoir amont).216	
Annexe 10 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule SC.CO <sub>2</sub> (épaisseur/2) (échantillon de Schistes-Cartons testé avec un fluide enrichi en CO <sub>2</sub> dans le réservoir amont).217	
Annexe 11 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule DOM.CO <sub>2</sub> (échantillon de Domérien testé avec un fluide enrichi en CO <sub>2</sub> dans le réservoir amont). .....	218
Annexe 12 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule DOM CO <sub>2</sub> (attaques successives) (échantillon de Domérien testé avec différents volume de fluide enrichi en CO <sub>2</sub> dans le réservoir amont). .....	219
Annexe 13 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule Toar <sub>(fissuré rouge)</sub> (échantillon de Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de calcite).....	220
Annexe 14 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule PEEK TD3.1 (échantillon de Toarcien Supérieur prélevé proche de la fissure).....	221
Annexe 15 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule PEEK TD3.2 (échantillon de Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de calcite).....	222
Annexe 16 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule II.2 (échantillon de pâte de ciment type OWC).....	223
Annexe 17 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule VIII.1 (échantillon de pâte de ciment type OWC).....	224
Annexe 18 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule VIII.2 (échantillon de pâte de ciment type OWC).....	225
Annexe 19 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule TD4.31 (échantillon d'argilite, Toarcien Supérieur forage TD4 recoupé par un sillon rempli de pâte de ciment type OWC). .....	226
Annexe 20 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule TD4.32 (échantillon d'argilite, Toarcien Supérieur forage TD4 recoupé par un sillon rempli de pâte de ciment type OWC). .....	227



## **Introduction générale**

L'augmentation des gaz à effet de serre, en particulier le CO<sub>2</sub>, est reconnu comme responsable du réchauffement climatique. Le CO<sub>2</sub> est rejeté en grande quantité par l'Homme dans l'atmosphère. Un des moyens envisagés pour éviter ce relargage est le captage du CO<sub>2</sub> à la source, puis son stockage dans des couches géologiques profondes. Les roches argileuses indurées, appelées argilites, présentent des propriétés intéressantes pour ce type de stockage, notamment en tant que roche-couverture. La séquestration du CO<sub>2</sub> dans le sous-sol n'est une solution viable que si l'intégrité des roches-couvertures est pérenne.

*La thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR (Agence Nationale pour la Recherche) sur le stockage géologique du CO<sub>2</sub>, intitulé CO-LINER. Ce projet a pour objectif principal l'estimation de l'intégrité de roches-couvertures de type argilites sur-consolidées, comme les argilites de Tournemire.*

### **Objectif :**

L'objectif de la thèse est d'étudier et de comprendre le comportement d'une roche-couverture de type argilite en environnement acide au niveau de ses principaux points de faiblesse. Trois points de faiblesse de la roche-couverture sont identifiés :

- Sa composition minéralogique : une roche-couverture de type argilite, riche en minéraux carbonatés, est-elle plus sensible à l'attaque d'un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> qu'une argilite pauvre en minéraux carbonatés ?
- La présence de fractures naturelles : une fissure scellée par de la calcite peut-elle constituer un chemin préférentiel pour la migration du CO<sub>2</sub> vers la surface ?
- La présence de fractures artificielles : la cimentation des puits d'injection peut-elle favoriser une sortie rapide du CO<sub>2</sub> vers la surface ? Les ciments de type « Oil Well Cement », utilisés largement dans les puits d'extraction gaziers et pétroliers, résisteront-ils à l'acidification du milieu ? Enfin, comment réagira l'interface entre l'argilite et le ciment ?

Ce manuscrit de thèse se divise en cinq parties, chacune déclinée en différents chapitres. La première partie situe la thèse dans son contexte. Un point est fait sur l'implication du CO<sub>2</sub> dans le réchauffement climatique globale. Les solutions envisagées pour endiguer l'augmentation du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère y sont présentées. Le principe de stockage géologique est bien particulièrement développé et l'accent est mis sur les caractéristiques nécessaires aux roches de type argilite pour jouer leur rôle de couvertures. Les risques liés à leur composition minéralogique, leur morphologie et à la présence de fissures naturelles et artificielles y sont décrits.

La seconde partie présente la démarche expérimentale et les matériaux utilisés pour répondre au mieux aux trois problématiques. Un état de l'art est également dressé pour chacune des problématiques explorées.

Dans les parties III, IV et V sont présentés les résultats des travaux menés pour chacune des problématiques. Les mesures des paramètres de transport, avant puis après une altération chimique, les évolutions chimiques des solutions tests, à l'état d'équilibre puis pendant les phases d'altération, ainsi que les observations post-mortem et les modélisations numériques sont autant de chapitres structurant ces trois parties. Les résultats obtenus sont discutés au fur et à mesure.

La conclusion générale tente de donner une vision synthétique de l'ensemble des données obtenues pendant ce travail de thèse et de fournir des éléments de réponse aux questions soulevées en introduction.



## **Partie 1:      Positionnement du problème**

Chapitre 1.1: **Contexte****1.1.1 Le CO<sub>2</sub> et le réchauffement climatique**

Je suis né en 1983. La concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère était alors de 345 ppm (partie par million). En 2012, la concentration en CO<sub>2</sub> est de 390 ppm. Elle devrait atteindre 440 ppm dans les années 2050. Dès son premier rapport en 1990, le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC ou IPCC en anglais) confirme les informations scientifiques alertant sur le réchauffement climatique et désigne le CO<sub>2</sub> comme étant l'un des gaz d'origine anthropique responsable de ce réchauffement. En effet, d'après le GIEC, l'accroissement de la teneur en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère amplifie l'effet de serre et par conséquent augmente la température globale à la surface du globe. Une augmentation de quelques unités de degrés Celsius pourrait changer la face du monde. Les conséquences annoncées (fonte des glaces, élévation du niveau des océans, épisodes météorologiques violents plus fréquents, etc.) risquent d'engendrer des migrations de population, et ce, dans un contexte géopolitique difficile. De nouvelles études, notamment celles menées sur l'acidification des océans, sont encore plus pessimistes car elles prouvent que l'océan joue de moins en moins son rôle de 'puits' dans le cycle naturel du carbone.

La planète a connu des périodes chaudes puis froides de manière cyclique et régulière, et les paléo-climatologues montrent aisément, grâce à l'étude des bulles d'air emprisonnées dans les calottes polaires, que le climat de notre planète est sensible aux variations des teneurs en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (réf. : *Les secrets du climat des 740 000 dernières années*, projet EPICA, revue *Nature* du 10 juin 2004).

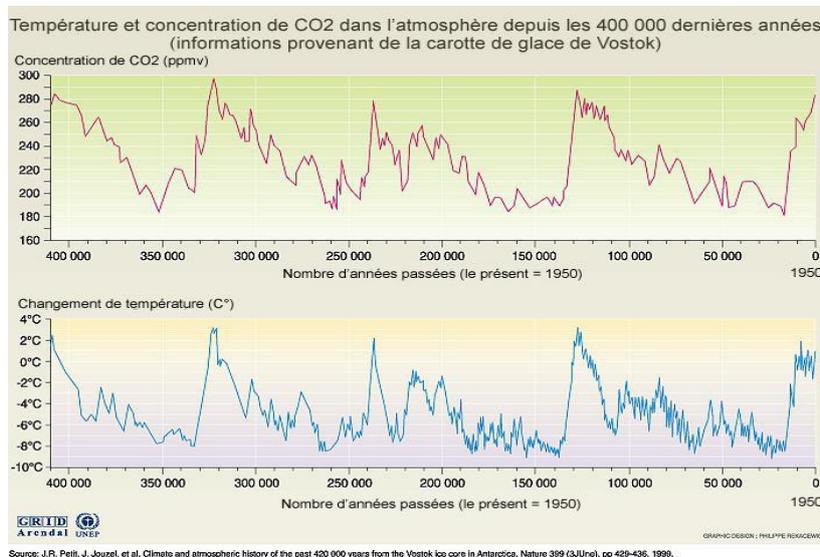


Figure 1 : Température et concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère depuis 420 000 ans (source : J.R. Petit et al, *Nature* 1999)

La Figure 1 montre une nette corrélation entre la teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère et les oscillations de température. La teneur en CO<sub>2</sub> durant ces 400 000 ans fluctue ainsi de 190 ppm pour les périodes les plus froides à 300 ppm pour les plus chaudes.

Les mesures réalisées à l'observatoire de Mauna Loa (Hawaï), toujours en corrélation avec l'étude des bulles d'air emprisonnées dans les calottes polaires, montrent que la concentration est passée de 280 ppm dans les années 1850 (en pleine révolution industrielle) à 390 ppm actuellement (Figure 2). Cela signifie que la teneur en CO<sub>2</sub> n'a jamais été aussi élevée qu'aujourd'hui (Canadell et al., 2007).

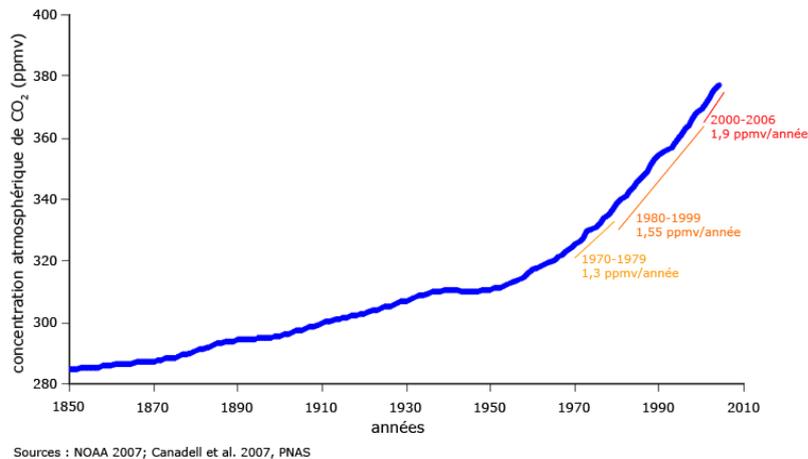


Figure 2 : Concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> (ppmv) depuis 1850

Dans le *Résumé à l'intention des décideurs* rendu public en mai 2007, le GIEC réaffirme les arguments scientifiques prouvant le lien entre les émissions de GES (Gaz à Effet de Serre) et le réchauffement climatique. Nous pouvons également constater sur la Figure 2 que la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone croît de façon spectaculaire depuis les années 1950. Entre les années 1970 et 2010 les valeurs ont augmenté de 60 ppm.

## 1.1.2 Les origines du dérèglement

### 1.1.2.1 L'homme, élément perturbateur du cycle naturel du carbone

Dans la publication du Club CO<sub>2</sub> de mars 2012, (disponible en ligne (<http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr>)), le schéma des flux de carbone représente bien la problématique engendrée par les émissions de CO<sub>2</sub> anthropogéniques (Figure 3). La végétation, les sols et l'océan sont des puits naturels de carbone capable d'absorber à eux seuls 4.5 milliards de tonnes (Gt) de carbone par an. Le problème est simple : les activités humaines en produisent le double. Les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> liées aux activités humaines atteignent 30 Gt par an, ce qui correspond à 8,1 Gt de carbone (conversion : 1 tonne de CO<sub>2</sub> = 0,27 tonnes de carbone (rapport 12/44)), soit un excédent de 3.6 Gt par an. De plus, l'acidification des océans et la déforestation reflètent et accentuent le problème de la dégradation de la capacité de la nature à capter le CO<sub>2</sub> (Pelejero et al., 2010)

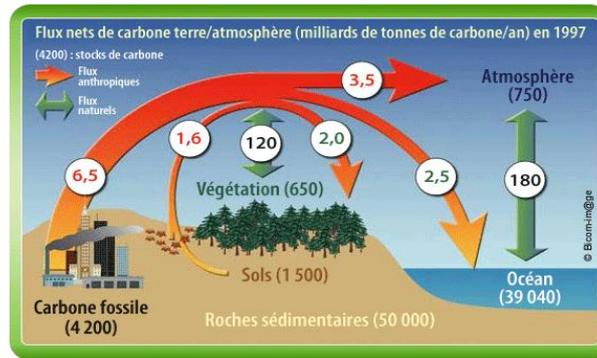


Figure 3 : Flux nets de carbone Terre/Atmosphère (en milliards de tonnes de carbone/an) en 1997.

### 1.1.2.2 Les principaux secteurs d'activité émetteurs de CO<sub>2</sub>.

Dans son rapport de synthèse 2007 des changements climatiques, le GIEC fait le bilan des émissions de GES par secteur d'activité. Comme le montre la Figure 4, les sources anthropogéniques d'émission de GES sont diverses. Elles peuvent être rattachées à six principaux secteurs d'activité : transport, agriculture et sylviculture, industrie, approvisionnement énergétique, bâtiments résidentiels et commerciaux, et traitement des déchets.

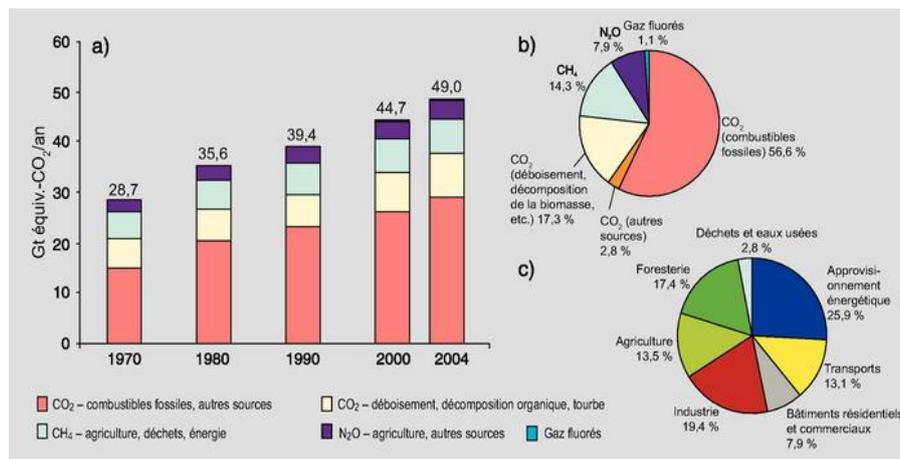


Figure 4 : (a) Émissions globales annuelles des GES anthropiques de 1970 à 2004. (b) Part des divers GES anthropiques dans les émissions totales en 2004 en termes de CO<sub>2</sub>-éq. (c) Part des divers secteurs dans les émissions totales de GES en 2004 en termes de CO<sub>2</sub>-éq (la sylviculture inclut la déforestation).

Au niveau mondial, l'approvisionnement énergétique constitue la principale source d'émissions de GES (25.9%), suivie par l'industrie (19.4%) et la sylviculture (17.4%, incluant la déforestation). Le transport (13.1%) et l'agriculture (13.5%) ne sont pas en reste.

L'Agence Internationale de l'énergie (AIE, organisme américain indépendant qui publie chaque année des statistiques sur les émissions de gaz à effet de serre) confirme dans son dernier rapport de 2011 (*CO<sub>2</sub> emission from fuel combustion*) que la production d'électricité et de chaleur est de loin le secteur le plus émetteur de CO<sub>2</sub>. Les pays tels que l'Australie, la Chine, l'Inde, la Pologne ou l'Afrique du sud produisent encore entre 68 et 94% de leur électricité en brûlant du charbon, une source d'énergie fortement émettrice de CO<sub>2</sub>.

En ce qui concerne le CO<sub>2</sub> émis, tous secteurs d'activités confondus, la combustion d'énergies fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz représente environ 60% des émissions de CO<sub>2</sub>.

### 1.1.2.3 Responsabilité collective

A l'échelle mondiale, des tentatives politiques de gestion des émissions de CO<sub>2</sub> sont en cours (ouverture d'un marché du droit à émettre du CO<sub>2</sub>). Dans ce contexte, de nombreux outils statistiques sont apparus pour désigner les responsables et ainsi mesurer les échanges internationaux.

Le classement des pays les plus émetteurs de CO<sub>2</sub> permet d'identifier les nations fortement industrialisées ou exploitant massivement des énergies fossiles. Ainsi, comme le montre la Figure 5, la Chine est en tête de ce classement, suivi de près par les Etats-Unis avec, pour l'année 2006, des émissions respectives de 6017 et 5902 millions de tonnes de CO<sub>2</sub>.

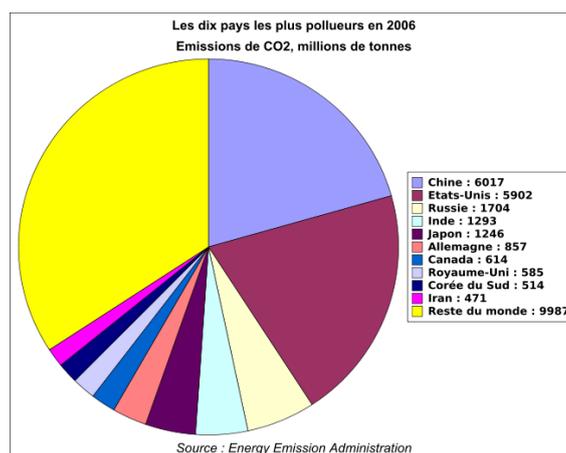


Figure 5 : Les 10 pays responsables des plus grandes émissions de CO<sub>2</sub> en 2006

Ces chiffres ne suffisent pas à faire porter l'entière responsabilité des émissions de CO<sub>2</sub> aux pays les plus émetteurs. Il convient en effet de les comparer avec les études présentant les émissions de carbone par habitant de chaque pays. Dans les cartes interactives publiées sur le blog de *The Guardian* (<http://www.guardian.co.uk>), qui exploitent les données de l'AIE, (Figure 6) on découvre ainsi en tête du classement des émissions par habitant le Qatar ou le Bahreïn, des pays moins peuplés mais exploitant leurs ressources en énergie fossile. En effet, un habitant de Doha est, par exemple, le plus gros contributeur de CO<sub>2</sub> émis par an avec 53.4 tonnes de carbone. Un Américain, lui, rejette 17.5 tonnes par an soit 3 fois plus qu'un chinois (5.2 t) ou 10 fois plus qu'un Indien (1.4 t). La Chine et l'Inde, souvent pointés du doigt, apparaissent beaucoup moins 'polluants' au regard de ces statistiques.

Enfin, il est important de souligner qu'aucune de ces études ne peut refléter précisément la réalité car il existe de nombreuses 'fuites de carbones'. La complexité et l'intensité des échanges internationaux biaisent les données. Les pays exportateurs sont pénalisés. Ils ne sont pas consommateurs de la plupart des produits qu'ils fabriquent et pour lesquels on comptabilise les émissions de CO<sub>2</sub> qui leur sont associées.

Le développement économique actuel de la Chine, de l'Inde et des autres pays émergents ne permet pas d'entrevoir de répit dans l'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

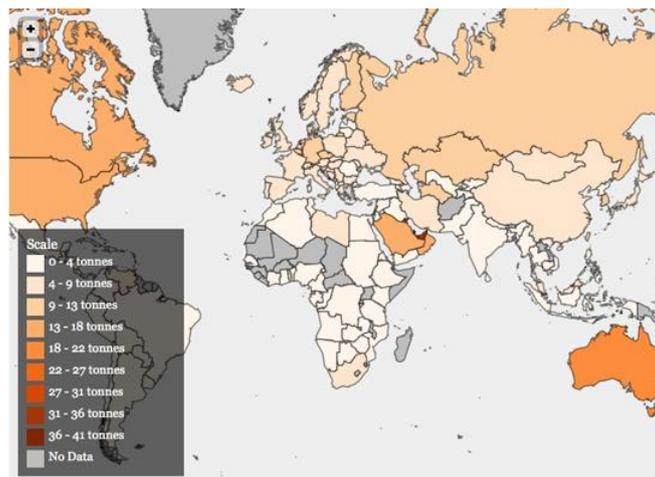


Figure 6 : Carte provenant de *The Guardian*, représentant les émissions de carbone en tonnes par habitant par pays (données sources: AIE)

#### 1.1.2.4 Responsabilité individuelle

Un français émet chaque année une dizaine de tonnes d'équivalent CO<sub>2</sub> par an (chiffre Ademe) soit environ 2,8 tonnes d'équivalent carbone (rapport 12/44). J'ai souhaité faire le bilan carbone de mes trois années de thèse grâce au site  $\Delta^{\circ}\text{C}$  (<http://www.calculateurcarbone.org>). Le résultat est visible en annexe 1. Je me situe au-dessus de la moyenne française avec 3 tonnes d'équivalent carbone par an. J'imaginai avoir un bilan moins conséquent, au vu de mes engagements dans ma manière de consommer (privilégier les aliments d'agriculture biologique, de saison et de proximité, réduire ma consommation de viande à 2 fois par semaine, pratiquer le covoiturage, etc..). Le transport reste le principal poste responsable de mon bilan mitigé et représente plus des 2/3 de mes émissions (allers-retours en avion pour les différents congrès et en voiture vers la Picardie).

#### 1.1.3 Lutter contre le réchauffement climatique

Le GIEC énumère plusieurs recommandations par secteur d'activité afin de réduire les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Il prend en compte les technologies déjà disponibles mais également celles qui le seront en 2030.

Dans le secteur de l'énergie, le plus émetteur de GES, le GIEC recommande l'amélioration de l'efficacité de la production et de la distribution d'énergie, le développement d'énergies et de chaleurs renouvelables (hydroélectricité, solaire, éolien, géothermie et biomasse) et propose la séquestration du carbone comme technologie disponible en 2030 pour les installations fonctionnant au gaz, à la biomasse et au charbon.

Dans le secteur du transport (public ou privé), le GIEC encourage le développement de véhicules plus efficaces en matière de consommation énergétique (véhicules hybrides, diesel plus propre...)

Pour le bâtiment, les efforts doivent se concentrer sur l'optimisation de l'éclairage, de l'isolation, du chauffage et du rafraîchissement des installations. D'ici 2030, la conception des bâtiments devrait prendre en compte l'utilisation de technologies intégrées comme le solaire photovoltaïque.

Dans le secteur de l'industrie, le GIEC souligne que les procédés visant à récupérer la chaleur sont déjà disponibles et propose d'ici 2030 le stockage du carbone pour les industries émettant le plus de CO<sub>2</sub> (cimenteries).

En agriculture, le GIEC plaide pour une gestion améliorée des terres, des récoltes et des pâturages ainsi que la restauration des tourbières cultivées.

### 1.1.4 Conclusion

La relation entre GES provenant de l'activité humaine et réchauffement climatique est désormais une certitude pour une large majorité des membres de la communauté scientifique. Le GIEC travaille à l'élaboration de rapports détaillés pour aider les décideurs des pays dans leurs choix de développement.

Malheureusement, les conclusions du dernier sommet de la terre qui a eu lieu du 20 au 22 juin 2012 à Rio de Janeiro (sommet « Rio+20 ») sont peu audacieuses et enthousiasmantes. Le sommet s'est achevé par l'adoption d'un compromis *a minima*, alors que le rapport "Geo-5" établi par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) établit que, sur 90 objectifs prioritaires en 1992 à Rio, seulement 4 ont connu des progrès significatifs, dont celui de la disparition des CFC (chlorofluocarbures : des aérosols) portant atteinte à la couche d'ozone. L'objectif de réduction des émissions de gaz à effet de serre a échoué et ceux-ci, d'après les prévisions, devraient doubler d'ici 2050.

Dans les secteurs de l'énergie et de l'industrie, le GIEC reconnaît que le passage à des technologies non polluantes ne pourra se faire avant des décennies, et qu'en attendant il est plus rentable « d'investir dans l'amélioration de l'efficacité de l'utilisation finale que dans l'accroissement de la production pour satisfaire la demande. » Les experts comptent bien entendu sur le développement d'énergies renouvelables qui pourraient représenter 30 à 35% de la fourniture totale d'énergie en 2030. Un type d'énergie qui est préféré au nucléaire, jugé moins intéressant à long terme (seulement 18% de la production mondiale d'électricité prévue pour 2030 contre 16% pour 2005) et non dénué de risques (sécurité des centrales, prolifération des déchets).

Dans ce contexte, le stockage géologique du carbone est cité à deux reprises dans les recommandations du GIEC pour réduire les émissions anthropogéniques de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Le premier champ d'application est le secteur de la production d'énergie, pour stocker le CO<sub>2</sub> émis par les centrales à charbon et par les gisements de pétrole et de gaz. Le second est le secteur de l'industrie, pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> engendrées par la fabrication du ciment.

## Chapitre 1.2: **Le stockage géologique du CO<sub>2</sub>**

Le stockage géologique est donc un bon moyen, selon le GIEC, de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> dans les secteurs de l'industrie et de l'énergie. La mise en œuvre de ce procédé n'est pas prévue dans le secteur du transport. La filière CSC (Captage, Stockage du CO<sub>2</sub>) ne va donc pas, à elle seule, résoudre toutes les émissions de dioxyde de carbone anthropogéniques. De plus, le procédé technologique CSC engendre lui aussi des émissions de CO<sub>2</sub>. La notion de CO<sub>2</sub> « évité » est à prendre en compte (IPCC, 2005). La quantité de CO<sub>2</sub> évitée représente la différence entre la quantité de CO<sub>2</sub> émise par l'installation de combustion sans captage et celle émise par l'installation équipée d'un système de captage. Cette notion est importante, en terme économique, dans le calcul des droits à émettre de chaque pays.

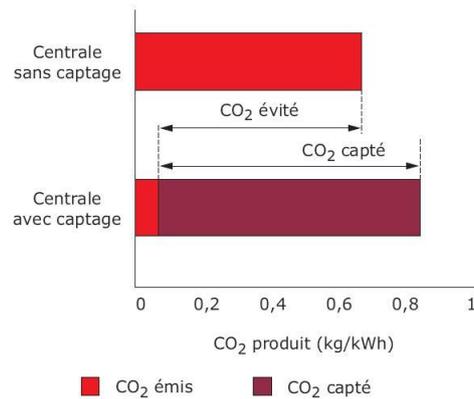


Figure 7 : Schéma représentant le concept de CO<sub>2</sub> évité (IPCC, 2005 et Rojey, 2011)

### 1.2.1 Le principe du stockage géologique du CO<sub>2</sub>

Le stockage (ou séquestration) géologique du CO<sub>2</sub> fait partie d'un procédé technologique appelé CSC : Captage et Stockage du CO<sub>2</sub> (CCS en anglais) dont l'objectif est de séquestrer le CO<sub>2</sub> dans le sous-sol. Dans le cas où l'injection de CO<sub>2</sub> permet l'extraction de gaz ou d'hydrocarbure inaccessible auparavant, le club CO<sub>2</sub> l'appelle CSVC (Captage, Stockage et Valorisation du CO<sub>2</sub>). Le stockage géologique du CO<sub>2</sub> se fait en trois étapes (Figure 8). La première étape consiste à capter le CO<sub>2</sub> émis dans les secteurs de l'industrie et de l'énergie (cimenterie ou centrale à charbon par exemple). Pour ce faire, il existe plusieurs procédés de captage, tels que le captage par précombustion, postcombustion ou encore oxycombustion. Ces procédés, toujours en développement, ne seront pas décrits dans ce manuscrit. La deuxième étape permet l'acheminement du CO<sub>2</sub> vers les sites d'injection. Le transport se fait par pipeline (le moins onéreux), ou par bateau dans le cas d'injections offshore. La troisième étape, le stockage du gaz en couches géologiques profondes, consiste en l'injection du dioxyde de carbone dans le sous-sol afin de le séquestrer durablement. Trois principaux horizons géologiques sont envisagés pour stocker durablement du CO<sub>2</sub> : les veines de charbon non-exploitées, les aquifères salins inexploités et bien sûr les anciens gisements de gaz ou de pétrole dont le rôle de réservoir a déjà fait ses preuves.

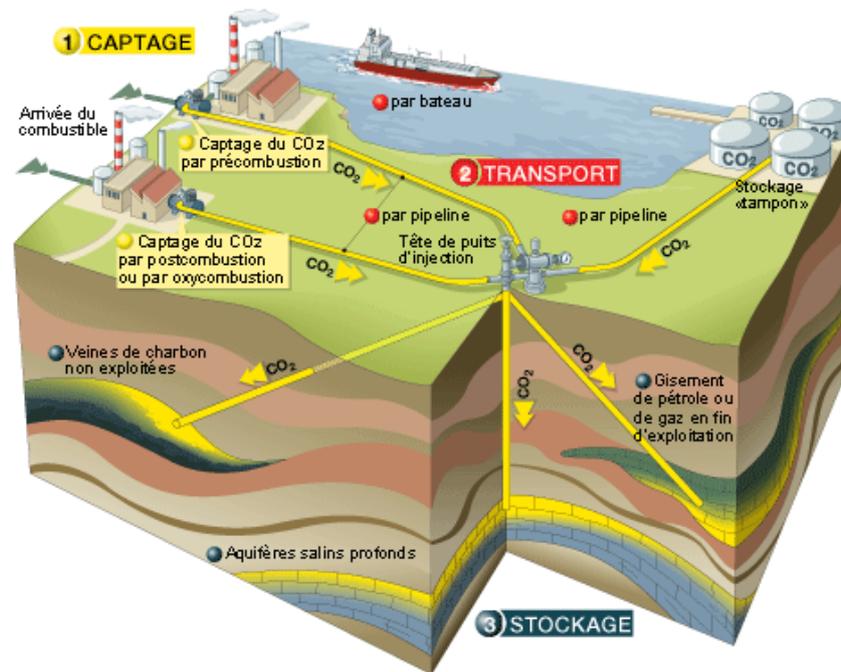


Figure 8 : Schéma d'un procédé CSC, Captage et Stockage du CO<sub>2</sub> (<http://www.total.com>)

Selon le type de réservoir géologique ciblé, le CO<sub>2</sub> injecté pourra se trouver dans deux états différents. Pour une injection dans les veines de charbon, le CO<sub>2</sub> sera sous l'état gazeux du fait de la forte capacité d'absorption de ce gaz par le charbon (rapport INERIS, 2010). Pour les réservoirs dans les aquifères salins et dans les anciens gisements de gaz ou d'hydrocarbure, le CO<sub>2</sub> doit être injecté à une profondeur suffisante dans le sous-sol afin d'atteindre les conditions de pression et de température qui déterminent son passage à l'état supercritique (plus de 31 °C à 74 bars de pression, voir §1.3.3 Comportement du CO<sub>2</sub> en condition de stockage). Dans cet état, le CO<sub>2</sub> est plus dense et occupe moins de volume. La profondeur nécessaire pour atteindre l'état supercritique dépend de la température locale en profondeur ; cette profondeur se situe en moyenne à au moins 800 mètres (Bachu, 2000).

Le CO<sub>2</sub> est plus léger que l'eau et a tendance à remonter vers la surface. Pour garantir l'étanchéité du stockage, il est nécessaire de vérifier la présence, au-dessus de la roche réservoir, d'une couverture imperméable composée d'argile ou de sel et que l'on appelle roche couverture (cap-rock en anglais).

Il existe dans le monde un grand nombre de réservoirs dont les propriétés semblent propices au stockage géologique du CO<sub>2</sub>. Le potentiel de stockage européen dépasserait 800 milliards de tonnes, et au niveau mondial on pourrait atteindre les 10 000 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub>. Ces projections sont plutôt intéressantes quand on sait que les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> liées aux activités humaines atteignent 30 milliards de tonnes par an (Bachu, 1999).

## 1.2.2 Les réservoirs envisagés

Comme le montre la Figure 8, les veines de charbons non-exploitées, les gisements de pétrole et de gaz en fin d'exploitation ou encore les aquifères salins profonds sont les principaux réservoirs envisagés pour accueillir le dioxyde de carbone et le stocker indéfiniment dans le sous-sol. L'injection océanique est désormais mise à l'écart. Les mécanismes à grande échelle et l'impact sur le milieu marin sont encore mal connus pour envisager une application prochaine. La dissolution du CO<sub>2</sub> s'accompagne d'une acidification du milieu qui pourrait aggraver

l'acidification des océans et bien sûr la situation des écosystèmes déjà fragilisés (Pelejero et al., 2010).

### 1.2.2.1 Les gisements d'hydrocarbures et de gaz

De tous les réservoirs envisagés, les gisements d'hydrocarbures et de gaz en fin d'exploitation sont les réservoirs présentant le plus d'avantages. En effet, l'injection de CO<sub>2</sub> dans un réservoir d'hydrocarbure diminue la viscosité du pétrole et son extraction est ainsi améliorée de 10 à 15% (Figure 9). Ce procédé est connu sous le nom d'EOR, Enhanced Oil recovery (Holt et al., 1995). Ce moyen de valoriser le CO<sub>2</sub> est une technique bien connue des pétroliers qui leur permet d'exploiter au maximum leurs gisements de pétrole. De plus, pour les sites épuisés, l'espace laissé libre par l'extraction des gaz et hydrocarbures pourrait créer d'éventuels défauts structuraux. L'injection de CO<sub>2</sub> dans ces réservoirs permettrait de rétablir la pression antérieure à l'exploitation des ressources (Van Der Mer, 2005). L'autre avantage non négligeable de la réutilisation des sites d'extraction de gaz ou de pétrole est que ces sites sont déjà équipés de puits qui pourraient être réutilisés en tant que puits d'injection (Hitchon et al., 1999). La capacité mondiale de stockage de ces réservoirs est estimée à 1 000 milliards de tonnes (Gt) de CO<sub>2</sub>. Le stockage dans les gisements de pétrole et de gaz naturel pourrait permettre de piéger le tiers des émissions mondiales pendant un siècle.

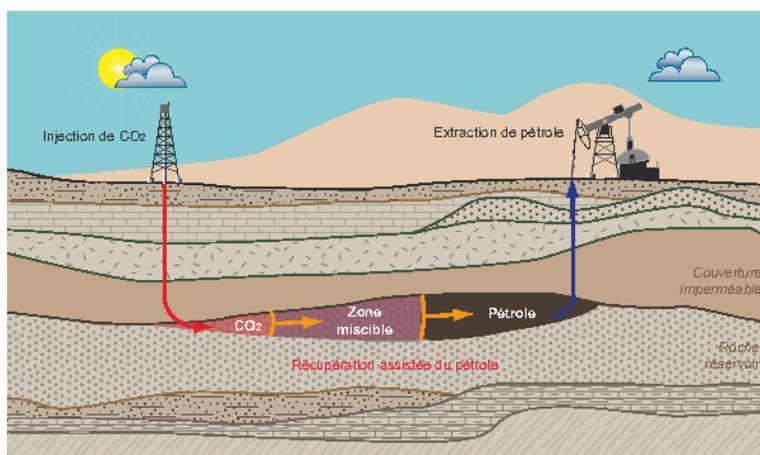


Figure 9 : Principe de l'EOR, source : <http://groupe-images.inpl-nancy.fr>

### 1.2.2.2 Les veines de charbon inexploitable

Les veines de charbon inexploitable sont également des réservoirs potentiels qui rendent possible une valorisation du CO<sub>2</sub>. Dans ce cas, la valorisation du CO<sub>2</sub> est basée sur la méthode dite ECBM (Enhanced Coal Bed Methane), que l'on appelle en français « récupération assistée de gaz » (Bachu, 2000). En effet, les veines de charbon renferment une grande quantité de méthane (combustible moins nocif que le charbon ou le pétrole) et l'affinité qu'a le charbon pour le CO<sub>2</sub> (Voormeij et Simandl, 2003) rend possible l'extraction du méthane (jusqu'à 90% présent initialement dans la veine de charbon). Cependant, le charbon étant lui-même peu perméable, l'injection de CO<sub>2</sub> et la récupération du méthane demanderaient la multiplication des puits. Le volume de stockage dans ce type de réservoir dans le monde est estimé entre 3 et 200 Gt (IPCC, 2005)

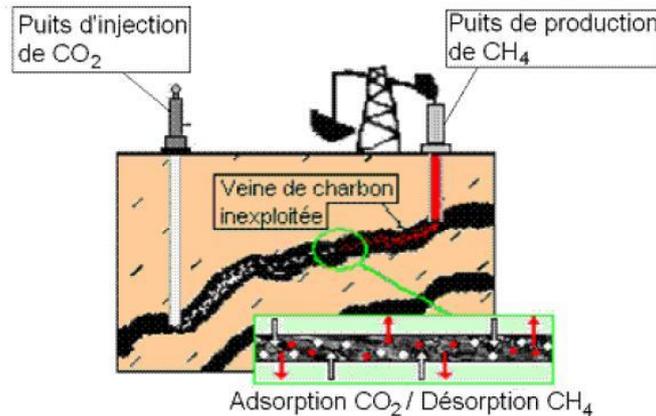


Figure 10 : Stockage géologique du CO<sub>2</sub> en gisement houiller avec récupération du CH<sub>4</sub> (Pokryszka, 2009)

### 1.2.2.3 Les aquifères salins profonds

Les aquifères salins sont des horizons géologiques gorgés d'eau salée impropre à la consommation. Ces réservoirs, tout comme les réservoirs d'hydrocarbures, présentent l'avantage d'être déjà des sites de stockage naturels qui ont emprisonné l'eau salée sur de longues périodes de temps géologiques. De plus, ils sont présents sur toute la surface du globe, ce qui permettrait d'injecter le dioxyde de carbone non loin des sites d'émission (Hitchon et al., 1999). Cependant, ces aquifères ont été très peu étudiés du fait du faible intérêt économique qu'ils représentent. Un important travail de recherche et de caractérisation reste à réaliser (Rojey et Torp, 2005). La capacité de stockage dans les aquifères salins est néanmoins gigantesque et estimée par le GIEC entre 1000 et 10 000 Gt de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2005).

### 1.2.2.4 Les nouveaux concepts

D'autres solutions continuent d'être envisagées pour stocker le CO<sub>2</sub>. L'Institut de Physique du Globe de Paris et le BRGM explorent actuellement l'éventualité d'un stockage de CO<sub>2</sub> dans les roches basiques ou ultrabasiques (INERIS, 2010). Ils s'appuient sur l'observation du processus de formation des roches carbonatées dans la nature. En effet, ces roches doivent leur naissance à une série d'interactions diverses (altération superficielle, circulation d'eau souterraine, activité hydrothermale) entre un fluide aqueux, plus ou moins chargé en CO<sub>2</sub>, et des fragments de roches silicatées enrichies en calcium et magnésium. En présence de CO<sub>2</sub>, calcium et magnésium vont réagir pour précipiter sous forme de carbonates. Ces réactions, bien connues des géologues, peuvent être reproduites artificiellement. Les capacités de stockage de ces solutions alternatives sont loin d'être aussi importantes que celles des aquifères salins, des réservoirs pétroliers et gaziers ou des veines de charbon, mais elles restent non négligeables car une fois minéralisé, le CO<sub>2</sub> se retrouve dans l'incapacité de migrer. Sur le plan pétrographique, les roches candidates devront être riches en cations, ce qui va généralement de pair avec une pauvreté en silice. On distingue ainsi les roches basiques (basaltes, phonolites, ophiolites, gabbros, etc.) et les roches ultrabasiques, encore plus pauvres en silice, comme les péridotites ou les serpentinites.

## 1.2.3 Les mécanismes de piégeage

Le CO<sub>2</sub> est injecté à l'état gazeux ou bien comprimé sous forme dite « supercritique » (température supérieure à 31 ° et pression supérieure à 73 bar) c'est-à-dire avec des propriétés idéales pour être transporté (viscosité d'un gaz) et stocké (densité d'un liquide). Cependant, avec un volume spécifique d'environ 0,5 m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup> il reste sensiblement plus léger que l'eau ionisée présente dans l'aquifère. Dans un premier temps, le CO<sub>2</sub> va migrer à la verticale pour ensuite

s'accumuler sous la roche « couverture ». Des mécanismes naturels se mettent en œuvre et contribuent à différentes échelles à la séquestration permanente du CO<sub>2</sub> et assurent la sécurité du stockage (Figure 11). En effet, l'accumulation du CO<sub>2</sub> sous la roche-couverture (piégeage structurel), son immobilisation dans les pores (piégeage résiduel), sa dissolution dans l'eau (piégeage par solubilité), et enfin sa minéralisation (piégeage minéral) devraient minimiser tous risques d'accident à proximité ou loin des sites d'injection.

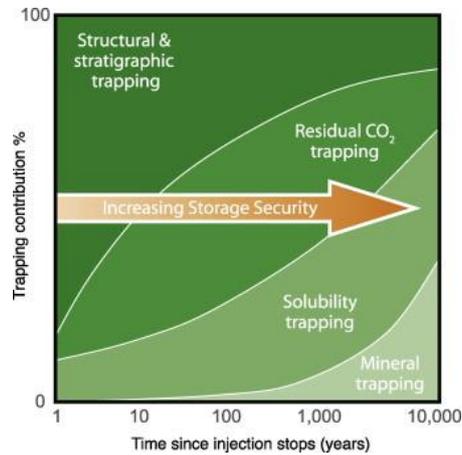


Figure 11 : Schéma représentant les différents mécanismes de piégeage au cours du temps (IPCC, 2005)

### 1.2.3.1 Le piégeage structurel

Le piégeage structurel est le plus important de tous. Il est assuré par la présence, au-dessus du réservoir hôte, d'une couche de roche très peu perméable et très peu poreuse. Ce sont les roches-couvertures, « cap-rocks » en anglais. Le CO<sub>2</sub> s'accumule sous la roche-couverture dont les caractéristiques physiques empêchent la migration du CO<sub>2</sub> vers la surface. Bentham et al. (2005) distinguent deux types de piégeages structurels : le piégeage confiné et le piégeage non-confiné que Bachaud (2010) appelle stockage structurel ouvert et stockage structurel fermé (Figure 12).

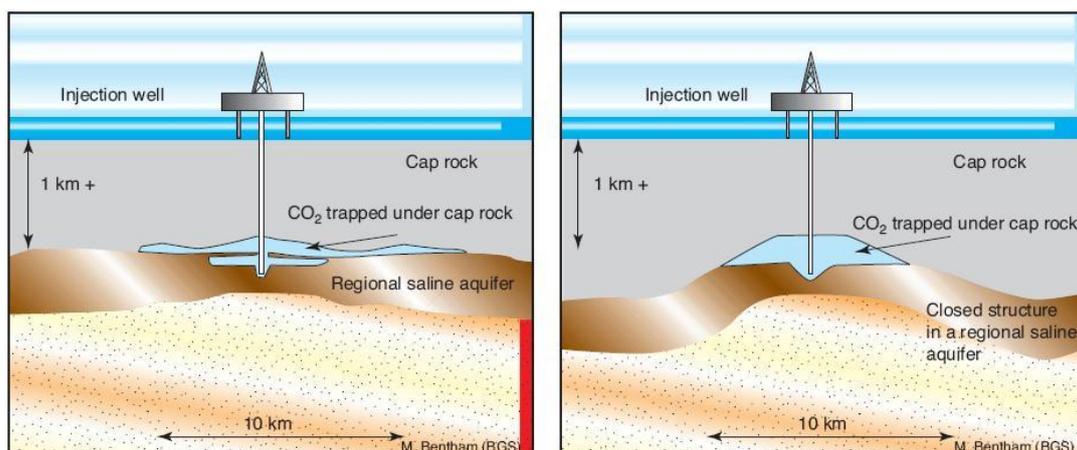


Figure 12 : Piégeage non confiné (figure de gauche) et non-confiné (figure de droite) sous la roche couverture (Bentham et al., 2005)

Dans le cas de droite, le CO<sub>2</sub> est emprisonné sous un dôme (conséquence géologique d'un anticlinal). Dans ce cas, le gaz reste en contact avec la roche-couverture. La caractérisation de la

roche-couverture ainsi que la connaissance sur son comportement après l'injection sont primordiales : la présence de fracture peut, par exemple, réduire l'intégrité de la roche-couverture.

Dans le cas de gauche, le gaz injecté se retrouve libre et plaqué contre la roche-couverture (densité de  $0,5 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ ) comme une bulle d'air dans un niveau. Cette bulle peut migrer latéralement de part et d'autre du puits d'injection. Dans ce cas, les autres mécanismes de piégeage sont sollicités pour séquestrer le  $\text{CO}_2$ . En effet, le gaz va explorer un plus grand réseau poreux et favoriser le piégeage résiduel. L'allongement de la 'bulle' augmente la surface de contact entre le gaz et l'eau du réservoir, ce qui favorise le piégeage par dissolution. En revanche, les distances et les directions parcourues par la poche de gaz sont difficiles à prédire (Bachu, 2000).

#### **1.2.3.2 Le piégeage résiduel ou capillaire**

Le piégeage résiduel représente le premier frein à la migration du  $\text{CO}_2$  vers une éventuelle sortie. En effet, le  $\text{CO}_2$  injecté sous la forme supercritique ou gazeux migre vers le toit du réservoir (densité plus faible que l'eau), sous la roche-couverture, et suit généralement le sens d'écoulement de l'aquifère de l'horizon de stockage. Cette migration se fait par le réseau poreux du réservoir. Ainsi, une grande quantité de  $\text{CO}_2$  (environ 20% du volume total) se retrouve piégée dans les interstices du réservoir (Bradshaw et al., 2007). Plus le  $\text{CO}_2$  initial parcourt de distance avant d'être stoppé par un obstacle naturel et plus la part du piégeage capillaire est importante.

#### **1.2.3.3 Le piégeage par dissolution**

Au cours du temps, le  $\text{CO}_2$  piégé dans la roche-réservoir se dissout peu à peu dans l'eau. C'est le piégeage par dissolution. L'eau chargée en  $\text{CO}_2$  dissous (jusqu'à 44 g/l), plus lourde que l'eau environnante, va donc migrer au fond du réservoir (IPCC, 2005). Une interface eau-gaz associée à une vitesse d'écoulement plus grande dans le réservoir vont permettre une plus grande dissolution du gaz dans l'eau du réservoir. Le  $\text{CO}_2$  ainsi dissous a peu de chance de remonter sous forme gazeuse à la surface. Cependant, la dissolution du  $\text{CO}_2$  dans l'eau présente un risque d'acidification du milieu. Des réactions chimiques (précipitation /dissolution) peuvent avoir lieu au sein du réservoir mais également au niveau des roches-couverture (Appelo et al., 2004). Nous traiterons cette problématique dans le Chapitre 1.3:Risques liés au stockage de  $\text{CO}_2$ .

#### **1.2.3.4 Le piégeage minéralogique**

Comme mentionné dans le paragraphe précédent sur le piégeage par dissolution, des réactions chimiques avec la roche-hôte et/ou couverture transformeront alors ce  $\text{CO}_2$  dissous en minéraux carbonatés. On parle de piégeage minéral mais ceci ne concerne qu'une échelle de temps de plusieurs milliers d'années. C'est pourquoi de nombreuses études sont menées sur des injections de  $\text{CO}_2$  à l'intérieur de roches basaltiques riches en magnésium, favorables à la précipitation de minéraux carbonatés (§1.2.2.4 Les nouveaux concepts).

### **1.2.4 Exemples de projets CSC**

Sur le site internet SCCS (Scottish Carbon Capture and Storage, <http://www.sccs.org.uk>), une carte interactive repère et inventorie tous les projets CSC existants, pilotes ou en développement

dans le monde (Figure 13). Le mode de captage, le type de réservoir, l'éventualité d'une valorisation du CO<sub>2</sub> et les financements sont, par exemple, des données disponibles sur leur site.



Figure 13 : Projets de recherche et sites de stockage à l'essai dans le monde (source : <http://www.sccc.org.uk>)

On remarque sur cette carte que la plupart des projets pilotes CSC sont réalisés en Amérique du Nord et en Europe. La Chine, l'Australie ainsi que les pays producteurs de gaz et d'hydrocarbure, comme le Qatar et le Bahreïn, portent généralement des projets de CSV. Sur les 234 projets de stockage comptabilisés en 2007, trois exemples de stockage ont retenus notre attention : le projet Weyburn au Canada, le projet Sleipner en mer du Nord, et celui de Lacq en France.

#### 1.2.4.1 Le projet Weyburn au Canada

Le Projet Weyburn au Canada est un site pilote combinant depuis 2000 le stockage de CO<sub>2</sub> et la récupération assistée de pétrole. L'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) y a ensuite développé un projet de recherche ayant pour objectif d'étudier le stockage géologique du CO<sub>2</sub> dans un réservoir pétrolier et d'examiner la possibilité de concilier récupération de pétrole et stockage à long terme. La première phase du projet (2001-2004) a déjà permis d'obtenir des résultats dans le domaine de la modélisation et de la surveillance du CO<sub>2</sub> dans le sous-sol ainsi que dans le domaine de l'évaluation des performances et des risques du stockage. La deuxième phase (2005-2011) visait à réaliser un guide portant à la fois sur les aspects techniques et réglementaires du stockage du CO<sub>2</sub>.

#### 1.2.4.2 Le projet Sleipner en mer du nord

Sleipner a été le premier projet au monde à mettre en oeuvre le procédé CCS en condition offshore. Sleipner est une plateforme gazière où Statoil exploite une ressource de gaz naturel : le méthane. Ce gaz naturel contient environ 9% de CO<sub>2</sub>. Le but du projet est donc de séparer le CO<sub>2</sub> contenu dans le méthane et de le réinjecter dans l'aquifère salin (appelé Utsira) situé à 1000 mètres en-dessous du plancher de la mer (Figure 14). Ainsi, 2800 tonnes de CO<sub>2</sub> sont quotidiennement séparés et injectés. Depuis 2010, environ 12 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> ont été injectées dans l'aquifère salin Utsira à 3km de la plateforme.

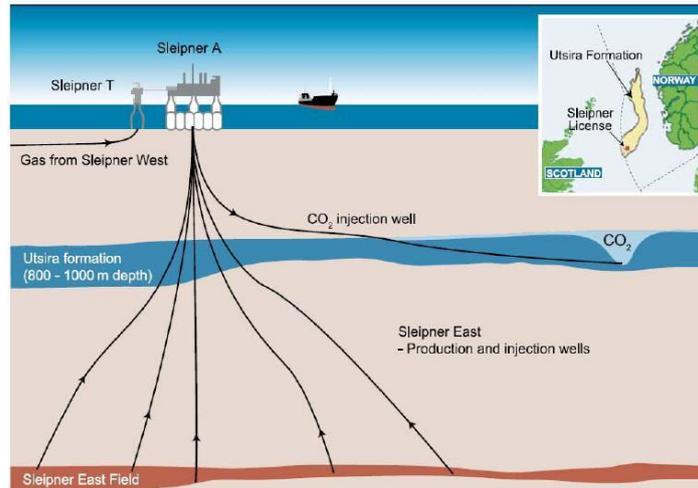


Figure 14 : Schématisation de l'extraction de gaz et de l'injection du CO<sub>2</sub> sur le site de Sleipner (IPCC, 2005)

### 1.2.4.3 Le projet Lacq en France

Le site de Lacq (Pyrénées-Atlantiques) a été le premier site européen à tester la chaîne complète du procédé CSC. Le CO<sub>2</sub> y est capturé, transporté et stocké. Le CO<sub>2</sub> est capté par oxycombustion depuis la plateforme industrielle d'extraction de gaz naturel de Lacq. Le CO<sub>2</sub> est ensuite transporté sur le site de Rouse, 27 Km plus loin, à l'aide de pipeline. Le CO<sub>2</sub> est ensuite injecté dans les réservoirs épuisés du site de Rouse à 4500 mètres de profondeur. Pendant deux ans, environ 120 000 tonnes de CO<sub>2</sub> vont être captés puis stockés. Cette expérience de stockage dans un gisement épuisé doit aussi permettre de valider la méthodologie et les outils de surveillance de ce type de stockage pour des opérations futures à plus grande échelle. Elle devrait également permettre d'acquérir des connaissances complémentaires à d'autres projets internationaux.

### 1.2.5 Conclusion

Le captage/stockage géologique du CO<sub>2</sub> est un procédé prometteur pour réduire significativement les émissions de CO<sub>2</sub> dans les secteurs de l'énergie et de l'industrie. Le rapport du GIEC (IPCC, 2006) estime que cette solution technologique pourrait représenter 15 à 55 % de la totalité des réductions d'émissions requises d'ici à 2100 pour stabiliser le niveau de concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Il est important de souligner que la filière CSC ne va pas résoudre, à elle seule, toutes les émissions anthropogéniques de CO<sub>2</sub>. De plus, ce procédé est lui-même émetteur de carbone. En effet, la mise en œuvre du processus captage-transport-stockage va engendrer des émissions de CO<sub>2</sub>. Dans le cas d'une valorisation du CO<sub>2</sub> dans les gisements d'hydrocarbure, l'injection de CO<sub>2</sub> va permettre l'extraction de plus de pétrole. Paradoxalement, ce procédé va donc provoquer des émissions supplémentaires de CO<sub>2</sub> dans le secteur du transport par exemple. La notion de « CO<sub>2</sub> évité » est donc importante et doit être prise en compte dans les calculs de « droit à émettre » de chaque pays. Trois types de réservoir sont envisagés pour accueillir le dioxyde de carbone. Les aquifères salins sont ceux qui présentent la plus grande capacité de stockage et qui sont disponibles sur toute la surface du globe. Les gisements de pétrole sont quant à eux moins fréquents et représentent un plus petit volume de stockage. Mais du fait de leur exploitation, ces réservoirs sont bien connus et déjà équipés (puits de forage/d'injection) pour une valorisation et un stockage. Enfin, les veines de charbon inexploitées, riches en méthane, permettent une valorisation et un piégeage plus sûr du dioxyde de carbone grâce à l'affinité entre le charbon et le CO<sub>2</sub>. Plusieurs projets pilotes de CSC sont réalisés dans le monde et des millions de tonnes de CO<sub>2</sub> sont déjà retournés dans notre

sous-sol. Dans tous les cas envisagés, la présence d'une roche-couverture est nécessaire à la faisabilité des CSC. La question inévitable et obligatoire concerne la sécurité et la pérennité des sites de stockage. Comment le CO<sub>2</sub> va-t-il se comporter sur le long terme ? La stabilité de la roche-couverture et du site de stockage sera-t-elle pérenne ? Où et comment le CO<sub>2</sub> va-t-il migrer ? Les risques liés au stockage géologique de CO<sub>2</sub> doivent être anticipés et étudiés avant tout développement à échelle industrielle.

### Chapitre 1.3: Risques liés au stockage de CO<sub>2</sub>

Comme pour le stockage géologique des déchets radioactifs, les sites de stockage de CO<sub>2</sub> doivent assurer un confinement à l'échelle des temps géologiques. On peut identifier trois principales périodes de vie pour la filière CSC (Figure 15). La première, la période de conception, permet la réalisation d'un « état zéro » du site et des alentours du stockage. La seconde période est celle d'exploitation, divisée en trois phases : la construction (installation des centrales de captage, creusement des puits d'injection et construction des réseaux d'acheminement), puis la phase d'injection jusqu'au remplissage du réservoir, et enfin la phase de fermeture avec le scellement des puits et le monitoring des sites de stockage. La troisième et dernière période est la période d'abandon, elle-même divisée en deux phases : une phase de mémoire, correspondant au temps pendant lequel l'humanité conserve en mémoire le site de stockage et une phase « long terme » ou « d'oubli » où l'existence même d'un stockage et de ses risques associés auront été oubliés. (INERIS, 2010)

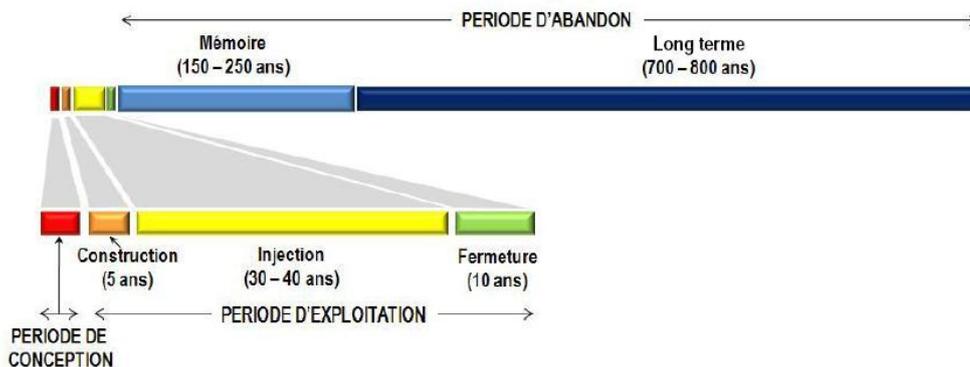


Figure 15 : Périodes de vie d'un complexe CSC (durées approximatives) source INERIS (2010)

La caractérisation des comportements physiques et géochimiques des réservoirs et de leur roche-couverture sont primordiaux pour anticiper les risques potentiels de fuites de CO<sub>2</sub> depuis les sites de stockage vers les couches géologiques supérieures ou vers la surface. Dans cette partie, les aléas liés au captage ou au transport du CO<sub>2</sub> ne seront pas abordés. Nous n'aborderons que les risques liés au stockage géologique du CO<sub>2</sub>. Le comportement chimique du CO<sub>2</sub> en condition de stockage ainsi que les conséquences géochimiques au niveau des points de faiblesse de la roche-couverture en présence de CO<sub>2</sub> seront la priorité dans ce chapitre.

#### 1.3.1 Ciblage des risques liés au stockage de CO<sub>2</sub>

Le risque majeur dans le cas d'un stockage géologique est bien évidemment le risque de fuites. La roche-couverture est le principal rempart à toute migration du gaz vers les couches géologiques supérieures et vers la surface. Il est donc important de cibler ses points de faiblesse afin d'anticiper et de remédier à d'éventuelles fuites.

### 1.3.1.1 Les points de faiblesse des sites de stockage

Bien que les mécanismes de fuite soient spécifiques à chaque réservoir, il est possible d'identifier quelques types majeurs d'événements ou de situation à l'origine de fuites (INERIS, 2010):

- La survenue d'événements naturels sismiques ou volcaniques
- La fragilité de la roche-couverture, à cause de sa minéralogie ou bien de l'existence de zones fracturées ou de failles naturelles permettant des connections entre le réservoir et les couches géologiques supérieures
- La présence de forages mal construits, mal scellés, voire même oubliés pourrait alors servir de véritables courts-circuits vers la surface. Celia et al. (2005) citent l'exemple de la Province d'Alberta (Canada), où plus de 350 000 puits ont été répertoriés en 2005 et où l'on perce 15 000 nouveaux puits chaque année. Ils signalent notamment qu'une proportion significative de puits est abandonnée sans aucune surveillance.

Les sites de stockage, et en particulier les roches-couvertures, montrent ainsi trois zones de faiblesse résumées dans le rapport de CO<sub>2</sub>, Géonet de 2008, permettant d'éventuelles fuites vers la surface (Figure 16).

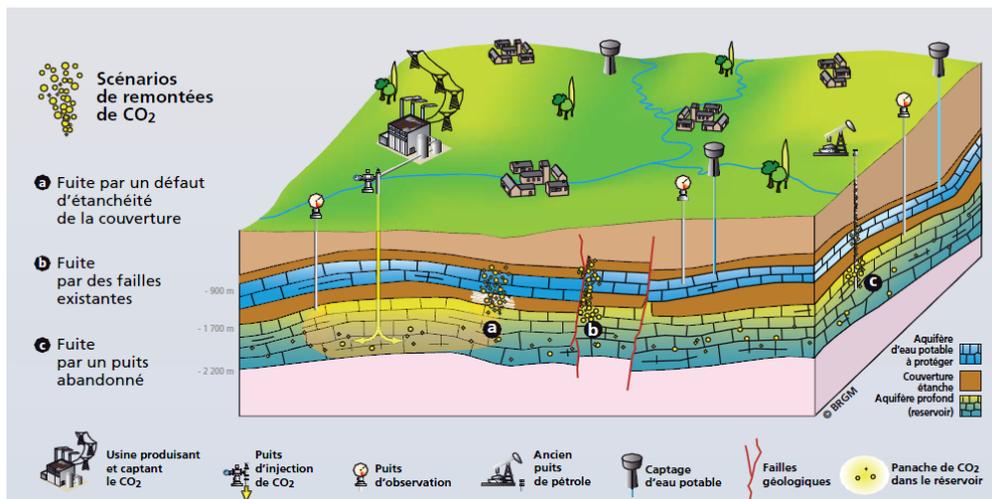


Figure 16 : Graphique CO<sub>2</sub> Geonet: exemples de scénarios potentiels de fuite.

Ces points de faiblesse, potentiellement responsables de fuites, peuvent être regroupés en deux catégories. La première catégorie regroupe tous les phénomènes de corrosion des éléments constitutifs des puits d'injections (cimentation, tubage, cuvelage, équipement) (INERIS, 2010). La deuxième catégorie concerne tous les mécanismes de dégradation liés à des perturbations mécaniques, hydrauliques, thermiques ou chimiques appelés THMC (thermo-hydro-mécano-chimique) survenant au cours du creusement et de l'équipement du puits ou pendant les phases d'injection et de post-injection du CO<sub>2</sub>. Les processus physico-chimiques de dégradation seront détaillés dans le Chapitre 1.4: Conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub> sur une roche-couverture de type argilite et sur ses points de faiblesse.

### 1.3.1.2 Les fuites liées aux puits d'injection

Les risques de fuites liées aux puits d'injection dépendent de plusieurs facteurs (INERIS, 2010). Tout d'abord, l'architecture du puits doit être en parfaite adéquation avec les couches géologiques qu'il traverse. Les couches géologiques les plus vulnérables traversées par le puits doivent avoir une protection adaptée. Ensuite, les puits et les éléments employés (tête de puits

etc.) doivent être composés de matériaux compatibles avec une injection de CO<sub>2</sub> et doivent être aptes à supporter les pressions, les volumes et les températures maximales envisagées dans le stockage. Enfin, les puits doivent montrer une étanchéité sur le long terme pour tous les éléments le constituant. La Figure 17 schématise les différentes possibilités de fuite le long d'un puits. Des dégradations peuvent survenir au niveau des ciments (bouchon et autour du cuvelage (c)), au niveau du cuvelage(d), au niveau des interfaces entre le ciment et l'argile (f), entre le ciment et le tubage (a) et (b).

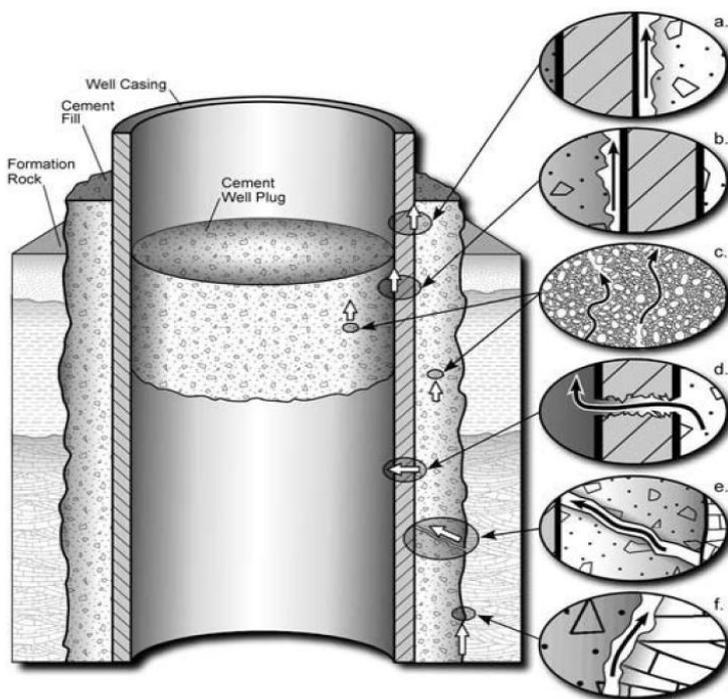


Figure 17 : possibilités de fuite le long d'un puits d'injection schématisé par Gasda et al. (2004) dans GIEC (2005) CSC

### 1.3.1.3 Les fuites liées aux THMC

Les perturbations de nature thermo-hydro-mécano-chimique (THMC) susceptibles de provoquer des fuites (INERIS, 2010) concernent principalement les perturbations de la roche-réservoir et des fluides qui l'imprègnent. Elles impactent également au niveau de la roche couverture. Elles pourraient être directement induites par :

- l'injection du CO<sub>2</sub> à l'état supercritique ;
- les impuretés associées au CO<sub>2</sub> lors de son captage : O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, etc ;
- les réactions chimiques avec la roche, la matière organique ou les minéraux présents en profondeur, y compris des éléments-traces tels que des métaux lourds ou actinides (dissolution ou précipitation de la roche-réservoir/couverture, variation de porosité ou fissuration, remobilisation d'éléments-traces).

### 1.3.1.4 Les risques associés aux fuites de CO<sub>2</sub>: types de fuite

La Figure 18, présentée dans le rapport n°1 de l'INERIS, résume assez bien l'ensemble des risques associés aux fuites de CO<sub>2</sub>. En effet, la corrosion des puits d'injection, l'altération de la roche-couverture, la présence de failles naturelles ou encore la migration horizontale lointaine du CO<sub>2</sub> peuvent amener à une contamination d'un aquifère supérieur et/ou à une fuite vers la surface. Les fuites peuvent alors être de deux types : soudaines ou diffuses.

### **Les fuites soudaines**

Les fuites soudaines peuvent être le résultat de l'ouverture d'une faille sismique ou d'une éruption de puits (bien connu des foreurs sous le nom de « well blow out »). Les conséquences peuvent être dans le premier cas un relargage important de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ou une accumulation asphyxiante de CO<sub>2</sub> dans une dépression topographique (du fait de la densité plus lourde que l'air du CO<sub>2</sub>). Dans le cas d'une éruption de puits, une expulsion violente de fluides (eau + CO<sub>2</sub>) et de particules peut se produire.

Des exemples de fuites soudaines peuvent être cités : l'exemple du lac Nyos au Cameroun où, après une secousse sismique, une poche de gaz située au fond du lac (lac limniques) s'est retrouvée en une fraction de seconde sur les versants du volcan tuant 1700 personnes (Allard et al., 1989).

### **Les fuites diffuses**

Les fuites diffuses apparaissent suite à un défaut de conception d'un puits d'injection, ou à une dégradation lente des puits d'injection et/ou des roches-couvertures ainsi que des couches géologiques supérieures. Les conséquences des fuites diffuses (en sub-surface et en surface) sont les suivantes :

- Une acidification des eaux des aquifères plus superficiels, voire des eaux de surface, jusqu'à un pH de 4 ou 5 (Damen et al., 2006);
- une accumulation de CO<sub>2</sub> (et éventuellement d'autres gaz) dans des lieux non ventilés (dépressions topographiques, caves...) pouvant entraîner des impacts sur l'homme et l'environnement.

Des fuites diffuses de CO<sub>2</sub> sont observables dans la nature, comme celles observées à la surface des mares de Sainte-Marguerite dans le Puy-de-Dôme, où les flux de CO<sub>2</sub> mesurés pouvaient atteindre en certains points  $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  (Battani, 2008).

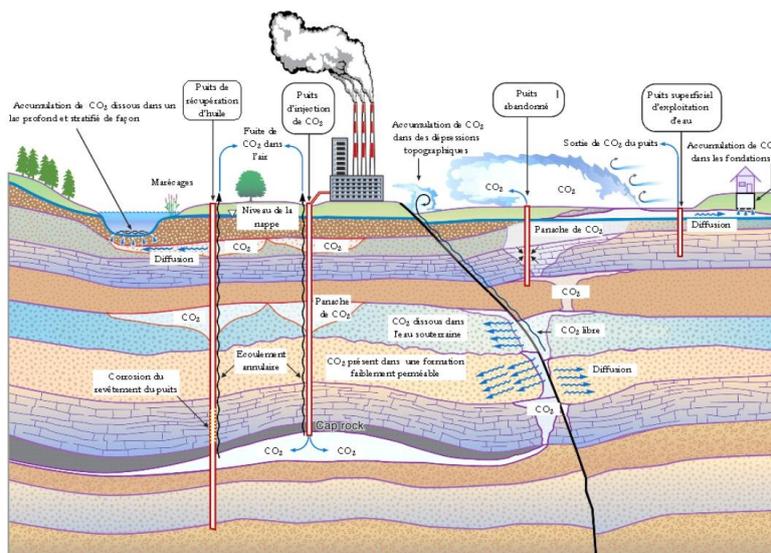


Figure 18 : Schématisation des risques associés au stockage géologique du CO<sub>2</sub>. Graphique : INERIS, source : Hovorka et al (2004).

## 1.3.2 Généralité sur le CO<sub>2</sub>

### 1.3.2.1 Sa toxicité

L'atmosphère contient 0,035% de CO<sub>2</sub>. A forte concentration, le CO<sub>2</sub> devient un gaz asphyxiant puis toxique pouvant entraîner la mort. Les effets du CO<sub>2</sub> sur l'homme décrits dans ce paragraphe proviennent de la fiche toxicologique (FT 238) de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).

#### Toxicité aiguë sur l'homme

L'importance des effets observés dépend de sa concentration dans l'atmosphère et de nombreux facteurs physiologiques (âge du sujet, état vasculaire...) ou climatiques (température extérieure, pression partielle d'oxygène...) :

- A partir de 2% de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère apparaissent les premières manifestations cliniques qui se traduisent par une augmentation de l'amplitude respiratoire ;
- A partir de 5% s'y ajoutent des céphalées, une sensation de vertige ainsi que les premiers effets cardiovasculaires et vasomoteurs (augmentation de la fréquence cardiaque et de la pression artérielle, vasodilatation périphérique) ;
- A 10%, on peut observer des troubles visuels (parfois associés à une dégénérescence rétinienne), des tremblements, une hypersudation et une hypertension artérielle avec perte de connaissance chez certains sujets, si l'exposition dure une dizaine de minutes ;
- Lorsque l'on avoisine 20%, des troubles graves d'apparition rapide peuvent survenir, parfois compliqués d'une lyse musculaire : dépression respiratoire, convulsion, coma et mort ; il existe de nombreux cas de morts accidentelles brutales liés à l'inhalation de fortes concentrations de CO<sub>2</sub> accumulé dans des lieux confinés (silos, caves) ou à des catastrophes environnementales (Lac Nyos au Cameroun).

En outre, l'inhalation de concentrations comprises entre 2 et 10% peut entraîner une broncho-dilatation chez l'asthmatique en crise.

### 1.3.2.2 Présentation physico-chimique et thermodynamique du CO<sub>2</sub>

Le dioxyde de carbone, gaz carbonique ou encore anhydride carbonique est une molécule composée d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène reliés par des liaisons covalentes dont la formule est CO<sub>2</sub> et la structure est O=C=O.

Sous conditions normales de température et de pression, le CO<sub>2</sub> est un gaz incolore et inodore, sa masse molaire est de  $44,0095 \pm 0,0014 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . C'est un gaz thermodynamiquement stable, plus lourd que l'air. Sa masse volumique vaut  $1,872 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

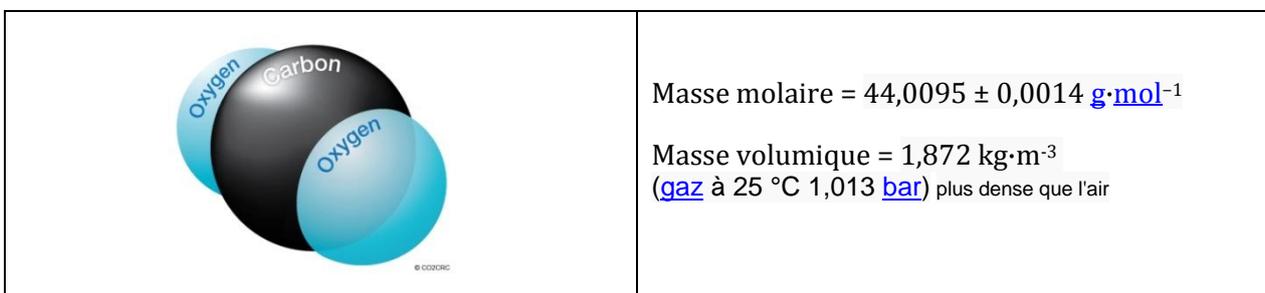


Figure 19 : La molécule de CO<sub>2</sub> et ses caractéristiques (source : Wikipédia et image CO2CRC ©)

#### Les phases du CO<sub>2</sub> :

Comme tous les corps purs, le CO<sub>2</sub> peut se présenter sous la forme solide, liquide ou gazeuse selon les conditions de température et de pression. Le diagramme de phase (Figure 20) renseigne sur l'état du CO<sub>2</sub> à une température et une pression données. Le point triple représente les conditions où le CO<sub>2</sub> peut se retrouver sous tous ses états. La courbe séparant les conditions dans lesquelles le CO<sub>2</sub> se trouve liquide ou gazeux se termine par le point critique. Ce point est caractérisé par une température critique T<sub>c</sub> et une pression critique p<sub>c</sub> (T<sub>c</sub> = 31 °C, p<sub>c</sub> = 7,38 MPa). Au-delà du point critique, c'est-à-dire à une pression supérieure à la pression critique et à une température supérieure à la température critique, une seule phase existe : l'état supercritique, pseudo-état intermédiaire entre l'état gazeux et l'état liquide. On pourrait simplifier en disant qu'à l'état surpercritique le CO<sub>2</sub> est un gaz se comportant comme un liquide.

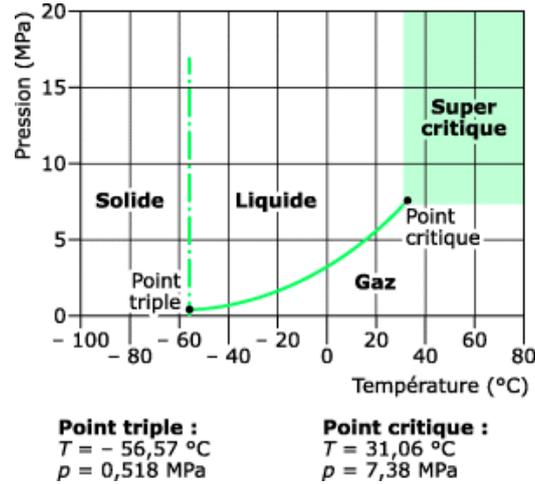
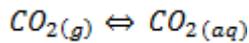


Figure 20 : Diagramme de phases du CO<sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression (source :<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-environnement-42517210/utilisation-du-co2-super critique-comme-solvant-de-substitution-in5/principe-in5technoniv10002.html>)

### Dissolution du CO<sub>2</sub>, chimie des carbonates et pH

Les échanges CO<sub>2</sub>-eau se font très rapidement. L'équilibre de dissolution et de dégazage du CO<sub>2</sub> s'écrit :



Équation 1

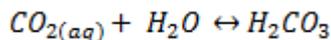
La loi de Henry permet de calculer la quantité de CO<sub>2</sub> mise en solution:

$$[CO_2]_{aq} = K_0 \cdot P_{CO_2}$$

Équation 2

La concentration dans la phase aqueuse ([CO<sub>2</sub>]<sub>aq</sub>) est proportionnelle à la pression partielle P<sub>CO<sub>2</sub></sub> dans la phase gazeuse. Le K<sub>0</sub> est l'inverse de la constante de Henry et est fonction de la pression et de la température (Michard, 2002).

Une partie minoritaire du CO<sub>2</sub> aq va se combiner, environ 1 pour 250 à 25°C, (Bachaud, 2010) avec l'eau pour former un diacide, l'acide carbonique dont la constante d'équilibre K est donnée à 25°C (Appelo et al., 2004),(Équation 3,Équation 4):

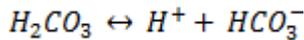


Équation 3

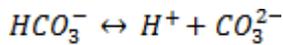
$$K = \frac{a_{H_2CO_3+CO_{2,aq}}}{a_{CO_{2,aq}}} = 10^{-1.5} \text{ à } 25^\circ C$$

Équation 4

L'acide carbonique se dissocie dans l'eau d'abord en ions hydrogencarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) plus communément appelés les ions bicarbonates puis ensuite en ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) de la manière suivante :



Équation 5



Équation 6

Les lois d'action de masse de ces deux étapes de dissociation s'écrivent :

$$\frac{a_{\text{H}^+_{\text{eq}}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-_{\text{eq}}}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3_{\text{eq}}}} = K_1 = 10^{-6.3} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad \frac{a_{\text{H}^+_{\text{eq}}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}_{\text{eq}}}}{a_{\text{HCO}_3^-_{\text{eq}}}} = K_2 = 10^{-10.3} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Équation 7

Et leur constante de dissociation  $K_1$  et  $K_2$  vaut respectivement  $10^{-6.3}$  et  $10^{-10.3}$  (rappel : le  $\text{pK} = -\log(K)$ ).

Lors de la dissociation de l'acide carbonique (Équation 5 et Équation 6), deux protons sont relâchés et acidifient ainsi la solution. Par conséquent, nous sommes capables d'estimer les espèces en solution en fonction du pH de la solution.

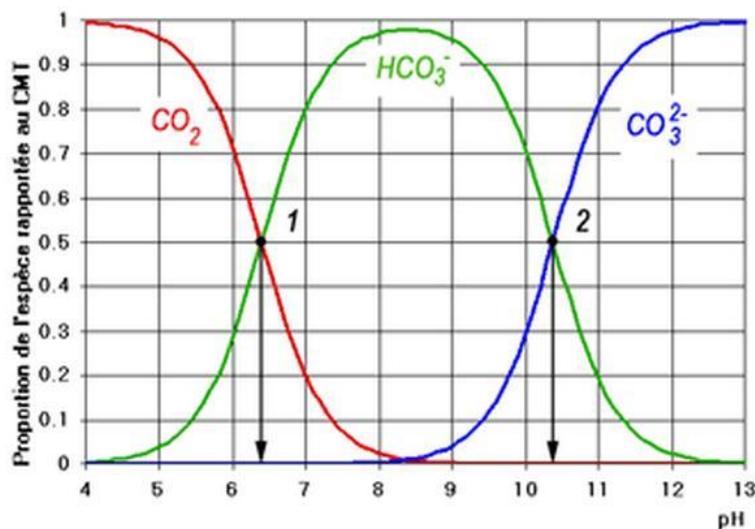


Figure 21 : Répartition, en fonction du pH, des différentes espèces carbonatées rapportées au Carbone Minéral Total (CMT) c'est à dire la concentration de l'espèce divisée par la concentration en CMT (température = 20°C).

Pour un pH inférieur à 4,4 l'espèce prédominante est le dioxyde de carbone. Pour un pH égal à 6,4 ( $\text{pH}=\text{pK}_1$ ) on a égalité des concentrations en dioxyde de carbone et en ions bicarbonates. Pour un pH égal à 10,4 ( $\text{pH}=\text{pK}_2$ ) on a égalité des concentrations en ions bicarbonates et en ions carbonates. Ces points sont notés 1 et 2 sur la (Figure 21). Au dessus d'un pH égal à 12,4 l'ion carbonate est l'espèce prédominante. En dessous d'un pH égal à 8,3 l'espèce carbonate se trouve en quantité négligeable.

### 1.3.3 Comportement du CO<sub>2</sub> en condition de stockage

En mettant de côté le fait que le gaz capté peut contenir des impuretés, le fluide injecté sera essentiellement du CO<sub>2</sub>. Il pourra se trouver dans deux états selon le type de réservoir : gazeux (dans les veines de charbon) ou supercritique (dans les aquifères salins et les gisements d'hydrocarbure). Comme nous l'avons vu précédemment, le CO<sub>2</sub> change de phase en fonction de la pression et de la température et une fois dissout, il acidifie le milieu. En condition de stockage, le CO<sub>2</sub> est donc amené à évoluer et peut ainsi se retrouver sous différentes phases. En solution, il acidifiera les saumures.

#### 1.3.3.1 Changements de densité et de volume du CO<sub>2</sub> avec la profondeur

En géologie, la pression et la température augmentent en fonction de la profondeur. La densité du CO<sub>2</sub> varie selon la profondeur du stockage. Pour deux réservoirs de même taille, le plus profond permettra de stocker plus de CO<sub>2</sub>. Comme le montre la Figure 22, en prenant en compte la pression hydrostatique et un gradient géothermique de 25 °C/km (commençant à 15°C à la surface), la densité du dioxyde de carbone augmente rapidement jusqu'à approximativement 800 mètres de profondeur. Les ballons représentent le volume de gaz qu'occupera le CO<sub>2</sub> en fonction de la profondeur. Au-delà de 800 m, le CO<sub>2</sub> passe sous la forme liquide supercritique plus dense (volume représenté par les gouttes) et après 1,5 km de profondeur, sa densité et son volume spécifique deviennent constants. Ainsi, un volume de gaz de 100 m<sup>3</sup> en surface n'occupera que 0.27 m<sup>3</sup> à 2.5km de profondeur.

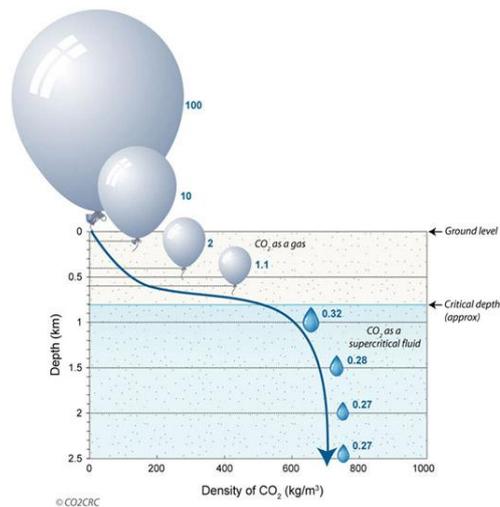


Figure 22 : Changement de volume et de densité du CO<sub>2</sub> en fonction de la profondeur (IPCC, 2005 image CO2CRC ©)

#### 1.3.3.2 Solubilité du CO<sub>2</sub> en situation de stockage

Bachu et Adam (2003) ont travaillé sur les capacités de stockage du CO<sub>2</sub> dans les aquifères salins, ainsi que Duan et Sun (2003) qui ont compilé les données obtenues entre 1939 et 1993 sur la solubilité du CO<sub>2</sub> (en fonction de la salinité, de la température et de la pression) d'un grand nombre d'expériences. Une compilation de ces données expérimentales réalisées à différentes concentrations de NaCl, sous plusieurs conditions de pression et de température est donnée dans la thèse de L. Luquot (2008) (Figure 23).

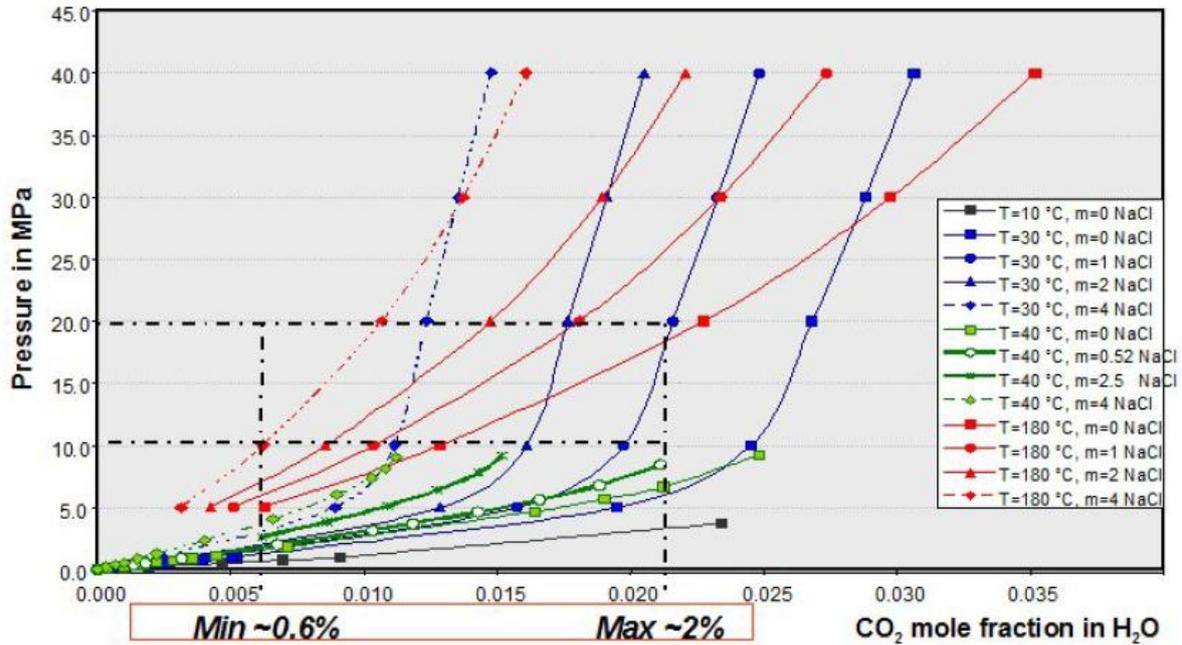


Figure 23 : Solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température, de la pression et de la température (Luquot, 2008)

De manière générale, la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente avec la pression. Elle diminue puis augmente à nouveau en fonction de l'augmentation de la température et elle diminue fortement lorsque la salinité augmente.

### 1.3.3.3 Acidification de saumure

Une fois dissout, le CO<sub>2</sub> libère des ions H<sup>+</sup> en solution (Équation 5 ; Équation 6) et acidifie le milieu. En considérant une eau pure, une phase gazeuse de CO<sub>2</sub> et des fluides idéaux, la combinaison des équilibres chimiques et la condition d'électroneutralité peut être utilisée pour estimer la baisse du pH:

$$C_{H^+} = C_{HCO_3^-} + 2C_{CO_3^{2-}} + C_{OH^-}$$

Équation 8

Avec  $C_i$  : la concentration de l'espèce I (mol/L)

Dans les conditions acides, les ions carbonates et hydroxydes sont négligeables et l'Équation 8 devient :

$$C_{H^+} = C_{HCO_3^-}$$

Équation 9

Combinée avec les équations 5, 6 et 7, cette expression est obtenue en reliant la pression de CO<sub>2</sub> au pH de la solution de la manière suivante, ici à 25 °C (Appelo et Postma, 2004) :

$$pH = -0.5 \log \left( 10^{-7.8} \frac{P_{CO_2}}{P_{nom}} \right) = -0.5 \log (10^{-7.8} \cdot p_{CO_2})$$

Équation 10

Avec :  $P_{CO_2}$ , la pression partielle de CO<sub>2</sub> (bar) ;  $P_{norm}$ , une pression de normalisation égale à 1 bar et  $p_{CO_2}$ , la pression partielle normés de CO<sub>2</sub> (-)

Une pression de 80 bar conduirait la solution d'eau pure à un pH de 3, et une pression de 1 bar, l'amènerait tout de même à un pH de 4. Le CO<sub>2</sub> (gazeux), même à faible pression, a la capacité de rendre un milieu très acide. Dans ces conditions, des réactions chimiques peuvent survenir entraînant des dissolutions ou des précipitations (Andreani et al., 2008). L'altération des roches-réservoirs ou couvertures peut avoir des conséquences gênantes, voire catastrophiques. En effet, si une précipitation de calcite se produit au sein de la roche-réservoir, les capacités de stockage et les facilités d'injection se trouveront amoindries (Bachaud, 2010). Si les propriétés pétrophysiques de la roche-couverture sont lourdement altérées par la dissolution des minéraux la composant, alors les fuites vers les niveaux géologiques supérieurs et la surface sont envisageables.

### 1.3.4 Conclusion

Une fois injecté, le CO<sub>2</sub> va évoluer au sein de la roche-réservoir. Il pourra changer d'états, migrer et interagir avec son nouvel environnement. L'acidification des saumures peut engendrer des phénomènes de dissolution et/ou de précipitation au sein de la roche-réservoir mais également au niveau de la roche-couverture. Une fuite de CO<sub>2</sub> depuis le réservoir pourrait avoir des conséquences dramatiques. Il est donc primordial d'anticiper les dégradations pour mieux prévenir les risques de fuites. Plusieurs aléas ont donc été identifiés au sein de la roche-couverture. Leur composition minéralogique, la présence de fractures naturelles et de puits d'injection sont les principales faiblesses des roches-couvertures.

## Chapitre 1.4: **Conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub> sur une roche-couverture de type argilite et sur ses points de faiblesse**

L'injection de CO<sub>2</sub> dans les réservoirs (gisement d'hydrocarbure, gaz, aquifères salins et veines de charbon) va perturber chimiquement la roche-réservoir (hôte) mais également la roche-couverture. Les caractéristiques requises des roches-couvertures (faibles valeurs de porosité et de perméabilité) pour assurer un confinement efficace risquent fort d'évoluer. Le but est donc d'estimer comment et à quelle intensité se fera l'impact du CO<sub>2</sub> sur ces roches-couvertures ainsi que sur leurs points de faiblesse (énumérés au Chapitre 1.3:Risques liés au stockage de CO<sub>2</sub>). Après avoir défini ce qu'était une roche-couverture de type argilite ainsi que les propriétés de transport lui étant associées, cette partie sera consacrée aux conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub> sur les argilites, les fissures, les ciments et leurs interfaces.

### 1.4.1 Caractéristiques d'une roche-couverture de type argilite

#### 1.4.1.1 Généralité

Le rôle des roches-couvertures est de bloquer toute migration du CO<sub>2</sub> vers les couches géologiques supérieures. Elles se situent donc au-dessus du réservoir. Elles jouent un rôle essentiel dans le confinement du CO<sub>2</sub>, et ce, dès le début de l'injection. Les caractéristiques d'une bonne roche-couverture (GIEC 2005) sont d'avoir une faible porosité, une faible perméabilité et d'être peu fracturée naturellement (failles ouvertes ou remplies de calcite) ou artificiellement

(présence de puits d'injection pouvant s'apparenter à des failles remplies de ciment). Ces roches-couvertures peuvent être de plusieurs types : argilite, calcaire ou bien évaporite (sel). Les argilites en sont les plus représentatives. En effet, selon Grunau (1987), les argilites représentent presque 100% des roches-couvertures en Europe, en Amérique et en Extrême Orient. Elles ne représentent que 30% pour le Moyen-Orient et l'Afrique, le reste étant essentiellement des roches de type évaporites. Les argilites sont des roches sédimentaires. Ce sont des argiles cimentées et massives. Lorsqu'elles sont finement stratifiées et qu'elles se délitent facilement en fines couches, on les appelle argiles litées ou schistes argileux (définition du guide Delachaux, 2001 : *guide des minéraux, roches et fossiles*). Les grains des minéraux composant une roche de type argilite sont généralement trop fin pour les distinguer à l'œil nu et même au microscope. Les argilites sont généralement un mélange de minéraux argileux très fins, d'où leurs propriétés de confinement idéales dans le cadre d'un stockage (porosité et perméabilité très faibles). S'ajoutent à la matrice argileuse du quartz, des feldspaths, des micas et des minéraux carbonatés (calcite et/ou dolomite). Elles contiennent généralement des cristaux bien formés de pyrite et/ou de gypse. Les argilites sont généralement des formations fossilifères. Des fissures naturelles sont possibles. Dans le cas de fissures anciennes, elles sont fréquemment remplies d'une re-précipitation de calcite ou de pyrite. Ces roches argileuses sont également largement étudiées en tant que potentielles roches « hôtes » pour l'implantation d'une installation de stockage géologique de déchets radioactifs. La formation argileuse est l'ultime barrière pouvant emprisonner pendant plusieurs milliers d'années de tels déchets (ANDRA, 2005). Leurs capacités de confinement élevées font qu'elles sont envisagées pour accueillir de tels stockages.

#### 1.4.1.2 Propriétés de transport des argilites

Le transport de particules et d'éléments chimiques au sein des argilites est extrêmement lent. L'écoulement y est quasi nul à inexistant. Le transport au sein des argilites, en l'absence de faille, n'est que diffusif. La présence de failles et de surpressions exercées sur la roche peuvent engendrer des mouvements de fluide. Le transport est alors convectif (Savoie et al., 2003, 2008 a et b et Matray et al., 2005)

##### La diffusion

La diffusion est la propagation d'une espèce chimique dans un milieu, sous l'effet d'un mouvement brownien (mouvement aléatoire d'une particule dans un fluide) des molécules le composant. Le mouvement est provoqué par un gradient de potentiel chimique. Ce phénomène est décrit par la première loi de Fick. Cette loi relie le flux d'une espèce chimique à un gradient de concentration dans un fluide libre.

$$\vec{j} = -D_0 \vec{\nabla} C$$

Équation 11

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

Dans un milieu poreux saturé, la loi de Fick s'écrit selon l'Équation 12

$$\vec{j} = -D_e \vec{\nabla} C$$

Équation 12

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

Le rapport entre le coefficient de diffusion effectif ( $D_e$ ) et le coefficient en eau libre ( $D_0$ ) est appelé diffusivité du milieu poreux ou facteur de formation, noté  $D'$ . Il peut être exprimé en fonction de trois paramètres :

1. La porosité du milieu poreux, définie comme le rapport du volume de vide sur le volume total du matériau.
2. La tortuosité, définie comme le rapport de la longueur effective parcourue par une espèce dans le matériau et la distance la plus courte séparant les deux mêmes points
3. La constructivité, définie comme le rapport entre les sections minimales et maximales des pores.

La diffusivité s'écrit alors :

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

Équation 13

Avec :  $D'$  : la diffusivité (-),  $\varepsilon$  : sa porosité (-),  $\delta$  : sa constructivité (-) et  $\tau$  : la tortuosité du matériau (-).

Les principaux paramètres de transport, coefficient de diffusion et porosité sont généralement obtenus par des mesures pétro-physiques et par des expériences de diffusion traversante (Boisson et al., 2001 ; Motellier et al., 2006 & 2007 ; Patriarche et al., 2004) (expliquées dans la partie méthode et démarches expérimentales).

Les argilites ont des coefficients de diffusion compris entre  $10^{-10}$  et  $10^{-14}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Dans les argilites du Callovo Oxfordien (COx) de Bure par exemple, la majorité des radioéléments n'avanceraient que d'une dizaine de mètres en plusieurs milliers d'années (Dossier Argile, ANDRA, 2005 et Descostes et al., 2008)

### La convection

La convection est la propagation d'une espèce chimique dans un milieu, sous l'effet d'un mouvement de fluide. Dans des fractures ouvertes ou lorsque des pressions très élevées poussent un fluide, on dit que le transport de l'espèce se fait par perméation. Le processus de circulation est alors régi par la loi de Darcy (Équation 14). Le mouvement est provoqué cette fois-ci par un gradient de charge hydraulique de part et d'autre de la fissure ou de la formation argileuse.

$$Q = KA \frac{\Delta H}{L}$$

Équation 14

Avec  $Q$  : le débit volumique (m<sup>3</sup>/s),  $K$  : la conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité du milieu poreux (m/s),  $A$  : la surface de la section étudiée (m<sup>2</sup>), et  $\Delta H/L$  : Le gradient hydraulique ( $i = \Delta H/L$ ), où  $\Delta H$  est la différence des hauteurs piézométriques en amont et en aval de l'échantillon,  $L$  est la longueur de l'échantillon.

La formulation de la loi de Darcy s'écrit, pour des corps poreux hétérogènes et des fluides autres que l'eau, éventuellement compressibles, et avec des écoulements non-uniformes, sous la forme suivante :

$$\vec{u} = -\frac{k}{\mu}(\vec{\nabla}P - \rho\vec{g})$$

Équation 15

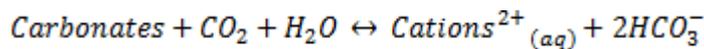
Avec :  $\vec{u}$  la vitesse de filtration (vecteur flux volumique de fluide) (m/s),  $P$  : la pression (kg/m/s<sup>2</sup>),  $\rho$  : la masse volumique du fluide (kg/m<sup>3</sup>),  $\mu$  : sa viscosité dynamique (kg/m/s),  $\vec{g}$  : le vecteur accélération de la pesanteur (m/s<sup>2</sup>) et  $k$  un coefficient, homogène à une longueur au carré (m<sup>2</sup>), pouvant avoir un caractère tensoriel, dépendant uniquement du milieu poreux, appelé perméabilité.

### 1.4.2 Conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub> sur des argilites de minéralogie différente

En présence de CO<sub>2</sub>, plusieurs minéraux sont susceptibles d'évoluer au sein des argilites.

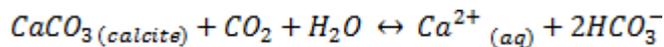
#### Les carbonates

Pour les roches-couvertures, le premier mécanisme géochimique lié à l'abaissement du pH est la dissolution des carbonates et en particulier la dissolution de la calcite. De manière générale, la dissolution des minéraux carbonatés permet la libération de métaux alcalino-terreux et de bicarbonate (Équation 16).



Équation 16

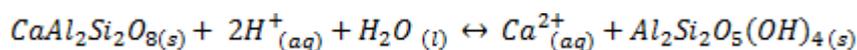
Avec l'abaissement du pH, la dissolution de la calcite, par exemple, libérera ainsi du calcium (Ca<sup>2+</sup>) et deux bicarbonates (Équation 17) :



Équation 17

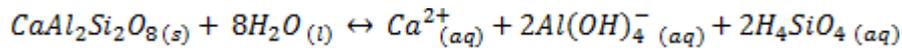
#### Les feldspaths

En présence de CO<sub>2</sub>, les feldspaths peuvent subir une kaolinisation et libérer de cette manière du potassium (K<sup>+</sup>), et du sodium (Na<sup>+</sup>) pour les feldspaths potassiques et sodi-potassiques ou alors du sodium et du calcium (Ca<sup>2+</sup>) pour les feldspaths sodi-calciques (appelés plagioclases). L'anorthite, un plagioclase dont la formule est CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, peut être prise en exemple car deux réactions de dissolution l'amènent à libérer du calcium en solution (rapport Ineris, 2010). La première réaction (Équation 18), conditionnée par la libération des ions H<sup>+</sup> lors de la solubilisation du CO<sub>2</sub> dans l'eau (Équation 19), libère du calcium et des particules de kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>).



Équation 18

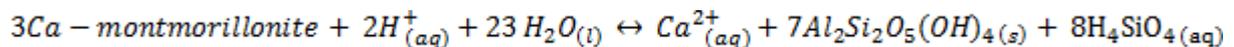
La seconde réaction (Équation 19) libère du calcium par sa propre dissolution dans l'eau :



Équation 19

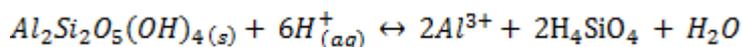
### Les argiles

Les argiles riches en métaux peuvent, elles aussi, libérer des ions tels que le Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, soit en libérant les ions emprisonnés entre les feuillets d'argiles (en augmentant la force ionique (Tertre et al., 2011)), soit par l'arrivée massive d'ions hydrogène, ou encore par la dissolution des argiles elles-mêmes. La montmorillonite en présence d'H<sup>+</sup> et d'eau libère du Ca<sup>2+</sup> et de la kaolinite selon la réaction suivante :



Équation 20

Des réactions de précipitation et/de dissolution peuvent survenir sur la kaolinite, et libérer des feldspaths en quantité ou de la montmorillonite par dissolution (Équation 21), permettant une mise en solution des ions aluminium.



Équation 21

Les minéraux argileux de type illite, chlorite et smectite sont également susceptibles de libérer des ions.

La libération de cations métalliques en quantité dans la solution peut lui faire atteindre un certain niveau de saturation par rapport à un minéral carbonaté. En effet, les cations en solution peuvent se recombinaer avec les ions carbonate ou bicarbonate pour précipiter sous la forme de minéraux carbonatés tel que la calcite (Newell et al., 2008 ; Brosse et al, 2005). Les études expérimentales d'Andreani et al (2003) (expliquées plus en détail dans le paragraphe ci-après) mettent principalement en évidence une dissolution de minéraux carbonatés. Cette dissolution s'accompagne d'une augmentation de la porosité. Nous verrons également les cinétiques de réaction un peu plus loin.

D'autres réactions chimiques peuvent être mises en jeu et la détermination des chemins réactionnels qui se développeront ainsi que leurs cinétiques sont délicats à prévoir car ils dépendent de la composition de la roche et de celle du fluide. L'ensemble de ces réactions doit être pris en compte car elles peuvent modifier la structure du milieu poreux (porosité et perméabilité), influencer sur les capacités du stockage (Haszeldine et al., 2005) et favoriser éventuellement l'ouverture de failles (Brosse et al., 2005).

### 1.4.3 Conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub> sur des fractures naturelles

La roche-couverture peut présenter des fissures naturelles ou artificielles provoquées par le creusement des puits ou par la pression d'injection de CO<sub>2</sub> dans le réservoir. Ces fractures peuvent être ouvertes ou fermées, c'est-à-dire remplies par la précipitation de minéraux tels que la calcite ou la pyrite.

Dans le cas de fractures ouvertes, le CO<sub>2</sub> a la possibilité de pénétrer plus en profondeur dans la roche-couverture. Le CO<sub>2</sub> sera alors en contact avec une roche-couverture pouvant présenter une nouvelle orientation stratigraphique (parallèlement à la stratigraphie par exemple) où les paramètres de transports sont plus rapides. (Patriarce, 2001). Dans ce cas, les conséquences géochimiques peuvent alors être accélérées. Dans le cas d'une fracture fermée (remplie de calcite), la dissolution de la calcite peut entraîner une fuite et engendrer un chemin préférentiel vers le niveau géologique supérieur. Andreani et al. (2008) ont testé les capacités de confinement d'une roche-couverture fracturée (artificiellement). Les argilites de Tournemire, roches analogues aux roches-couverture envisagées dans la filière CSC, ont été utilisées pour ces expériences. Du CO<sub>2</sub> dissous dans une eau initialement à l'équilibre avec la roche, puis gazeux a été injecté dans la fissure artificielle avec un débit constant. La valeur de pH pour la solution enrichie au CO<sub>2</sub> était proche de 5 et la température de 25°C. Dans ces conditions expérimentales, des grains de calcite et, dans une moindre mesure, des grains de silice présents dans la matrice argileuse, ont été dissous. Cette dissolution a eu pour conséquence une augmentation de la porosité sur les murs de la fracture. Cependant, la perméabilité de la matrice est restée stable. Le changement de porosité sans changement de perméabilité est expliqué de deux manières. Premièrement, les particules d'argile ont pu gonfler après une baisse des tensions locales en raison de la dissolution des phases de silice et de carbonate. Deuxièmement, l'assemblage des particules d'argile après la dissolution de la calcite et de la silice a pu produire des structures poreuses typiques avec de grands pores et des gorges très étroites. Cependant, la perméabilité est restée presque inchangée, même avec une porosité croissante, car le reste de l'argilite est resté cohésif. L'injection de flux cycliques de fluide acide (eau à l'équilibre avec l'argilite mais enrichie en CO<sub>2</sub>) et de CO<sub>2</sub> gaz, a quant à lui augmenté la perméabilité, dû à l'augmentation de l'ouverture de la fracture par dissolution et arrachement des particules d'argile. Cette situation est évidemment dangereuse en ce qui concerne l'intégrité de réservoir. La Figure 24 montre l'évolution physique des argilites de Tournemire au début et en fin d'expérience. Les mécanismes expliquant l'évolution minéralogique et physique de la roche y sont schématisés.

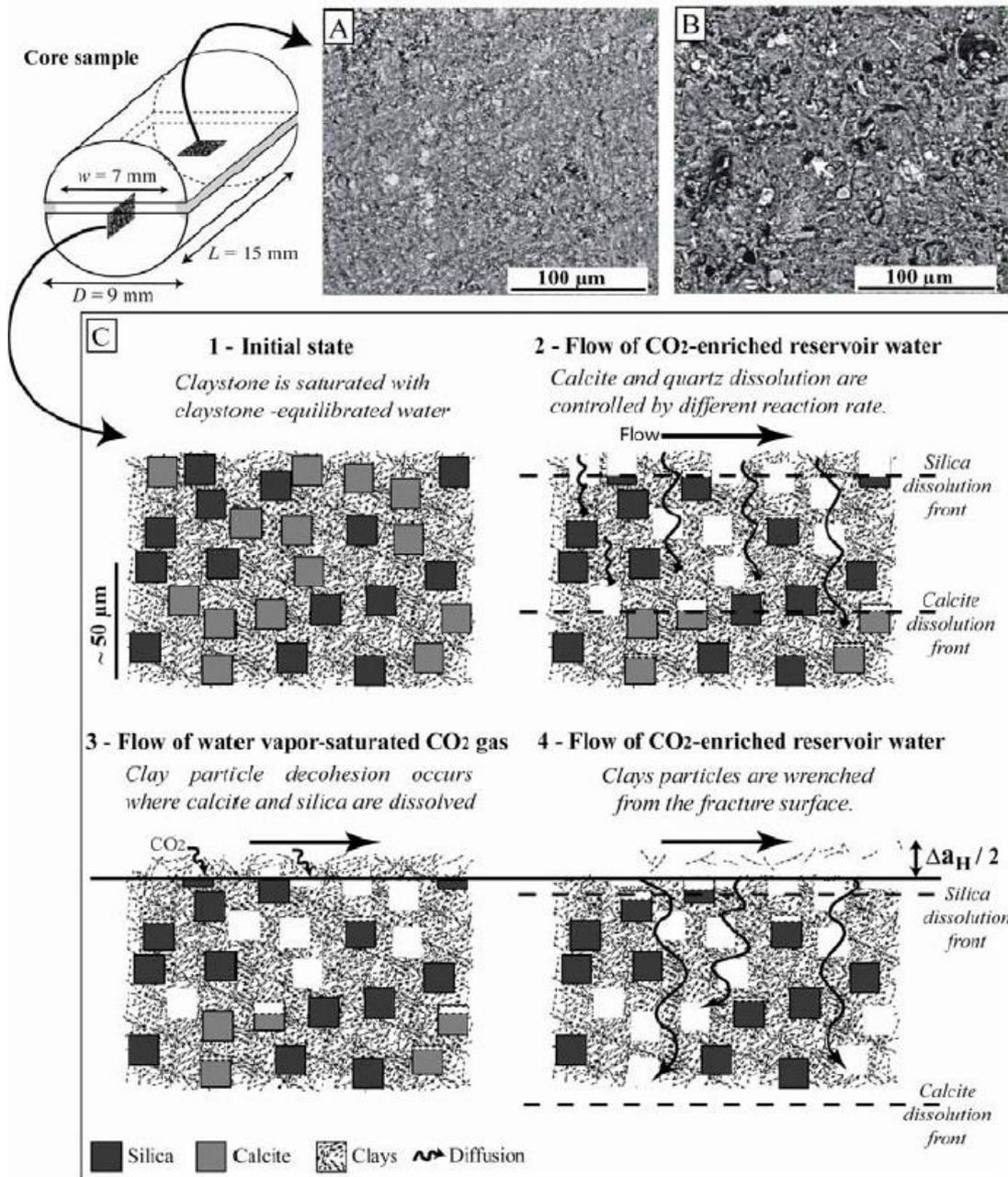


Figure 24 : Images EDS-SEM, a) sur la surface de la fracture avant attaque, b) à la fin de l'injection de CO<sub>2</sub> dissous. C) représentation schématique des mécanismes proposés pour expliquer l'évolution de la fracture durant le flux cyclique CO<sub>2</sub> dissous et CO<sub>2</sub> gazeux (Andreani, et al., 2008).

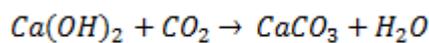
#### 1.4.4 Conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub> sur la cimentation des puits d'injection

Les ciments possèdent leur propre nomenclature. Des informations synthétiques sur les ciments sont données en Annexe 2.

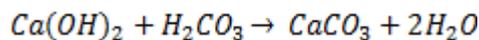
Les dégradations pouvant survenir sur le cuvelage métallique des puits d'injection ne seront pas abordées ici. En ce qui concerne les ciments, les matériaux conventionnellement utilisés pour la cimentation des puits de production de pétrole ou de gaz, lors de la phase de conception ou lors du scellement des puits en fin d'exploitation, reposent sur des bases de ciment Portland. Ces ciments, une fois hydratés, contiennent différentes phases comme la Portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) et des silicates de calcium hydratés (CSH). Les ciments (ou pâte de ciment = eau + ciment) sont régis par les mêmes lois de transport que les argilites. Les ciments Portland (CEM I) sont connus pour être thermodynamiquement instables et non durables dans un environnement riche en  $\text{CO}_2$  (INERIS, 2010). Deux types de réactions chimiques sont généralement observés sur les ciments : la carbonatation et la dissolution.

### La carbonatation :

Les ciments sont composés de Portlandite (hydroxydes de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$ ) qui réagit avec le  $\text{CO}_2$  gazeux ou aqueux (acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) selon les réactions suivantes :



Équation 22

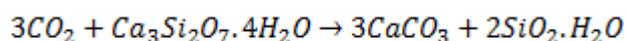


Équation 23

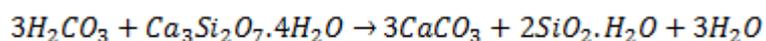
La précipitation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans ces deux processus chimiques favorise la formation d'un front de carbonatation. Ce front de précipitation réduit la porosité du ciment car le précipité de carbonate de calcium néoformé est plus volumineux que l'hydroxyde de calcium initialement en place. Cette réduction de porosité s'accompagne d'une diminution des capacités de transport et certains parlent d'aggradation des propriétés de confinement des ciments. (Jacquemet, 2003 ; Barlet-Gouédard, 2007)

### La dissolution :

Les silicates de calcium hydratés (CSH), présents dans les ciments, peuvent se transformer en calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) en présence de  $\text{CO}_2$  gazeux ou aqueux. Les CSH étant plus volumineux que la calcite, leur transformation engendre une perte de volume et donc, dans ce cas, un accroissement de la porosité.



Équation 24



Équation 25

De plus, si le ciment est en contact avec une solution ayant un pH bas, alors la calcite néoformée peut se dissoudre à son tour et accroître une fois de plus la porosité. (Randhol et al., 2007 ; Duguid, 2009). Cette déstructuration des ciments dépend de la quantité de  $\text{CO}_2$  mise en solution, de la température et de sa saturation en eau. (INERIS, 2010). La teneur en silicate joue un rôle sur la dégradation des ciments. Milestons et al. (1986) mettent en évidence qu'à une température de  $150^\circ\text{C}$ , et sous une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 0,8MPa, les échantillons contenant le plus de silicates subissent une dégradation plus en profondeur que ceux n'en contenant pas. Dans ce cas, les propriétés de transport des ciments sont dégradées.

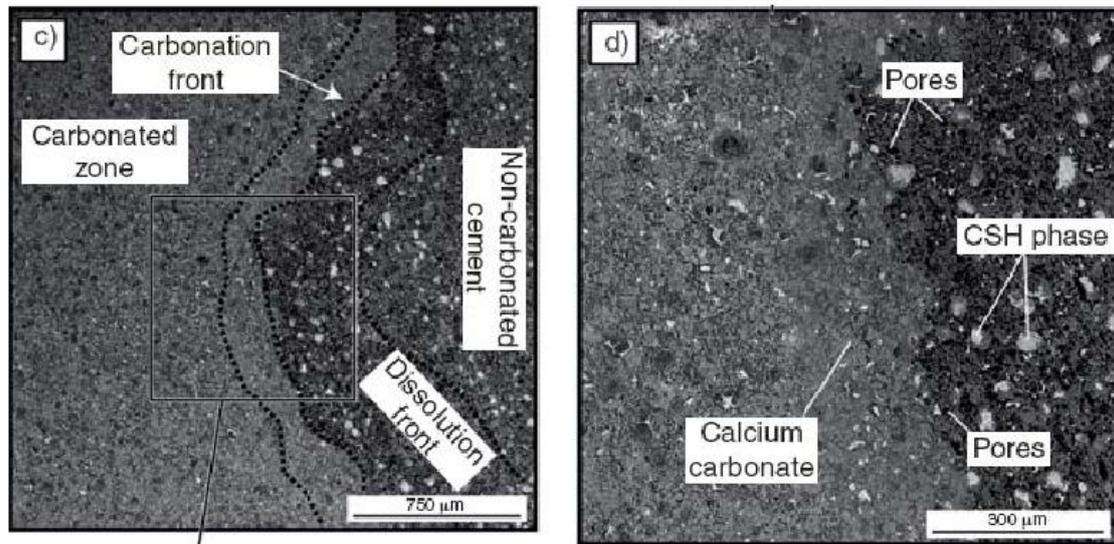


Figure 25 : Exemple de dégradation des ciments à l'échelle micrométrique (Barlet-Gouédard, et al., 2007)

#### 1.4.5 Conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub> au niveau de l'interface argilite-ciment

L'interface entre l'argilite et le ciment autour du cuvelage des puits d'injection peut également être une source de fuite potentielle (Celia et al., 2004). Les observations sur les interfaces argilite-ciment sont rares. L'IRSN étudie les argilites de Tournemire en réalisant des dizaines de forages à travers la formation argileuse. Certains d'entre eux ont été abandonnés et scellés avec du ciment et/ou du béton (ciment + granulats). Après 15 ans d'interaction, les interfaces ont alors été analysées (Tinseau et al., 2006). On note des transformations minéralogiques (précipitation de gypse, recristallisation de couches d'argile, formation de zéolithe et de K-feldspath) en présence d'une eau très proche de celle à l'équilibre avec la roche saine. Concernant les changements de perméabilité à l'interface, il est très difficile de les interpréter à cause des perturbations engendrées par le sur-carottage des puits scellés. Dauzère, dont la thèse (2010) portait principalement sur les interactions argilite-ciment en conditions de stockage géologique des déchets radioactifs, montre que pour un matériau de type CEM I, après 5 mois d'interaction avec une eau synthétique du CO<sub>x</sub> (argilite du Callovo-Oxfordien, similaire à la formation argileuse de Tournemire) à 25°C, la perturbation n'excède pas une centaine de microns. En revanche, en contact avec l'argilite du CO<sub>x</sub>, la perturbation est plus rapide avec une évolution proportionnelle au temps d'interaction et l'épaisseur dégradée atteint 800µm. Une chronologie des réactions est proposée entre le matériau CEM I et l'argilite :

1. Lixiviation du potassium de la pâte de ciment (chute du pH),
2. Illitisation des illites/smectites dans l'argilite et relargage du silicium,
3. Dissolution de la portlandite (ouverture d'une porosité capillaire),
4. Précipitation d'ettringite dans la porosité formée avec l'entrée des sulfates dans la pâte de ciment,
5. Décalcification des C-S-H après la dissolution complète de la portlandite.

Une précipitation de calcite, due à l'entrée des carbonates dans le matériau cimentaire, se superpose à ces mécanismes. Cette précipitation de calcite impacte fortement la cinétique réactionnelle entre les deux matériaux.

### 1.4.6 Conclusion

Malgré des propriétés de confinement très bonnes, les argilites ne sont pas à l'abri de failles et de processus physico-chimiques dégradants. En effet, des processus de dissolution/précipitation provoqués par l'acidification du milieu peuvent survenir dans la matrice même de la roche-couverture. La difficulté est de savoir si ces deux processus vont finalement améliorer ou dégrader les propriétés de confinement des argilites. En présence d'une fracture par exemple, la dissolution des minéraux carbonatés a bien été observée. Cependant, la perméabilité au niveau de la faille est restée constante (Andreani et al., 2008). Concernant les ciments des puits d'injection, autre point de faiblesse des roches-couvertures, la carbonatation semble améliorer les propriétés de confinement des ciments. Mais la dissolution ou le contact avec des argilites semblent les fragiliser. Comme pour les argilites, il faut déterminer quel processus l'emporte pour connaître l'évolution finale des propriétés de confinement et tenter d'estimer à quelle vitesse ces processus chimiques se réalisent. La modélisation permet, grâce aux codes géochimiques, d'évaluer les cinétiques de réaction se réalisant au sein des argilites.

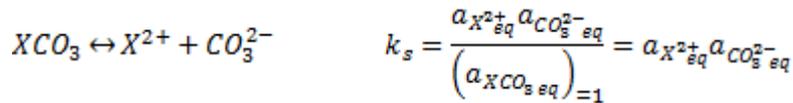
## Chapitre 1.5: **L'anticipation des risques par la modélisation numérique**

La vitesse à laquelle se produisent les dégradations au sein des ciments et des argilites est un autre paramètre à comprendre. En effet, les réactions de dissolution et/ou de précipitation sont des processus pouvant se dérouler en une fraction seconde ou bien prendre des milliers d'années. Ces vitesses dépendent bien sûr du minéral en jeu, mais également des conditions dans lesquelles les réactions de précipitation et de dissolution se déroulent (température, pression, présence de catalyseur, etc.). L'injection de CO<sub>2</sub> dans une eau naturelle va changer l'équilibre de cette eau vis-à-vis de la roche environnante. L'état d'équilibre de la solution avec les minéraux de la roche-couverture et leurs vitesses de réaction sont donc à prendre en compte. Dans cette partie, dans l'optique d'une modélisation numérique du comportement des roches-couvertures en présence de CO<sub>2</sub>, les notions essentielles permettant de comprendre les équilibres et les cinétiques chimiques seront expliquées. Le couplage chimie-transport y sera également abordé afin de prédire le comportement global (géochimique et physique) dans le temps d'une roche-couverture.

### 1.5.1 Equilibres réactionnels

#### Produit de solubilité

L'équilibre d'un minéral en solution est défini par son produit de solubilité, déterminé à partir de son bilan stœchiométrique. Dans *La chimie des eaux naturelles* (Michard, 1989), on trouve une définition générale du produit de solubilité. Les minéraux carbonatés semblent être les plus impliqués dans notre thématique. Prenons ici l'exemple d'un carbonate dont la forme générale est XCO<sub>3</sub>. Son produit de solubilité ( $K_s$ ) est donné par l'Équation 26 :



Équation 26

Le produit de solubilité est obtenu à partir des activités des espèces impliquées. L'activité d'un solide pur est égale à 1.

### Activité ionique

Par convention en chimie, la concentration est notée entre crochets tandis que l'activité est notée entre parenthèses. Pour un ion en solution, l'activité et la molalité ne sont confondues que pour des solutions extrêmement diluées. Sinon, l'activité de l'ion ( $a_i$ ) est reliée à la molalité [ $a_i$ ] par le coefficient d'activité  $\gamma_i$  :

$$(a_i) = \gamma_i [a_i]$$

Équation 27

Le coefficient d'activité ( $\gamma_i$ ) est fixé par la force ionique de la solution. Cette force ionique, notée  $I$ , est égale à la somme des produits de la charge électrique  $z_i$  de l'ion  $a_i$  par la concentration [ $a_i^{z_i}$ ] de tous les ions présents en solution :

$$I = 1/2 \sum_i z_i^2 [a_i^{z_i}]$$

Équation 28

Deux formules peuvent être utilisées pour calculer les coefficients d'activité : la formule de Güntelberg ou la formule de Davies (Michard, 1989). La formule de Güntelberg donne des résultats précis pour des forces ioniques inférieures à 0.1 moles/kg :

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Équation 29

La formule de Davies, plus approximative, peut être utilisée jusqu'à des forces ioniques d'environ 1 mole/kg :

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right)$$

Équation 30

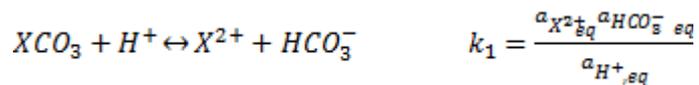
Le paramètre  $A$  correspond au coefficient de Debye Hückel ( $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ ). A 25°C sous une pression de 1bar, il vaut 0.5097 (appendice 2 Michard, 1989).

Pour des solutions ayant des forces ioniques supérieures à 1mole/kg, les formules de Pitzer peuvent être utilisées jusqu'à 10mol/kg.

### Constante d'équilibre

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 partir de bases de

données. Les espèces primaires y sont définies et les réactions chimiques dans lesquelles elles interviennent sont régies par des constantes d'équilibre (données empiriques contenues dans les bases de données des codes géochimiques). Reprenons l'exemple d'un minéral carbonaté,  $XCO_3$ . Son équilibre en solution est calculé à partir des deux réactions suivantes :



Équation 31



Équation 32

$K_j$  correspondant à la constant d'équilibre de la réaction  $j(-)$ .

### L'indice de saturation

L'indice de saturation  $SI$  peut alors être défini pour représenter l'écart des minéraux par rapport à la solution d'équilibre.

$$SI_m = \log \left( \frac{IAP_m}{K_m} \right) = \log \Omega_m$$

Équation 33

$SI_m$  correspondant à l'indice de saturation du minéral  $m$  ;  $K_m$  étant la constante d'équilibre de la réaction de dissolution/précipitation du minéral  $m$  ;  $IAP_m$ , représentant le produit d'activité ionique (parfois noté  $Q_s$ ), est calculé à partir des activités ioniques ( $a_i$ ) des espèces en solution et  $\Omega_m$  pour le ratio de saturation minérale (-), appelé degré de saturation.

$$IAP_m = \frac{a_{X^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{H^+}} \quad \text{et} \quad \Omega_m = \frac{IAP_m}{K_s}$$

Équation 34

Donc si  $\Omega_m$  est supérieur à 1, alors la solution est sursaturée vis-à-vis du minéral et il peut alors se produire une précipitation. Si au contraire il est inférieur à 1, alors la solution est sous-saturée et continue à dissoudre le minéral. Si le ratio est égal à 1, alors la solution est à l'équilibre et plus rien ne se passe.

## 1.5.2 Cinétiques réactionnelles

De par l'acidité d'un fluide enrichi en  $CO_2$ , les dissolutions/précipitations sont les phénomènes les plus attendus. Comme nous l'avons vu en introduction, les dissolutions et/ou les précipitations peuvent se dérouler sur différentes échelles de temps allant de la fraction de seconde à plusieurs milliers d'années. Expérimentalement, Golubev et al. (2005) et Pokrovsky et al. (2005 ; 2009), mesurent ces vitesses de réaction. Une compilation des vitesses de réaction de plus de 70 minéraux a été réalisée par Palandri et al. (2004). Ces cinétiques réactionnelles peuvent être exprimées en fonction d'un écart à l'équilibre, de la surface réactive du minéral et

en fonction de la température. Elles sont représentées par des vitesses réactionnelles rapportées à la masse du solide, sous la forme donnée dans l'Équation 35 (Lasaga, 1984)

$$r_m = k_m A_m (1 - \Omega_m^\theta)^\eta$$

Équation 35

Avec:  $r_m$  : la vitesse de réaction de dissolution ou de précipitation du minéral  $m$  (mol.kg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>),  $k_m$  : sa constante de vitesse (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $A_m$  : la surface spécifique réactive du minéral  $m$  (m<sup>2</sup>.kg<sup>-1</sup>),  $\theta$  et  $\eta$  : des paramètres expérimentaux (-), souvent pris égaux à 1.

Le produit de la constante de vitesse ( $k_m$ ) par la surface spécifique réactive ( $A_m$ ) est différent si le processus est une dissolution ou une précipitation.

La dépendance à la température est comprise dans la constante de vitesse ( $k_m$ ) faisant intervenir la loi d'Arrhenius :

$$k_m = k_{m,25} \exp \left[ \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right]$$

Équation 36

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

La présence d'espèces en solution peut modifier la cinétique d'une réaction. La constante de vitesse s'écrit alors :

$$k_m = k_{25}^{nu} \exp \left[ \frac{-E_a^{nu}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + \sum_i k_{25}^i \exp \left[ \frac{-E_a^i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \prod_j a_{ij}^{n_{ij}}$$

Équation 37

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

### 1.5.3 Le couplage chimie-transport

Les réactions géochimiques (dissolution/précipitation) amènent des changements dans le réseau poreux. Comme décrit dans le Chapitre 1.4: Conséquences d'une injection de CO<sub>2</sub> sur une roche-couverture de type argilite et sur ses points de faiblesse, dans le cas d'une précipitation, les propriétés de confinement peuvent être améliorées en réduisant la porosité. À l'inverse, dans le cas d'une dissolution, les propriétés de confinement seront dégradées. Le lien entre les réactions chimiques et les évolutions des propriétés de transport dans un matériau se complexifie lorsque les deux phénomènes se produisent en même temps. Cependant, ils semblent indissociables. Pourtant, dans la plupart des codes géochimiques, le couplage entre la chimie et le transport n'est pas implémenté. Les problèmes sont résolus alternativement et reliés par des algorithmes de couplage plutôt complexes (Bachaud, thèse 2010). L'attaque d'un fluide acide, pour des valeurs de température et de pression données, va provoquer une

multitude de phénomènes simples et/ou complexes (modification minéralogique, changement de porosité, de tortuosité, de perméabilité, de viscosité, etc.) mais difficiles à modéliser ensemble. Les équations souvent utilisées pour les milieux poreux naturels sont :

dans le cas de transport convectif une dérivée d'une équation de Kozeny-Carman. Cette équation ne tient pas compte du changement de taille des grains, de la tortuosité et de la surface spécifique (Xu et al, 2006).

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

Équation 38

Avec :  $k$  : la perméabilité ( $m^2$ ),  $\varepsilon$  : la porosité et  $\varepsilon_{ini}$  la porosité initiale (-)

Et dans le cas de transport diffusif la loi d'Archie (De Windt, HDR 2011):

$$D_\varepsilon(\varepsilon) = D_\varepsilon(\varepsilon_{ini}) \left( \frac{\varepsilon\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon\varepsilon_{ini} - \varepsilon_c} \right)^m$$

Équation 39

Avec  $\varepsilon_c$  une porosité critique en dessous de laquelle le transport diffusif est arrêté et  $m$  le coefficient d'Archie (compris entre 1 et 3 selon la consolidation du milieu).

Xu et al. (2004b, 2006 et 2010) observent, pour des expériences de type batch réalisées en température (entre 50°C et 80°C) et en présence de CO<sub>2</sub>, une précipitation de minéraux carbonatés dans les grès glauconitiques et les grès de Frio. De telles évolutions chimiques ont ainsi été modélisées à l'aide d'un code géochimique. Cette précipitation entraîne une diminution de la porosité et une augmentation des propriétés de confinement. Le phénomène de dissolution a été observé sur les carbonates en présence d'une saumure acidifiée (Cantucci et al., 2009) grâce à des expériences de type batch réalisées à 60°. Bildstein et al. (2010) ont modélisé (grâce à la combinaison des logiciels Phreeq-C et Crunch) l'effet du CO<sub>2</sub> dissous sur les carbonates de Saint-Martin (roche-couverture), pour une épaisseur de roche de 20m, une température de 80°C et une pression de 150 bars, et ce, sur une durée de 10000 ans. Les résultats obtenus nous montrent que le CO<sub>2</sub> dissous les carbonates sur une distance de quelques décimètres. L'impact devient métrique lorsque la roche carbonatée de Saint-Martin est fracturée. Fleury et al. (2010) sur les calcaires du Dogger, avec les mêmes conditions que Bildstein et al. (2010), mais avec une pression de 34 bar, observent le même phénomène de dissolution avec cependant une précipitation de calcite menant à une diminution globale de la porosité.

## 1.5.4 Conclusion

La modélisation permet d'estimer les cinétiques de réaction se réalisant au sein des argilites. Une modélisation prenant en compte à la fois les réactions chimiques et les paramètres évolutifs (porosité, perméabilité, coefficient de diffusion, température...) serait idéale. En effet, par exemple, la cinétique de dissolution des minéraux est beaucoup plus documentée que la cinétique de précipitation. On se contente souvent dans le cas de précipitation, de donner une cinétique correspondant à l'inverse du mécanisme de dissolution. On sait pourtant que les cinétiques de dissolution ne se font pas à la même vitesse que les mécanismes de précipitation (généralement beaucoup plus lents). Même si les codes géochimiques modélisent assez bien les

évolutions des solutions aqueuses, leur impact sur les propriétés de transport reste encore relativement empirique, manquant notamment de validation à l'aide d'expériences de référence.

## Chapitre 1.6: **Conclusion et démarche adoptée**

La relation de cause à effet entre les gaz à effet de serre provenant des activités humaines et le réchauffement climatique est désormais une certitude pour une grande majorité des membres de la communauté scientifique. Le CO<sub>2</sub> est présenté comme le principal responsable par le GIEC. Pour réduire les émissions anthropogéniques de CO<sub>2</sub> dans le secteur de l'énergie et de l'industrie, le GIEC reconnaît que le passage à des technologies non polluantes ne pourra se faire avant des décennies, et qu'en attendant il est plus rentable « d'investir dans l'amélioration de l'efficacité de l'utilisation finale que dans l'accroissement de la production pour satisfaire la demande ». Dans ce contexte, le stockage géologique du carbone est cité deux fois dans les recommandations du GIEC. Dans le secteur de la production d'énergie, il pourrait permettre de stocker le CO<sub>2</sub> émis par les centrales à charbon, les gisements de pétrole et de gaz. Dans le secteur de l'industrie, il serait utilisé pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> engendrées, par exemple, dans la fabrication du ciment. Selon le rapport du GIEC (IPCC, 2006), cette solution pourrait représenter 15 à 55 % de la totalité des réductions d'émissions requises d'ici à 2100 pour stabiliser le niveau de concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Trois types de réservoir sont envisagés pour accueillir le dioxyde de carbone. Plusieurs projets pilotes de CSC sont réalisés dans le monde et des millions de tonnes de CO<sub>2</sub> ont déjà été injectés dans notre sous-sol. Dans tous les cas envisagés, la présence d'une roche couverture est nécessaire à la faisabilité des CSC. La question inévitable concerne la sécurité et la pérennité des sites de stockage : Comment le CO<sub>2</sub> va-t-il se comporter sur le long terme ? La stabilité de la roche couverture et celle du site de stockage seront-elles pérennes ? Où et comment le CO<sub>2</sub> va-t-il migrer ? Les risques liés au stockage géologique de CO<sub>2</sub> doivent être anticipés et étudiés avant tout développement à échelle industrielle. En effet, une fois injecté, le CO<sub>2</sub> va évoluer au sein de la roche réservoir. Il va changer de phase, migrer et interagir avec le milieu en présence. L'acidification des saumures peut engendrer des phénomènes de dissolution et/ou de précipitation au sein des réservoirs mais également au niveau des roches couvertures. Une fuite de CO<sub>2</sub> depuis le réservoir est alors envisageable et les conséquences pourraient être dramatiques. Il est donc primordial d'anticiper les dégradations pour mieux prévenir ce risque. Plusieurs points faibles ont été identifiés au sein de la roche couverture : sa composition minéralogique, la présence de fractures ouvertes ou fermées, et bien sûr les nombreux puits d'injection qui, dans certains cas, la criblent littéralement. La roche couverture la plus représentative des sites de stockage est une roche argileuse, de type argilite. En dépit de leur faible perméabilité et porosité, les argilites peuvent être recoupées par des failles et ne sont pas à l'abri de processus physico-chimiques dégradants. Il convient donc d'estimer à quelle vitesse et avec quelle ampleur ces processus chimiques se réalisent. La modélisation permet, grâce aux codes géochimiques, d'estimer les cinétiques de réaction se réalisant au sein des argilites. Une modélisation prenant en compte à la fois les réactions chimiques et les paramètres évolutifs (porosité, perméabilité, durée, température, pression...) serait idéale. Malheureusement cette reproduction numérique semble encore difficilement réalisable.

L'objectif de la thèse (inscrite en partie dans le projet de l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) « Coliner ») est d'étudier et de comprendre le comportement d'une roche couverture de type argilite, ses défauts en condition de stockage ainsi que l'impact du CO<sub>2</sub> sur ses trois points de faiblesse :

- Sa composition minéralogique : Une roche couverture de type argilite, riche en minéraux carbonatés, est-elle plus sensible à l'attaque d'un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> qu'une argilite pauvre en minéraux carbonatés ?
- La présence de fractures naturelles : Une fissure scellée par de la calcite peut-elle être un chemin préférentiel pour une migration du CO<sub>2</sub> vers la surface ?
- La présence de fractures artificielles : La cimentation des puits d'injection peut-elle favoriser une sortie rapide du CO<sub>2</sub> vers la surface ? Les ciments de type « Oil Well Cement », utilisés largement dans les puits d'extraction gaziers et pétroliers, résisteraient-ils à l'acidification du milieu ? Enfin, comment se ferait la réaction à l'interface argile-ciment ?

Le présent travail explore ces trois points de faiblesse. La roche couverture étudiée dans cette thèse ne provient pas d'un futur site de stockage. Il s'agit des argilites de Tournemire qui sont semblables aux roches couvertures de types argilite. Elles présentent l'avantage d'avoir été largement étudiées dans le cadre des études de faisabilité d'un site de stockage de déchets radioactifs en milieu géologique profond (là aussi pour leur similitude avec les roches « hôtes » des sites de stockages radioactifs envisagés). De plus, le site de Tournemire permet d'avoir accès à des échantillons d'argilite de minéralogies différentes, présentant plus ou moins de minéraux carbonatés en fonction du niveau géologique ciblé. Des failles naturelles remplies de calcite y sont également facilement accessibles. L'interface argilite-ciment y est également documentée. Concernant les ciments, le choix a été fait d'étudier plus spécifiquement les ciments utilisés dans le secteur pétrolier, qui sont moins riches en portlandite : le « Oil Well Cement » de la société Lafarge.

Comme la littérature le montre, que ce soit pour les argilites ou pour les ciments, le CO<sub>2</sub> provoque des changements dans la composition minéralogique de ces matériaux. Ces modifications engendrent localement des dégradations ou parfois des améliorations (aggradations) de leurs propriétés de confinement. La démarche expérimentale consiste donc à mesurer et à quantifier l'impact du CO<sub>2</sub> sur ces propriétés de confinement. Après plusieurs campagnes d'échantillonnage sur le site de Tournemire et la réception de ciment OWC (Oil Well Cement), l'évaluation de l'impact du CO<sub>2</sub> s'est déroulée en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, il a fallu caractériser les échantillons sains (argilite et pâte de ciment). Pour chaque échantillon d'argilite, les compositions minéralogiques ont été déterminées *via* une étude minéralogique réalisée par ERM-Poitiers (Etudes, Recherches, Matériaux) dans le cadre de la thèse de Fethi Bensenouci (2010). Les propriétés de transport (coefficients de diffusion, perméabilités et porosités) ont été mesurées grâce à des expériences de diffusion « au travers » (ou through-diffusion) réalisées à l'aide de traceurs radioactifs (tritium et chlore-36) et non-radioactifs (deutérium et bromure).

Dans un deuxième temps, lors de l'étape dite « d'attaque », les échantillons d'argilite ont subi une altération par une eau test initialement à l'équilibre avec l'échantillon (eau porale synthétique) mais enrichie en CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> dissout abaisse ainsi le pH de ces eaux aux alentours de 5. Un suivi chimique a été réalisé de part et d'autre des échantillons pour connaître les cinétiques réactionnelles des réactions de dissolution et/ou de précipitation ainsi que les minéraux mis en jeu. Pour les matériaux cimentaires, « l'attaque » a été réalisée avec l'eau porale synthétique plus ou moins enrichie en CO<sub>2</sub>. Les solutions enrichies en CO<sub>2</sub>, une fois stabilisées avec le matériau attaqué, ont permis une nouvelle caractérisation des propriétés de transport.

Pour finir, des analyses « post-mortem » ont été réalisées dans le but d'estimer l'impact du CO<sub>2</sub> au sein des matériaux étudiés: profondeur de la pénétration d'attaque, type d'attaque (front homogène ou hétérogène) et zone de dégradation. Ainsi, des observations en DRX,

microtomographie-X et microscopie électronique à balayage -EDS ont permis une estimation à l'échelle microscopique de l'ampleur de l'impact.

Une représentation numérique des expérimentations a été réalisée pour les processus géochimiques ainsi que pour les évolutions des propriétés de transports.

Trois types d'échantillon d'argilite provenant de trois niveaux géologiques de minéralogies différentes, des échantillons d'argilite recoupés par une fissure remplie de calcite ainsi que des échantillons d'éprouvettes d'Oil Well Cement ont ainsi fait l'objet de recherches suivant cette démarche expérimentale. Nous nous sommes également intéressés au comportement d'interfaces argilite/pâte de ciment. Dans le but de compléter cette étude, certains paramètres expérimentaux comme l'orientation stratigraphique des échantillons de roche ou encore les volumes de fluide acide d'attaque mis en jeu ont été investigués au cours de nos travaux. Ce travail comptabilise ainsi plus d'une vingtaine d'expériences de diffusion. Les approches originales de cette étude ont été i) de réaliser un monitoring précis des évolutions chimiques dans tous les réservoirs présents de part et d'autres des échantillons, ii) d'estimer les évolutions des propriétés de transport grâce à des expériences de through-diffusion en « dynamique » grâce à un traceur non-radioactif, le deutérium, permettant ainsi les observations post-mortem sans contrainte radiologique.



## **Partie 2: Matériels et méthodes**

### 2.1.1 Principe de la diffusion traversante (through-diffusion)

Le principe de la diffusion traversante, appelée aussi expérience de through-diffusion, repose sur l'étude de la diffusion d'un élément, le traceur (radioactif ou non), à travers une tranche d'échantillon poreux. L'échantillon est placé « en sandwich » entre un réservoir amont contenant le ou les traceurs et un réservoir aval n'en contenant pas. La différence de concentration de l'élément traceur, entre l'amont et aval, crée ainsi un gradient de concentration qui incite le traceur à passer à travers l'échantillon afin d'équilibrer les deux réservoirs. Les conditions aux limites de cette méthode imposent que la concentration en éléments dans le compartiment amont ( $C_{am.}$ ) soit maintenue constante au cours de l'expérience (grâce, par exemple, à un volume amont beaucoup plus important que le volume aval). La concentration du compartiment aval ( $C_{av.}$ ) doit rester négligeable devant  $C_{am.}$  tout au long de l'étude, au moyen de renouvellements périodiques de la solution contenue dans ce réservoir. Les expériences de through-diffusion sont généralement réalisées dans des cellules de diffusion dites « statiques » (Bachaud, 2010 ; Frasca, 2011, Savoye et al., 2012a) où les réservoirs amonts et aval ont un volume fixe et sont intégrés à la cellule de diffusion. Dans cette étude, la cellule de diffusion est montée en « dynamique », les réservoirs sont indépendants de la cellule et une pompe permet de faire circuler les eaux en amont et en aval à une vitesse constante (Savoye et al., 2010, 2011, 2012b)(Figure 26). Ce montage a permis des adaptations expérimentales en vue des études sur le  $CO_2$  (voir §2.4.1).

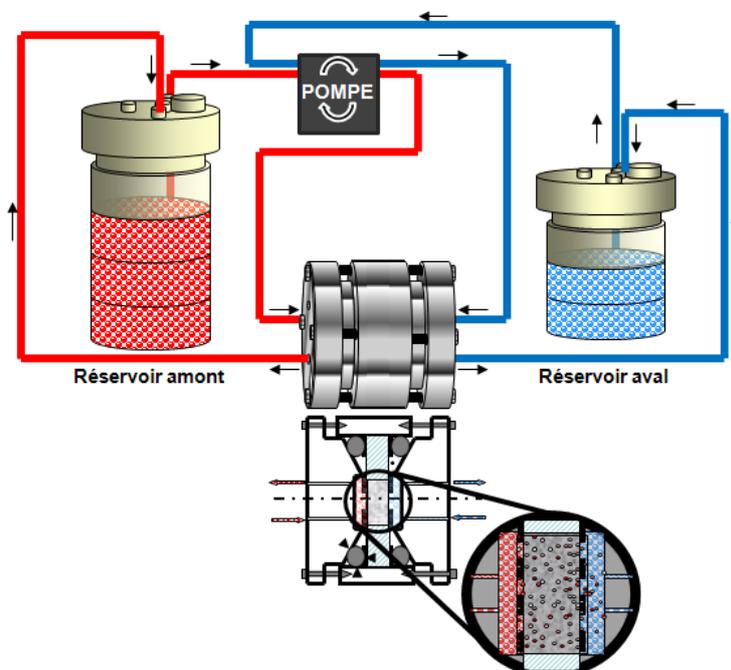


Figure 26 : Schéma d'une expérience de diffusion traversante (through-diffusion) et coupe de la cellule où le traceur est représenté diffusant dans l'échantillon de l'amont vers l'aval. La couleur rouge représente le fluide dopé à l'aide d'un traceur, la couleur bleu représente un fluide sans traceur à l'équilibre avec l'échantillon

Le suivi régulier des concentrations en traceur des réservoirs amont et aval permet d'accéder au flux normé de soluté ayant diffusé à travers l'échantillon, à l'aide de la formule suivante :

$$Flux_n = \frac{(C_{av,t_n} \cdot V_{av,t_n} - C_{av,t_{n-1}} \cdot V_{mort-av,t_{n-1}} - C_{BDF} \cdot V_{av,t_n})}{S \cdot [t_n - t_{n-1}] \cdot (C_{am})}$$

Équation 40

Avec :  $C_{av,t_n}$  = Concentration en traceur dans le réservoir aval au temps  $t_n$  [mol.m<sup>-3</sup>] ;  $C_{av,t_{n-1}}$  = Concentration en traceur dans le réservoir aval au temps  $t_{n-1}$  [mol.m<sup>-3</sup>] ;  $C_{BDF}$  = Concentration en traceur dans la solution de renouvellement correspondant au bruit de fond [mol.m<sup>-3</sup>] ;  $V_{av,t_n}$  = Volume total du circuit aval au temps  $t_n$  [m<sup>3</sup>] ;  $V_{atn-1}$  = Volume total du circuit aval au temps  $t_{n-1}$  [m<sup>3</sup>] ;  $V_{mort,à t_{n-1}}$  = Volume mort (tuyaux + volume dans la cellule) dans le circuit aval au temps  $t_n$  [m<sup>3</sup>] ;  $S$  = surface de la pastille d'argilite [m<sup>2</sup>] ;  $C_{am}$  = Concentration moyenne en traceur dans le compartiment amont.

Il est alors possible de tracer la courbe du flux de traceur arrivant dans le réservoir aval en fonction du temps (Figure 27).

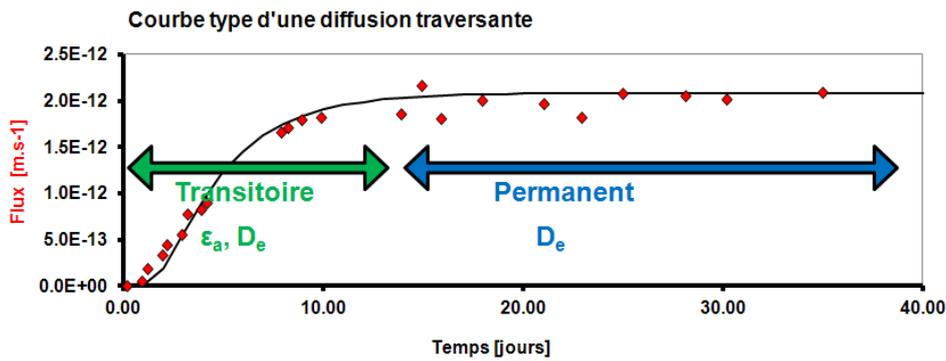


Figure 27 : Schéma d'une courbe type du flux d'un traceur obtenu dans le réservoir aval par dans une expérience de diffusion traversante.

L'interprétation des courbes de flux obtenues par diffusion pure permet d'estimer les paramètres de diffusion correspondants : porosité et coefficient de diffusion effectif du traceur. Elle s'appuie sur la seconde loi de Fick exprimée ici en une dimension :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\epsilon_a} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Équation 41

Avec :  $D_e$  = Coefficient de diffusion effectif [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>],  $\epsilon_a$  = porosité accessible au traceur étudié [-]

Avec pour conditions aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} C(0, t) = C_1, \quad t > 0 \\ C(x_{max}, t) = C_2, \quad t > 0 \end{array} \right.$$

Et la condition initiale  $C(x, 0) = f(x), \quad 0 < x < l,$

La solution de cette équation, sous forme d'une série trigonométrique est (Crank, 1975) :

$$C = C_1 + (C_2 + C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos \frac{n\pi x}{l} - C_1 \sin \frac{n\pi x}{l}}{n} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \int_0^l f(x') \sin \frac{n\pi x'}{l} dx'$$

Équation 42

Les conditions aux limites pour notre système se simplifient :

$$\begin{cases} C_1 = C_0 \\ C_2 = 0 \end{cases}$$

Et la condition initiale :  $f(x) = 0$

où  $C_0$  est la concentration dans le compartiment amont (mol. m<sup>-3</sup>)

On obtient ainsi une solution générale pour l'évolution de la concentration  $C$  dans le compartiment aval avec un échantillon d'épaisseur  $e$  (i.e.  $x_{max} = e$ ):

$$C(t) = C_0 \left[ 1 - \frac{x}{e} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{e} \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\varepsilon_a e^2}\right) \right]$$

Équation 43

Le flux aval  $F_i$  se calcule par :

$$F_i(t) = -D_e = \frac{\partial C}{\partial x}(x, t)|_{x=e} = \frac{C_0}{e} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\varepsilon_a e^2}\right) \right]$$

Équation 44

## 2.1.2 Les traceurs et leur quantification

### 2.1.2.1 Les traceurs radioactifs, tritium & chlore-36

Les éléments radioactifs sont généralement utilisés en tant que traceurs dans les domaines médicaux et environnementaux car le rayonnement des particules radioactives est facilement détectable, même en petite quantité. Ici le tritium, qui émet des rayons bêta, est utilisé en tant que traceur de l'eau. En effet le tritium (<sup>3</sup>H, noté T), un isotope naturel de l'hydrogène, va se combiner avec les molécules d'eau pour diffuser sous la forme HTO (molécule d'eau ayant un atome <sup>1</sup>H et un <sup>3</sup>H). Sous cette forme, le tritium est alors capable de diffuser partout où la molécule d'eau passe. On dit alors que le tritium est le traceur de l'eau diffusant dans toute la porosité. Dans cette étude, la concentration de tritium injectée dans le réservoir amont est de l'ordre de 2000 Bq.mL<sup>-1</sup> (becquerel par millilitre).

Le chlore-36 est un des isotopes radioactifs du chlore. C'est un émetteur bêta, qui se trouve sous forme de chlorure. De par sa charge négative, le chlore-36 ne va circuler qu'au travers de pores suffisamment larges, étant exclu des zones situées près des surfaces des argiles chargées négativement. Il est utilisé ici en tant que traceur des anions. Dans cette étude, la concentration de chlore-36 injectée en amont est de l'ordre de 2000 Bq.mL<sup>-1</sup>.

Les analyses du tritium et du <sup>36</sup>Cl sont réalisées par scintillation liquide à l'aide d'un compteur Packard Tricarb 2500. Un millilitre d'échantillon (ou pour les fortes activités, 0,15 mL

d'échantillon + 0,85 mL d'eau déionisée) dans 4 mL de scintillant Ultima Gold™ sont nécessaires à la mesure. L'étalonnage des courbes de « quenching » a été adapté à un double marquage (HTO, Cl-36). Dans le cas des traceurs radioactifs, l'équation du calcul du flux peut se calculer directement avec l'activité mesurée dans chacun des réservoirs en (Bq.m<sup>-3</sup>).

### 2.1.2.2 Les traceurs non-radioactifs, deutérium & bromure

L'autre isotope de l'hydrogène, moins lourd que le tritium et non radioactif, est le deutérium <sup>2</sup>H, noté D. Comme le tritium, il se combine avec les molécules d'eau et diffuse en tant que traceur de l'eau sous forme de HDO. Sa mesure se fait par spectroscopie laser. Le spectromètre laser deutérium oxygène-18 LGR-100 de Los Gatos Research a été utilisé pour cette étude. Les résultats de l'analyseur sont donnés en pour mille (‰), correspondant au ratio isotopique hydrogène/deutérium normé par le ratio référence hydrogène/deutérium de l'eau de l'océan selon l'équation suivante :

$$\delta^2H = \left[ \frac{\frac{{}^2H}{{}^1H}_{\text{sample}}}{\frac{{}^2H}{{}^1H}_{\text{référence}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

Équation 45

Avec le ratio  $\frac{{}^2H}{{}^1H}_{\text{référence}} = 155.76 \cdot 10^{-6}$  (-)

Toutes les eaux sont naturellement chargées en deutérium et cette valeur de  $\delta^2H$  dépend principalement de la situation géographique (situation par rapport à l'océan). A Paris, la valeur de  $\delta^2H$  est aux alentours de -50‰ (Hobson et al., 2004 ; Michard, 1989). Cette valeur correspond au bruit de fond. La quantité de deutérium injectée dans le réservoir amont permet d'avoir un enrichissement de l'eau de l'ordre de +2000‰.

Pour les calculs de flux dans l'expérience de through-diffusion, les résultats en ‰ doivent être exprimés en concentration (mol.m<sup>-3</sup>).

Le bromure (Br<sup>-</sup>) est, comme le chlore-36, utilisé en tant que traceur des anions. Il est dosé à l'aide d'un chromatographe ionique (Dionex DX-500, voir ci-dessous).

## 2.1.3 Le suivi chimique des réservoirs

### 2.1.3.1 La mesure de pression de CO<sub>2</sub>

La pression de gaz (CO<sub>2</sub> ou mélange N/CO<sub>2</sub>) appliquée dans les différents réservoirs est réglée à l'aide d'un manomètre classique à membrane. Dans certains cas, la pression a été vérifiée à l'aide d'un vacuomètre digital ebro-VM 2000® (précision ± 0,3 % ± 1 unité de la plage de mesures).

### 2.1.3.2 La prise de pH

La mesure du pH est réalisée au moyen d'une sonde avec capteurs électroniques ISFET (transistor à effet de champ sensible aux ions) branché sur un pH-mètre IQ160 Scientific Instrument ®. C'est une sonde dite « de terrain », et contrairement aux sondes en verre échangeuses d'ion, elle présente l'avantage de ne pas échanger d'ions avec la solution. Une calibration avant chaque prise de pH a été réalisée avec les 3 solutions tampons de Schott instrument ® à pH 6,87 et 9,18 et 4,01 à 25°C.

### 2.1.3.3 La chromatographie

Les cations majeurs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ ) sont analysés par chromatographie ionique (Dionex 120). Les cations ont été séparés sur une colonne Dionex IonPac® CS12A avec un éluant MSA (Acide Méthane Sulfonique) à 20 mM et à un débit de 1 mL/min. La détection des cations s'effectue à la sortie de la colonne par un conductimètre couplé à un auto-supprimeur CSRS®-ULTRA.

Les anions majeurs ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et le traceur ( $\text{Br}^-$ ) sont analysés par chromatographie ionique (Dionex 500). Les anions sont séparés sur une colonne Dionex IonPac® AS14 avec un éluant NaOH (soude) à 16 mM et à un débit de 1,2 mL/min. La détection des anions s'effectue à la sortie de la colonne par un conductimètre couplé à un auto-supprimeur ASRS®-ULTRA.

Les chromatogrammes obtenus par les deux chromatographies ioniques sont traités par le logiciel Chroméléon®. La précision de mesure sur ces deux chromatographies est de 5%.

### 2.1.3.4 L'alcalinité

L'alcalinité a été mesurée par spectrophotométrie U.V., grâce au protocole élaboré d'après Sarazin *et al.* (1999). Une gamme étalon est préparée à partir d'une solution mère de carbonate de sodium [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] à 30mM. La solution dosante (colorante) est un mélange d'acide formique [ $\text{HCOOH}$ ] à 0,1M et de bleu de bromophénol [BBP] à  $0,5\text{g.l}^{-1}$ . La solution dosante (acide) va colorer la solution à doser (gamme étalon et échantillons) selon sa teneur en carbonate (du jaune au bleu). Le spectrophotomètre UV-vis VARIAN® Cary 500 va enregistrer l'absorbance des solutions colorées à différentes longueurs d'ondes comprises entre 350 et 650 nm. L'exploitation des spectres d'absorption (gamme étalon et échantillons) permet la détermination de la teneur en carbonate à plus ou moins 5%.

## 2.1.4 Les analyses sur solide et analyses post-mortem

### 2.1.4.1 La diffraction de rayons X

La Diffraction de Rayons X (DRX) est utilisée dans le cas présent pour caractériser qualitativement les évolutions minéralogiques dans les solides. Dans cette étude, des diffractogrammes ont été réalisés sur poudre et sur solide. Pour les échantillons en poudre, les analyses ont été réalisées au L3MR (CEA-Saclay) sur un diffractomètre INEL équipé d'un goniomètre avec compteur courbe. La radiation utilisée est une radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ). Pour les caractérisations réalisées sur solide, les diffractogrammes ont été réalisés au LECBA (CEA-Saclay). Les données sont collectées en utilisant un diffractomètre X'Pert PANalytical, associé à un détecteur X'Celerator. La radiation utilisée est une radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ). Les temps d'acquisition de la totalité des diffractogrammes sont d'environ 20 à 30 minutes.

### 2.1.4.2 La microtomographie-X

La microtomographie est une technique non-destructive et tridimensionnelle qui permet la visualisation et la caractérisation de la structure interne d'un matériau en fonction des différentes densités des éléments le composant. Dans notre étude, elle permettra de visualiser l'impact du  $\text{CO}_2$  à l'intérieur des échantillons. Son principe repose sur l'analyse de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière par l'enregistrement, sous la forme de radiographies, du rayonnement transmis après la traversée d'un objet. Ces données permettent par la suite la reconstruction numérique en 3D en niveau de gris de l'échantillon. La visualisation volumique permet donc la pénétration virtuelle d'un objet et la découverte de sa structure et de sa

structure interne. L'analyse des échantillons a été réalisée sur un système de microtomographie de laboratoire, Viscom X8050-16 (VISCUM AG) à l'Université de Poitiers. Il s'agit d'un système dit « multi-échelles » permettant de scanner des objets de petite à moyenne taille (quelques millimètres à 30 cm de diamètre) sur un champ de vue de 10 cm à 5 mm et ce, à des résolutions allant de 5 microns théoriques à la centaine de microns. Ce système se compose d'un canon à rayons X générant un faisceau polychromatique conique et d'un détecteur plan composé d'un scintillateur intensificateur (3 modes) et d'une caméra CCD. Dans nos conditions expérimentales (géométrie, matériaux), la résolution théorique a été estimée à 55,647  $\mu\text{m}$ .

L'étape de reconstruction est réalisée avec le logiciel DigiCT v2.4.2 (@Digisens). La détermination des paramètres géométriques de l'acquisition, nécessaires à la reconstruction par retro-projection filtrée, est réalisée en scannant une mire de calibration certifiée (AM2008-817; Annecy Metrology) dans les mêmes conditions que les échantillons de membranes.

Des corrections du signal (correction par l'enregistrement du faisceau blanc, faisceau sans échantillon et du faisceau noir, enregistrement du bruit électronique de la caméra) ont également été réalisées afin de réduire les fluctuations d'efficacité du détecteur, notamment les variations d'enregistrement du signal entre chaque pixel de la caméra CCD. Une étape de réduction des artefacts en anneaux a également été réalisée sur les sinogrammes à l'aide d'un filtre par moyenne glissante (macro développée par D. Prêt ; Lab. Hydrasa).

#### 2.1.4.3 Le microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage couplé à une microsonde électronique (MEB-EDS) permet :

- de connaître la morphologie cristalline des échantillons
- de mesurer les épaisseurs dégradées
- d'identifier les enrichissements et les appauvrissements ioniques dans les zones dégradées, et de réaliser des profils élémentaires de la surface de l'échantillon jusqu'à la zone saine
- d'identifier les minéraux en présence (les néoformations notamment).

Les observations ont été réalisées sur une coupe afin de visualiser au mieux un éventuel front de pénétration. Les échantillons ont été préalablement coupés à la scie à fil, enrésinés et polis. La tranche à observer a été métallisée au carbone.

Les observations MEB se sont faites au SARG (IRSN-Fontenay aux roses) sur des coupes polies d'échantillons clés. L'acquisition d'images en électrons secondaires sur les sections polies d'échantillon clés sont réalisées sur un microscope à balayage Hitachi à l'IRSN/PRP-DGE/SRTG de Fontenay-aux-Roses. Les observations sont faites à une distance de travail de 7,5 et 18 mm et à une tension de 20 kV.

## Chapitre 2.2: Le site de Tournemire

### 2.2.1 Présentation du laboratoire souterrain

La Station Expérimentale de Tournemire (SET), exploitée par l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire) depuis 1988, se situe en Aveyron, dans un ancien tunnel ferroviaire. Ce tunnel a été creusé sur presque 2 000 mètres et permet d'accéder à deux niveaux géologiques argileux dont le pendage est subhorizontal : le Toarcien et le Domérien (Coupe géologique du massif de Tournemire, situation du tunnel, Figure 28).

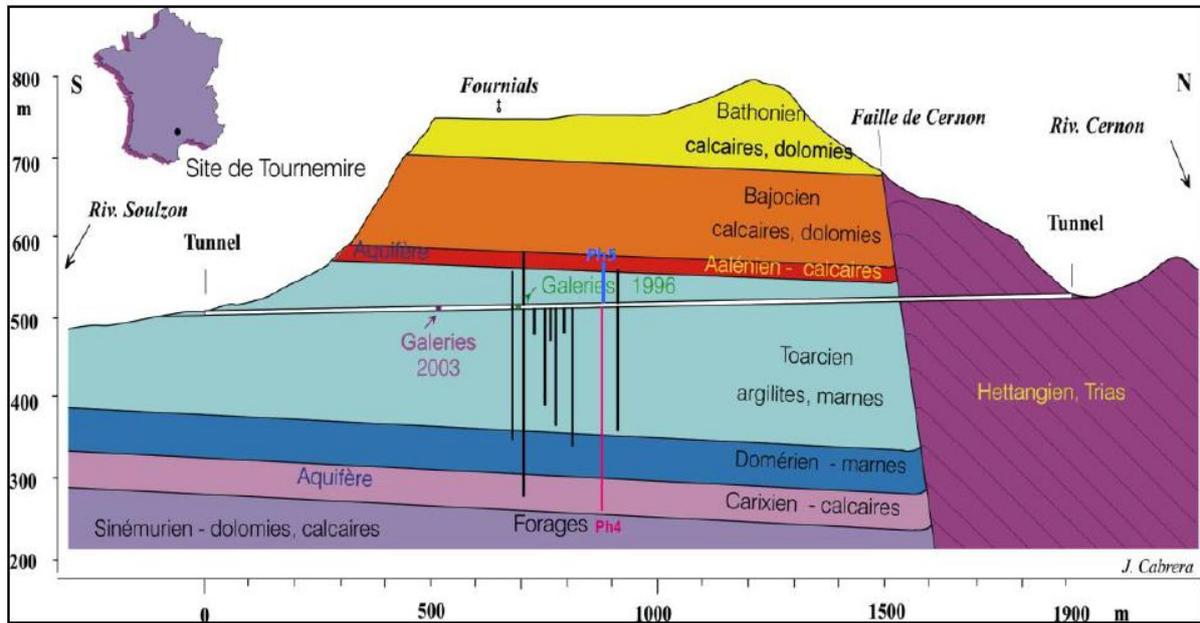


Figure 28 : Coupe géologique du massif de Tournemire, situation du tunnel

Le tunnel, devenu laboratoire souterrain, a été agrandi par des galeries perpendiculaires puis parallèles au tunnel d'origine (Figure 29). Ces galeries ont permis la réalisation de nouveaux forages d'investigation. Les différentes galeries creusées entre 1996 et 2008 mettent à jour une argilite du Toarcien Supérieur plutôt homogène avec sur les murs de la Galerie Ouest\_08-96 et Galerie Sud\_08, des fissures colmatées par de la calcite.

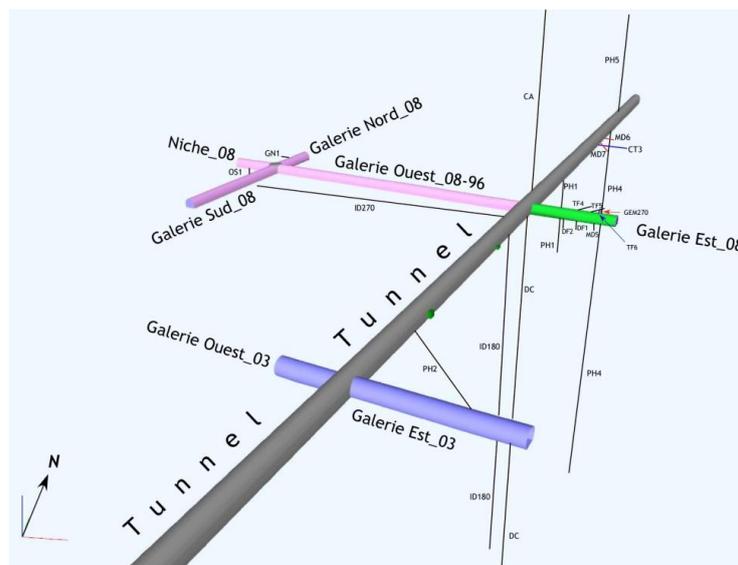


Figure 29 : Plan du laboratoire souterrain IRSN de Tournemire

Pour le choix des échantillons, nous avons profité du fait que la formation argileuse de Tournemire présente, le long de ses 250 m d'épaisseur, une variation importante tant dans la nature des minéraux carbonatés qu'elle contient (calcite, dolomite) que dans leur proportion respective. Les travaux menés ces dernières années sur les différents forages traversant la formation argileuse renseignent sur la minéralogie de la roche et sur les propriétés de transport des différentes strates. En effet, le forage vertical descendant PH4 (250 m de profondeur) et à son aplomb, le forage vertical ascendant PH5 (50 m de profondeur) traversent toute la formation argileuse Toarcienne et Domérienne pour atteindre les deux aquifères sus et sous-jacent.

## 2.2.2 La minéralogie le long du profil argileux

Dans le cadre de la thèse de Bensenouci (2010), une analyse minéralogique semi-quantitative a été effectuée sur treize échantillons de roches issues des forages PH4 et PH5 par la société ERM (Poitiers). Comme le montre la Figure 30, la fraction argileuse reste dominante dans les argilites de Tournemire (40 à 70%). Cette fraction est composée de mica, kaolinite, chlorite, illite et des interstratifiés illite/smectites contenant plus de 70% d'illite. La calcite domine la fraction carbonatée, qui comprend aussi la dolomite et la sidérite. Les carbonates représentent 10 à 32% des minéraux présents avec un maximum au niveau du Toarcien Inférieur (32%). On note aussi la présence de quartz ( $\approx 15\%$ ) et d'autres minéraux comme la pyrite, les feldspaths ou l'apatite. Il existe ainsi un niveau riche en dolomite autour de 500 m NGF (jusqu'à 35%) et une augmentation progressive de la teneur en calcite depuis le Toarcien Supérieur jusqu'au Toarcien Inférieur (jusqu'à 35% de calcite) pour diminuer à nouveau dans le Domérien (Figure 30).

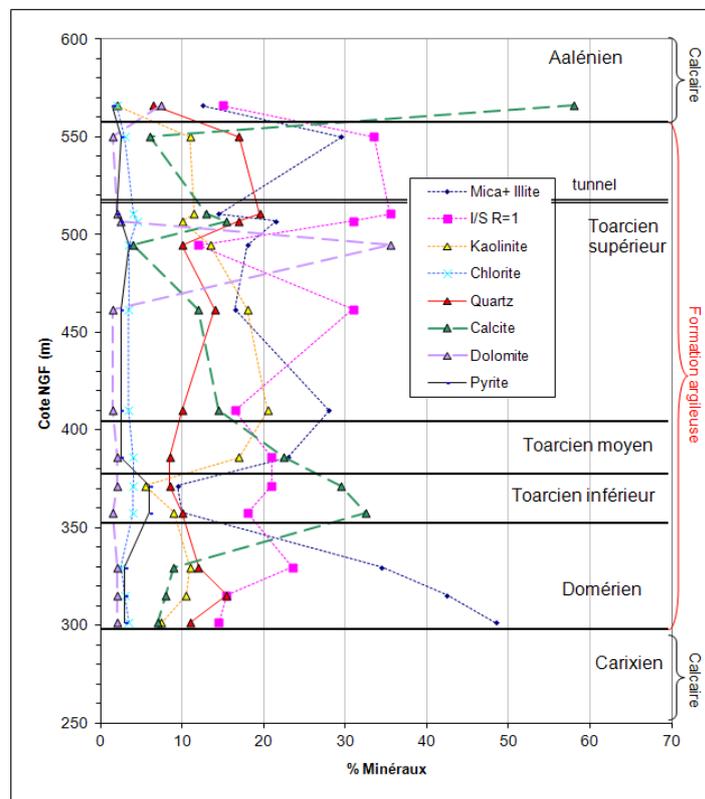


Figure 30 : Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux en fonction de la profondeur (d'après ERM, 2009) sur les forages PH4 et PH5.

### 2.2.3 Les propriétés de transport le long du profil argileux

Tout comme la minéralogie, les propriétés de transport (porosité accessible, coefficient de diffusion effectif et conductivité hydraulique) le long du profil géologique de la formation argileuse ont été mesurées pour différents traceurs. Les valeurs de porosité obtenues à partir des teneurs en eau volumique mesurées sur le forage PH4 sont reportées dans la Figure 31. On observe une diminution de 6 à 10 % en moyenne, depuis le Toarcien Supérieur jusqu'au Toarcien Inférieur.

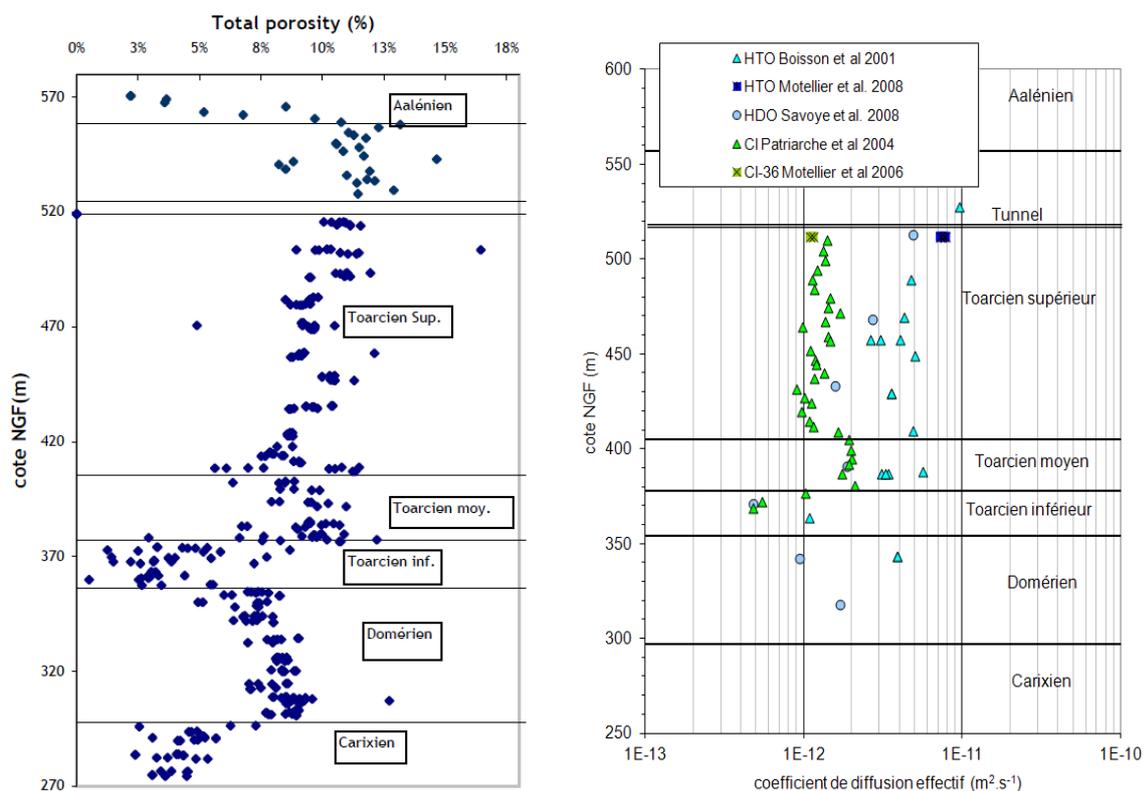


Figure 31 : (à gauche) valeurs de teneur en eau volumique en fonction de la profondeur obtenue sur le PH4 ; (à droite) compilation des valeurs de coefficient de diffusion obtenues perpendiculairement à la stratigraphie.

Les valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues perpendiculairement à la stratigraphie pour les traceurs de l'eau (HTO et HDO) et le traceur anionique (Cl-36) ont été mesurées lors de précédentes études (Boisson et al., 2001 ; Patriarche et al., 2004 ; Motellier et al., 2006 ; Motellier et al., 2007 ; Savoye et al., 2008). Les valeurs sont reportées dans la Figure 31. On observe également une diminution des valeurs de ces paramètres ( $D_e$  HTO et  $D_e$  anions) depuis le Toarcien Supérieur jusqu'au Toarcien Inférieur.

Les valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues parallèlement à la stratification sont généralement 3 fois plus grandes que celles obtenues perpendiculairement. Ainsi Wittebroodt et al. (2012) obtiennent dans des échantillons issus du Toarcien Supérieur des valeurs de coefficient de diffusion effectif de l'HTO de l'ordre de  $3,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour les valeurs de conductivité hydraulique, les études de Boisson et al. (2001) et Matray et al. (2007) ont permis leur détermination à partir de tests hydrauliques réalisés *in situ* mais également au laboratoire *via* des expériences de diffusion/advection. Les deux types de données convergent vers la valeur de  $10^{-14}$  m.s<sup>-1</sup> pour le niveau stratigraphique du Toarcien Supérieur.

## Chapitre 2.3: **Les matériaux choisis**

### 2.3.1 **Trois argilites de minéralogie différente du forage PH4**

Les expériences d'attaque acide ont été menées sur des échantillons issus de différents niveaux stratigraphiques, et ce, pour évaluer l'impact de la composition minéralogique (notamment les proportions et la nature des minéraux carbonatés) sur la capacité de confinement d'argilites soumises à des fluides riches en CO<sub>2</sub>. En effet, ces dernières, en réagissant avec le CO<sub>2</sub>, sont susceptibles de se dissoudre et ainsi de voir augmenter leur porosité accessible à la diffusion et donc la valeur du coefficient de diffusion. La carothèque de Tournemire donne accès aux échantillons issus du forage vertical descendant PH4 réalisé en fin d'année 2006. Ce forage traverse sur 250 mètres toute la formation argileuse du Toarcien et du Domérien pour atteindre l'aquifère de l'horizon calcaire du Carixien. Le but est de tester trois argilites de minéralogie différente. Au regard de toutes les données mentionnées dans le Chapitre 2.2, un niveau géologique semble vraiment se différencier du reste de la formation argileuse. Ce niveau correspond au Toarcien Inférieur, plus communément appelé Schistes Cartons. En effet, il montre une minéralogie plus calcaire que toute la formation argileuse avec un taux de calcite autour des 30 %. Ce niveau présente des valeurs de porosité (porosité totale ~ 3%) et de coefficient de diffusion effectif ( $D_{e(H_2O)} \sim 1.10^{-13}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) plus faibles que celles associées aux niveaux du Toarcien Supérieur et du Toarcien Moyen. Par ailleurs, dans les Schistes Cartons, les valeurs de densités des grains sont comprises entre 2,3 et 2,4 g/cm<sup>3</sup>, c'est-à-dire plus faibles que dans les autres niveaux argileux ( $2,72 \pm 0,02$  g/cm<sup>3</sup>). Cela ne s'explique pas par la proportion plus importante de carbonates puisque les masses volumiques des carbonates sont : soit du même ordre (2,71 g/cm<sup>3</sup> pour la calcite) soit supérieures (2,83 g/cm<sup>3</sup> pour la dolomite). Cette diminution de la masse volumique des grains est probablement liée à la présence plus importante de matière organique sédimentaire dans ces niveaux (Bensenouci, 2010). Etant riches en carbonates, les Schistes Cartons présentent un fort niveau d'intérêt pour notre étude. Le choix des autres niveaux argileux à investiguer s'est également basé sur le taux de minéraux carbonatés. Ainsi le Toarcien Supérieur présente un taux de minéraux carbonatés moyen d'environ 15% de calcite, et le Domérien présente les niveaux les plus faibles en minéraux carbonatés avec une teneur en calcite inférieure à 10%. Les échantillons ont été réalisés à partir des carottes du PH4 aux cotes NGF des trois niveaux géologique d'intérêts. Ainsi, 3 argilites de minéralogie différente (plus ou moins carbonatés) seront étudiées (Figure 32) :

- le Toarcien Supérieur : forage PH4, profondeur 15,76 mètres
- le Toarcien Inférieur (Schistes Cartons): forage PH4, profondeur 149,90 mètres
- le Domérien : forage PH4, profondeur 214,85 mètres

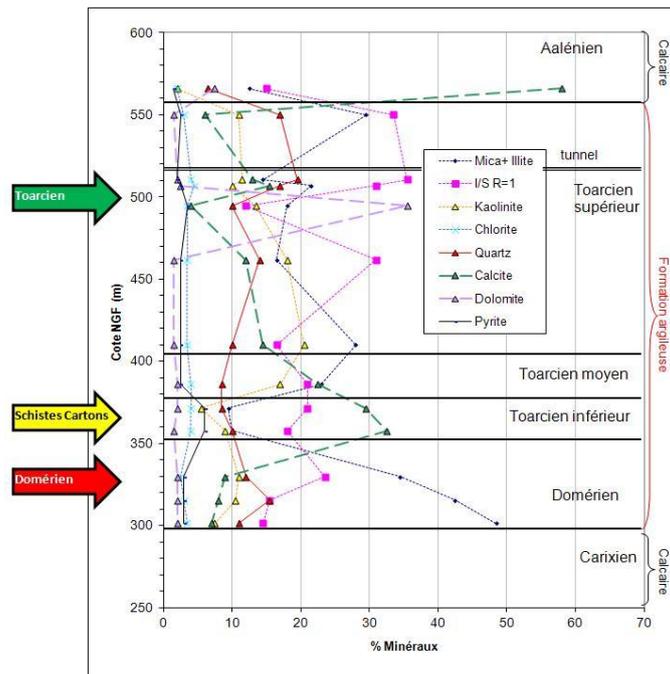


Figure 32 : Repérage (flèches) des strates sélectionnées pour nos travaux sur le profil semi-quantitatif des proportions de minéraux le long du forage PH4

### 2.3.2 Les fissures remplies de calcite du forage TD3

Pour évaluer l'impact de la présence de fissures naturelles sur la capacité de confinement des roches-couvertures de type argilite soumises à des fluides riches en  $\text{CO}_2$ , des expériences de through-diffusion avec attaques acides ont été menées sur des échantillons issus d'un niveau stratigraphique présentant des discontinuités. Les galeries Ouest\_08 et Sud\_08 (Figure 29) de la Station Expérimentale de Tournemire présentent sur leurs murs des zones montrant des fissures remplies de calcite. Les fissures présentes dans le massif argileux de Tournemire sont d'origine tectonique, liées essentiellement à une phase d'extension et à une phase de compression (liée à l'orogénèse pyrénéenne). La calcite remplissant les fissures de Tournemire est le résultat des précipitations s'étant déroulées pendant ces deux phases. Il en résulte deux générations de calcite : une calcite bien cristallisée, provenant de la période d'extension, et une calcite plus ou moins riche en manganèse et fer (réagissant à la cathodo-luminescence), provenant de la période de compression (Peyaud, 2002). Une campagne de forage a été réalisée en février 2010 afin d'échantillonner une telle fissure. Le forage a été réalisé perpendiculairement à la paroi de la galerie, parallèlement à la stratigraphie en centrant le carottier sur une fissure remplie de calcite. De plus, en prenant en compte la pente du tunnel (ascendante vers le nord) et le pendage des couches géologiques (descendante vers le nord), cf. Figure 28, un forage réalisé à environ 1m 50 au-dessus du sol dans la galerie ouest correspondrait au même niveau stratigraphique du Toarcien supérieur prélevé à 20 mètres de profondeur dans le PH4. En effet le PH4 et la galerie Ouest sont espacés d'environ 200 mètres, en reportant cet espacement dans l'équation de conversion métrique NGF donnée dans Patriarche(2001), p.23, (pour le Toarcien Supérieur  $y = -0,0389x + 439,0$ ). L'objectif dans la réalisation d'un tel forage est de réussir à carotter la fissure, tout en gardant la cohésion des deux fragments d'argilite de part et d'autre de la fissure. Les premiers essais menés dans la galerie Sud\_08 (TD1) et dans la galerie Ouest\_08 (TD2) ont été infructueux : les carottes se scindaient systématiquement en deux au niveau de la fracture. Le rotor du carottier était désaxé

et provoquait des secousses violentes durant le forage qui désolidarisait les carottes (Figure 33).



Figure 33 : Photos des carottages avortés d'une fissure remplie de calcite, forages TD1 et TD2

Après ajustement du carottier, l'échantillonnage d'une fissure remplie de calcite a été possible. Ce forage, baptisé TD3, a été réalisé parallèlement à la stratigraphie sur la paroi Nord de la galerie Ouest\_08 sur une fissure remplie de calcite dans du Toarcien Supérieur (Figure 36). La passe choisie présente un diamètre de 100 mm et sa longueur est d'environ 1 mètre. La carotte issue de la passe (Figure 34) a été mise sous vide puis expédiée au laboratoire à Saclay.

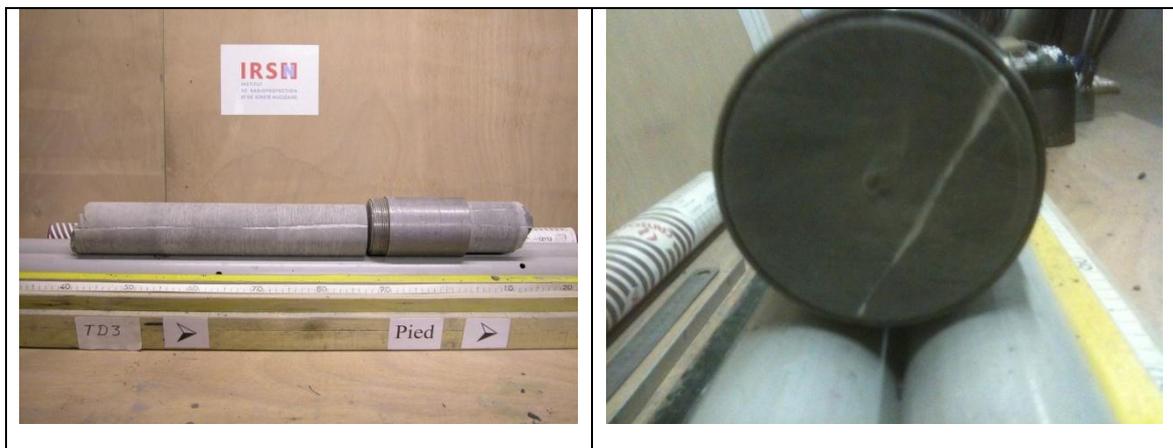


Figure 34 : Photos du carottage réussi d'une fissure remplie de calcite réalisé sur la paroi Nord dans la Galerie-Ouest\_08 (Forage TD3)

### 2.3.3 Forage TD4 parallèle à la stratification du Toarcien Supérieur

En janvier 2011, une deuxième campagne de forage a été réalisée afin de prélever des échantillons homogènes et ne présentant pas de fracture dans le Toarcien Supérieur, et ce, pour plusieurs raisons :

- Premièrement, pour comparer les données obtenues sur les échantillons réalisés dans le même horizon mais pour une zone fissurée. La caractérisation des propriétés de transport

d'échantillons « homogènes » (non fissurés) parallèle à la stratification permet de caractériser les parties non fissurée de part et d'autre de la fissure des échantillons réalisés dans la carotte TD3.

- Deuxièmement, pour comparer l'évolution des propriétés de transport due à une attaque acide réalisée parallèlement ou perpendiculairement à la stratification du Toarcien Supérieur. En effet, les forages TD3 et TD4 ont été réalisés dans un niveau stratigraphique très proche de celui dont sont issus les échantillons prélevés dans le Toarcien Supérieur à partir du forage PH4 (cf §2.3.2).
- Enfin, pour obtenir des échantillons servant à l'étude des effets d'une attaque acide au niveau d'une interface argilite-ciment. En effet, la diffusion se faisant plus rapidement parallèlement à la stratification, l'utilisation d'échantillons d'argilite issus de forage réalisé parallèlement à la stratification de la roche permet de diminuer le temps d'expérimentation.

Ainsi, une nouvelle carotte, baptisée TD4 (Figure 35), a été prélevée parallèlement à la stratification du Toarcien Supérieur, sur la paroi Nord de la galerie Ouest\_08, à la même hauteur et à 1 mètre d'intervalle plus à l'Est que le forage TD3 (Figure 36). Elle fait 100 millimètres de diamètre et 1,50 mètres de longueur. La carotte TD4 a été mise sous vide puis expédiée au laboratoire à Saclay.



Figure 35 : Photographie de la carotte TD4, réalisée dans la galerie Ouest\_03

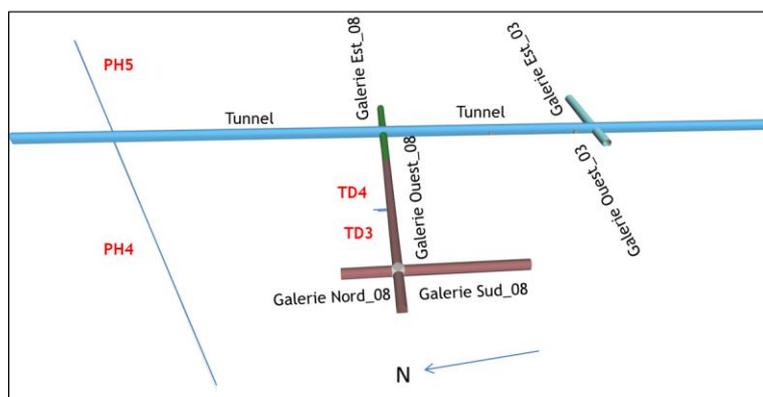


Figure 36 : Emplacement des forages TD3 et TD4 dans la Galerie Ouest\_08 de la Station Expérimentale de Tournemire.

### 2.3.4 Comparaison minéralogique des trois forages, DRX

Analyses DRX : comparaison des résultats obtenus sur différents échantillons du Toarcien supérieur (PH4, TD4 et TD3), et sur la calcite remplissant une fissure recoupant un échantillon (TD3)

La Figure 37 présente une comparaison des résultats d'analyses DRX obtenus sur différents échantillons du Toarcien supérieur (PH4, TD4 et TD3). On observe que les compositions minéralogiques sont similaires avec cependant une teneur en calcite supérieure pour l'échantillon provenant du forage TD3, qui se trouve être recoupé par une fissure remplie de calcite.

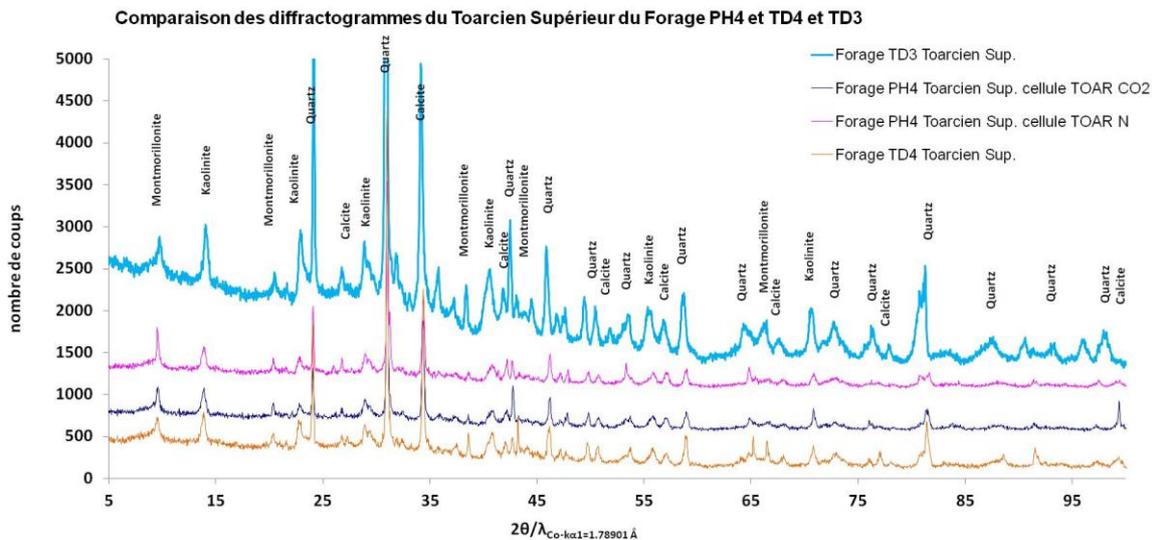


Figure 37 : Comparaison des résultats d'analyses DRX obtenus sur différents échantillons du Toarcien supérieur (PH4, TD4 et TD3).

Une analyse DRX a également été réalisée sur la calcite prélevée au sein de la fissure recoupant l'échantillon du forage TD3. Les résultats obtenus (Figure 38) identifient une calcite pure ayant très bien cristallisé au sein de la fissure.

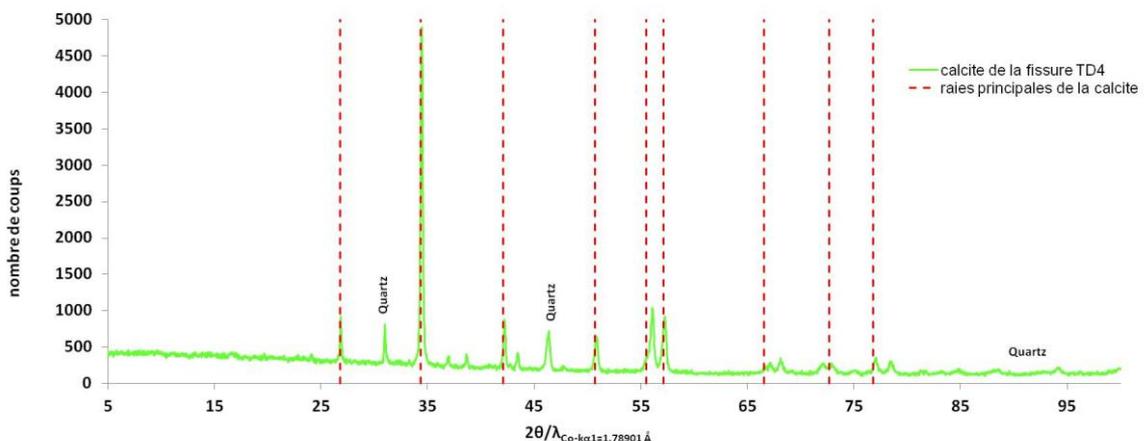


Figure 38 : Résultats d'analyses DRX obtenus sur la calcite prélevée au sein de la fissure recoupant l'échantillon provenant du forage TD3.

### 2.3.5 Les ciments : Oil Well Cement

La société Lafarge, partenaire du projet ANR-Coliner, a mis à notre disposition du ciment Oil Well Cement (OWC). L'Oil Well Cement est un ciment de classe G. Ce ciment est utilisé dans la production et l'exploration, aussi bien sur terre qu'en mer, de gaz et de pétrole dans des puits parfois profonds de plus de 2000 mètres. Dans le contexte d'un stockage géologique de CO<sub>2</sub>, les puits d'injection s'apparentent à de véritables failles artificielles pouvant favoriser une fuite de CO<sub>2</sub> vers la surface. C'est pourquoi l'étude de l'impact d'une injection de CO<sub>2</sub> sur ce type de ciment et sur des interfaces argilite-ciment, et plus particulièrement l'évolution de leurs propriétés de confinement est nécessaire.

Les Oil Well Cement sont conçus pour garantir une intégrité et une sécurité structurelles du puits pendant le forage *via* l'isolement des zones de production de pétrole et de gaz. Leurs caractéristiques sont comparables aux ciments de type Portland. Ce type de ciment est utilisé quand le béton est exposé à un sol fortement alcalin ou à une eau contenant beaucoup de sulfate. Selon la classification de l'Oil Well Cement, ses concentrations en Silicate Tricalcique (C<sub>3</sub>S) et en Aluminate Tricalcique (C<sub>3</sub>A) sont respectivement comprises entre 48 et 65% et entre 0 et 8%.

Dans le cas d'une eau sulfatée, on recommande l'utilisation d'un OWC dont les teneurs en Aluminate Tricalcique (C<sub>3</sub>A) sont faibles, et ce, afin d'éviter toute intrusion extérieure de sulfate. La néo-formation de sulfoaluminate de calcium et de gypse possède un volume plus important que le volume des phases initiales. Ce changement de volume détériorerait les ciments en raison d'une augmentation du volume de composés (C<sub>3</sub>AH). Ces ciments sont dit de « haute résistance au sulfate » (High Sulfate Resistant), ils possèdent alors la classification HSR. Concernant l'OWC HSR classe G du cimentier Lafarge, sa composition API est donnée en annexe 3 et les diffractogrammes DRX obtenus sur le ciment anhydre et sur la pâte de ciment hydratée sont superposés en Figure 40.

Huit cylindres de pâte de ciment OWC HSR classe G (numérotée de I à VIII) ont été réalisés de la manière suivante :

#### ➤ **Le moulage-démoulage des cylindres**

Selon les recommandations fournies par le fabricant, le ciment a été gâché avec de l'eau déionisée (Milli-pore ®) avec un rapport Eau/Ciment (E/C) de 0,44 selon les recommandations du fournisseur. La pâte de ciment a été coulée dans des « flacons », de 30 mm de diamètre et de 70 mm de hauteur. Ces flacons ont été fermés durant 24 heures, puis découpés à l'aide d'une micro-fraiseuse pour extraire les carottes de pâte de ciment (Figure 39).

#### ➤ **Phase de cure dans de l'eau de chaux, pH=12.5**

Les cylindres de pâte de ciment ont subi une phase de cure d'au moins six mois (de septembre 2011 à fin février 2012) dans 5 litres d'eau dite « de chaux » (eau + chaux vive en sursaturation) à un pH de 12,5. Cette phase de cure permet une hydratation complète des ciments (Lothenbach et Wielland, 2006).



Figure 39 : Photos montrant les étapes de réalisation des cylindres de pâte de ciment OWC, et de la mesure du pH de l'eau de chaux (12,5).

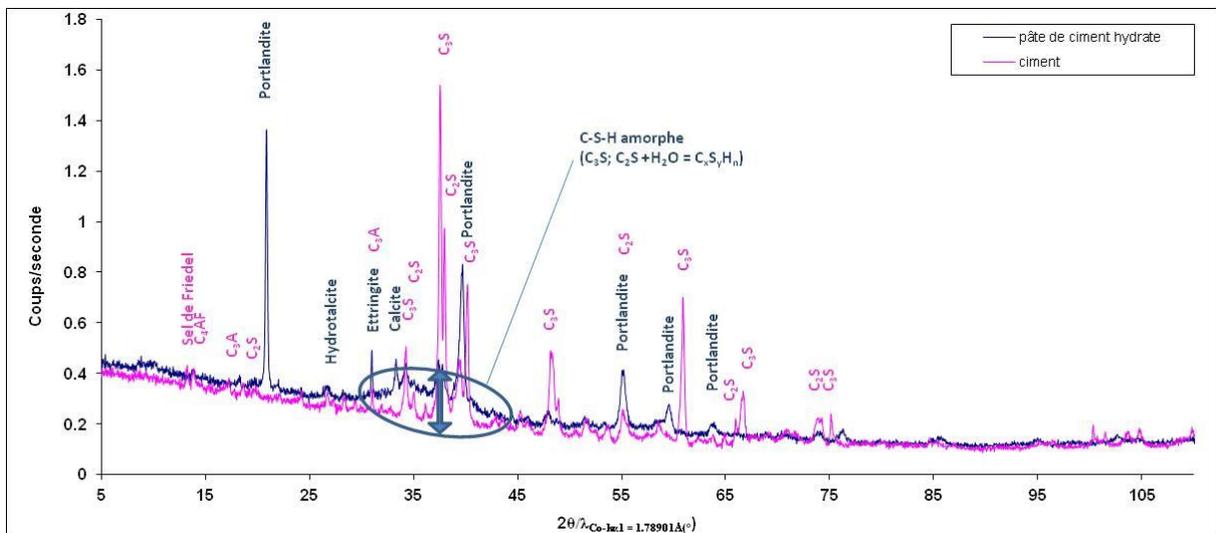


Figure 40 : Comparaison des résultats d'analyses DRX obtenus sur le ciment anhydre et sur une poudre de pâte de ciment hydratée (ciment OWC)

## Chapitre 2.4: Des montages adaptés aux contraintes expérimentales

### 2.4.1 Adaptation de l'expérience de through-diffusion

Le montage en « dynamique » d'une expérience de through-diffusion permet de s'adapter aux conditions expérimentales imposées par notre étude. Le but est que l'échantillon, une fois mis en place dans la cellule, puisse subir successivement les différents traçages (avant et après attaque acide), ainsi que la ou les attaques de solution enrichie en CO<sub>2</sub> (parfois à volume variable). Les expériences de traçage et de monitoring chimique des solutions contenues dans les réservoirs amont et aval nécessitent de nombreux prélèvements. Ces prélèvements doivent perturber le moins possible les conditions appliquées de part et d'autre de la cellule de diffusion. La pression et la température doivent rester constantes et toute évaporation ou dégazage sont à éviter. Le système de through-diffusion en « dynamique » a permis de palier à ces contraintes (Figure 41). Les bouchons des réservoirs amont et aval ont été conçus pour recevoir une entrée et une sortie

de circulation d'eau ainsi qu'une entrée de gaz. Ainsi, lorsqu'une pression de gaz est appliquée dans un des réservoirs, une contre-pression (avec un gaz à l'équilibre avec l'échantillon et sa solution) est appliquée dans le réservoir opposé. Un système de vannes trois voies, au niveau des réservoirs, permet les prélèvements de solutions à la seringue sans ouvrir les réservoirs. Tous les montages ont été réalisés dans des salles thermostatées à  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ .

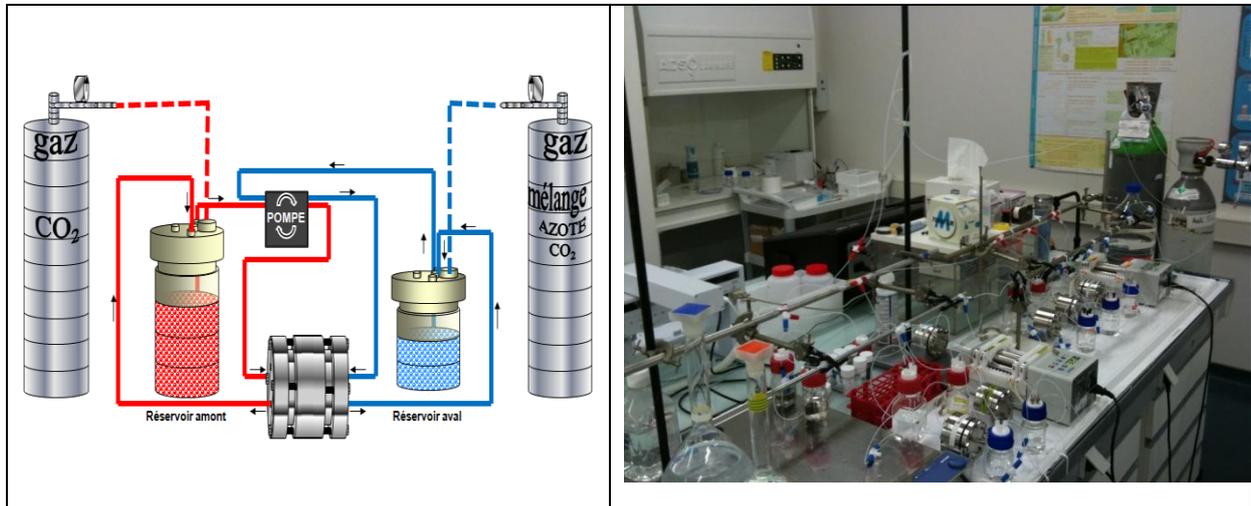


Figure 41 : Schéma et photographie d'une expérience de through-diffusion en « dynamique » adaptée aux contraintes expérimentales au L3MR (CEA-Saclay). La couleur rouge représente un fluide enrichi en  $\text{CO}_2$ , la couleur bleue représente un fluide à l'équilibre avec l'échantillon étudié.

## 2.4.2 Adaptation des cellules de diffusion

### 2.4.2.1 Les cellules inox

Pour les expériences de diffusion, les échantillons sont placés dans des cellules de through-diffusion en acier inoxydable. L'échantillon est ainsi callé entre deux bouchons faisant appui de part et d'autre de l'échantillon. Ces bouchons sont conçus de manière à avoir un petit volume d'eau en contact avec toute la surface de l'échantillon. Des joints toriques, placés de chaque côté, en périphérie des faces, permettent l'étanchéité entre le côté amont et le côté aval de l'échantillon. Deux grilles en PEEK (PolyEtherEtherKetone), une avec une maille grossière et l'autre avec une maille plus fine, sont superposées et disposées sur les deux faces de l'échantillon. Elles filtrent ainsi toutes les particules susceptibles de migrer (Figure 42).



Figure 42 : Photographie de cellule inox.

#### 2.4.2.2 Les cellules PEEK

Les cellules en PEEK (PolyEtherEtherKetone) sont conçues de la même manière que les cellules de diffusion en acier (Figure 43). Elles ont été réalisées sur mesure pour les échantillons dont il est prévu des observations en microtomographie-X. Le PEEK est un polymère thermoplastique semi-cristallin thermostable, qui se laisse facilement traverser par les rayons - x.



Figure 43 : Photographie de cellule PEEK.

Dans les deux types de cellules, un nettoyage minutieux est réalisé avant leur utilisation pour écarter tous risques de pollution chimique ou microbologique. Les cellules ont ainsi été plongées dans une solution HNO<sub>3</sub> (1%) puis soumises aux ultrasons pendant 30 minutes, avant d'être rincées à l'eau déionisée (milli-Q®), puis à l'éthanol et finalement rincées une seconde fois abondamment à l'eau milli-Q®.

## Chapitre 2.5: Les échantillons et protocoles associés

### 2.5.1 Protocole de préparation des échantillons

#### 2.5.1.1 Les échantillons destinés aux cellules inox

De manière générale, les échantillons provenant des carottes d'argilite (fissurées ou non) ou de ciment ont été réalisées suivant un même protocole :

### Découpe des échantillons

Les échantillons sont découpés à la scie à fil. Dans un premier temps, les carottes sont découpées en tranches de 5 à 15 mm d'épaisseur. Puis, chaque tranche est ensuite redécoupée sous forme de disques d'un diamètre compris entre 30 et 35 mm, selon la cellule de diffusion d'accueil (les cellules PEEK ayant un diamètre plus petit). Les bordures des carottes sont mises à l'écart.

### « Enrésinage » des échantillons

Une fois découpé, l'échantillon est préalablement placé au centre d'un moule semblable à la cellule d'accueil et une colle époxy (colle SIKADUR, Sika®) est injectée autour de l'échantillon. Le séchage dure 12 heures. L'échantillon entouré d'un anneau de Sikadur® est ensuite retiré du moule. L'anneau de colle sert à supporter les joints toriques des cellules de diffusion qui permettent l'étanchéité de part et d'autre de l'échantillon.

### Polissage des échantillons et mise en cellule

Les échantillons ont été polis à l'aide de papiers de verre d'abord grossiers, puis de plus en plus fins. Ce polissage permet d'obtenir des surfaces planes et lisses. Ensuite les échantillons sont mesurés puis placés en cellule de diffusion (Figure 42).

### Phase d'équilibration, composition des eaux

La phase d'équilibration est nécessaire avant toute expérience de through-diffusion. Cette phase permet de re-saturer l'échantillon en eau. La saturation des échantillons en eau est une condition indispensable pour une bonne interprétation des flux de traceurs au travers des échantillons. Le principe est simple : on fait circuler, de part et d'autre de l'échantillon, une solution à l'équilibre chimique avec l'eau interstitielle du matériau à étudier (Figure 44). La composition de ces eaux interstitielles est donnée dans le paragraphe 2.5.2. Cette étape est plus ou moins longue selon l'épaisseur de l'échantillon. Pour des échantillons d'un diamètre de 35 millimètres et d'une épaisseur d'1 centimètre, la phase d'équilibration dure environ 1 semaine (Patriarche et al., 2004).

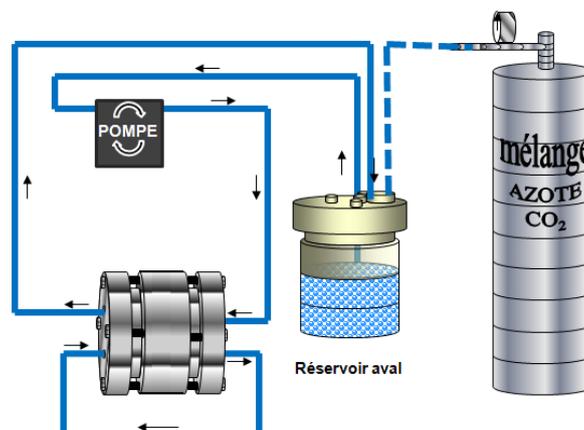


Figure 44 : Schéma d'un montage d'une phase d'équilibration.

### 2.5.1.2 Les échantillons destinés aux cellules PEEK

Le diamètre des cellules PEEK étant plus petit que celui des cellules inox, aucun moule n'était disponible pour l'« ensikadurage » des échantillons. L'« ensikadurage » a donc été réalisé directement dans les cellules PEEK. Le reste du protocole de préparation est le même que pour les échantillons destinés aux cellules inox.

### 2.5.1.3 Réalisation d'une interface argilite-ciment en cellule PEEK

#### Réalisation de la fissure artificielle

La fissure artificielle est réalisée dans une argilite homogène et saine (Toarcien Supérieur homogène, parallèle à la stratification, forage TD4) préalablement découpée (scie à fil), polie puis collée en cellule PEEK. La fissure est en réalité représentée par un sillon ne recoupant pas totalement l'échantillon. Ce dispositif permet de garder de l'argilite homogène du côté aval. En cas de réaction trop forte du ciment face au fluide enrichi en CO<sub>2</sub>, un sillon traversant pourrait en effet créer une fuite. Cette fuite rendrait impossible l'expérience de through-diffusion après l'attaque acide. Le sillon est réalisé à l'aide d'une micro-perceuse Dremel® équipée d'un foret de 1,42 mm de diamètre (Figure 45).



Figure 45 : Réalisation des sillons dans des échantillons provenant du TD4 en vue d'un remplissage de pâte de ciment pour les études menées à l'interface argilite-ciment.

#### Remplissage de la fissure

Le ciment est réalisé de la même manière que les carottes de pâte de ciment OWC (I à VIII) vu dans le paragraphe 2.3.5. Le sillon est rempli de pâte de ciment OWC à l'aide d'une seringue. Pour que l'argilite soit saturée en eau, le côté aval de l'échantillon (argilite sans sillon) a été trempé dans une eau à l'équilibre avec l'argilite depuis plusieurs heures. Ce dispositif permet à l'argilite de ne pas puiser l'eau depuis la pâte de ciment.

#### Phase d'équilibration

Pour ces cellules originales, la difficulté est que la phase d'équilibration doit hydrater l'argilite et le ciment sans que le ciment ne se dégrade. Une circulation d'eau (à l'équilibre avec l'argilite), a été appliquée du côté aval et seulement quelques gouttes d'eau d'équilibration sont déposées en amont. Une fois la cellule fermée, la face amont de la cellule est dirigée vers le bas, ce qui permet de garder un taux d'humidité important (côté amont et aval) et nécessaire à l'hydratation des ciments.

## 2.5.2 Les eaux d'équilibration

Pour les expériences de diffusion et d'attaque acide, quatre types d'eau sont préparés selon les échantillons étudiés. Ce sont des eaux artificielles, dont la composition a été déterminée avec attention dans le but de pallier toute éventuelle perturbation de nos échantillons.

### 2.5.2.1 Eaux des argilites

La composition chimique des eaux d'argilite a été calculée avec le logiciel géochimique Phreeq-C pour que les minéraux présents dans l'échantillon soient à l'équilibre avec l'eau interstitielle du niveau géologique étudié. De plus, un bullage a été effectué avec un mélange gazeux (N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) dont la pression partielle de CO<sub>2</sub> (P<sup>°</sup>CO<sub>2</sub>) est la même que celle prévalant *in situ* au sein des argilites saines de la Station Expérimentale de Tournemire (10<sup>-2,4</sup> atm). Nous nous sommes appuyés sur les conclusions de Savoye *et al.* (2006b), de Beaucaire *et al.* (2008) et Jaquier *et al.* (2004) pour déterminer les compositions des eaux synthétiques des argilites de Tournemire, en utilisant notamment le formalisme d'échange d'ions pour recalculer les concentrations en cations majeurs.

Ions	Eau Toarcienne mmol/L	Eau Schisteuse mmol/L	Eau Domérienne mmol/L
Na	13	17.40	4.00
K	0.30	0.20	0.20
Mg	0.30	0.17	0.30
Ca	0.50	0.30	0.60
Cl	9.10	14	1.40
SO <sub>4</sub>	1.00	0.22	0.45
HCO <sub>3</sub>	3.70	3.70	3.70
pH	7.8	7.8	7.8

Tableau 1 : Composition chimique des eaux toarcienne, schisteuse et domérienne à l'équilibre avec leur strate géologique respective.

### 2.5.2.2 Eau de béton

Les pâtes de ciment, une fois coulées, nécessitent une phase d'hydratation, appelée phase de cure (§2.3.5). Pour que l'hydratation du ciment soit complète (c'est-à-dire que toutes les phases anhydres soient minoritaires au sein de l'échantillon), les carottes de pâte de ciment sont plongées dans une eau basique sursaturée en calcium. Cette eau est réalisée à partir d'un mélange de chaux vive (oxyde de calcium, Aldrich Chemical Compagny, Inc. CaO à 99,9%) et d'eau milli-Q®. Son pH atteint alors une valeur de 12,5. Un bidon de 5 litres « d'eau de béton » a été préparé, permettant ainsi l'hydratation complète des pâtes de ciment. Cette eau, restée plusieurs mois au contact des carottes, a été utilisée pour les différentes expériences menées sur les pâtes de ciment.

Ions	Eau de chaux mmol/L
Na	1,0
K	2,0
Mg	0
Ca	12,25
Cl	0,2
SO <sub>4</sub>	0,1
HCO <sub>3</sub>	36,0
pH	12,5

Tableau 2 : Composition de l'eau de chaux (eau +CaO). Les valeurs ont été mesurées par chromatographie et spectroscopie UV.

### 2.5.3 Tester trois minéralogies différentes : les échantillons d'argilite du forage PH4

Pour observer les différents comportements de la roche-couverture selon sa minéralogie, trois argilites de Tournemire ont donc été choisies pour réaliser ces études (Chapitre 2.3: Les matériaux choisis):

- le Toarcien supérieur : forage PH4, profondeur 15,76 mètres
- le Toarcien inférieur (Schistes Cartons): forage PH4, profondeur 149,90 mètres
- le Domérien : forage PH4, profondeur 214,85 mètres

Tous les échantillons ont été préparés selon le même protocole de préparation (2.5.1 : Protocole de préparation des échantillons). Pour ces travaux, les expériences de diffusion et d'attaque acide se font perpendiculairement à la stratification de l'argilite.

#### 2.5.3.1 Le Toarcien Supérieur

Pour le Toarcien Supérieur, deux échantillons ont été préparés. Ils ont une épaisseur d'environ 10 millimètres et un diamètre de 36 millimètres. Nous considérons que les deux échantillons sont homogènes, l'un est la référence (Toar N), l'autre a subi l'attaque acide (Toar CO<sub>2</sub>). Les expériences de diffusion sont réalisées, pour les deux échantillons, d'abord avec les traceurs non-radioactifs (HDO, Br<sup>-</sup>), et ensuite avec les traceurs radioactifs (HTO, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup>). Ce quadruple traçage permet de confirmer les protocoles de traçage réalisés en HDO et Br<sup>-</sup>. En condition d'équilibre, les réservoirs amonts et avals sont chimiquement identiques (eau toarcienne à pH 7,8). En condition d'attaque, la face amont de l'échantillon est mise en contact avec une eau enrichie en CO<sub>2</sub> (eau toarcienne à pH 5). La face aval reste en contact avec une eau à l'équilibre (eau toarcienne pH 7,8). Un monitoring chimique est réalisé dans les réservoirs amonts et avals. Le Tableau 1 résume les protocoles expérimentaux des traçages et des attaques acides appliqués à ces deux échantillons.

Toarcien $\perp$ à la stratification		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Épaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
 Toar N	Ø = 36.08 Ép. = 9.87	Toarcienne Vol. = 0.180 pH ≈ 7.8	Toarcienne Vol. = 0.02 pH ≈ 7.8	HTO / $^{36}\text{Cl}$ HDO / $\text{Br}^-$	—	—	—
 Toar CO <sub>2</sub>	Ø = 35.85 Ép. = 9.71	Toarcienne phase équilibre pH ≈ 7.8	Toarcienne phase équilibre pH ≈ 7.8	—	Toarcienne Vol. = 0.180 pH ≈ 5	Toarcienne Vol. = 0.02 pH ≈ 7.8	HTO / $^{36}\text{Cl}$ HDO / $\text{Br}^-$

Tableau 3 : Tester trois argilites de minéralogie différente : les deux échantillons du Toarcien Supérieur perpendiculaires à la stratification.

### 2.5.3.2 Le Toarcien Inférieur, les Schistes Cartons

Pour les Schistes Cartons, correspondant au niveau le plus carbonaté, trois échantillons ont été préparés. Un échantillon est destiné à servir de référence (Schistes N). Les deux autres sont destinés à l'attaque acide (Schistes CO<sub>2</sub>). Du fait que ce niveau soit connu pour avoir des propriétés de confinement importantes (porosité et coefficient de diffusion faibles), un des deux échantillons a été réalisé avec une épaisseur plus fine (Schistes CO<sub>2</sub> épaisseur/2). Les deux premiers échantillons présentent ainsi une épaisseur d'environ 10 millimètres et un diamètre de 36 millimètres. Le troisième échantillon présente quant à lui une épaisseur de 5 millimètres pour un diamètre de 36 millimètres. Les expériences de diffusion ont été réalisées avec des traceurs radioactifs (HTO,  $^{36}\text{Cl}$ ) pour les deux premiers échantillons. Pour le troisième, un traçage en inactif (HDO) a permis des observations post-mortem au MEB-EDS. En condition d'équilibre, les solutions des réservoirs amonts et avals sont chimiquement identiques (eau schisteuse à pH 7,8). En condition d'attaque, la face amont de l'échantillon est mise en contact avec une eau enrichie en CO<sub>2</sub> (eau schisteuse à pH 5) et la face aval reste en contact avec une eau à l'équilibre (eau schisteuse pH 7,8). Un monitoring chimique a été réalisé dans les réservoirs amonts et avals. Le Tableau 4 résume les protocoles expérimentaux appliqués à ces trois échantillons.

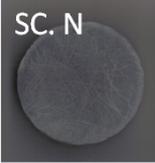
Schistes Cartons $\perp$ à la stratification		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Épaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
 SC. N	Ø = 37 Ép.= 10.01	Schisteuse Vol.= 0.180 pH ≈ 7.8	Schisteuse Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / <sup>36</sup> Cl	—	—	—
 SC. CO <sub>2</sub>	Ø = 35.01 Ép.= 10.57	Schisteuse phase équilibre pH ≈ 7.8	Schisteuse phase équilibre pH ≈ 7.8	—	Schisteuse Vol.= 0.180 pH ≈ 5	Schisteuse Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / <sup>36</sup> Cl
 SC. CO <sub>2</sub> Épaisseur/2	Ø = 35.5 Ép.= 5	Schisteuse phase équilibre pH ≈ 7.8	Schisteuse phase équilibre pH ≈ 7.8	—	Schisteuse Vol.= 0.180 pH ≈ 5	Schisteuse Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO

Tableau 4 : Tester trois argilites de minéralogie différente : les trois échantillons du Toarcien Inférieur (Schistes Cartons) perpendiculaires à la stratification.

### 2.5.3.3 Le Domérien

Pour le Domérien, niveau argileux le moins carbonaté, trois échantillons ont également été préparés. Ils ont tous les trois une épaisseur d'environ 10 millimètres et un diamètre de 35 millimètres. Un échantillon est destiné à servir de référence (Dom N) et les deux autres sont destinés à l'attaque acide (Dom CO<sub>2</sub>). Les expériences de diffusion ont d'abord été réalisées avec les traceurs non-radioactifs (HDO, Br<sup>-</sup>) et ensuite avec les traceurs radioactifs (HTO, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup>). Le troisième échantillon permet d'étudier l'impact du CO<sub>2</sub> en fonction de la variation du volume amont. Il a subi ainsi trois attaques successives d'un fluide enrichi en CO<sub>2</sub>. Une première attaque acide avec un volume amont de 100 mL, puis deux attaques de 40 mL de solution enrichie en CO<sub>2</sub> chacune. Le volume d'attaque final correspondant à 180 mL, les résultats obtenus pour cet échantillon peuvent alors être comparés avec les résultats acquis pour la cellule DOM CO<sub>2</sub>. Pour le troisième échantillon, des traçages au deutérium ont été réalisés à la fin de la première et de la troisième attaque. Des observations post-mortem au MEB-EDS ont également été effectuées sur cet échantillon (Tableau 5).

Domérien $\perp$ à la stratification		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Épaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
 DOM. N	Ø = 37.4 Ép. = 10.02	Domérienne Vol. = 0.180 pH ≈ 7.8	Domérienne Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / $^{36}\text{Cl}$	—	—	—
 DOM. CO <sub>2</sub>	Ø = 36.8 Ép. = 9.67	Domérienne phase équilibre pH ≈ 7.8	Domérienne phase équilibre pH ≈ 7.8	—	Domérienne Vol. = 0.180 pH ≈ 5	Domérienne Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / $^{36}\text{Cl}$
 DOM. CO <sub>2</sub> attaques successives	Ø = 34.9 Ép. = 9.53	Domérienne phase équilibre pH ≈ 7.8	Domérienne phase équilibre pH ≈ 7.8	—	Domérienne Attaque 1: Vol. = 0.100 pH ≈ 5  Attaque 2: Vol. = 0.040 pH ≈ 5  Attaque 3: Vol. = 0.040 pH ≈ 5	Domérienne Attaque 1: Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8  Attaque 2: Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8  Attaque 3: Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8	HDO  —  HDO

Tableau 5 : Tester trois argilites de minéralogie différente : les trois échantillons du Domérien perpendiculaires à la stratification.

### 2.5.4 Tester les fissures naturelles : les échantillons d'argilite fissurée, la calcite pure et les proches-fissure du forage TD3

Le forage TD3 a été réalisé spécialement pour mener les études visant à évaluer l'impact du CO<sub>2</sub> sur une roche-couverture présentant des fissures naturelles (2.3.2). Nous avons décidé d'exploiter au mieux cette carotte pour caractériser la totalité d'un environnement fissuré en présence de CO<sub>2</sub>. Ainsi, sur une tranche découpée au centre de la carotte TD3 (à environ 30 centimètres de la paroi de la Galerie Ouest\_08), plusieurs échantillons ont été réalisés : (i) trois échantillons d'argilite traversés par la fissure remplie de calcite, (ii) un échantillon de calcite pure, (iii) deux échantillons proches de la fissure. La Figure 46 montre les trois zones de prélèvement sur la tranche de la carotte TD3.

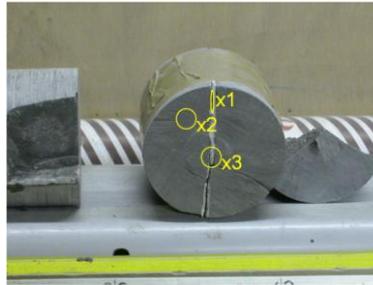


Figure 46 : Zones d'investigation sur une tranche du forage TD3 : les échantillons de l'argilite fissurée (x3), de la calcite pure (x1) et de la proche fissure (x2)

### 2.5.4.1 Le Toarcien Supérieur, parallèle à la stratigraphie et traversé par une fissure remplie de calcite

Trois échantillons ont été préparés pour représenter le Toarcien Supérieur traversé par une fissure remplie de calcite (Tableau 6).

Deux échantillons ont été destinés aux cellules inox pour des traçages avant et après attaque acide : la première cellule (Toar. rouge) testée hors zone avec du deutérium (HDO) et la deuxième (Toar. mauve) testée en zone surveillée pour des traçages en actif en HTO/<sup>36</sup>Cl. Ces échantillons ont des valeurs d'épaisseur respectives comprises entre 8,7 et 6,61 mm pour des diamètres respectifs compris entre 33,85 et 30,83 mm.

Un troisième échantillon (Toar<sub>peek</sub> TD3.2) est destiné à une cellule en PEEK pour un traçage en HDO avant et après attaque acide et surtout pour une caractérisation par l'imagerie microtomographie-X avant et après attaque acide. L'échantillon est également destiné à de l'imagerie MEB-EDS en toute fin d'expérience, afin d'observer et de quantifier l'impact du CO<sub>2</sub> sur la fissure de calcite.

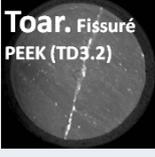
Toarcien // fissuré		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Epaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
 Toar. Fissuré (rouge)	Ø = 33.85 Ép.= 8.70  Fissure: ℓ=33.86 L=0.7 prof=8.7	Toarcienne  Vol.=0.180 pH ≈ 7.8	Toarcienne  Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO	Toarcienne  Vol.= 0.180 pH ≈ 5	Toarcienne  Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO
 Toar. Fissuré (mauve)	Ø = 30.83 Ép.= 6.61  Fissure: ℓ=30.7 L=0.8 prof =6.61	Toarcienne  Vol.= 0.180 pH ≈ 7.8	Toarcienne  Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / <sup>36</sup> Cl	Toarcienne  Vol.= 0.180 pH ≈ 5	Toarcienne  Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / <sup>36</sup> Cl
 Toar. Fissuré PEEK (TD3.2)	Ø = 30 Ép.= 12.7  Fissure: ℓ =30 L=0.5 prof=12.7	Toarcienne  Vol.= 0.180 pH ≈ 7.8	Toarcienne  Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO	Toarcienne  Vol.= 0.100 pH ≈ 5	Toarcienne  Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO

Tableau 6 : Tester les fissures naturelles : les trois échantillons du Toarcien Supérieur présentant une fissure remplie de calcite.

### 2.5.4.2 La fissure de calcite pure

Pour l'échantillon représentant la calcite pure, seul un traçage en HTO et  $^{36}\text{Cl}$  a été réalisé. Ce traçage permet d'estimer les paramètres de transport au sein même de la calcite pure. L'échantillon mesure 2,3 millimètres d'épaisseur et, n'ayant pas un diamètre uniforme, sa surface a été mesurée par numérisation. Elle vaut 6,23 cm<sup>2</sup> (Tableau 7).

Calcite pure		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Épaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
	Surface = 6.23cm <sup>2</sup> Ép.= 2.3	Toarcienne Vol.= 0.180 pH ≈ 7.8	Toarcienne Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / $^{36}\text{Cl}$	—	—	—

Tableau 7 : Tester les fissures naturelles : l'échantillon de calcite.

### 2.5.4.3 Le Toarcien Supérieur, parallèle à la stratification et proche de la fissure

Pour les deux échantillons réalisés dans le Toarcien Supérieur proche-fissure, l'un est destiné à une cellule inox et l'autre à une cellule PEEK. Ces échantillons permettent de se focaliser sur l'évolution des paramètres de transport de part et d'autre de la fissure.

le premier échantillon (Toar<sub>proche fissure (bleu)</sub>) est destiné à une cellule inox pour des traçages en HTO/ $^{36}\text{Cl}$  (avant et après attaque acide) et le second (Toar<sub>peek TD3.1</sub>) à un traçage hors zone en HDO. Ils mesurent respectivement 8,2 et 13,5 mm d'épaisseur et 33,8 et 30 mm de diamètre (Tableau 8).

Le Toar<sub>peek TD3</sub> a été observé avant puis après attaque acide en microtomographie-X.

Toarcien // proche fissure		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Épaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
	Ø = 33.8 Ép.= 8.2	Toarcienne Vol.= 0.180 pH ≈ 7.8	Toarcienne Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HTO/ $^{36}\text{Cl}$	Toarcienne Vol.= 0.180 pH ≈ 5	Toarcienne Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / $^{36}\text{Cl}$
	Ø = 30 Ép.= 13.5	Toarcienne Vol.= 0.100 pH ≈ 7.8	Toarcienne Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO	Toarcienne Vol.= 0.080 pH ≈ 5	Toarcienne Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO

Tableau 8 : Tester les fissures naturelles : les échantillons non-fissurés proche de la fissure remplie de calcite.

## 2.5.5 Tester les fissures artificielles : les échantillons de pâte de ciment (Oil Well Cement) et les échantillons d'interface argilite-ciment

Pour tester le principal point de faiblesse des roches-couvertures (à savoir la présence de puits d'injection s'assimilant à de véritables fissures artificielles), une batterie d'échantillons de pâte de ciment OWC a été préparée pour : (i) estimer les caractéristiques initiales d'un tel ciment, (ii) connaître l'évolution des ciments en environnement argileux à pH normal (7.8), (iii) évaluer l'impact d'un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> (à pH5).

D'autres échantillons sont dédiés à l'étude du comportement au niveau de l'interface argilite-ciment.

### 2.5.5.1 La pâte de ciment OWC

Sur les huit éprouvettes de pâte de ciment OWC, deux ont été choisies (la II et la VIII) pour les investigations menées sur les pâtes de ciment seules. Les éprouvettes sont soigneusement découpées en tranches épaisses de 5 à 7 mm. Les deux premières et les deux dernières tranches de chaque éprouvette sont écartées de l'expérience. Les quatre tranches du milieu restantes sont numérotées de 1 à 4 en partant du haut de l'éprouvettes (bouchon pot rouge) et préparées selon le protocole décrit en §2.5.1.1. Deux tranches (la II.1 et la II.3) sont destinées à l'estimation des paramètres de transport initiaux grâce à un traçage actif en HTO seulement. L'eau appliquée en amont et en aval sur ces deux échantillons est une eau de chaux (à l'équilibre avec les bétons à pH 12,5). La tranche II.2 sert à estimer l'évolution des ciments en environnement argileux « normal » (pH d'une eau de Tournemire). Une eau Toarcienne à pH 7,8 et à une pCO<sub>2</sub> à 10<sup>-2.4</sup> atma été mise en circulation sur la face amont. La face aval reçoit une eau de chaux à l'équilibre avec les pâtes de ciment (pH 12,5). Deux autres tranches (VIII.1 et VIII.2) permettent d'évaluer l'impact d'un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> (pH 5) sur la pâte de ciment type OWC. Nous pouvons comparer l'impact du CO<sub>2</sub> sur les différents échantillons en fonction des volumes de solution acide engagés sur leur côté amont. Ainsi, la tranche VIII.1 se voit appliquer en amont un volume de 100 mL d'eau toarcienne à pH 5 et en aval une eau de chaux à pH 12,5. La tranche VIII.2 subit en amont une attaque de 500 mL d'eau toarcienne à pH 5 et en aval une eau de chaux à pH 12,5. Le traçage sur les tranches II.2, VIII.1 et VIII.2 a été réalisé au deutérium pour que des manipulations post-traçage (DRX, MEB-EDS) soient possibles. Une subtilité est cependant à souligner sur ces traçages. En effet, les miroirs de l'analyseur deutérium supportant mal l'injection d'une eau aussi basique que celle présente dans les réservoirs avals (pH 12.5), il a donc été décidé de faire le traçage en dopant les réservoirs avals. Ainsi, les mesures de flux de deutérium se font du côté attaqué (amont) dans une eau toarcienne à pH 5. L'ensemble est résumé dans le Tableau 9.

Oil Well Cement		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Épaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
II.1 	Ø = 28 Ép. = 5.40	Eau de chaux Vol. = 0.06 pH ≈ 12.5	Eau de chaux Vol. = 0.015 pH ≈ 12.5	HTO / <sup>36</sup> Cl	—	—	—
II.3 	Ø = 28 Ép. = 5.41	Eau de chaux Vol. = 0.06 pH ≈ 12.5	Eau de chaux Vol. = 0.015 pH ≈ 12.5	HTO / <sup>36</sup> Cl	—	—	—
II.2 	Ø = 28 Ép. = 5.30	Eau de chaux phase équilibre pH ≈ 12.5	Eau de chaux phase équilibre pH ≈ 12.5	—	Toarcienne Vol. = 0.500 pH ≈ 7.8	Eau de chaux Vol. = 0.015 pH ≈ 12.5	HDO
VIII.1 	Ø = 28 Ép. = 5.23	Eau de chaux phase équilibre pH ≈ 12.5	Eau de chaux phase équilibre pH ≈ 12.5	—	Toarcienne Vol. = 0.100 pH ≈ 5	Eau de chaux Vol. = 0.015 pH ≈ 12.5	HDO
VIII.2 	Ø = 28 Ép. = 5.31	Eau de chaux phase équilibre pH ≈ 12.5	Eau de chaux phase équilibre pH ≈ 12.5	—	Toarcienne Vol. = 0.500 pH ≈ 5	Eau de chaux Vol. = 0.015 pH ≈ 12.5	HDO

Tableau 9 : Tester les fissures artificielles : les cinq échantillons de pâte de ciment OWC.

### 2.5.5.2 L'interface argilite-ciment

L'interface argilite-ciment a été réalisée selon le protocole décrit en paragraphe 2.5.1.3. Deux échantillons ont été préparés et placés en cellule PEEK pour des observations en microtomographie-X. Ces deux cellules sont des doublons. Leurs caractéristiques physiques sont similaires : diamètre d'environ 36 millimètres, épaisseur de 10 millimètres, et sillon de même gabarit (longueur : 20 mm, largeur : 1,42 mm (foret), profondeur : 5 mm). Les attaques acides sont de même ampleur : volume de 100 mL d'eau toarcienne enrichie en CO<sub>2</sub> du côté amont et 15 mL d'eau toarcienne à pH 7,8. Un monitoring chimique a également été effectué dans les réservoirs amonts et avals durant les attaques acides et un traçage en deutérium a été réalisé en fin d'attaque (Tableau 10).

Interface Toarcien//Ciment		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Epaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
 TD4-3.1 Ø = 36.08 Ép.= 9.87 Sillon: r.=18.88 L.=1.42 prof.=4.22		—	Toarcienne phase équilibre pH ≈ 7.8	—	Toarcienne Vol.= 0.100 pH ≈ 5	Toarcienne Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO
 TD4-3.2 Ø = 35.85 Ép.= 9.71 Sillon: r.=19.9 L.=1.42 prof.=4.90		—	Toarcienne phase équilibre pH ≈ 7.8	—	Toarcienne Vol.= 0.100 pH ≈ 5	Toarcienne Vol.= 0.015 pH ≈ 7.8	HDO

Tableau 10 : Tester les fissures artificielles : les deux échantillons représentant l'interface argilite-ciment.

### 2.5.6 Le Toarcien supérieur, parallèle à la stratification (forage, TD4) en complément des trois points de faiblesse des roches-couverture étudiées

Concernant l'évolution de la minéralogie des échantillons face à un fluide acide, une comparaison entre une attaque acide réalisée perpendiculairement à la stratification et une autre réalisée parallèlement à la stratification est intéressante. En effet, les paramètres de transport étant plus importants parallèlement, une attaque acide réalisée dans ce sens aura alors peut-être plus d'impact. Dans les études conduites en environnement fissuré, telles que celles menées sur la fissure remplie de calcite et à son voisinage, une caractérisation d'un échantillon homogène suffisamment éloigné de la fissure est nécessaire. Enfin, dans les investigations menées sur l'interface argilite-ciment, l'argilite utilisée provient du forage TD4. Sa caractérisation avant et après attaque acide est primordiale. C'est pourquoi deux échantillons provenant du forage TD4 ont été placés en cellule inox afin d'y subir une attaque acide et des traçages (avant/après attaque acide). Elles mesurent 10 millimètres d'épaisseur et 35 millimètres de diamètre. Les deux cellules sont préalablement caractérisées grâce à un traçage en deutérium. La première (Toar OR) est caractérisée une seconde fois en zone surveillée en HTO/<sup>36</sup>Cl (pour confirmer les résultats obtenus en HDO). Ensuite, pour les deux cellules, les attaques acides sont de même ampleur : volume de 180 mL d'eau toarcienne enrichie en CO<sub>2</sub> à pH 5 du côté amont, et 15 mL d'eau toarcienne à pH 7,8 du côté aval avec un monitoring chimique prévu dans les quatre réservoirs. Un dernier traçage est réalisé sur ces cellules en fin d'attaque : un hors zone avec du HDO pour la cellule Toar JA et un autre en zone surveillée (HTO/<sup>36</sup>Cl) pour la cellule Toar OR (Tableau 11).

Toarcien // à la stratification		Conditions à l'équilibre			Conditions d'attaque(s) acide (s)		
Echantillon (s)	Diamètre Epaisseur (mm)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)	Eau amont (Litre)	Eau aval (Litre)	Traceur (s)
 Toar OR (TD4)	Ø = 35 Ép. = 11.5	Toarcienne Vol. = 0.200 pH ≈ 7.8	Toarcienne Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / <sup>36</sup> Cl HDO	Toarcienne Vol. = 0.180 pH ≈ 5	Toarcienne Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8	HTO / <sup>36</sup> Cl
 Toar JA (TD4)	Ø = 32 Ép. = 12.22	Toarcienne Vol. = 0.200 pH ≈ 7.8	Toarcienne Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8	HDO	Toarcienne Vol. = 0.180 pH ≈ 5	Toarcienne Vol. = 0.015 pH ≈ 7.8	HDO

Tableau 11 : En complément des trois points de faiblesse étudiés : les échantillons de forage TD4 réalisés parallèlement à la stratification

## Chapitre 2.6: Conclusion

Pour observer les différents comportements d'une roche-couverture selon sa minéralogie, trois types d'échantillon d'argilites de Tournemire provenant du forage PH4 ont donc été choisis pour subir les attaques acides et les traçages de caractérisation avant et après attaque acide : un échantillon issu du Toarcien Supérieur avec 15% de minéraux carbonatés, un issu du Toarcien Inférieur (Schistes Cartons) riche en minéraux carbonatés (environ 30%) et un issu du Domérien pauvre en minéraux carbonaté (inférieur à 10%). Pour ces échantillons, les expériences de diffusion et d'attaque acide se font perpendiculairement à la stratification.

Pour étudier le comportement d'une roche-couverture dans un environnement fissuré et pour simuler en laboratoire l'impact de la présence d'une fissure remplie de calcite sur ses propriétés de confinement en présence de CO<sub>2</sub>, le forage TD3 a été spécialement réalisé à Tournemire. Tout l'environnement fissuré d'une argilite (fissure, interface, environnement proche-fissure) est testé dans son ensemble, puis séparément. Ainsi sont testés : des échantillons traversés par une fissure remplie de calcite, des échantillons de calcite pure et des échantillons prélevés proches de la fissure.

Pour tester le principal point de faiblesse des roches-couvertures (*i.e.* la présence de puits d'injection), une série d'échantillons de pâte de ciment OWC a été préparée pour: (i) estimer les caractéristiques initiales d'un ciment pétrolier, (ii) connaître l'évolution des ciments en environnement argileux face à une eau interstitielle à l'équilibre avec la roche (pH~7.8), (iii) évaluer l'impact d'un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> (pH~5). Une autre série d'échantillon est dédiée à l'étude de l'interface argilite-ciment en condition acide.

En plus de ce programme, l'investigation du Toarcien Supérieur, parallèle à la stratification et provenant du forage TD4 vient en complément des études menées sur les trois points de faiblesse de la roche-couverture. Elle permet la comparaison de l'évolution des propriétés de transport dû à une attaque acide réalisée perpendiculairement à la stratification à celle réalisée parallèlement à la stratification d'une roche-couverture. Elle est utile également pour caractériser un échantillon homogène suffisamment éloigné d'une fissure remplie de calcite. Enfin, elle définit les propriétés associées à la partie 'argilite' de l'interface argilite/ciment.

## **Partie 3: Evolution des propriétés de confinement de roches couverture : effet de la minéralogie**

Dans cette partie sont présentés les travaux menés sur l'évolution des propriétés de confinement des roches couvertures en fonction de leur minéralogie, et ce, en 4 étapes :

1. caractérisation des propriétés de transport associées aux argilites saines de Tournemire ;
2. l'altération chimique des échantillons
3. caractérisation des propriétés de transport associées aux échantillons altérés,
4. observation post-mortem et modélisation

Trois niveaux géologiques du site de Tournemire ont été testés :

- Le Toarcien Supérieur
  - perpendiculairement à la stratigraphie (forage PH4)
  - parallèlement à la stratigraphie (forage TD4)
- Le Toarcien Inférieur
  - perpendiculairement à la stratigraphie (les Schistes Cartons, forage PH4)
  - Le Domérien
    - perpendiculairement à la stratigraphie (forage PH4)

Le tableau ci-dessous présente les différents échantillons étudiés et les caractérisations associées sur chacun d'entre eux.

	échantillons	Mesures des propriétés de transport <b>avant</b> attaque acide	suivi chimique	Mesures des propriétés de transport <b>après</b> attaque acide	Observations
Toarcien Supérieur	TOAR N ( $\perp$ )	HDO, HTO, 36Cl, Br	amont aval	Ø	DRX sur poudre
	TOAR CO <sub>2</sub> ( $\perp$ )	Ø	amont aval	HDO, HTO, 36Cl, Br	DRX sur poudre
	TOAR <sub>(jaune)</sub> (//)	HDO	amont aval	HDO	MEB-EDS (après attaque)
	TOAR <sub>(orange)</sub> (//)	HDO, HTO, 36Cl	amont aval	HTO, 36Cl	DRX sur poudre
Schistes-Cartons	SC.N ( $\perp$ )	HTO, 36Cl	amont aval	Ø	Ø
	SC.CO <sub>2</sub> ( $\perp$ )	Ø	amont aval	HTO, 36Cl	Ø
	SC. CO <sub>2</sub> (épaisseur/2) ( $\perp$ )	Ø	amont aval	HDO	MEB-EDS (après attaque)
Domérien	DOM.N ( $\perp$ )	HTO, 36Cl	amont aval	Ø	Ø
	DOM.CO <sub>2</sub> ( $\perp$ )	Ø	amont aval	HTO, 36Cl	Ø
	DOM. CO <sub>2</sub> (attaques successives) ( $\perp$ )	Ø	amont aval	HDO	MEB-EDS (après attaque)

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés dans la partie III et des protocoles expérimentaux leur étant associés.

Chapitre 3.1: **Caractérisation des propriétés de transport associées aux différents matériaux**

Matériaux sains

Figure 47 les Figure 47 et Figure 48 sont reportés les points expérimentaux de flux et de cumul déterminés sur les échantillons issus du Toarcien Supérieur, perpendiculairement et parallèlement à la stratigraphie, pour HTO, HDO, <sup>36</sup>Cl et Bromure, avec les courbes simulées (courbes enveloppes et ajustées). Les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\varepsilon$ ), ainsi que les gammes d'erreur associées, sont reportées sous chaque courbe et dans le tableau récapitulatif : Tableau 13.

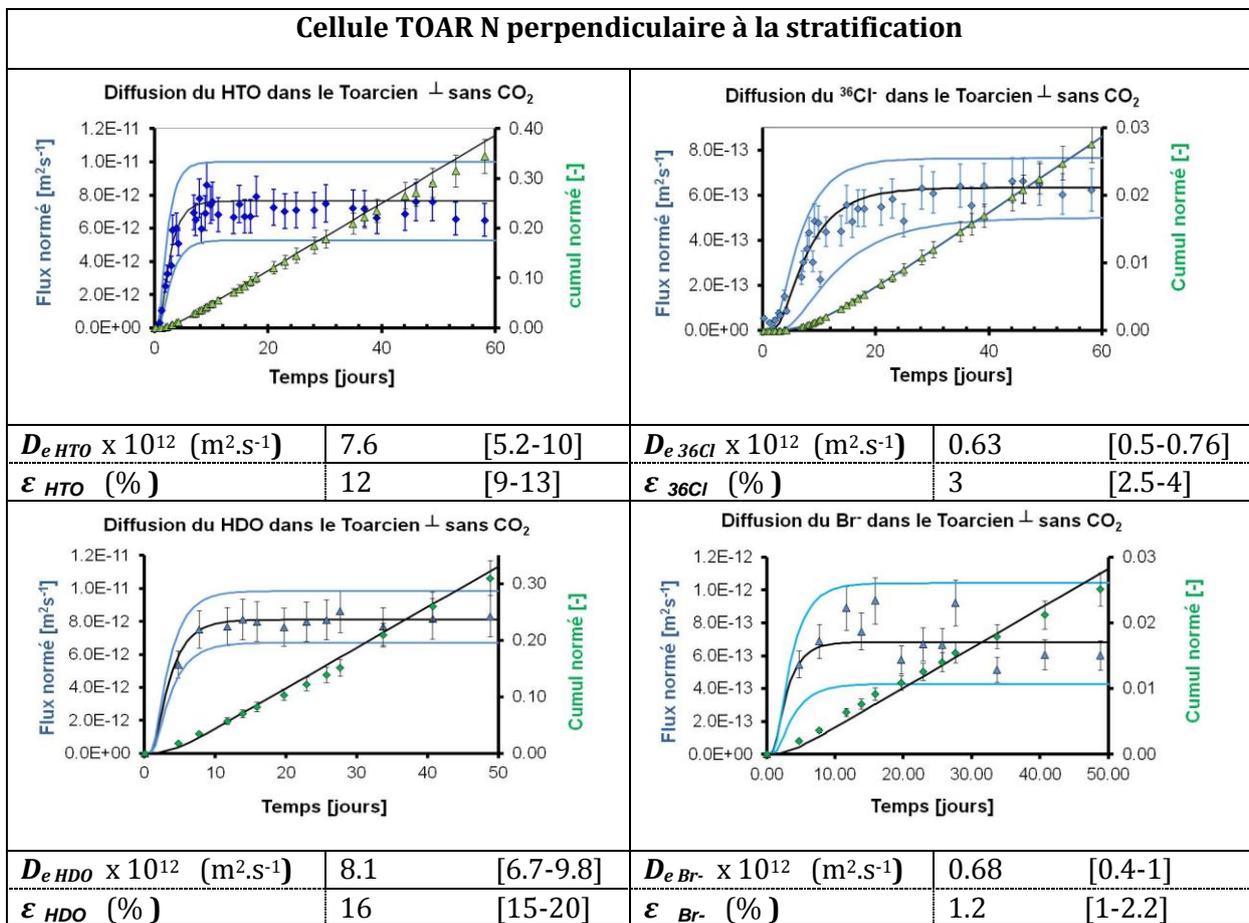


Figure 47 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, HDO, <sup>36</sup>Cl et Br obtenues dans la cellule TOAR N (Toarcien Supérieur testé à l'équilibre, perpendiculairement à la stratification)

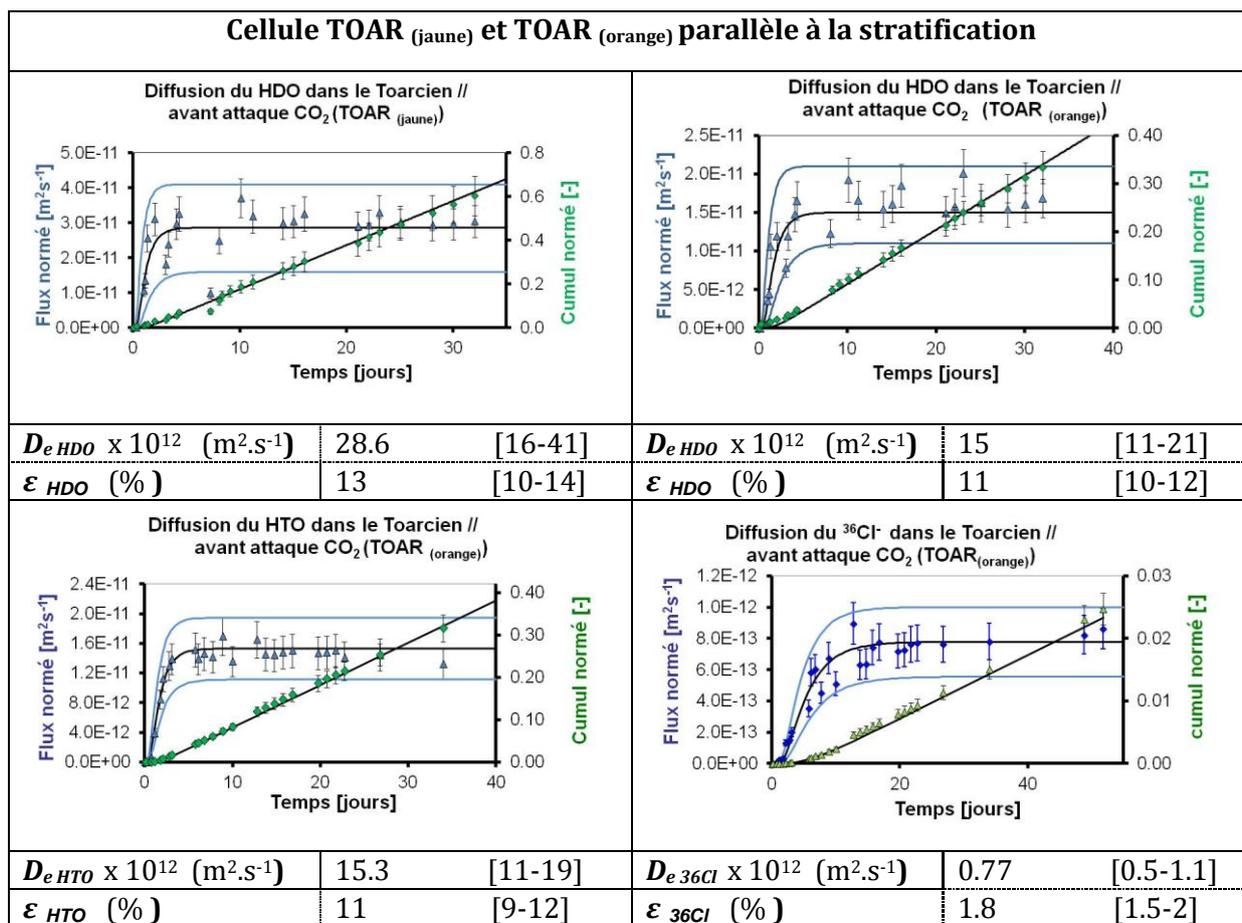


Figure 48 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\epsilon$ ) des traceurs HTO, HDO, <sup>36</sup>Cl obtenues dans les cellules TOAR (jaune) et TOAR(orange) (Toarcien Supérieur testé à l'équilibre, parallèlement à la stratification)

Pour les Schistes Cartons, les valeurs de coefficient de diffusion effectif du tritium et du chlore<sub>36</sub> sont respectivement de  $0,48 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{.s}^{-1}$  et de  $0,01 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{.s}^{-1}$  et la valeur de porosité est estimée à 6% pour le traceur de l'eau et à 1% pour le traceur des anions (Figure 49).

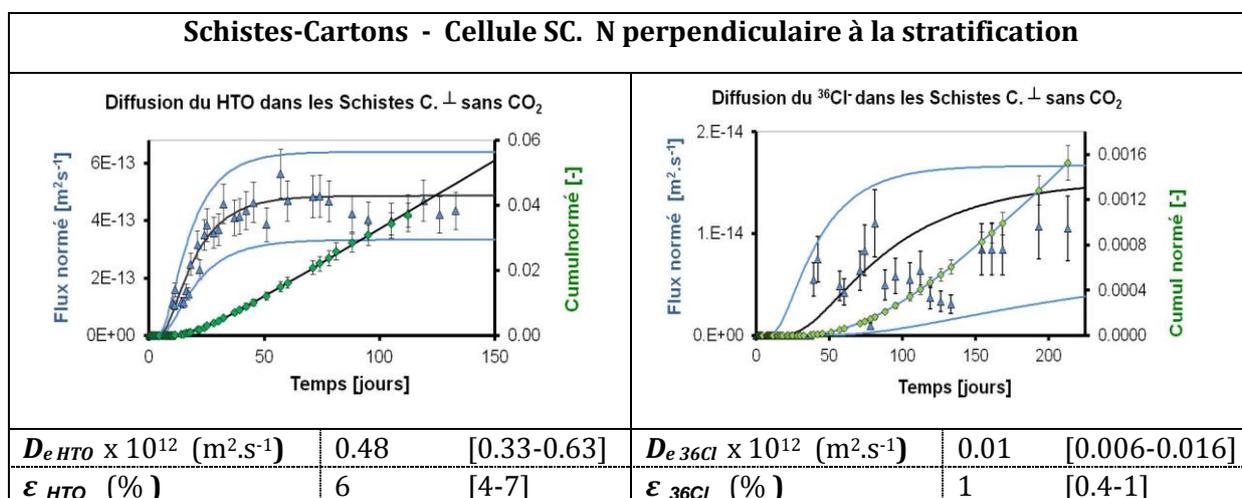


Figure 49 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\epsilon$ ) des traceurs HTO, <sup>36</sup>Cl obtenues dans la cellule SC.N (Schistes-Cartons testés à l'équilibre, perpendiculairement à la stratification)

Comme pour les Schistes-Cartons, l'échantillon non-altéré du Domérien (DOM.N) a été directement caractérisé avec du tritium et du chlore-36. Les valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité obtenues perpendiculairement à la stratigraphie sur ce niveau se situent dans une gamme de valeurs intermédiaires entre le Toarcien Supérieur et les Schistes-Cartons (cf. Tableau 13). Les courbes de flux et de cumul normés sont données en Figure 50.

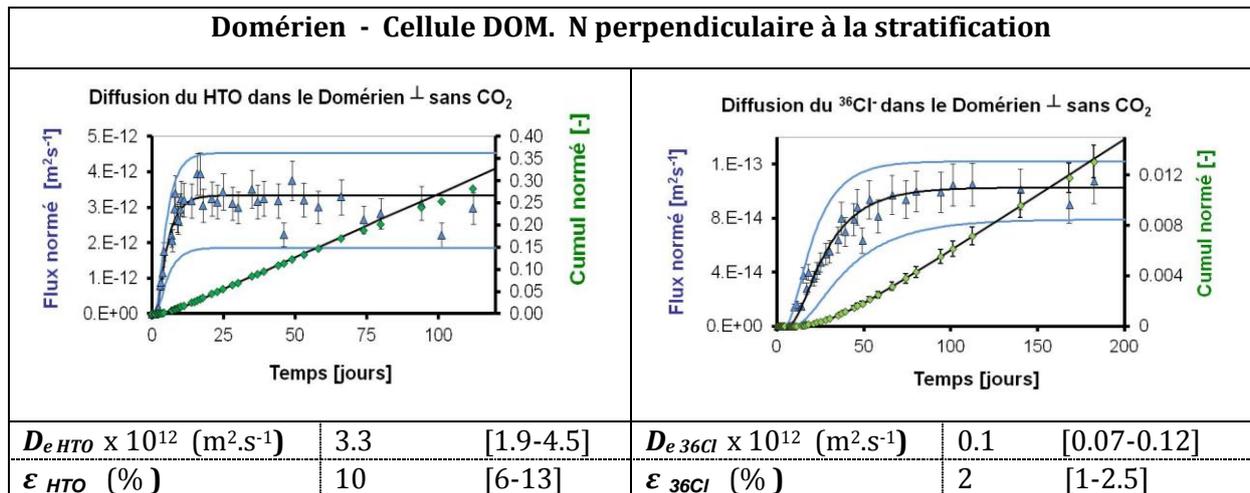


Figure 50 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\epsilon$ ) des traceurs HTO, <sup>36</sup>Cl obtenues dans la cellule DOM.N (Domérien testé à l'équilibre, perpendiculairement à la stratification)

Il est à noter que les valeurs de coefficient de diffusion et de porosité estimées avec des traceurs non radioactifs comme le deutérium et le bromure sont tout à fait comparables à celles obtenues à l'aide de traceurs radioactifs (tritium et chlore-36). Ainsi par exemple, les valeurs estimées parallèlement à la stratification du Toarcien Supérieur (cellule TOAR<sub>(orange)</sub>, Figure 48), tant pour les traceurs non-radioactifs que radioactifs, sont identiques. Cette comparaison se vérifie également pour la cellule TOAR N. La cohérence des résultats obtenus avec les deux traceurs de l'eau, l'un radioactif l'autre non radioactif, ouvre ainsi de nouvelles perspectives. En effet, les expériences de diffusion « au travers » réalisées à l'aide d'un traceur non radioactif permettent des études post-mortem sans risque de contamination et évite les longues périodes d'out-diffusion après un traçage radioactif (protocole permettant de faire disparaître toute trace du traceur à l'intérieur de l'échantillon).

Ensuite, la comparaison de nos résultats obtenus sur les matériaux sains (perpendiculairement et pour certain parallèlement à la stratigraphie) avec ceux de la littérature montre une bonne cohérence d'ensemble (Figure 51). Notons que les valeurs de  $D_e$  et  $\epsilon$  obtenues par Patriarche *et al.* (2004) l'ont été sur des échantillons de forme cubique dans des expériences d'« in-diffusion » avec diffusion sur les 6 faces (perpendiculairement et parallèlement à la stratification). C'est pourquoi les valeurs de coefficient de diffusion que nous avons obtenues perpendiculairement à la stratification sont plus faibles. Concernant les propriétés de transport obtenues parallèlement à la stratification, nos résultats sont très proches de ceux acquis par Wittebroodt *et al.* (2012) qui estimait un  $D_{eHTO}$  compris entre 2.35 et 2.70  $\times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  et une  $\epsilon_{HTO}$  compris entre 12 et 15%. Les valeurs de porosité accessibles à l'HTO et à l'HDO sont également comparables avec les

teneurs en eau volumiques estimées le long du profil géologique dans les échantillons du forage PH4 (Figure 51).

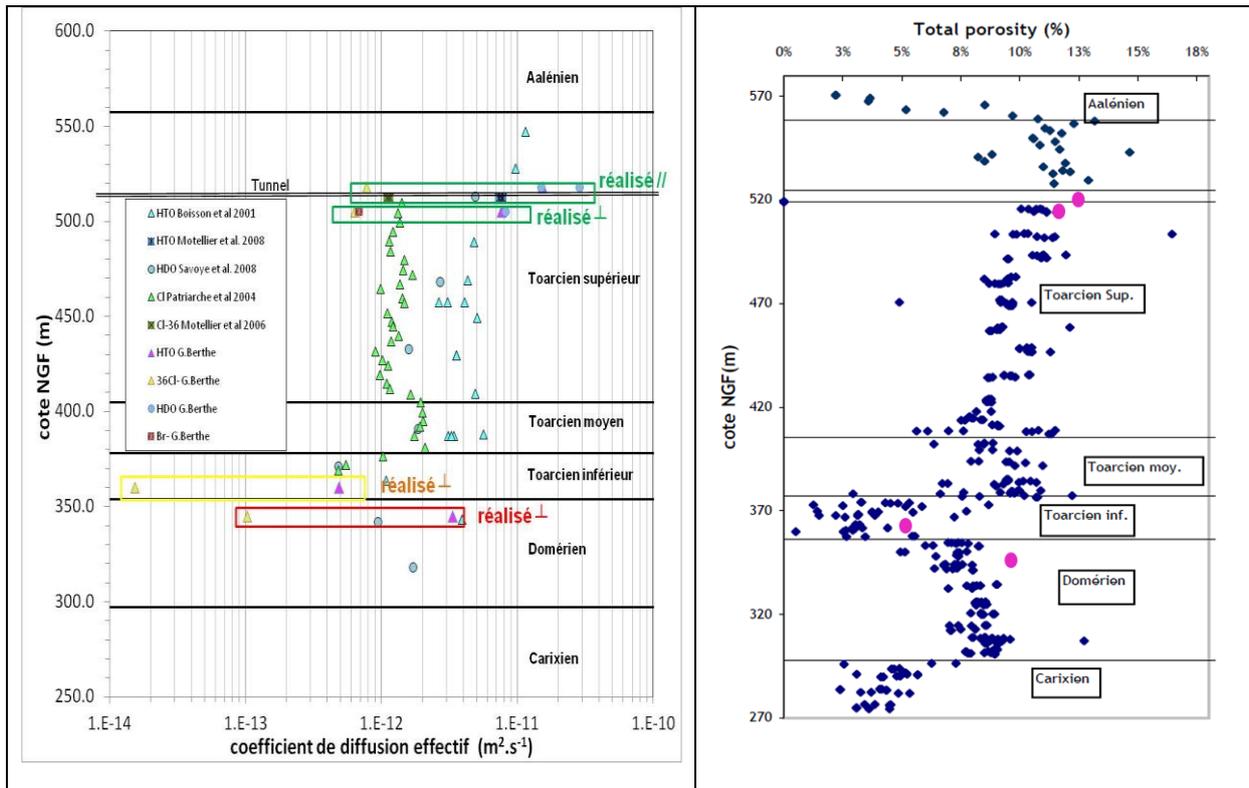


Figure 51 : Comparaison des valeurs de coefficient de diffusion (HTO, HDO,  $^{36}\text{Cl}$  et Br) mesurés dans nos matériaux sains avec ceux de la littérature : Boisson *et al.*(2001) ; Motellier *et al.* (2006) et (2007) ; Savoye *et al.* (2008) ; Patriarche *et al.* (2004) (à gauche), Comparaison des porosités estimées avec le tritium et le deutérium de nos matériaux sains avec les teneurs en eaux volumiques mesurées le long du profil géologique de Tournemire sur le forage PH4 (à droite).

### 3.1.1 Matériaux altérés

Dans les Figure 52 et Figure 53 ont été reportés les points expérimentaux de flux et de cumul déterminés sur les échantillons de Toarcien Supérieur (perpendiculairement et parallèlement à la stratification) ayant subi une attaque acide, ainsi que les courbes simulées (courbes enveloppes et ajustées). Les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\varepsilon$ ), ainsi que les gammes d'erreur associées sont reportées sous chaque courbe et dans le Tableau 13.

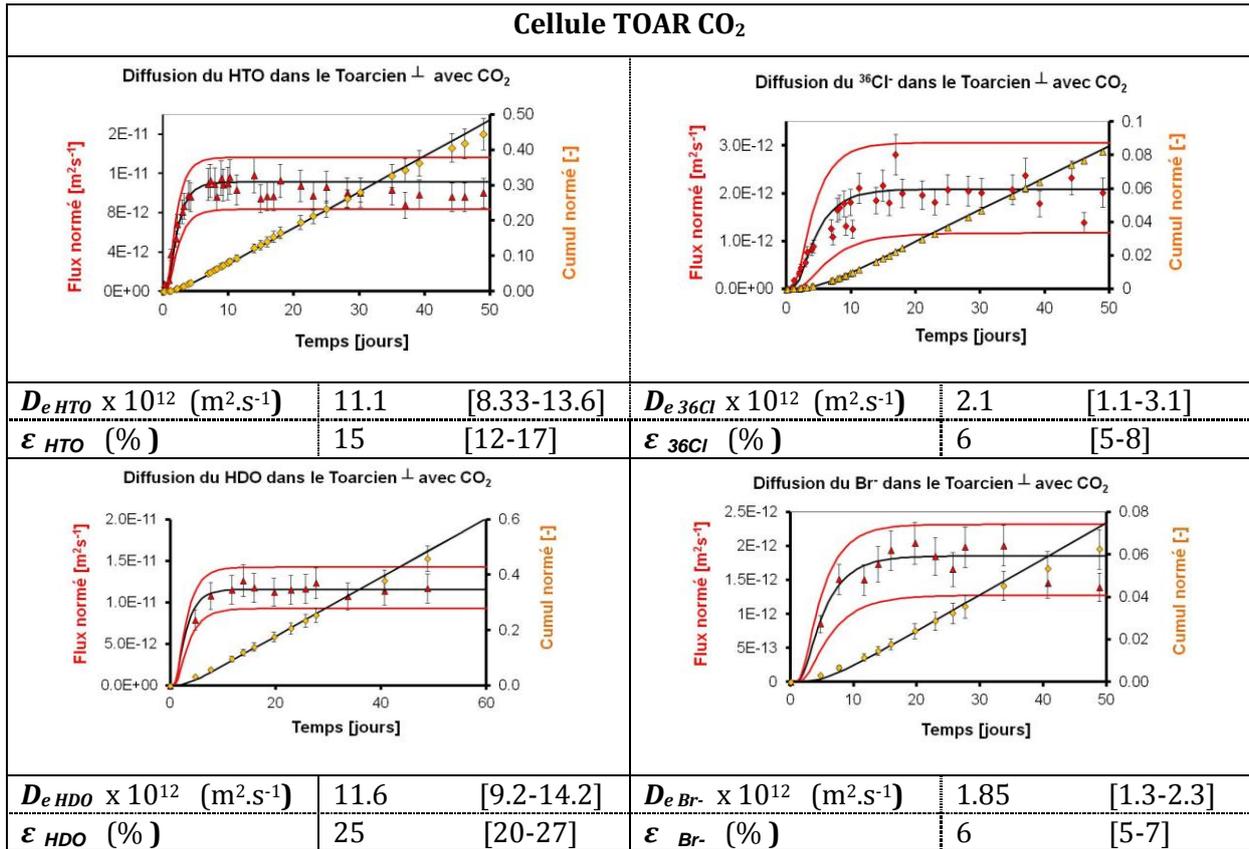


Figure 52 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\epsilon$ ) des traceurs HTO, <sup>36</sup>Cl, HDO et Br obtenues dans la cellule TOAR.CO<sub>2</sub> (Toarcien Supérieur au contact d'un fluide acide, perpendiculairement à la stratification)

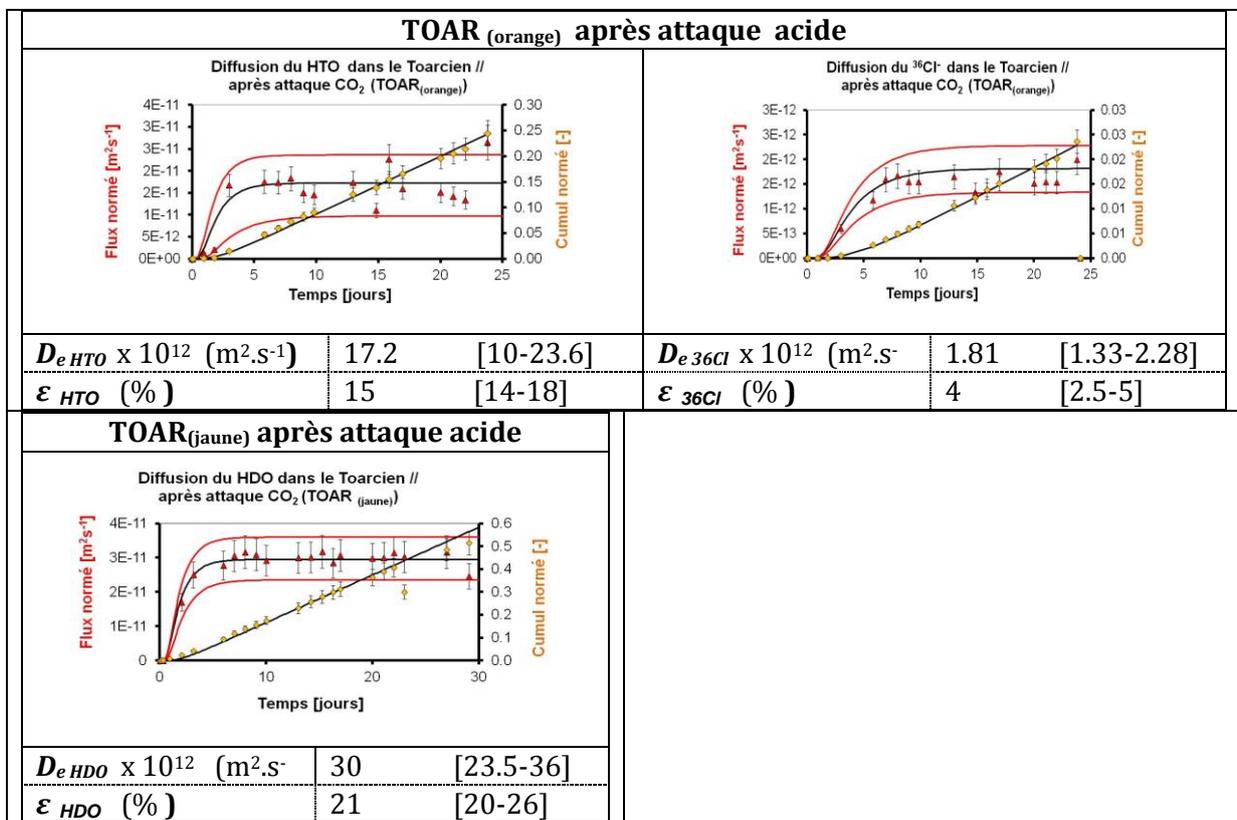


Figure 53 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\varepsilon$ ) des traceurs HTO,  $^{36}\text{Cl}$ , HDO obtenues dans les cellules TOAR<sub>(0arnage)</sub> et TOAR<sub>(jaune)</sub> (Toarcien Supérieur au contact d'un fluide acide, parallèlement à la stratification)

Les points expérimentaux de flux et de cumul, et les valeurs des paramètres de transport, déterminés sur les échantillons de Schistes-Cartons après attaque acide sont reportés dans la Figure 54 ; Les résultats relatifs aux échantillons du Domérien sont reportés en Figure 55.

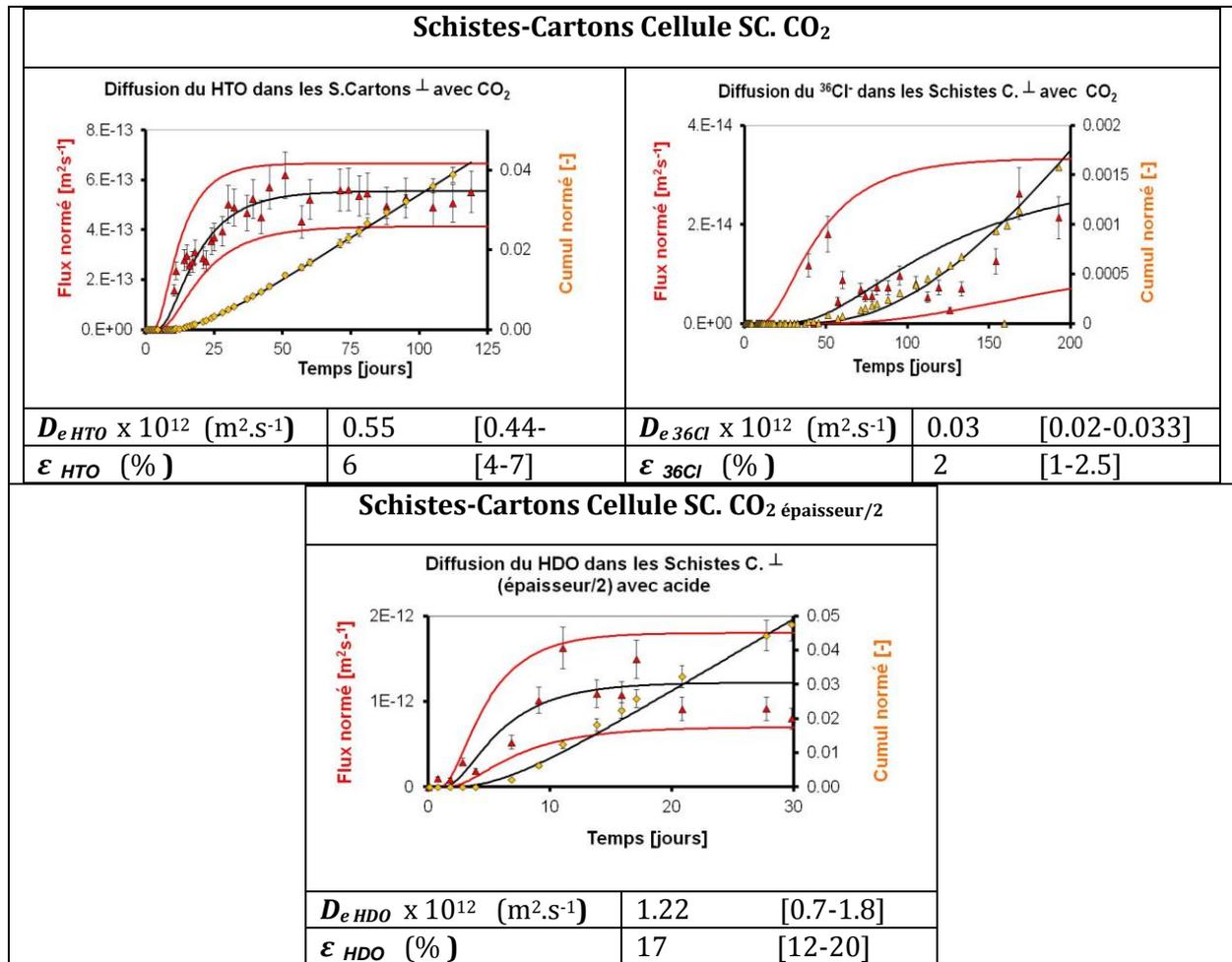


Figure 54 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\varepsilon$ ) des traceurs HTO,  $^{36}\text{Cl}$ , HDO obtenues dans les cellules SC.CO<sub>2</sub> et SC.CO<sub>2</sub>(épaisseur/2) (Schistes-Cartons au contact d'un fluide acide, perpendiculairement à la stratification)

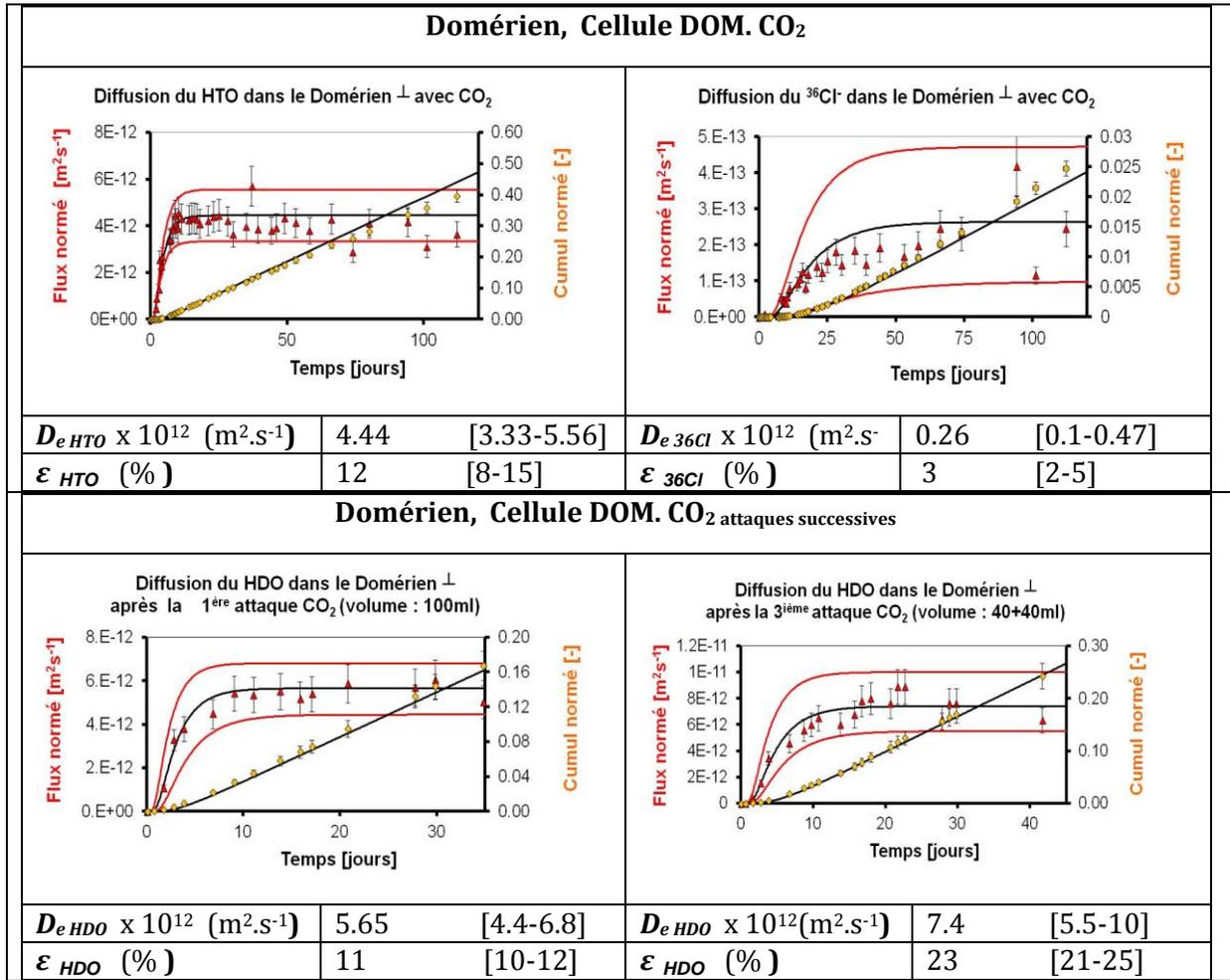


Figure 55 : Courbes de flux et de cumul avec les valeurs des paramètres diffusifs correspondants ( $D_e$  et  $\varepsilon$ ) des traceurs HTO, <sup>36</sup>Cl, HDO obtenues dans les cellules DOM.CO<sub>2</sub> et DOM.CO<sub>2</sub>(attaques successives) (Domérien au contact d'un fluide acide, perpendiculairement à la stratification)

niveau géologique	nom de l'échantillon	orientation	Propriétés de transport AVANT attaque acide								Propriétés de transport APRES attaque acide							
			HTO		HDO		36Cl		BR-		HTO		HDO		36Cl		BR-	
			$De \times 10^{12}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)
Toarcien Supérieur	TOAR (jaune)	//	-	-	28.6 [16-41]	13 [10-14]	-	-	-	-	-	-	30 [23.5-36]	21 [20-26]	-	-	-	-
	TOAR (orange)	//	15.3 [11-19]	11 [9-12]	15 [11-21]	11 [10-12]	0.77 [0.5-1.1]	1.8 [1.5-2]	-	-	17.2 [10-23.6]	15 [14-18]	-	-	1.8 [1.3-2.3]	4 [2.5-5]	-	-
	TOAR N	⊥	7.6 [5.2-10]	12 [9-13]	8.1 [6.7-9.8]	16 [15-20]	0.63 [0.5-0.76]	3 [2.5-4]	0.68 [0.4-1]	1.2 [1-2.2]	-	-	-	-	-	-	-	-
	TOAR CO <sub>2</sub>	⊥	-	-	-	-	-	-	-	-	11.1 [8.33-13.6]	15 [12-17]	11.6 [9.2-14.2]	25 [20-27]	2.1 [1.1-3.1]	6 [5-8]	1.85 [1.3-2.3]	6 [5-7]
Schistes-Cartons	SC. N	⊥	0.486 [0.33-0.63]	6 [4-7]	-	-	0.01 [0.006-0.016]	1 [0.4-1]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SC. CO <sub>2</sub>	⊥	-	-	-	-	-	-	-	0.55 [0.44-0.66]	6 [4-7]	-	-	0.03 [0.02-0.033]	2 [1-2.5]	-	-	
	SC. CO <sub>2</sub> (épaisseur/2)	⊥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.22 [0.7-1.8]	17 [12-20]	-	-	-	-	
Domérien	DOM. N	⊥	3.3 [1.9-4.5]	10 [6-13]	-	-	0.1 [0.07-0.12]	2 [1-2.5]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DOM. CO <sub>2</sub>	⊥	-	-	-	-	-	-	-	4.44 [3.33-5.56]	12 [8-15]	-	-	0.26 [0.1-0.47]	3 [2-5]	-	-	
	DOM. CO <sub>2</sub> (attaque successives)	⊥	-	-	-	-	-	-	-	mesure après la première attaque = (100ml)		5.65 [4.4-6.8]	11 [10-12]	-	-	-	-	
										mesure après la 2 <sup>ème</sup> et 3 <sup>ème</sup> attaque = (40 et 40ml)		7.40 [10-5.5]	23 [21-25]					

Tableau 13 : Récapitulatif des valeurs de paramètres diffusifs ( $D_e$  et  $\epsilon$ ) et de leurs valeurs enveloppes (entre crochet), avant et après attaque acide de tous les échantillons étudiés dans la partie III.

### 3.1.2 Discussions sur les évolutions des propriétés de transport

Dans la Figure 56, les valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues pour les différents niveaux géologiques sont représentées en fonction des valeurs de porosité leur étant associées. Cette représentation permet de mettre en évidence les évolutions des paramètres de diffusion liées à une attaque acide, avec une comparaison des valeurs ayant été obtenues avant (points bleus) et après l'attaque (points rouges).

Pour le Toarcien Supérieur, que ce soit perpendiculairement ou bien parallèlement à la stratigraphie, l'attaque acide semble conduire à la même tendance. Dans les deux cas, les paramètres de transport estimés pour les traceurs des anions (<sup>36</sup>Cl et Br) sont plus impactés que ceux estimés pour les traceurs de l'eau (HTO et HDO). Pour le Toarcien testé parallèlement à la stratigraphie, les valeurs de porosité obtenues pour le <sup>36</sup>Cl passent de 2 à 4%, et celles de coefficient de diffusion effectif passent de 0,8 à 1,8 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Pour le Toarcien testé perpendiculairement à la stratigraphie, les valeurs de porosité obtenues pour le <sup>36</sup>Cl passent de 3 à 6%, et les valeurs de *D<sub>e</sub>* associées de 0,63 à 2,1 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Les paramètres de transport des anions obtenus après attaque acide dans le Toarcien Supérieur sont ainsi doublés. L'augmentation des valeurs de porosité et de coefficient de diffusion effectif mise en évidence pour les traceurs anioniques est également observée pour les valeurs des paramètres de transports obtenues pour les traceurs de l'eau. En effet, la porosité accessible aux traceurs de l'eau augmente de la même manière que celle accessible aux anions. Ainsi, pour le Toarcien testé parallèlement à la stratigraphie, la porosité (HTO) passe de 11 à 15% et le *D<sub>e</sub>*<sub>HTO</sub> de 15,3 à 17.2 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Pour le Toarcien testé perpendiculairement à la stratigraphie, la porosité (HTO) augmente de 12 à 15%, et le *D<sub>e</sub>*<sub>HTO</sub> de 7,64 à 11,1 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Contrairement au traceur de l'eau qui diffusent dans l'ensemble du réseau poreux de l'échantillon argileux, les traceurs anioniques, du fait de l'exclusion anionique, ne peuvent diffuser qu'au travers d'une partie limitée de ce réseau poreux, là où les pores ont le diamètre le plus important. Les évolutions des propriétés de transport enregistrées pour le Toarcien Supérieur montrent que l'attaque acide touche d'abord Les pores les plus larges.

L'impact d'une attaque acide sur des réseaux poreux distincts n'est pas aussi visible pour les deux autres niveaux (Schistes-Cartons et Domérien) (Tableau 13). Cependant, les paramètres de transport obtenus pour les traceurs des anions dans ces deux niveaux géologiques ont été, de la même manière, fortement impactés. La porosité et le coefficient de diffusion effectif obtenus pour le <sup>36</sup>Cl passent respectivement de 1 à 2% et de 0,01 à 0,03 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour les Schistes-Cartons et de 2 à 3% et de 0,1 à 0,26 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour le Domérien. Notons que les paramètres de transport obtenus pour les traceurs de l'eau pour ces deux niveaux ne montrent qu'une faible évolution sur les cellules SC.CO<sub>2</sub> et DOM.CO<sub>2</sub>. Les valeurs acquises après altération chimique sont ainsi très proches des valeurs obtenues dans les cellules testées à l'équilibre. Pour les Schistes-Cartons par exemple, la porosité HTO reste la même avant et après l'attaque acide. Un problème expérimental est suspecté pour les cellules DOM.CO<sub>2</sub> et SC.CO<sub>2</sub> pour lesquelles le protocole expérimental n'était qu'en phase de mise au point. La pression de CO<sub>2</sub> appliquée dans les réservoirs amonts n'était pas suffisante pour ces deux cellules.

En revanche, pour les cellules étudiées ultérieurement (SC.CO<sub>2</sub>(*épaisseur/2*) et DOM.CO<sub>2</sub>(*attaques successives*)), les évolutions des paramètres de transport obtenues pour le deutérium après attaque acide sont plus importantes. Pour ces cellules, les porosités atteignent respectivement 17% et 23% et les coefficients de diffusion sont désormais de 1,22 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour les Schistes-

Cartons (initialement à  $0,48 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et de  $7.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le Domérien (initialement à  $3,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

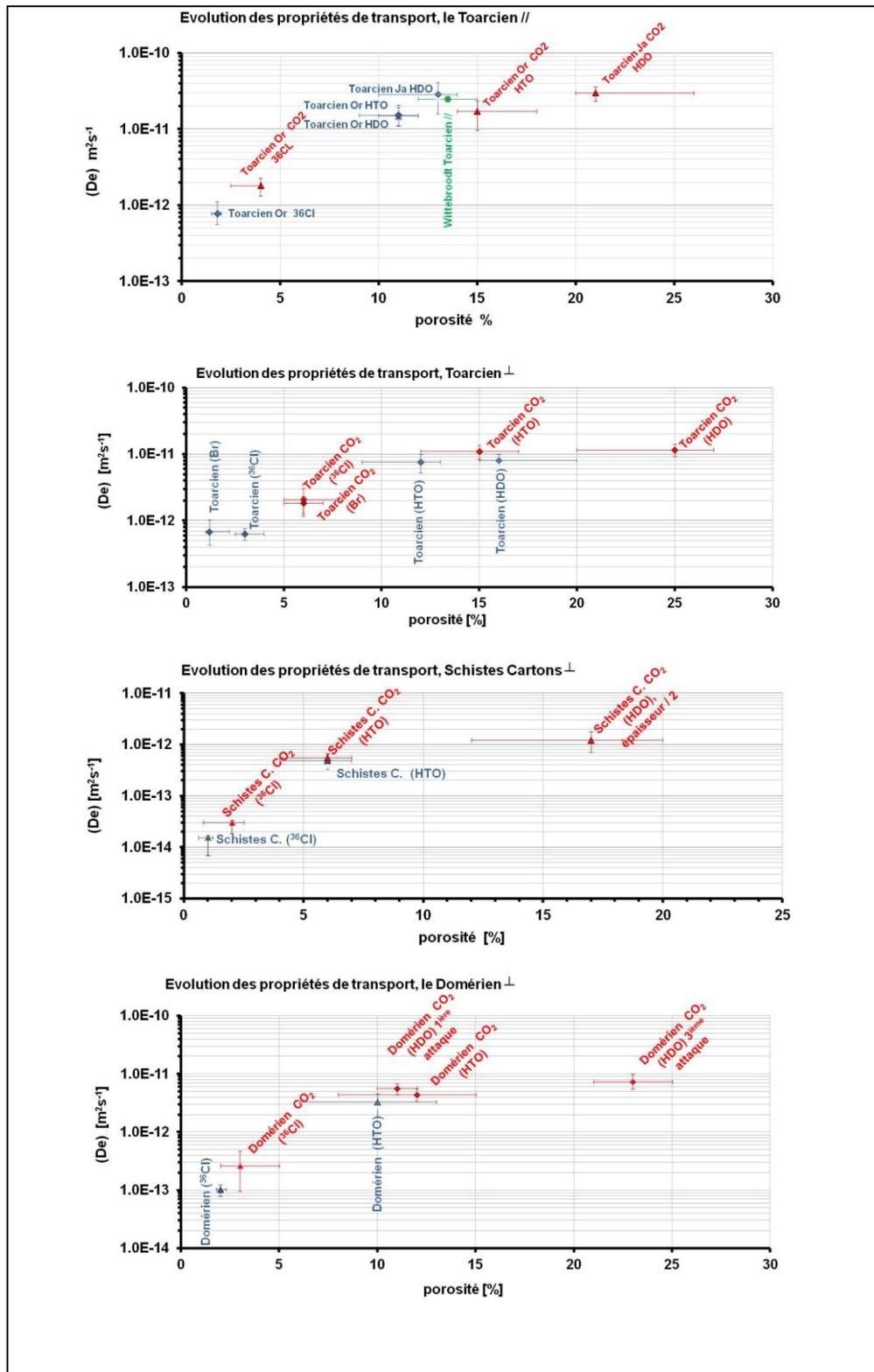


Figure 56 : Comparaisons des paramètres de transport (coefficient de diffusion effectif  $De$  en fonction de la porosité  $\mathcal{E}$ ) de chaque niveau géologique avant et après altération.

Le traçage du facteur d'impact (mesuré en faisant le rapport des valeurs de  $D_e$  altéré et de  $D_e$  sain) en fonction des valeurs de  $D_e$  sain (initiaux), montre que plus le  $D_e$  initial est grand, moins le facteur d'impact est important (

Figure 57). Ainsi les valeurs de coefficient de diffusion effectif à l'origine les plus faibles, comme ceux des Schistes-Cartons, sont les plus impactés.

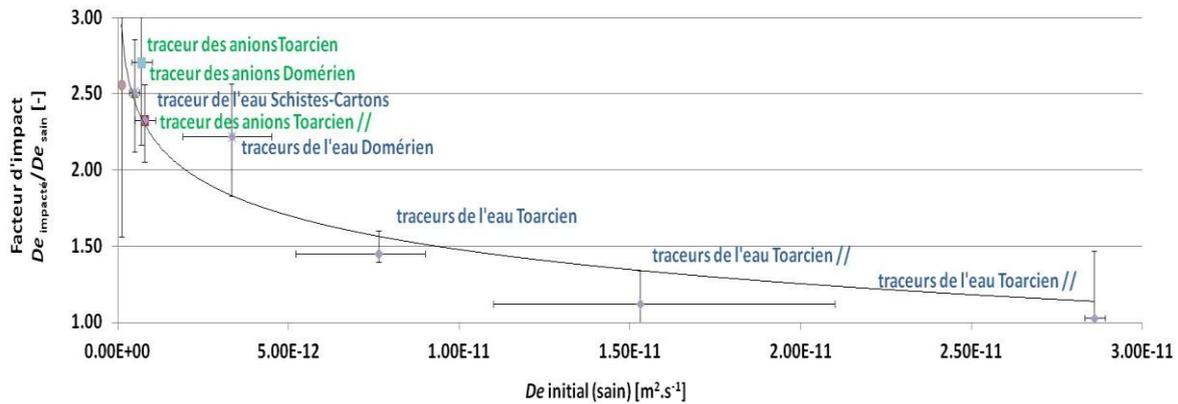


Figure 57 : Rapport des valeurs de  $D_e$  après attaque sur  $D_e$  sain en fonction des  $D_e$  sain de chaque niveau géologique (traçage du « facteur d'impact »).

De manière générale, quel que soit le niveau géologique considéré, on observe que l'attaque acide a notablement dégradé les propriétés de confinement des échantillons d'argilite. Le monitoring chimique et les observations MEB devraient nous renseigner sur les modes de dégradations mis en jeu ainsi que sur les minéraux impactés et nous permettront peut-être d'expliquer de telles évolutions.

### 3.2.1 En conditions à l'équilibre

La quantification des concentrations en ions majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) ainsi que les mesures de pH réalisées dans les réservoirs amont et aval des cellules montrent que les évolutions chimiques des eaux « à l'équilibre » en contact avec les différents niveaux géologiques sont relativement stables, et ce, pour tous les échantillons. Un exemple de suivi chimique pour le Toarcien Supérieur est donné dans la Figure 58. Dans cet exemple, le monitoring est réalisé sur une période d'environ 400 jours. Le Tableau 14 résume les configurations expérimentales choisies pour chaque cellule, ainsi que le numéro d'annexe où sont reportés les résultats des évolutions chimiques de chaque réservoir.

échantillons	Réservoir amont	Réservoir aval	Suivi chimique	résultats
TOAR.N	180 ml d'eau toarcienne pH $\approx$ 7,8	30 ml d'eau toarcienne pH 7,8	oui	Annexe 4
SC.N	180 ml d'eau schisteuse pH $\approx$ 7,8	30 ml d'eau schisteuse pH 7,8	oui	Annexe 5
DOM.N	180 ml d'eau domérienne pH $\approx$ 7,8	30 ml d'eau domérienne pH 7,8	oui	Annexe 6
TOAR//( <i>jaune</i> )	180 ml d'eau toarcienne pH $\approx$ 7,8 (de 0 à 140 jours)	30 ml d'eau toarcienne pH 7,8	oui	Annexe 7 (jusqu'à 140jours)
TOAR//( <i>orange</i> )	180 ml d'eau toarcienne pH $\approx$ 7,8	30 ml d'eau toarcienne pH 7,8	non	Similaire Annexe 7

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des réservoirs amont et aval des cellules testées à l'équilibre chimique et disponibilité des résultats (n° d'annexe).

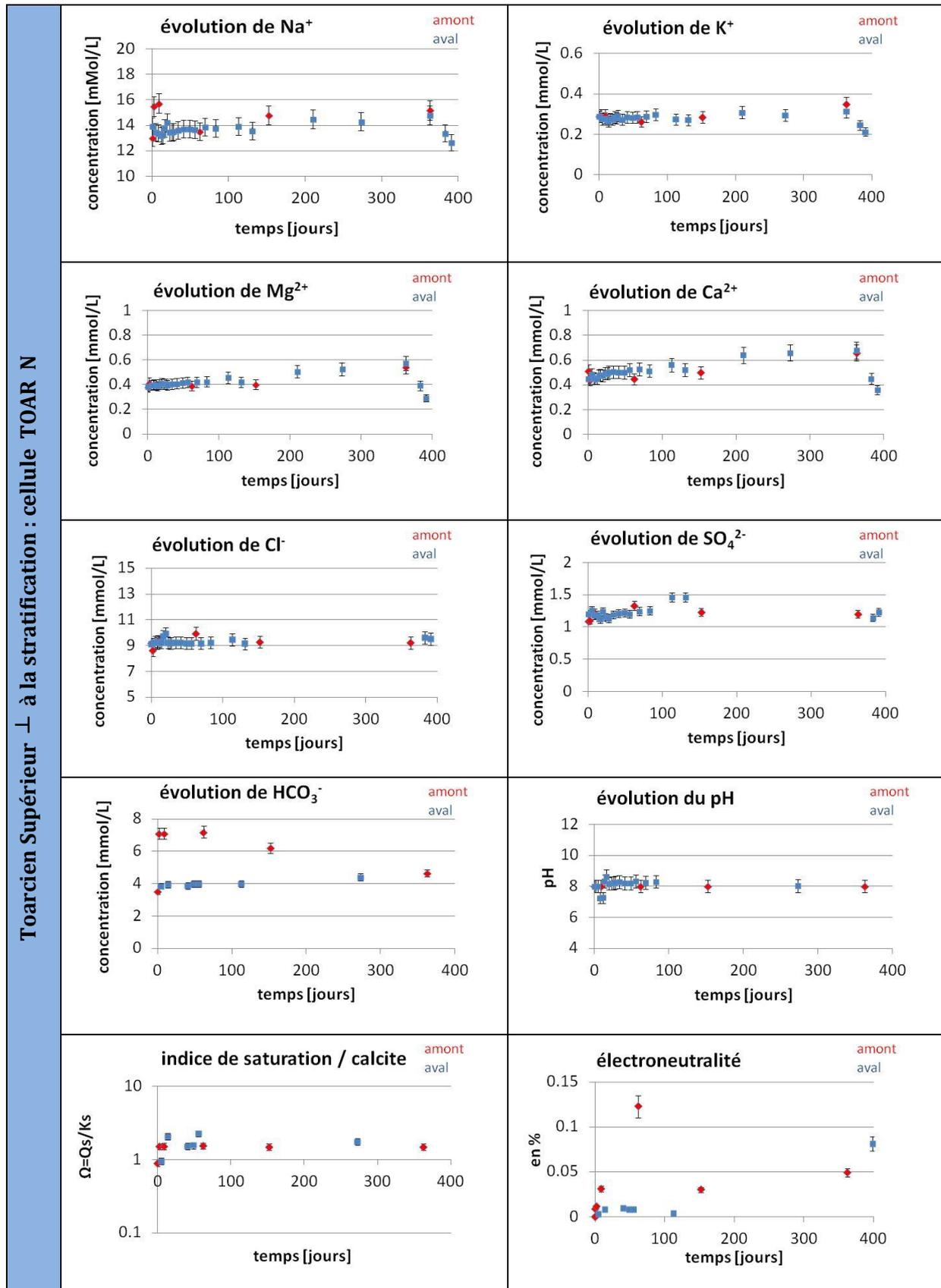


Figure 58 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule TOAR N (cellule testée à l'équilibre)

### 3.2.2 En condition d'attaque acide

Le Tableau 15 donne un résumé de toutes les attaques acides menées sur les échantillons, avec les configurations expérimentales correspondantes ; il dirige également vers les numéros d'annexe où sont reportés l'ensemble des résultats.

échantillons	Réservoir amont	Réservoir aval	Suivi chimique	résultats
TOAR.CO <sub>2</sub>	180 ml d'eau toarcienne pH ≈ 5	15 ml d'eau toarcienne pH 7.8	oui	Annexe 8
TOAR//(jaune)	180 ml d'eau toarcienne pH ≈ 5 (à partir du 140 <sup>ième</sup> jour)	15 ml d'eau toarcienne pH 7.8	oui	Annexe 7 (à partir de 140jours)
TOAR//(orange)	180 ml d'eau toarcienne pH ≈ 5 (à partir du 140 <sup>ième</sup> jour)	15 ml d'eau toarcienne pH 7.8	non	Similaire Annexe 7
SC.CO <sub>2</sub>	180 ml d'eau schisteuse pH ≈ 5	15 ml d'eau schisteuse pH 7.8	oui	Annexe 9
SC.CO <sub>2</sub> (épaisseur/2)	180 ml d'eau schisteuse pH ≈ 5	15 ml d'eau schisteuse pH 7.8	oui	Annexe 10
DOM.CO <sub>2</sub>	180 ml d'eau domérienne pH ≈ 5	15 ml d'eau domérienne pH 7.8	oui	Annexe 11
DOM.CO <sub>2</sub> (attaques successives)	180 ml d'eau domérienne pH ≈ 5 <b>en 3 attaques : (100+40+40ml)</b>	15 ml d'eau domérienne pH 7.8	oui	Annexe 12

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des réservoirs amont et aval des cellules testées en condition acide et disponibilité des résultats (n° d'annexe).

La Figure 59 présente, en fonction du temps, les évolutions de concentration de chaque ion majeur (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ainsi que les mesures du pH obtenues dans les réservoirs amonts des cellules, et ce, pour tous les niveaux géologiques étudiés.. Les valeurs associées aux réservoirs avals sont quant à elles présentées dans la Figure 60. Ainsi, dans les réservoirs amont, on observe que les valeurs de pH des solutions, initialement proche de 4,5, vont rapidement se stabiliser à des valeurs comprises entre 5,5 et 6 à la suite de leur mise en contact avec les échantillons d'argilite. Dans ces mêmes réservoirs, les concentrations en ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> restent stables, indiquant l'absence d'évaporation. Une très légère augmentation d'environ 0.5 mmol L<sup>-1</sup> des concentrations en ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peut être observée dans tous les réservoirs amont. Aucune précaution particulière n'ayant été prise pour protéger nos échantillons vis-à-vis de l'oxygène, ce phénomène est probablement lié à l'oxydation de la pyrite contenue dans l'argilite. Les concentrations en ions K<sup>+</sup> sont relativement stables dans le réservoir amont des Schistes-Cartons, au contraire du Toarcien Supérieur et du Domérien, pour

lesquels on observe une augmentation de 0.5mmol L<sup>-1</sup>. Dans une partie dédiée à la discussion des résultats obtenus, nous reviendrons plus en détail sur l'évolution de ces concentrations. Les concentrations en ions Ca<sup>2+</sup> augmentent dans tous les réservoirs amont, passant d'environ 0,5mol L<sup>-1</sup> à 5 mmol L<sup>-1</sup> et semble se stabiliser rapidement (dix jours pour les Schistes-Cartons et Domérien et vingt jours pour les cellules Toarciennes). Les concentrations en ions Mg<sup>2+</sup> restent relativement stables dans le réservoir amont des Schistes-Cartons, comparativement aux deux autres niveaux, où elles passent de 0,3 mmol L<sup>-1</sup> à 1,5 mmol L<sup>-1</sup>. L'augmentation des concentrations de ces deux cations est par ailleurs compensée par l'augmentation des concentrations en bicarbonate, observable pour tous les niveaux géologiques, qui passent d'environ 3-4 mmol L<sup>-1</sup> à environ 15 mmol L<sup>-1</sup>.

Concernant les réservoirs avals (Figure 60), les solutions montrent peu d'évolution. Les valeurs de pH mesurées dans ces réservoirs sont stables, entre 7,8 et 8,0. Comme dans les réservoirs amont, les concentrations en ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> demeurent stables tout le long de l'attaque acide signifiant, là aussi, qu'aucune évaporation n'a eu lieu dans ces réservoirs. Comme pour les réservoirs amont, la légère augmentation des concentrations en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les réservoirs avals sont liées à l'oxydation de la pyrite. Les ions K<sup>+</sup> ne montrent aucune évolution de ce côté-ci de la cellule. Les concentrations en ions Ca<sup>2+</sup> augmentent légèrement, mais pas de la même manière selon les niveaux considérés : Elles peuvent ainsi atteindre en fin d'expérimentation 1mmol L<sup>-1</sup> pour les Schistes Cartons, le Domérien et le Toarcien testé perpendiculairement à la stratigraphie, et 2mmol L<sup>-1</sup> pour le Toarcien testé parallèlement à la stratigraphie. La concentration en Ca<sup>2+</sup> dans les Schistes-Cartons n'augmente qu'après trente jours, contrairement aux autres niveaux géologiques où l'augmentation se fait beaucoup plus tôt, voire dès le début de l'expérience dans le cas du Toarcien Supérieur testé parallèlement à la stratigraphie. La même cinétique peut être observée pour les ions Mg<sup>2+</sup> avec cependant une différence plus marquée entre le Toarcien Supérieur et les deux autres niveaux testés. En effet, le magnésium augmente pour le Toarcien Supérieur (testé parallèlement et perpendiculairement à la stratigraphie) dès le début de l'attaque acide pour atteindre en fin d'expérience environ 0,8 mmol L<sup>-1</sup>. Le Domérien montre une augmentation en Mg<sup>2+</sup> beaucoup plus faible, tout comme les Schistes-Cartons. Les concentrations en ions bicarbonate restent dans l'ensemble relativement stables autour de leur valeur initiale, i.e. comprise entre 3 et 4 mmol L<sup>-1</sup>.

**Comparaison des évolutions chimiques des réservoirs AMONTS enrichis en CO<sub>2</sub> pour les 3 niveaux géologiques de Tournemire :**

- Toarcien Supérieur ⊥ : cellule TOAR. CO<sub>2</sub>
- Toarcien Supérieur // : cellule TOAR (jaune)
- Schistes-Cartons ⊥ : cellule SC. CO<sub>2</sub> (épaisseur/2)
- Domérien ⊥ : cellule DOM. CO<sub>2</sub> (attaques successives)

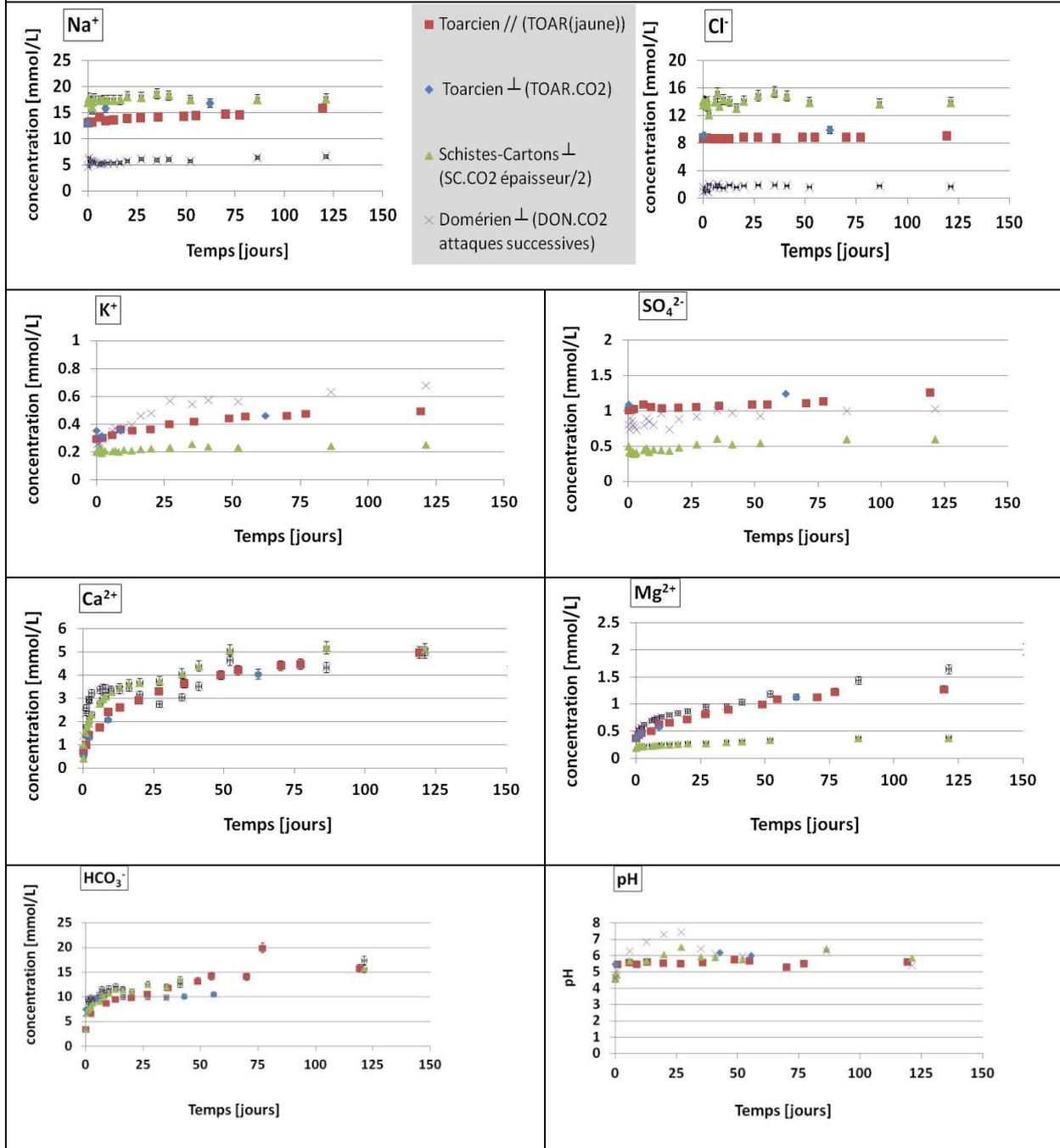


Figure 59 : Superposition des évolutions chimiques des réservoirs amont de chaque niveau géologique.

**Comparaison des évolutions chimiques des réservoirs AVALS pour les 3 niveaux géologiques de Tournemire durant l'attaque acide :**

- Toarcien Supérieur ⊥ : cellule TOAR. CO<sub>2</sub>
- Toarcien Supérieur // : cellule TOAR (jaune)
- Schistes-Cartons ⊥ : cellule SC. CO<sub>2</sub> (épaisseur/2)
- Domérien ⊥ : cellule DOM. CO<sub>2</sub> (attaques successives)

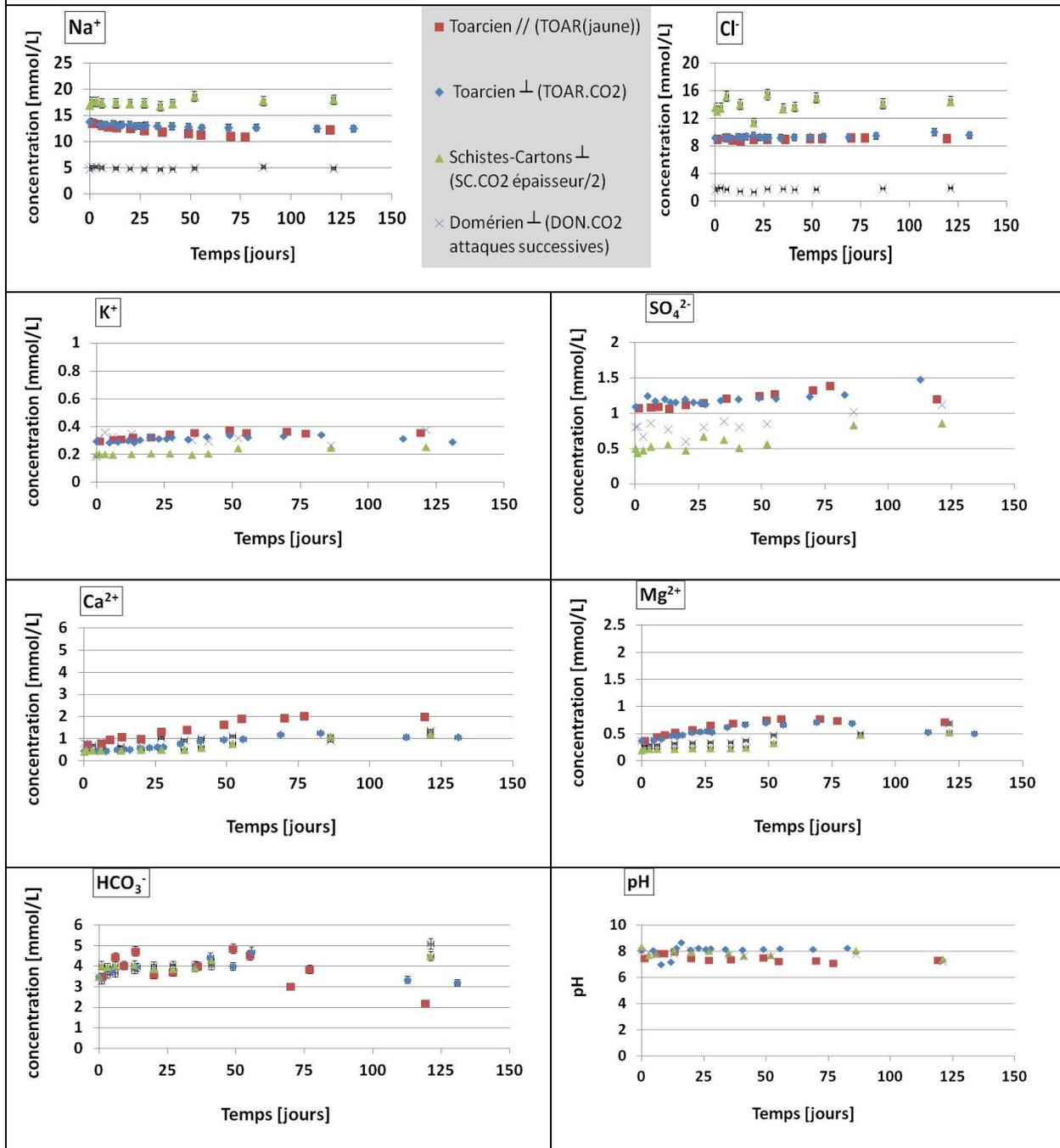


Figure 60 : Superposition des évolutions chimiques des réservoirs avals de chaque niveau géologique.

### 3.2.3 Discussion

Au regard des évolutions de concentration observées à l'issue du suivi chimique dans les réservoirs, plusieurs points sont à soulever et à discuter :

Premièrement, la relative stabilité des concentrations des ions dans les réservoirs des cellules dites « à l'équilibre chimique » suggère que la composition chimique des eaux synthétiques, basée sur les études antérieures de Beaucaire *et al.* (2008) et Frasca *et al.* (2012) est proche de celle des eaux porales. De plus, la stabilité des concentrations en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dans tous les réservoirs, et tout au long des expériences, valide le montage expérimental de diffusion « au-travers » en dynamique. En effet, ce montage a permis de conserver, sans évaporation ni fuite, des eaux à l'équilibre avec l'échantillon sur des périodes, dans certain cas, de plus de 400 jours.

Deuxièmement, même si les observations post-mortem nous apporteront des informations précises quant aux minéraux affectés par l'attaque acide, il apparaît que les évolutions des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et en  $\text{HCO}_3^-$  sont sans nul doute la conséquence d'une dissolution des minéraux carbonatés présents dans la roche. La dolomite n'ayant pas été observée (ou alors en très faibles quantités) à la DRX sur les échantillons du Toarcien Supérieur (forage TD4 et PH4), la calcite serait le minéral carbonaté principalement affecté, et ce, pour tous les niveaux géologiques. Ce minéral présenterait dans certains cas un pôle magnésien non négligeable, comme dans le Toarcien Supérieur et dans le Domérien, au contraire des Schistes-Cartons où l'augmentation en  $\text{Mg}^{2+}$  n'a pas été clairement mise en évidence.

Troisièmement, des interprétations plus poussées des suivis chimiques pourront se faire à la fois sur la vitesse d'atteinte du plateau, renseignant sur les effets conjoints de la cinétique de dissolution de la calcite et de diffusion des ions mis en solution, et sur le niveau de ce plateau renseignant sur la quantité d'ions mis en solution.

Dans la Figure 59, l'évolution des courbes de concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{Mg}^{2+}$  obtenues dans les réservoirs amonts de même volume ( $\approx 180$  ml) semble révéler que la mise en solution de ces deux ions se ferait plus rapidement dans les Schistes-Cartons et dans le Domérien que dans le Toarcien. Les Schistes-Cartons, étant le niveau le plus carbonaté, présenteraient en effet une plus grande « accessibilité » à la dissolution de la calcite, et ce, même si les coefficients de diffusion y sont les plus faibles. Cependant, pour le Domérien qui est le niveau le moins carbonaté, l'évolution de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réservoir amont évolue aussi rapidement que celle des Schistes-Cartons. L'évolution dans ce niveau géologique nous amène à formuler trois hypothèses : soit (1) le niveau du Domérien est plus carbonaté qu'on ne le pense, soit (2) la calcite présente dans ce niveau est comme pour les Schistes-Cartons plus disponible à la dissolution, ou alors (3) la calcite, peut-être moins bien cristallisée, se dissout plus vite que dans les autres niveaux.

Toujours dans la Figure 59, la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  semble atteindre un plateau vers  $4 \pm 0.5$  mmol  $\text{L}^{-1}$  pour tous les niveaux géologiques. Ce plateau de concentration ne signifie pas que la quantité de calcium mise en solution est là même. Tout dépend du volume de solution acide engagé dans le réservoir amont. C'est le cas du Domérien (cellule DOM.CO<sub>2</sub>(attaques successives)) où l'évolution des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  obtenue lors des 125 premiers jours correspond à la première des trois attaques successives, réalisée avec un volume de 100 mL. La Figure 61 schématise,

pour les trois niveaux géologiques testés, un premier bilan de masse réalisé en fonction de (1) la quantité de calcium mise en solution (concentration x volume x masse molaire de la calcite, en gramme) obtenue pour une attaque acide associée à un volume de 180 mL de solution enrichie en CO<sub>2</sub> et de (2) la quantité totale de calcium calculée à partir du pourcentage massique de calcite présent dans tous les niveaux géologiques.

La quantité de calcium mise en solution correspondrait selon les niveaux à une valeur comprise entre 2% et 3% de la masse totale de calcite, correspondant au gain de porosité observé dans le Toarcien Supérieur par exemple.

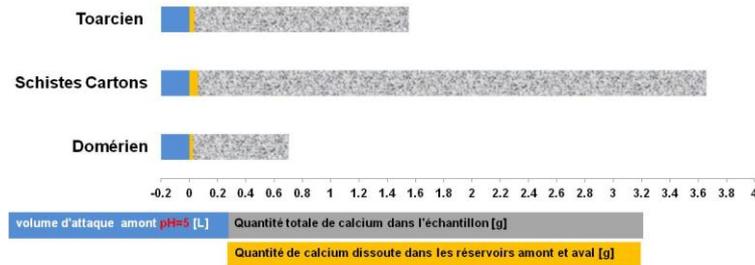
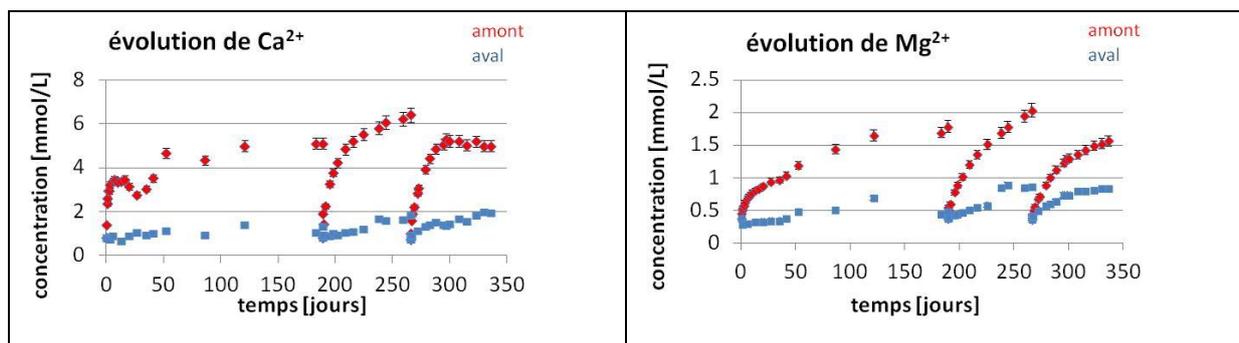


Figure 61 : Schématisation de la quantité de calcium mise en solution (en gramme) vis-à-vis de la quantité totale de calcium présente dans l'échantillon (calculée à partir du pourcentage massique de calcite).

Quatrièmement, la Figure 62 montre les évolutions des concentrations en ions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et K<sup>+</sup> obtenues à la suite des trois attaques successives réalisées sur la cellule DOM.CO<sub>2</sub>(attaques successives). Les concentrations en ions Ca<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> semblent atteindre un certain équilibre avec la solution caractérisé par un plateau (c'est également le cas pour les autres niveaux géologiques). En revanche, les concentrations en ions Mg<sup>2+</sup> ne semblent pas atteindre de plateau et sont en constante évolution pour toute nouvelle attaque. Une attention particulière est à porter sur les évolutions du potassium pendant les trois attaques successives du Domérien. En effet, la diminution successive du volume d'attaque, 100 mL, 40 mL et 40 mL exacerberait l'évolution des concentrations en potassium et la quantité de potassium mise en solution semble de moins en moins importante au fil des attaques, comme si un stock de potassium s'épuisait.



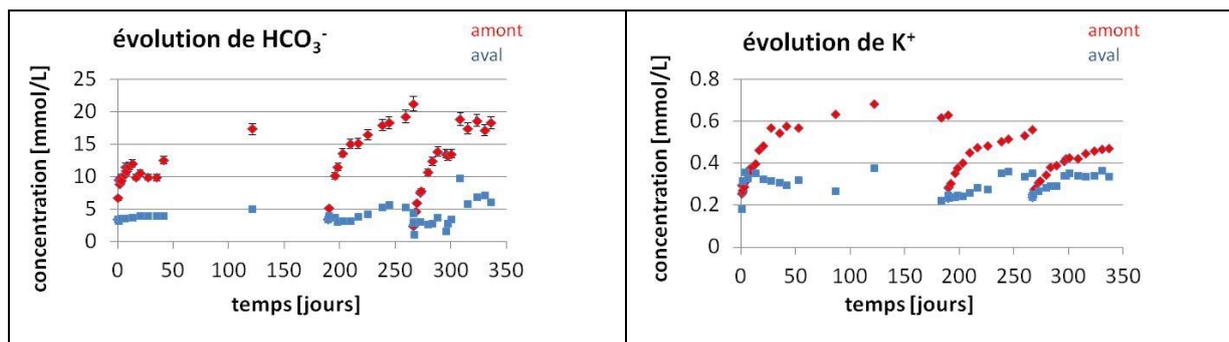


Figure 62 : Evolutions des concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{K}^+$  obtenues avec trois attaques successives sur la cellule DOM.CO<sub>2</sub>(attaques successives).

### Chapitre 3.3: Les observations post-mortem

Pour les observations post-mortem, seuls ont pu être sélectionnés les échantillons n'ayant pas été étudiés à l'aide de traceurs radioactifs. Les observations MEB ont donc été réalisées du côté amont puis du côté aval pour le Toarcien Supérieur sur la cellule TOAR (jaune). Pour les Schistes-Cartons les observations MEB (amont et aval) se sont faites sur la cellule SC.CO<sub>2</sub>(épaisseur/2), et pour le Domérien sur la cellule DOM.CO<sub>2</sub>(attaques successives).

#### 3.3.1 Observations à l'interface argilite-sikadur®

Plusieurs clichés MEB ont été effectués aux niveaux des interfaces argilites-Sikadur® pour vérifier l'intégrité de la Sikadur® durant l'attaque acide. La Sikadur est la colle permettant de sceller les échantillons dans les cellules de diffusion, évitant tout court-circuit entre le côté amont et aval. Une altération dans cette résine mettrait en doute nos mesures de paramètres de diffusion après attaque acide. Deux clichés sont donnés en Figure 63. L'un (à gauche) du côté amont à l'interface entre de l'argilite du Toarcien Supérieur et de la Sikadur®, puis un autre (à droite) en aval au niveau de l'interface argilite du Domérien et Sikadur®. Comme la résine utilisée pour les observations MEB (Résine Epoxy®), la Sikadur® est riche en éléments carbonés (rouge) mais contient en plus un gros granulat, compris entre 100 et 400 micromètres, riche en silicium. La Sikadur est restée intacte du côté amont comme du côté aval.

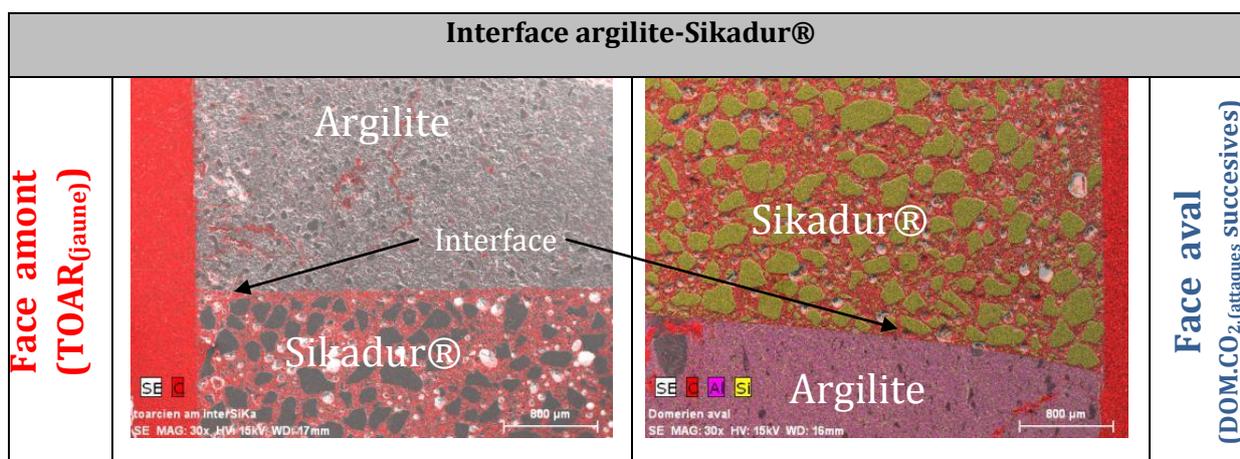


Figure 63 : Observations MEB de l'interface argilite-Sikadur® après l'attaque acide sur deux échantillons en amont (TOAR(jaune) ) et en aval (DOM CO<sub>2</sub> attaques successives). Photographie de la zone étudiée (SE : Secondary electron) avec cartographie Carbone (C, rouge), silicium (Si, jaune) et aluminium (Al, mauve).

### 3.3.2 Observations du Toarcien Supérieur altéré [cellule TOAR<sub>(jaune)</sub>]

Il faut d'abord rappeler que l'attaque acide sur cet échantillon a été menée parallèlement à la stratification. Dans la Figure 64 sont présentés les clichés MEB réalisés en amont et aval de l'échantillon. La résine Epoxy®, utilisée pour tenir les échantillons durant les observations MEB est riche en carbone et apparaît ici sur le cliché en rouge. Le calcium a été quant à lui marqué par la couleur verte. Le Toarcien Supérieur montre après l'attaque acide deux zones distinctes au sein de l'échantillon. Une zone altérée, exempte de calcium, d'environ 400µm, et une zone plus homogène avec une répartition ubiquiste du calcium, caractéristique des minéraux carbonatés. La taille des minéraux carbonatés est comprise entre une dizaine et une centaine de micromètre. A noter que deux types de dégradation sont observables sur la face amont de l'échantillon : une zone altérée de façon homogène (d'environ 400µm) et une zone où de petites fissures s'enfoncent de plusieurs millimètres au cœur de l'échantillon. La face aval de l'échantillon ne semble pas être impactée par l'attaque acide sévissant du côté amont.

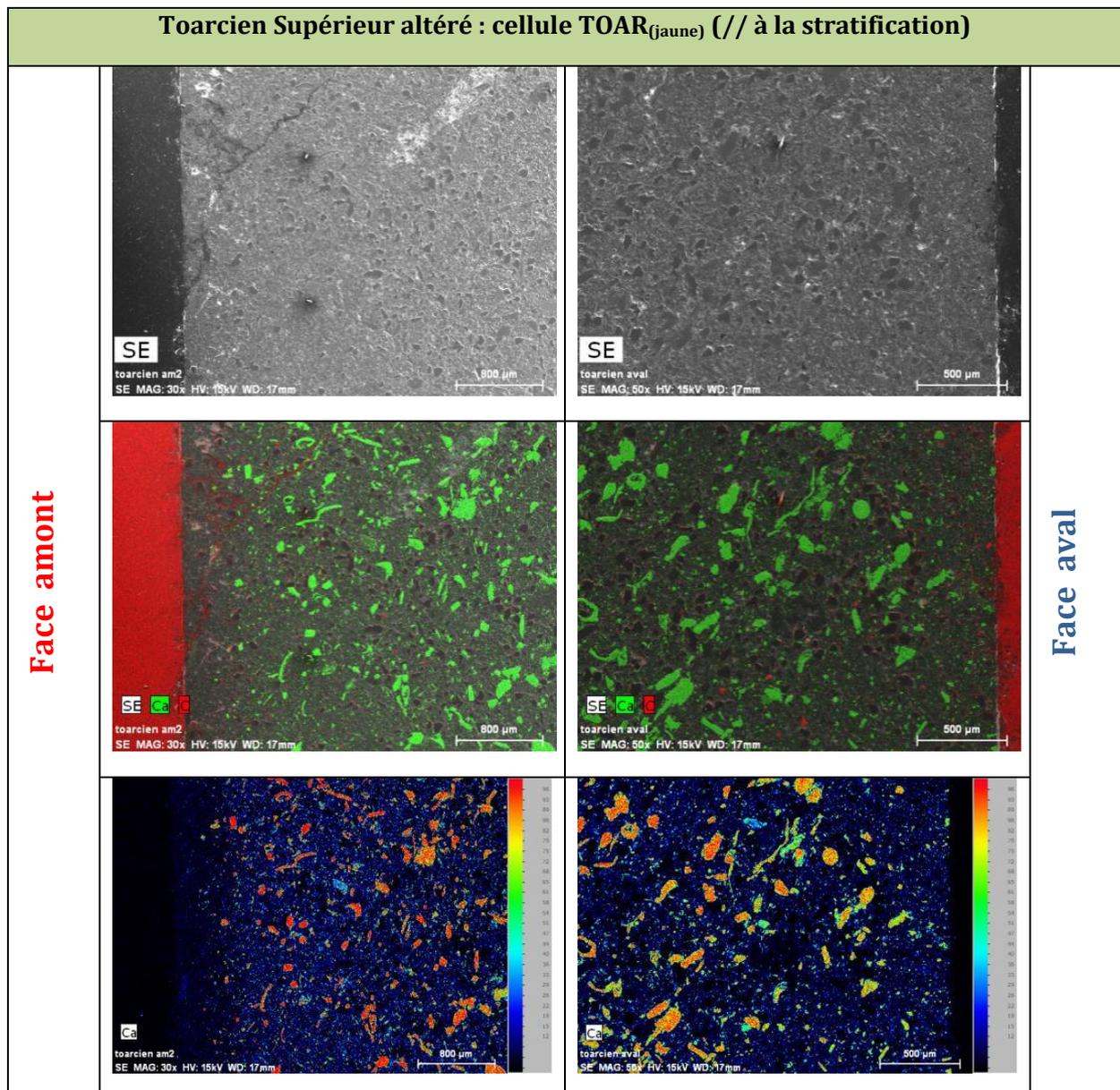


Figure 64 : Observations MEB de l'échantillon TOAR(jaune) en amont et en aval après l'attaque acide. Photographie de la zone étudiée (Se), cartographie Carbone (C, rouge) calcium (Ca, vert) et cartographie du gradient de calcium (du bleu au rouge).

### 3.3.3 Observations des Schistes Cartons altérés [cellule SC.CO<sub>2</sub> (épaisseur/2)]

On distingue, comme pour le Toarcien Supérieur, deux zones distinctes : une zone altérée sans minéraux carbonatés d'environ 200 µm d'épaisseur et une zone très riche en calcium. Les minéraux carbonatés présents dans la partie saine sont fins et allongés, dans le sens de la stratification. Un seul type de dégradation est observable ici : un front homogène correspondant à la dissolution des minéraux carbonatés. (Figure 65).

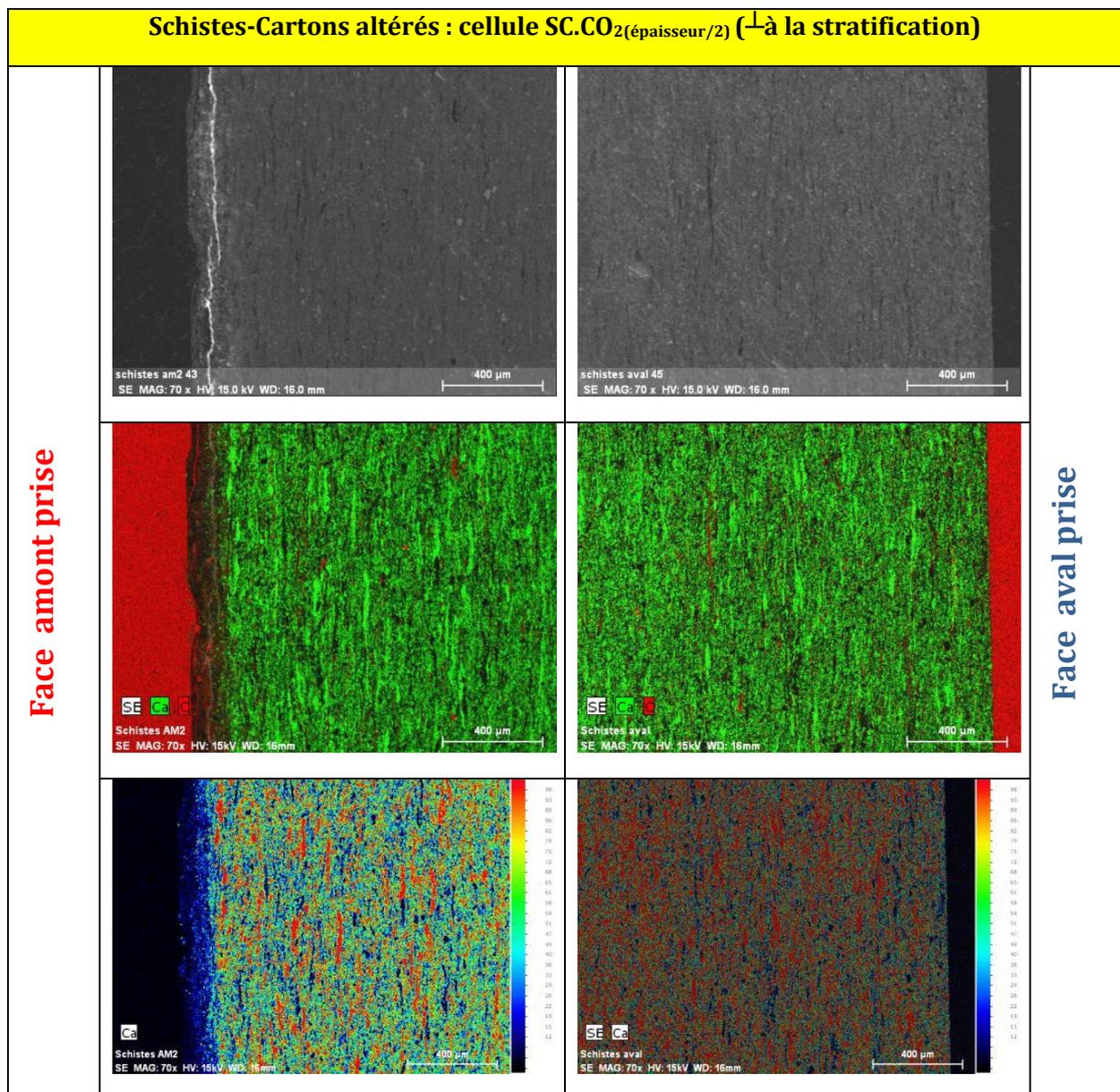


Figure 65 : Observations MEB de l'échantillon SC.CO<sub>2</sub>(épaisseur/2) en amont et en aval après l'attaque acide. Photographie de la zone étudiée (Se), cartographie Carbone (C, rouge), calcium (Ca, vert) et cartographie du gradient de calcium (du bleu au rouge).

### 3.3.4 Observations du Domérien altéré [cellule DOM.CO<sub>2</sub> (attaque successives)]

Comme pour les deux autres niveaux, seule la face amont est impactée, avec une zone altérée d'environ 200µm (Figure 66). La répartition des grains des minéraux carbonatés est proche de celle du Toarcien Supérieur avec cependant une proportion de grains de taille plus petite, ne dépassant la cinquantaine de micromètres. La présence, sur les clichés côté aval, d'un plus gros nodule correspond au gros grain du Toarcien et correspondrait à la présence d'un fossile.

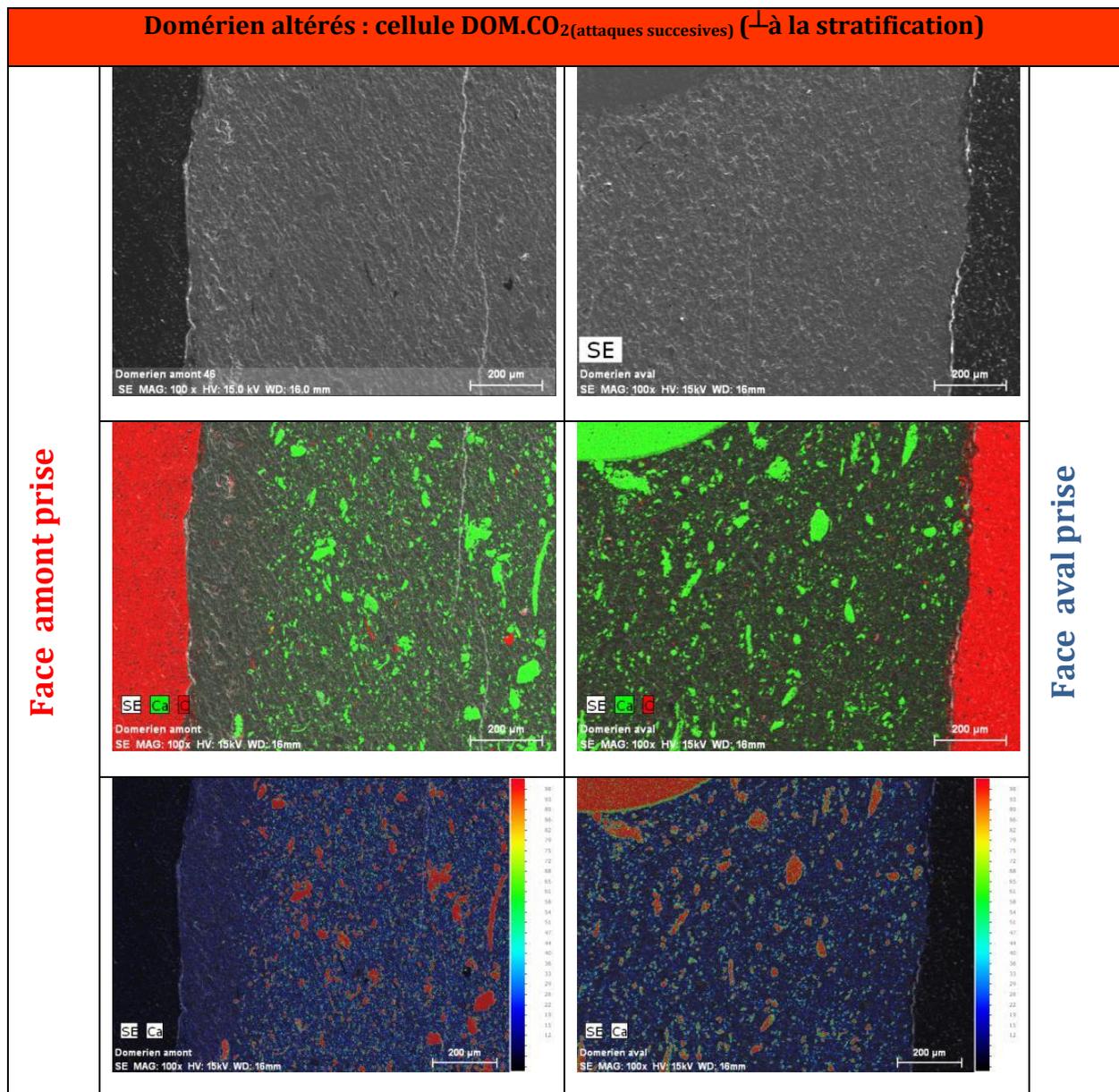


Figure 66 : Observations MEB de l'échantillon DOM.CO<sub>2</sub>(attaques successives) en amont et en aval après l'attaque acide. Photographie de la zone étudiée (Se), cartographie Carbone (C, rouge), calcium (Ca, vert) et cartographie du gradient de calcium (du bleu au rouge).

### 3.3.5 Discussions

En superposant les clichés des faces amont des trois niveaux géologiques (Figure 67), une première remarque peut être faite à propos de la différence de nature et d'organisation des minéraux carbonatés au sein de ces trois échantillons. On observe une relative similarité entre le Toarcien Supérieur et le Domérien, avec une présence ponctuelle de minéraux carbonatés de taille, cependant plus grande dans le Toarcien Supérieur. En revanche, les Schistes Cartons montrent des minéraux carbonatés répartis de façon plus homogène sur l'ensemble de l'échantillon, avec mise en évidence du plan de litage. Ces minéraux semblent de tailles plus petites, de type micritique comme décrits par Patriarche *et al.* (2004). Le front de pénétration représenté par les droites pointillées oranges ne sont pas les mêmes selon le niveau géologique. Le Toarcien Supérieur est le niveau qui est impacté le plus en profondeur par l'attaque acide (zone altérée supérieur à 400 $\mu$ m). Les deux autres niveaux montrent un front de pénétration de même taille (Schistes-Cartons environ 180 $\mu$ m et 200 $\mu$ m dans le Domérien).

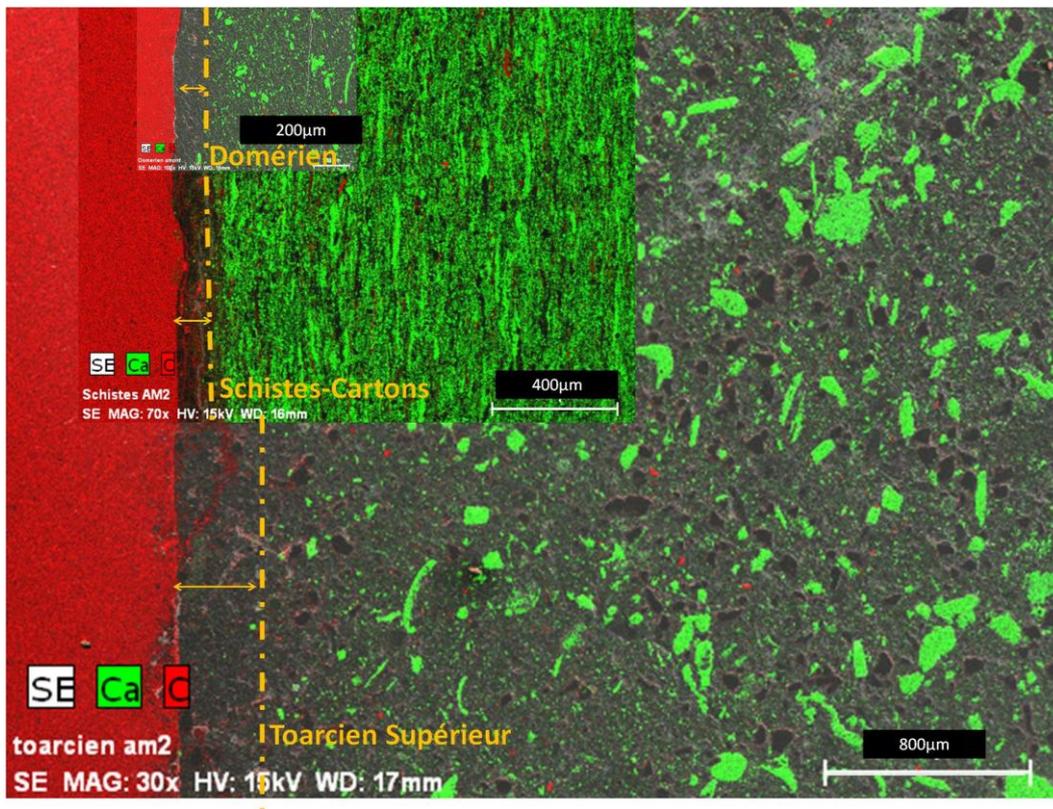


Figure 67 : Comparaison de la morphologie des éléments carbonatés au sein des trois niveaux géologiques et repérage du front de pénétration (pointillés orange).

En considérant la quantité de calcium mise en solution dans les réservoirs amont (en gramme) des cellules étudiées, il est possible de réaliser un bilan de masse entre la quantité mise en solution dans les réservoirs et la quantité de calcium perdue dans la zone altérée (observation MEB). La Figure 68 compare les fronts de pénétration de chaque niveau géologique avec les quantités de calcium mises en solution dans les réservoirs qui sont calculées à partir du suivi chimique.

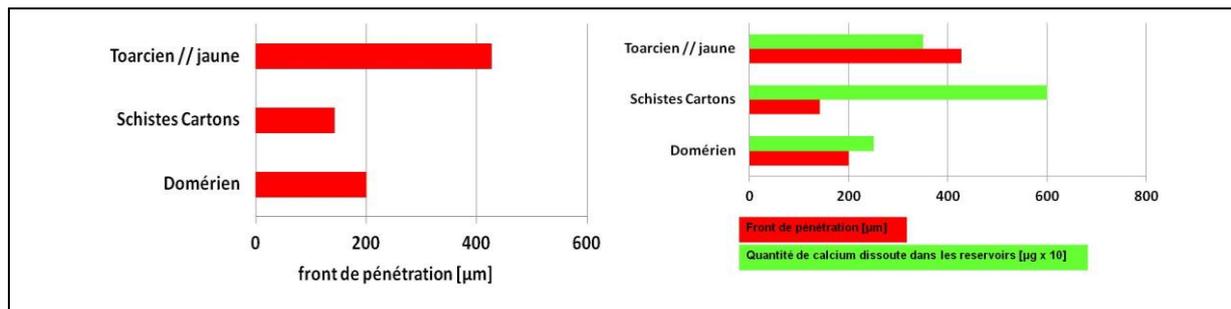


Figure 68 : Mesures des fronts de pénétration pour chaque niveau géologique (à gauche) et comparaison avec la quantité de calcium mise en solution (à droite).

Le bilan de masse réalisé entre la quantité de calcium dissoute qui est mesurée dans les réservoirs amont et aval, et la quantité de calcium qui est calculée à partir de la quantité de calcite dissoute dans le volume de la zone altérée est reporté en Figure 69. La comparaison entre ces deux quantités de calcium semble plutôt cohérente.

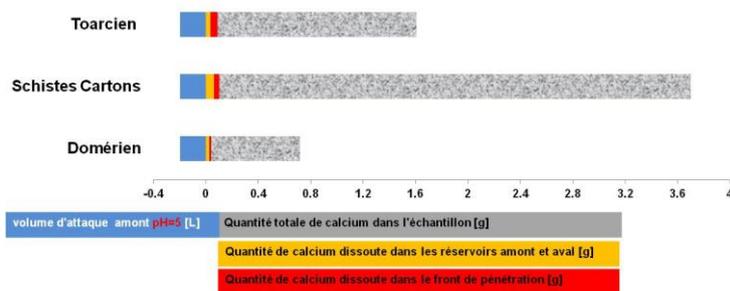


Figure 69 : Bilan de masse entre la quantité totale de calcium présente dans les échantillons, la quantité de calcium dissout dans les réservoirs amont et aval et la quantité de calcium calculée par une dissolution de la calcite dans le volume de la zone altérée.

## Chapitre 3.4: Modélisations

### 3.4.1 Modélisation des propriétés de transport en fonction des observations post-mortem

Le but de cette partie est d'essayer de reproduire les courbes de flux expérimentales obtenues après attaque acide à l'aide d'un modèle de diffusion qui prend en compte l'existence d'une zone altérée et d'une zone saine, comme présenté dans la Figure 70. La diffusion se fait en série dans ces deux milieux poreux. La modélisation est réalisée à l'aide d'un code de calcul élaboré au CEA de Saclay (MIED). Le premier milieu poreux (MP1, rouge) correspond à la zone altérée et le second (MP2, bleu) correspond à la zone restée saine.

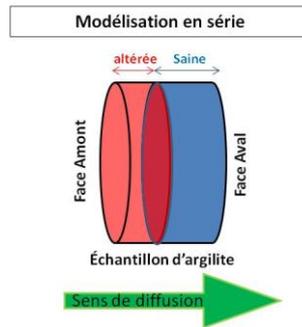


Figure 70 : Schématisation des échantillons et configuration pour la modélisation des évolutions des paramètres de transport (montage en série).

Les conditions aux limites et les caractéristiques des réservoirs amont et aval en termes de volume et quantité de traceur sont bien sûr respectées. Les paramètres de transports initialement obtenus sur des échantillons sains ont été assignés au milieu MP2. L'épaisseur de ce milieu correspond à l'épaisseur totale de l'échantillon à laquelle on a retranché l'épaisseur du front de pénétration mesuré au MEB. L'ajustement de la courbe de flux modélisée est obtenue en faisant varier les paramètres de transport ( $D_e$  et  $\mathcal{E}$ ) dans le milieu poreux altéré (MP1).

La Figure 71 représente, de manière schématique, les trois échantillons argileux testés (Toarcien, Domérien et Schistes-cartons) ainsi que les paramètres de transport associés à la zone altérée et à la zone saine qui correspondent aux trois niveaux géologiques étudiés. Cette figure présente également, de part et d'autre de l'échantillon, les caractéristiques des réservoirs amont et aval associés aux différentes cellules de diffusion.

		Sens de diffusion <span style="font-size: 2em;">➔</span>			
<b>échantillon d'argilite TOAR // (jaune)</b>					
		surface[m2]		0.00080425	
		épaisseur totale de l'échantillon[m]		0.01222	
<b>réservoir amont</b>		<b>MP1 altéré</b>	<b>MP2 encore sain</b>	<b>réservoir aval</b>	
		Dapp	1.67E-09	Dapp	2.20E-10
volume amont [m <sup>3</sup> ]=	0.00017668	Deff [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	5.00E-10	Deff	2.86E-11
spike D2O[mol/m <sup>3</sup> ]=	55.2582541	porosity	0.3	porosity	0.13
		retard	1	retard	1
		épaisseur [m]	0.000427	épaisseur [m]	0.011793
		volume aval [m <sup>3</sup> ]=		0.000015	
		spike D2O[mol/m <sup>3</sup> ]=		0	
<b>échantillon d'argilite Domérien (attaques successives)</b>					
		surface[m2]		0.00096211	
		épaisseur totale de l'échantillon[m]		0.0095	
<b>réservoir amont</b>		<b>MP1 altéré</b>	<b>MP2 encore sain</b>	<b>réservoir aval</b>	
		Dapp	1.48E-11	Dapp	3.30E-11
volume amont [m <sup>3</sup> ]=	0.0000272	Deff [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	7.40E-12	Deff	3.30E-12
spike D2O[mol/m <sup>3</sup> ]=	56.94	porosity	0.5	porosity	0.1
		retard	1	retard	1
		épaisseur [m]	0.0002	épaisseur [m]	0.009300
		volume aval [m <sup>3</sup> ]=		0.000015	
		spike D2O[mol/m <sup>3</sup> ]=		0	
<b>échantillon d'argilite Schistes-C (épaisseur/2)</b>					
		surface[m2]		0.00080425	
		épaisseur totale de l'échantillon[m]		0.005	
<b>réservoir amont</b>		<b>MP1 altéré</b>	<b>MP2 encore sain</b>	<b>réservoir aval</b>	
		Dapp	1.00E-11	Dapp	8.10E-12
volume amont [m <sup>3</sup> ]=	0.00017536	Deff [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	1.00E-11	Deff	4.86E-13
spike D2O[mol/m <sup>3</sup> ]=	56.18	porosity	1	porosity	0.06
		retard	1	retard	1
		épaisseur [m]	0.001	épaisseur [m]	0.004000
		volume aval [m <sup>3</sup> ]=		0.000015	
		spike D2O[mol/m <sup>3</sup> ]=		0	

Figure 71 : Paramètres pour la modélisation des paramètres de transport obtenus après attaque acide pour les trois niveaux géologiques

On observe que, quels que soient les paramètres appliqués au milieu altéré MP1, la modélisation des courbes expérimentales de flux obtenues après attaque acide est impossible à reproduire. Le résultat de cette modélisation sous cette configuration donne des courbes de flux après attaque acide d'un ordre de grandeur intermédiaire entre les courbes obtenues avant et après l'attaque acide (Figure 72).

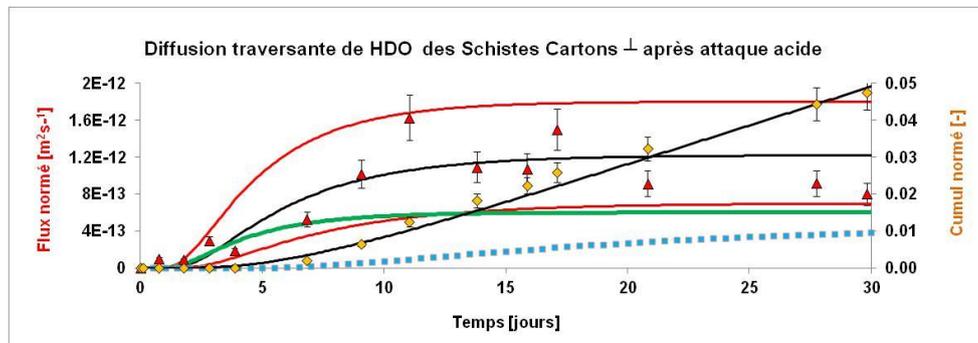


Figure 72 : Modélisation des propriétés de transport (courbe verte) comparée aux propriétés de transport initiales (courbe pointillée bleue) et propriétés de transport après attaque acide (courbe noire), exemple des Schistes-Cartons.

Le seul moyen de reproduire numériquement nos courbes de flux a été de considérer une diffusion dans deux milieux poreux montés en parallèle (Figure 73), et ce, en gardant les paramètres de transport appliqués lors de la première modélisation.

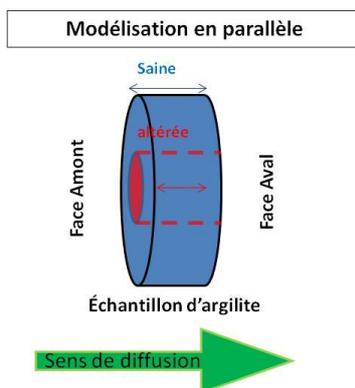
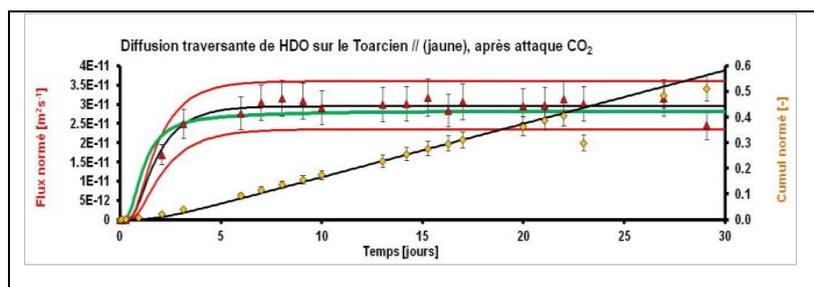


Figure 73 : Schématisation des échantillons et configuration pour la modélisation des évolutions des paramètres de transport, montage en parallèle

Cette configuration permet une meilleure modélisation de nos expériences (Figure 74), mais n'est pas cohérente avec nos observations expérimentales.



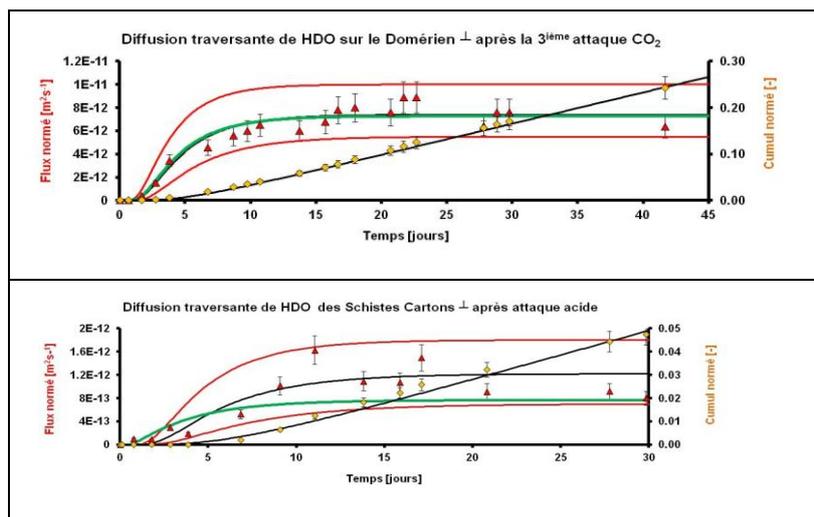


Figure 74 : Modélisation des propriétés de transport (courbe verte) associées aux différents niveaux géologiques étudiés, après leur altération par un fluide acide.

Le fait de ne pas pouvoir reproduire les évolutions de propriétés de transport (coefficient de diffusion et porosité) de nos échantillons après attaque acide nous amène à formuler deux hypothèses :

- (i) Soit nos mesures de coefficient de diffusion et de porosité après attaque acide sont erronées,
- soit (ii) les observations effectuées au MEB ne reflètent qu'une partie de la dégradation, ne prenant pas en compte la présence de potentiels chemins préférentiels (non visibles au MEB) existant au sein des échantillons.

### 3.4.2 Modélisation chimie transport

L'objectif ici est de tester notre capacité à reproduire ce qui se passe expérimentalement, d'abord dans les solutions et, si possible, dans la roche. Le but étant de comprendre *via* les modélisations les rôles respectifs du transport des ions (*via* les paramètres de transport) et de la cinétique de dissolution/précipitation de la calcite (accessibilité, taux de dissolution, etc.) pour *in fine* reproduire le comportement d'une roche sur le long terme en fonction de sa carte d'identité (propriétés de transport et composition minéralogique).

Au regard des évolutions chimiques dans les réservoirs enrichis en CO<sub>2</sub>, notamment les évolutions de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, il est évident que le code géochimique doit prendre en compte les mécanismes de dissolution (taux de dissolution et cinétique). L'expérience menée avec trois attaques successives sur la cellule DOM.CO<sub>2</sub> (attaques successives) [

Annexe 12) montre des évolutions de potassium surprenantes et laisse penser à un phénomène d'échange entre l'argilite et la solution enrichie en CO<sub>2</sub>. Une expérience supplémentaire a été élaborée pour montrer l'importance de la théorie d'échange cationique.

#### 3.4.2.1 Expérience supplémentaire pour évaluer l'impact de l'échange d'ions : résultats et modélisation

##### Protocole expérimental

Pour évaluer l'impact de l'échange d'ions entre une solution acide (enrichie en H<sup>+</sup>) et un matériau argileux, deux cubes de Toarcien Supérieur (2cm/2cm/2cm) ont été préparés et plongés dans deux solutions de 40ml : une solution à l'équilibre (eau toarcienne pH=7,8) et une solution acide (eau toarcienne à pH=5). Le cube testé à l'équilibre s'appelle le cube N et celui testé en environnement acide est nommé cube CO<sub>2</sub>. Un suivi chimique est réalisé dans les deux réservoirs. Lorsque qu'un plateau est atteint dans les évolutions chimiques du réservoir contenant le cube CO<sub>2</sub>, on réalise alors un renouvellement avec une nouvelle solution d'eau toarcienne enrichie en CO<sub>2</sub> (avec le même volume) et le suivi chimique est maintenu. La Figure 75 résume ce protocole expérimental.

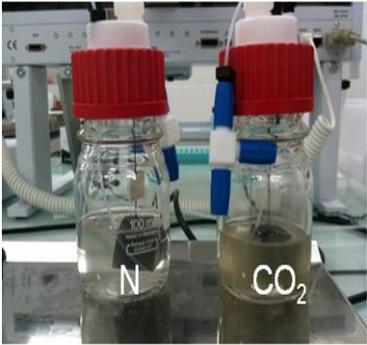
Expérience Cube, Toarcien Supérieur					
	Volume échantillon	Eau	Volume d'eau	pH	
	Cube N	8 cm <sup>3</sup> (2x2x2 cm)	Toarcienne	40ml	7.8
	Cube CO <sub>2</sub>	8 cm <sup>3</sup> (2x2x2 cm)	Toarcienne	40ml+ renouvellement de 40ml	5

Figure 75 : Photographie de l'expérience cube et protocole expérimental associé

### Les résultats et modélisation

Dans la Figure 76 sont reportées les concentrations mesurées au cours du temps dans le réservoir cube CO<sub>2</sub>. Le suivi chimique montre, comme pour la cellule DOM.CO<sub>2</sub> (attaque successive), une augmentation des teneurs en Ca<sup>2+</sup> et en Mg<sup>2+</sup> liée à la dissolution de minéraux carbonatés. L'évolution des ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> réagit également de la même manière. C'est-à-dire avec une mise en solution plus importante du K<sup>+</sup> et du Na<sup>+</sup> lors de la première attaque. La théorie d'échange d'ion, (Jacquiers *et al.*, 2004) pourrait expliquer ces évolutions. Lors de la deuxième attaque (réalisée avec le même volume de solution acide) une quantité moins importante d'ions K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> sont mis en solution : soit parce qu'ils sont plus difficilement accessibles, soit parce qu'ils sont moins disponibles à l'échange car déjà, pour une grande majorité, tous échangés. La surface des argiles est chargée négativement et cette polarité permet de fixer des charges opposées tels que les cations. Certains cations divalents (comme le Ca<sup>2+</sup> et le Mg<sup>2+</sup>) ont plus d'affinité avec les argiles. Des cations en grande quantité, tels que les ions H<sup>+</sup> dans notre configuration expérimentale, peuvent déloger ces ions de la surface des argiles et les remettre en solution. Ce phénomène est modélisable grâce au code géochimique Phreeq-C qui prend en compte différents sites d'échanges d'ions. Un code 1D écrit en mettant à l'équilibre une solution d'eau Toarcienne avec une pression partielle en CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) de 1 atm, un échantillon argileux du Toarcien Supérieur (aux bonnes proportions minéralogiques) et décrivant tous les sites d'échanges possibles (sites, a, b, c, d, e, f) pour chaque cation, reproduit assez bien les évolutions chimiques observées expérimentalement. Les résultats de cette expérience et les modélisations associées sont disponibles dans la Figure 76.

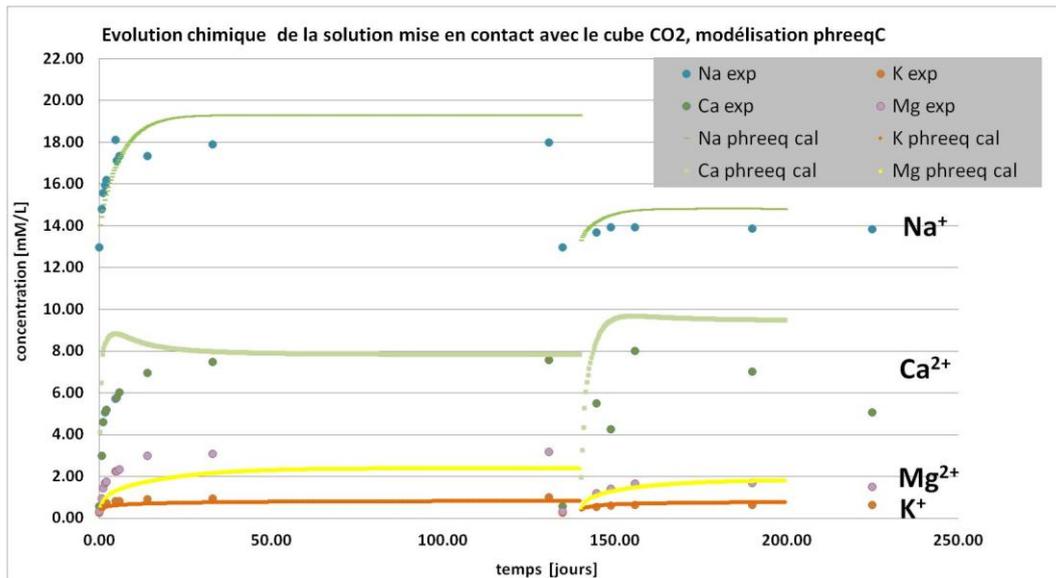


Figure 76 : Résultats et modélisations de l'évolution chimique de l'expérience cube CO<sub>2</sub>, mise en évidence des effets de l'échange d'ions.

### 3.4.2.2 Modélisation des évolutions chimiques des réservoirs amonts

Les évolutions chimiques des réservoirs amonts des cellules TOAR<sub>(jaune)</sub>, SC.CO<sub>2</sub><sub>(épaisseur/2)</sub> et DOM.CO<sub>2</sub><sub>(attaque successive)</sub> ont été reproduites numériquement grâce au code géochimique PhreeqC-1D en couplant la chimie et le transport. Les données d'entrée pour ce code sont destinées à représenter au mieux nos expériences. Ainsi, deux solutions ont été décrites de part et d'autre d'un échantillon : l'une représentant la solution amont (eau toarcienne avec une pCO<sub>2</sub> ~ 1 atm) puis l'autre représentant la solution aval (eau toarcienne avec une pCO<sub>2</sub> ~ 10<sup>-2.4</sup> atm). Dans la partie du code dédiée à la description de l'échantillon, la bonne proportion de minéral réagissant dans les mécanismes de dissolution a été recalculée pour chaque niveau géologique à partir des proportions de minéraux mesurées pour la thèse de Bensenouci (2010). (Tableau 16)

	Toarcien	Schistes-C.	Domerien
	mol/kgW	mol/kgW	mol/kgW
Calcite	26.75	124.87	16.44
dolomite	0.97	4.53	2.55
illite	24.64	34.73	38.56

Tableau 16 : Quantité de calcite, dolomite et illite en mol/kgW dans les 3 niveaux géologiques.

La solution interstitielle a également été décrite et elle correspond à une eau artificielle à l'équilibre avec l'échantillon testé. Les paramètres d'entrée pour le transport correspondent aux propriétés de transport initiales obtenues expérimentalement en HTO ou HDO sur échantillon sain. Le code géochimique Phreeq-c ne permet pas la rétroaction sur la porosité, elle n'a donc pas été prise en compte dans ce modèle. Les mécanismes de dissolution de la calcite, de la dolomite puis de l'illite y sont également intégrés (taux de dissolution : Lasaga, 1984) et cinétiques réactionnelles : Palandri *et al.*, 2004)). Par ailleurs, la description des sites d'échange cationique, dont l'importance a été prouvée dans l'expérience cube (expérience décrite précédemment), y est également intégrée. Le paramètre que nous faisons varier dans ce modèle est la quantité de minéral carbonaté disponible pour une éventuelle dissolution. La description du modèle est schématisée en Figure 77.

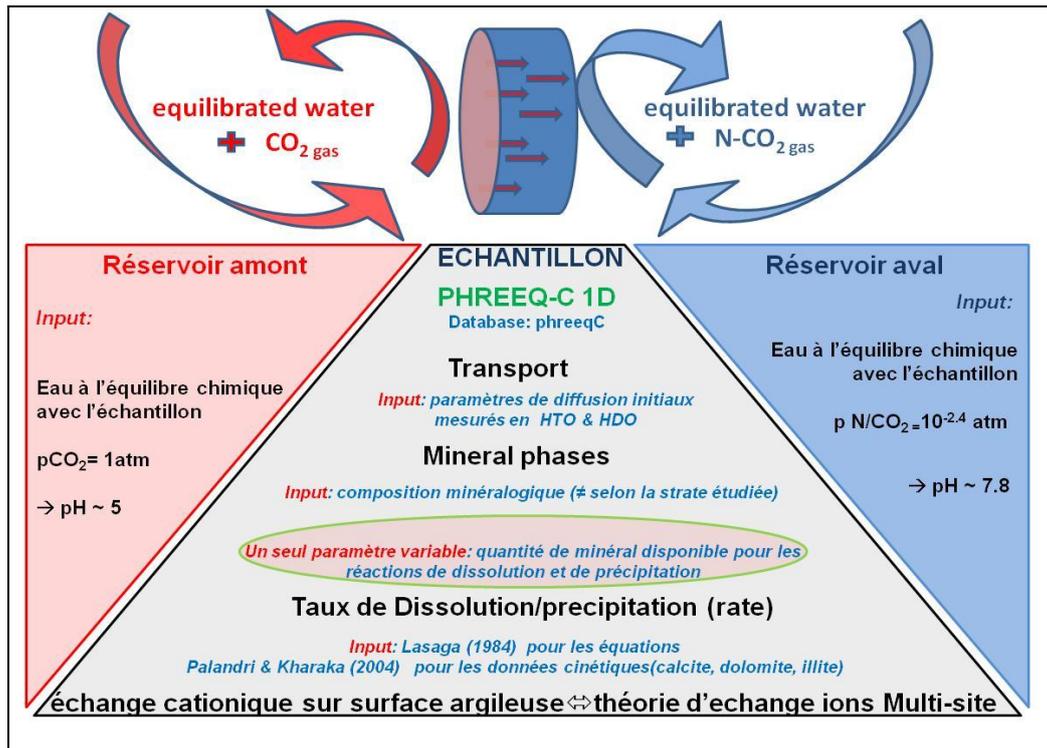


Figure 77 : Schématisation du modèle géochimique Phreeq-C pour la modélisation des réservoirs amonts de chaque niveau géologique.

Pour le Toarcien Supérieur, le modèle géochimique réussi à reproduire les évolutions chimiques enregistrées dans les réservoirs amont uniquement dans le cas où les quantités de calcite et de dolomite disponibles à la dissolution entrées dans le code sont diminuées d'un facteur 5 par rapport à la quantité totale réelle. La Figure 78 montre le résultat de cette modélisation pour l'échantillon du Toarcien Supérieur testé dans la cellule TOAR (jaune).

Pour les Schistes-Cartons, le modèle géochimique ne parvient pas à reproduire les évolutions chimiques enregistrées dans les réservoirs amont. En effet, pour l'évolution des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , même en divisant par trois la quantité de dolomite réellement disponible au sein de la roche, les concentrations modélisées restent supérieures à celles obtenues expérimentalement. Inversement, la quantité de calcite initialement présente dans la roche ne semble pas suffisante pour reproduire les évolutions des ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution.

Pour le Domérien, le modèle géochimique réussi à reproduire les évolutions chimiques enregistrées dans le réservoir amont uniquement dans le cas où les quantités de calcite et de dolomite disponibles à la dissolution sont réduites de moitié. La Figure 79 présente à la fois les évolutions des teneurs en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  observées expérimentalement durant l'attaque acide, et celles obtenues par modélisation, pour les réservoirs amont des cellules testant les niveaux des Schistes-Cartons et du Domérien.

**Modélisation du réservoir amont durant l'attaque acide de la cellule TOAR<sub>(jaune)</sub>  
(Toarcien testé parallèlement à la stratification)**

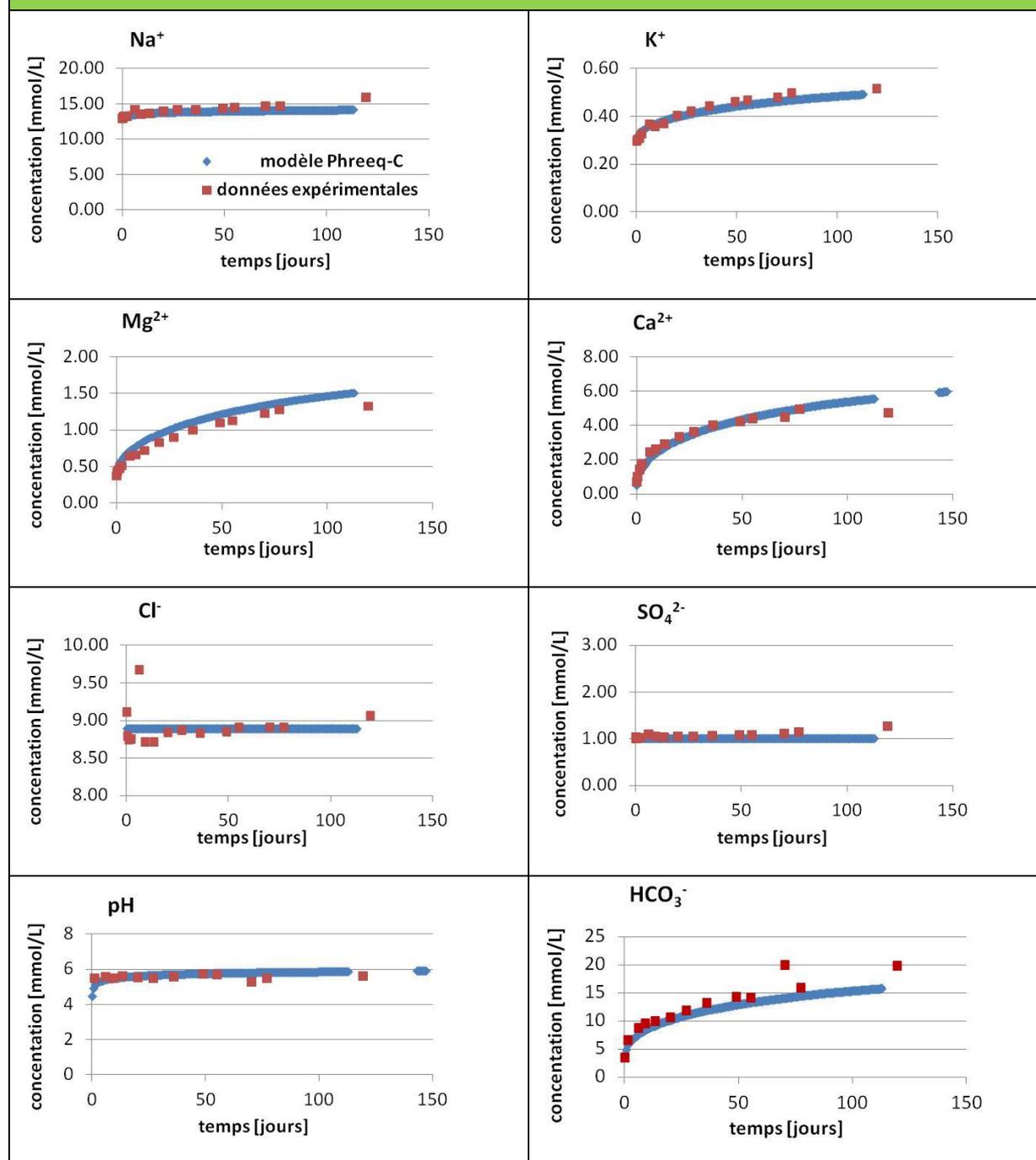


Figure 78 : Modélisation du réservoir amont durant l'attaque acide de la cellule TOAR<sub>(jaune)</sub> (Toarcien testé parallèlement à la stratifications).

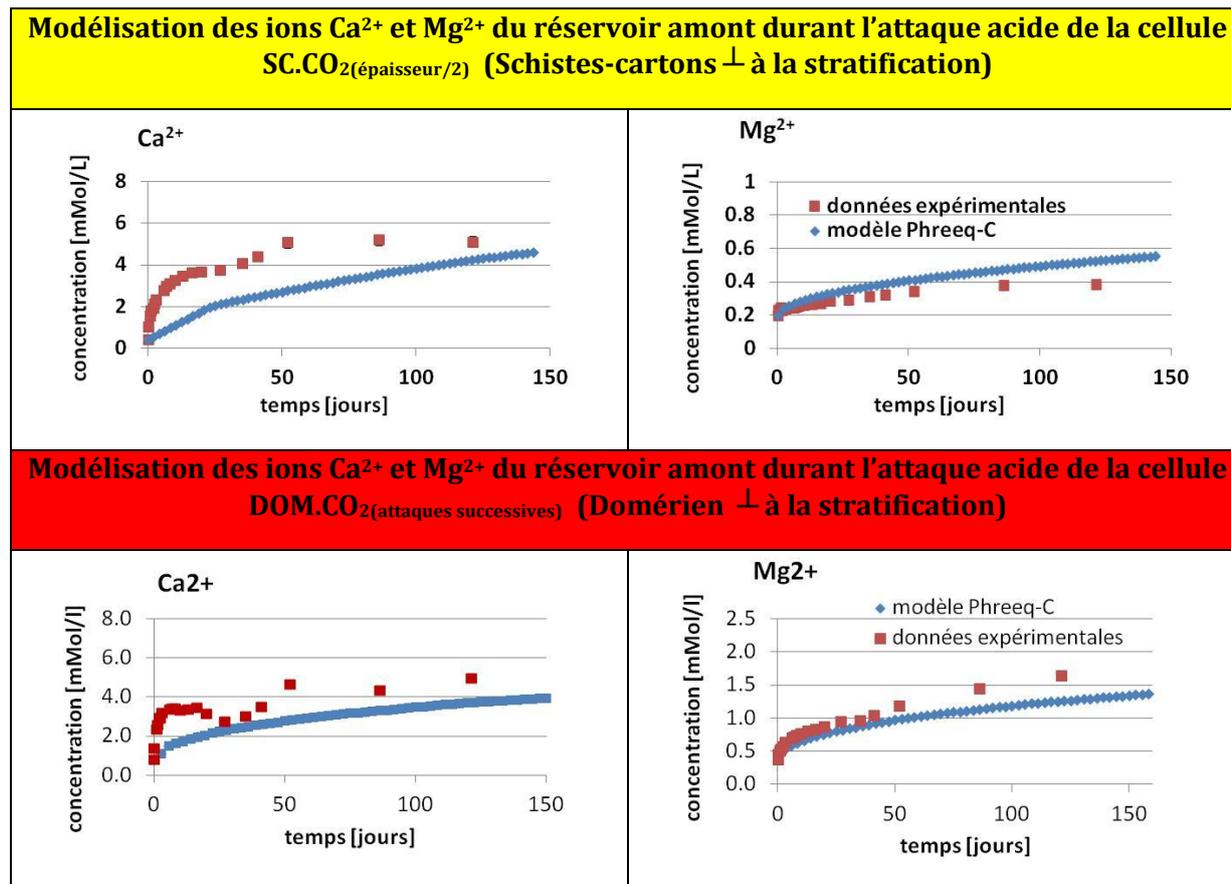


Figure 79 : Evolutions des teneurs en ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> observées expérimentalement durant l'attaque acide, et celles obtenues par modélisation des cellules SC.CO<sub>2</sub>(épaisseur/2) et DOM.CO<sub>2</sub>(attaques successives) (Schistes-Cartons et Domérien testés perpendiculairement à la stratification)

### Chapitre 3.5: Discussions et conclusion générale de la partie III

Les travaux portant sur l'étude de l'évolution des propriétés de confinement d'une roche couverture de type argilite, en fonction de sa composition minéralogique, ont été menés sur trois échantillons d'argilites différentes provenant du massif de Tournemire (Toarciens Supérieur, Schistes-Cartons et Domérien), et ce, en 4 étapes successives :

1. Caractérisation des argilites saines de Tournemire et détermination des propriétés de transport initiales.
2. altération chimique des échantillons et monitoring chimique des solutions contenues dans les réservoirs des cellules de diffusion.
3. caractérisation des argilites de Tournemire altérées et détermination des propriétés de transport.
4. observations MEB et modélisation

La caractérisation des argilites saines (non-altérées par un fluide acide) de Tournemire a été réalisée par des expériences de diffusion « au travers ». Ces expériences ont permis d'estimer les propriétés de transport (coefficient de diffusion  $D_e$  et porosité  $\mathcal{E}$ ) associées à chaque niveau

géologique et ont également permis de valider l'utilisation du deutérium comme traceur de l'eau. La caractérisation simultanée des propriétés de transport de l'eau et des anions au sein des trois niveaux géologiques permet de différencier la partie du réseau poreux où le diamètre des pores est le plus large, principal chemin diffusif pour les traceurs anioniques, du réseau poreux total emprunté par les traceurs de l'eau. Le niveau des Schistes-Cartons est le moins perméable du massif de Tournemire (alors que la fraction argileuse y est la moins importante). Le suivi chimique des réservoirs amont et aval de toutes les cellules, testées à l'équilibre et/ou avec un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> du côté amont, a permis de mettre en évidence la contribution non négligeable de l'échange cationique se produisant à la surface des argilites et de mettre en lumière la dissolution des minéraux carbonatés. Il est cependant difficile d'apporter des conclusions sur une relation entre la cinétique des phénomènes de dégradations et les niveaux géologiques étudiés. Les solutions acides appliquées aux Schistes-Cartons et au Domérien atteignent l'équilibre chimique avec la roche plus rapidement que pour les expériences testant le Toarcien Supérieur. Concernant les évolutions chimiques, les Schistes-Cartons représentent, une fois encore, le niveau géologique réagissant différemment : il est le seul niveau géologique à ne pas mettre en solution d'ion Mg<sup>2+</sup>. La calcite dissoute au sein de ce niveau géologique y est certainement moins magnésienne que dans les deux autres niveaux géologiques. La présence de dolomite n'ayant pas été observée dans les diffractogrammes réalisés sur les échantillons du Toarcien Supérieur signifie que le magnésium mis en solution proviendrait d'une calcite magnésienne. Les premières simulations des évolutions chimiques des solutions contenues dans les réservoirs tendent vers les mêmes conclusions. En effet, pour reproduire de manière satisfaisante les évolutions des ions en solution, la quantité de calcite disponible à la dissolution semble être le paramètre clé. La difficulté est d'estimer cette quantité de calcite disponible à la dissolution. En effet, les calculs réalisés pour évaluer cette quantité de calcite prennent en compte une surface spécifique de dissolution de la calcite qu'il est impossible d'évaluer lors de nos expériences. La surface spécifique de réaction (de dissolution dans notre cas d'étude) d'une calcite micritique, comme celle présente dans les Schistes-Cartons, est beaucoup plus grande que la surface de dissolution utilisée pour décrire la calcite présente dans les niveaux du Domérien ou du Toarcien Supérieur. Les expériences de diffusion « au travers » réalisées après les attaques acides révèlent, pour tous les niveaux géologiques étudiés, une augmentation des propriétés de transport. La partie du réseau poral où le diamètre des pores est le plus important, estimée à partir de la diffusion des anions, semble être le lieu de dégradation des propriétés de confinement de la roche, ce qui a pour conséquence une augmentation des propriétés de transport des traceurs anioniques. L'augmentation de la porosité mesurée après l'attaque acide à l'aide des traceurs anioniques s'observe avec la même ampleur sur la porosité obtenue grâce au traceur de l'eau. De plus, le facteur d'impact semble plus important lorsque que les coefficients de diffusion sont initialement plus faibles. Les propriétés de transport obtenues pour les traceurs anioniques y sont doublées. Les observations post-mortem réalisées au MEB, après une attaque acide, permettent la distinction, pour tous les niveaux géologiques, de deux zones au sein de l'échantillon : une zone altérée exempte de minéraux carbonatés, puis la zone saine. La zone altérée est homogène et d'extension plus ou moins importante selon le niveau géologique. L'extension du front de pénétration est cohérente avec les évolutions chimiques, notamment les quantités de calcium susceptibles d'être dissoutes dans le volume de la zone altérée. Le front de pénétration est lui aussi, au sein de l'échantillon, fonction de la disponibilité de la calcite à être dissoute. Ainsi, les Schistes-Cartons, le niveau le plus carbonaté avec vraisemblablement une calcite immédiatement accessible (tapissant les interstices) possèdent le plus petit front de pénétration. Pour les deux autres niveaux, l'équilibration de la solution acide avec le matériau se fait après une dissolution plus en profondeur des minéraux carbonatés. Néanmoins, la modélisation a montré qu'il était impossible de reproduire l'évolution des propriétés de confinement des trois matériaux après attaque acide en se basant uniquement sur l'existence d'une zone altérée, son extension étant trop petite.

Ainsi, seule une dégradation hétérogène, de type digitation, pourrait expliquer l'évolution des propriétés de transport associées matériaux. Il est possible d'imaginer que le phénomène de digitation se met en place à une échelle non observable avec les moyens expérimentaux mis en œuvre durant cette thèse.

Il est donc difficile de conclure clairement sur les évolutions des propriétés de confinement des roches couverture type-argilite en fonction de leur minéralogie dans le cas d'un stockage géologique profond. Cependant tous les niveaux géologiques ont été impactés. Une argilite riche en minéraux carbonaté conduirait la solution acide plus rapidement vers l'équilibre chimique, ce qui aurait pour effet d'inhiber l'ampleur du front de pénétration. De plus, nos expériences ont été menées avec des volumes d'acide relativement petits ; quel serait l'extension du front de pénétration avec un volume d'acide plus grand ? La modélisation chimie-transport reste, à ce stade, préliminaire pour les trois niveaux géologiques car les paramètres contrôlant la dissolution des minéraux, intrinsèques à chaque niveau géologique, et les évolutions des propriétés de transport sont encore mal estimées. Les expériences ont permis néanmoins de mettre en lumière l'importance de la prise en compte des ions H<sup>+</sup> dans les processus d'échange cationique se produisant à la surface des argiles et constituent *de facto* une base de référence pour les prochaines simulations.



**Partie 4: Evolutions des propriétés de confinement  
d'une roche couverture de type-argilite recoupée  
par une fissure remplie de calcite**

Dans cette partie sont présentés les travaux réalisés dans le but d'étudier l'évolution des propriétés de confinement d'échantillons d'argilite recoupés par des fissures naturelles remplies de calcite soumis à une attaque acide.

Les échantillons d'argilite utilisés pour ces travaux proviennent du forage TD3, un forage réalisé parallèlement à la stratification du Toarcien Supérieur.

Pour cette étude, trois échantillons représentatifs de trois zones différentes de l'environnement fissuré ont été réalisés :

- Un échantillon d'argilite recoupé par une fissure remplie de calcite
- Un échantillon de calcite pure prélevé au sein de la fissure
- Un échantillon d'argilite non fissuré prélevé à proximité de la fissure.

Le tableau ci-dessous présente les échantillons étudiés et les expériences réalisées.

	échantillons	Mesures des propriétés de transport <b>avant</b> attaque acide	suivi chimique	Mesures des propriétés de transport <b>après</b> attaque acide	Observations
Toarcien Supérieur // avec fissure remplie de	TOAR <sub>-fissuré (rouge)</sub>	HDO	amont aval	HDO	MEB-EDS (après attaque)
	TOAR <sub>-fissuré (mauve)</sub>	HTO, 36Cl	amont aval	HTO, 36Cl	∅
	PEEK (TD3.2)	HDO	amont aval	HDO	MEB-EDS et μTOMO (après attaque)
la calcite de la fissure	Calcite pure (rose)	HTO, 36Cl	amont aval	∅	∅
Toarcien Supérieur // proche de la fissure remplie de calcite	TOAR <sub>-proche fissure (bleue)</sub>	HTO, 36Cl	amont aval	∅	∅
	PEEK (TD3.1)	HDO	amont aval	HTO, 36Cl	μTOMO (après attaque)

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des cellules étudiées dans la partie IV et protocoles expérimentaux associés.

## Chapitre 4.1: Caractérisation des propriétés de confinement des matériaux

### 4.1.1 Les matériaux sains

#### Mesures des paramètres de transport ( $D_e$ et $\mathcal{E}$ ) associés aux échantillons du Toarcien Supérieur recoupés par une fissure remplie de calcite

Trois cellules de through diffusion ont été montées avec des échantillons d'argilite du Toarcien Supérieur recoupés par une fissure remplie de calcite ; il s'agit des cellules TOAR.fissuré(rouge), TOAR.fissuré(mauve) et PEEK.TD3.2. La cellule TOAR.fissuré(mauve) n'a pas pu être tracée car un processus advectif a été détecté *via* un mouvement de fluide du réservoir amont vers le réservoir aval. Les deux autres cellules, contenant des échantillons plus épais, ont été tracées au deutérium (HDO). Les valeurs de  $D_{e\ HDO}$  sont de  $2,8 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la cellule TOAR.fissuré(rouge) et de  $3,5 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la cellule PEEK TD3.2. Les valeurs de porosité sont de 20% pour la cellule TOAR.fissuré(rouge) et de 12% pour l'autre cellule (PEEK TD3.2). Les courbes de flux, les courbes enveloppes et les valeurs associées pour ces deux cellules sont disponibles en Figure 80 et résumées dans le Tableau 19.

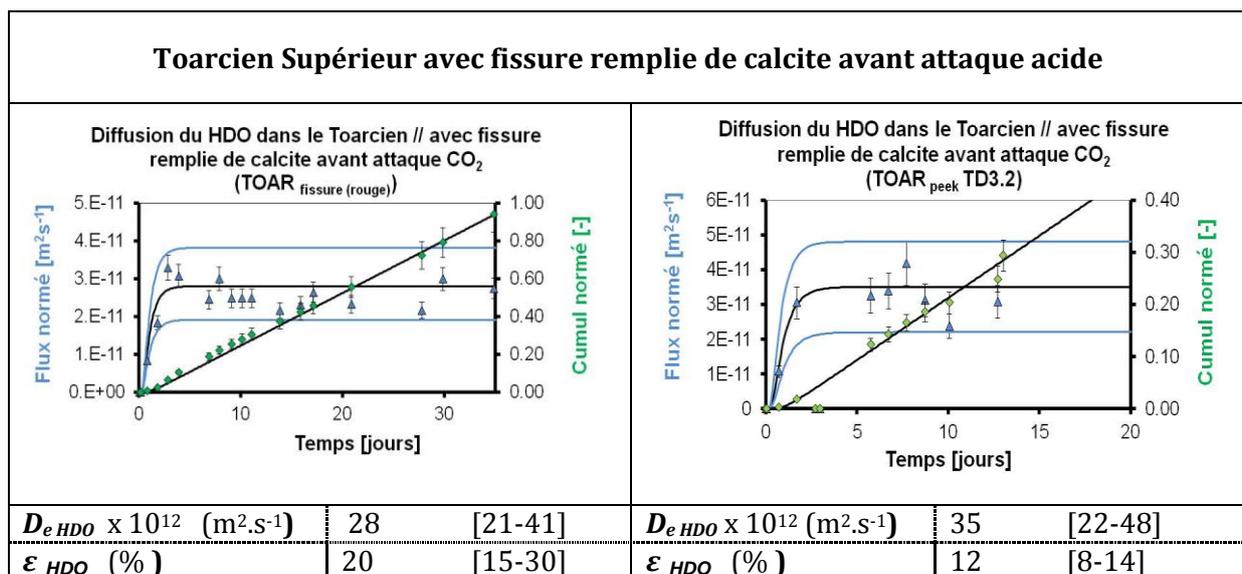


Figure 80 : Courbes de flux et de cumul obtenues pour HDO dans les cellules TOAR fissuré (rouge) et PEEK TD3.2 (Toarcien Supérieur recoupé par une fissure naturelle remplie de calcite)

#### Mesures des paramètres de transport ( $D_e$ et $\mathcal{E}$ ) associés à la calcite prélevée dans la fissure

Les traçages réalisés à l'HTO et au <sup>36</sup>Cl, conduisent à des valeurs de  $D_{e\ HTO}$  de  $3,2 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $\mathcal{E}_{HTO}$  de 5%, et à des valeurs de  $D_{e\ 36Cl}$  de  $3,5 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $\mathcal{E}_{36Cl}$  de 2,5% (Figure 81, Tableau 19). Notons que les valeurs de porosité sont entachées d'incertitudes importantes, et ce, en raison du régime transitoire très rapide observé lors des expériences de diffusion-à-travers.

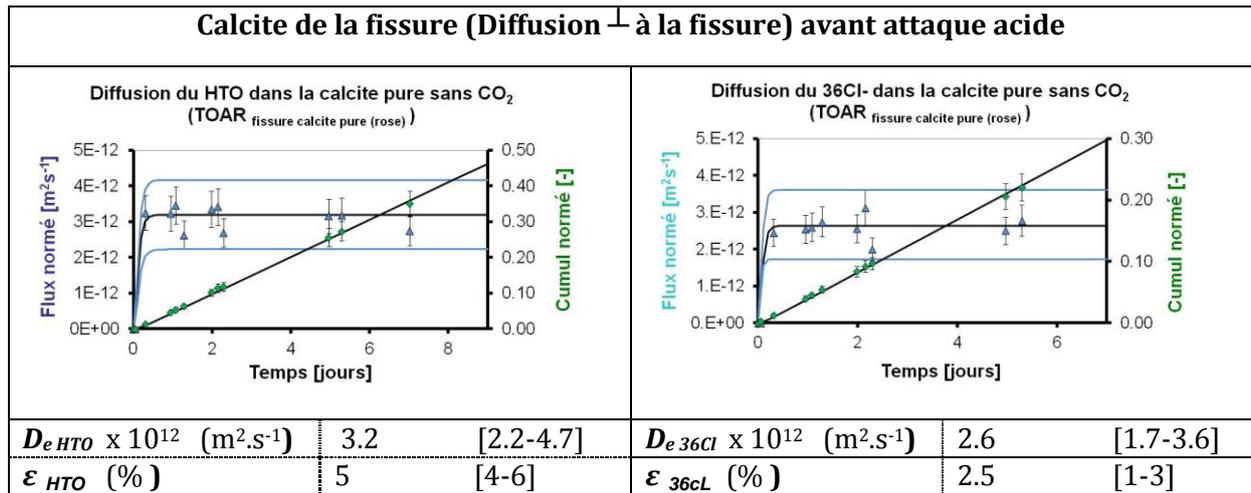


Figure 81 : Courbes de flux des traceurs HTO et <sup>36</sup>Cl obtenues dans les cellules TOAR fissure calcite pure (rose) (calcite remplissant la fissure du forage TD3)

### Les mesures des paramètres de transport ( $D_e$ et $\epsilon$ ) associés aux échantillons prélevés à proximité de la fissure

Deux échantillons d'argilite du Toarcien Supérieur (TOAR proche fissure (bleu) et PEEK TD3.1) prélevés à proximité d'une fissure ont été préparés afin de déterminer les paramètres de transport leur étant associés dans le cas d'une diffusion se produisant parallèlement à la stratigraphie de la roche. Cependant, la cellule mettant en jeu l'échantillon le plus fin (TOAR proche fissure (bleu)) a également présentée des fuites (l'eau du réservoir amont passant du côté du réservoir aval) et le traçage n'a pas pu être effectué. L'autre cellule (PEEK TD3.1) a pu, quant à elle, être tracée à l'HDO. Les paramètres de transport obtenus pour cette cellule sont semblables à ceux mesurés pour l'échantillon de Toarcien Supérieur provenant du forage TD4 (Partie III). En effet le  $D_{eHDO}$  vaut  $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et la  $\epsilon_{HDO}$  est estimée à 14% (Figure 82, Tableau 19).

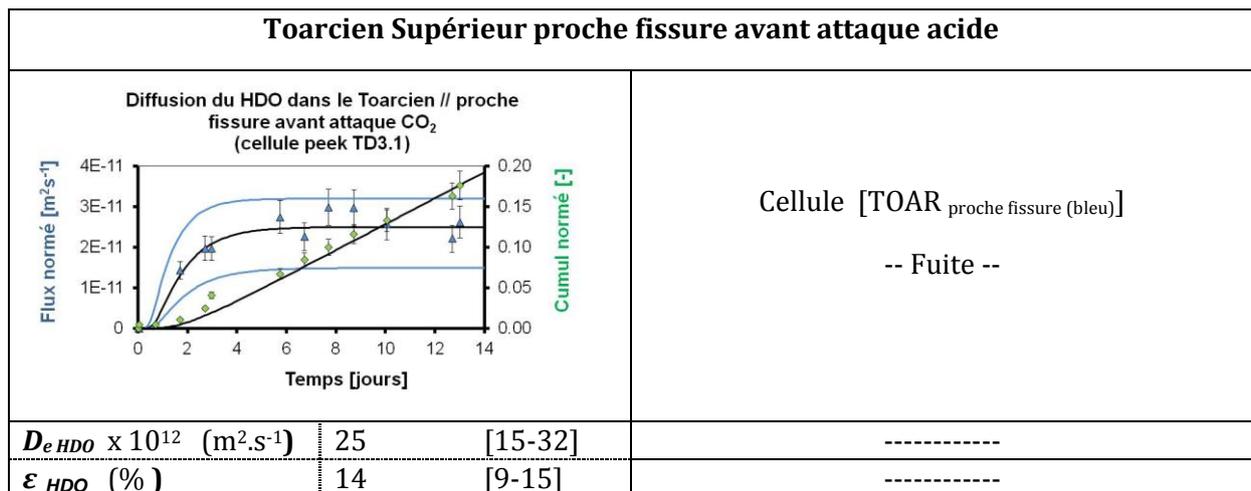


Figure 82 : Courbes de flux du traceurs HDO obtenues dans les cellules TOAR proche fissure (bleu) et PEEK TD3.1 (Toarcien Supérieur proche de la fissure naturelle remplie de calcite)

Du fait de la relative fragilité des échantillons d'argilite provenant du forage TD3, les paramètres de transport diffusif n'ont pas pu être déterminés pour l'ensemble des échantillons étudiés. Dans le cas des cellules testant les échantillons de faible épaisseur ( $\sim 0,5$  cm), le faible gradient de charge entre les réservoirs amont et aval (dû aux différents volumes appliqués de part et d'autre de la cellule) a suffi à faire percoler l'eau du réservoir amont dans le réservoir aval. Après avoir démantelé la cellule TOAR proche fissure (bleu), testant un échantillon prélevé à proximité de la fissure, il est apparu que ces fuites n'étaient pas dues à un mauvais calage de l'échantillon mais plus vraisemblablement à un réseau de microfissures jouant le rôle de chemin préférentiel pour la solution (Figure 83).



Figure 83 : Photographie de la cellule TOAR proche fissure (bleu), montrant les microfissures à l'origine des fuites.

Malgré ces phénomènes de fuite rencontrés sur certaines cellules, des paramètres de transport associés à des échantillons d'argilite recoupés par une fissure, ou prélevés à proximité de cette dernière, ont pu être mesurés. La Figure 84 présente les valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues, en fonction des valeurs de porosité leurs étant associées, pour les échantillons issus des forages TD3 et TD4 (diffusion parallèle à la stratification de la roche). On remarque une certaine cohérence entre les paramètres de transport déterminés pour les échantillons du forage TD4 (échantillons sains) et ceux mesurés pour les échantillons fissurés ou non issus du forage TD3. On note par ailleurs que ces valeurs sont du même ordre que celles obtenues par Wittebroodt *et al.* (2012) sur des échantillons sains du Toarcien Supérieur.

La cellule mettant en jeu un échantillon du forage TD3 de faible épaisseur montre une valeur de porosité plus importante ( $\sim 20\%$ ) qui peut mettre en évidence une « épaisseur minimum » à respecter, pour des échantillons de roche fissurés ou perturbés, si l'on veut obtenir des résultats représentatifs et reproductibles.

Les paramètres de transport mesurés pour les échantillons de calcite pure, prélevés au sein des fissures recoupant les échantillons issus du forage TD3, font état d'un transport diffusif plus lent que celui mesuré pour des échantillons sains du Toarcien Supérieur, mais plus rapide que celui observé pour le niveau très imperméable des Schistes Cartons.

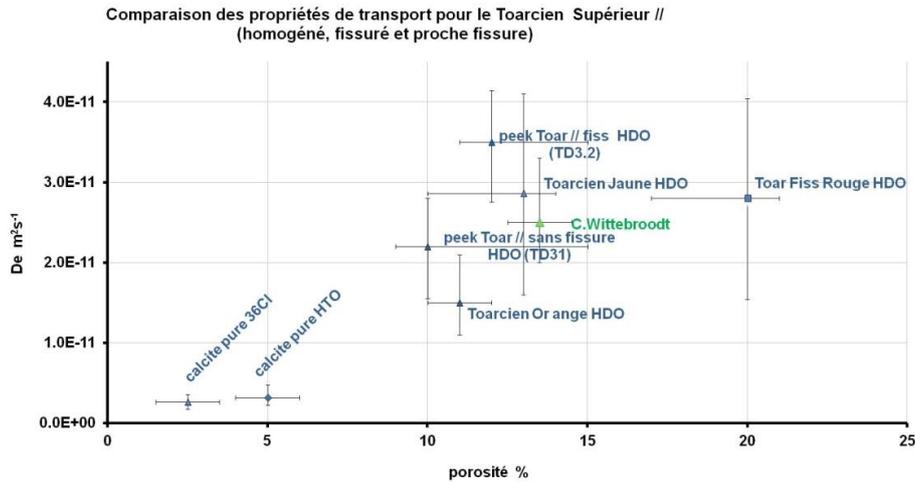


Figure 84 : Comparaison des paramètres de transport obtenus pour des échantillons issus du Toarcien Supérieur testés parallèlement à la stratigraphie (Toarcien homogène du TD4, fissuré et proche fissure du TD3) et pour des échantillons de calcite pure.

### 4.1.2 Les matériaux altérés

#### La diffusion

L'échantillon d'argilite du Toarcien Supérieur prélevé proche d'une fissure qui a été testé dans la cellule PEEK TD3.1 est le seul qui a résisté à l'attaque d'un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> sur la face amont. Les propriétés de transport lui étant associées après l'attaque acide n'ont pas foncièrement évoluées (Figure 85).

En effet, les paramètres de transport diffusifs mesurés pour le deutérium après l'attaque acide donnent accès à des valeurs de  $De_{HDO}$  de  $1.8 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  et de  $\mathcal{E}_{HDO}$  de 15%, alors que ces valeurs étaient respectivement, avant l'attaque acide, de  $2.5 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  et de 14%.

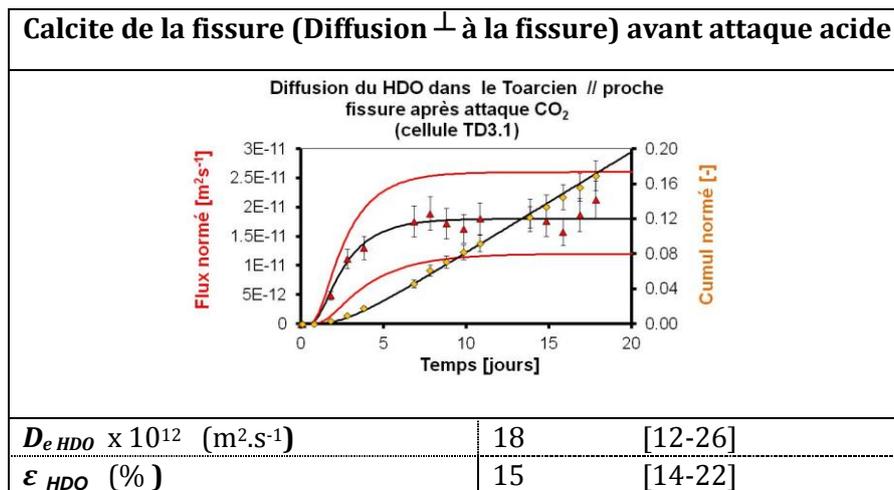


Figure 85 : Courbes de flux du traceurs HDO obtenues, parallèlement à la stratification, pour la cellule PEEK TD3.1 après l'attaque acide (Toarcien Supérieur prélevé proche de la fissure)

## Les conductivités hydrauliques et les épaisseurs hydrauliques des fractures

Pour les cellules présentant des fuites, nous avons décidé de mettre en place un montage expérimental élaboré dans le but d'estimer les conductivités hydrauliques (loi de Darcy) et les épaisseurs hydrauliques (loi cubique) correspondant à l'estimation de l'ouverture de faille. Nous avons donc réalisé des expériences de Darcy en imposant un gradient de charge entre les réservoirs amont et aval. Le débit est mesuré en suivant, à l'aide d'une balance, l'évolution de la masse de solution dans le réservoir aval. La Figure 86 présente une photographie du montage expérimental d'une expérience de Darcy ainsi qu'un exemple de monitoring du cumul de masse de solution ayant traversée la cellule TD3.2

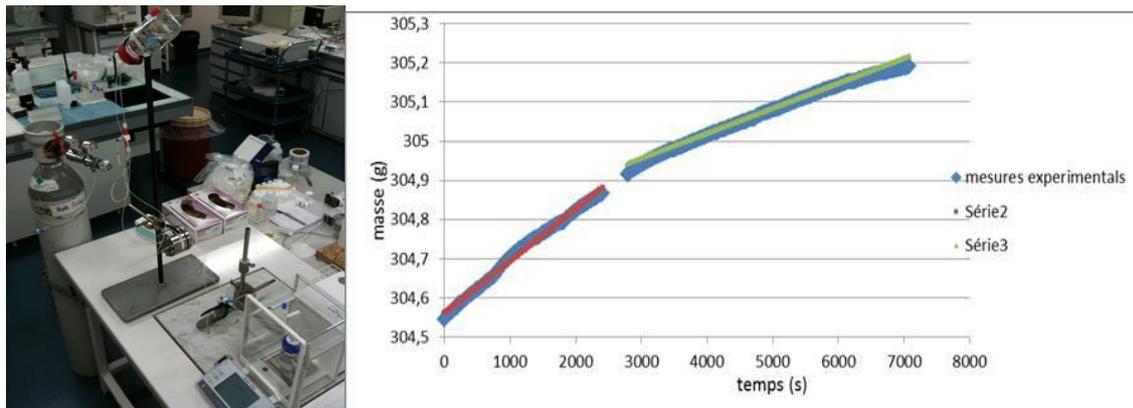


Figure 86 : Photographie du montage expérimental d'une expérience de Darcy et exemple de monitoring du cumul de masse de solution ayant traversée la cellule TD3.2.

La conductivité hydraulique ( $K$ ) est estimée à partir de l'équation de Darcy (Équation 46) :

$$Q = K_{eq} \cdot A \cdot \frac{\Delta H}{L}$$

Équation 46

Avec :  $Q$ , le débit volumique ( $m^3/s$ ) ;  $K_{eq}$ , la conductivité hydraulique ( $m/s$ ) ;  $A$ , la surface de l'échantillon étudié ( $m^2$ ) et  $\Delta H/L$ , le gradient hydraulique (-)

Les résultats obtenus (Tableau 18) permettent de déterminer, pour tous les échantillons fissurés, un débit compris entre  $3,2 \times 10^{-09}$  et  $8,4 \times 10^{-06} m^3 \cdot s^{-1}$ . Les valeurs de conductivité hydraulique équivalente ( $K_{eq}$ ) déterminées à l'aide de la formule de Darcy, sont comprises entre  $1,1 \times 10^{-04}$  et  $8,1 \times 10^{-08} m \cdot s^{-1}$ .

En se basant sur ces résultats et sur les caractéristiques de la cellule testée, une valeur de transmissivité ( $T$ ), obtenue par la multiplication de la perméabilité de la fissure ( $K_{fissure}$ ) par l'épaisseur « hydraulique », est de l'ordre  $10^{-9} m^2 s^{-1}$  pour les cellules PEEK TD3.2 et TOAR. Proche fissure(bleu) et de l'ordre de  $10^{-6} m^2 s^{-1}$  pour la cellule TOAR.fissuré(rouge).

L'épaisseur "hydraulique" de la fissure au travers de laquelle l'écoulement se produit a été estimée grâce à la loi cubique. En considérant que la matrice argileuse ne joue aucun rôle car

trop imperméable (conductivité hydraulique  $\sim 1 \times 10^{-14}$  m.s<sup>-1</sup>, Matray *et al.*, 2007) alors la formulation de la loi cubique pour une fracture simple s'écrit :

$$Q_f = - \left[ \frac{\rho g e^3 w \Delta h}{12 \mu l} \right]$$

Équation 47

Avec :  $Q_f$ , débit dans la fracture (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) ;  $\rho$  la masse volumique du fluide (kg.m<sup>-3</sup>) ;  $g$ , constante gravitationnelle (m.s<sup>-2</sup>) ;  $e$ , épaisseur de la fissure (m),  $w$ , dimension de la fracture dans la direction perpendiculaire à l'écoulement (m<sup>2</sup>) ;  $\Delta h$ , différence de charge hydraulique entre l'amont et l'aval de la fracture (m) ;  $\mu$  = viscosité du fluide (N.s.m<sup>-2</sup>) ;  $L$  dimension de la fracture dans la direction parallèle à l'écoulement (m)

En utilisant la formule de la loi cubique, on obtient une valeur d'épaisseur d'ouverture de la fracture comprise entre  $1,32 \times 10^{-5}$  et  $4,55 \times 10^{-5}$  m, soit entre 13 et 45  $\mu$ m pour la cellule PEEK TD3.2, de l'ordre de 12  $\mu$ m pour l'ensemble des microfissures de la cellule TOAR<sub>proche fissure (bleu)</sub> et d'environ 150  $\mu$ m pour la fissure TOAR<sub>fissuré(rouge)</sub>.

	TOAR <sub>fissuré (rouge)</sub>	TOAR <sub>fissuré (rouge)</sub>	Peek TD3.2	Peek TD3.2	Peek TD3.2	TOAR <sub>proche fissure (bleu)</sub>	
surface	0.000899927	0.000899927	0.00070686	0.00070686	0.00070686	0.0007337	m <sup>2</sup>
hauteur	0.71	0.71	0.71	0.7300	0.6700	0.539	m
longueur	0.0087	0.0087	0.0127	0.0127	0.0127	0.0082	m
charge	81.6091954	81.6091954	55.9055118	57.4803	52.7559	65.73170732	-
Q	8.40E-03	7.70E-03	3.20E-06	1.33E-04	6.39E-05	3.20E-06	g.s <sup>-1</sup>
	8.40E-06	7.70E-06	3.20E-09	1.33E-07	6.39E-08	3.56E-09	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
k <sub>eq</sub>	1.14E-04	1.05E-04	8.09E-08	3.27E-06	1.71E-06	7.37E-08	m.s <sup>-1</sup>
K <sub>f</sub>	1.96E-02	1.85E-02	1.44E-04	1.69E-03	1.10E-03	1.44E-04	m.s <sup>-1</sup>
épaisseur	1.55E-04	1.51E-04	1.33E-05	4.55E-05	3.67E-05	1.25E-05	m
T	3.04E-06	2.79E-06	1.91E-09	7.71E-08	4.04E-08	1.80E-09	m

Tableau 18 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les expériences de Darcy menées sur les cellules fuyantes.

type d'échantillon	nom de l'échantillon	orientation	Propriétés de transport AVANT attaque acide						Propriétés de transport APRES attaque acide					
			HTO		HDO		36Cl		HTO		HDO		36Cl	
			$De \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\mathcal{E}$ (%)	$De \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\mathcal{E}$ (%)	$De \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\mathcal{E}$ (%)	$De \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\mathcal{E}$ (%)	$De \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\mathcal{E}$ (%)	$De \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\mathcal{E}$ (%)
Toarcien Supérieur // avec fissure remplie de calcite	TOAR.fissuré (rouge)	//	-	-	28.0 [21-41]	20 [15-30]	-	-	Fuite--> expérience de Darcy					
	TOAR. Fissuré (mauve)	//	Fuite						Fuite					
	PEEK (TD3.2)	//	-	-	35.0 [22-48]	12 [8-14]	-	-	Fuite--> expérience de Darcy					
calcite de la fissure	Calcite pure (rose)	//	3.19 [2.22-4.77]	5 [4-6]	-	-	2.6 [1.72-3.61]	1.5 [1-3]	-	-	-	-	-	-
Toarcien Supérieur // proche de la fissure	TOAR.proche fissure (bleue)	//	Fuite--> expérience de Darcy						Fuite					
	PEEK (TD3.1)	//	-	-	25.0 [15-32]	14 [9-15]	-	-	-	-	18 [12-26]	15 [14-22]	-	-

Tableau 19 : Récapitulatif des valeurs des paramètres diffusifs ( $D_e$  et  $\mathcal{E}$ ) et de leurs valeurs enveloppes (entre crochet), avant puis après attaque acide de tous les échantillons étudiés dans la partie IV.



échantillons	Phase d'équilibre chimique	Réservoir amont (phase d'attaque)	Réservoir aval (phase d'attaque)	Suivi chimique	résultats
<b>TOAR</b> fissuré (rouge)	Eau toarcienne pH 7.8 (de 0 à 580 jours)	180 ml d'eau toarcienne pH ≈ 5 (à partir du 580 <sup>ème</sup> jour)	15 ml d'eau toarcienne pH 7.8	oui	Annexe 13
<b>PEEK TD3.1</b> (Toarcien proche de la fissure)	Eau toarcienne pH 7.8 (de 0 à 114 jours)	100 ml d'eau toarcienne pH ≈ 5 (à partir du 114 <sup>ème</sup> jour)	15 ml d'eau toarcienne pH 7.8	oui	Annexe 14
<b>PEEK TD3.2</b> (Toarcien fissuré)	Eau toarcienne pH 7.8 (de 0 à 114 jours)	100 ml d'eau toarcienne pH ≈ 5 (à partir du 114 <sup>ème</sup> jour)	15 ml d'eau toarcienne pH 7.8	oui	Annexe 15

Tableau 20 : Récapitulatif des caractéristiques des réservoirs amont et aval des cellules testées en condition acide et disponibilité des résultats (n° d'annexe).

#### 4.2.1 En condition d'équilibre

Les trois cellules sont restées longtemps en condition d'équilibre, près de 600 jours pour la cellule TOAR<sub>fissuré(rouge)</sub> (annexe 15). Dans les Figure 89 et Figure 90 sont représentées les évolutions chimiques des solutions en amont et en aval des cellules PEEK TD3.2 et PEEKTD3.1. En condition d'équilibre, de 0 à 114 jours, les concentrations en ions majeurs sont restées plutôt stables. Les légères augmentations, observées entre le 50<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> jour, sont dues à une non-homogénéisation des solutions avant le prélèvement du fait d'une condensation des solutions sur les parois des réservoirs. Après homogénéisation, les concentrations ont retrouvé leurs valeurs initiales.

#### 4.2.2 En condition acide

##### **Evolutions chimiques des réservoirs des cellules testant des échantillons du Toarcien Supérieur recoupés par une fissure remplie de calcite :**

L'échantillon de la cellule TOAR<sub>fissuré(rouge)</sub>, pourtant resté intacte pendant plus de 500 jours, s'est mis à fuir après seulement 5 jours au contact du fluide acide. Si l'on s'intéresse aux évolutions du pH et des teneurs en ion Ca<sup>2+</sup> (Annexe 13) durant cette période (Figure 88), on remarque une chute du pH et une augmentation brusque du Ca<sup>2+</sup> dans le réservoir aval qui mettent en évidence la présence d'un court-circuit au sein de l'échantillon d'argilite. En vue des observations post-mortem, la cellule TOAR<sub>fissuré(rouge)</sub> a été équipée d'un seul réservoir dont la solution circule de part et d'autre de l'échantillon selon le montage de la Figure 44 (partie II). Ce réservoir est composé d'une solution acide de 180 ml correspondant au mélange des eaux amont et aval récupérées juste après la percée. Le monitoring chimique a été réalisé dans ce réservoir jusqu'à l'obtention d'un plateau pour l'évolution des ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>.

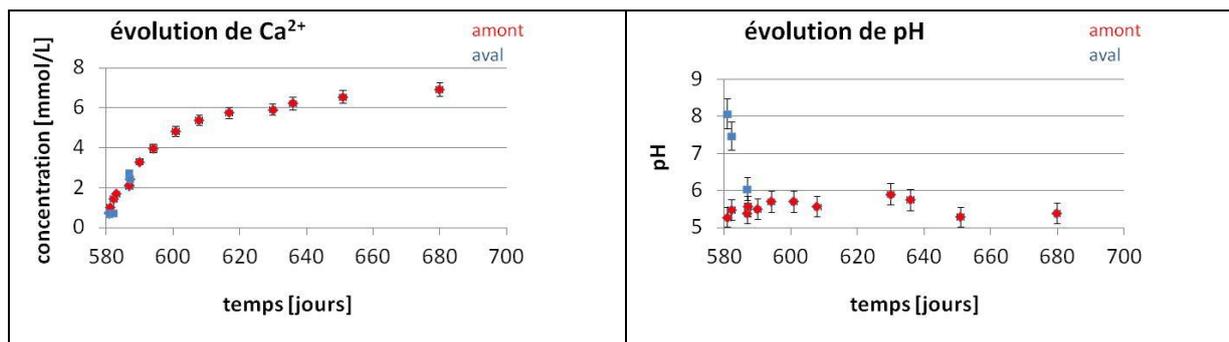


Figure 88 : Evolutions chimiques (Ca<sup>2+</sup> et pH) pendant la création du court-circuit lors de l'attaque acide de la cellule TOAR fissuré (rouge)

Forts de ces résultats, le volume de solution acide mis en jeu dans la cellule testant l'autre échantillon du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure (TD3.2) a été diminué (~100 ml). Pour cette cellule, le court-circuit s'est créé au 167<sup>ième</sup> jour, soit 50 jours après le début de l'attaque acide. Durant cette période, l'évolution des ions en solution (Figure 89 et Figure 90) ressemble à l'évolution chimique d'un échantillon de Toarcien Supérieur n'étant pas fissuré. En amont, on observe une augmentation des teneurs en ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> qui passent respectivement de 0,5 à 4 mmol.l<sup>-1</sup> et de 0,3 à 1.4 mmol.l<sup>-1</sup>. Cette évolution est compensée par l'augmentation des concentrations en ions bicarbonate. Le pH se stabilise à une valeur proche de 6. L'électroneutralité des solutions reste satisfaisante tout au long du monitoring chimique.

### Evolution chimique dans les réservoirs des cellules testant des échantillons du Toarcien Supérieur prélevés à proximité de la fissure

Sur l'ensemble des cellules testant des échantillons d'argilite du Toarcien Supérieur prélevés à proximité d'une fissure, seule la cellule PEEK TD3.1 a pu être soumise à une attaque acide.

Au cours de l'attaque acide (100ml d'eau toarcienne à pH=5 du côté amont), une augmentation significative des concentrations en ions Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> en solution est observée dans le réservoir amont. Elles passent respectivement de 0,5 à 1,25 mmol.l<sup>-1</sup> et de 0,5 à 3,5 mmol.l<sup>-1</sup>. Ces augmentations sont, là aussi, compensées par l'augmentation des teneurs en bicarbonate. Le pH se stabilise, comme pour PEEK TD3.2, à une valeur proche de 6 (Figure 89 et Figure 90).

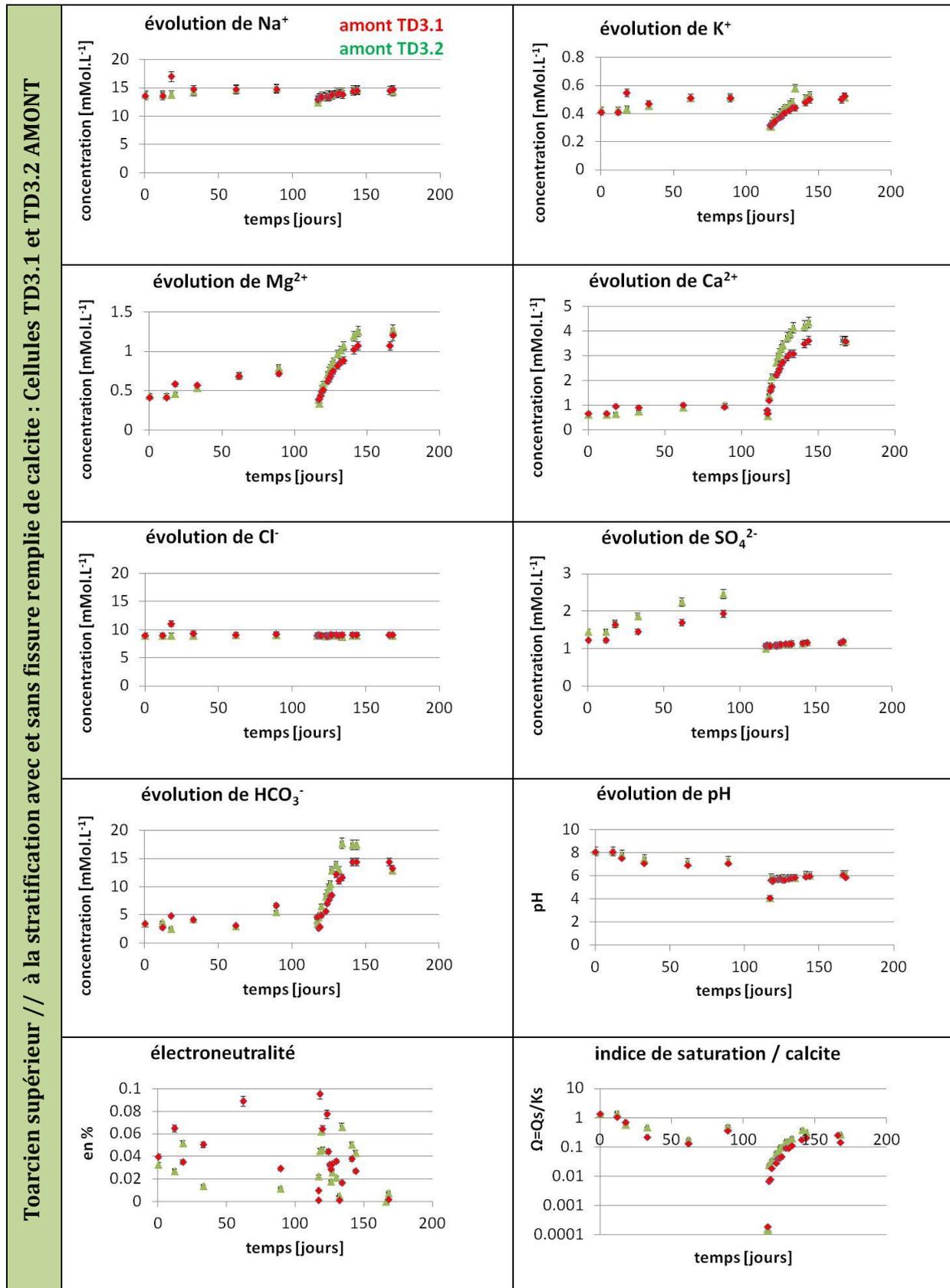


Figure 89 : Evolution chimique des solutions en amont des cellules PEEK TD3.1 et PEEK TD3.2

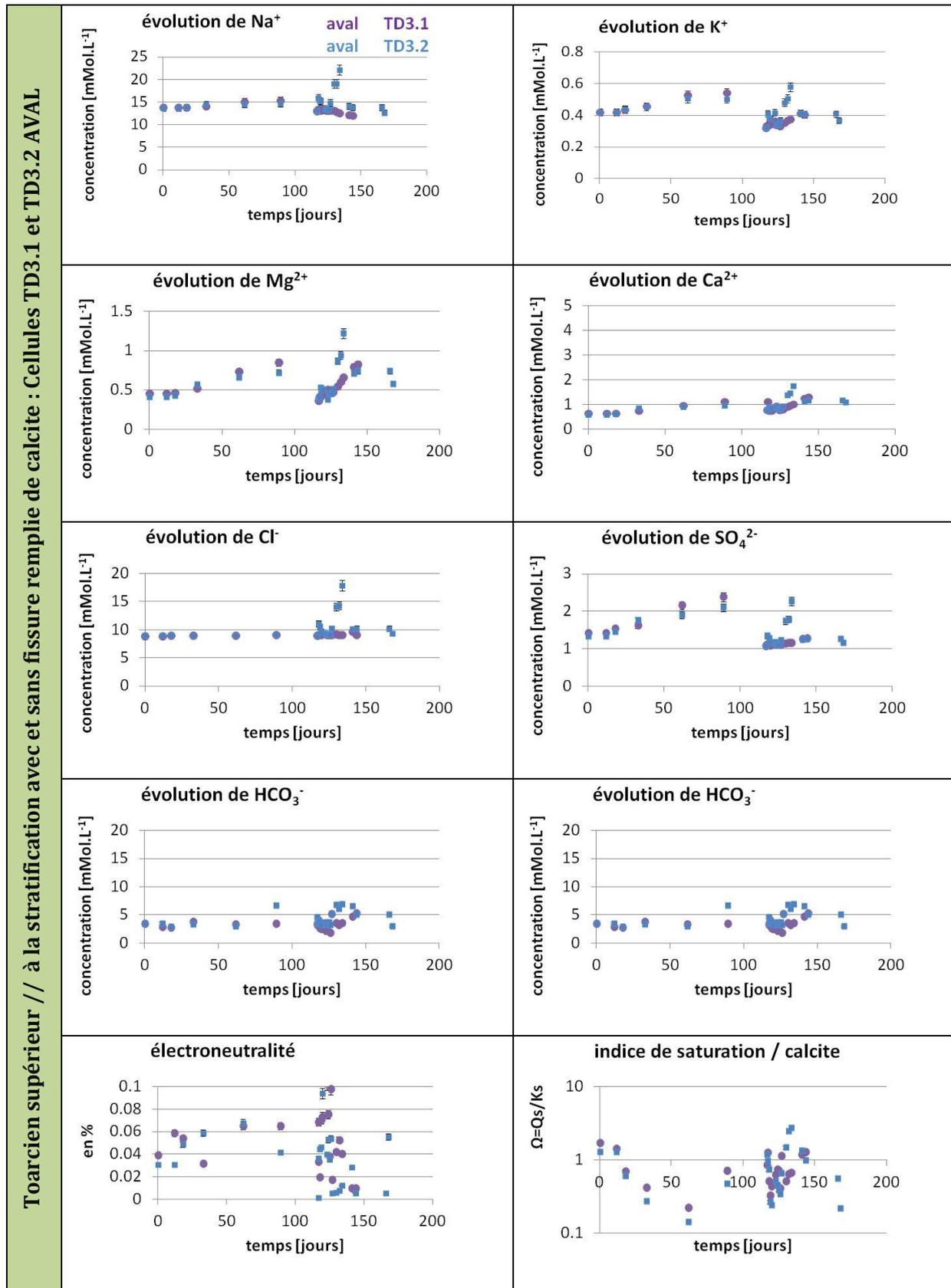


Figure 90 : Evolution chimique des solutions en aval des cellules PEEK TD3.1 et PEEK TD3.2

### 4.2.3 Discussions sur les évolutions chimique des réservoirs

Sur l'ensemble des évolutions chimiques enregistrées au cours des travaux réalisés dans cette partie, il est intéressant de s'attarder sur le comportement des ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> et de les comparer avec les évolutions observées pour des échantillons du Toarcien Supérieur testés parallèlement à la stratigraphie (cellule TOAR<sub>//(jaune)</sub> étudiée dans la partie III). Cette comparaison montre que les échantillons recoupés par une fissure (les points verts et bleus dans la Figure 91) n'évoluent pas de la même manière que ceux ne présentant pas de fissure (point oranges et rouges).

Bien que pour tous les échantillons (excepté pour la cellule TOAR<sub>fissuré (rouge)</sub>), un plateau soit atteint pour les évolutions des concentrations en ion Mg<sup>2+</sup> (équilibre à 1.4 mmol.l<sup>-1</sup>) et en ion Ca<sup>2+</sup> (équilibre à 5 mmol.l<sup>-1</sup>), la cinétique de mise en solution de ces cations est différente.

En effet, on remarque qu'au début de l'attaque les échantillons fissurés mettent moins d'ion Mg<sup>2+</sup> en solution que les échantillons sans fissure. Dans le cas des ions Ca<sup>2+</sup>, la cinétique semble plus rapide lorsque l'échantillon est recoupé par une fissure remplie de calcite.

Les valeurs d'indice de saturation calculées par rapport à la calcite pour des deux cellules PEEK TD3.1 et TD3.2 (Figure 92) nous montrent que l'on atteint quasiment la saturation à partir du vingt-deuxième jour.

Les analyses DRX réalisées sur la calcite remplissant la fissure recoupant l'échantillon TD3.2 ont montré qu'il s'agissait d'une calcite pure bien cristallisée. Ceci nous amène à penser que, du fait que la calcite dans la fissure soit « plus disponible » car tout de suite accessible au fluide acide pour l'échantillon TD3.2, la cinétique de dissolution de la calcite dans TD3.2 y est plus rapide.

Il y a, pour les échantillons du Toarcien Supérieur, deux types de calcite. Celle remplissant les fissures, une calcite pure, et celle présente au sein de la matrice, plus magnésienne. La disponibilité de calcite semble être le paramètre clé gouvernant les évolutions chimiques. Les observations post-mortem réalisées à la fin des expériences de diffusion vérifieront peut-être l'hypothèse selon laquelle l'attaque acide impacte en premier lieu la calcite de la fissure et, dans une moindre mesure, la calcite de l'argilite. Ces observations seraient alors en accord avec la présence d'un front de pénétration moins important dans l'argilite de l'échantillon recoupé par une fissure.

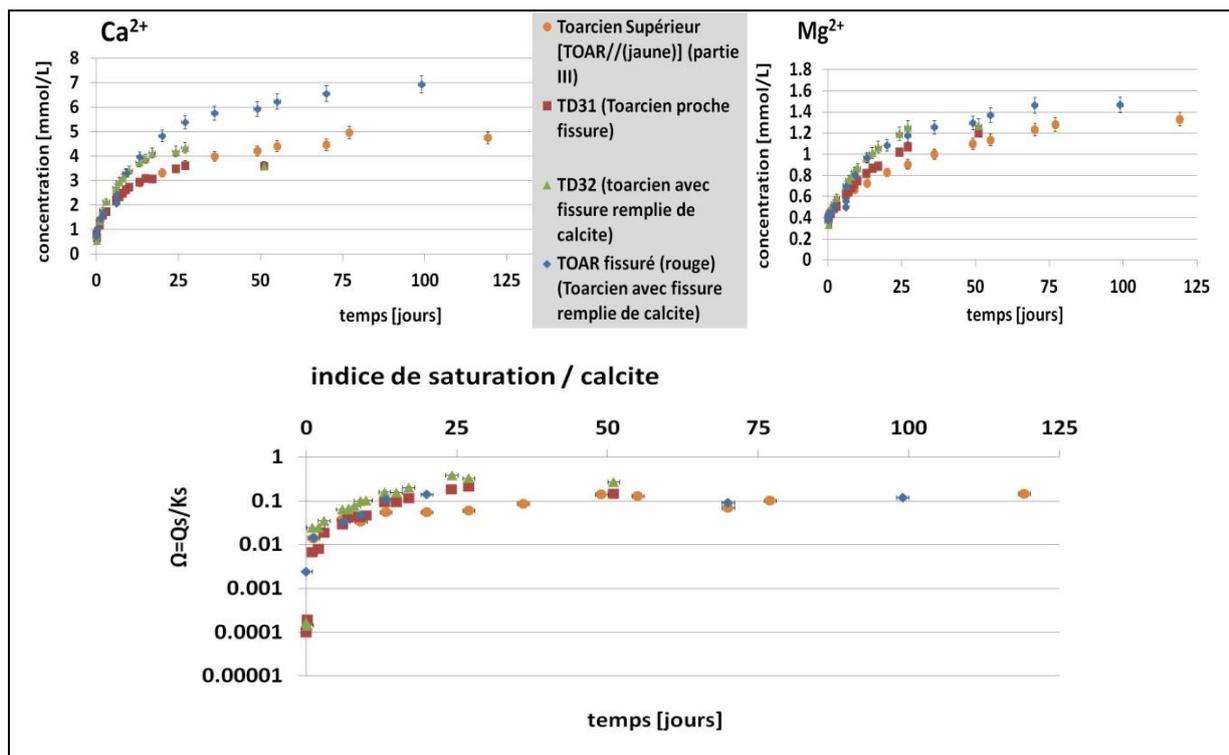


Figure 91 : Comparaison des évolutions des concentrations en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , et des indices de saturation de la solution par rapport à la calcite, enregistrées dans les réservoirs amont (solution acide) : Echantillons du Toarcien Supérieur homogène (points oranges), recoupé par une fissure remplie de calcite (points verts et bleus), proche de la fissure (points rouges).

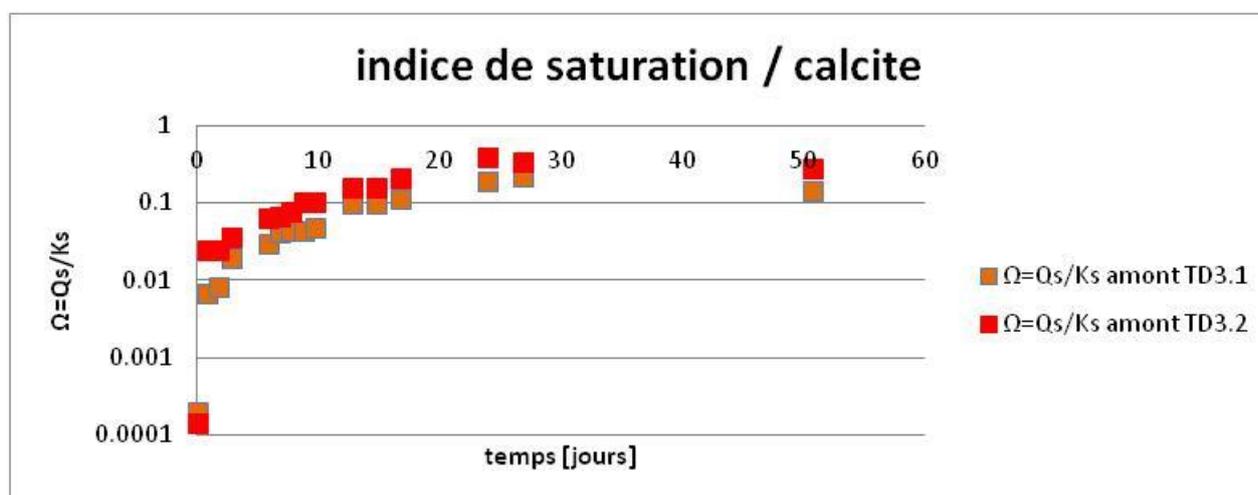


Figure 92: Valeurs, en fonction du temps de contact avec le fluide acide, des indices de saturation vis-à-vis de la calcite calculées pour les solutions des réservoirs amont des cellules TD3.1 (échantillon « proche fissure) et TD3.2 (échantillon fissuré).

Chapitre 4.3: **Les observations post-mortem****4.3.1 Observations post-mortem de l'échantillon du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de calcite [cellule TOAR PEEK TD3.2]**

Les Figure 93 et Figure 94 montrent les clichés MEB réalisés au niveau de la fissure remplie de calcite à partir d'une coupe transversale de l'échantillon TD3.2. Les cartographies élémentaires en calcium, en magnésium et en carbone mettent en lumière plusieurs phénomènes. Premièrement, on remarque que la fissure est remplie de façon homogène par de la calcite. De plus cette calcite est beaucoup moins magnésienne que l'argilite du Toarcien Supérieur.

Dans un deuxième temps, la présence d'un réseau de microfissures responsables du court-circuit au sein de l'échantillon d'argilite est mise en évidence grâce à la coloration des éléments carbonés (en rouge) de la résine Epoxy utilisée pour fixer l'échantillon.

Enfin, les Figure 93 et Figure 94 montrent que l'impact du fluide acide, illustré par la dissolution de la calcite, est limité à la face amont de l'échantillon.

Du côté aval, le bord de la fissure est toujours en alignement avec les bords de l'argilite. Dans la Figure 95 est représentée l'ampleur du front de pénétration du fluide acide au sein de l'échantillon d'argilite de la cellule TD3.2. La profondeur de ce front de pénétration est évaluée à environ 100 micromètres depuis le bord de l'échantillon.

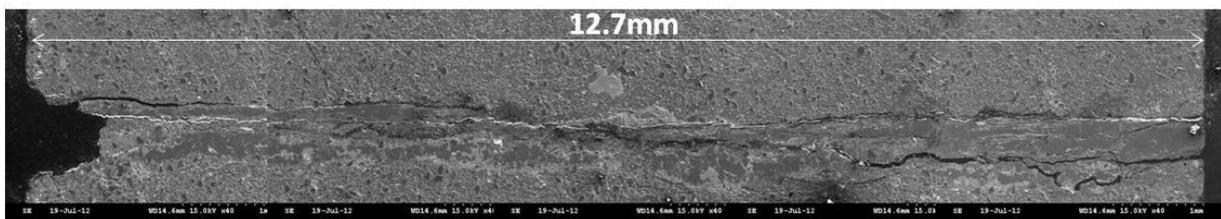


Figure 93 : Coupe transversale de l'échantillon TD3.2 après attaque acide par assemblage de photos MEB: la fissure remplie de calcite sur l'épaisseur totale de l'échantillon (amont à gauche ; aval à droite).

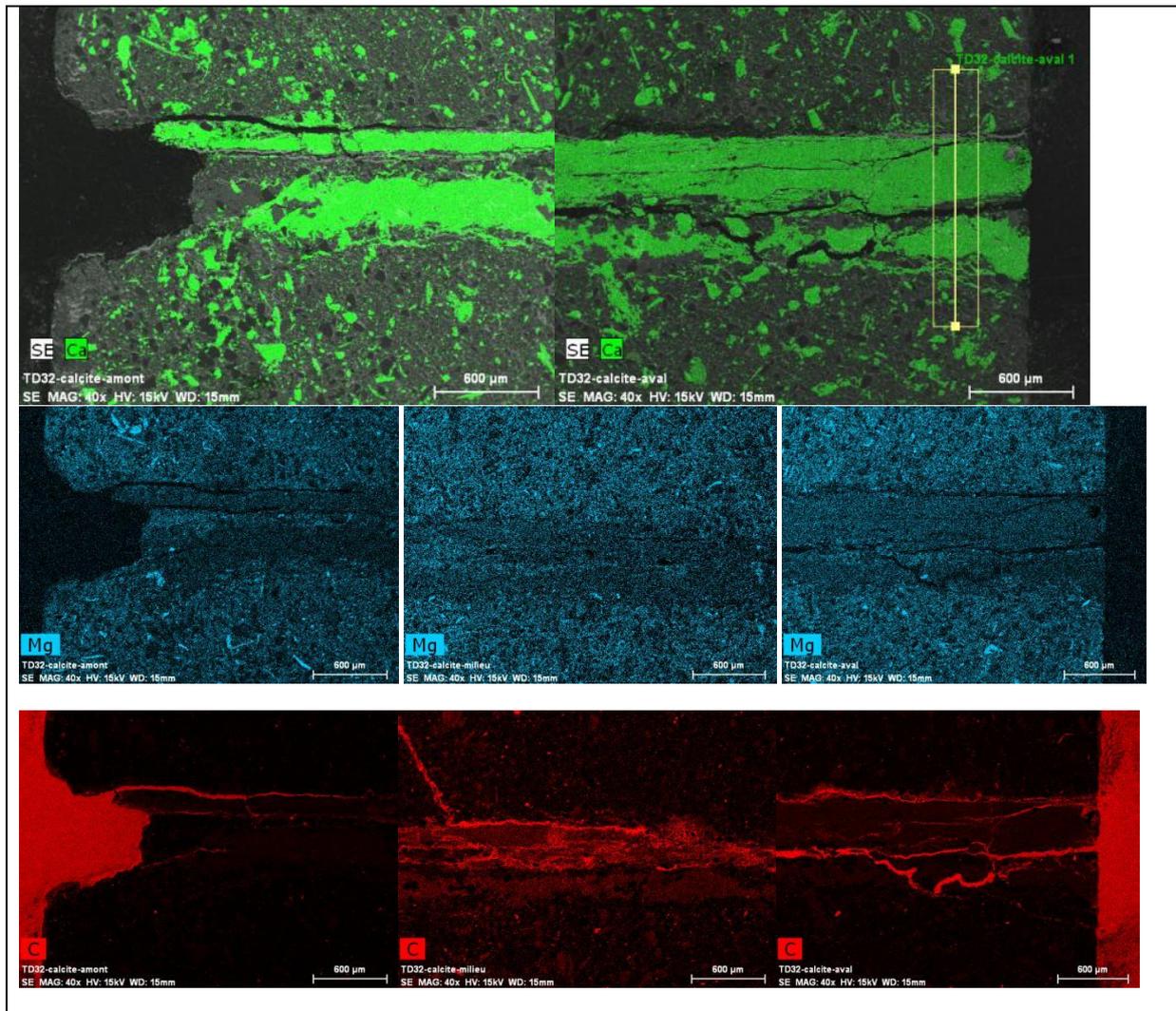


Figure 94 : Cartographie élémentaire du calcium (vert), du magnésium (bleu) et du carbone (rouge) obtenue au MEB-EDS sur une coupe transversal au niveau de la fissure de l'échantillon TD3.2.

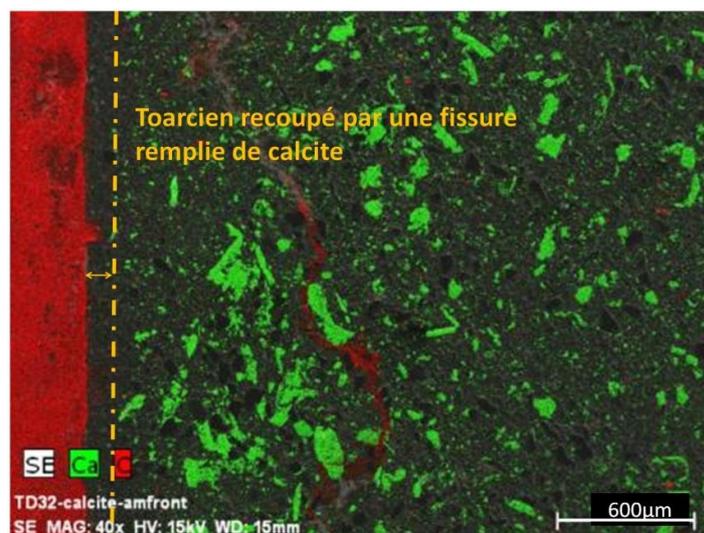


Figure 95 : Cartographie élémentaire du carbone (rouge) et du calcium (vert) obtenue au MEB-EDS à l'aplomb de la fissure remplie de calcite de l'échantillon PEEK TD3.2.

### 4.3.2 Discussions sur les observations post-mortem

L'observation post-mortem au MEB de l'échantillon recoupé par une fissure remplie de calcite (PEEK TD3.2) révèle la présence d'un front de dissolution, dans la partie homogène de l'échantillon, d'une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ , et ce, pour un volume d'attaque de 100 mL.

La Figure 96 compare le front de pénétration obtenu dans l'argilite de l'échantillon PEEKTD3.2 à celui obtenu pour l'échantillon Toar<sub>//(jaune)</sub> qui a subi une attaque acide mettant en jeu un volume de solution acide deux fois plus important (180 mL). On remarque que, pour un volume de solution acide engagé deux fois plus important, la profondeur du front de pénétration est quatre fois plus importante (échantillon de la cellule Toar<sub>//(jaune)</sub>). La Figure 97 compare la quantité de calcium mise en solution pour l'échantillon PEEKTD3.2 à celle obtenue pour l'échantillon Toar<sub>//(jaune)</sub>. On remarque que pour un volume d'attaque divisé par deux, la quantité de calcium mise en solution est deux fois moins importante.

Ces deux informations semblent montrer que, pour la cellule PEEK TD3.2, la dissolution se fait principalement au niveau de la calcite remplissant la fissure. Les observations ont aussi confirmées l'existence de chemins préférentiels de dissolution au sein de la fissure, ce qui expliquerait le court-circuit hydraulique.

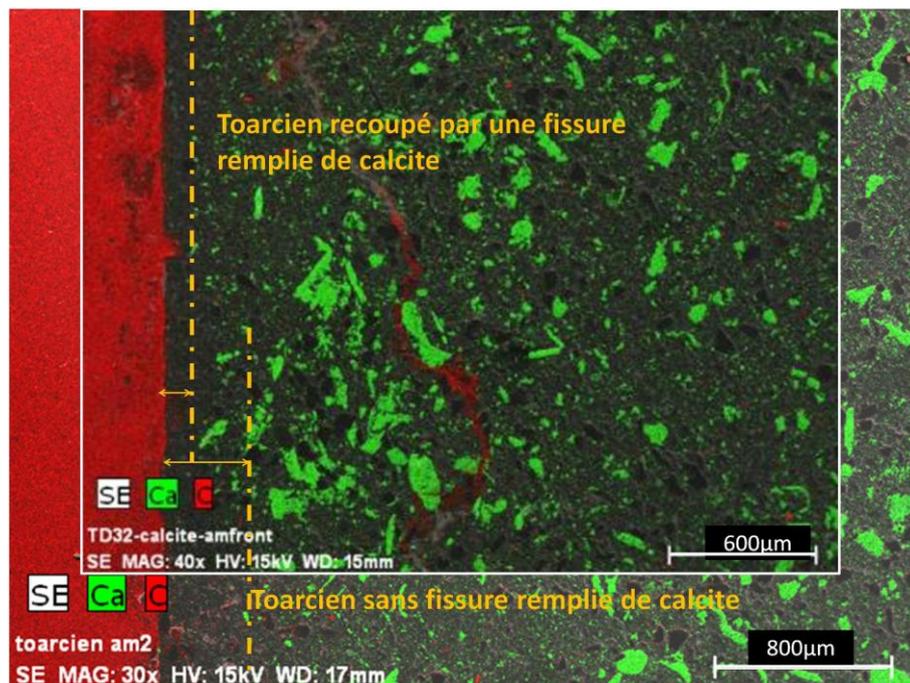


Figure 96 : Comparaison des fronts de pénétration observés sur un échantillon recoupé par une fissure remplie de calcite (TD3.2) et sur un échantillon sans fissure (Toar<sub>//(jaune)</sub>).

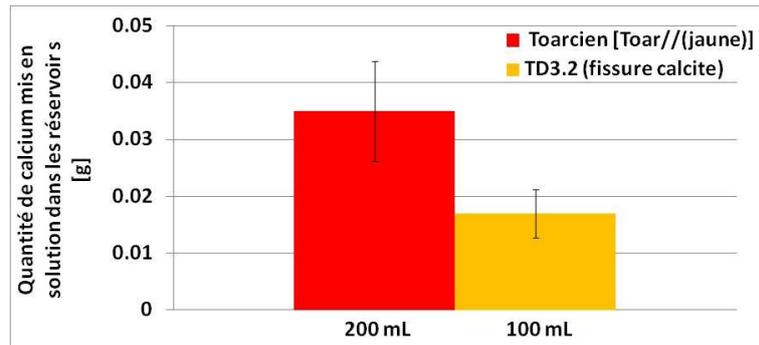


Figure 97 : Comparaison de la quantité de calcium mise en solution dans une solution enrichie en CO<sub>2</sub> pour un échantillon recoupé par une fissure remplie de calcite (TD3.2) et sur un échantillon sans fissure (Toar//jaune).

La microtomographie (dont les clichés sont disponibles en Figure 98) réalisée avant puis après l'attaque acide révèle deux choses : (i) la calcite remplissait bien de part et d'autre la fissure de l'échantillon PEEK TD3.2 avant l'attaque acide et (ii) la cavité observée dans la fissure du côté amont est bien le résultat d'une dissolution engendrée à cet endroit par le fluide acide.

#### Chapitre 4.4: **Conclusion de la partie IV**

La mise en cellule d'échantillons recoupés par une fissure remplie de calcite n'a pas été facile. L'environnement argileux fissuré est en effet une zone extrêmement fragile. Les échantillons recoupés par une fissure scellée par de la calcite montrent, avant attaque, acide des propriétés de confinement tout à fait semblables à celles des échantillons homogènes non fissurés, ainsi que l'avaient déjà observé Motellier *et al.* (2007). La réalisation d'échantillons trop fins (inférieur à 5 mm) dans un environnement fissuré ou proche fissure met en sursis la faisabilité d'expériences de diffusion à travers.

Les attaques acides ont clairement conduit à la mise en place rapide d'un court-circuit au sein de ces discontinuités. Les observations post-mortem montrent que le court-circuit serait lié à un effet de chenalisation au sein de la fissure, *via* des dissolutions préférentielles. Cet effet est masqué par un phénomène plus large de dissolution homogène, à la fois à l'entrée de la fissure et au niveau de la roche non fissurée, et qui imprime sa signature à l'évolution chimique de la solution d'attaque. Dans le cas d'un stockage géologique, la présence de telles fissures est un facteur à prendre en compte pour l'évaluation des risques de fuite vers les horizons géologiques supérieurs. Aucune modélisation représentant les évolutions de transport ou les évolutions chimiques n'a été entreprise ici. En revanche, le set de données expérimentales acquis pour cette partie ouvre des perspectives intéressantes. Un couplage chimie-transport peut être envisagé en combinant les données d'images 3D obtenues en micro-tomographie X avec les données des évolutions chimiques obtenues dans les réservoirs amont et aval.

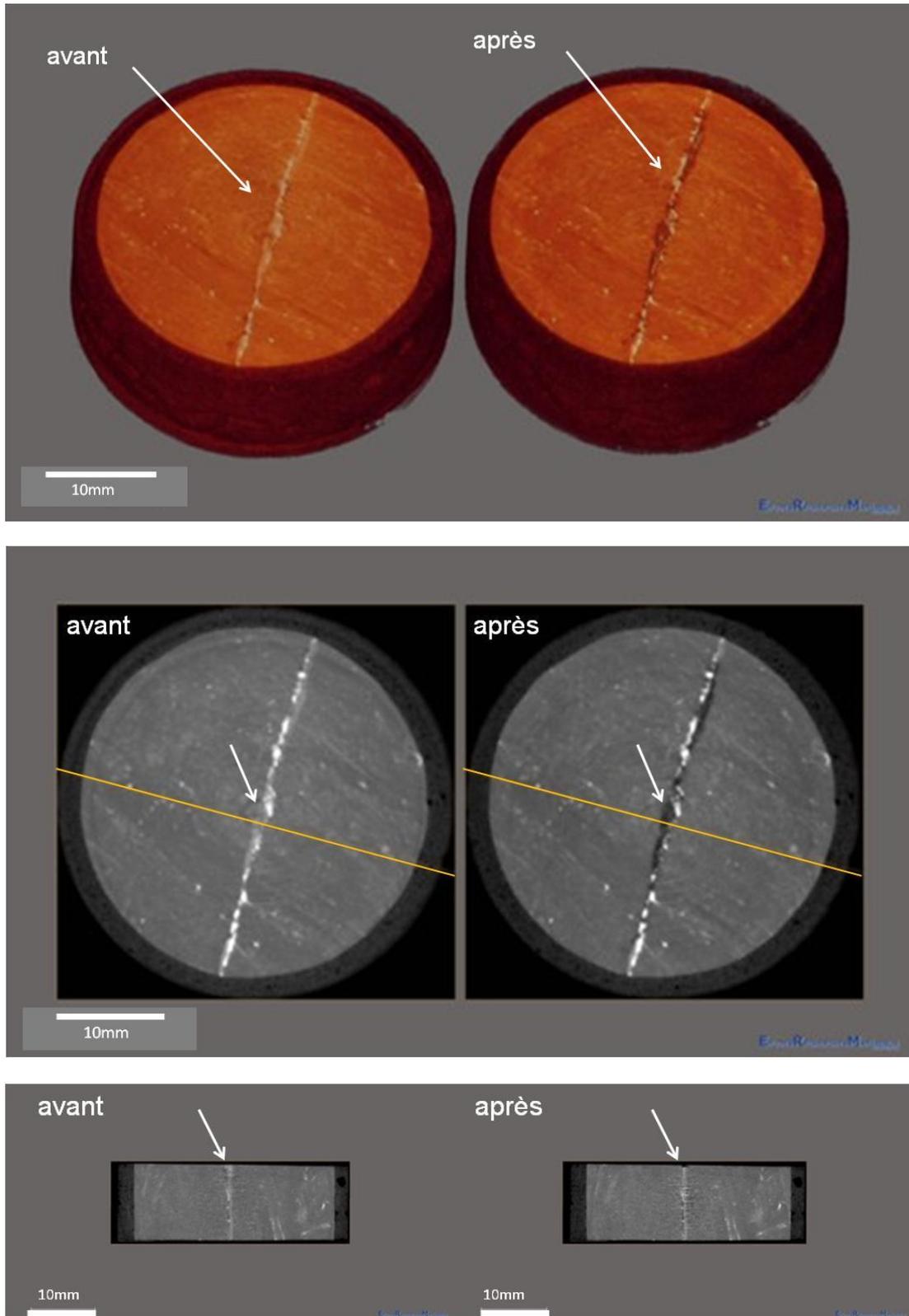


Figure 98 : Clichés de la cellule TD3.2 (Toarcien recoupé par une fissure) réalisés en microtomographie, avant puis après l'attaque acide



**Partie 5: Evolutions des propriétés de confinement  
d'une roche couverture type-argilite : test des  
fissures artificielles (fissures remplies de pâte de  
ciment OWC)**

Dans cette partie, sont présentés les travaux menés en 4 étapes, comme dans la partie III et IV, sur l'évolution des propriétés de confinement des roches couvertures en présence de fissures artificielles telles que des fissures remplies de ciment (puits d'injections).

Les échantillons de pâte de ciment ont été fabriqués à partir d'un ciment de type Oil Well Cement (OWC), largement utilisé dans le milieu pétrolier et gazier. Pour l'interface argilite-ciment, un sillon a été réalisé sur la face amont des argilites provenant du Toarcien Supérieur du forage TD4 du site de Tournemire. Deux environnements ont été investigués ici :

- La pâte de ciment type OWC, à l'état d'équilibre puis sous stress chimique (pH=5 et pH=8)
- L'interface argilite-ciment

Le tableau ci-dessous présente les échantillons étudiés et les expériences prévues sur chacun d'entre eux.

	échantillons	Mesures des propriétés de transport <b>avant</b> attaque acide	suivi chimique	Mesures des propriétés de transport <b>après</b> attaque acide	Observations
Pâte de ciment : OWC à l'équilibre	II.1	HTO	∅	∅	∅
	II.3	HTO	∅	∅	∅
Pâte de ciment : OWC sous stress chimique	II.2 (amont: 500 mL ph =8)	∅	amont aval	HDO	MEB-EDS (après attaque)
	VIII.1 (amont: 100 mL ph =5)	∅	amont aval	HDO	MEB-EDS (après attaque)
	VIII.2 (amont: 500 mL ph =5)	∅	amont aval	HDO	MEB-EDS (après attaque)
Toarcien Supérieur // avec sillon remplie de pâte de ciment OWC	PEEK TD4.31 (amont: 100 mL ph =5)	∅	amont aval	HDO	MEB-EDS et μTOMO (avant et après attaque)
	PEEK TD4.32 (amont: 100 mL ph =5)	∅	amont aval	HDO	μTOMO (avant et après attaque)

Tableau 21 : Récapitulatif des cellules engagées dans la partie V et protocoles expérimentaux associés.

## Chapitre 5.1: Caractérisation des propriétés de transport associées aux matériaux

### 5.1.1 Les matériaux sains : pâte de ciment OWC

Dans la Figure 99 et le Tableau 22 sont représentées les courbes de flux du tritium, ainsi que les courbes enveloppes, obtenues sur les deux cellules II.1 et II.3 contenant des échantillons de pâte de ciment de type OWC, et ce, à l'équilibre chimique. Le dopage et les mesures en tritium ont été réalisés dans une eau de chaux à pH = 12,5. Les valeurs des paramètres de transport obtenues pour l'HTO sur une pâte de ciment OWC saine donnent un coefficient de diffusion effectif compris entre 6,8 et 9,2 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et une porosité estimée à 35 ± 5%.

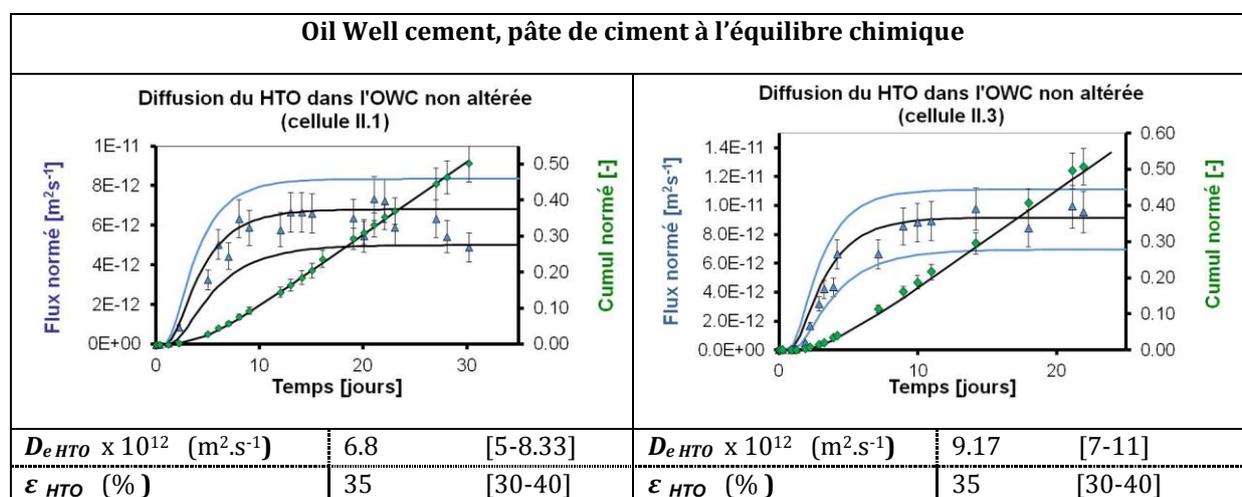


Figure 99 : Courbes de flux et de cumul de l'HTO et courbes enveloppes associées obtenues sur les cellules II.1 et II.3 (pâte de ciment Oil Well Cement)

### 5.1.2 Les matériaux altérés

Dans La Figure 100 et le Tableau 22 sont reportées toutes les courbes de flux de deutérium obtenues au travers des pâtes de ciment type OWC ayant subi un stress chimique du côté amont. Pour la cellule II.2, testée avec 500 ml d'eau de type Toarcienne en amont à pH=8, le coefficient de diffusion effectif à travers la pâte de ciment est estimé à 2,9 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et la porosité à 15%. Pour les cellules VIII.1 et VIII.2, testées avec une eau Toarcienne à pH=5 sur la face amont, pour des volumes respectifs de 100 et 500 ml, les coefficients de diffusion effectifs obtenus sont de 7,5x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour le plus petit volume d'attaque et de 9,2 x10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour le plus gros volume d'attaque. Les porosités déterminées pour ces deux cellules altérées sont comprises entre 26 et 35%.

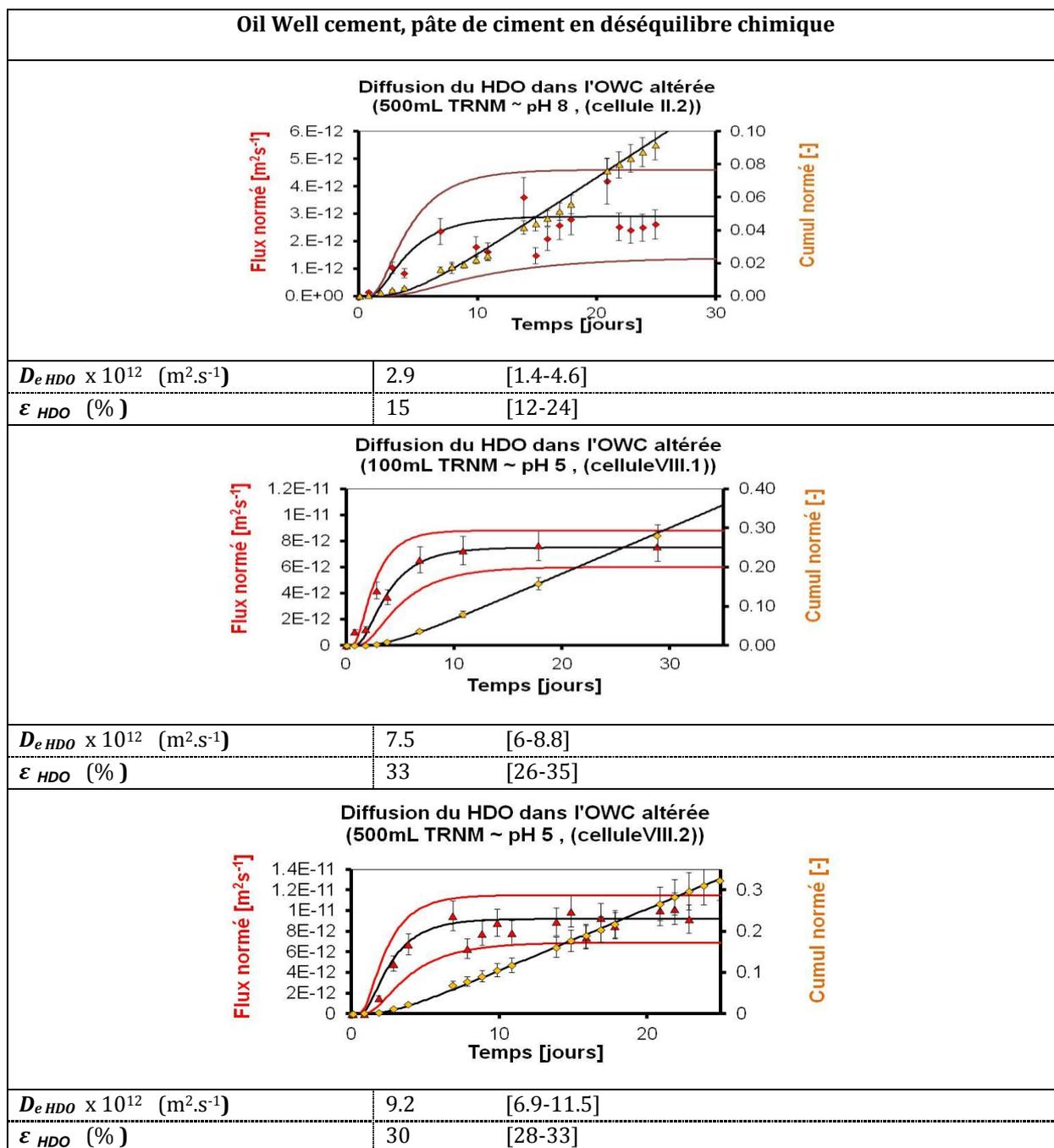


Figure 100 : Courbes de flux et de cumul de l'HDO et courbes enveloppes associées obtenues pour les cellules II.2, VIII.1 et VIII.2 (pâte de ciment Oil Well Cement)

Les courbes de flux obtenues après attaque d'une eau Toarcienne à pH=5 sur les deux échantillons représentant l'interface argilite-ciment (sillon rempli de pâte de ciment du côté amont de la pastille d'argilite) sont reportées dans la Figure 101 et le Tableau 22. La valeur de coefficient de diffusion effectif dans ces pastilles est de  $16,5 \pm 6 \times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pour une porosité estimée de l'ordre de  $12\% \pm 2\%$ .

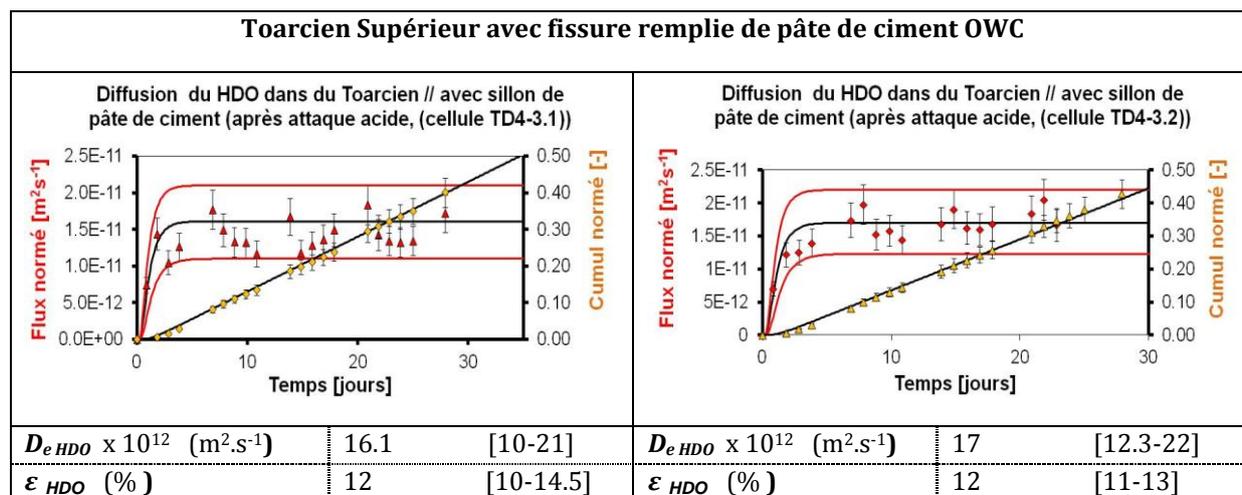


Figure 101 : Courbes de flux du traceurs HDO et courbes enveloppes associées obtenues pour les cellules PEEK TD4.31 et PEEK TD4.32 (pâte de ciment Oil Well Cement)

### 5.1.3 Discussions sur les évolutions de propriétés de transport

Les valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues pour les différentes configurations expérimentales appliquées à la pâte de ciment OWC sont reportées dans la Figure 102 en fonction des valeurs de porosité. Cette représentation permet de mettre en évidence les évolutions des paramètres de transport liées à une attaque acide en comparant les valeurs ayant été obtenues sur des pâtes saines (points bleus) et celles après un stress chimique (points rouges). On remarque que lorsqu'une pâte de ciment subit un stress chimique (eau Toarcienne à pH=8 ou pH=5), alors ses propriétés de confinement sont améliorées. Ainsi, pour la cellule testée avec une eau Toarcienne à pH=8, le coefficient de diffusion effectif est passé d'une valeur comprise entre 6,8 et 9,2  $\times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , mesurée pour les cellules saines, à une valeur de 2,9  $\times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . La porosité est diminuée de plus de la moitié, passant pour un échantillon sain à celui testé à pH=8 de  $35 \pm 5\%$  à  $15 \pm 5\%$ . Pour les deux autres cellules testées en condition acide (eau Toarcienne à pH=5), les valeurs des paramètres de transport sont assez proches de celles obtenues dans la pâte de ciment saine. Les valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur la pâte de ciment saine : de l'ordre de 8,0  $\times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pour les  $D_e$  et une porosité comprise entre 30 et 35%. On note que la pâte de ciment testée avec 500 mL d'eau Toarcienne à pH=5 montre une valeur de  $D_e$  plus importante que celle subissant une attaque acide via un volume de 100 mL. L'amélioration des propriétés de confinement des matériaux cimentaires n'est pas quelque chose d'exceptionnel. En effet, ce constat a déjà été fait par Barlet-Gouédard (2007) et Jacquemet (2003), et serait le résultat d'une précipitation de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) au sein des pâtes de ciment, sous la forme d'un front de carbonatation beaucoup moins perméable que le reste du matériau cimentaire. Ce front de précipitation réduit la porosité du ciment car le précipité de carbonate de calcium néoformé est plus volumineux que l'hydroxyde de calcium initialement en place. Cette réduction de porosité s'accompagne d'une diminution des propriétés de transport et on parle d'aggradation des propriétés de confinement des ciments.

Evolution des propriétés de transport, pour le Oil Well Cement

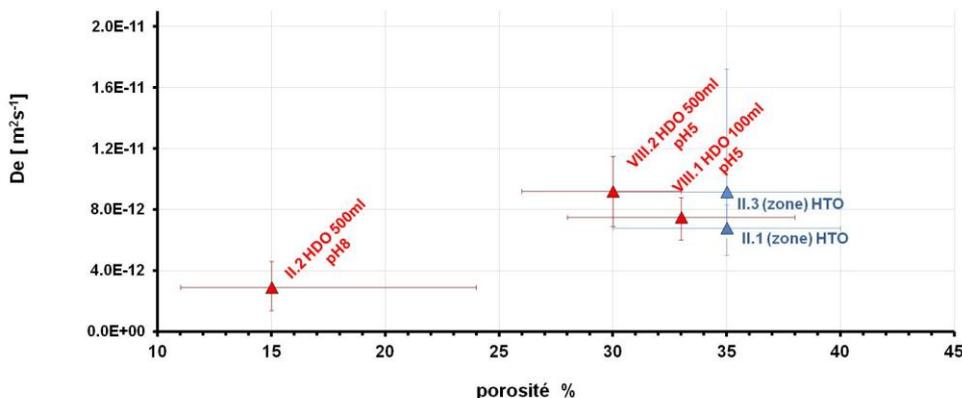


Figure 102 : Comparaisons des paramètres de transport (coefficient de diffusion effectif  $De$  en fonction de la porosité  $\epsilon$ ) obtenus pour chaque configuration expérimentale appliquée à la pâte de ciment.

Dans le même type de représentation graphique que la Figure 102, la Figure 103 permet de comparer les paramètres de transport associés aux matériaux argileux (Toarcien Supérieur) homogènes sains et altérés, avec ceux associés aux matériaux argileux recoupés par une fissure remplie de calcite sains et altérés et avec ceux associés aux matériaux argileux recoupés par un sillon rempli de pâte de ciment (peek TD4.31 et peek TD4.32). On remarque que, contrairement aux matériaux homogènes ou recoupés par une fissure remplie de calcite, les paramètres de transport obtenus sur les échantillons avec un sillon de pâte de ciment n'ont pas évolués significativement après l'attaque d'un fluide acide. La présence de pâte de ciment a vraisemblablement réduit les propriétés de confinement globales par une carbonatation du sillon. Les observations post-mortem réalisées sur l'ensemble des échantillons de la partie V seront essentielles à la compréhension du comportement du OWC face aux attaques acides.

Evolution des propriétés de transport, pour le Toarcien // avec et sans fissure naturelle ou artificielle (Calcite ou Oil Well Cement)

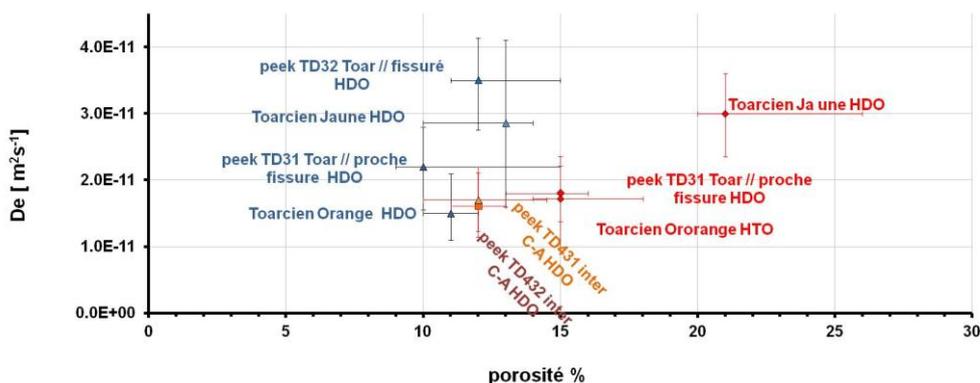


Figure 103 : Comparaisons des paramètres de transport (coefficient de diffusion effectif  $De$  en fonction de la porosité  $\epsilon$ ) entre les valeurs obtenus sur le Toarcien Supérieur // à la stratigraphie homogène et/ ou recoupé par une naturelle avec ceux du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de pâte de ciment.

type d'échantillon	nom de l'échantillon	orientation	Propriétés de transport AVANT attaque acide				Propriétés de transport APRES attaque acide			
			HTO		HDO		HTO		HDO	
			$De \times 10^{12}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)	$De \times 10^{12}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$\epsilon$ (%)
Pâte de ciment : OWC à l'équilibre chimique	II.1	-	6.8 [5-8.33]	35 [30-40]	-	-	-	-	-	-
	II.3	-	9.17 [6.94-11.1]	35 [30-40]	-	-	-	-	-	-
Pâte de ciment : OWC à pH 8 et pH5	II.2 (amont: 500 mL ph =8)	-	-	-	-	-	-	2.90 [1.4-4.6]	15 [12-24]	
	VIII.1 (amont: 100 mL ph =5)	-	-	-	-	-	-	7.5 [6-8.8]	33 [26-35]	
	VIII.2 (amont: 500 mL ph =5)	-	-	-	-	-	-	9.2 [6.9-11.5]	30 [28-33]	
Toarcien Supérieur // avec fissure sillon de pâte de ciment OWC	PEEK TD4.31 (amont: 100 mL ph =5)	//	-	-	-	-	-	16.1 [10-21]	12 [10-14.5]	
	PEEK TD4.32 (amont: 100 mL ph =5)	//	-	-	-	-	-	17.0 [12.3-22.0]	12 [11-13]	

Tableau 22 : Récapitulatif des valeurs des paramètres diffusifs ( $D_e$  et  $\epsilon$ ) et de leurs valeurs enveloppes (entre crochet), avant puis après attaque acide de tous les échantillons étudiés dans la partie V.

Le type de solutions utilisé pour remplir les réservoirs amont et aval de chaque cellule est donné dans le Tableau 23. Les deux cellules II.1 et II.3 testées à l'équilibre chimique n'ont pas fait l'objet d'un monitoring chimique. La solution utilisée pour ces deux cellules provient de l'eau de chaux utilisée durant la phase de cure des éprouvettes de pâte de ciment. Pour les cellules subissant un stress chimique (eau Toarcienne à pH=5 ou pH=8), le suivi chimique a été réalisé dans chacun des réservoirs. Les résultats de ces « monitoring » sont donnés en annexe (cf. Tableau 23.).

échantillons	Phase d'équilibre chimique	Réservoir amont (phase d'attaque)	Réservoir aval (phase d'attaque)	Suivi chimique	Résultats
II.1	Eau de chaux pH = 12.5	-	-	-	-
II.3	Eau de chaux pH = 12.5	-	-	-	-
II.2	Eau de chaux pH = 12.5	500 ml d'eau toarcienne- pH ≈ 8	15 ml d'eau de chaux pH = 12.5	oui	Annexe 16
VIII.1	Eau de chaux pH = 12.5	100 ml d'eau toarcienne- pH ≈ 5	15 ml d'eau de chaux pH = 12.5	oui	Annexe 17
VIII.2	Eau de chaux pH = 12.5	500 ml d'eau toarcienne- pH ≈ 5	15 ml d'eau de chaux pH = 12.5	oui	Annexe 18
TD4.31	Eau Toarcienne pH = 7.8	100 ml d'eau toarcienne- pH ≈ 5	15 ml d'eau Toarcienne pH = 7.8	oui	Annexe 19
TD4.32	Eau Toarcienne pH = 7.8	100 ml d'eau toarcienne- pH ≈ 5	15 ml d'eau Toarcienne pH = 7.8	oui	Annexe 20

Tableau 23 : Récapitulatif des caractéristiques des réservoirs amont et aval des cellules testées dans la partie V. Disponibilité des résultats (n° d'annexe).

### 5.2.1 Evolution des solutions des pâtes de ciment OWC

Dans les Figure 104 et Figure 105, ont été superposées les évolutions chimiques des solutions prélevées respectivement en amont et en aval pour les trois configurations expérimentales appliquées aux échantillons de pâte de ciment type OWC. Concernant la cellule II.2, celle testée avec en amont une eau Toarcienne à pH=8 (représentée en amont par les points verts dans la Figure 104, et par des points bleus en aval dans la Figure 105), aucune évolution n'est observée en amont et en aval, et ce, quel que soit l'ion (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Les valeurs de pH dans les deux réservoirs, pour cette cellule, restent stables tout au long de l'expérimentation, à des valeurs proches de 8 pour le réservoir amont et proches de 12,5 pour le réservoir aval. En revanche, pour les cellules dont le réservoir amont contient une solution d'eau Toarcienne à pH=5, plusieurs évolutions sont à noter, du côté amont comme du côté aval. Rappelons également qu'une cellule est attaquée avec un volume de 500 ml (cellule VIII.2, représentée par les points rouges en amont et mauve en aval) et que l'autre cellule est attaquée avec un volume de 100 ml (cellule VIII.1, représentée par les points jaunes en amont et gris en aval).

Pour les réservoirs amont de ces deux cellules (cellule VIII.2 et cellule VIII.1), les teneurs en Na<sup>+</sup> demeurent stables à environ 13 mmol.L<sup>-1</sup> et les valeurs de pH se stabilisent autour de 6. Une légère évolution de 0,1 mmol.L<sup>-1</sup> est à noter pour K<sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup>. Concernant les anions, une diminution est observée pour les chlorures et les sulfates. Ils passent respectivement de 10 mmol.L<sup>-1</sup> à 9 et 6 mmol.L<sup>-1</sup> et de 1 mmol.L<sup>-1</sup> à 0,8 mmol.L<sup>-1</sup>. Cette diminution est d'autant plus visible pour la cellule mettant en jeu le plus petit volume de solution acide. La principale évolution observée pour ces deux solutions contenues dans les réservoirs amont vient du Ca<sup>2+</sup> et de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ces deux ions évoluent exactement de la même manière pour les deux réservoirs, toutes proportions gardées. Le calcium passe ainsi de 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> à 15 mmol.L<sup>-1</sup> et les ions bicarbonate de 3,5 à 30 mmol.L<sup>-1</sup>. Les fortes concentrations observées dans un premier temps dans le réservoir au plus petit volume (cellule VIII.1, points jaunes) sont dues à la forte cinétique de mise en solution du calcium. Le précipité blanchâtre observé sur la paroi du réservoir amont de la cellule VIII.1 est le résultat d'une précipitation de minéraux carbonatés qui permet une rééquilibration chimique de la solution, ramenant les concentrations en Ca<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> à des valeurs proches de celles obtenues pour la cellule testée à pH=5 avec un volume de 500 ml. L'équilibre chimique de la solution avec la calcite est logiquement plus vite atteint dans le réservoir de 100 mL (environ 5 jours) que dans celui de 500 mL (au bout d'une vingtaine de jours).

Du côté aval, mis à part les ions Ca<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup>, les autres ions ne semblent pas évoluer. En effet, pour les deux cellules, les concentrations en Na<sup>+</sup> se stabilisent autour de 4 mmol.L<sup>-1</sup>, celles du K<sup>+</sup> autour de 6 mmol.L<sup>-1</sup>, celles du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 0,1 mmol.L<sup>-1</sup> et celles des bicarbonates oscillent autour de 45 ±5 mmol.L<sup>-1</sup>. Les solutions gardent leur pH initial tout au long de l'expérimentation à 12,5. L'électroneutralité des réservoirs est également respectée et les solutions demeurent sursaturées vis-à-vis de la calcite. En fonction du volume appliqué en amont, les concentrations en ions Ca<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup> évoluent différemment. On remarque qu'une quantité plus importante de calcium et de chlorure est mise en solution lorsque que le volume acide en amont est le plus important. Le Ca<sup>2+</sup> en solution, par exemple, passe d'une concentration de 15 mmol.L<sup>-1</sup> à 30 mmol.L<sup>-1</sup> pour la cellule VIII.2, tandis que la concentration passe de 15 mmol.L<sup>-1</sup> à 20 mmol.L<sup>-1</sup> pour la cellule VIII.1. On observe la même tendance pour les concentrations en chlorure qui passent respectivement de 0,5 à 30 mmol.L<sup>-1</sup> (cellule VIII.2) et 0,5 à 10 mmol.L<sup>-1</sup> (cellule VIII.1).

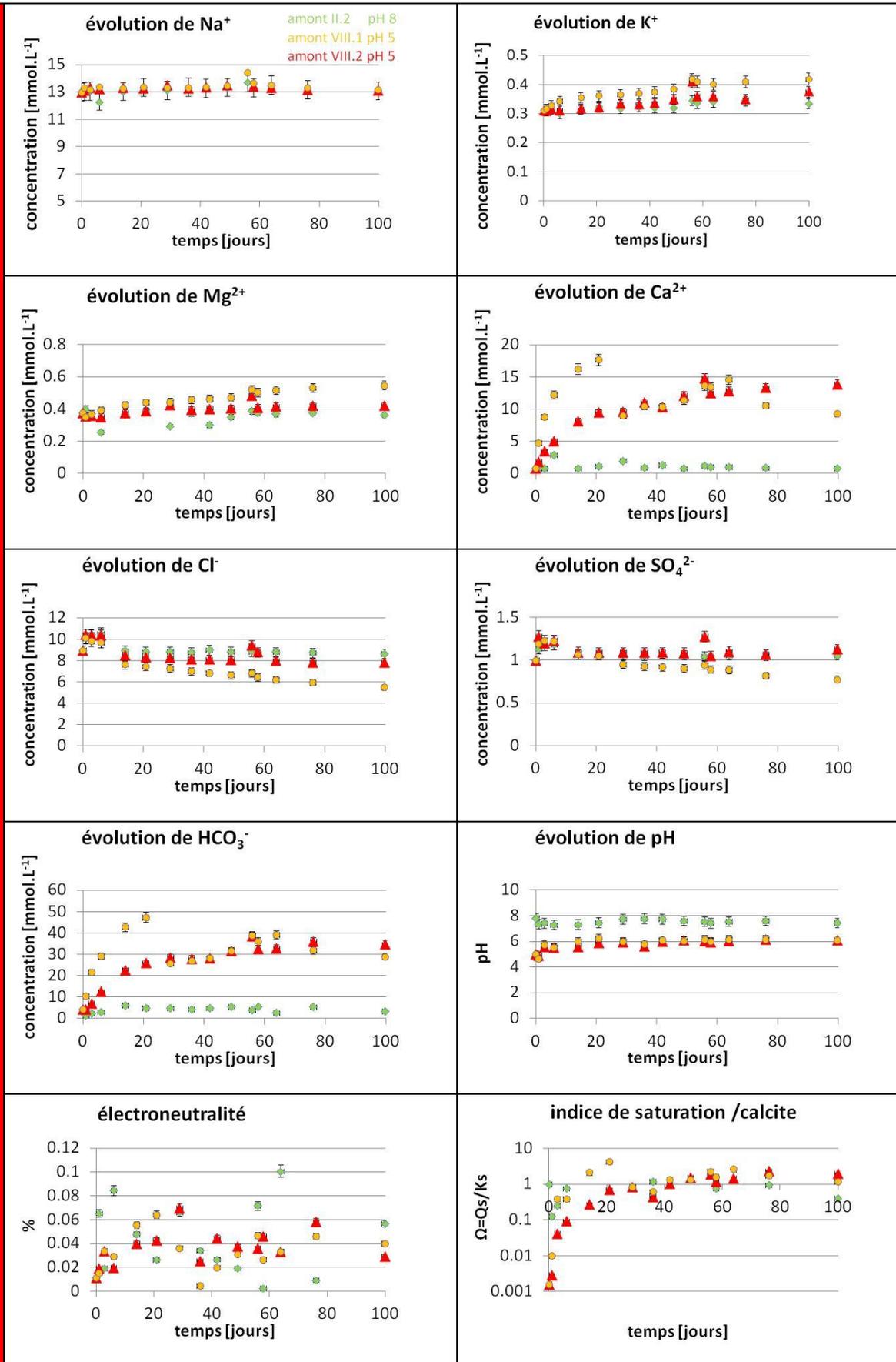


Figure 104 : Superposition des évolutions chimiques enregistrées dans les réservoirs amont de chaque configuration expérimentale appliquée aux pâtes de ciment (cellule II.2 ;VIII.1 et VIII.2).

Pâte de ciment type Oil Well Cement : évolution dans les réservoirs avals

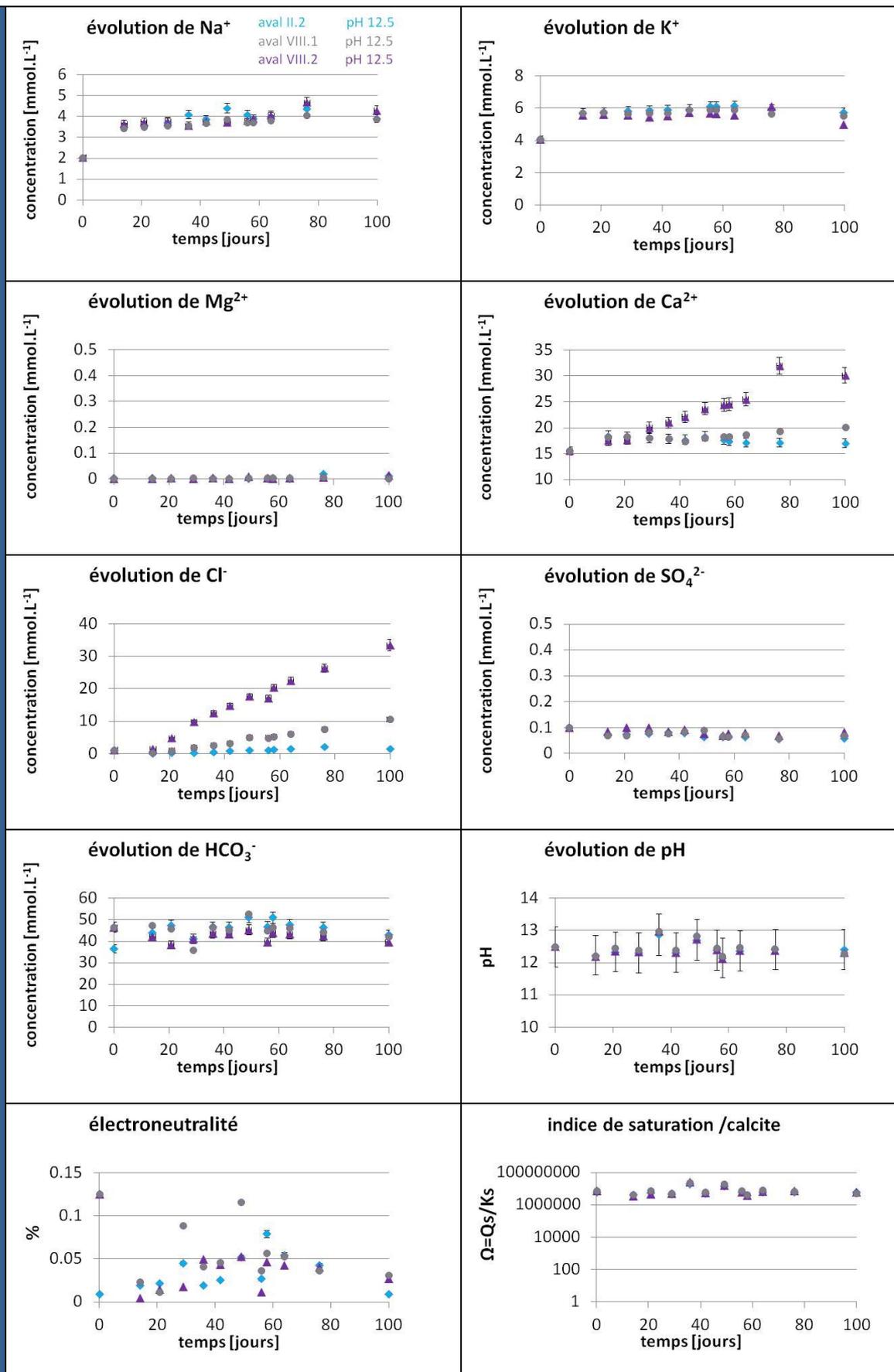


Figure 105 : Superposition des évolutions chimiques enregistrées dans les réservoirs avals de chaque configuration expérimentale appliquée aux pâtes de ciment (cellule II.2 ;VIII.1 et VIII.2).

### **5.2.2 Evolution chimique des solutions prélevées dans les réservoirs amont et aval des cellules testant des échantillons représentant l'interface argilite-ciment (échantillons d'argilite recoupés par un sillon rempli de pâte de ciment)**

Les deux cellules contenant des échantillons de Toarcien Supérieur avec un sillon rempli de pâte de ciment sur la face amont ont été attaquées en suivant le même protocole expérimental. Ils présentent le même comportement au regard des évolutions de concentrations des ions majeurs, et ce, pour chaque réservoir de part et d'autre des échantillons. Les Figure 106 et Figure 107 superposent respectivement ces évolutions de concentrations pour les réservoirs amont et aval.

Du côté amont, une légère augmentation est observée pour les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , passant respectivement de  $13 \text{ mmol.L}^{-1}$  à  $15 \text{ mmol.L}^{-1}$  et de  $0,4$  à  $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Les teneurs en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  restent stables, respectivement autour de  $9 \text{ mmol.L}^{-1}$  et de  $1,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . On observe des évolutions plus importantes pour les concentrations en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , compensées toutes deux par les concentrations en ions bicarbonates. L'ion calcium, initialement à  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  fini avec une concentration de  $6 \text{ mmol.L}^{-1}$ . L'ion  $\text{Mg}^{2+}$  évolue quant à lui d'une manière moins importante, en partant de  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  pour finir à  $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ . En parallèle, la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  est passée de  $3,5$  à  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$ . La solution initialement en déséquilibre avec la calcite met environ une vingtaine de jours pour se rééquilibrer vis-à-vis de ce minéral.

Du côté aval, les évolutions des concentrations en ions majeurs sont beaucoup moins spectaculaires. La concentration en sodium est la seule à diminuer : initialement à  $13 \text{ mmol.L}^{-1}$ , elle se stabilise aux alentours de  $12 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Le potassium est stabilisé à  $0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$  et le chlorure à  $9 \text{ mmol.L}^{-1}$ . L'ion magnésium évolue d'une concentration initiale de  $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$  à une concentration de  $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$  et le calcium de  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  à  $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Le sulfate évolue de  $1,0$  à  $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Les mesures de concentration des ions bicarbonates sont très « bruitées » mais relativement proches de leur valeur initiale de  $3,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Le pH est stabilisé autour d'une valeur proche de  $7,5$ , et malgré le bruit des bicarbonates, l'électroneutralité demeure respectée. Les solutions du côté aval de ces deux échantillons restent à l'équilibre avec la calcite tout au long de l'expérimentation.

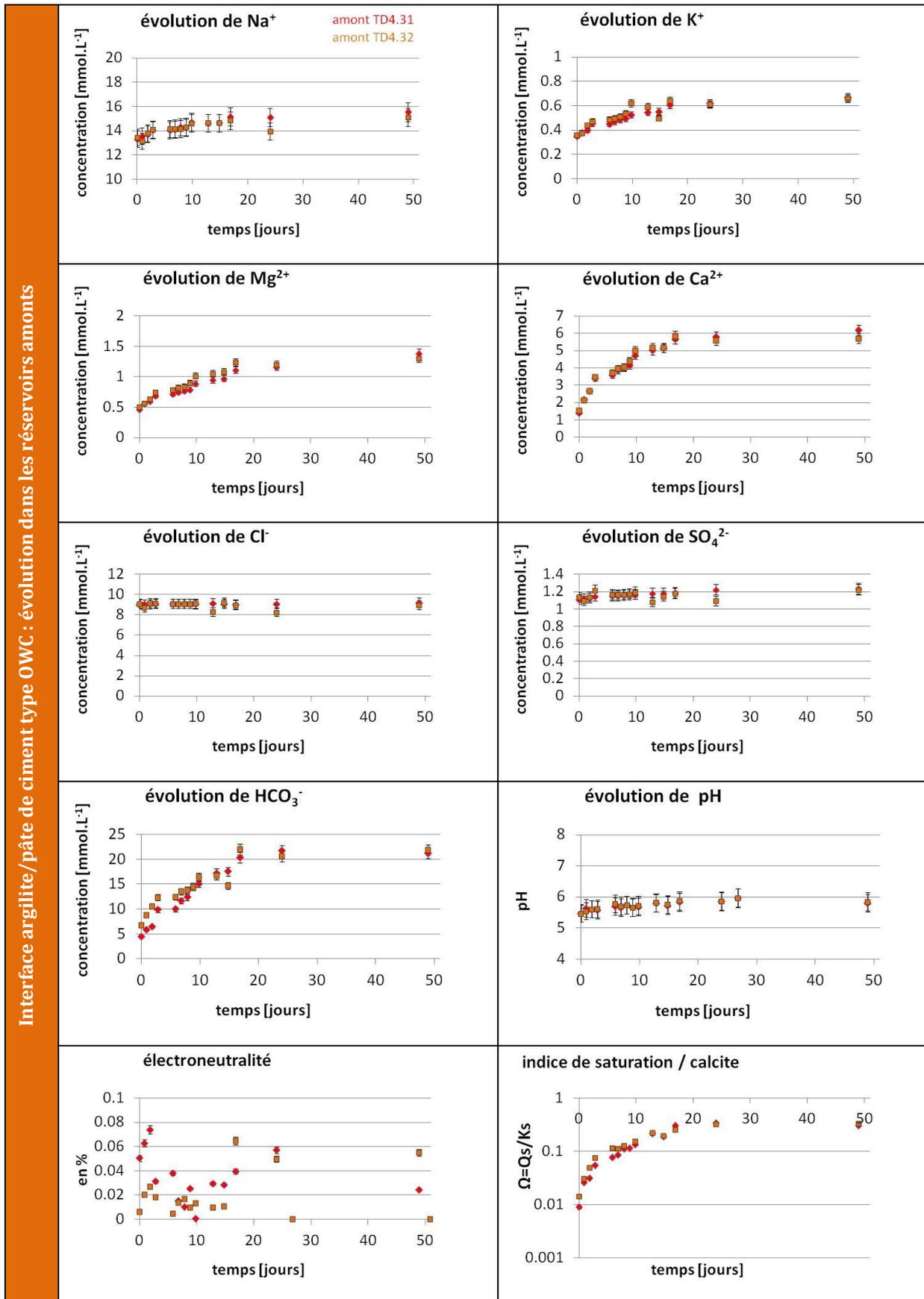


Figure 106 : Superposition des évolutions chimiques des réservoirs amonts des deux cellules contenant un échantillon d'argilite recoupé par un sillon de pâte de ciment sur leur face amont (cellules PEEK TD4.31 et PEEK TD4.32).

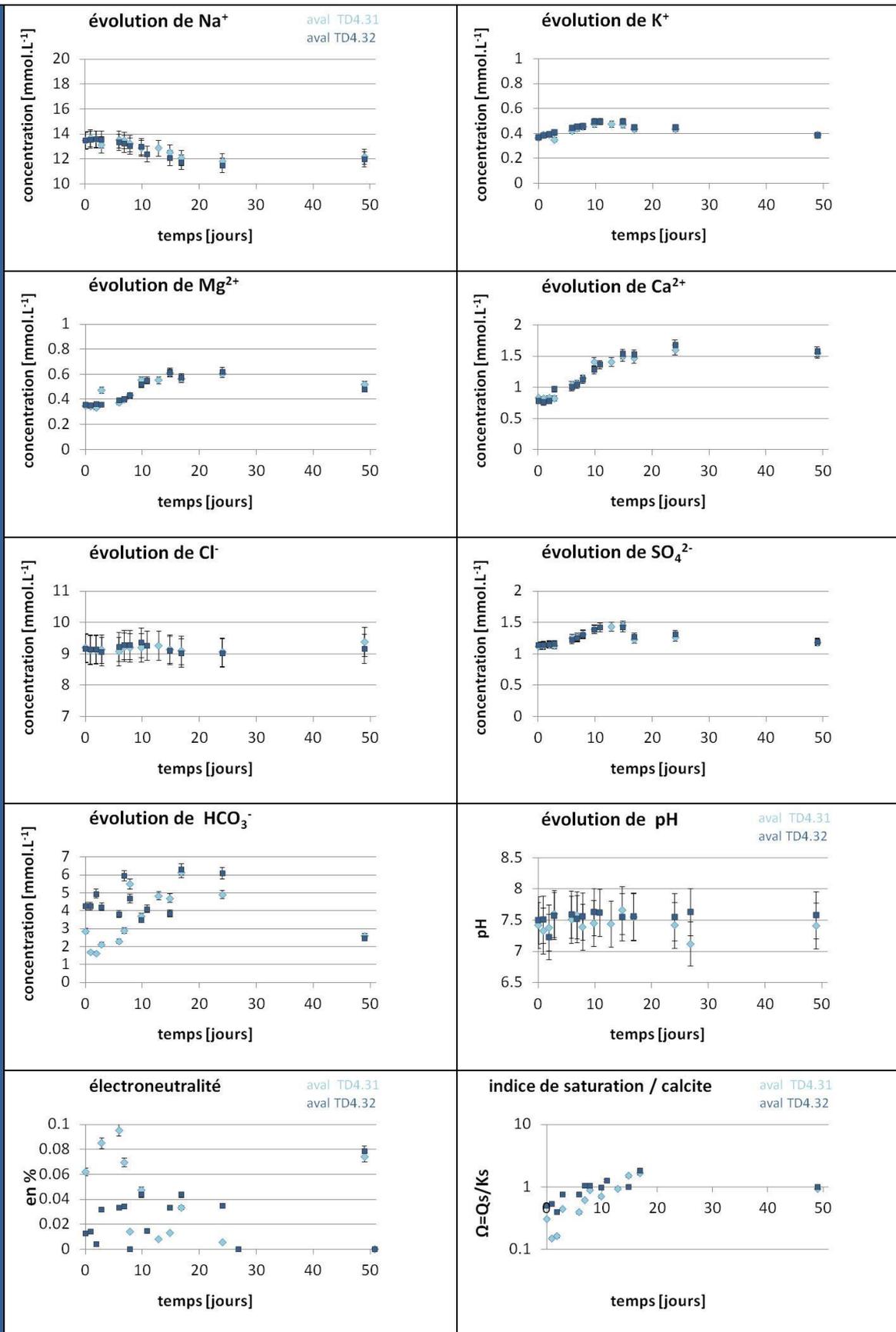


Figure 107 : Superposition des évolutions chimiques des réservoirs avals des deux cellules contenant un échantillon d'argilite recoupé par un sillon de pâte de ciment sur leur face amont (cellules PEEK TD4.31 et PEEK TD4.32).

### 5.2.3 Discussions sur les évolutions chimiques des réservoirs

Dans la Figure 108 sont reportées toutes les mesures de pH réalisées dans tous les réservoirs des cellules étudiées dans la partie V. Dans la plupart des travaux menés lors de cette thèse, l'amplitude des valeurs de pH entre les réservoirs amont et les réservoirs aval n'excédait pas 3 unités de pH.

Dans cette partie, les valeurs de pH mesurées dans les réservoirs des cellules contenant des échantillons de pâtes de ciment se situent entre 4,5 (réservoir amont) et 12,5 (réservoir aval), soit une amplitude de 8 unités de pH. Malgré cette forte amplitude de pH entre les réservoirs amont et aval, les solutions gardent un pH relativement constant de part et d'autre de l'échantillon, preuve que les échantillons ont gardé une bonne cohésion mécanique et qu'aucun court-circuit ne s'est créé. Le matériau cimentaire semble assez bien résister à l'attaque d'un fluide acide, aucune fuite n'a été observée à pH=8 comme à pH=5 pendant les 100 jours de contact.

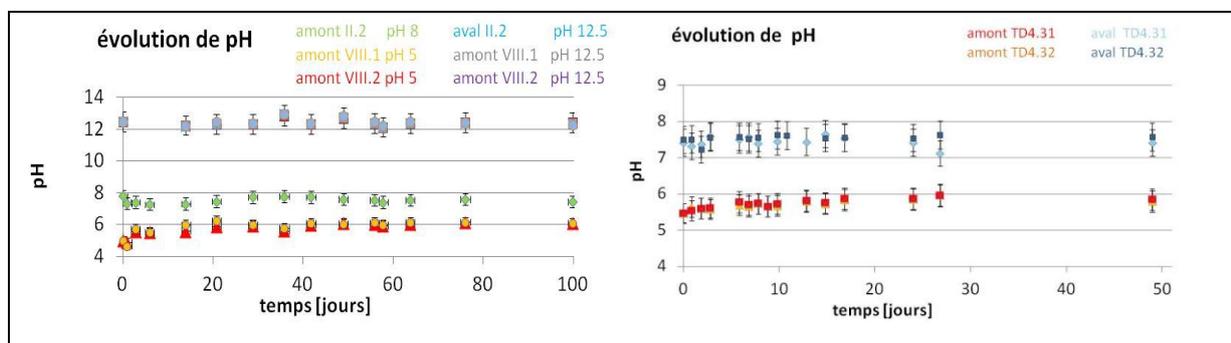


Figure 108 : Comparaison des évolutions de pH dans les réservoirs des cellules étudiées dans la partie V (pâte de ciment OWC seules à gauche et interface argilite -pâte de ciment à droite).

La quantité de calcium mise en solution dans les réservoirs a été calculée en multipliant la concentration par le volume et la masse molaire de la calcite (NB : le calcium représente 40% de la masse de CaCO<sub>3</sub>) en chaque point. Pour la cellule II.2, à pH=8, la quantité de calcium mise en solution est nulle (aucune évolution des ions Ca<sup>2+</sup>). Pour la cellule VIII.1, à pH=5 et avec un volume de 100 mL, 0,06 g de calcium ont été mis en solution. Enfin pour la cellule VIII.2 (500mL à pH 5) 0,25g de calcium ont été remis en solution. Dans la Figure 109 sont reportées ces quantités de calcium avec, en comparaison, la quantité totale de calcium provenant à la fois de la portlandite et de la calcite présent dans l'ensemble de l'échantillon. Par ailleurs, on remarque que la quantité de calcium mise en solution pour la cellule VIII.2 est 4 fois plus importante que pour la cellule VIII.1. Cette plus grande quantité de calcium mise en solution est à comparer avec la différence entre les volumes de fluide acide mis en jeu dans ces deux cellules (i.e., cellule VIII.2, Vol. = 500 mL ; cellule VIII.1, Vol. = 100 mL). Les observations post-mortem permettront peut-être de vérifier qu'il existe également un rapport 1/5 au niveau du front de pénétration.

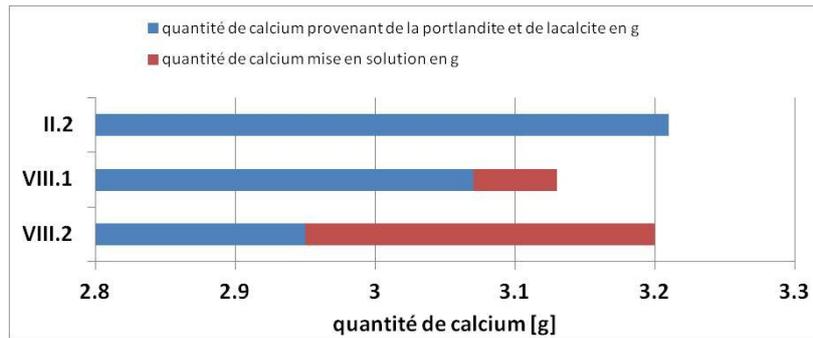


Figure 109 : Comparaison entre la quantité de calcium correspondant à la quantité de portlandite et de calcite au sein de l'échantillon, et la quantité de calcium mise en solution pour les trois échantillons de pâte de ciment.

Dans la Figure 110 sont représentées, en fonction du temps, les évolutions des concentrations en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ainsi que l'évolution de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite pour les différentes configurations expérimentales étudiées. Le but est de comparer le comportement, sous stress acide, du Toarcien Supérieur homogène (points orange et rouges) à celui du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure naturelle (points verts) et à celui du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure artificielle (points bleus). Tous semblent atteindre un palier au bout de 25 jours, avec une cinétique plus rapide au regard des concentrations en calcium et en magnésium pour les échantillons recoupés par une fissure, qu'elle soit artificielle (pâte de ciment) ou bien naturelle (calcite). Ces paliers d'équilibre de concentration, à  $4 \text{ mmol.L}^{-1}$  pour le  $\text{Ca}^{2+}$  et à  $1,2 \text{ mmol.L}^{-1}$  pour le  $\text{Mg}^{2+}$ , semblent être liés à la saturation de la solution vis-à-vis de la calcite. Au regard de l'indice de saturation, la concentration plus élevée en  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réservoir du Toarcien Supérieur recoupé par un sillon rempli de ciment peut s'expliquer par une  $p\text{CO}_2$  un peu plus importante appliquée à ce réservoir.

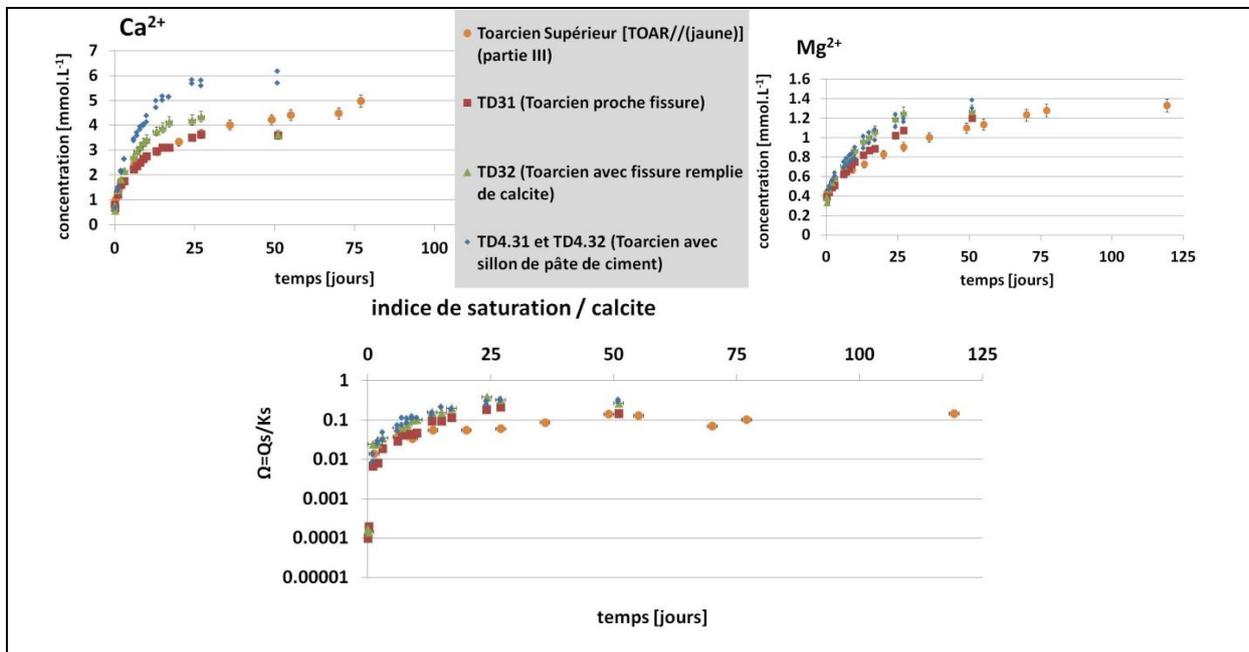
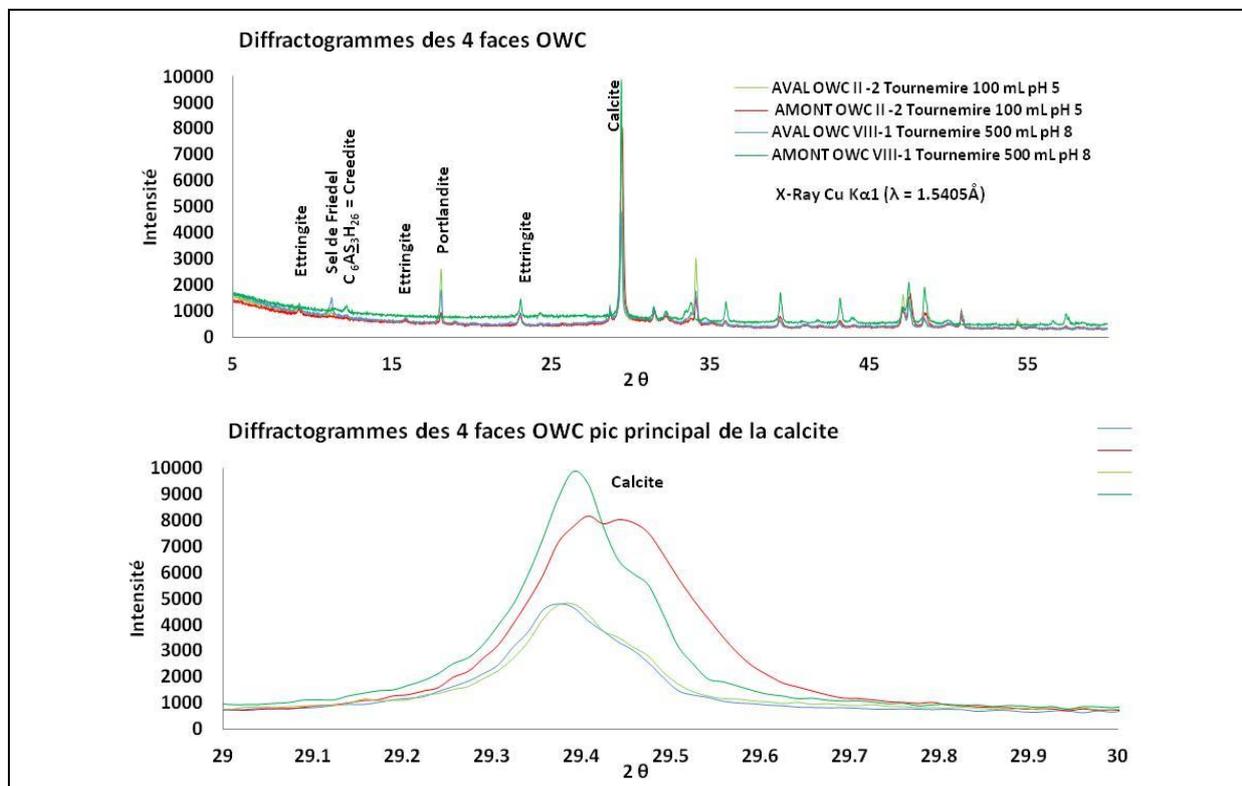


Figure 110 : Comparaison des évolutions des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , et de l'indice de saturation, en fonction du temps entre le Toarcien Supérieur homogène, le Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de calcite, puis le Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de pâte de ciment.

Chapitre 5.3: **Les observations post-mortem****5.3.1 Observations sur les pâtes de ciment OWC****5.3.1.1 Observations de surface réalisées par DRX**

Durant le démantèlement des cellules contenant les échantillons de pâte de ciment, la cellule II.2 dont les propriétés de confinement ont le plus augmenté, laissait apparaître une croûte blanchâtre sur ses faces amont et aval. Les deux faces (amont et aval) des échantillons contenus dans les cellules II.2 et VIII.1 ont donc été analysées par DRX, afin de caractériser cette croûte blanchâtre et d'effectuer, par la même occasion, une comparaison entre les échantillons testés à pH=8 et pH=5. Dans la Figure 111, sont reportés les 4 diffractogrammes obtenus sur ces quatre faces et les agrandissements associés au niveau des pics d'intérêts. Le diffractogramme obtenu sur la face amont de l'échantillon testé avec une solution à pH=8 est caractérisé par un pic principal recouvrant tous les autres : celui de la calcite. L'agrandissement réalisé sur le pic de la calcite montre que la face amont de la cellule VIII.1 présente à sa surface une quantité plus importante de calcite si on la compare aux faces avales des deux échantillons observés. Cette observation indique qu'une précipitation de calcite s'est produite au contact des solutions.

Concernant le côté aval de la cellule testée à pH=8 (cellule II.2), le diffractogramme montre un précipité de sel de Friedel plus important que celui observé sur l'autre cellule testée à pH=5, ce qui expliquerait la couleur blanchâtre observée sur le côté aval de cet échantillon. Le sel de Friedel est un chloro-aluminate de calcium ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) rencontré fréquemment sur les bétons en milieu marin. La présence de C3A et C4AF peut être un facteur important qui influe sur la fixation chimique des chlorures : le C3A réagit avec les chlorures pour produire le sel de Friedel ; le C4AF réagit avec les chlorures en donnant un chloro-ferrite, analogue au sel de Friedel (Suryavnschi et al., 1996 et Nguyen, 2006).



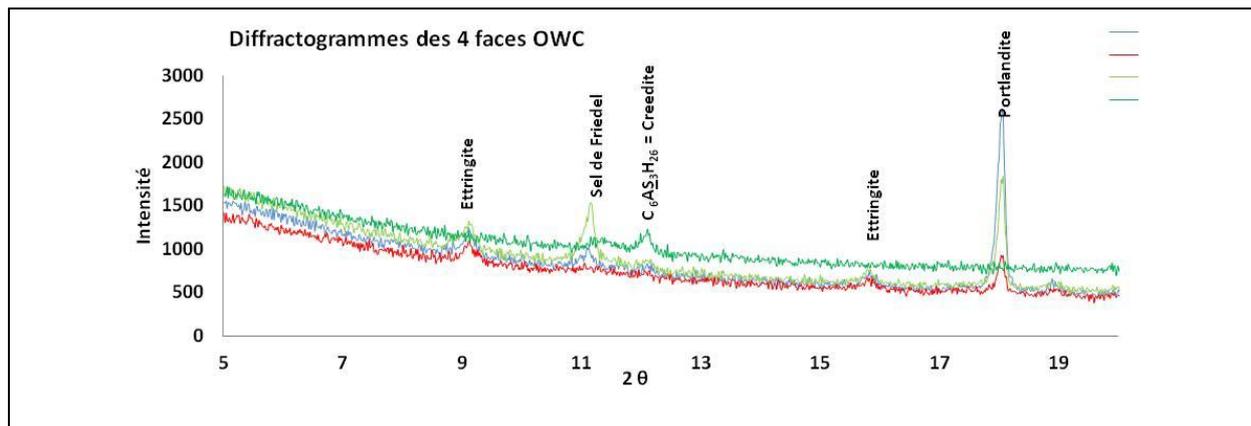


Figure 111 : Superposition des diffractogrammes obtenus sur les faces amont et aval des échantillons de pâte de ciment (cellules II.2 et VIII.1) et agrandissements sur les pics d'intérêt : celui de la calcite, et sur les premiers pic des diffractogrammes.

### 5.3.1.1 Observations par MEB

Tous les échantillons de pâte de ciment (cellules II.2, VIII.1 et VIII.2), et celui représentant l'interface argilite-pâte de ciment (TD4.32), ayant été soumis à une attaque acide ont été coupés transversalement puis observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le but était d'observer le front de dégradation et d'estimer sa profondeur de pénétration dans l'échantillon.

Dans la Figure 113 sont présentés les clichés MEB du côté amont comme du côté aval obtenus sur la cellule VIII.2 : la cellule la plus attaquée (500 mL d'eau Toarcienne à pH=5). Un front de dégradation est bien visible du côté amont et s'enfonce sur une profondeur proche de 1200 µm. Du côté aval (solution à pH=12,5), l'échantillon ne semble pas avoir été affecté.

Pour les deux autres échantillons, les Figure 114 et Figure 115 montrent uniquement les clichés réalisés sur les faces amont car, comme dans la cellule VIII.2, aucun changement n'est observable sur les faces avales. Pour la cellule VIII.1 (100mL d'eau Toarcienne à pH=5), les deux clichés réalisés à différents endroits sur la face amont ne montrent que l'évolution des teneurs en calcium. On remarque, pour cet échantillon, que le front de dégradation n'est pas du tout homogène. Il s'enfonce, pour le cliché de gauche, à plus de 600 µm, tandis que pour le cliché de droite, une surface de 300 µm de large ne semble pas avoir été affectée par le fluide acide. Pour la cellule testée à pH=8 avec un volume de 500 mL d'eau Toarcienne, aucune dégradation n'est observée au sein de l'échantillon, et ce, pour tous les éléments étudiés. Sont présentés dans la Figure 115, deux exemples de clichés élémentaires réalisés sur la cellule II.2: celui du calcium et du silicium. Aucun cliché ne permet d'observer une quelconque modification élémentaire de cet échantillon.

Les clichés réalisés sur les échantillons de pâte de ciment altérés montrent généralement 4 zones distinctes. La Figure 112 est un cliché représentant le gradient en calcium au sein de l'échantillon VIII.2. Ce cliché permet de distinguer ces différentes zones. Les concentrations en calcium des zones I, III et IV sont représentées par un dégradé croissant de la couleur rouge. Plus on s'enfonce dans l'échantillon, plus la concentration en calcium augmente. La zone I est la zone la plus dégradée, elle est directement en contact avec le fluide acide, et son épaisseur varie selon le volume d'attaque. La zone IV montre des concentrations en calcium proches de celles du matériau cimentaire non altéré et son épaisseur est également fonction de l'avancée du front de pénétration. La zone III est une zone intermédiaire entre les zones I et IV. La particularité sur ce cliché est la zone II. Cette zone présente une épaisseur d'environ 30µm, et ce, pour tous les

échantillons. Cette zone est très riche en calcium et elle correspondrait à la croûte de calcite observée à la surface de l'échantillon II.2.

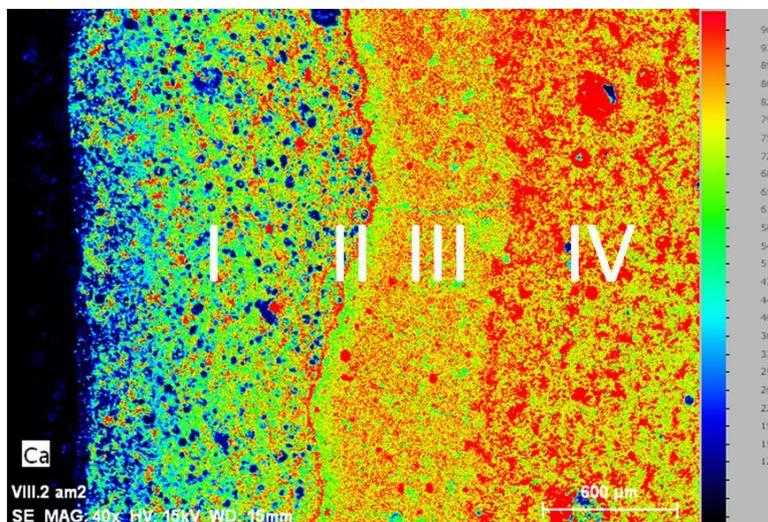


Figure 112 : Localisation des zones altérées sur l'échantillon VIII.2

Par un jeu de superposition des clichés des faces amont des trois échantillons (cellules II.2, VIII.1 et VIII.2) avec les profils élémentaires correspondants (calcium, carbone, soufre, aluminium et silicium), la Figure 116 permet d'apprécier les phénomènes de dissolution et de précipitation s'exerçant au sein des échantillons. Tout d'abord, l'élément carbone (couleur rouge) qui représente la résine époxy utilisée pour le maintien des échantillons pour les observations MEB, n'a pas du tout pénétré au sein de l'échantillon II.2. De plus, les profils élémentaires correspondants montrent que cet échantillon n'a pas été altéré. Pour les deux autres échantillons, le carbone s'enfonce plus en profondeur en fonction du volume d'attaque, suggérant une augmentation de la porosité. La zone I est caractérisée par une diminution des teneurs en silicium et en soufre liée à une dégradation des CSH dans cette zone. Les zones II et III sont caractérisées par une augmentation des teneurs en silicium et en soufre liée à une possible re-précipitation de CSH, ettringite et/ou portlandite. Le calcium ne montre pas de saut de profil, il diminue de la zone saine jusqu'à la surface. La croûte semble liée à un minéral riche en soufre et en silicium.

OWC, cellule VIII.2

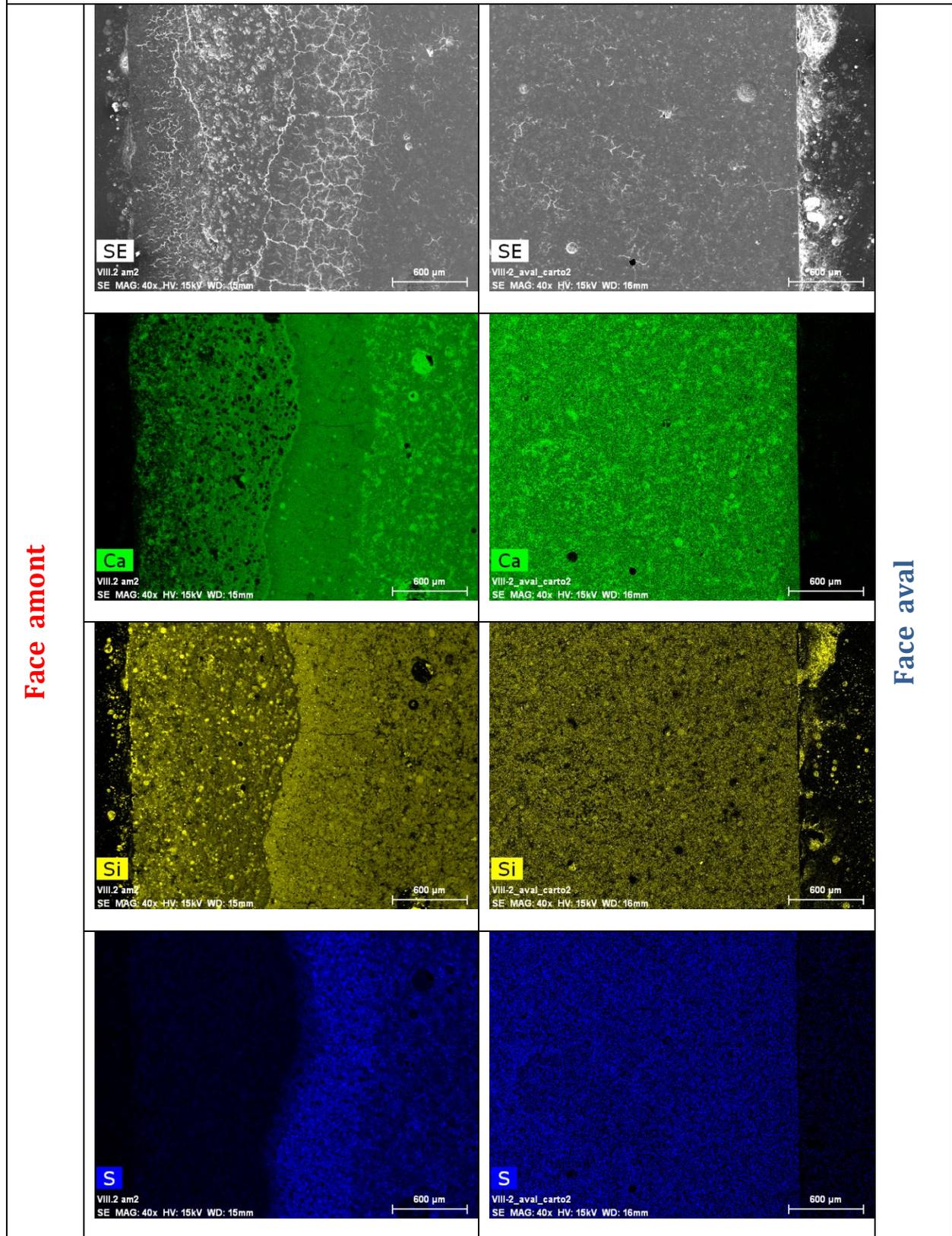


Figure 113 : Observation au MEB de la coupe transversale de l'échantillon VIII.2, côté amont à gauche et côté aval à droite.

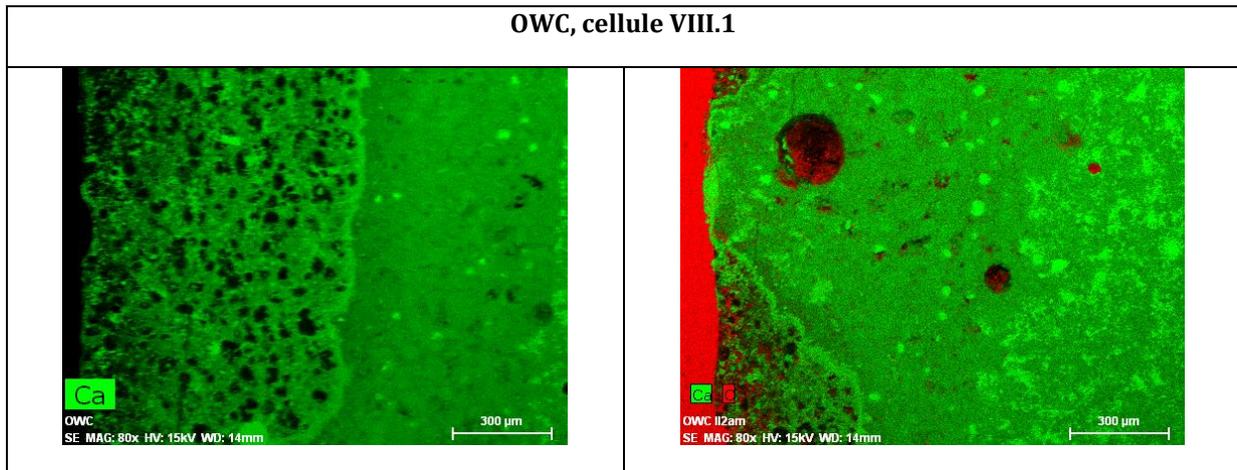


Figure 114 : Observation au MEB de la coupe transversale de l'échantillon VIII.1, deux clichés élémentaires (Ca en vert et C en rouge) du côté amont.

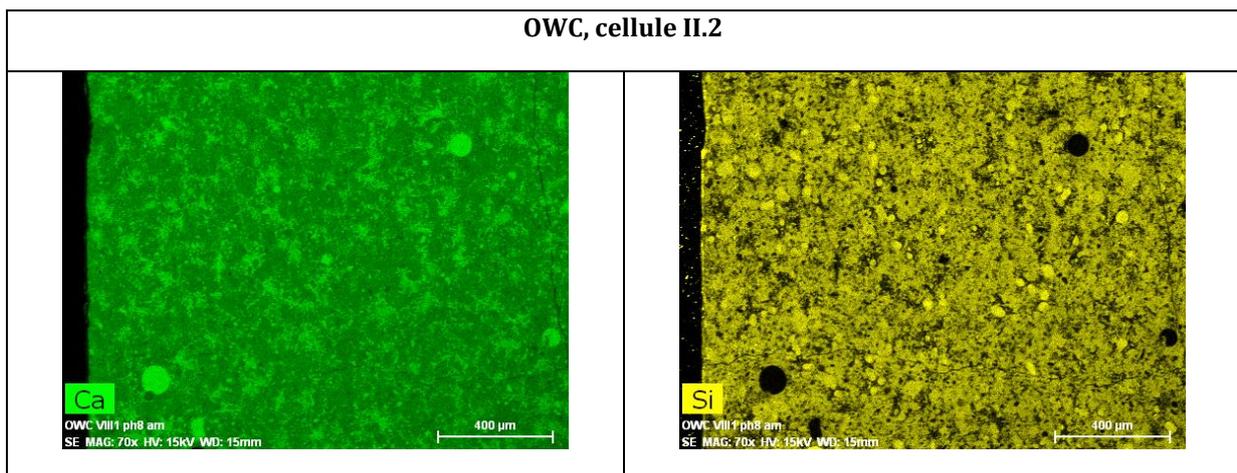


Figure 115 : Observation au MEB de la coupe transversale de l'échantillon II.2, deux clichés élémentaires du côté amont (Ca en vert et Si en jaune).

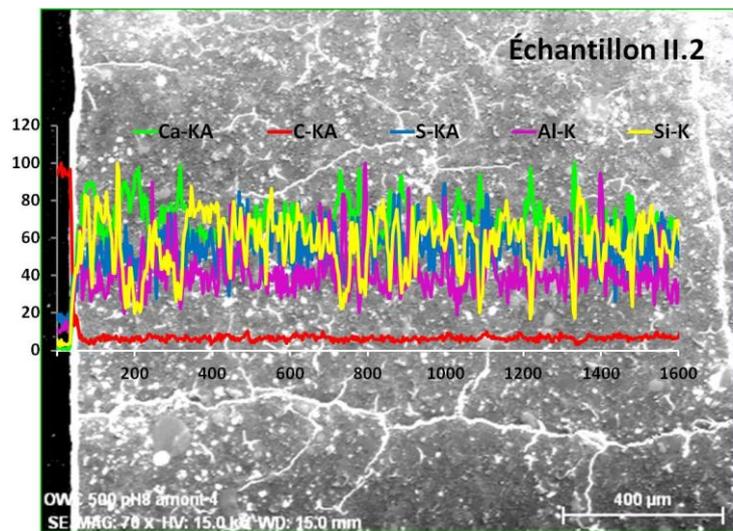
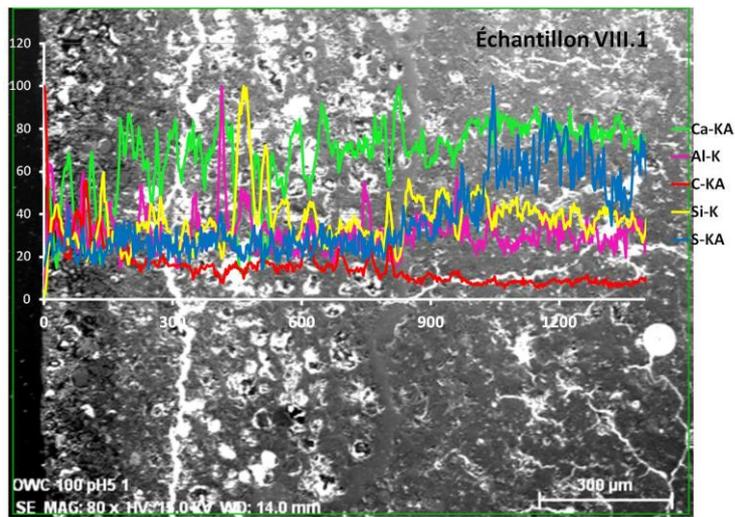
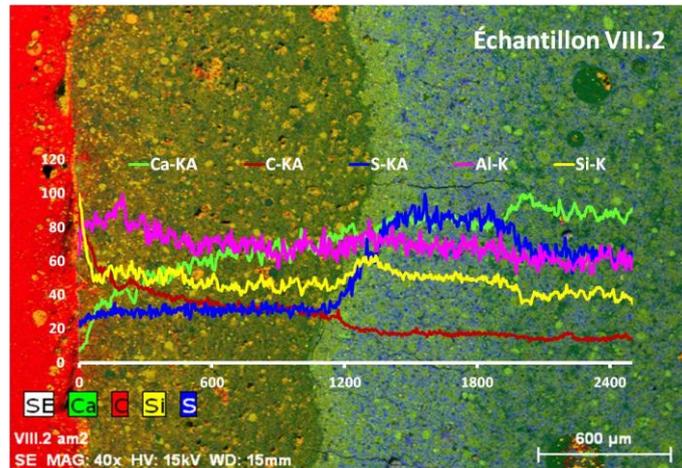
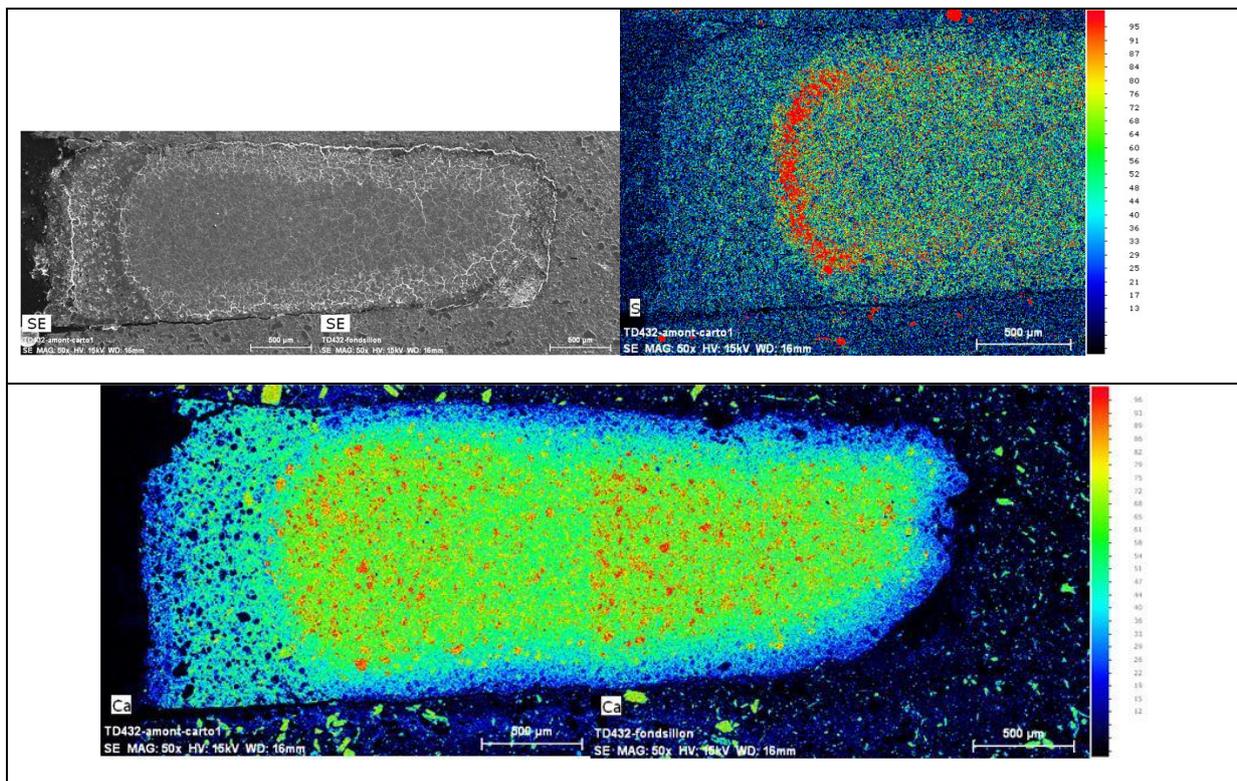


Figure 116 : Superposition de clichés de chacun des trois échantillons de pâte de ciment avec les profils élémentaires de calcium, carbone, sulfate, aluminium et silicium.

### 5.3.2 Observations post-mortem de l'échantillon du Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de pâte de ciment [cellule TOAR PEEK TD3.2]

La Figure 117 présente les clichés MEB obtenus au niveau du sillon rempli de pâte de ciment (échantillon TD4.32). L'argilite ne semble pas avoir réagi à l'attaque du fluide acide. En revanche, la pâte de ciment a réagi, et ce, de la même manière que dans les pâtes de ciment seules. Plusieurs zones sont observables dans le sillon : (i) une zone dégradée pauvre en calcium et en silicium, (ii) une zone riche en soufre et silicium et (iii) une zone saine riche en calcium. La croûte observée dans tous les échantillons de pâte de ciment est caractérisée par une importante proportion de soufre. La particularité de cette configuration expérimentale (i.e. sillon rempli de pâte de ciment) permet d'observer le fait que le fluide acide attaque à la fois frontalement et longitudinalement la zone remplie de pâte de ciment. Un front de pénétration d'environ 600µm est observable sur la face en contact direct avec le fluide acide. On observe également une dégradation sur les côtés du sillon de pâte de ciment, avec un bord dégradé d'environ 100µm. Cela signifierait que le fluide acide a la possibilité de s'introduire au niveau de l'interface argilite-ciment et de dégrader plus en profondeur le matériau cimentaire.



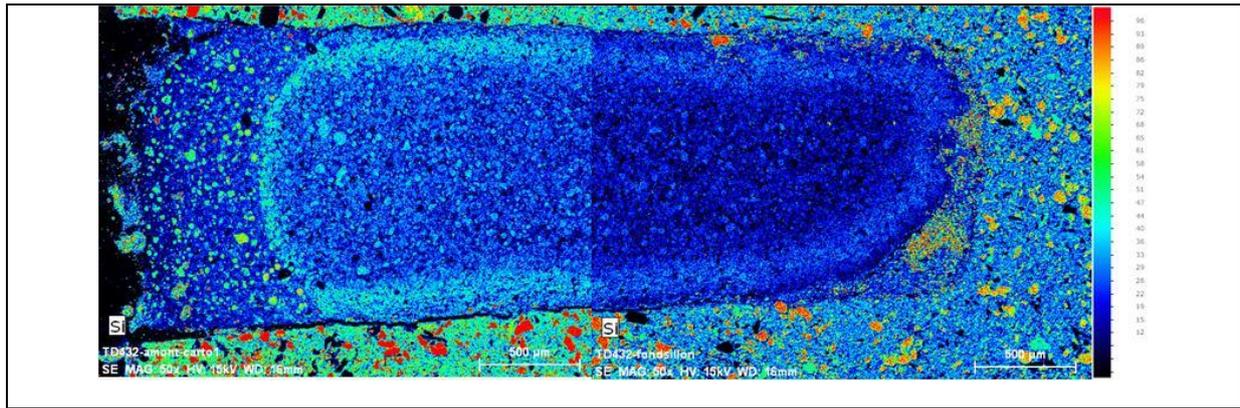


Figure 117 : Clichés MEB (gradient de Ca, de Si et de S) obtenus sur la cellule TD4.32, argilite de Tournemire recoupée par un sillon rempli de pâte de ciment

### 5.3.3 Discussion des observations post-mortem

Les observations réalisées au microscope électronique à balayage et au diffracteur de rayon-X semblent tout à fait cohérentes avec les résultats des monitorings chimiques des solutions amont et aval, ainsi qu'avec les mesures des paramètres de transport. La formation d'une croûte de calcite obstruant la porosité coïncide avec la diminution des valeurs des paramètres de transport. De plus, le positionnement de cette croûte au sein de l'échantillon semble cohérent avec l'ampleur de l'attaque acide (petit et grand volume d'attaque). Dans la Figure 118 sont superposés, à la même échelle, les clichés MEB obtenus côté amont sur les trois échantillons de pâte de ciment. Le trait en pointillé jaune indique la position de la croûte de calcite au sein des échantillons : (i) en surface pour l'échantillon avec une solution amont à pH=8, (ii) à environ 250  $\mu\text{m}$  (front moyen, car pas homogène) pour l'échantillon testé avec 100 mL d'eau Toarcienne à pH=5 et (iii) à 1200 $\mu\text{m}$  pour l'échantillon testé avec 500 mL d'eau Toarcienne à pH=5. Le ratio de l'épaisseur du front de pénétration entre les deux cellules testées à pH=5 équivaut grossièrement au ratio des volumes d'attaque (100 mL/ 500mL) et au ratio des quantités de calcium mises en solution dans les réservoirs de ces deux dernières cellules (rapport 1/5). Le Tableau 24 récapitule les quantités de calcium mises en solution dans les réservoirs avec les quantités de calcium calculées qui correspondent à la dissolution de la portlandite et de la calcite dans un volume de pâte de ciment correspondant à la zone altérée.

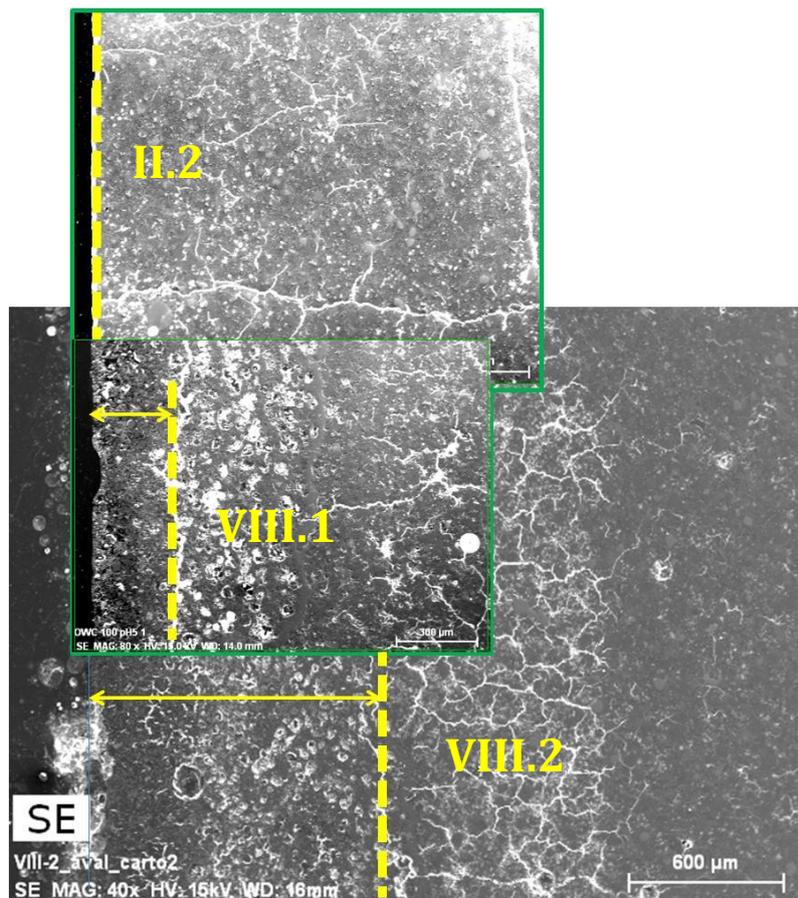


Figure 118 : Comparaison des fronts de pénétration pour les trois cellules (II.2, VIII.1 et VIII.2) testant les pâtes de ciment à pH=8 et pH=5.

	II.2	VIII.1	VIII.2	TD4.32
<b>Quantité de calcium dissous (chimie des réservoirs)</b>	0	0.06	0.25	0.019
<b>Quantité de calcium dissous (observation des échantillons front de pénétration)</b>	0	0.056	0.30	0.022

Tableau 24 : Récapitulatif des quantités de calcium (en gramme) mises en solution et celles calculées par la mise en solution de la portlandite et de la calcite dans la zone altérée.

Les observations par microtomographie réalisées avant puis après attaque acide, sur les deux cellules en peek contenant les échantillons d'argilite recoupés par un sillon rempli de pâte de ciment, nous renseignent sur deux points (Figure 119). Premièrement, l'injection de la pâte de ciment n'a pas pénétrée dans le sillon de manière homogène (pas de pâte de ciment au fond du sillon). Deuxièmement, la dégradation de la pâte de ciment observée ici en 3D confirme les hypothèses formulées à l'issue des observations MEB, à savoir que la pâte de ciment s'est principalement dégradée sur les faces en contacts avec le fluide acide mais également en

bordure de sillon, à l'interface argilite-ciment. La comparaison avant et après attaque acide ne laisse aucun doute quant à l'implication du fluide acide dans la dégradation périphérique.

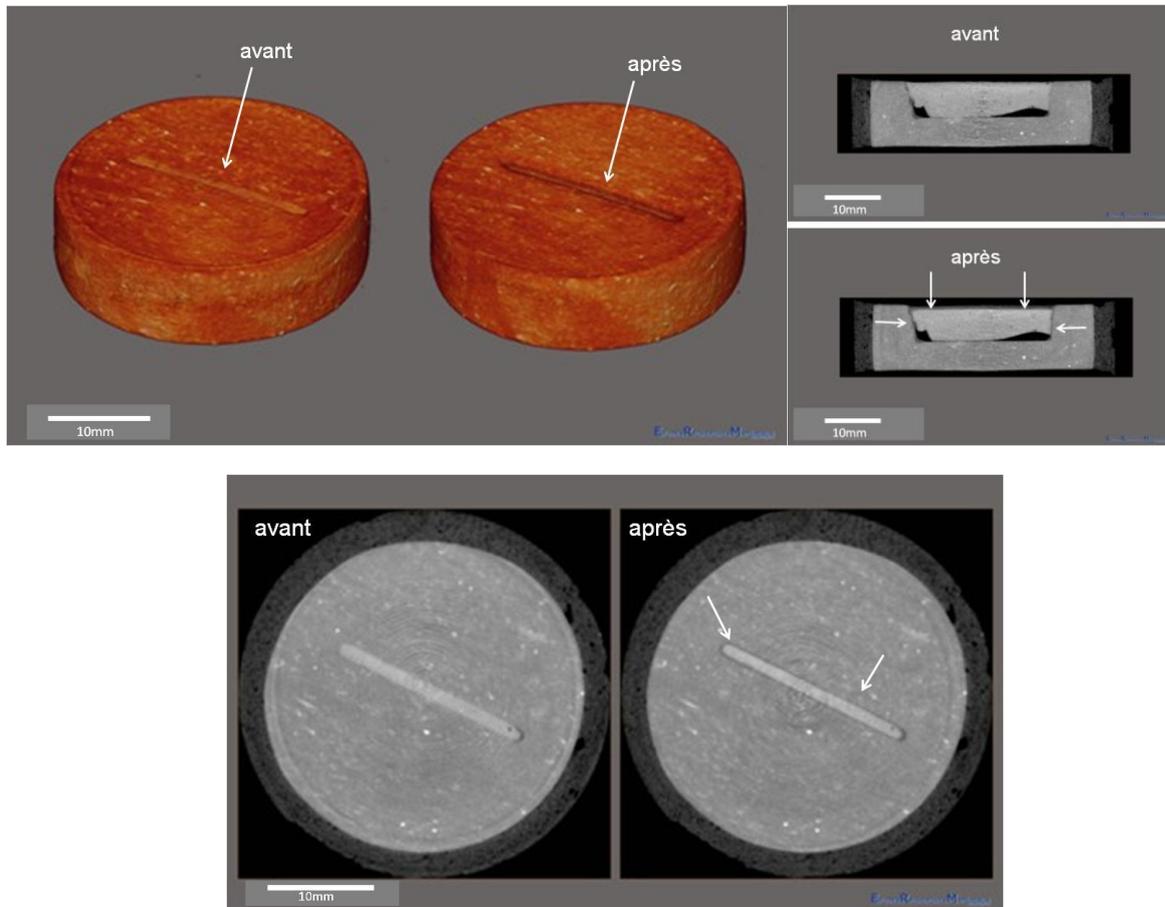


Figure 119 : Clichés réalisés par micro tomographie sur la cellule TD4.32, comparaison avant-après attaque acide.

## Chapitre 5.4: **Modélisation**

### 5.4.1 **Modélisation de l'évolution des paramètres de transport**

La modélisation de l'évolution des paramètres de transport a été réalisée pour les échantillons de pâte de ciment ayant subi un stress chimique. Le calcul a été réalisé grâce au code numérique MIED, élaboré au CEA de Saclay. Il prend en compte trois matériaux montés en série qui présentent des paramètres de diffusion distincts. La Figure 120 schématise le modèle conceptuel, définissant ces trois zones : (I) une zone altérée, (II) une zone écran très confinante et (III) une zone saine dont les paramètres de transport associés correspondent à ceux mesurés initialement dans les matériaux sains. Dans le Tableau 25 sont données les valeurs de paramètres diffusifs utilisées dans chacune de ces zones pour reproduire les courbes de flux.

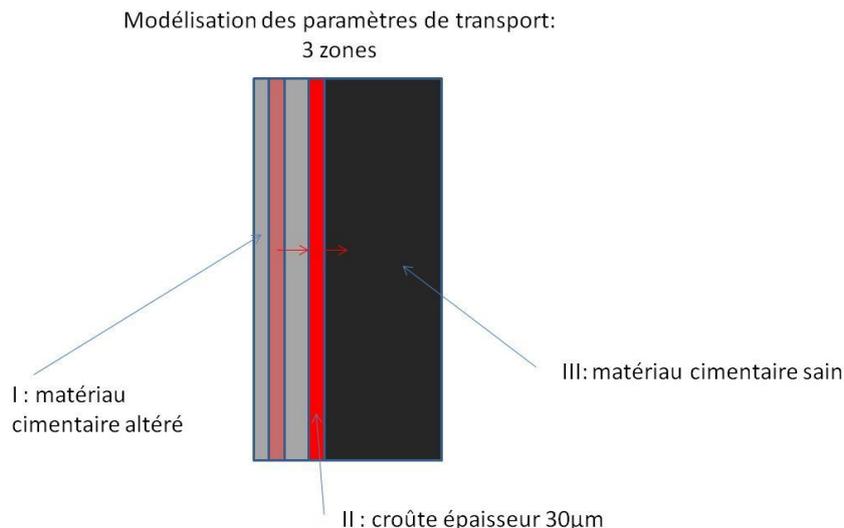


Figure 120 : Schématisation des échantillons et configuration pour la modélisation des évolutions des paramètres de transport : montage en série.

	Zone I	Zone II	Zone III
<b>De [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>]</b>	<b>1x10<sup>-10</sup></b>	<b>2x10<sup>-13</sup></b>	<b>1x10<sup>-11</sup></b>
<b>ε [%]</b>	60	1	35
<b>Epaisseur (µm)</b>	II.2 = 0 VIII.1 = 240 VIII.2 = 1200	30	II.2 = épaisseur initiale VIII.1 = (épaisseur initiale – 240) VIII.2 = (épaisseur initiale – 1200)

Tableau 25 : Paramètres d'entrée pour la modélisation des évolutions des propriétés de transport pour les échantillons de pâte de ciment.

Les résultats de la modélisation des courbes de flux après attaque acide sont présentés dans la Figure 121. La courbe verte, qui représente le résultat du calcul numérique, est cohérente avec les courbes de flux obtenues expérimentalement. Pour la cellule II.2, seules deux couches, la croûte et le matériau sain initial, suffisent à reproduire la courbe de flux expérimentale. Pour la cellule VIII.2, dont le front de pénétration est homogène, la croûte de calcite a été placée exactement à l'endroit observé en microscopie électronique. Là encore, la courbe de flux modélisée correspond à la courbe expérimentale. Pour la cellule VIII.1, le front de pénétration n'étant pas homogène, la croûte de calcite a été placée, depuis la face amont, à une distance correspondante à 1/5 de l'épaisseur du front de pénétration mesurée dans l'échantillon VIII.2 (en fonction des volumes de fluide acide mis en jeu). Ce positionnement permet de reproduire la courbe expérimentale.

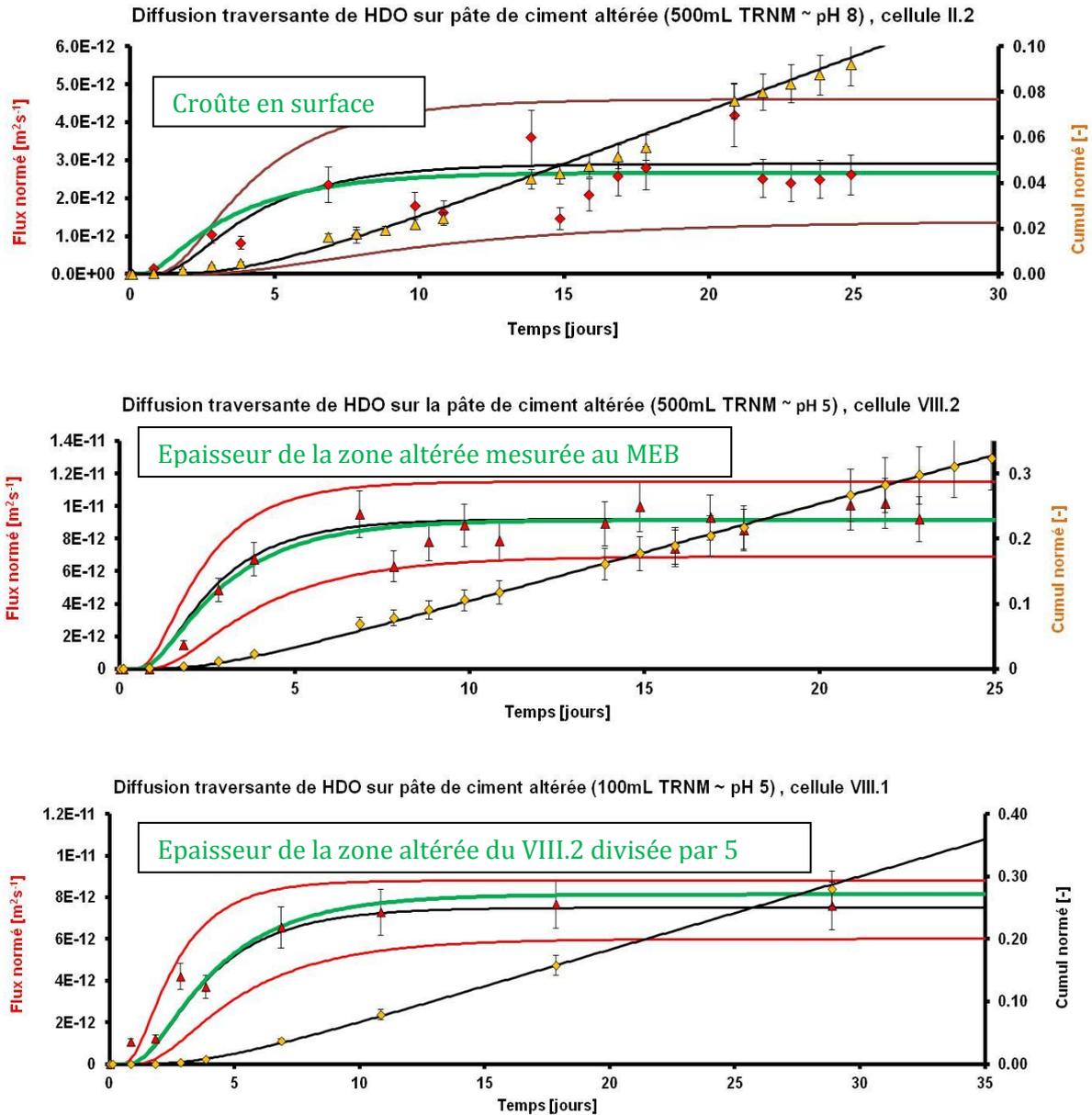


Figure 121 : Superposition des courbes expérimentales avec les courbes modélisées (vertes) pour les échantillons de pâte de ciment.

## 5.4.2 Modélisation chimie-transport

Dans l'objectif de reproduire le comportement des pâtes de ciment type OWC face à un fluide enrichi en  $CO_2$ , nous avons utilisé le code de modélisation chimie-transport HYTEC. Ce code couple le module géochimique de spéciation CHESS au module transport R2D2 et permet d'intégrer l'impact des transformations chimiques sur les propriétés de transport du matériau étudié (cinétique de dissolution et de précipitation) par une rétroaction de la porosité sur le coefficient de transport (description par une loi d'Archie, Cochapin *et al.*, 2009).

Dans le script, trois milieux sont schématisés par des rectangles proportionnels à leur volume: les réservoirs amont et aval, compris entre 14 mailles (aval) et 460 mailles (volume de 500 ml) et le matériau cimentaire à 26 mailles.

Le Tableau 26 présente les concentrations de minéraux, en mole par litre d'eau de pore, utilisées pour décrire le matériau cimentaire. Le réservoir amont correspond à une eau Toarcienne à pH=5 (avec une pCO<sub>2</sub> = 1 atm). Le réservoir aval a été décrit en équilibrant une solution avec de la portlandite (pH = 12,5).

minéral	pâte de ciment	unité
Portlandite	13.652	mol/L
CSH1.65	13.691	mol/L
Ettringite	0.348	mol/L
C4Ac05H12	0.017	mol/L
Calcite	1.829	mol/L
M4AcH9	0.0857	mol/L

Tableau 26 : Quantités de minéral en mol/L utilisées pour définir le matériau cimentaire dans le code HYTEC.

Dans la Figure 122 sont présentées les évolutions minéralogiques observées au sein de l'échantillon VIII.2 (testé avec 500 mL d'eau Toarcienne à pH=5). La courbe rouge, qui représente le profil de porosité, correspond aux observations faites au MEB, avec une profondeur de pénétration de 1,2 mm. L'ettringite, les CSH et la calcite sont les minéraux dégradés dans cette zone. En revanche, la simulation n'a pas montré la formation de la croûte de calcite à 1,2 mm, mais seulement en surface de l'échantillon. Cela a été observé pour la simulation des trois échantillons (pH=5 et pH=8). Il semblerait que la propagation de cette croûte au sein même de l'échantillon nécessite de considérer dans le modèle une cinétique de re-précipitation plus lente que la cinétique de dissolution.

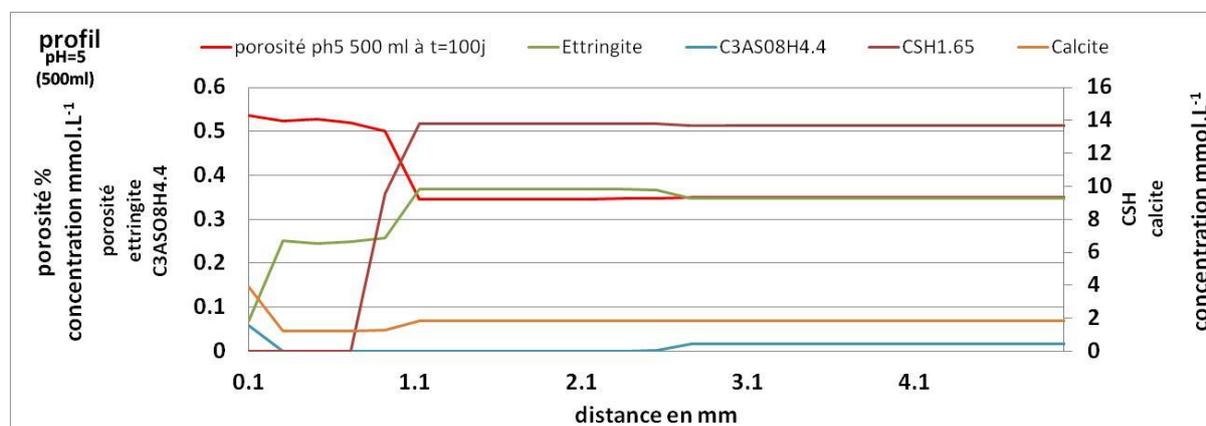


Figure 122 : Profil minéralogique obtenu sur la cellule VIII.2 par la simulation HYTEC.

Dans la Figure 123 sont présentés les profils de porosité des trois échantillons après 100 jours de contact avec une eau toarcienne à pH=5 et pH=8. On observe qu'en fonction du pH et du volume d'attaque, la porosité augmente mais l'ampleur de pénétration ne correspond pas aux observations MEB. A pH=8, par exemple, le front de pénétration dépasse 0,5 mm alors que les observations réalisées sur l'échantillon correspondant (II.2) ne permettent pas de mettre en évidence une quelconque altération.

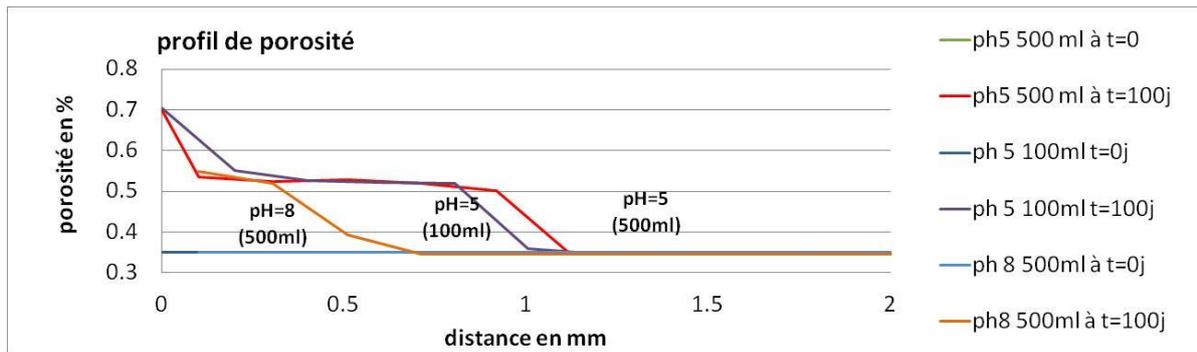


Figure 123 : Profils de porosité obtenus par simulation HYTEC pour les trois configurations expérimentales correspondant aux échantillons VIII.1, VIII.2 et II.2.

Une des clefs pour solutionner ce problème serait de considérer des cinétiques de re-précipitation plus lentes que les cinétiques de dissolution.

## Chapitre 5.5: Discussion et conclusion générale de la partie V

Afin de tester les capacités de confinement, dans le cadre du stockage géologique de  $\text{CO}_2$ , des roches couvertures au niveau de discontinuités artificielles telles que des puits d'injections scellés par un bouchon de ciment, plusieurs configurations expérimentales ont été élaborées. Il a fallu d'abord caractériser le matériau cimentaire sain, puis étudier son comportement en fonction d'un stress chimique (attaque acide). Ensuite, un montage expérimental original consistant à creuser un sillon dans une argilite de Tournemire (Toarcien Supérieur, roche analogue aux roches couvertures) et à le remplir avec de la pâte de ciment a permis de simuler l'interface argilite-pâte de ciment. Le ciment étudié dans cette partie est un ciment de type Oil Well Cement largement utilisé dans les sites d'extraction pétrolière et gazière. Le stress chimique appliqué à ces échantillons correspond à une eau Toarcienne à pH=5 ou à pH=8, et ce, pour des volumes d'attaque de 500 ou de 100 mL.

Les valeurs des paramètres de transport obtenues pour la diffusion du tritium dans le matériau cimentaire sain type OWC ( $D_e = 6,8$  et  $9,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\varepsilon = 35 \pm 5\%$ ) correspondent aux valeurs généralement rencontrées dans la littérature pour des ciments classiques de type CEM I (Ollivier *et al.*, 2008) ( $D_e$  compris entre 5 et  $11 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , et  $\varepsilon$  compris entre 30 et 40 %).

La mise en contact d'une eau Toarcienne à pH=8 (eau à l'équilibre chimique avec la roche couverture) sur la face amont d'un échantillon de pâte de ciment n'a pas engendré de dégradation majeure du matériau cimentaire. Au contraire, une croûte de calcite s'est formée en surface de l'échantillon et elle a entraîné une amélioration des propriétés de confinement de la pâte de ciment, avec un  $D_e$  compris entre  $1,4$  et  $4,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et une porosité comprise entre 12 et 24 %.

En revanche, en présence d'eau Toarcienne enrichie en  $\text{CO}_2$  à pH=5, la pâte de ciment type OWC a été dégradée, et ce, sur plus de 1200  $\mu\text{m}$  pour un volume d'attaque équivalent de 500mL. Cependant, la formation d'une croûte de calcite d'environ 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui obstrue la porosité fait que, pour les deux cellules testées à pH=5, les propriétés de transport qui leurs sont associées sont équivalentes à celles mesurées sur des matériaux non-altérés.

Les expériences en milieu acide ont été réalisées avec des volumes de 100 et de 500 mL. Quelles auraient été les valeurs des paramètres de transport si le volume d'attaque avait été suffisamment important pour que cette croûte de calcite traverse complètement l'échantillon ?

De même, l'interface argilite-pâte de ciment semble être le lieu de dégradations associées à la présence d'une croûte qui se forme longitudinalement à l'interface, sans un effet réel de barrière vis-à-vis du confinement. Dans cette configuration, la croûte de calcite semble protéger le matériau cimentaire à cœur (forme de fuseau) ; mais, un volume d'attaque plus important aurait dégradé intégralement le sillon de pâte de ciment.

La formation d'une croûte de calcite est un phénomène largement observé (Jacquemet *et al.* 2011), mais le « déplacement » de celle-ci au sein de l'échantillon en fonction du volume d'attaque et de son pH l'est beaucoup moins. Nous avons ainsi réussi à reproduire numériquement les courbes de flux expérimentaux en considérant l'existence d'une croûte « imperméable » au sein des échantillons.

En revanche, l'utilisation d'un code de chimie-transport n'a pas permis de reproduire le déplacement de cette croûte au sein des échantillons. La cinétique de précipitation de la calcite est très certainement le paramètre d'ajustement permettant de faire migrer cette croûte au sein des matériaux. Une valeur du taux de précipitation plus faible que celui de dissolution n'a cependant pas été testée ici. Mais, la valeur à attribuer au taux de re-précipitation de la calcite, dans de tels matériaux, est difficilement estimable.



## **Conclusion générale**

Pour atténuer l'effet de serre à la surface du globe dû aux émissions anthropogéniques de CO<sub>2</sub>, il est envisagé de capter le CO<sub>2</sub> rejeté par les industries les plus émettrices puis de le stocker en couches géologiques profondes (Captage et Stockage du CO<sub>2</sub>, CSC).

### **Enjeux et problématiques**

La technique du stockage géologique de CO<sub>2</sub> consiste à injecter, dans des réservoirs souterrains profonds (plus de 500 mètres de profondeur), du CO<sub>2</sub> préalablement capté et acheminé depuis les usines très émettrices en dioxyde de carbone vers le site de stockage. Les réservoirs envisagés pour ce type de stockage sont les veines de charbon profondes, les anciennes réserves souterraines de pétrole et de gaz ou encore les aquifères salins, impropres à la consommation. La roche-couverture située au-dessus des réservoirs doit permettre de confiner le CO<sub>2</sub> à l'échelle des temps géologiques. Or le CO<sub>2</sub> est connu pour être un gaz très réactif. Il acidifie le milieu dans lequel il est injecté. Il est donc primordial de comprendre comment ces roches-couvertures vont réagir, notamment savoir si elles vont conserver leurs propriétés de confinement initiales. La plupart des roches-couvertures présentes sur les sites de stockage envisagés sont de type argilite. Les argilites ont la particularité d'être associées à des propriétés de transport extrêmement faibles, ce qui leur confère un pouvoir de confinement très efficace. Déjà largement étudiées dans le cadre du stockage géologique des déchets radioactifs en tant que « roche-hôte », les argilites en tant que roches-couvertures peuvent néanmoins montrer des points de faiblesse, capables de conduire à d'éventuelles fuites de CO<sub>2</sub> vers la surface. Dans le cadre de cette thèse, et plus généralement du projet ANR CO-LINER, trois points de faiblesse ont été identifiés : la minéralogie même des argilites, l'existence de fissures naturelles en leur sein (scellées par des minéraux carbonatés) et la présence de puits d'injection rebouchés avec du ciment (similaires à des fissures artificielles). Le principal enjeu de la thèse a été de vérifier l'impact du CO<sub>2</sub> sur ces trois points.

### **En cas d'attaque acide, quel rôle va jouer la minéralogie de la roche-couverture sur l'évolution possible de ses propriétés de confinement ?**

Trois types d'argilite provenant du massif de Tournemire (Aveyron, France) et présentant des caractéristiques distinctes (proportion en minéraux carbonatés, propriétés de transport) ont été testés. Ainsi, les Schistes-Cartons se démarquent par la plus grande proportion de calcite (entre 30 et 40%), associée à une plus faible proportion de minéraux argileux (40% au maximum) et des paramètres de transport associés les plus faibles (valeurs de coefficient de diffusion effectif de HTO et HDO de l'ordre  $5 \pm 1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de porosité d'environ  $6 \pm 2\%$ ). Les deux autres niveaux géologiques, le Toarcien Supérieur et le Domérien, présentent des compositions minéralogiques assez similaires avec cependant des propriétés de transport associées plus faibles pour le Domérien (le niveau géologique le plus profond).

Dans nos expériences, les volumes de solution acide engagés n'excèdent pas 200 mL et la valeur de pH la plus faible correspond à une valeur de 4,5. Néanmoins, les trois niveaux géologiques ont clairement réagi aux attaques acides. Les valeurs des paramètres de diffusion ont été doublées dans le cas des mesures réalisées pour les traceurs anioniques, et ce, pour tous les niveaux géologiques. Les traceurs anioniques (<sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>) diffusent en effet dans la porosité la plus large, en raison de la présence des surfaces chargées négativement des argiles qui induit un phénomène d'exclusion anionique. En revanche, les traceurs de l'eau (HTO et HDO) qui explorent l'ensemble du réseau poreux sont moins impactés par l'attaque acide. Ainsi, la forte augmentation de la porosité accessible à une espèce anionique comme le <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> (de 3% à 6%) observée dans le Toarcien Supérieur s'observe également, mais dans une moindre mesure, sur la porosité accessible aux traceurs de l'eau (de 12% à 15%). Cette observation n'est néanmoins pas aussi nette pour l'évolution des valeurs de coefficient de diffusion effectif. L'évolution chimique

des réservoirs amont acidifiés montre incontestablement que les minéraux carbonatés, et en particulier la calcite, se sont dissous. Les observations post-mortem montrent quant à elles que le front de dissolution des phases porteuses de calcium a été plus important dans les échantillons contenant une moindre proportion de calcite. En fait, la disponibilité, plus que la quantité de calcite, semble être la clé pour prédire le comportement des roches-couvertures vis-à-vis du CO<sub>2</sub>. Dans le cas des Schistes-Cartons, une calcite de type micritique est présente en grande quantité, tapissant les parois du réseau poreux ; elle est donc directement accessible à la dissolution. Le front de dégradation dans ce cas a très peu pénétré l'argilite.

Dans nos expérimentations, les propriétés de confinement ont bien été dégradées mais elles ne permettent pas de conclure définitivement quant à l'évolution de leur capacité de confinement vis à vis d'un fluide acide. En effet, notre incapacité à reproduire les évolutions des paramètres diffusifs en y intégrant les observations post-mortem (épaisseur des fronts de dégradation) laisse la question en suspens. Soit les paramètres diffusifs mesurés après altération sont erronés ce qui, pour les données obtenues par exemple pour le Chlore-36, est plus qu'improbable, soit la dégradation qui impacte le confinement a lieu à une échelle plus petite, échelle que nos moyens d'observation ne permettent de mettre en évidence. On pourrait ainsi imaginer la mise en place d'un phénomène de digitation au sein des échantillons, conduisant à l'apparition de chemins préférentiels.

Au terme de ces trois années d'expériences, notre incapacité à modéliser les changements de propriétés de transport observés sur des argilites homogènes en présence d'un fluide acide enrichi en CO<sub>2</sub> nous amène à émettre une hypothèse : deux cinétiques réactionnelles de dissolution des minéraux carbonatés existeraient au sein de ces argilites.

La première réaction de dissolution serait rapide. Elle serait responsable des changements de propriétés de diffusion des argilites mais elle n'est ni observable au microscope électronique à balayage ni même par la chimie des solutions tant les quantités dissoutes sont faibles. La quasi-instantanéité de cette réaction a été mise en évidence *via* deux expériences de diffusion-au-travers menées en parallèle sur des échantillons d'argilite du Toarcien (l'un témoin, l'autre testé avec l'injection simultanée de CO<sub>2</sub> dissout dans la solution du réservoir amont). Comme le montre la Figure 1, la cellule attaquée en CO<sub>2</sub> montre une courbe de flux clairement distincte de celle de la cellule témoin, avec une augmentation instantanée en présence de CO<sub>2</sub> (courbe rouge).

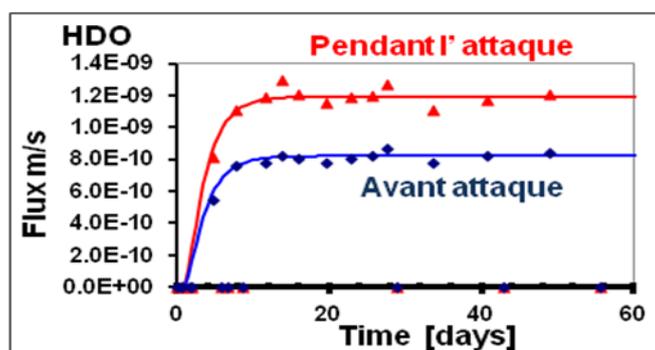


Figure 124 : Courbes de flux de deutérium obtenues sur des échantillons d'argilite du Toarcien Supérieur, courbe de flux pour l'échantillon testé en condition d'équilibre chimique (en bleu) et courbe de flux obtenue en réalisant le traçage en même temps que l'injection de CO<sub>2</sub> (en rouge).

De nouvelles mesures de flux de traceur sur ces échantillons ont ensuite été réalisées un an après ces expériences en maintenant les conditions d'équilibre ou d'acidité des solutions respectives aux échantillons. Aucune évolution majeure n'a été observée sur les propriétés de

transport initialement mesurées. Comme le schématise la figure ci dessous, seule la formation rapide de chemins préférentiels *via* des courts-circuits hydrauliques au sein du réseau poreux pourrait expliquer un tel changement quasi instantané des propriétés de transport des argilites.

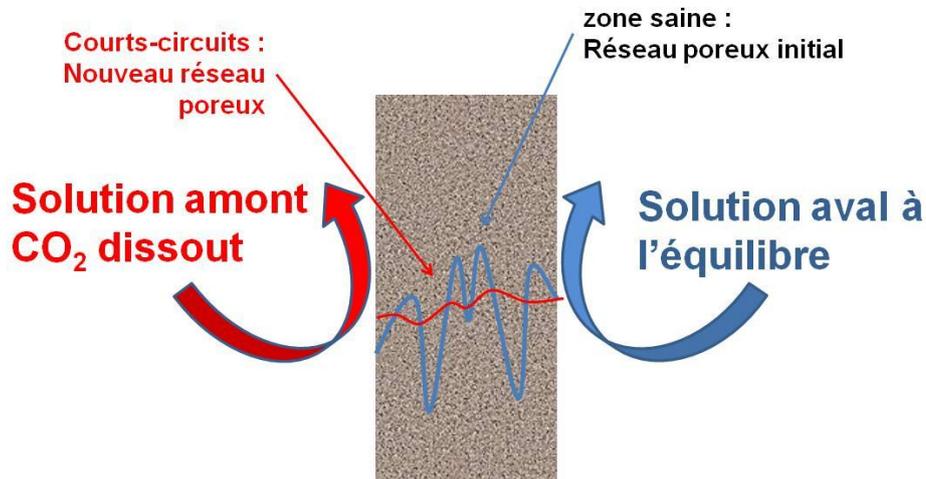


Figure 125 : Première cinétique réactionnelle de dissolution (rapide) au sein des argilites

La seconde réaction serait plus beaucoup plus lente. Elle serait responsable du front de dissolution (400  $\mu\text{m}$ , observable au microscope électronique à balayage dans le cas par exemple du Toarcien Supérieur) et des évolutions chimiques mesurées durant les monitorings des différentes solutions. Le bilan de masse entre la quantité de calcium dissout dans la zone altérée et celle mise en solution est ainsi cohérent. Ce front de dégradation ne serait pas responsable des changements de propriétés de transport des argilites. C'est pourquoi nous ne serions pas capables de reproduire numériquement les réactions chimiques observées lors de nos expérimentations.

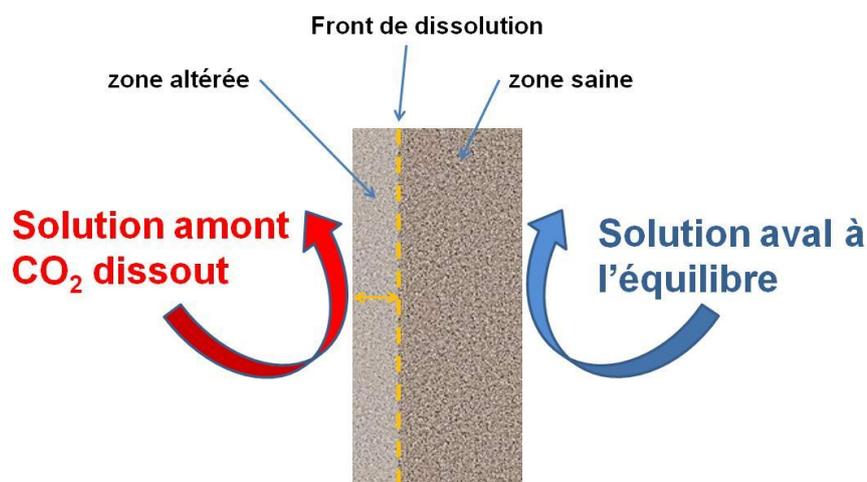


Figure 126 : Deuxième cinétique réactionnelle de dissolution (lente) au sein des argilites

Notre échelle d'investigation ayant été trop macroscopique (quelques microns au MEB), elle n'a pas permis d'observer les effets de la cinétique réactionnelle rapide, responsable des

changements de propriété de transport. Mais, elle a permis de comprendre le mécanisme dissolution/front de dégradation des argilites en fonction de leur minéralogie et de leur texture. Les investigations doivent désormais se focaliser sur la supposée cinétique réactionnelle rapide. Plusieurs protocoles expérimentaux peuvent être envisagés pour quantifier à la fois la formation des courts-circuits hydrauliques et les observer. Une succession d'attaques acides rapides avec une estimation des propriétés de transport entre chaque attaque pourraient être envisagées afin de cerner ce phénomène de cinétique instantanée. Des observations plus précises en microtomographie seraient judicieuses.

De plus, la connaissance des propriétés de transport au sein de la zone altérée obtenue par la cinétique de dissolution « lente » permettrait un meilleur ajustement des modélisations numériques. Une attaque de grande ampleur, amenant le front de dissolution au bout de l'échantillon (ou par extraction de la zone saine) permettrait de réaliser les mesures des propriétés de transport au sein de cette zone altérée.

Enfin, les simulations chimie-transport ont montré qu'elles n'étaient pas assez abouties car plusieurs valeurs de paramètres intrinsèques manquent. Les cinétiques de dissolution sont assez bien connues, mais, la quantité de calcite disponible à la dissolution et sa surface réactive le sont beaucoup moins et sont propres à chacun des niveaux géologiques considérés.

### **La présence de fissure remplie de calcite au sein de la roche-couverture va-t-elle diminuer ses capacités de confinement ?**

Les échantillons recoupés par une fissure scellée par de la calcite montrent, avant attaque acide, des propriétés de confinement tout à fait semblables à celles des échantillons homogènes non fissurés, ainsi que l'avaient déjà observé Motellier et al. (2007). En revanche, les attaques acides ont clairement conduit à la mise en place rapide d'un court-circuit au sein de ces discontinuités. Les observations post-mortem ont montré que le court-circuit serait lié à un effet de chenalisation au sein de la fissure, *via* des dissolutions préférentielles. Cet effet est masqué par un phénomène plus large de dissolution homogène, à la fois à l'entrée de la fissure et au niveau de la roche non fissurée, et qui imprime sa signature à l'évolution chimique de la solution d'attaque. Dans le cas d'un stockage géologique, la présence de telles fissures est un facteur à prendre en compte pour l'évaluation des risques de fuites vers les horizons géologiques supérieurs.

### **L'interface matériaux cimentaires/argilite existant au niveau des puits d'injection peut-elle constituer un court-circuit pour le CO<sub>2</sub> ?**

Toutes les études ont été menées sur un ciment de type Oil Well Cement (OWC). En effet, dans le cas de la réutilisation d'anciens réservoirs de pétrole et de gaz, le CO<sub>2</sub> est amené à être en contact avec ce type de matériau cimentaire, utilisé pour le rebouchage des puits. Au seul regard des évolutions des paramètres de transport dans nos conditions expérimentales, nous pourrions clairement dire que la présence d'un fluide acide (et plus encore d'un fluide à l'équilibre chimique avec l'argilite) améliore les propriétés de confinement. Les observations post-mortem réalisées sur les trois configurations expérimentales investiguées avec les pâtes de ciment (deux solutions à pH=5 de volume 500 et 100 mL et une solution de 500 mL à pH=8) ont révélé l'existence d'une croûte de calcite d'environ 30 µm d'épaisseur, dont la position au sein de l'échantillon était fonction des conditions expérimentales. Elle s'observe ainsi plus en profondeur si le volume d'attaque est plus important, et le pH plus faible. Cette croûte de calcite obstruant la porosité serait responsable de la diminution des paramètres de diffusion, observée à l'échelle de l'échantillon, ainsi que le reproduisent les simulations numériques, en considérant des paramètres de diffusion très faibles pour ce milieu ( $D_e = 2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  & porosité = 1%) et

très forts pour la zone dégradée ( $D_e = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  & porosité = 60%). Néanmoins, il serait intéressant de réaliser une nouvelle expérience avec un volume d'attaque supérieur à 500 mL pour dégrader le milieu suffisamment, de manière à mesurer les paramètres de transport de la seule zone altérée des pâtes de ciment.

Concernant l'interface argilite-ciment, la pâte de ciment injectée dans les deux cellules destinées à cette étude a montré le même comportement chimique que celui observé sur les échantillons de pâte de ciment seule, suggérant le rôle prédominant joué par ce matériau. Cependant, les observations faites par MEB et par microtomographe-X montrent que le front de carbonatation n'est pas seulement perpendiculaire au sens de migration du fluide acide. En effet, au niveau de l'interface argilite-ciment, le front de carbonatation s'observe longitudinalement, laissant une pâte de ciment altérée tout le long de l'interface. Au début de la thèse, connaissant mal la réaction de ce ciment, nous avons opté pour un sillon rempli de pâte de ciment. Une fissure traversant complètement l'échantillon est tout à fait envisageable pour des expériences de diffusion avant puis après attaque acide (à pH=8 en aval et pH=5 en amont).

Les premières simulations réalisées avec le code de chimie-transport HYTEC montrent qu'à l'avenir l'accent doit être mis sur les cinétiques de précipitation afin de pouvoir mieux situer l'endroit où se forme la croûte de calcite au sein de l'échantillon.

Au final, les travaux menés ne permettent pas d'apporter une réponse définitive sur la faisabilité du stockage de  $\text{CO}_2$  en couche géologique profonde dans sa globalité car les conditions expérimentales choisies ne représentent qu'une très faible partie des conditions possibles à envisager dans le cadre d'un stockage. Nous pouvons néanmoins souligner la forte réactivité de toutes les argilites, et ce, malgré les faibles attaques acides infligées. Pour les argilites qui sont traversées par une fissure artificielle ou naturelle, les effets ont parfois même été radicaux, conduisant à une fuite.

En revanche, l'accumulation de données inédites concernant les évolutions chimiques des réservoirs de part et d'autre des échantillons, les évolutions des paramètres de transport et les observations sur solides peuvent constituer une base de données intéressante pour d'éventuels travaux à venir, notamment ceux portant sur la modélisation couplée de la chimie et du transport.

## Références bibliographiques

### Les articles et ouvrages:

**Projet EPICA**, Les secrets du climat des 740 000 dernières années, revue Nature du 10 juin 2004

**IEA** -- CO<sub>2</sub> emission from fuel combustion; edition 2011, <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>.

**Appelo, C. A. J., Postma, D.**, 2004, Geochemistry, Groundwater and Pollution, CRC Press, USA.

**Allard, P., Dajlevic, D., Delarue, C.**, 1989; Origin of carbon dioxide emanation from the 1979 Dieng eruption, Indonesia: Implications for the origin of the 1986 Nyos catastrophe, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 39, 195–206.

**Andreani, M., Gouze, P., Luquot, L., Jouanna, P.**, 2008, Changes in seal capacity of fractured claystone caprocks induced by dissolved and gaseous CO<sub>2</sub> seepage, Geophysical Research Letters, 35, L14404, doi:10.1029/2008GL034467.

**ANDRA**, 2005 dossier Argile - *Evaluation de la faisabilité d'un stockage géologique en formation argileuse*; Référence 266B, France; <http://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/266.pdf>.

**Bachu, S.**, 2000, Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change, Energy Conversion and Management, 41, 953-970

**Bachu, S., Adams J.J.**, 2003, Sequestration of CO<sub>2</sub> in Geological Media in Response to Climate Change: Capacity of Deep Saline Aquifers to Sequester CO<sub>2</sub> in Solution, Energy Conversion and Management, 44, 3151–3175.

**Bachu, S.**, 2002, Sequestration of CO<sub>2</sub> in Geological Media in Response to Climate Change: Road Map for Site Selection Using the Transform of the Geological Space into the CO<sub>2</sub> Phase Space, Energy Conversion and Management, 43, 87–102.

**Bentham, M et Kirby, G.**, 2005, CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers, Oil & Gas Science and Technology-Rev IFP, 60, 559-567.

**Bradshaw, J., Bachu, S., Bonijoly, D., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P. et Mathiassen, O. M.**, 2007, CO<sub>2</sub> storage capacity estimation: Issues and development of standards, International Journal of Greenhouse Gas Control, 1 (1), 62-68.

**Battani A., Deville, E., Faure, J-L., Jeandel, E., Noirez, S., Tocqué, E., Benoît, Y., Schmitz, J., Parlouar, D., Gal, F., Le Pierrès, K., Brach, M., Braibant, G., Beny, C., D., Pokryszka, Z., Charmoille, A., Bentivegna, G., Pironon, J., de Donato, P., Garnier, C., Cailteau, C., Barrès, O., Radilla, G., Bauer, A.**, 2010, Geochemical study of the natural CO<sub>2</sub> emissions in the French Massif Central: How to predict origin, processes and evolution of CO<sub>2</sub> leakage, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 65, 615-633.

**Beaucaire C.**, Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J., 2008, Groundwater characterisation and modelling of water–rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France), *Applied Geochemistry*, 23, 2182–2197.

**Boisson, J.Y.**, Bertrand, L., Heitz, J.F., Golvan, Y., 2001. In Situ and Laboratory Investigations of Fluid Flow Through an Argillaceous Formation at Different Scales of Space and Time, Tournemire Tunnel, Southern France, *Hydrogeology Journal*, 9, 108–123

**Brosse E.**, Magnier, B. Vincent, B., 2005, Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO<sub>2</sub> enriched solutions in core samples: the role of reactive surface area. *Oil & Gas Science and Technology - Rev.IFP*, 60, 287–305.

**Barlet-Gouédard V.**, Rimmelé G., Goffe B, Porcherie O., 2007, Well Technologies for CO<sub>2</sub> Geological Storage: CO<sub>2</sub>-Resistant Cement, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 62, 325-334

**Bildstein, O.**, Kervévan, C., Lagneau, V., Delaplace, P., Crédoz, A., Audigane, P., Perfetti, E., Jacquemet, N., Jullien, M., 2010, Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO<sub>2</sub> storage: Evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 65, 485-502.

**Canadell J.G.** et al., 2007, Saturation of the terrestrial carbon sink. In: *Terrestrial Ecosystems in a Changing World*, Canadell JG, Pataki D, Pitelka L(eds.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 59-78.

**CO<sub>2</sub>GeoNet** brochure "What does CO<sub>2</sub> geological storage really mean?" [http://www.co2geonet.com/UserFiles/file/Rowena/CO2GeoNet%20GB%20updated\\_protected.pdf](http://www.co2geonet.com/UserFiles/file/Rowena/CO2GeoNet%20GB%20updated_protected.pdf)

**Celia M.A.**, S. Bachu, J.M. Nordbotten, S.E. Gasda, H.K. Dahle, 2005, Quantitative estimation of CO<sub>2</sub> leakage from geological storage: Analytical models, numerical models and data needs. *Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. (GHGT-7)*, September 5–9, 2004, Vancouver, Canada, v.I, 663-672

**Cantucci, B.**, Montegrossi, G., Vaselli, O., Tassi, F., Quattrocchi, F., Perkins, E. H., 2009, Geochemical modeling of CO<sub>2</sub> storage in deep reservoirs: The Weyburn Project (Canada) case study, *Chemical Geology*, 265 (1-2), 181-197

**Crank, J.**, 1975. *The Mathematics of Diffusion*, second ed., Pergamon Press, Oxford.

**Damen K.**, Faaij A., Turkenburg W. 2006, Health, safety and environmental risks of underground CO<sub>2</sub> storage – Overview of mechanisms and current knowledge , Report NWS-E-2003-30, ISBN 90-393-3578-8.

**Duguid A.**, Celia M. A., 2004, Geologic CO<sub>2</sub> sequestration in abandoned oil and gas fields and human health risk assessment, *Proceedings of the 5th Annual Conference on Carbon Captage and Sequestration*, May 8-11, 2006, Monitor and Exchange Publications and Forum, Washington, D.C.

- Duan, Z. H.**, Moller, N., Weare, J. H., 1992, An equation of state for the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2605-2617.
- Descostes, M.**, Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008, Diffusion of anionic species in CallovoOxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France), *Applied Geochemistry* 23, 655-677.
- Duguid A.**, Radonjic, M., Scherer, G. W., 2006, The effect of CO<sub>2</sub> sequestration on oil well cements, Department of Civil and environmental engineering, Princeton university, Princeton, NJ 08544.
- Frasca B.**, Savoye S., Wittebroodt C., Leupin O.X., Descostes M., Grenut B., Etep-Batanken J., Michelot J.-L, 2012. Influence of redox conditions on iodide migration through a deep clay formation (Toarcian argillaceous rock, Tournemire, France), *Applied Geochemistry*, 27, 2453-2462.
- Fleury, M.**, Pironon, J., Le Nindre, Y. M., Bildstein, O., Berne, P., Lagneau, V., Broseta, D., Pichery, T., Fillacier, S., Lescanne, M., Vidal, O., 2010, Evaluating Sealing Efficiency of Caprocks for CO<sub>2</sub> Storage: an Overview of the Geocarbone-Integrity Program and Results, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 65, 1-10.
- Gasda, S.E.**, S. Bachu, M.A. Celia, 2004: The potential for CO<sub>2</sub> leakage from storage sites in geological media: analysis of well distribution in mature sedimentary basins. *Environmental Geology*, 46, 707–720.
- Grunau H.R.**, 1987, A worldwide look at the cap-rock problem, *J. Petrol. Geology*, 10, 245–266
- Guide Delachaux**, 2001 : guide des minéraux, roches et fossils, Editeurs **Delachaux Et Niestlé**. 336 pp.
- Golubev, S. V.**, Pokrovsky, O. S., Schott, J., 2005, Experimental determination of the effect of dissolved CO<sub>2</sub> on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 degrees C, *Chemical Geology*, 217, 227-238.
- Holt, T.**, Jensen, J.-L, Lindeberg, E., 1995, Underground storage of CO<sub>2</sub> in aquifers and oil reservoirs, *Energy Conversion and Management*, 36, 535-538.
- Hitchon, B.**, Gunter, W. D., Gentzis, T, Bailey, R. T., 1999, Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association, *Energy Conversion and Management*, 40, 825-843
- Haszeldine, R.S.**, Quinn, O., England, G., Wilkinson, M., Shipton, Z.K., Evans, J.P., Heath, Crosse, L., Ballentine, C.J. and Graham, C.M., 2005, Natural Geochemical Analogues for Carbon Dioxide Storage in Deep Geological Porous Reservoirs, a United Kingdom Perspective. *Oil and Gas Sci. and Tech. – Rev. IFP*, 60, 33 – 49.

**Hobson, K.A.**, Bowen, G., Wassenaar, L.I., Ferrand, Y., Lormee, H., 2004d, Using stable hydrogen and oxygen isotope measurements of feathers to infer geographical origins of migrating European birds. *Oecologia*, 141, 477–488

**IPCC** – Carbon Dioxide Capture and Storage 2005

**IPCC** --Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, 2006

**IPCC** – Climate Change 2007

**IPCC** --rapport de synthèse 2007

**INERIS**, 2010 Rapport n°1 : les risques en phase d'injection, rapport d'études DRS-08-95145-11842B

**INRS**, la fiche toxicologique (FT 238),  
<http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%20238>

**Petit J.R.**, Jouzel J. *et al.*, 1999, Climate and atmospheric history of the post 420 000 years from Vostok ice core in Antarctica, *Nature* 399, 429-436

**Jacquier, P.**, Beaucaire, C., Ly, J., 2004. The ion-exchange properties of the Tournemire argillite. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Applied Clay Science*, 26, 163-170.

**Lasaga, A. C.**, 1984, Chemical-kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, 89, 4009–4025.

**Lothenbach B., Winnefield E.**, 2006, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 36, 209-206

**Michard G.** 2002. Chimie des eaux naturelles. - Principes de géochimie des eaux. Publisud 461 pp.

**Matray J.-M.**, Savoye S., Cabrera J., 2007, Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France), *Engineering Geology*, 90, 1–16.

**Motellier S.**, Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto. J-C, 2007, Evaluation of Tritiated Water Diffusion Through the Toarcian Clayey Formation of the Tournemire Experimental Site (France), *Journal of Contaminant Hydrology*, 94, 99–108.

**Motellier S.**, Yahiaoui, S., Thoby, D., Alberto, J.C., Berne, P., 2006. Détermination des paramètres de transport de HTO, I et Cl dans l'argillite de Tournemire. Rapport Technique LITEN n° LITEN/DR/2006.

**Milestone N.B.**, Sugama T., Kukacka L.E., Carciello N., 1986, Carbonation of Geothermal Grouts - Part 1: CO<sub>2</sub> Attack at 150°C, *Cement and Concrete Research*, 16, 941-950.

**Newell, D. L.**, Kaszuba, J. P., Viswanathan, H. S., Pawar, R. J., Carpenter, T., 2008, Significance of carbonate buffers in natural waters reacting with supercritical CO<sub>2</sub>: Implications for monitoring, measuring and verification (MMV) of geologic carbon sequestration, *Geophysical Research Letters*, 35, L23403, doi:10.1029/2008GL035615.

**Pelejero C.**, Calvo, E., Hoegh-Guldberg, O., 2010, Paleo-perspectives on ocean acidification, in *Ecology and Evolution*, 25, 332-344.

**Pokryszka Z.**, Lafortune, S., Lagny, C., Charriere, D., Bichet, X., Gombert P. Towards a better knowledge of coal deposits potential to be carbon dioxide storage reservoirs through a better characterization of adsorption processes of mixed CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> gas phases. Résumés de la 23ème Reunion des sciences de la terre (RST), 25-29 octobre 2010, Bordeaux, pp. 233-234.

**Patriarche D.**, Michelot, J-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 1.Chloride as natural tracer for mass transport. Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resour. Res.*, 40, W01516. doi:10.1029/2003WR002600.

**Pokrovsky, O. S.**, Golubev, S. V., Schott, J., 2005, Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 degrees C and 0 to 50 atm pCO<sub>2</sub>, *Chemical Geology*, 217, 239-255.

**Pokrovsky, O. S.**, Golubev, S. V., Schott, J., Castillo, A., 2009, Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circum neutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55 atm pCO<sub>2</sub>: New constraints on CO<sub>2</sub> sequestration in sedimentary basins, *Chemical Geology*, 265, 20-32.

**Palandri, J. L., 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.

**Rojey A.**, 2011, *L'avenir En Question ; Changer Pour Survivre*, édition Armand Colin.

**Rojey A.**, Tocqué. E., 2011. "Captage Et Stockage Géologique De CO<sub>2</sub> CSC": Techniques de l'Ingénieur, référence IN115, 1-14.

**Rojey A.**, Torp, T. A., 2005, Capture and geological storage of CO<sub>2</sub>: An overview, *oil & Gas Science and Technology -Rev.IFP*, 60, 445-448

**Randhol P.**, Valencia K., Taghipour A., Akervoll I., Manfred Carlsen I., 2007, Ensuring well integrity in connection with CO<sub>2</sub> injection, *Rapport SINTEF*, 27/12/2007: 59 p.

**Savoye S.**, Michelot, J.L., Altinier, M., Lemius., S., 2008, Origin of Pore-water Isotopic Anomalies Near Fractures in the Tournemire Shales, *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S87-S94.

**Savoye S.**, Cabrera, J., Matray, J.-M., 2003. Different hydraulic properties of single fractures in argillaceous medium: the case of the IRSN Tournemire site (France. In: Krasny, J., Hrkal, Z., Bruthans J., Eds.), *Groundwaters in Fractured Rocks*, IHP-VI, series on groundwater, No.7, 383-384.

**Savoie S.**, Michelot, J.L. Bensenouci, F., Matray, J.M., Cabrera, J., 2008. Transfers Through Argillaceous Rocks over Large Space and Time Scales: Insights Given by Water Stable Isotopes, *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S67–S74.

**Savoie, S.**, Page, J., Puente, C., Imbert, C., Coelho, D., 2010, A new experimental approach for studying diffusion through an intact and unsaturated medium: a case study with Callovo–Oxfordian argillite, *Environmental Science and Technology*, 44, 3698–3704.

**Savoie, S.**, Goutelard, F., Beaucaire, C., Charles, Y., Fayette, A., Herbette, M., Larabi, Y., Coelho, D., 2011, Effect of temperature on the containment properties of argillaceous rocks: the case study of Callovo–Oxfordian claystones, *Journal of Contaminant Hydrology*, 125, 102–112

**Savoie, S.**, Frasca, B., Grenut, B., Fayette, A., 2012a, How mobile is iodide in the Callovo–Oxfordian claystones under experimental conditions close to the in situ ones? *Journal of Contaminant Hydrology*, 142-143, 82-92.

**Savoie, S.**, Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., Coelho, D., 2012b, Mobility of Cesium through the Callovo-Oxfordian Claystones under Partially Saturated Conditions. *Environmental Science and Technology*, 46, 2633-2641.

**Sarazin, G.**, Michard, G., Prevot, F., 1999. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. *Water Research*, 33, 290-294.

**Tinseau, E.**, Bartier, D., Hassouta, L., Devol-Brown, I., Stammose, D., 2006, Mineralogical Characterization of the Tournemire Argillite after In Situ Interaction with Concretes, *Waste Management*, 26, 789-800.

**Tertre, E.**, Ferrage, E., Bihannic, I., Michot, L.J., Pret, D., 2011, Influence of the Ionic Strength and Solid/solution Ratio on Ca(II)-for-Na<sup>+</sup> Exchange on Montmorillonite. Part2: Understanding the Effect of the m/V Ratio. Implications for Pore Water Composition and Element Transport in Natural Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 334–47.

**Van Der Meer, B.**, 2005, Carbon dioxide storage in natural gas reservoir, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60, 527-536.

**Voormeij, D. A.**, Simandl, G. J, 2003, Geological and mineral sequestration options: a technical review, *Geological Fieldwork*, 265-275

**Wittebroodt, C.**, Savoie, S., Frasca, B., Gouze, P., Michelot, J.L., 2012. Diffusion of HTO, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> and <sup>125</sup>I<sup>-</sup> in Tournemire argillite samples: Effects of initial iodide concentration and ionic strength. *Applied Geochemistry*, 27, 1432-1441.

**Xu, T. F.**, Sonnenthal, E., Spycher, N., Pruess, K., 2006, TOUGHREACT - A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO<sub>2</sub> geological sequestration, *Computers & Geosciences*, 32, 145-165.

**Xu, T.**, Kharaka, Y. K., Doughty, C., Freifeld, B. M., Daley, T. M., 2010, Reactive transport modeling to study changes in water chemistry induced by CO<sub>2</sub> injection at the Frio-I Brine Pilot, *Chemical Geology*, 271, 153-164.

**Xu, T.**, Apps, J. A., Pruess, K., 2004b, Numerical simulation of CO<sub>2</sub> disposal by mineral trapping in deep aquifers, *Applied Geochemistry*, 19, 917-936.

## Les thèses:

**Bachaud P.**, 2010, Stockage du CO<sub>2</sub> dans les aquifères profonds : Etude en conditions réelles des propriétés de confinement des roches de couverture et de leur altération, Thèse de Doctorat de l'INPL.

**Bensenouci F.**, 2012, Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au sein des formations argileuses compactées, Thèse de Doctorat de l'Université Paris-XI.

**Dauzère A.**, 2010, Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers.

**Frasca B.**, 2011, Migration de l'iode et du sélénium au travers de roches argileuses, Thèse de Doctorat de l'Université Paris-XI.

**Luquot L.**, 2008, Quantification expérimentale à l'échelle mésoscopique des processus réactionnels dans le cadre de l'injection de CO<sub>2</sub> dans les roches carbonatées et silicatées, Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier II.

**Peyaud J-B.**, 2002, Diagenèse et transferts en milieu argileux fracturé, Thèse de Doctorat de l'Université Paris-XI.

## Les sites internet:

[www.captage-stockage-valorisation-co2.fr](http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr)

[www.calculateurcarbone.org](http://www.calculateurcarbone.org)

[www.co2geonet.com](http://www.co2geonet.com)

[www.co2crc.com.au](http://www.co2crc.com.au)

[www.guardian.co.uk](http://www.guardian.co.uk)

<http://groupe-images.inpl-nancy.fr>

[www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)

[www.iaea.org](http://www.iaea.org)

[www.iea.org](http://www.iea.org)

[www.sccs.org.uk](http://www.sccs.org.uk)

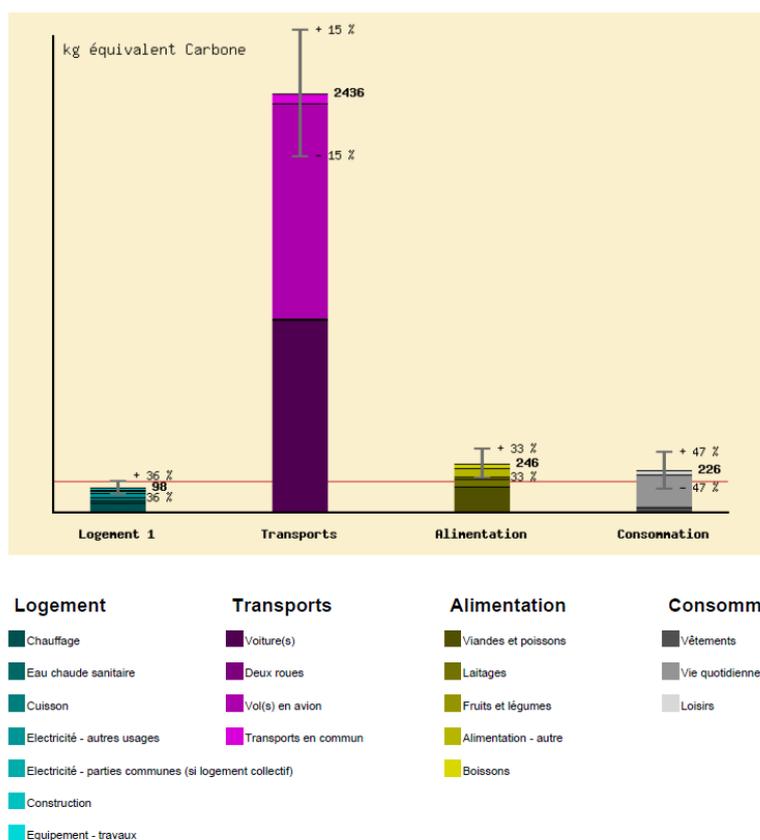
[www.total.com](http://www.total.com)

# Annexes

## Annexe 1 : Mon bilan carbone



### Résultats de votre BILAN CARBONE™ Personnel



L'histogramme ci-dessus représente la répartition des émissions de gaz à effet de serre engendrées par vos consommations selon les quatre grandes catégories d'émission correspondant aux quatre parties du questionnaire[1].

La barre horizontale rouge représente la hauteur moyenne que les barres de l'histogramme devraient ne pas dépasser pour que votre mode de vie puisse être qualifié de durable du point de vue des émissions de gaz à effet de serre que ce mode de vie engendre. Cette barre horizontale correspond à une quantité totale annuelle d'émissions de gaz à effet de serre de 700 kg équivalent Carbone[2]. Sa hauteur correspond donc à 700 kg eq. Carbone, divisés par le nombre de barres de l'histogramme. Autrement dit, si vous ne possédez qu'un seul logement, la hauteur correspond à 700/4 = 175 kg eq. C, si vous en possédez deux la hauteur correspond à 700/5 = 140 kg eq. C, etc.



# BILAN CARBONE™ PERSONNEL

## Page Résultats

### Total de vos émissions

La quantité totale de gaz à effet de serre émis en moyenne chaque année dans l'atmosphère afin de satisfaire les consommations associées à votre mode de vie s'élève à :

**3 006 kilogrammes équivalent Carbone, avec une incertitude de : 20 %.**

Cette quantité est équivalente à la quantité de gaz à effet de serre émise par une voiture de faible puissance effectuant un trajet de : 54 658 kilomètres[3].

#### Remarques :

- \* Ceci prend en compte uniquement vos émissions individuelles (et non celles des éventuelles autres personnes qui partagent votre foyer).
- \* Ceci ne prend pas en compte les émissions associées à l'ensemble des services publics dont vous pouvez bénéficier en tant que citoyen.
- \* A l'exception des trajets domicile-travail, ceci ne prend pas en compte les émissions engendrées par votre activité professionnelle (par exemple le chauffage de votre bureau si vous travaillez dans un bureau).
- \* Le total des émissions annuelles d'un français moyen (obtenues en divisant le total des émissions annuelles nationales par le nombre d'habitants, en prenant donc en compte l'ensemble des émissions de tous les secteurs d'activité du pays) s'élève à : 2 800 kg equ. C par an.

### Répartition de vos émissions

	Emissions en kg equ. C	Incertitude en %
Logement 1	98,4	36
Transports	2 435,9	15
Alimentation	246,3	33
Consommation	225,7	47
<b>Total</b>	<b>3 006,2</b>	<b>20</b>

[1] Chaque barre est constituée de blocs empilés dont les couleurs correspondent à différents usages ou consommations. Les correspondances entre les couleurs et les usages ou consommations sont données par la légende ci-dessus. Les valeurs exactes des émissions de gaz à effet de serre pour chaque usage ou consommation sont fournies dans les tableaux au bas de la page. La hauteur de chaque bloc correspond à la quantité de gaz à effet de serre émis du fait de l'usage ou de la consommation correspondant(e). Deux blocs successifs sont séparés par une barre horizontale noire. Si vous avez indiqué que vous disposez de plusieurs logements, les émissions associées à chaque logement sont représentées de manière indépendante (une barre de l'histogramme par logement). Le segment vertical centré en haut de chacune des barres représente l'incertitude sur le montant des émissions de gaz à effet de serre représenté par cette barre. Autrement dit, pour chacune des barres de l'histogramme, il est peu vraisemblable que le montant réel de vos émissions de gaz à effet de serre pour le logement ou la catégorie correspondant(e) soit plus élevé que la valeur correspondant à l'extrémité supérieure de ce segment, comme il est peu vraisemblable que ce montant soit moins élevé que la valeur correspondant à son extrémité inférieure.

[2] Ce chiffre est obtenu en divisant par quatre le montant le total des émissions annuelles brutes d'un français en moyenne (2800 kg équivalent Carbone, voir note ci-dessous). En réalité, cette division par quatre est pour partie une convention, car il n'existe pas de définition scientifique rigoureuse de la quantité maximale de gaz à effet de serre que l'humanité peut se permettre d'émettre chaque année pour que son mode de vie puisse être qualifié de durable. Pour davantage d'explications, voir la page de la FAQ sur cette question

[3] Calcul basé sur une automobile émettant 55 grammes équivalent carbone (ou encore 202 grammes de CO<sub>2</sub>) par kilomètre. La moyenne des émissions affichées par les constructeurs pour les véhicules neufs est actuellement d'environ 150 grammes de CO<sub>2</sub> par kilomètre (si cette moyenne avait été retenue, le nombre de kilomètres aurait donc été supérieur d'environ 30%). Mais, outre que ces émissions théoriques sont toujours dépassées en pratique, elles ne tiennent compte ni des émissions liées à la fabrication de la voiture, ni de celles liées à son entretien, ni enfin de celles liées au raffinage et au transport du carburant. Le calcul proposé ici est donc basé sur un chiffre plus proche des émissions moyennes réelles au kilomètre des voitures actuelles, et qui tient compte des émissions liées à la fabrication des véhicules (mais pas à leur entretien), ainsi qu'au raffinage et au transport du carburant.

[4] Le chiffre de 2800 kg équivalent Carbone est obtenu en divisant le total des émissions brutes de gaz à effet de serre ayant lieu chaque année sur le territoire français par le nombre d'habitants de ce territoire. Ce chiffre représente donc le total des émissions annuelles brutes de gaz à effet de serre d'un citoyen français en moyenne. Pour davantage d'explications, voir la page de la FAQ sur cette question

## Les ciments

### I Généralités

#### A. Définitions

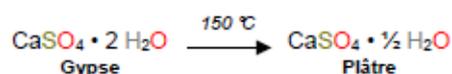
Un **ciment** est une substance que l'on met en place sous forme de pâte et qui **durcit grâce à des réactions chimiques** lorsque l'on **ajoute de l'eau**. On parle de **liant hydraulique**.

Le **clinker** est le matériau que l'on obtient **juste après le mélange d'argile et de calcite**. Avec certains ajouts (sulfates), on obtient du ciment.

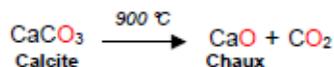
Le **mortier** est constitué de 2 parts de ciment, 6 parts de sable et une part d'eau. Le **béton** est formé de ciment, de gravillons, d'eau et d'air.

#### B. Historique

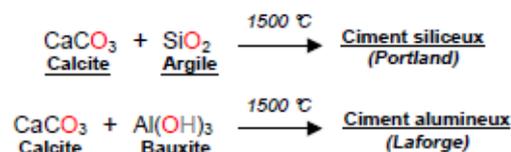
Les premiers ciments dataient de l'Égypte Ancienne. Ils fabriquaient en fait du **plâtre** à partir de **gypse**.



Les Romains produisaient de la chaux à partir de la calcite. C'est un liant peu efficace.



Le ciment moderne a été inventé au **XIX<sup>e</sup> siècle**. Il est fabriqué à partir de calcite et d'argile.



### II Ciment siliceux (Portland)

#### A. Composition chimique

##### 1) Composition chimique massique

On observe que le ciment est **exclusivement constitué d'oxydes**. La **majeure partie** est formée de **chaux** (provenant de la **calcite**) et de **silice** (provenant de l'**argile**). La **plupart des oxydes proviennent de l'argile** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ). Les sulfates font partie des **ajouts du clinker**.

CaO	63 %	MgO	2 %
SiO <sub>2</sub>	20 %	SO <sub>3</sub>	2 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 %	Autres oxydes	4 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %		

## 2) Notation cimentière

Pour simplifier l'écriture, les cimentiers utilisent une notation particulière pour noter les différents constituants.

CaO	C	CO <sub>2</sub>	Ċ
SiO <sub>2</sub>	S	SO <sub>3</sub>	Ṡ
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	H <sub>2</sub> O	H

## B. Composition minéralogique

Il y a 4 phases majoritaires dans un clinker :

- ➔ Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> ou C<sub>3</sub>S, la **alite** composant **50 à 70 %**
- ➔ Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ou βC<sub>2</sub>S, la **bélite** composant **10 à 30 %**
- ➔ Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ou C<sub>3</sub>A, les **aluminates** composant **5 à 12 %**
- ➔ Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub> ou C<sub>4</sub>AF, les **ferrites** composant **5 à 12 %**

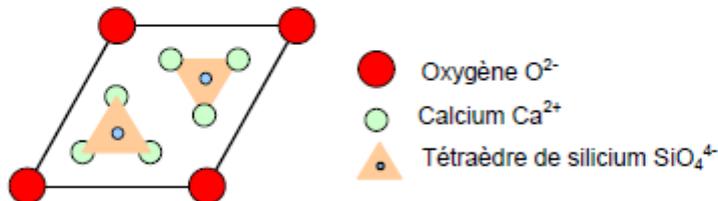
Pour finaliser le ciment, on ajoute au clinker :

- ➔ CaSO<sub>4</sub> ou C $\dot{S}$ , l'**anhydrite**
- ➔ CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O ou C $\dot{S}$ H<sub>2</sub>, le **gypse**

### 1) La alite

La alite pure est formée de **75 % de chaux** (CaO) et de **25 % de silice** (SiO<sub>2</sub>). Elle peut contenir de nombreuses autres traces d'oxydes. Elle possède de nombreuses formes allotropiques différentes en fonction de la température.

#### ➤ Structure cristallographique

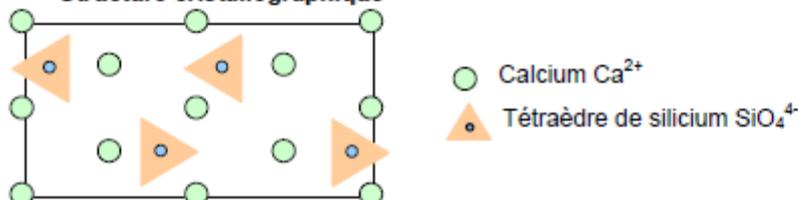


Les tétraèdres de silicium sont isolés par des ions de calcium, ce qui rend les ions O<sup>2-</sup> plus libres. La alite est donc assez basique. Cependant elle est tout de même moins basique que C<sub>3</sub>A, donc moins réactive vis-à-vis de l'eau.

### 2) La bélite

La bélite pure est formée de **66 % de chaux** (CaO) et de **33 % de silice** (SiO<sub>2</sub>). Elle peut contenir de d'autres traces d'oxydes, notamment Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elle possède quelques formes allotropiques.

#### ➤ Structure cristallographique

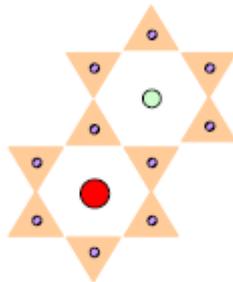


On observe qu'il n'y a pas d'oxygène peu lié aux autres atomes. Les atomes de calcium et de silicium partagent les mêmes oxygènes. La bélite est donc peu réactive vis-à-vis de l'eau.

### 3) Les aluminates

Les aluminates purs sont formés de 75 % de chaux (CaO) et de 25 % d'aluminate (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Elle peut contenir de d'autres traces d'oxydes, notamment Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>. Elle possède quelques formes allotropiques.

#### ► Structure cristallographique



- Oxygène O<sup>2-</sup>
- Calcium Ca<sup>2+</sup>
- ▲ Octaèdre d'aluminate Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>6-</sup>

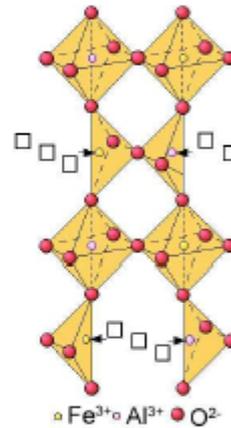
La structure cristalline présente des cycles d'aluminates fortement liés entre eux. Les oxygènes sont libres sont donc très peu liés, ce qui rend ce cristal très basique. C'est le plus réactif vis-à-vis de l'eau.

### 4) Les ferrites

Les aluminates purs sont formés de 66 % de chaux (CaO), de 16 % d'aluminate (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de 16 % de ferrite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). On l'appelle aussi brown-millerite. Ce cristal donne sa couleur au ciment. Il est ferromagnétique.

#### ► Structure cristallographique

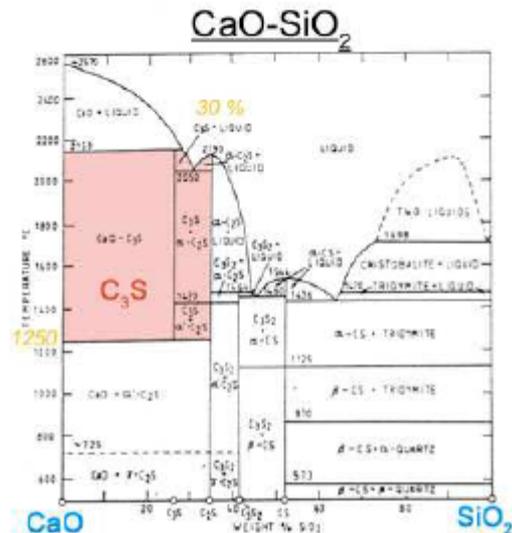
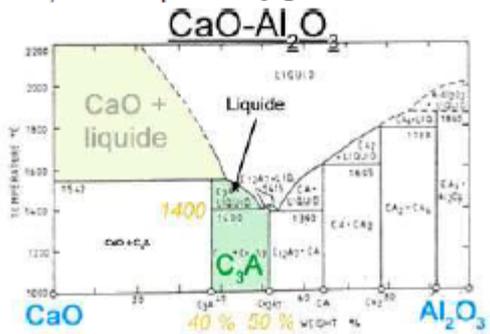
Les sites tétraédriques et octaédriques sont partagés entre l'aluminium et le fer. Le calcium est lui en coordination 7. Les atomes d'oxygènes sont fortement liés.



- Fe<sup>3+</sup> / Al<sup>3+</sup>
- O<sup>2-</sup>

## C. Diagrammes de phase

CaO réagit avec SiO<sub>2</sub> pour former C<sub>3</sub>S. Il faut alors aller jusqu'à 1250°C. La composition en SiO<sub>2</sub> doit être inférieure à 30 %, sinon on produit C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ou CS.



On veut que CaO réagisse avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de manière à former C<sub>3</sub>A. On observe qu'il faut une température supérieure à 1400°C. Cependant, il faut éviter de former de la chaux, il ne faut donc pas dépasser 1550°C. Il est important d'avoir une phase liquide, la composition en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doit alors être comprise entre 40 et 50%.

### D. Calcul de Bogues

A partir de la composition chimique, on en déduit la composition cristallographique du ciment grâce aux calculs de Bogue.

→ Tout Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> va dans C<sub>4</sub>AF :  
 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{C}_4\text{AF})$

→ Tout le Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> restant va dans C<sub>3</sub>A :  
 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{C}_3\text{A})$

→ Tout le SiO<sub>2</sub> va dans C<sub>3</sub>S et βC<sub>2</sub>S :  
 $n(\text{SiO}_2) = n(\text{C}_3\text{S}) + n(\beta\text{C}_2\text{S})$

→ Tout le CaO va dans ces 4 phases :  
 $n(\text{CaO}) = 4 n(\text{C}_4\text{AF}) + 3 n(\text{C}_3\text{A}) + 3 n(\text{C}_3\text{S}) + 2 n(\beta\text{C}_2\text{S})$

Ex :

Oxydes	M	m	n	Cristal	M	m	n
CaO	56.1	63	1.12	C <sub>3</sub> S	228.4	59.87	0.2
SiO <sub>2</sub>	60.1	20	0.33	βC <sub>2</sub> S	172.3	12.17	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	6	0.06	C <sub>3</sub> A	270.3	10.82	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.6	3	0.02	C <sub>4</sub> AF	486	9.14	0.019

## III Chimie et technologie de la clinkérisation

### A. Fabrication du clinker

La cimenterie utilise du **calcaire** et de l'**argile**, elle se trouve souvent près d'une carrière. Le calcaire est *majoritairement du carbonate de calcium* (CaCO<sub>3</sub>), tandis que l'argile est un *mélange complexe de silice* (SiO<sub>2</sub>), *d'aluminate* (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec des *impuretés* et souvent *hydratée*.



Ces deux minerais sont broyés puis mélangés à 100°C. C'est l'étape de **préhomogénéisation**. Cette étape consomme beaucoup d'énergie fossile afin de **retirer l'eau de l'argile**.

Le mélange est alors **précalciné à 800°C** avant d'entrer dans le **four tournant**. Cette précalcination entraîne la **formation de chaux** :  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

Le four tournant est une grande structure inclinée, avec un gradient de température allant de la formation de la chaux (800°C) jusqu'à la clinkérisation (1450°C).

Le clinker est alors refroidi à la sortie du four grâce à des souffleries. On abaisse brutalement la température à 100°C pour faire une trempe. Les gaz chauds sont récupérés pour chauffer l'entrée du four.

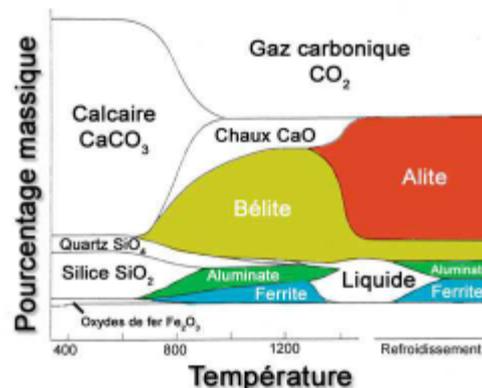
On ajoute ensuite des sulfates, sous forme de gypse, au clinker à 100°C. On ne peut pas le mettre avant la clinkérisation, sinon on risquerait de former du plâtre. On broie ensuite le ciment sous forme de sable/gravier.

## B. Réactions chimiques

### 1) Clinkérisation

À partir de 650°C, le calcaire commence à former de la chaux et du gaz carbonique. Celle-ci réagit rapidement avec les matières siliceuses pour former des aluminates et des ferrites (qui restent en faible proportion). Une fois consommés, une grande partie devient de la béélite.

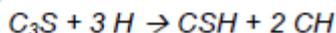
Le système reste stable jusqu'à 1200°C où du liquide se forme. La quantité de liquide dépend du rapport entre aluminates et ferrites. Celui-ci est très important puisqu'il permet la réaction entre la béélite et la chaux pour former de la alite.



### 2) Réactions entre le clinker et l'eau

Le clinker est sous forme de petits grains allant de 2 à 90 µm de diamètre. Il possède une grande surface spécifique de 30 dm<sup>2</sup>/g. On calcule cette surface en mesurant le temps que met en certaine quantité d'air pour traverser un gramme de clinker. C'est la méthode Blaire.

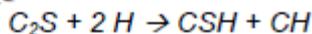
#### ► Alite C<sub>3</sub>S



La alite réagit avec l'eau en formant le gel CSH ainsi que de la chaux vive, qui recristallise en chaux éteinte. Celle-ci possède une structure en couche. Cette phase donne la meilleure résistance à la compression.

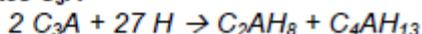
Le gel CSH est une structure fibreuse contenant les impuretés du ciment. Sa formation s'accompagne d'une expansion du volume du ciment.

#### ► Béélite C<sub>2</sub>S

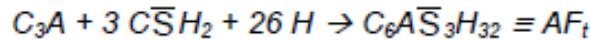


La béélite réagit avec l'eau de la même manière que C<sub>3</sub>S, mais elle a donné une résistance à la compression moins bonne que la alite.

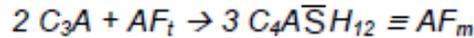
#### ► Aluminates C<sub>3</sub>A



Les aluminates forment la phase la plus réactive vis-à-vis de l'eau. Elle réagit rapidement, mais elle ne doit pas réagir trop vite pour que le ciment puisse être mis en forme.



Les sulfates permettent de ralentir la réaction entre les aluminates et l'eau. Ils permettent la formation d'aiguilles d'ettringite Af<sub>t</sub>.



Les aiguilles d'ettringite évoluent au cours du temps pour former la phase AF<sub>m</sub>. Cette phase possède une structure lamellaire hexagonale, qui peut contenir des anions (sulfates et carbonates).

### C. Hydratation du ciment

Lorsque l'on ajoute de l'eau au ciment, une partie des ions va en solution ; c'est la prise du ciment. Une fois à saturation, la phase C<sub>3</sub>A la plus réactive réagit de manière exothermique pour former des aiguilles d'ettringite.

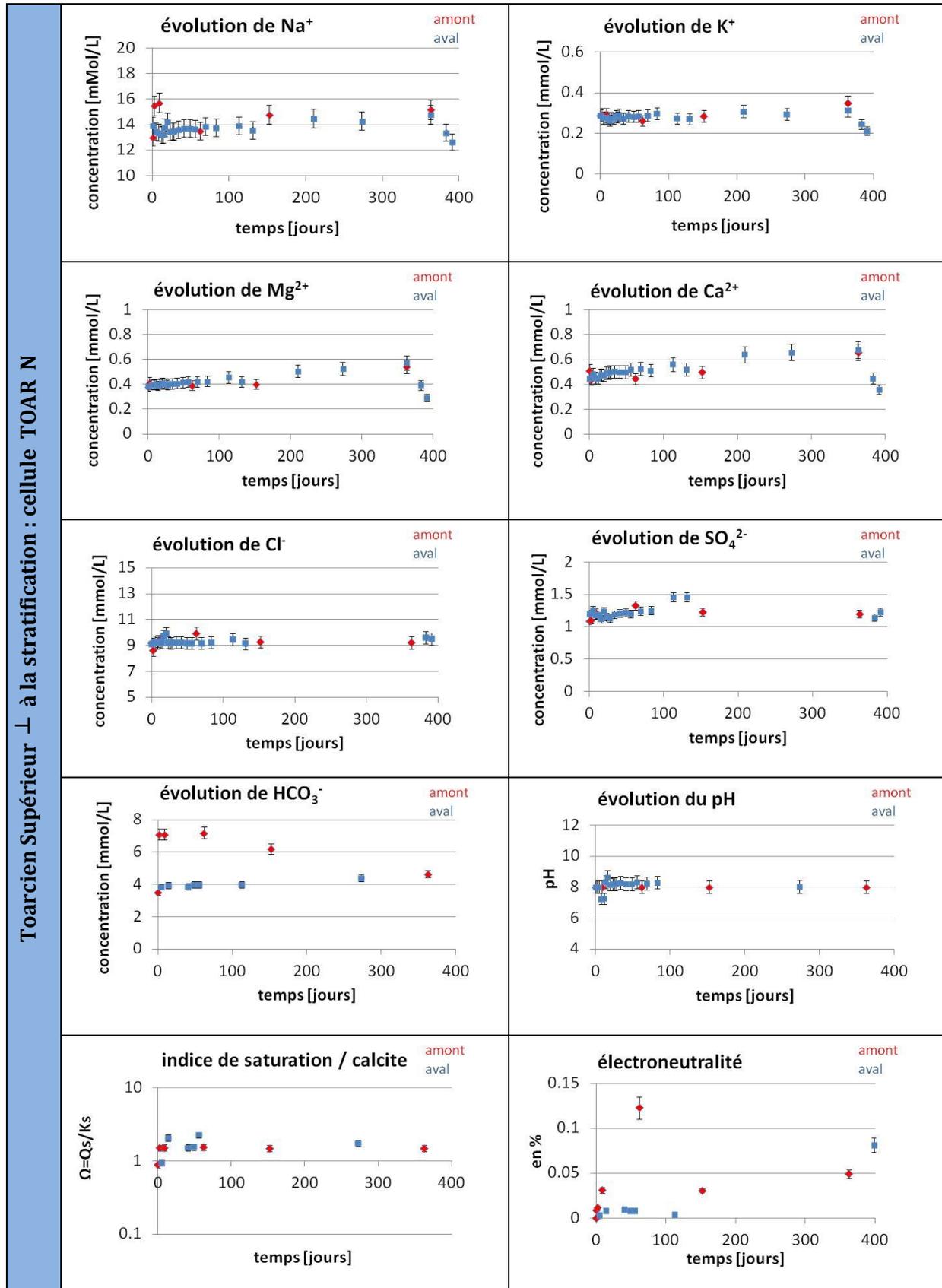
Puis apparaît la période d'ouvrage, qui dure environ trois heures, où le ciment peut être manipulé. Peu de réactions se produisent car la phase Af<sub>t</sub> ralentit l'entrée d'eau dans le ciment.

Ensuite vient la période de durcissement où l'eau entre en contact avec les phases internes. La alite et la bélite se transforment alors lentement en gel CSH. Le ciment continue à durcir pendant un mois.

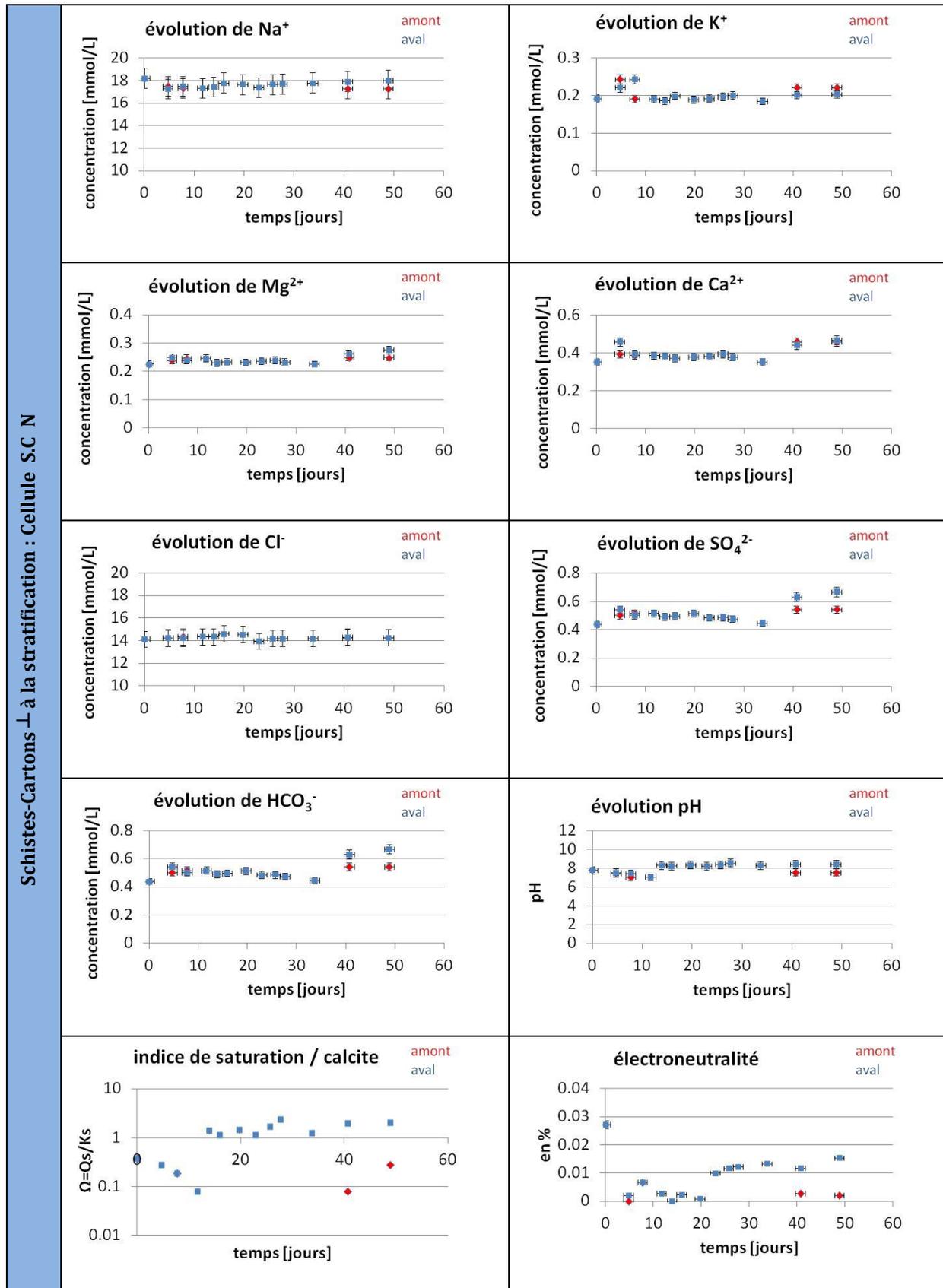
Table 1 — Chemical requirements

	Cement Class					
	A	B	C	D, E, F	G	H
<b>ORDINARY GRADE (O)</b>						
Magnesium oxide (MgO), maximum, %	6,0	NA	6,0	NA	NA	NA
Sulfur trioxide (SO <sub>3</sub> ), maximum, %	3,5 <sup>a</sup>	NA	4,5	NA	NA	NA
Loss on ignition, maximum, %	3,0	NA	3,0	NA	NA	NA
Insoluble residue, maximum, %	0,75	NA	0,75	NA	NA	NA
Tricalcium aluminate (C <sub>3</sub> A), maximum, %	NR	NA	15	NA	NA	NA
<b>MODERATE SULFATE-RESISTANT GRADE (MSR)</b>						
Magnesium oxide (MgO), maximum, %	NA	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sulfur trioxide (SO <sub>3</sub> ), maximum, %	NA	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0
Loss on ignition, maximum, %	NA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Insoluble residue, maximum, %	NA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Tricalcium silicate (C <sub>3</sub> S) maximum, %	NA	NR	NR	NR	58 <sup>b</sup>	58 <sup>b</sup>
Tricalcium silicate (C <sub>3</sub> S) minimum, %	NA	NR	NR	NR	48 <sup>b</sup>	48 <sup>b</sup>
Tricalcium aluminate (C <sub>3</sub> A), maximum % <sup>(3)</sup>	NA	8	8	8	8	8
Total alkali content, expressed as sodium oxide (Na <sub>2</sub> O) equivalent, maximum, %	NA	NR	NR	NR	0,75 <sup>c</sup>	0,75 <sup>c</sup>
<b>HIGH SULFATE-RESISTANT GRADE (HSR)</b>						
Magnesium oxide (MgO), maximum, %	NA	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sulfur trioxide (SO <sub>3</sub> ), maximum, %	NA	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0
Loss on ignition, maximum, %	NA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Insoluble residue, maximum, %	NA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Tricalcium silicate (C <sub>3</sub> S) maximum, %	NA	NR	NR	NR	65 <sup>b</sup>	65 <sup>b</sup>
Tricalcium silicate (C <sub>3</sub> S) minimum, %	NA	NR	NR	NR	48 <sup>b</sup>	48 <sup>b</sup>
Tricalcium aluminate (C <sub>3</sub> A), maximum, %	NA	3 <sup>b</sup>	3 <sup>b</sup>	3 <sup>b</sup>	3 <sup>b</sup>	3 <sup>b</sup>
Tetracalcium aluminoferrite (C <sub>4</sub> AF) plus twice the tricalcium aluminate (C <sub>3</sub> A), maximum, %	NA	24 <sup>b</sup>	24 <sup>b</sup>	24 <sup>b</sup>	24 <sup>b</sup>	24 <sup>b</sup>
Total alkali content expressed as sodium oxide (Na <sub>2</sub> O) equivalent, maximum, %	NA	NR	NR	NR	0,75 <sup>c</sup>	0,75 <sup>c</sup>
NR = No Requirement; NA = Not Applicable						
<sup>a</sup> When the tricalcium aluminate content (expressed as C <sub>3</sub> A) of the cement is 8 % or less, the maximum SO <sub>3</sub> content shall be 3 %.						
<sup>b</sup> The expressing of chemical limitations by means of calculated assumed compounds does not necessarily mean that the oxides are actually or entirely present as such compounds. When the ratio of the percentages of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> to Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> is 0,64 or less, the C <sub>3</sub> A content is zero. When the Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> to Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio is greater than 0,64, the compounds shall be calculated as follows: C <sub>3</sub> A = (2,65 x % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - (1,69 x % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) C <sub>4</sub> AF = 3,04 x % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> S = (4,07 x % CaO) - (7,60 x % SiO <sub>2</sub> ) - (6,72 x % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - (1,43 x % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - (2,85 x % SO <sub>3</sub> ) When the ratio of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> to Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> is less than 0,64, the C <sub>3</sub> S shall be calculated as follows: C <sub>3</sub> S = (4,07 x % CaO) - (7,60 x % SiO <sub>2</sub> ) - (4,48 x % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - (2,86 x % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - (2,85 x % SO <sub>3</sub> )						
<sup>c</sup> The sodium oxide equivalent (expressed as Na <sub>2</sub> O equivalent) shall be calculated by the formula: Na <sub>2</sub> O equivalent = (0,658 x % K <sub>2</sub> O) + (% Na <sub>2</sub> O)						

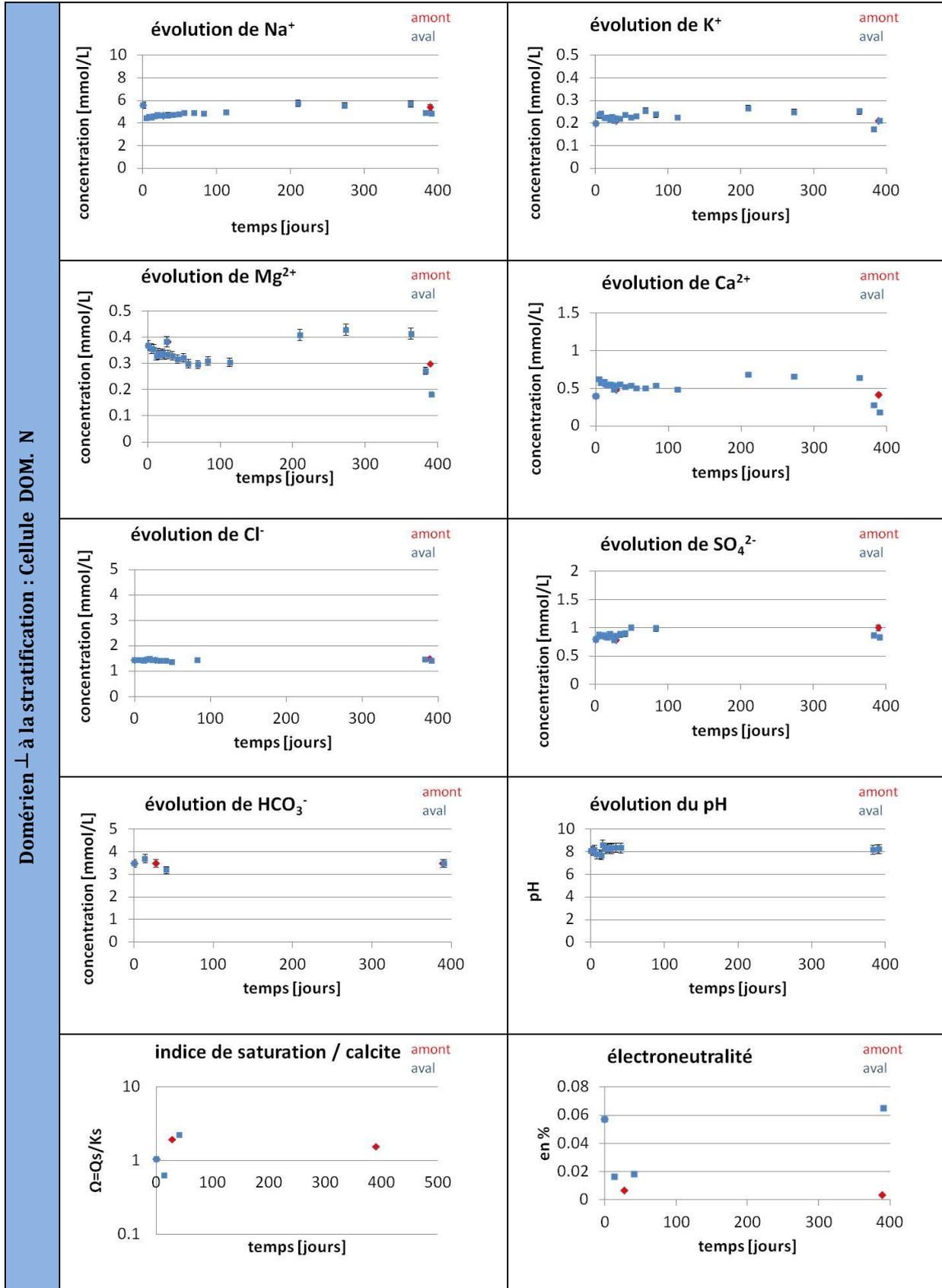
Annexe 4 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule TOAR N (cellule testée à l'équilibre)



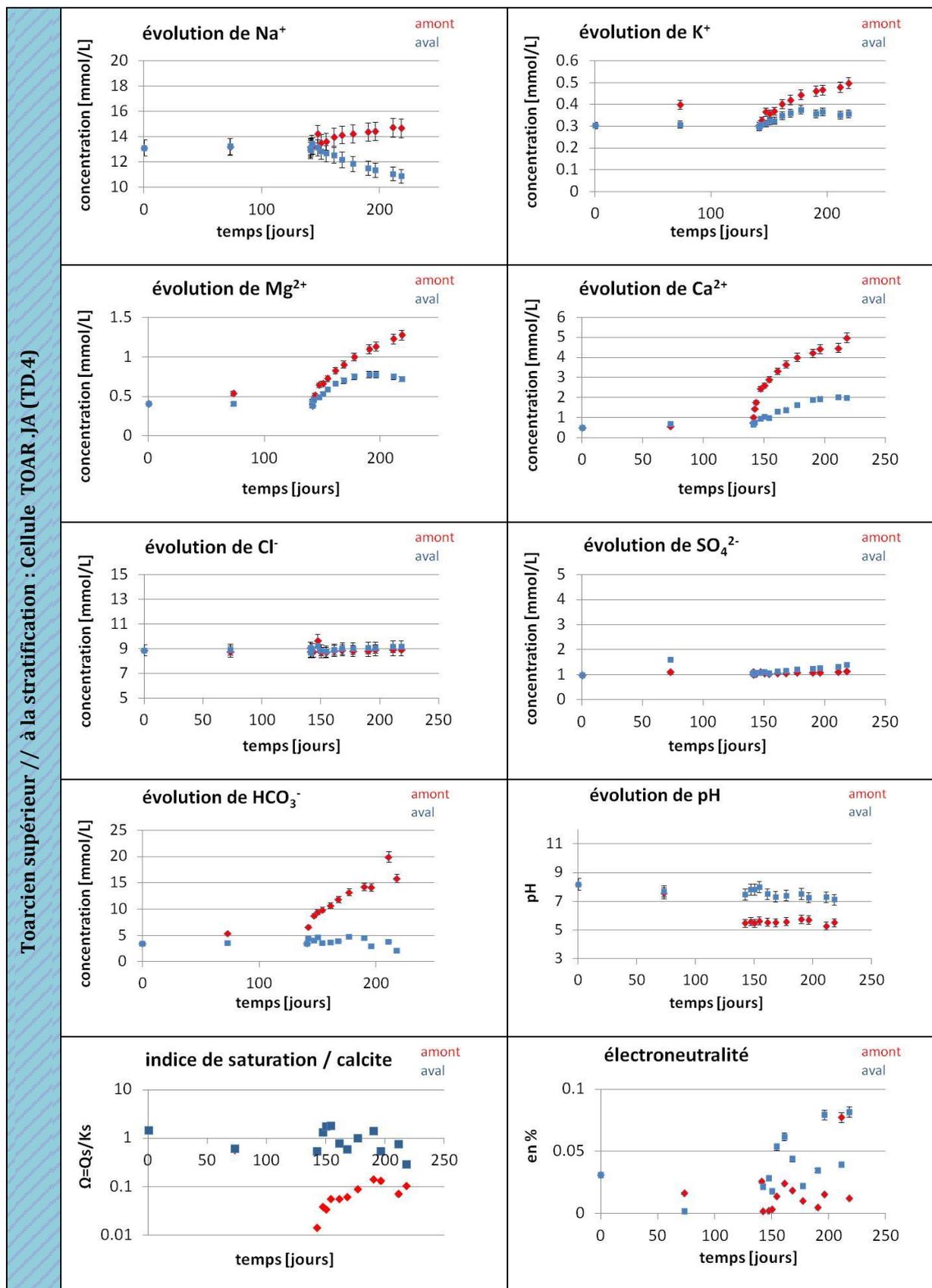
Annexe 5 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule SC. N (Schistes-Cartons, cellule testée à l'équilibre)



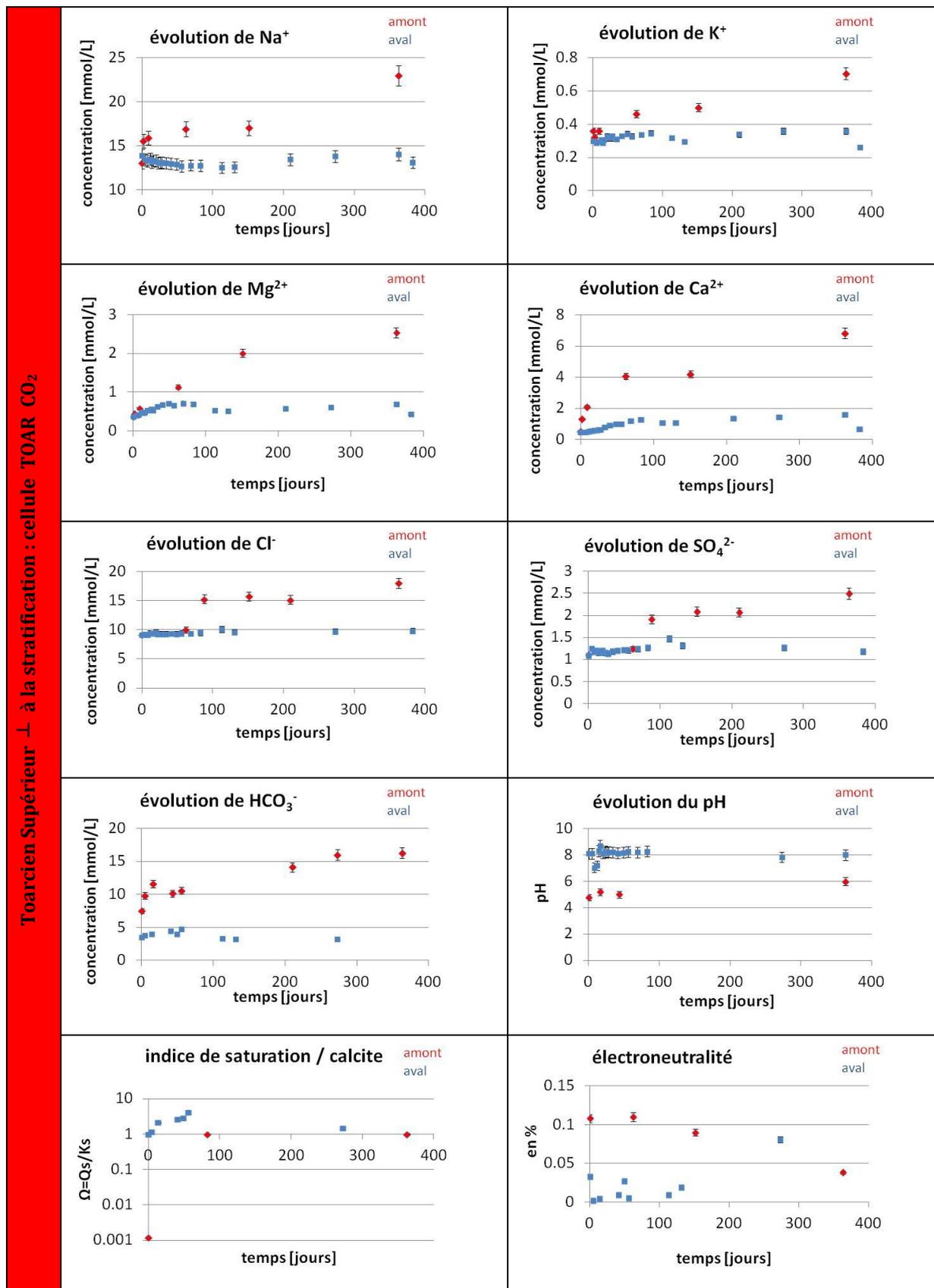
Annexe 6 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule DOM N (Domérien, cellule testée à l'équilibre)



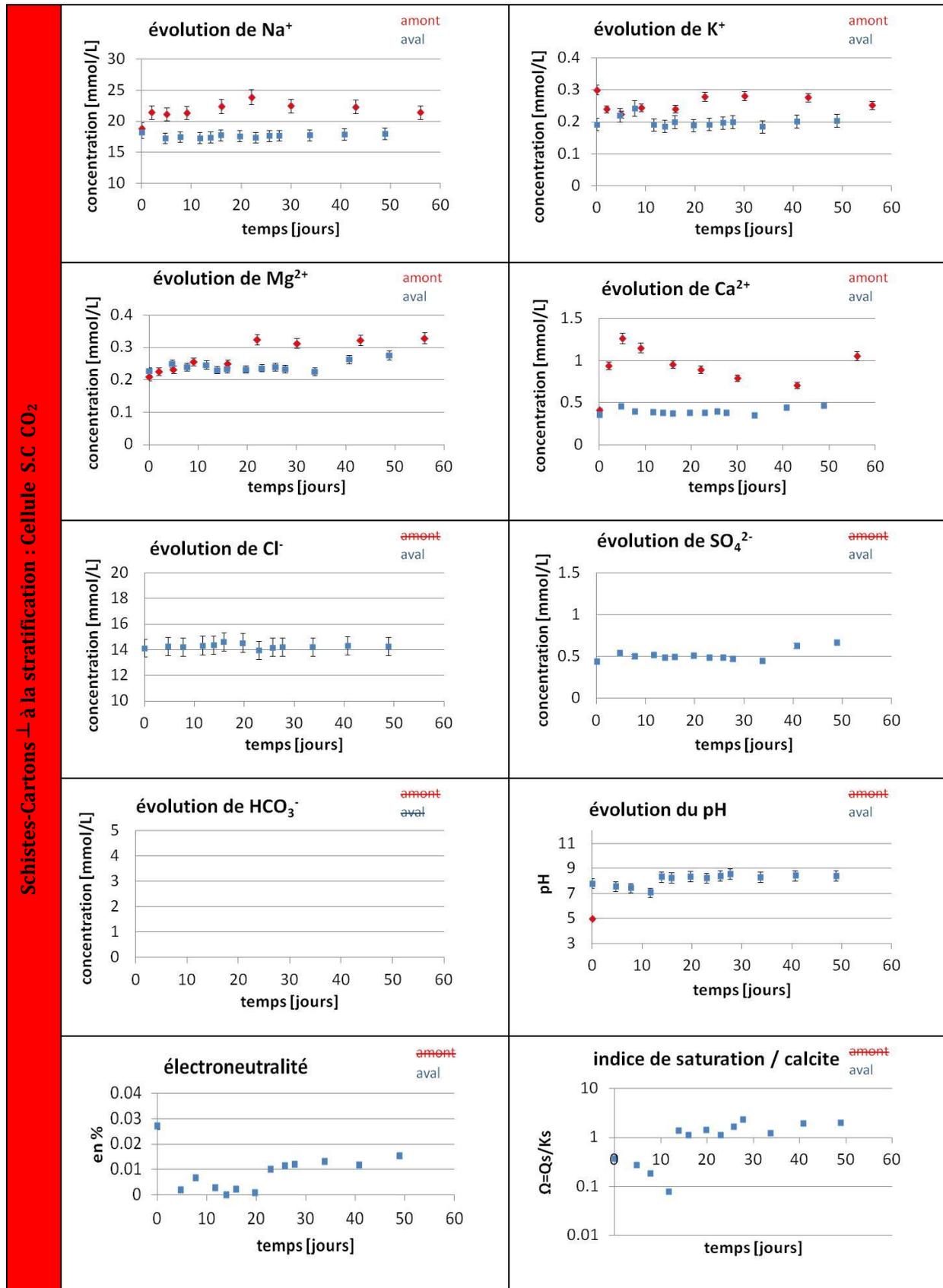
Annexe 7 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule TOAR<sub>(jaune)</sub> (Toarcien Supérieur du forage TD4, évolutions chimiques à l'équilibre et pendant l'attaque acide)



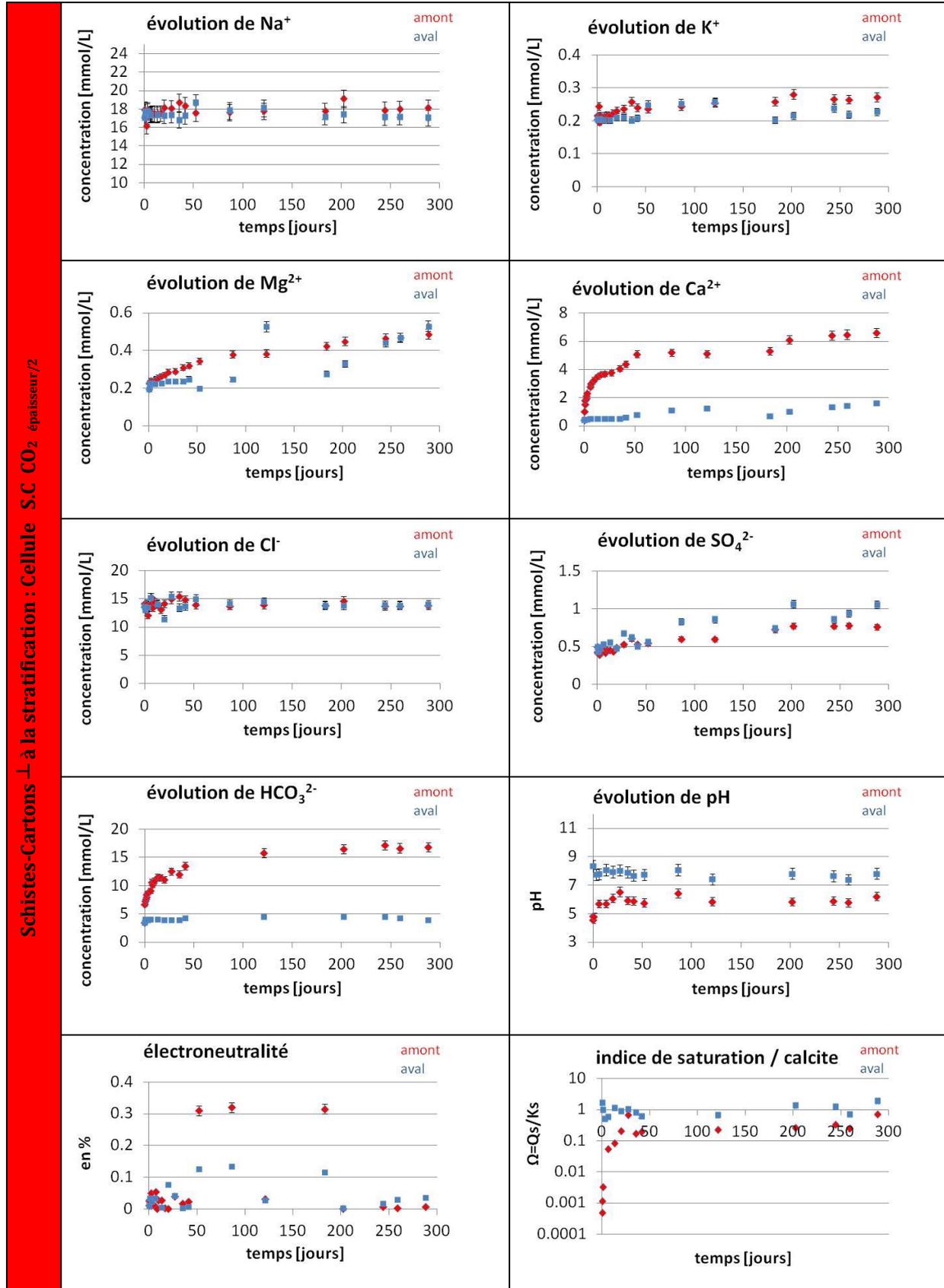
Annexe 8 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule TOAR.CO<sub>2</sub> (cellule testée avec un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> en amont)



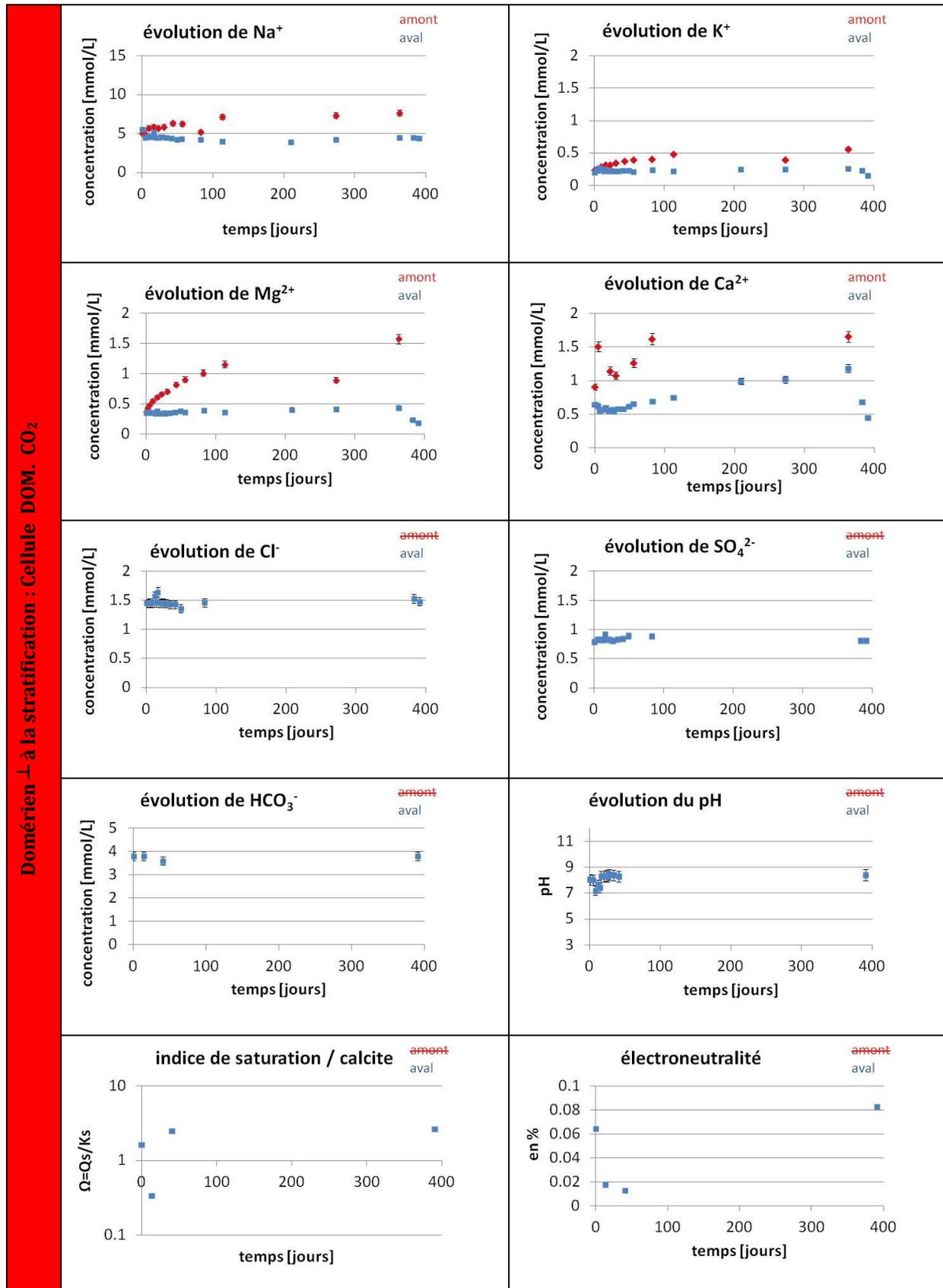
Annexe 9 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule SC.CO<sub>2</sub> (échantillon de Schistes-Cartons testé avec un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> dans le réservoir amont).



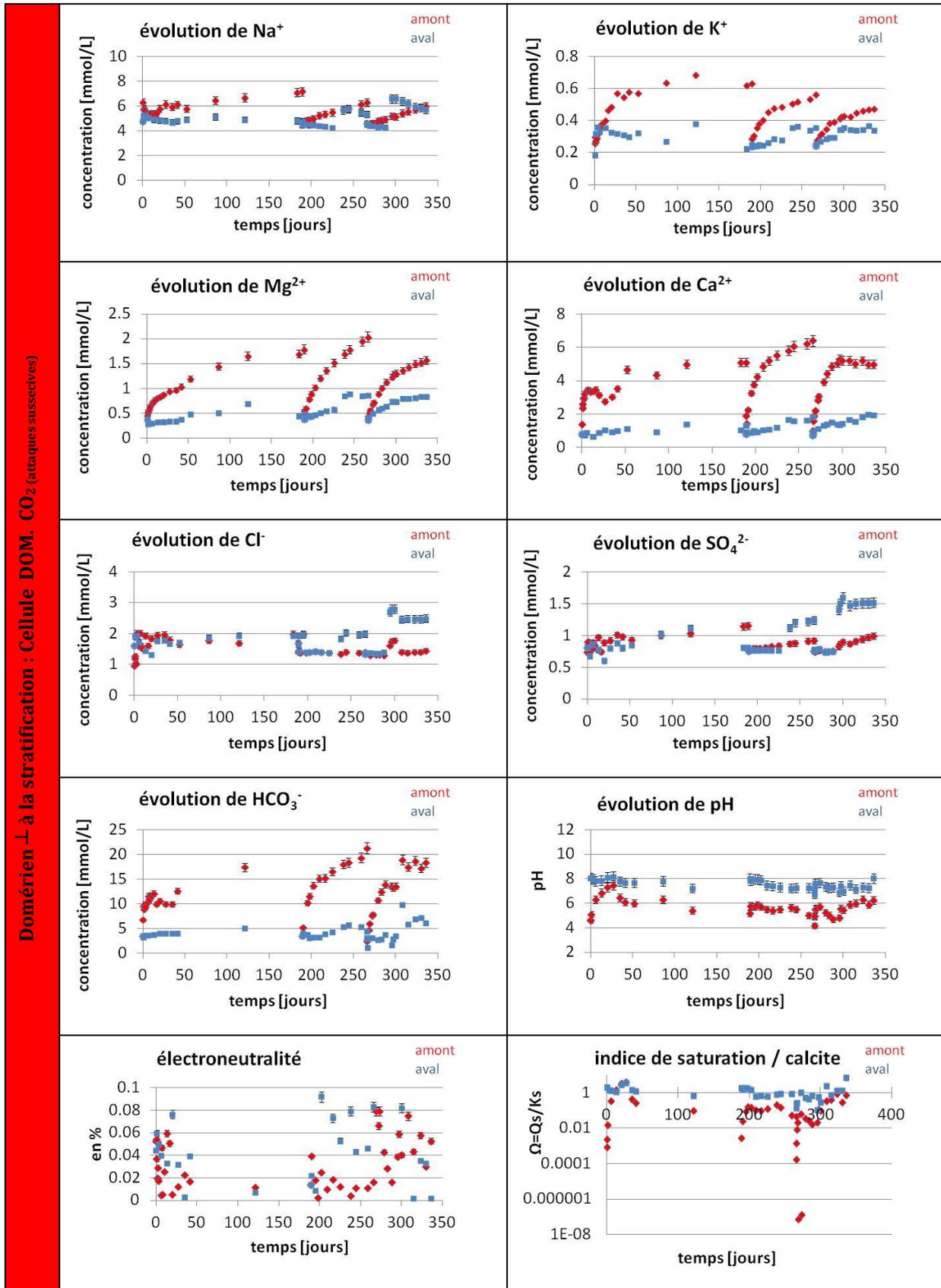
Annexe 10 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule SC.CO<sub>2</sub> (épaisseur/2) (échantillon de Schistes-Cartons testé avec un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> dans le réservoir amont).



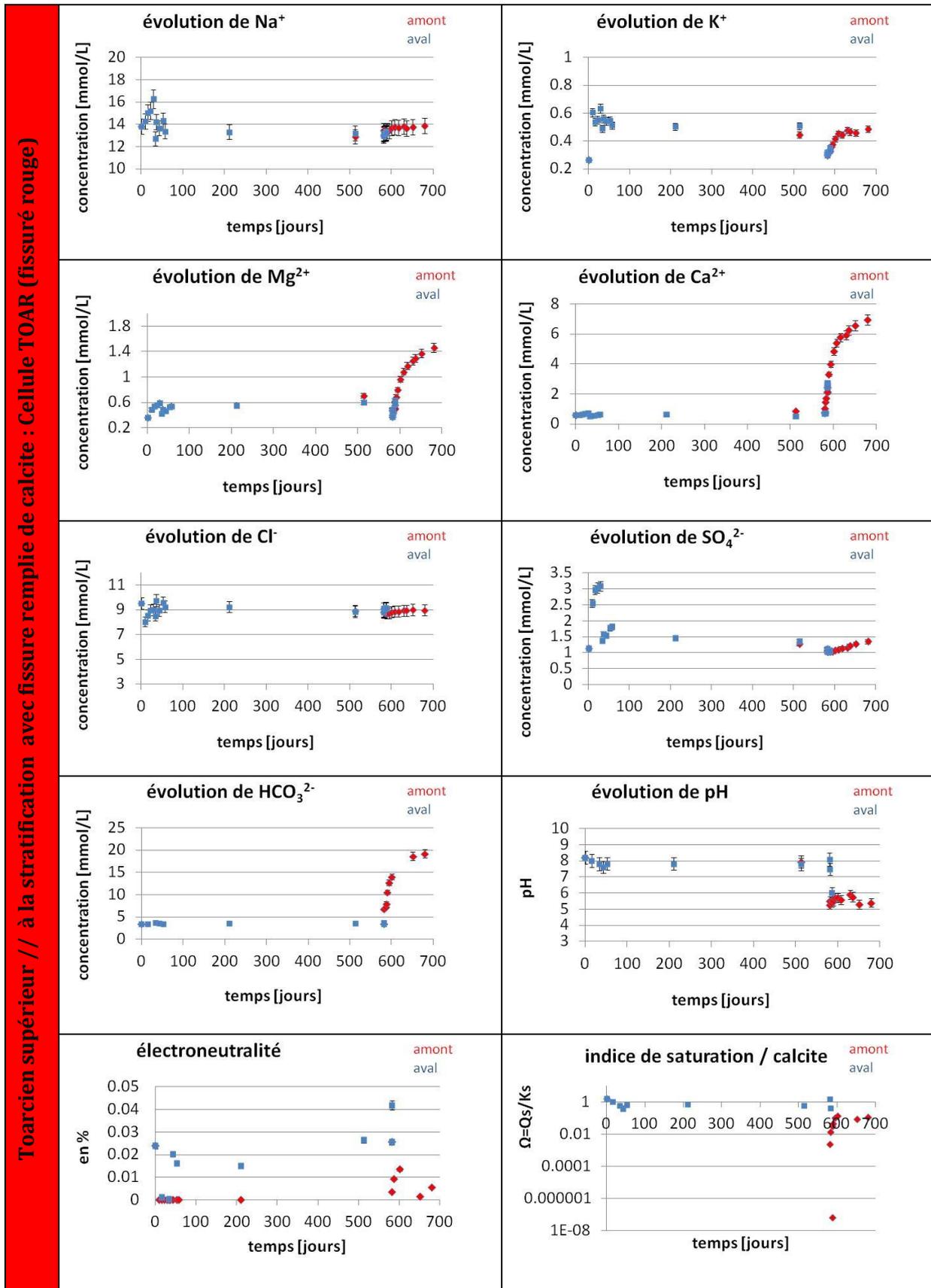
Annexe 11 : Monitoring chimique des réservoirs amont (rouge) et aval (bleu) de la cellule DOM.CO<sub>2</sub> (échantillon de Domérien testé avec un fluide enrichi en CO<sub>2</sub> dans le réservoir amont).



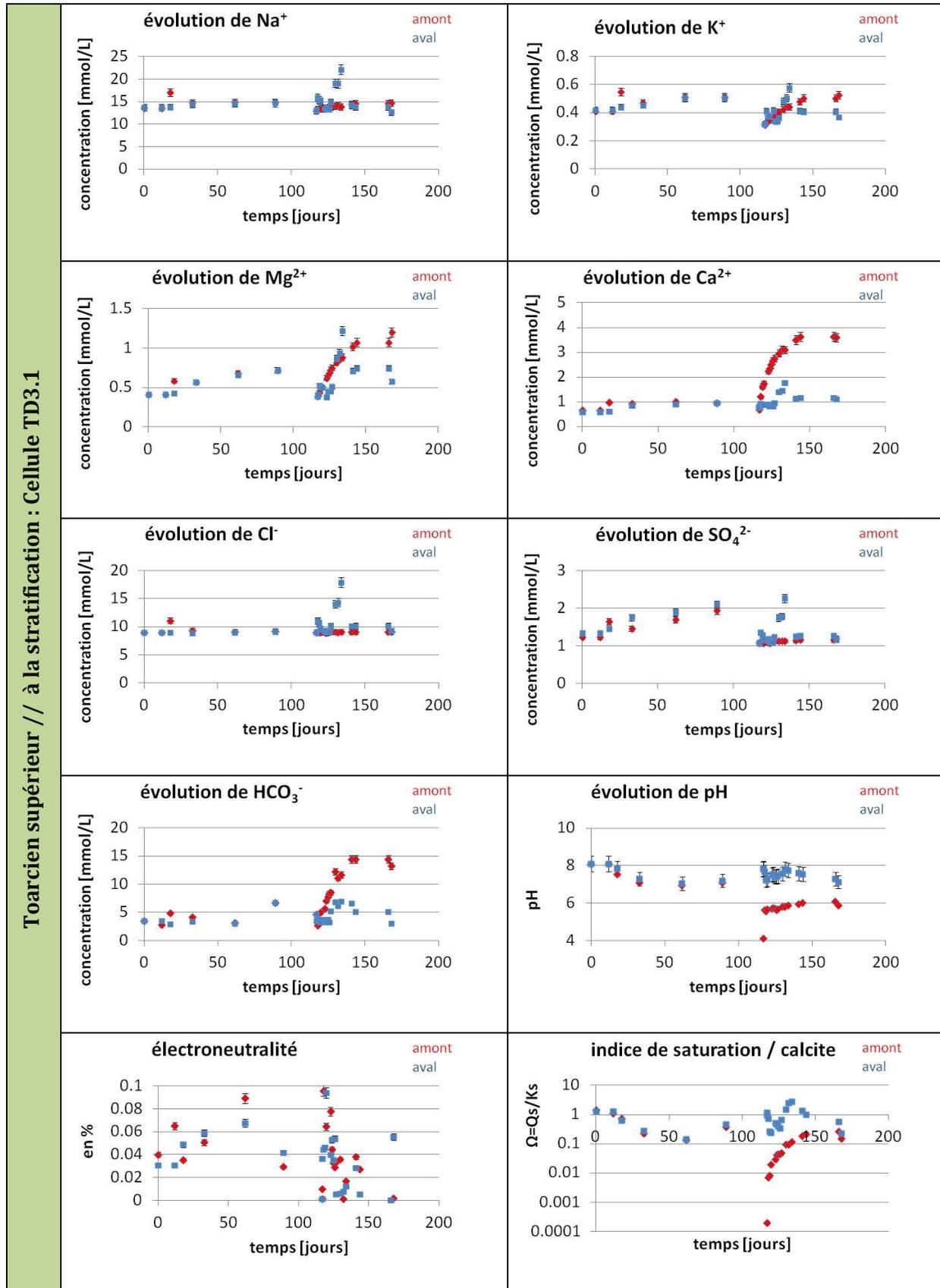
Annexe 12 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule DOM CO<sub>2</sub> (attaques successives) (échantillon de Domérien testé avec différents volume de fluide enrichi en CO<sub>2</sub> dans le réservoir amont).



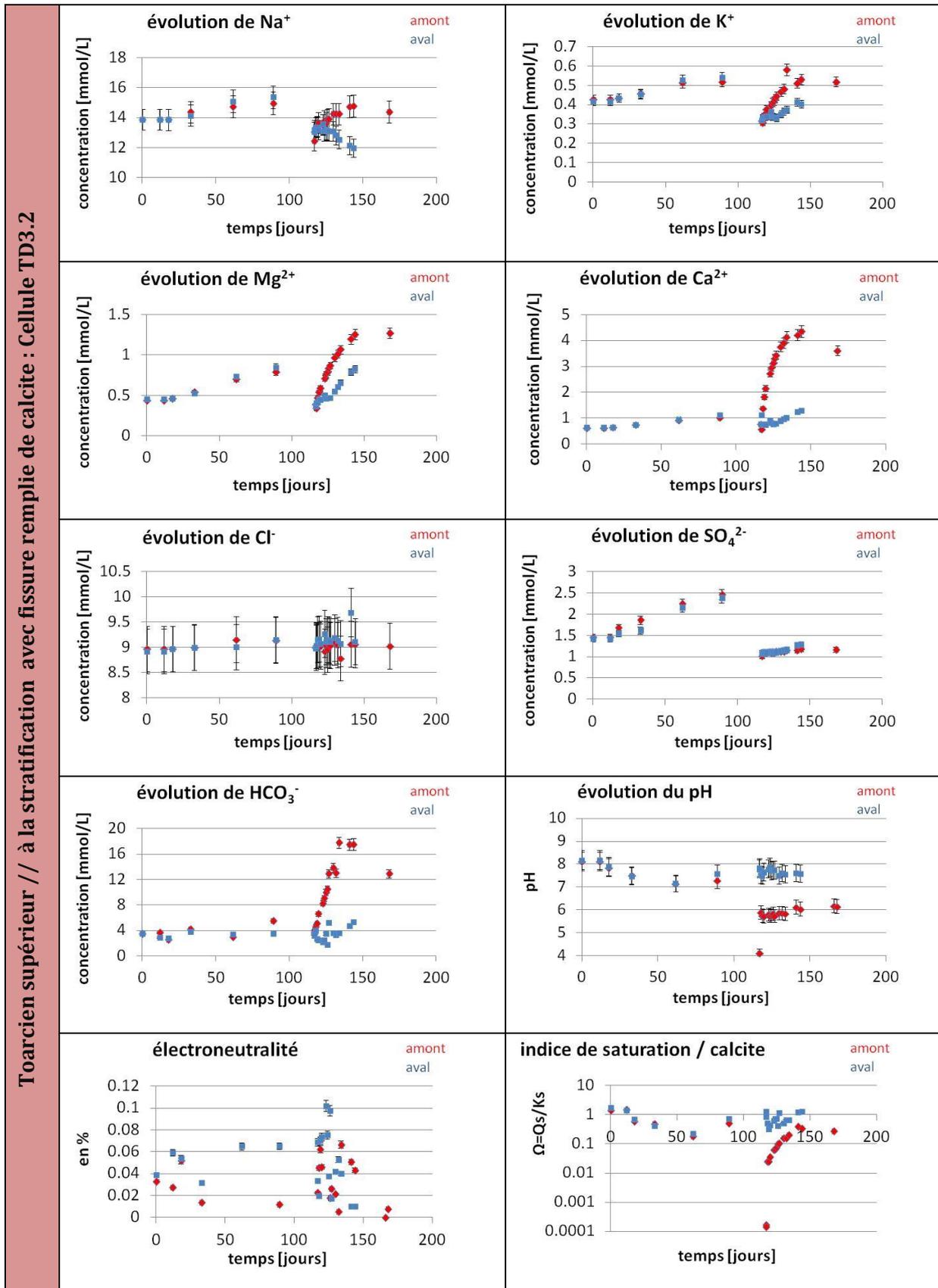
Annexe 13 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule Toar (fissuré rouge) (échantillon de Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de calcite).



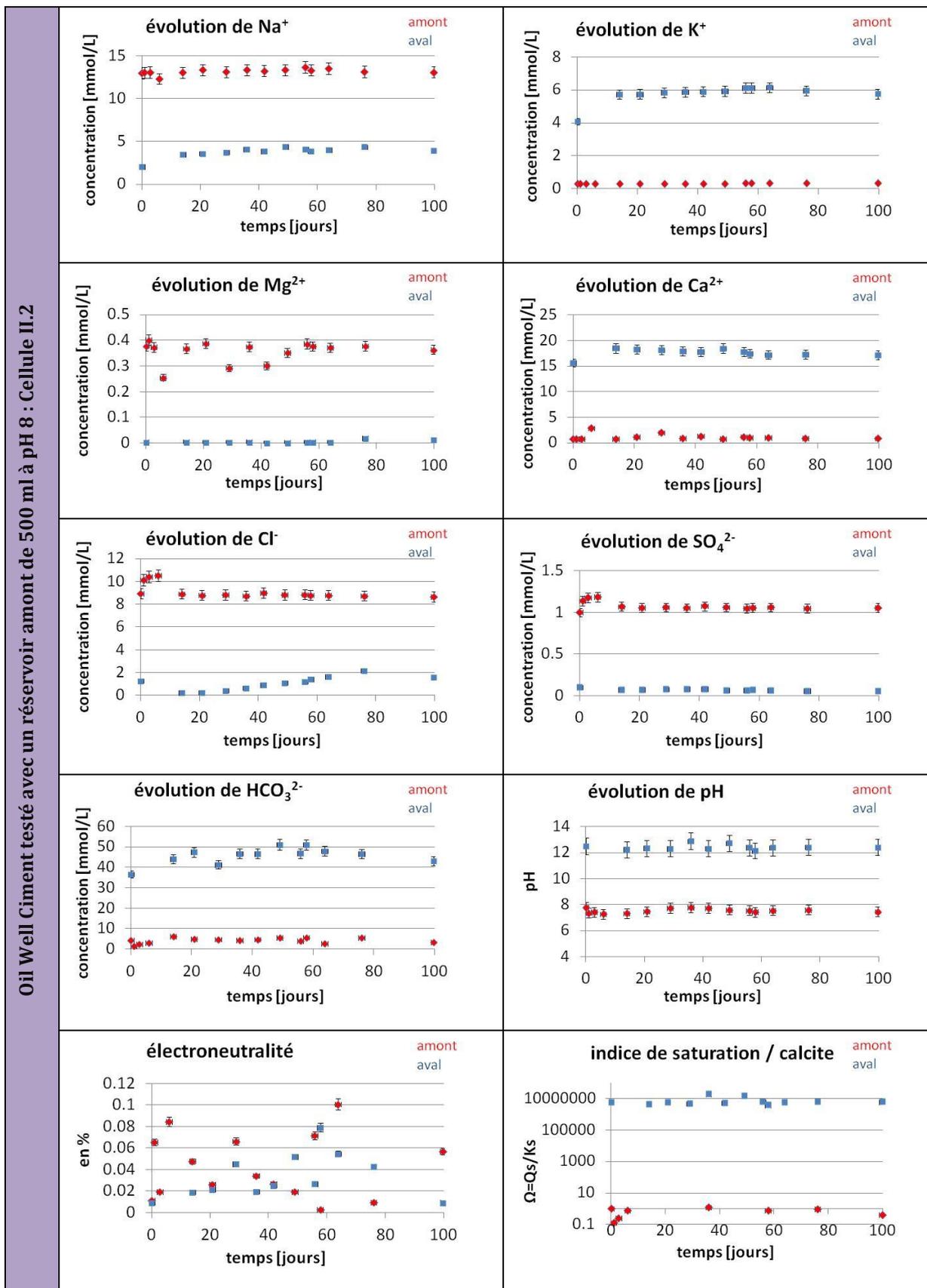
Annexe 14 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule PEEK TD3.1 (échantillon de Toarcien Supérieur prélevé proche de la fissure).



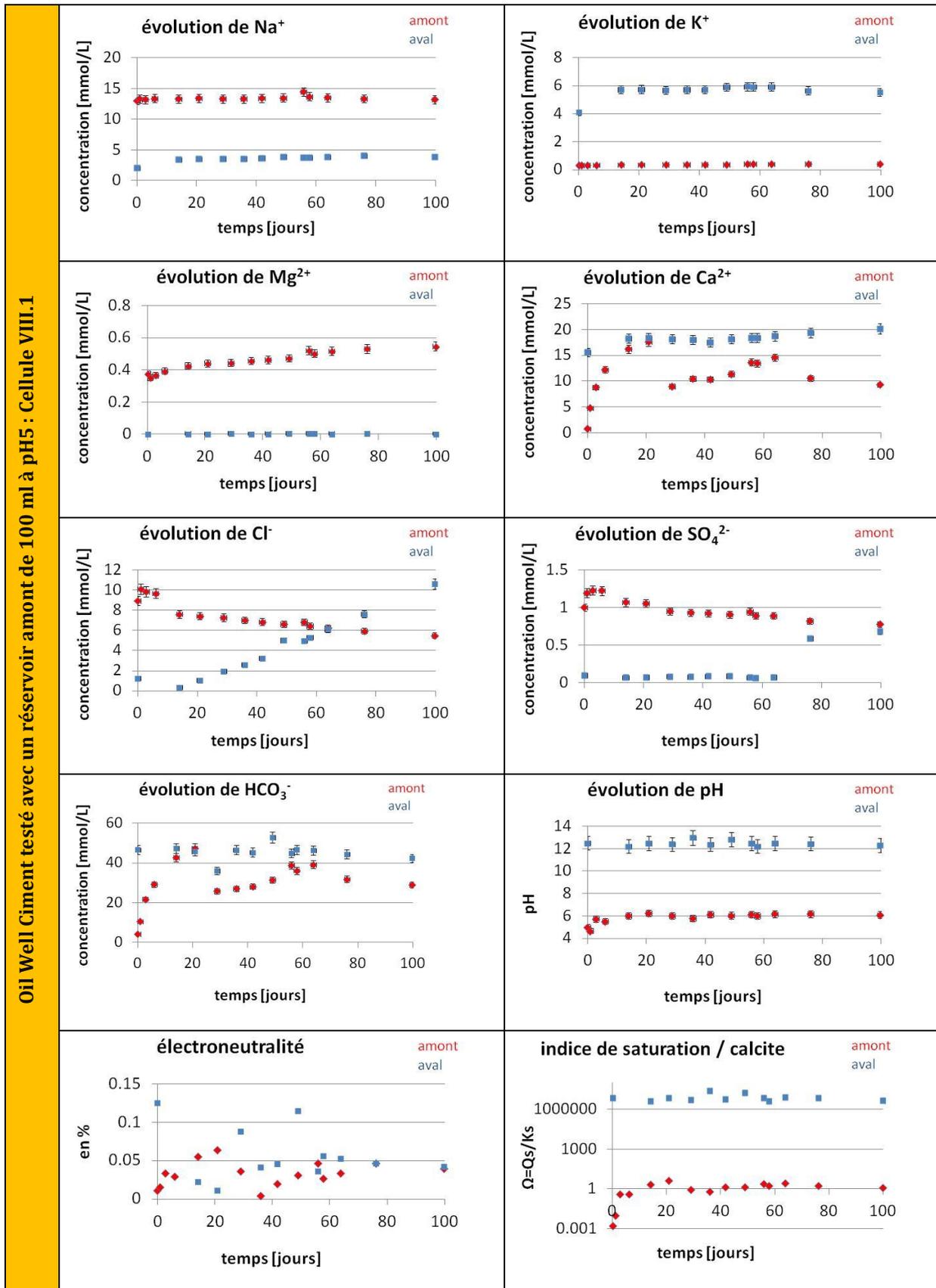
Annexe 15 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule PEEK TD3.2 (échantillon de Toarcien Supérieur recoupé par une fissure remplie de calcite).



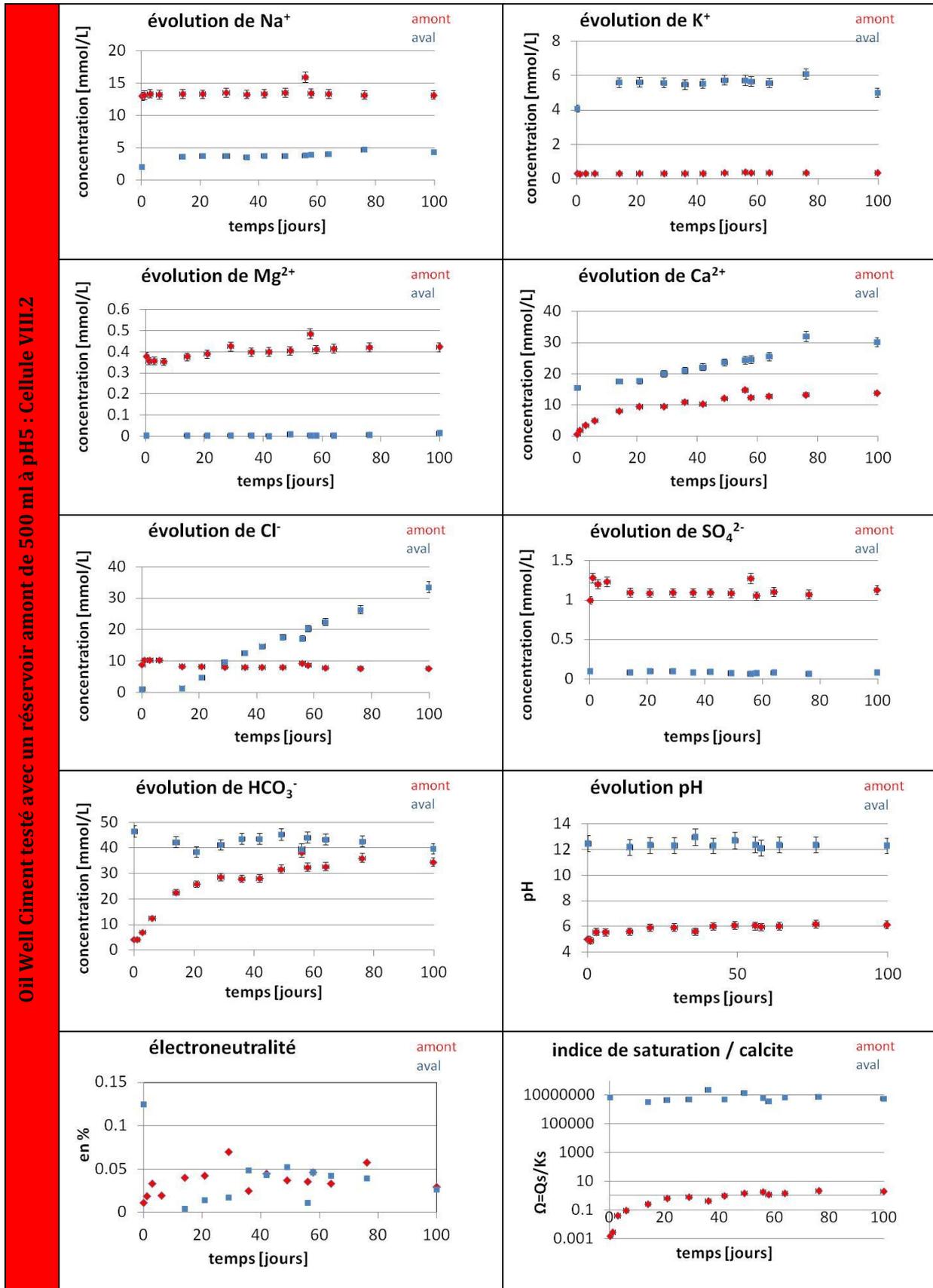
Annexe 16 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule II.2 (échantillon de pâte de ciment type OWC).



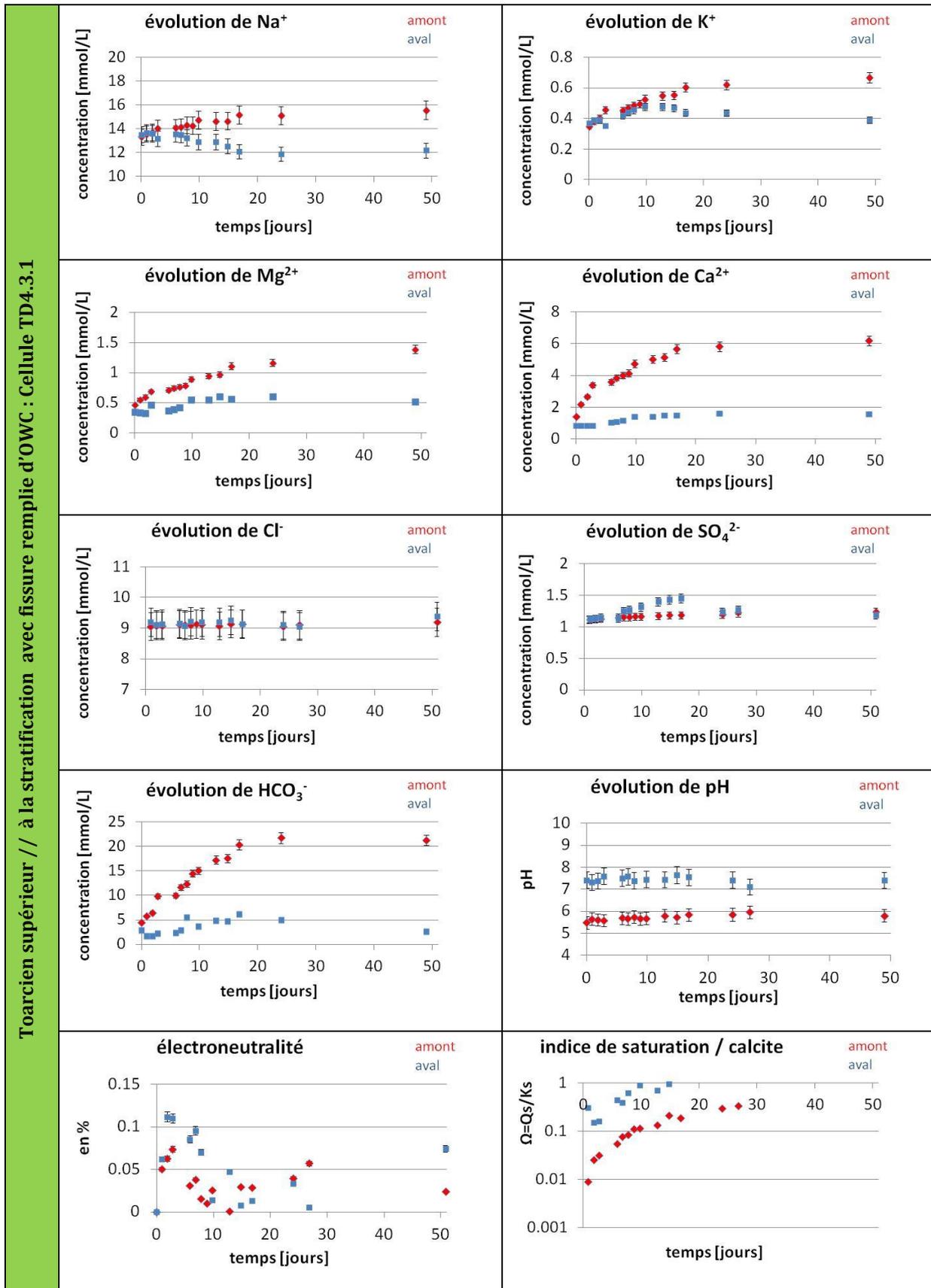
Annexe 17 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule VIII.1 (échantillon de pâte de ciment type OWC).



Annexe 18 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule VIII.2 (échantillon de pâte de ciment type OWC).



Annexe 19 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule TD4.31 (échantillon d'argilite, Toarcien Supérieur forage TD4 recoupé par un sillon rempli de pâte de ciment type OWC).



Annexe 20 : Monitoring chimique des réservoirs amont et aval de la cellule TD4.32 (échantillon d'argilite, Toarcien Supérieur forage TD4 recoupé par un sillon rempli de pâte de ciment type OWC).

