

Impact des gaz annexes (SO_2 , O_2) sur la réactivité des roches-réservoirs lors de l'injection de CO_2 dans un contexte de stockage géologique

**Modélisation des interactions saumure/gaz/roche au
niveau du toit du réservoir du Dogger**

Livrable de la tâche 4.1 du projet SIGARRR

BRGM/RP-68074-FR

Mai 2018

Impact des gaz annexes (SO₂, O₂) sur la réactivité des roches-réservoirs lors de l'injection de CO₂ dans un contexte de stockage géologique

Modélisation des interactions saumure/gaz/roche au
niveau du toit du réservoir du Dogger

Rapport «final»

BRGM/RP-68014-FR

Mai 2018

Étude réalisée dans le cadre du projet ANR-SIGARRR

Frédéric Mathurin, Laurent André, Marc Parmentier

Vérificateur :

Nom : Pascal Audigane

Fonction : Responsable d'Unité
D3E/GDR

Date : XX/06/2018

Signature :



Approbateur :

Nom : Pierre Pannet

Fonction : Directeur Régional Hauts-
de-France

Date : 27/07/2018

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : qualite@brgm.fr



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : Interactions eau/gaz/roche; Stockage géologique de CO₂; Impuretés; Gaz annexes ; SO₂; O₂; Modélisation géochimique.

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

Mathurin F., André L., Parmentier M. (2018) – Impact des gaz annexes (SO₂, O₂) sur la réactivité de la roche-réservoir lors de l'injection de CO₂ dans un contexte de stockage géologique: modélisation des interactions saumure/gaz/roche au niveau du toit du réservoir du Dogger. Rapport final. BRGM/RP-68014-FR, 80 p., 50 ill.

Synthèse

La présence de gaz annexes (O_2 , N_2 , SO_x , NO_x , H_2 , CO et Ar) au sein des panaches de CO_2 émis par certains types d'industries pose la question de leur devenir lorsque présents au sein du flux CO_2 injecté en profondeur en vue d'un stockage géologique. Le projet SIGARRR (projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche) a pour objectif d'évaluer leurs effets potentiels sur la réactivité géochimique au sein de réservoirs dans le but d'assurer la pérennité du stockage. Cette étude, correspondant à la tâche 4.1 du projet, se focalise sur le comportement et l'impact géochimique des impuretés acides et oxydantes (SO_2 ; O_2) dans un aquifère salin, en fonction du temps et de la distance du puits d'injection à partir de simulations numériques. L'évolution de la stabilité géochimique initiale du réservoir et de la composition du mélange gazeux au niveau du toit du réservoir est étudiée. Différentes proportions de mélanges (binaire : CO_2 - SO_2 ; ternaire : CO_2 - SO_2 - O_2) de gaz ont été simulées au sein de l'aquifère salin du Dogger dans le bassin de Paris (niveaux à dominante calcaire).

L'analyse critique des outils de modélisations couramment utilisés pour simuler les processus de stockage et à la capture géologique du carbone met en évidence certaines limites des codes numériques pour simuler le transport et la réactivité de mélanges de gaz plus complexes que le mélange binaire CO_2 - H_2O . Ces limites ont conduit au développement d'une méthode alternative de modélisation dans le but de simuler l'évolution de la réactivité des gaz annexes et du CO_2 à différentes distances du puits d'injection dans un aquifère salin. Cette méthode s'appuie d'abord sur une simulation (TOUGH2 - ECO2n ; Pruess (2005)) d'écoulement multiphasique d'injection de CO_2 supercritique pur à l'échelle d'un réservoir, en vue de connaître l'évolution des paramètres physiques (saturation en liquide, saturation en gaz, pression et température) à l'échelle des mailles. Les simulations géochimiques (PHREEQC 3 ; Parkhurst and Appelo (2013)) sont ensuite traitées séparément à l'échelle de la maille en intégrant l'évolution de paramètres de pression et de saturation en gaz et en liquide au cours du temps. La réactivité de différents mélanges gaz de type CO_2 - SO_2 et CO_2 - SO_2 - O_2 au sein du réservoir carbonaté du Dogger dans le bassin parisien a été étudié suivant cette méthode sur 2 mailles, l'une à 1m, l'autre à 50m du puits d'injection, avec un débit d'injection de gaz de $3,2 \text{ kg s}^{-1}$ sur une période de 5 années.

La co-injection de SO_2 (0.55 à 2.15 moles %) avec le CO_2 supercritique et leur dissolution partielle à totale au sein de la saumure du réservoir entraîne son acidification. Vis-à-vis de la phase solide, la calcite est le minéral le plus affecté, l'intensité de sa dissolution étant associée à l'augmentation des proportions de $SO_2(g)$ au sein du mélange de gaz injecté. Cette dissolution de calcite est compensée par la précipitation d'anhydrite favorisée par l'apport de $SO_2(g)$ à proximité du puits d'injection mais n'induit que de très faibles baisses de la porosité ($<0.025\%$). L'arrivée de CO_2 supercritique et d' $H_2S(g)$ au niveau du toit de l'aquifère indique une dissociation rapide et une dissolution totale du SO_2 dans la saumure en raison des fortes propriétés réductrices du réservoir. De manière plus globale, l'ajout de SO_2 au sein du flux de CO_2 supercritique favorise une stabilisation plus rapide des conditions réductrices au sein du réservoir sans impacter de manière significative l'acidité de la saumure.

L'ajout d' $O_2(g)$ au flux du mélange de gaz de type CO_2 - $SO_2(g)$ injecté implique des modifications des équilibres géochimiques au sein du réservoir à proximité immédiate du puits d'injection mais également dans la zone du proche puits. Lorsqu'en faibles proportions au sein du mélange de gaz (0.02 mole %), l'injection d' $O_2(g)$ n'a qu'un effet négligeable à limité sur le réservoir en comparaison d'un mélange de gaz de type CO_2 - SO_2 . Lorsque présente en fortes proportions au sein du mélange (6.8 moles %), l'injection d' $O_2(g)$ modifie significativement la géochimie du réservoir, en dépit de la courte période d'injection simulée. Cet impact est évident lié à l'oxydation rapide du réservoir. Le pE de la saumure est partiellement tamponné par la dissolution de

minéraux accessoires de type réducteur tel que la sidérite. Une fois ces phases minérales totalement dissoutes, la saumure est rapidement oxydée tandis que la présence d'O₂(g) est détectée au sein du mélange de gaz au niveau du toit de l'aquifère. En termes de stabilité du réservoir, l'ajout d'O₂(g) en forte proportion au sein du flux de CO₂ supercritique peut entraîner une augmentation significative de la porosité (de l'ordre du pourcent) après seulement quelques mois d'injection.

Dans le cadre général du stockage et la capture géologique du carbone, ces résultats recommandent de prendre en compte principalement les propriétés réductrices des roches du réservoir carbonaté pour la définition de valeurs seuils de gaz annexes injecté au sein du flux de CO₂ supercritique. Ces valeurs seuils seront spécifiques à chaque réservoir et définies en fonction du type de mélange de gaz considéré (binaire, ou ternaire).

Sommaire

1. Introduction	11
2. Objectifs de l'étude	13
3. Définition du réservoir d'étude.....	15
3.1. TYPES DE RESERVOIRS	15
3.2. AQUIFERES SALINS DU BASSIN DE PARIS	15
3.3. CHOIX DU RESERVOIR DE L'ETUDE	16
4. Nature des gaz injectés.....	17
4.1. LE CO ₂	17
4.2. LES IMPURETES	17
4.3. COMPOSITION DES FLUIDES INJECTES	18
5. Méthode de modélisation numérique.....	21
5.1. PRESENTATION DES CODES NUMERIQUES	21
5.1.1. Modélisation des écoulements de fluides mono et diphasiques	21
5.1.2. Modélisation géochimiques.....	21
5.2. MODELISATION DE TRANSPORT REACTIF MULTIPHASIQUE	26
5.2.1. Caractéristiques du réservoir du Dogger modélisé.....	26
5.2.2. Caractéristiques d'injections et des fluides injectés.....	31
5.2.3. Méthodes de modélisation	31
6. Résultats et Discussion	37
6.1. EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSIQUES	37
6.1.1. Développement de la bulle de gaz	37
6.1.2. Paramètres retenus pour simuler le développement de la bulle de gaz avec PHREEQC	40
6.2. EVALUATION DE LA VALIDITE DE LA METHODE DE MODELISATION HYDROGEOCHIMIQUE DEVELOPPEE AVEC PHREEQC.....	42
6.2.1. Evolution de la composition de la saumure	43
6.2.2. Evolution des phases minérales et de la porosité	45
6.3. INFLUENCE DES MELANGES GAZEUX DE TYPE CO ₂ -SO ₂ SUR L'EVOLUTION DE LA GEOCHIMIE DU RESERVOIR	48
6.3.1. Impact sur la composition de la saumure	48
6.3.2. Impact sur les phases minérales au sein du réservoir	52

6.3.3. Impact sur la composition de la phase gaz au toit du réservoir	58
6.3.4. Synthèse des principaux phénomènes géochimiques induits.....	59
6.4. INFLUENCE DES MELANGES GAZEUX DE TYPE CO ₂ -SO ₂ -O ₂ SUR LA GEOCHIMIE DU RESERVOIR.....	61
6.4.1. Impact sur la composition de la saumure	61
6.4.2. Impact sur les phases minérales au sein du réservoir	64
6.4.3. Impact sur la composition de la phase gaz au toit du réservoir	70
6.4.4. Synthèse des principaux phénomènes géochimiques induits.....	71
6.5. IMPLICATIONS ET RECOMMANDATIONS	72
7. Conclusions.....	75
8. Bibliographie	77

Liste des figures

Illustration 1 : Composition des fluides (en masse %) dans le cadre des 6 scénarios d'injections simulés dans cette étude.	19
Illustration 2: Représentation conceptuel du modèle géométrique 2-D radial de l'aquifère salin du Dogger	26
Illustration 3: Coupe verticale et géométrie du maillage 2-D radial logarithmique utilisé pour les simulations. La largeur des mailles dans les 50 premiers mètres autour du puits (peu visible sur la figure) varie de 0.2 à 6 mètres.	27
Illustration 4 : Valeurs des propriétés pétrophysique du réservoir du Dogger (adapté d'André et al. (2007))	27
Illustration 5: Composition chimique de l'eau salée présente au sein de l'aquifère du Dogger (adapté d'André et al. (2007)). Les concentrations sont exprimées en mg L ⁻¹ . La valeur de pE a été calculée à partir du couple redox SO ₄ ²⁻ /HS ⁻	28
Illustration 6: Minéralogie du réservoir du Dogger (André et al., 2007) : fraction volumique des minéraux primaire identifiés (valeurs initiales >0) et minéraux secondaires susceptibles de précipiter (valeurs initiales égales à 0)	29
Illustration 7: Paramètres cinétiques pour la précipitation et la dissolution du réservoir (Palandri and Kharaka, 2004), avec la constante de taux (Logk ₂₅) en mol.m ⁻² .s ⁻¹ ; l'énergie d'activation d'Arrhenius (E _a) en KJ.mol ⁻¹ ; l'ordre de réaction vis-à-vis de H ⁺ (n _H), de OH ⁻ (n _{OH}) et CO ₂ (n _{CO2}).	30
Illustration 8: Volume élémentaire représentatif (mol/L de solution) et surface de réaction (m ² /g minéral pour 1L de solution) de chacune des phases minérales primaires considérées.	30
Illustration 9: Masse de CO ₂ supercritique injectée dans le cadre des 6 scénarios simulés.	31
Illustration 10: Composition des fluides gazeux injectés, en masse % et en mol %, suivant les 6 scénarios simulés.	31
Illustration 11: Composition chimique de la saumure du Dogger (eau originelle), de la saumure injectée (après équilibre à 75°C avec les phases minérales du réservoir) et de la saumure enrichie en SO ₂ (après équilibre à 75°C avec les phases minérales du réservoir et dissolution de SO ₂ suivant le scénario 3).	33
Illustration 12: Schéma de la méthode conceptuelle pour simuler l'évolution du mélange de la phase gaz, de la composition de la saumure et des phases minérales avec PHREEQC3 au sein d'une maille d'intérêt (3) à partir des paramètres physiques (2) issus de la modélisation d'injection de CO ₂ supercritique pur à l'échelle du réservoir avec TOUGH2 et son module ECO2n (1).	34
Illustration 13: Evolution schématisée de la saturation en gaz (courbe noire) et de la saturation en liquide (courbe bleue) au sein de la porosité d'une maille jusqu'à l'assèchement de la porosité par la phase gaz. La courbe grise représente l'évolution de la saturation en gaz simulée pour une série de 10 simulations en batch avec PHREEQC. Le temps de simulations (ou temps de réactions : ΔT _{réaction}) pour chaque simulation en batch est représenté selon l'axe des abscisses.	35
Illustration 14: Paramètres de l'équation de Peng-Robinson pour les gaz simulés.	36
Illustration 15 : Evolution de la saturation en gaz à l'échelle du réservoir après months, 1, 2.5 et 5 années d'injection de CO ₂ supercritique pur (gauche) et de co-injection de CO ₂ supercritique et de saumure originelle (droite).	38
Illustration 16: Evolution de la saturation en gaz et de la saturation en liquide au sein de la porosité de la maille située à 1m du puits dans le cas d'une injection de CO ₂ supercritique pur (gauche) et dans le cas d'une co- injection de CO ₂ supercritique et de saumure originelle (droite). Le temps de simulation présenté se limite au temps nécessaire	

jusqu'à atteindre la dessiccation dans le scénario d'injection de CO ₂ supercritique pur.	39
Illustration 17: Evolution de la saturation en gaz et de la saturation en liquide au sein de la porosité de la maille située à 50m du puits d'injection dans le cas d'une injection, pendant 5 ans, de CO ₂ supercritique pur (gauche) et d'une co- injection de CO ₂ supercritique et de saumure originelle (droite).	39
Illustration 18: Evolution en palier de la saturation en gaz et de la saturation en gaz simulée en 10 étapes avec le au sein de la maille située à 1m du puits d'injection avec l'outil numérique PHREEQC.	41
Illustration 19: Evolution en palier de la saturation en gaz et de la saturation en gaz simulée en 11 étapes avec le au sein de la maille située à 50m du puits d'injection avec l'outil numérique PHREEQC.	41
Illustration 20 : Valeurs des paramètres physiques régnant au sein de la maille située à 1m du puit d'injection (données TOUGH2/ECO2n) utilisées pour la série de simulations en batch avec PHREEQC.	42
Illustration 21: Valeurs des paramètres physiques régnant au sein de la maille située à 50m du puit d'injection (données TOUGH2/ECO2n) utilisées pour la série de simulations en batch avec PHREEQC.	42
Illustration 22 : Evolution du pH de la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur ou CO ₂ (sup) + saumure sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) suivant les méthodologies utilisant le code géochimique PHREEQC ou le code géochimique TOUGHREACT.	43
Illustration 23 : Evolution des concentrations totales en carbone dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur ou CO ₂ (sup) + saumure sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) suivant les méthodologies utilisant le code géochimique PHREEQC ou le code géochimique TOUGHREACT.	44
Illustration 24: Evolution du bilan molaire des minéraux carbonatés composant le réservoir au sein des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur ou CO ₂ (sup) + saumure sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) suivant les méthodologies utilisant le code géochimique PHREEQC ou le code géochimique TOUGHREACT.	46
Illustration 25: Evolution de la porosité du réservoir au sein des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur ou CO ₂ (sup) + saumure sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) suivant les méthodologies utilisant le code géochimique PHREEQC ou le code géochimique TOUGHREACT.	47
Illustration 26: Evolution du pH de la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).	49
Illustration 27: Evolution du pE de la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g).	50
Illustration 28: Evolution de la concentration total en C dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g).	50

Illustration 29: Evolution de la concentration total en S dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g).	51
Illustration 30: Evolution de la concentration en S(-II) dans la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g).	52
Illustration 31: Evolution de la concentration total S(VI) dans la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g).	52
Illustration 32: Bilan de perte (en mol.m ³) des phases minérales sujet à la dissolution dans la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) jusqu'à dessiccation de la porosité.	54
Illustration 33: Bilan de perte (en mol.m ³) des phases minérales sujet à la dissolution dans la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) sur une période de 5 ans.	55
Illustration 34: Bilan de gain (en mol.m ³) des phases minérales sujet à la précipitation dans la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) jusqu'à dessiccation de la porosité.	56
Illustration 35: Bilan de gain (en mol.m ³) des phases minérales sujet à la précipitation dans la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) sur une période de 5 ans.	57
Illustration 36: Evolution de la porosité au sein de la maille située à 1m et la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) sur une période de 5 ans ou jusqu'à dessiccation de la porosité.	57
Illustration 37: Evolution du mélange de gaz (en mole %) au sein de la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) jusqu'à dessiccation de porosité.	58
Illustration 38: Evolution du mélange de gaz (en mole %) au sein de la maille située à 50 m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) sur une période de 5 ans.	59
Illustration 39: Evolution du pH de la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).	62
Illustration 40: Evolution du pE de la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).	62
Illustration 41: Evolution de la concentration totale en C dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)-O ₂ (g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).	63
Illustration 42: Evolution de la concentration totale en S dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).	64
Illustration 43: Evolution de la concentration en S(VI) dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant	

l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).	64
Illustration 44: Bilan de perte (en mol.m ³) des phases minérales sujet à la dissolution dans la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) jusqu'à dessiccation de la porosité.	66
Illustration 45: Bilan de perte (en mol.m ³) des phases minérales sujet à la dissolution dans la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) sur une période de 5 ans.	67
Illustration 46: Bilan de gain (en mol.m ³) des phases minérales sujet à la précipitation dans la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) jusqu'à dessiccation de la porosité.	68
Illustration 47: Bilan de gain (en mol.m ³) des phases minérales sujet à la précipitation dans la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) sur une période de 5 ans.	69
Illustration 48: Evolution de la porosité au sein de la maille située à 1m et la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) sur une période de 5 ans ou jusqu'à dessiccation de la porosité.	69
Illustration 49: Evolution du mélange de gaz (en mole %) au sein de la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) jusqu'à dessiccation de porosité.	70
Illustration 50: Evolution du mélange de gaz (en mole %) au sein de la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO ₂ (sup) pur, CO ₂ (sup)-SO ₂ (g) et CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)- O ₂ (g) sur une période de 5 ans.	71

1. Introduction

Une grande partie des pays industrialisés ont commencé à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre. Parmi les solutions envisagées, le stockage géologique de CO₂ est considéré comme l'une des méthodes d'atténuation visant à stabiliser la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère (IPCC, 2005). Le système fonctionnel de la filière de captage et stockage géologique de CO₂ se décompose en quatre composantes principales, comprenant le captage, le transport, l'injection dans le réservoir géologique et enfin le stockage à long-terme du CO₂. La composante du captage de CO₂, opérationnelle sur les sites d'industries fortement émetteurs (ex : centrales thermiques à combustible fossiles, cimenteries ou raffineries), est un processus clé à la fois en terme de coût mais également en terme de composition du flux de gaz qui sera injecté dans le réservoir. En effet, parmi les différents procédés existants (postcombustion, oxycombustion et précombustion), le procédé utilisé lors de la séparation détermine considérablement la nature et la concentration des impuretés, également intitulées gaz annexes, qui seront co-injectés avec le CO₂ supercritique dans le réservoir.

Bien que les progrès techniques permettent constamment de réduire les concentrations de gaz annexes (O₂, N₂, SO_x, NO_x, H₂, CO and Ar) durant l'étape de séparation, cette étape constitue la majeure partie du coût global du concept opérationnel du stockage géologique de CO₂. A titre d'exemple, dans le cas d'une centrale thermique à charbon, le coût de séparation et de compression du CO₂ peut représenter jusqu'à 75% du coût total (Nsakala et al., 2001; Crandell et al., 2010). Il existe donc un intérêt grandissant, et de la part des exploitants industriels et de la part des organismes de régulation, vis-à-vis de la nature (composition du mélange des gaz) des gaz annexes, ainsi que leurs seuils (concentrations tolérables), pouvant être co-injecté au CO₂ supercritique dans les formations géologiques. Avec l'émergence de plusieurs sites pilotes, de nombreux sites sont entrés en phase opérationnelle dans différent pays du globe, où différentes technologies sont testées. Si les gaz annexes sont bien documentés durant l'étape de capture (Aspelund and Jordal, 2007; Zhai et al., 2015), en raison des risques sanitaires et environnementaux de certains d'entre eux, l'impact de la présence des impuretés est beaucoup moins connu lors des phases de transport, d'injection et de stockage dans un réservoir géologique.

Le stockage géologique de CO₂ consiste à confiner le CO₂ sous forme supercritique ou gazeuse de façon permanente et à grande profondeur dans des formations géologiques, comme les aquifères salins, les gisements d'hydrocarbures épuisés, les veines de charbons inexploitées ou encore les roches basiques et ultrabasiques (IPCC, 2005). Les impuretés, même à des concentrations non-toxiques pour l'environnement, peuvent néanmoins avoir un impact sur la réactivité du flux de (mélange de) gaz injecté avec les phases minérales et les solutions aqueuses présentes dans le réservoir ainsi qu'avec la roche couverture et les équipements composant les puits d'injections ou de surveillance des sites. La sous-évaluation de l'importance de ces impuretés sur la stabilité géochimique des sites de stockage induit un risque, que les organismes de régulation tentent de limiter en imposant des normes très restrictives sur la composition des mélanges de gaz injectés. La définition de seuils vis-à-vis des taux de séparations des gaz à atteindre avant injection permettrait d'adapter et optimiser les processus de captage et donc de réduire le coût global (technologique et énergétique) d'exploitation de la filière de captage et stockage géologique de CO₂. Outre le caractère économique, la co-injection des impuretés avec le CO₂ supercritique permettrait également de réduire leur rejet ou traitement en surface, certains étant toxique pour l'homme et l'environnement au-dessus de certaines concentrations.

D'après l'état de l'art sur l'impact chimique des gaz annexes, SO₂, NO_x, O₂ ainsi que les gaz réduits, comme H₂S, pourraient avoir un impact considérable sur l'intégrité du réservoir de

stockage du CO_2 , tandis que l'Ar et le N_2 peut induire, de manière modérée, une réduction du point critique entre l'état gazeux et l'état supercritique du CO_2 (Knauss et al., 2005; Xu et al., 2007; Talman, 2015). Parmi les gaz annexes susceptibles d'affecter les propriétés du réservoir, le H_2S , un gaz acide résiduel de l'exploitation pétrolière, a été le plus étudié à ce jour, notamment parce ce gaz produit des acides qui sont corrosifs pour les équipements d'exploitation en présence d'eau (Bachu and Gunter, 2005; Cholewinski et al., 2016). L'acquisition de données thermodynamique pour le CO_2 - H_2S - H_2O système et a donc mené à des modélisations permettant de prédire le comportement de ces fluides dans les conditions de stockage (Dubessy et al., 2005; Akinfiev and Diamond, 2010; Zezin et al., 2011; Savary et al., 2012).

Le projet ANR SIGARRR a pour but global d'améliorer la connaissance des phases gaz, sous forme vapeur et de fluide supercritique, des composés de CO_2 (, NO_x), SO_2 et O_2 , pris individuellement et sous la forme de mélanges de gaz. La tâche 2 se concentre sur la collecte et l'acquisition de données expérimentales. La tâche 3 se focalise sur l'analyse critique des données existantes dans la littérature afin d'améliorer les paramètres des équations d'états et valider les modèles thermodynamiques intégrées au sein des modèles géochimiques. Ce rapport présente les résultats de la tâche 4.1.

2. Objectifs de l'étude

L'objectif général de la tâche 4.1, et donc de ce rapport, est d'évaluer quantitativement l'évolution des taux d'impuretés dans le temps et dans l'espace d'un site de stockage géologique de CO₂ à partir d'un modèle de transport réactif. Les avancées des tâches 2 et 3 sont intégrées dans les codes géochimiques utilisés dans cette étude pour réaliser les simulations numériques de l'évolution temporelle d'un site de stockage de CO₂ en prenant en considération un système incluant le CO₂ supercritique, les impuretés, les eaux salées et la roche réservoir.

Les impuretés considérées dans le flux de CO₂ supercritique dans les simulations sont le SO₂, un gaz acide, et l'O₂, un gaz oxydant. Le but n'est pas de modéliser la spécificité réelle d'un réservoir potentiel sélectionné, mais de mettre en lumière le comportement général des impuretés dans un aquifère salin de stockage en fonction du temps et de la distance du puits d'injection. Cette étude se concentre donc sur la simulation d'injection de mélanges (binaire ou ternaire) de gaz annexes à composition variable, co-injecté au sein du flux de CO₂ supercritique en vue d'étudier :

- l'évolution de la composition de la solution saline
- l'évolution des phases minérales au sein du l'aquifère
- l'évolution de la porosité au sein du réservoir
- l'évolution de la composition du mélange gazeux au niveau du toit du réservoir

Afin de pouvoir mener cette tâche à bien, une analyse critique du code géochimique TOUGHREACT, fréquemment utilisé pour les simulations sur ce sujet, est menée dans le but de proposer des suggestions d'améliorations ainsi qu'une méthode de modélisation alternative spécialement développée dans le cadre de cette tâche. Les résultats et les limites de chacune des méthodes sont comparés et discutés.

A terme, les résultats des compositions du gaz ou mélange de gaz au niveau du toit de l'aquifère sont présentés en vue d'être transmis pour la réalisation de la tâche 4.2 pour l'évaluation de l'impact des impuretés sur des ressources vulnérables (humains, aquifère, écosystèmes) en cas de fuite. Peu étudié, l'impact d'une fuite (de mélanges) de gaz contenant des impuretés entre le toit du réservoir et les systèmes superficiels et de surface seront présentés dans un rapport distinct.

3. Définition du réservoir d'étude

3.1. TYPES DE RESERVOIRS

L'étude des réservoirs naturels de gaz ou CO₂ d'origine profonde (volcanique, magmatique, hydrothermale), a permis d'identifier plusieurs types de formations géologiques envisageables pour confiner le CO₂ anthropique et ses possibles impuretés à grande profondeur (IPCC, 2005; Lewicki et al., 2006; Lemieux, 2011). Les aquifères salins, les gisements d'hydrocarbures épuisés, les veines de charbons inexploitées ou encore les roches basiques et ultrabasiques constituent les principaux milieux identifiés permettant d'isoler, lorsque les conditions sont favorables, le CO₂ anthropique sous forme supercritique ou gazeuse sur des périodes de plusieurs millions d'années (INERIS, 2010).

Parmi les différents milieux identifiés, les aquifères salins profonds possèdent les capacités théoriques de stockage les plus importantes (INERIS, 2010). Les aquifères salins profonds seront donc la principale cible du stockage géologique du CO₂ dans cette étude du fait de leur extension importante, notamment au sein des grands bassins sédimentaires, tels que le bassin de Paris. L'aquifère du Jurassique Moyen (Dogger) et les aquifères du Trias (Keuper et Buntsandstein) sont les deux principaux types d'aquifères salins profonds identifiés en vue d'un potentiel stockage géologique de CO₂ aux sein du bassin de Paris (Barbier et al., 2003). Ces deux formations géologiques constituent donc les réservoirs préliminairement retenus dans le cadre de cette étude.

3.2. AQUIFERES SALINS DU BASSIN DE PARIS

La synthèse géologique, menée par Barbier et al., (2003), a permis d'identifier deux types de formations sédimentaires favorables à l'injection de CO₂ au sein du bassin de Paris. Il s'agit des (1) formations clastiques du Trias, composées principalement de grès fluviatiles, et (2) des formations carbonatées du Jurassique Moyen (dépôts coquillés, oolithes). Au sein du bassin de Paris, les réservoirs Triassiques correspondent à deux formations gréseuses vastes, avec les grès du Trias inférieur (Buntsandstein) et les grès du Trias supérieur (Keuper). Le réservoir Jurassique Moyen correspond à la formation carbonatée du Dogger. Les deux types de formations sédimentaires présentent à la fois une capacité de piégeage/confinement du gaz (par la présence d'une roche couverture) et un volume important et relativement continu en termes d'épaisseur, d'extension latérale et de porosité.

Les deux principaux aquifères salins Triassiques concernés se situent dans la partie centrale et la partie sud du bassin de Paris. Ces réservoirs sont entièrement confinés par des argiles anhydriques et contiennent des eaux saumâtres, avec de fortes salinités variant entre 30 et 180g/L. Les gammes de profondeur du réservoir, de température et de pression varient entre 1500 et 3000 m, 70 et 120°C et 200 et 300 bar, respectivement. L'épaisseur moyenne des grès du Keuper est de 25 m, avec une porosité moyenne de 15%. L'épaisseur moyenne des grès du Buntsandstein est de 200 m, avec une porosité moyenne de 10%.

L'aquifère du Dogger est prédominée par des calcaires oolithiques et bioclastiques d'une épaisseur globale de 200 à 300 m. L'aquifère contient de l'eau salée à saumâtre avec des gammes de salinités variant entre 10 et 35 g/l. L'aquifère du jurassique moyen se situe sous les argilites Callovo-Oxfordien et au-dessus des schistes du Lias. D'après la caractérisation des zones géothermales en activité, les gammes de profondeurs du réservoir, de température et de pression varient entre 1700 et 2000 m, 60 et 80°C et 14 et 15 MPa, respectivement. La gamme

de porosité moyenne varie entre 0.08 et 0.15%, avec une épaisseur moyenne comprise entre 2.5 et 35 m. A l'échelle de la formation du Dogger, l'épaisseur moyenne est de 100 m, la porosité moyenne de 10% avec une transmissivité élevée, généralement supérieure à 30 D.m.

3.3. CHOIX DU RESERVOIR DE L'ETUDE

A partir de cette caractérisation générale, il ressort que d'un point de vue de la chimie des eaux, la salinité des solutions aqueuses présentes dans les aquifères Triasiques sont sensiblement plus salées, et présentent donc des forces ioniques sensiblement plus élevées que celles présentes de l'aquifère du Dogger. Les coefficients d'activités, définis pour l'application de la théorie d'associations des ions (équation de DEBYE-HÜCKEL), diffèrent suivant la gamme de la force ionique de la solution aqueuse. La théorie de l'association ionique, basée uniquement sur les coefficients d'activités, n'est valide que jusqu'à environ 1 molaire. Au-delà de cette valeur, l'utilisation de l'équation de Pitzer s'applique pour le calcul des coefficients d'activités. Toutefois, contrairement à la théorie de l'association d'ions, les paramètres pour l'équation de Pitzer sont souvent limités pour les espèces aqueuses complexes, voir incomplète pour la solubilité des gaz dans des contextes de fortes salinités, pression, et température. Dans de tels cas, ces limitations et les incertitudes associées discréditent la validité des résultats des simulations numériques.

D'un point de vue minéralogique, il peut être souligné que les minéraux carbonatés, composant majoritairement l'aquifère du Dogger, doivent être plus sensible à l'injection de gaz acides, tel que le CO₂ et certains gaz annexes, que les minéraux silicatés (quartz) composant les aquifères du Trias. Afin d'éviter les limitations liées à une forte force ionique au sein de la solution aqueuse modélisée, et dans un but d'évaluer l'impact des gaz annexes injectés sur la réactivité des minéraux composant la roche-réservoir, l'exercice de modélisation et les simulations numériques associées ont été appliquées à l'aquifère du Dogger dans le cadre de ce projet. Les caractéristiques (moyens) du réservoir du Dogger, utilisées au sein des différentes simulations numériques, sont présentées dans la suite du rapport.

4. Nature des gaz injectés

4.1. LE CO₂

Le CO₂ sera essentiellement injecté sous forme supercritique. Un fluide supercritique se caractérise par une masse volumique comparable à celle d'un liquide mais avec des propriétés de transport (viscosité) comparables à celles d'un gaz. Le CO₂ sous forme supercritique (CO₂(sup)) permet de réduire considérablement son volume lors du changement de phase. Les conditions de pression et de température nécessaires pour maintenir artificiellement le CO₂ à l'état supercritique (1) lors du captage et du transport (en surface) sont au minimum aux alentours de 7,4 MPa et 31°C (point critique), (2) auquel il faut ajouter une pression hydrostatique d'environ 10,5 MPa/km et un gradient géothermique de l'ordre de 30°C/km en profondeur lors de l'injection et du stockage (BRGM, 2004). Au sein du réservoir, l'injection de CO₂ supercritique, fluide non miscible dans l'eau, entraîne un déplacement de l'eau initialement présente dans le volume poral du réservoir. Etant également soluble dans la phase aqueuse, les propriétés du CO₂ supercritiques vont influencer l'évolution du CO₂ dans l'aquifère en terme d'état et de déplacement au cours de la période d'injection et de stockage.

4.2. LES IMPURETES

Si le flux de gaz injecté est majoritairement composé de CO₂, des impuretés sont produites durant le processus de captage. La nature des impuretés, ainsi que leurs concentrations, varient en fonction du procédé de combustion utilisé pendant le captage. Les trois principaux procédés de combustion rependus ou testés au sein de sites pilotes sont la postcombustion, l'oxycombustion et la précombustion. La nature des impuretés et les degrés de pureté du CO₂ présenté dans la suite de cette partie proviennent des flux de CO₂ issus des centrales à énergie fossiles d'après les recommandations préliminaires de l'IEA GHG pour évaluation (Wang et al., 2011).

Le procédé de postcombustion consiste à capter le CO₂ dans les fumées. Le procédé de captage est basé sur l'absorption chimique qui permet d'obtenir un flux de CO₂ extrêmement concentré (au-delà de 99.0 vol%) qui peut ensuite être condensé. La présence d'oxygène résiduel dans les fumées de combustion conduit cependant à l'oxydation progressive des solutions de capturée. En dépit d'une forte pureté (CO₂ > 99 vol%), les flux de postcombustions sont, en comparaison des flux de gaz issus des autres procédés, enrichis en impuretés oxydantes, telles que l'oxygène (0.015-0.03 vol%) ou les oxydes d'azotes (NO_x: 20ppmv) et les oxydes de soufre (SO_x: 10-20ppmv). De manière plus générale, le N₂ est l'impureté la plus produite (0.045-0.09 vol%) à l'issue du procédé de postcombustion.

L'oxycombustion consiste à brûler le carburant fossile avec de l'oxygène pure ou de l'air enrichie en oxygène afin que le gaz de combustion renferme principalement du CO₂ et de l'eau. Ce mode de combustion permet d'obtenir des fumées concentrées en CO₂ (de 85 à 98 vol%), qui peuvent être séparées, sous pression, à moindre coût (IFP, 2008). Les impuretés oxydantes, comprenant les oxydes d'azotes (NO_x: 100 ppmv) et les oxydes de soufre (SO_x: 70 ppmv), sont présentées dans les oxyfuel et flux de post-combustion. Les impuretés dérivées de l'air, comprenant N₂ (0.01-5.80 vol%), O₂ (0.01-4.70 vol%), et Ar (0.01-4.47 vol%) existent à de fortes concentrations dans les flux d'oxyfuel de combustions, qui totalisent les plus forts niveaux d'impuretés totales parmi les trois types de flux de CO₂. D'après Renard et al. (2011), les fumées d'oxycombustion, avant désulfurisation, se composent de 82% de CO₂, 4% de SO₂, 4% de O₂, 4% de N₂ et 6% d'Ar (% molaire).

La précombustion consiste à convertir le combustible fossile en un gaz de synthèse, sans passer par une combustion directe (IFP, 2008). La précombustion est réalisée par une étape d'oxydation partielle (gazéification du charbon, de coke pétrolier ou reformage de gaz naturel) qui produit un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Après un traitement à l'eau, ce gaz de synthèse est alors à son tour converti en un mélange de CO_2 et d'hydrogène. Le CO_2 peut être séparé en utilisant le phénomène de pression-équilibre-absorption dans des dissolvants chimiques (Cribellier et al., 2005). En dépit d'une forte pureté ($\text{CO}_2 > 99 \text{ vol}\%$), les impuretés réductrices H_2 (20 ppmv-1 vol%) H_2S (100 ppmv) et CH_4 (100 ppmv) sont, en comparaison des flux de gaz issus des autres procédés, présentes dans les flux de pré-combustions. De manière plus générale, le N_2 (0.045-0.09) et l'Ar (0.15-0.3 vol%) sont les impuretés les plus produites à l'issue du procédé de postcombustion.

4.3. COMPOSITION DES FLUIDES INJECTES

Cette étude n'ambitionne pas de simuler une injection de fluides, issue de trois processus de purification du CO_2 , suivant leur composition exacte présenté précédemment. L'étude se focalisant principalement sur l'impact de la présence d'impuretés de type acides et oxydantes, l'intérêt est porté sur le rôle du SO_2 et de l' O_2 lorsque ces gaz annexes sont co-injectés avec le CO_2 supercritique. Différentes gammes de pourcentage du mélange, inspirées des valeurs référencées les plus hautes, seront testées au sein des mélanges de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ et $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$, en fonction des capacités des outils numériques. Le pourcentage de CO_2 supercritique présent dans le mélange permettra de différencier les scénarii d'injection:

- d'un fluide pur : 100% de CO_2
- d'un fluide de forte pureté: pureté du CO_2 supérieure à 99%
- d'un fluide à la pureté moyenne : pureté du CO_2 entre 97-99%
- d'un fluide de faible pureté : pureté du CO_2 entre 85-97%

Afin de procéder à une étude de sensibilité, différentes compositions de fluide injecté ont été retenues, incluant l'injection d'un flux de $\text{CO}_2(\text{g})$ pur, l'injection de mélanges de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$, et l'injection de mélange de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$. Un total de six scénarii d'injection de fluides, dont les compositions (en %) sont présentés dans l'illustration 1, ont été simulés. Plus en détails, un scénario d'injection d'un fluide pur (scénario 1), un scénario de fluide de forte pureté de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ (scénario 2), deux scénarii de fluide à la pureté moyenne, l'un de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ (scénario 3) et l'autre de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$ (scénario 5), et enfin deux scénarii de fluide de faible pureté, l'un de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ (scénario 4) et l'autre de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$ (scénario 6), sont considérés dans l'étude. Il est possible de noter que les proportions en $\text{SO}_2(\text{g})$ sont identiques au sein des fluides injectés dans le cadre des scénarii 3, 5 et 6, où uniquement les proportions en $\text{O}_2(\text{g})$ et donc de $\text{CO}_2(\text{g})$ varient d'un scénario à l'autre.

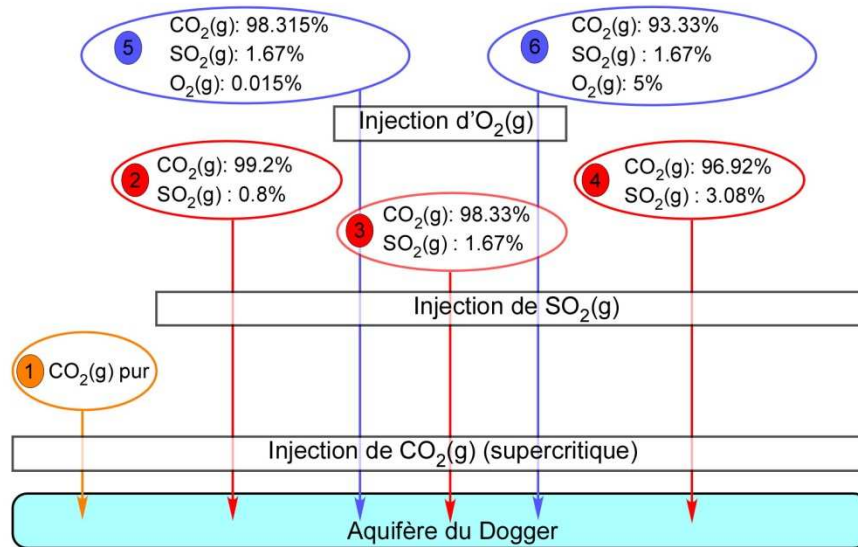


Illustration 1 : Composition des fluides (en masse %) dans le cadre des 6 scénarios d'injections simulés dans cette étude.

Les proportions d'impuretés (SO₂(g) et O₂(g)) seront volontairement représentatives de la gamme haute ou bien supérieures à ce que les procédés de combustions industrielles de purification du CO₂(g) capté permettent d'obtenir. Ce choix s'inscrit dans l'optique de proposer des recommandations qualitatives sur les gammes de mélanges de gaz tolérables en fonction du comportement des gaz au sein du réservoir et de leur impact sur la géochimie du réservoir et ses propriétés à capturer les gaz injectés. A titre de comparaison, les fluides de faible pureté s'apparentent (en terme de proportions) à la composition du fluide issue de l'oxycombustion avant désulfurisation présentée par Renard et al. (2011).

5. Méthode de modélisation numérique

5.1. PRESENTATION DES CODES NUMERIQUES

5.1.1. Modélisation des écoulements de fluides mono et diphasiques

Parmi les outils numériques existants, le code TOUGH2 (version 2.0 ; Pruess et al. (1999)) couplé au module ECO2n (Pruess, 2005) ont été utilisés afin de modéliser les propriétés des fluides dans le cadre d'une séquestration géologique de CO₂ dans l'aquifère salin du Dogger. TOUGH2 est un code de modélisation numérique permettant simuler les processus thermique, hydraulique et chimique dans les systèmes géologiques multidimensionnels. Le module ECO2n, couplé au simulateur TOUGH2, permet de simuler les propriétés des fluides dans les aquifères salins à partir d'une équation d'état prenant en compte les écoulements multiphasiques (mélange eau, sel (NaCl) et CO₂(g)) isothermique et non-isothermique à des conditions de température ($10^{\circ}\text{C} \leq T \leq 110^{\circ}\text{C}$), pression ($P \leq 600$ bars) et salinité (jusqu'à la saturation totale en halite) prévalent dans les réservoirs profonds envisagés dans le cadre d'une séquestration géologique de CO₂. Les processus majeurs pour les écoulements de fluides et flux de chaleur incluent (1) les flux de fluides à la fois liquide et gazeux suivant les forces de pression et de gravité, (2) les effets de pression capillaires pour la phase liquide. TOUGH2 prend également en compte les phénomènes d'advection, de dissolution et de diffusion pour les phases liquides et gazeuses présentes dans le système. La modélisation des écoulements et du transport fonctionne suivant la méthode des différences finies intégrées (Narasimhan and Witherspoon, 1976).

La migration, par advection, d'un panache de CO₂ généré par une injection de CO₂ est simulée par l'équation de l'écoulement diphasique décrite par l'extension de la Loi de Darcy :

$$F_{\beta, nm} = -k_{nm} \left[\frac{k_{r\beta} \rho_{\beta}}{\mu_{\beta}} \right]_{nm} \left[\frac{P_{\beta, n} - P_{\beta, m}}{D_{nm}} - \rho_{\beta, nm} g_{nm} \right] \quad (1)$$

Avec $F_{\beta, nm}$ le flux pour un fluide β entre les points nodaux n et m , k est la perméabilité moyenne entre les points nodaux n et m , $k_{r\beta}$ la perméabilité relative du fluide β , ρ_{β} la densité du fluide β , μ_{β} la viscosité du fluide β , P_{β} la pression du fluide β pour un point nodal donné, D_{nm} est la diffusivité de la pression moyenne entre les points nodaux n et m et g est le vecteur d'accélération gravitationnelle dans la direction de n vers m .

Le module ECO2 ne peut simuler les processus d'interactions chimiques avec la phase minérale, sans couplage avec un code numérique de simulation géochimique.

5.1.2. Modélisation géochimiques

Dans le cadre de cette étude, l'attention se focalise sur les codes géochimiques TOUGHREACT (Xu et al., 2006; Xu et al., 2011) et PHREEQC 3 (version 3 ; Parkhurst and Appelo (2013)) qui traitent chacun la dissolution du gaz suivant deux méthodes différentes. A ce titre les deux codes sont présentés en vue d'être comparés.

a) TOUGHREACT

Afin d'introduire les processus d'interactions chimiques entre les fluides (liquides ou gazeux) et la phase solide (minéral), l'outil numérique TOUGHREACT (Xu et al., 2006) a été spécialement développé dans TOUGH2. TOUGHREACT simule la réactivité chimique des systèmes utilisant une base de données thermodynamique étendue. Utilisé au sein du module ECO2n, le code TOUGHREACT permet de coupler les écoulements du CO₂ aux processus d'interactions chimiques se produisant au sein du réservoir et donc de travailler sur des simulations de transport réactif. Une approche itérative séquentielle est utilisée pour le couplage entre le transport (TOUGH2/ECO2n) et les réactions géochimiques (TOUGHREACT) (Yeh and Tripathi, 1991).

- **Dissolution du gaz**

Dans le code TOUGHREACT, la dissolution du CO₂(g) dans la saumure est simulée en supposant un équilibre thermodynamique entre le CO₂ aqueux et le CO₂ supercritique. Une extension de la loi de Henry (Pruess and García, 2002) est utilisée pour estimer la solubilité de CO₂(g) dans la phase aqueuse en tenant compte des effets de la forte salinité des eaux (précipitation d'halite) et des effets des fortes pressions (correction de fugacité pour la pression partielle de CO₂(g)) :

$$K \Gamma P = \gamma C \quad (2)$$

où K est la constante d'équilibre dépendante de la température T (Xu et al., 2004), P est la pression partielle du CO₂ (bar), γ est le coefficient d'activité du CO₂ aqueux, C est la concentration aqueuse (mol/kg H₂O) et Γ est un paramètre de fugacité dépendant de la pression et de la température d'après Spycher and Reed (1988).

Les paramètres géochimiques du CO₂ supercritique, tels que l'évolution de la fugacité en fonction de la pression et de la température, sont compilés dans une base de données rattachée au module ECO2n, consulté par l'outil numérique au fil du temps de simulations. Les paramètres de cette base de données n'ayant pas été compilés pour un gaz autre que le CO₂ (supercritique), le code géochimique TOUGHREACT, dans sa version actuelle, ne supporte pas les mélanges de gaz autre que le mélange binaire CO₂-H₂O dans les scénarios d'injections de fluides gazeux.

- **Cinétique de réactions de précipitation et dissolution des minéraux**

Le code géochimique TOUGHREACT résout le système d'équation de réactions chimiques sur un bloc de maille basé sur les itérations de Newton-Raphson. Le transport de masse et les réactions géochimiques sont résolues itérativement jusqu'à convergence. Les réactions de dissolution et précipitation des minéraux sont résolues en fonction des contraintes cinétiques. Les taux de réactions de dissolution et de précipitation pris en compte dans TOUGHREACT sont issus de la théorie de l'état de transition, basé la forme générale de l'équation de taux proposée par Lasaga (1984) and Steefel and Lasaga (1994) :

$$r_n = \pm k_n A_n |1 - \Omega_n^\theta|^\eta \quad (3)$$

Où r_n correspond taux de précipitation (si <0) ou dissolution (si >0) du minéral n , k_n représente la constante du taux (mol m⁻² s⁻¹) dépendant de la température, A_n est la surface de réaction spécifique par kg d'eau, Ω_n^θ représente le ratio de saturation du minéral n ($\Omega = Q/K$ ou Q est le produit d'activité ionique et K est la constante d'équilibre pour la réaction eau-minéral donnée pour la dissolution/précipitation de 1 mol de minéral). θ and η sont deux paramètres positifs empiriques généralement considérés comme égaux à 1 (Palandri and Kharaka, 2004).

La dépendance de la constante de taux k avec la température est calculée par les moyennes des équations d'Arrhenius (Lasaga, 1984):

$$k = k_{25} \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \quad (4)$$

Où k_{25} la constante du taux à 25C ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), E_a est l'énergie d'activation (J mol^{-1}), R est la constante de gaz ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et T la température en Kelvin (K).

En plus de mécanisme de neutralité (équation 4), la dissolution et la précipitation des aluminosilicates et des sels peuvent être contrôlés par des mécanismes acides (H^+) et des mécanismes alcalins (OH^-). Dans ce cas, k est calculé en utilisant l'expression suivante :

$$k = k_{25}^{nu} \exp \left[-\frac{E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^H \exp \left[-\frac{E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^n + k_{25}^{OH} \exp \left[-\frac{E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^{n_{OH}} \quad (5)$$

Où les indices ou les exposants nu , H et OH indiquent les mécanismes neutres, acides et alcalins, respectivement, tandis que a représente l'activité des espèces et n l'ordre de la réaction ($1 < n < 0$).

Pour les minéraux carbonatés, les mécanismes de dissolution/précipitation sont catalysés par HCO_3^- et les taux des réactions dépendent de l'activité du CO_2 aqueux (mécanismes carbonatés). Dans ce cas, k est calculé en utilisant l'expression suivante :

$$k = k_{25}^{nu} \exp \left[-\frac{E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^H \exp \left[-\frac{E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^n + k_{25}^{CO2} \exp \left[-\frac{E_a^{CO2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{CO_2, aq}^{n_{CO2}} \quad (6)$$

• Forces et limites du code numérique

Le couplage du code géochimique TOUGHREACT directement au sein du code de transport (TOUGH2 et le module ECO2 utilisé) permet de gérer conjointement l'évolution chimique des différents fluides (gaz et solutions aqueuses) et phases minérales dans le réservoir dans le temps et dans l'espace. Ce couplage, approprié pour la réalisation de simulations de transport réactifs, rend possible la prise en compte de l'effet de changement de porosité et de perméabilité au cours de la simulation et donc son impact sur les écoulements de fluides mais également sur les réactions minérales dans le cas de scénarii d'injection de CO_2 supercritique pur.

Toutefois, dans le cas de scénarii de co-injection de CO_2 supercritique avec des impuretés, les bases de données existantes sont très limitées pour les gaz annexes dans TOUGHREACT, en partie parce que le code géochimique ne supporte pas les mélanges de gaz plus complexes que le mélange binaire $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Afin de remédier à cette limitation, différents auteurs ont simulé co-injection de SO_2 , H_2S ou O_2 avec le CO_2 supercritique en co-injectant d'une part le CO_2 sous forme supercritique grâce au module ECO2 et d'autre part une solution aqueuse caractéristique de l'aquifère du réservoir dans laquelle le ou les gaz(s) annexe(s) d'intérêt avai(en)t été préalablement dissous (André et al., 2007; Xu et al., 2007). Si cette méthode permet d'évaluer l'impact des gaz annexes sur la géochimie du réservoir à court, moyen et long terme, l'injection de la solution aqueuse enrichie en gaz annexe peut induire différents effets peu réalistes au sein de la porosité du réservoir où l'injection de fluide est simulée.

En effet, l'injection du fluide aqueux limite la déshydratation et l'assèchement progressif de la porosité à proximité du puits et au sein du réservoir au cours du temps. Le maintien de la saturation en liquide dans la porosité retarde alors l'évolution du panache de gaz mais surtout augmente artificiellement (1) la dissolution du CO_2 supercritique en solution ainsi que (2) la réactivité du système (en terme d'interaction eau-roche) qui ne devraient plus être actifs en cas d'assèchement total de la porosité.

La seconde difficulté inhérente à tous codes de transport réactif multiphasique à l'échelle de réservoir est relative aux problèmes de convergence numérique. Afin d'obtenir une stabilité numérique pour un calcul efficace d'écoulement multiphasique réactif, et de gagner en temps de calcul, le simulateur TOUGHREACT passe au calcul du temps suivant en multipliant le pas de temps précédent par deux lorsque les itérations convergent vers une solution concordant avec les conditions limites. En cas de non convergence du calcul, le calcul est recommencé avec un pas de temps divisé par deux. Si le calcul ne converge toujours pas après un nombre défini d'itérations, le simulateur arrête le calcul et la simulation. La méthode de co-injection de CO₂ supercritique et de saumure enrichie en gaz annexes complexifie la convergence numérique surtout dans le cas où les gaz annexes dissous changent considérablement le pH et/ou les conditions redox de la saumure. Dans ce cas particulier, l'injection de la saumure enrichie engendre un front d'acidité et/ou d'oxydation au sein de l'aquifère salin très agressif vis-à-vis des phases minérales pouvant nécessiter un grand nombre d'itérations pour la résolution numérique. Plus le modèle intègre de processus et de fronts/gradient chimiques marqués (pH, Eh) entre les fluides injecté et la saumure originelle et plus la probabilité de rencontrer des problèmes de convergence numérique est forte.

D'un point de vue physique, une forte précipitation engendrée indirectement par le flux de solution agressive (dissolution d'une phase minérale induisant la précipitation d'une autre phase minérale) peut entraîner une diminution de la porosité voir un colmatage totale de la porosité originelle dans certaines zones du réservoir, empêchant l'écoulement des fluides injectés et une montée en pression jusqu'à atteindre des pressions hors des domaines de validité des bases de données géochimique et de l'outils numériques, entraînant l'arrêt du simulateur.

b) PHREEQC

PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999, 2013) est un code numérique incluant différents types de modèles aqueux ioniques et spécialement développés pour une large variété de calculs hydrogéochimique. Ne possédant qu'une capacité de simulations de transport limitée, PHREEQC disposent néanmoins d'une grande capacité pour les simulations hydrogéochimiques complexes en batch ou en transport 1D, tel que la prise en compte de réactions réversibles et irréversibles au sein des solutions aqueuses et des gaz, ainsi qu'entre les solutions aqueuses, les gaz et les minéraux en fonction des changements de température et de pressions.

Dans le contexte de cette étude, en partie centré sur la simulation des calculs géochimiques eau-gaz, le code PHREEQC (version 3 ; Parkhurst and Appelo (2013)) permet de résoudre l'équation d'état pour la phase gazeuse avec l'équation de Peng-Robinson. L'équation d'état de Peng-Robinson permet de calculer le volume d'un gaz mais également d'un mélange de gaz à pression fixe (et inversement). L'implémentation de cette équation d'état dans PHREEQC permet une étude raffinée de l'évolution de la composition en gaz, qui s'intègre ensuite aux niveaux des échanges eau-gaz et interaction eau-minéraux.

• Dissolution du gaz

Dans PHREEQC, la dissolution du CO₂(g) (ou tout autre gaz) dans la saumure est simulée en supposant un équilibre thermodynamique entre le CO₂ aqueux et le CO₂ supercritique. La solubilité du gaz *i* dans la phase aqueuse est calculée suivant (Appelo et al., 2014):

$$m_i = \frac{P_i \phi_i}{\gamma_i} K_H \exp\left(\frac{-V_{m,i}(P-1)}{RT}\right) \frac{1 \frac{mol}{kg H_2O}}{1 atm} \quad (7)$$

où P est la pression, ϕ est le coefficient de fugacité, γ est le coefficient d'activité dans l'eau, K_H (constante de Henry) est la constante d'équilibre dépendant de la température et pression, V_m est le volume molaire de gaz, R est la constante de gaz universel, T est la température et m est la molalité. L'état standard correspond à 1 atm pour le gaz et 1 mol/kg H_2O pour des solutés aqueux.

Le coefficient de fugacité est déterminé par l'énergie libre d'excès qui peut être calculé à partir de la fonction d'état (Redlich and Kwong, 1949; Peng and Robinson, 1976):

$$\ln(\phi) = \left(\frac{PV_m}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(V_m - b)}{RT} \right) + \frac{a\alpha}{2.828bRT} \ln \left(\frac{V_m + 2.414b}{V_m - 0.414b} \right) \quad (8)$$

L'équation (XX) peut être résolue à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson, basée sur l'équation de Van der Waals (Redlich and Kwong, 1949; Soave, 1972; Peng and Robinson, 1976) :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (9)$$

où b est le volume minimal de gaz, a est l'attraction de Van der Waals, et α est une correction additionnelle obtenue du facteur acentrique défini depuis les températures critiques et les pressions critiques pour les gaz par Peng and Robinson (1976) suivant :

$$a = 0.457245 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (10)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (11)$$

$$\alpha = \left(1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (12)$$

où T_c et P_c sont la pression et la température au point critique, et ω est le facteur acentrique.

L'utilisation de l'équation d'état de Peng-Robinson permet de prendre en compte tout gaz ou mélange de gaz au sein de la phase gazeuse dès lors que la pression critique et la température critique du ou des gaz considéré(s) sont définies, tout en gérant la fraction molaire de l'eau dans la phase gazeuse.

- **Cinétique de réactions de précipitation et dissolution des minéraux**

Dans PHREEQC, les cinétiques de réactions et les taux de réactions des phases minérales sont issus de la théorie de l'état de transition et l'équation générale (3) de Lasaga (1984), Steefel and Lasaga (1994) and Lasaga (1998) et donc le même formalisme que celui décrit pour le logiciel TOUGHREACT dans le chapitre 5.1.2.

- **Forces et limites du code numérique**

L'utilisation du code géochimique PHREEQC permet, grâce à l'équation d'état de Peng-Robinson, de gérer tout gaz ou mélange de gaz en fonction de l'évolution de la pression et de la

température au sein d'un système modélisé. La modélisation de la phase gaz permet ensuite une modélisation plus fine des échanges gaz-saumure et des interactions eaux-minéraux susceptibles de se produire au sein du système.

En dépit de la modélisation fine des processus géochimiques, le principal challenge dans l'utilisation de PHREEQC pour la modélisation d'une injection de fluide au sein d'un réservoir reste la simulation des processus d'écoulements des fluides au sein d'une colonne 1D durant et après la période d'injection. En conséquence, l'évolution des conditions de pression, des paramètres hydrodynamiques (perméabilité), pétrophysiques (porosité, paramètres de perméabilité relative et paramètre de pression capillaire) liées à l'injection du fluide ne sont pas prises en compte. Certains paramètres, tel que la porosité, peuvent être recalculés à partir de l'évolution de la masse de chaque phase minérale, bien que l'évolution de la porosité n'a aucune rétroaction sur l'évolution des écoulements.

5.2. MODELISATION DE TRANSPORT REACTIF MULTIPHASIQUE

5.2.1. Caractéristiques du réservoir du Dogger modélisé

a) Représentation géométrique du réservoir

Pour les simulations, l'aquifère salin du Dogger a été représenté suivant un modèle 2D radial du réservoir, où le puits d'injection se situe au centre des cylindres (Illustration 2).

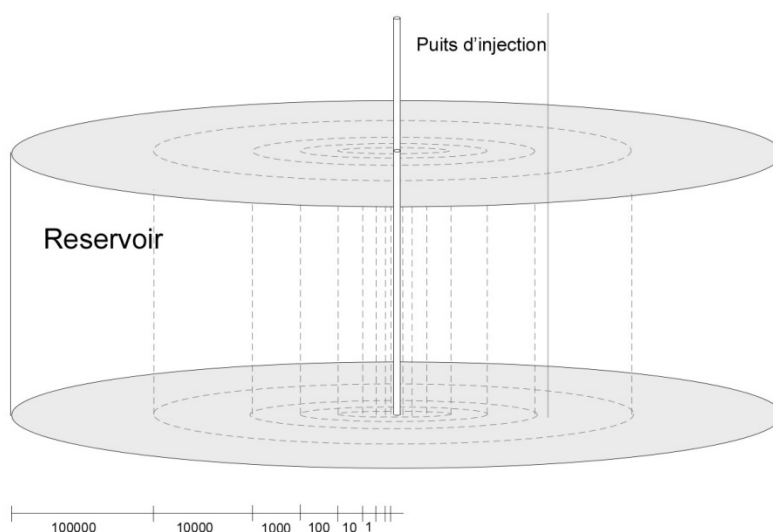


Illustration 2: Représentation conceptuel du modèle géométrique 2-D radial de l'aquifère salin du Dogger

Le réservoir du Dogger est conceptualisé avec une épaisseur de 40 m et une extension de 1500 m depuis le puits d'injection (Illustration 3). Le maillage 2D radial logarithmique proposé permet un raffinement extrêmement fin dans les premiers mètres autour du puits d'injection (Illustration 2), zone la plus réactive lors de simulation d'injection sur de courtes périodes (quelques années). Le maillage est composé de 5 couches verticales (de tailles variables) et une série de 60 mailles latérales. Le diamètre du puits d'injection est de 0.4m. La taille des mailles augmente latéralement avec l'augmentation de la distance par rapport au puits d'injection dans le réservoir, la maille la plus proche et la maille la plus éloignée étant large de 0.224 m et de

162 m, respectivement. Ce maillage permet d'évaluer l'évolution des fluides (capturés en surface) au contact de la solution salée au sein de la porosité du réservoir, ainsi que leur impact géochimique sur la minéralogie du réservoir dans le temps et dans l'espace.

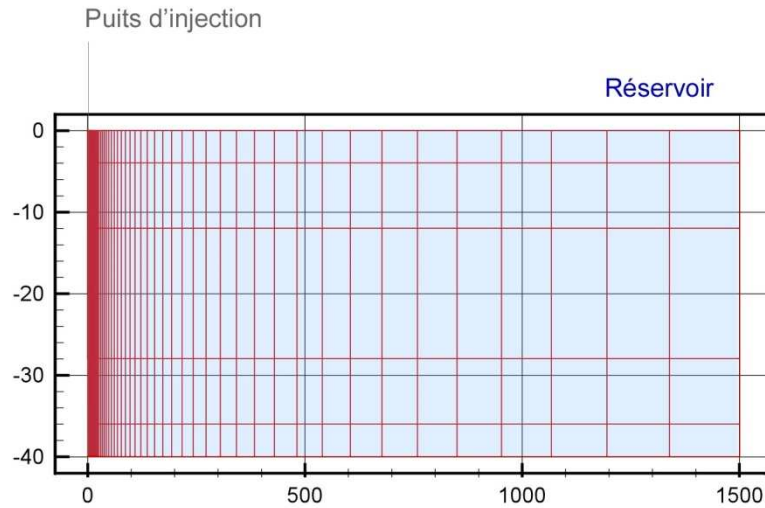


Illustration 3: Coupe verticale et géométrie du maillage 2-D radial logarithmique utilisé pour les simulations. La largeur des mailles dans les 50 premiers mètres autour du puits (peu visible sur la figure) varie de 0.2 à 6 mètres.

La modélisation des écoulements et du transport fonctionne suivant la méthode des différences finies intégrées requérant donc une discrétisation spatiale du réservoir en considérant l'information au centre des mailles. Considérant l'épaisseur modérée (40 m) de l'aquifère du Dogger modélisée, l'extension latérale a été volontairement exagérée afin de pouvoir gérer l'évolution de la pression au sein du réservoir durant les différents scénarii d'injections.

b) Caractéristiques pétrophysiques du réservoir

Les caractéristiques pétrophysiques du réservoir modélisé sont présentées dans l'illustration 4. Une porosité (homogène) de 15% a été choisie avec une perméabilité (homogène) de 10^{-13} m^2 . En raison de l'injection de la phase gazeuse au sein du système, les caractéristiques de perméabilité relative et la pression capillaire du média doivent être considérées afin de décrire correctement le système de l'écoulement relatif de gaz vis-à-vis de la solution aqueuse. Les paramètres de perméabilité relative et de pression capillaire considérés pour la modélisation du réservoir sont issus des caractéristiques pétrophysiques des calcaires oolithiques du Dogger (André et al., 2017).

Illustration 4 : Valeurs des propriétés pétrophysique du réservoir du Dogger (adapté d'André et al. (2007))

Propriétés de la roche du réservoir

Porosité	0.15
Perméabilité (m^2)	1×10^{-13}
Compressibilité du pore (Pa^{-1})	4.5×10^{-10}
Densité du grain de la roche (kg m^{-3})	2600
Conductivité thermique ($\text{W/m } ^\circ\text{C}$)	2.51
Chaleur spécifique ($\text{J/kg } ^\circ\text{C}$)	920

Paramètres de perméabilité relative (modèle de Van Genuchten)

$m = 1 - 1/n$	0.600
Saturation du liquide résiduel	0.200
Saturation du liquide	1.000
Saturation du gaz résiduel	0.050

Paramètres de pression capillaire (modèle de Van Genuchten)

$m=1-1/n$	0.600
Saturation du liquide résiduel	0.199
P_0 (Pa)	54000
P_{max} (Pa)	1×10^7
Saturation du liquide	1

c) Caractéristiques des eaux du réservoir

L'aquifère salin du Dogger est considéré saturé par une solution salée ($5.6 \text{ g kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$) de faciès NaCl, avec pH quasi neutre (6.7) et des conditions réductrices. La composition chimique est présentée dans l'

Illustration 5. La température initiale, considérée comme homogène, et de 75°C, tandis que la pression régnant au sein du système est de 171 atm au niveau du toit du réservoir à une profondeur moyenne à 1680 m.

Illustration 5: Composition chimique de l'eau salée présente au sein de l'aquifère du Dogger (adapté d'André et al. (2007)). Les concentrations sont exprimées en mg L^{-1} . La valeur de pE a été calculé à partir du couple redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$.

pH	6.7
pE	-3.91
Alcalinité	427
Na	1794
K	35
Ca	148
Mg	56
Al	0.002
Fe	1.0
Cl	2485
SO4	634
SiO2	41.4
HS	11.9

d) **Caractéristiques minéralogiques du réservoir**

Les calcaires bioclastiques et oolitiques constituent la majeure partie de l'aquifère salin. La composition minérale du réservoir modélisé comme homogène est présentée dans l'

Illustration 6. L'aquifère salin du Dogger est composé en grande majorité par des minéraux primaires carbonatés (calcite, dolomite, sidérite ; 85 vol%) et en proportion moindre, des minéraux primaires aluminosilicatés (albite, feldspath-K et illite ; 15 vol%).

Illustration 6: Minéralogie du réservoir du Dogger (André et al., 2007) : fraction volumique des minéraux primaire identifié (valeurs initiales >0) et minéraux secondaires susceptible de précipiter (valeurs initiales égales à 0)

Composition minérale (fraction volumique)	
Calcite	0.70
Dolomite	0.10
Sidérite	0.05
Illite	0.05
Albite	0.05
Feldspath K	0.05
Kaolinite	0
Dawsonite	0
Calcédoine	0
Anhydrite	0
Halite	0

e) **Caractéristiques réactionnelle des phases minérales**

Dans le cadre de cette étude les processus réactionnels impliquant les phases minérales sont limités principalement à la dissolution et précipitation. En plus des minéraux primaires carbonatés et aluminosilicatés, un certain nombre de minéraux secondaires sont considérés, bien qu'absents du réservoir avant le début de l'injection. Ces minéraux, susceptibles de précipiter dans l'aquifère suivant l'équilibre de l'eau vis-à-vis de la phase minérale, sont la kaolinite, la calcédoine, la magnésite, la dawsonite, l'anhydrite ou encore l'halite.

Les processus de dissolution/précipitation sont modélisés suivant des cinétiques de réactions (confère chapitre 5.1.2). Les paramètres cinétiques de dissolution de Palandri and Kharaka (2004), présentés dans Illustration 7, sont utilisés pour le calcul des taux de dissolution dans le cadre de cette étude. En l'absence de paramètres cinétiques caractéristiques pour simuler les cinétiques de précipitations, la précipitation de possibles phases minérales secondaires est représenté en utilisant les mêmes expressions cinétiques que pour la dissolution. Cependant, plusieurs aspects concernant la précipitation sont différents de la dissolution, comprenant la nucléation, la croissance du minéral, les processus de maturation de Ostwald, ainsi que le calcul des surfaces de réactions (Steefel and van Cappellen, 1990). Ces processus pour la précipitation minérale ne sont pas pris en compte dans les modèles suivants.

Illustration 7: Paramètres cinétiques pour la précipitation et la dissolution du réservoir (Palandri and Kharaka, 2004), avec la constant de taux ($\text{Log}k_{25}$) en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$; l'énergie d'activation d'Arrhenius (E_a) en KJ.mol^{-1} ; l'ordre de réaction vis-à-vis de H^+ (n_{H}), de OH^- (n_{OH}) et CO_2 (n_{CO_2}).

	mécanisme acide			mécanisme neutre		mécanisme neutre/de carbonatation		
	$\text{log}k_{25}$	E_a	$n(\text{H}^+)$	$\text{log}k_{25}$	E_a	$\text{log}k_{25}$	E_a	$n(\text{OH}^-)/n(\text{CO}_2)$
Calcite	-0.3	14.4	1	-5.81	23.5	-3.48	35.4	1
Dolomite	-3.19	36.1	0.5	-7.53	52.2	-5.11	34.8	0.5
Magnésite	-6.38	14.4	1	-9.34	23.5	-5.22	562.8	1
Sidérîte	-3.19	36.1	0.5	-7.53	52.2	-5.11	34.8	0.5
Illite	-10.98	23.6	0.34	-12.78	35	-16.52	58.9	-0.4
Feldspath K	-10.06	51.7	0.5	-12.4	38	-21.2	94.1	-823
Albite	-10.16	65	0.457	-12.56	69.8	-15.6	71	-0.572
Kaolinite	-11.31	65.9	0.777	-13.18	22.2	-17.05	17.9	-0.472
Dawsonite				-7	62.8			
Calcédoine				-13.99	87.7			
Anhydrite				-3.19	14.3			
Halite				-0.21	7.4			

Dans les conditions initiales, le volume élémentaire représentatif ainsi que les surfaces de réaction de chaque phase minérale primaires utilisées pour les cinétiques de réactions sont présentés dans l'

Illustration 8. Les valeurs mentionnées sont représentatives pour 1L de solution aqueuse d'après une porosité initiale de roche de 15%.

Illustration 8: Volume élémentaire représentatif (mol/L de solution) et surface de réaction (m^2/g minéral pour 1L de solution) de chacune phase minérale primaire considérée.

Minéral	Molalité (mol/L)	Surface réactive (m^2/g minéral)
Calcite	107.40	5.00E-04
dolomite	8.80	5.00E-04
Siderite	9.64	5.00E-04
Illite	2.04	7.00E-04
Albite	2.83	7.00E-04
Sanidine	2.60	7.00E-04
Kaolinite	0.00	7.00E-04
Calcédoine	0.00	7.00E-04
Magnésite	0.00	5.00E-04
Dawsonite	0.00	5.00E-04
Anhydrite	0.00	7.00E-04
Halite	0.00	7.00E-04

5.2.2. Caractéristiques d'injections et des fluides injectés

Au sein des différents scénarii de simulations, les quantités de CO₂ supercritique injectés sont constantes et donc identiques d'un scénario à l'autre. En d'autres mots, les quantités de SO₂(g) et O₂(g) sont ajustées en fonction (1) de la quantité de CO₂ supercritique et (1) de leurs proportions respectives au sein des mélanges de gaz simulés. Dans l'outil numérique TOUGH2/ECO2n, les quantités de CO₂ supercritique injectées sont définies en masse par seconde. Considérant l'épaisseur modérée du réservoir, une masse totale de 3.2 kg.s⁻¹ est injectée sur toute la longueur du puits, également réparties le long de chaque couche en fonction du volume de la couche, pendant 5 années (Illustration 9).

Illustration 9: Masse de CO₂ supercritique injecté dans le cadre des 6 scénarii simulés.

	CO ₂ supercritique
Masse injectée (kg.s ⁻¹)	3.2
cellule 1 (4m)	0.32
cellule 2 (8m)	0.64
cellule 3 (16m)	1.28
cellule 4 (8m)	0.64
cellule 5 (4m)	0.32
Masse totale (MT.an ⁻¹)	0.10

Les proportions des gaz composants les fluides, présentés en % dans l'illustration 1, sont donc appliquées en pourcentage massique (masse %) pour la définition des compositions des fluides injectés pour chaque scénario. Il est toutefois plus juste de travailler en mole qu'en masse, surtout lors de la présentation des résultats de simulations. Pour ce faire l'illustration 10, présente la composition des fluides en masse % et leur équivalent en mole %.

Illustration 10: Composition des fluides gazeux injectés, en masse % et en mol %, suivant les 6 scénarii simulés.

	CO ₂ (sup)		CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)						CO ₂ (sup)-SO ₂ (g)-O ₂ (g)			
	Scenario 1		Scenario 2		Scenario 3		Scenario 4		Scenario 5		Scenario 6	
	masse %	mole %	masse %	mole %	masse %	mole %	masse %	mole %	masse %	mole %	masse %	mole %
CO ₂ (sup)	100	100	99.2	99.45	98.33	98.85	96.92	97.86	98.315	98.804	93.33	92.06
SO ₂ (g)			0.8	0.55	1.67	1.15	3.08	2.14	1.670	1.175	1.67	1.15
O ₂ (g)									0.015	0.021	5	6.79

5.2.3. Méthodes de modélisation

Les forces et des limites de chaque outil numérique (présenté précédemment) mettent en lumière d'une part la robustesse code numérique TOUGH2 et son module ECO2n pour simuler les écoulements du CO₂ supercritique et les échanges avec une saumure au cours du temps et dans l'espace. D'autre part, le code numérique TOUGHREACT est capable de simuler les injections de CO₂ supercritiques et les gaz annexes de manière semi-directe, par co-injection d'une saumure dans laquelle les gaz annexes ont été préalablement dissous. Enfin, les capacités plus poussées du code géochimique PHREEQC pour la gestion des mélanges de gaz, comme dans

le cas de co-injection de CO₂ supercritique et de gaz annexes, sont identifiées. Il existe donc une complémentarité entre l'outil numérique TOUGH2 de modélisation des écoulements et les outils numériques de modélisations TOUGHREACT ou PHREEQC pour la modélisation d'une injection de mélange de gaz en transport réactif multiphasique.

Les outils numériques TOUGH2/ECO2n et PHREEQC ne pouvant pas être couplé directement, l'un avec l'autre, une approche conceptuelle indirecte a été développée. Parallèlement, les modèles simulés avec TOUGHREACT ont été testés pour la co-injection de gaz annexes. Chacune des approches méthodologiques sont présentées plus en détails dans la suite du rapport, avant d'être appliquées. Les résultats entre les deux méthodes seront ensuite présentés et comparés dans la partie résultat.

f) Modélisation TOUGHREACT

Dans le cas de l'étude de co-injection de CO₂ supercritique et de gaz annexes avec l'outil numérique TOUGHREACT, les fluides injectés dans le réservoir depuis le puits d'injection sont composé de deux phases comprenant d'une part le CO₂ supercritique et d'autre part le ou les gaz annexe(s) dissous dans la saumure du réservoir (Xu et al., 2007; André et al., 2015). En effet, TOUGHREACT ne peut gérer les mélanges de gaz complexes autre que le mélange CO₂-H₂O, le SO₂ et l'O₂ doivent être injecté en tant qu'espèces dissoutes dans la saumure du réservoir dans les scénarii d'injection de gaz annexes.

Pour ce faire, la saumure injectée est dans un premier temps équilibrée avec les minéraux présents dans le réservoir. Dans un second temps le ou les gaz annexes sont ajoutés, sous forme de masse dissoute, au sein de la solution, avant d'être injectés. Afin d'évaluer et identifier l'impact géochimique de cette méthode, trois simulations préliminaires sont retenues pour les phases de tests, incluant (1) une simulation d'injections de CO₂ supercritique, (2) une simulation d'injection de CO₂ supercritique et de saumure naturelle (non enrichie en gaz annexes dissous) et une simulation d'injection de CO₂ supercritique et de saumure naturelle enrichie en SO₂ dissous. L'objectif initial étant d'évaluer l'impact de l'injection d'une phase aqueuse pour simuler l'injection de gaz annexes, seules deux scénarios (scénario 1 et 3) sont étudiés à partir de l'outil numérique TOUGHREACT.

Au sein des paramètres d'injections dans TOUGHREACT, il est possible de définir le taux d'injection de chacun des fluides injectés. Le taux d'injection du CO₂ supercritique étant fixé (Illustration 9), il est possible de minimiser l'impact de l'injection de saumure (phase aqueuse), et donc limiter partiellement l'hydratation induite dans la porosité, en injectant de faible taux de saumure. Dans le cadre d'une injection de saumure contenant les gaz annexes dissous, plus le taux d'injection de la solution est minimisé et plus la solution est concentrée en gaz annexes (acides et ou oxydant). Un ratio de 5, entre le taux d'injection de la saumure (originelle ou enrichie en gaz annexes ; 0.64 kg.s⁻¹) et le taux d'injection de CO₂ supercritique (3.2 kg.s⁻¹), a été appliqué dans le but de rester dans les domaines de validité des bases de données vis-à-vis de la force ioniques de la solution (enrichie en SO₂) injectée. La composition des saumures originelles, de la saumure injectée et de la saumure et enrichie en SO₂ (scénario 3) sont présenté dans l'Illustration 11.

Illustration 11: Composition chimique de la saumure du Dogger (eau originelle), de la saumure injectée (après équilibre à 75°C avec les phases minérales du réservoir) et de la saumure enrichie en SO₂ (après équilibre à 75°C avec les phases minérale du réservoir et dissolution de SO₂ suivant le scénario 3).

	Saumure du Dogger	Saumure injectée	Saumure enrichie en SO ₂ (scénario 3)
pH	6.70	7.17	0.44
pE	-3.91	-4.55	3.49
Na (mol/L)	7.85E-02	1.04E-01	7.93E-02
K (mol/L)	9.05E-04	2.14E-03	9.15E-04
Ca (mol/L)	3.71E-03	2.44E-03	3.75E-03
Mg (mol/L)	2.31E-03	7.10E-03	2.34E-03
Cl (mol/L)	4.47E-02	4.47E-01	4.52E-02
S(tot) (mol/L)	2.02E-02	7.23E-03	6.51E-01
C(tot) (mol/L)	8.71E-03	2.53E-02	8.80E-03
Fe(tot) (mol/L)	1.80E-05	1.22E-05	1.82E-05
SiO ₂ (mol/L)	6.93E-04	1.11E-03	7.00E-04
Al(tot) (mol/L)	7.45E-08	2.67E-08	7.53E-08

L'impact de l'injection du ou des fluides sur l'évolution de géochimie du réservoir, de la composition de la saumure originelle et de la saturation en gaz/liquide peut être évalué en fonction du temps dans chacune des mailles du maillage avec les simulations effectués dans TOUGHREACT, à partir de la base de donnée Thermoddem (Blanc et al., 2012).

g) Couplage indirect entre TOUGH2/ECO2 et PHREEQC

Etant conscient des limites liées aux contraintes de co-injection de CO₂ supercritique et de saumure enrichie en gaz annexe dissous avec TOUGHREACT, une méthode conceptuelle alternative a été développée dans le cadre de cette tâche du projet. L'objectif de cette méthode alternative est de combiné la capacité de simulation d'injection de CO₂ supercritique de l'outil numérique TOUGH2/ECO2n avec les capacités du code géochimique PHREEQC afin de simuler les réactions entre un mélange de gaz (CO₂ + gaz annexes) sur la composition chimique de la saumure et les phases minérales d'un réservoir profond. Pour ce faire, la méthode se compose de 3 étapes principales (Illustration 12).

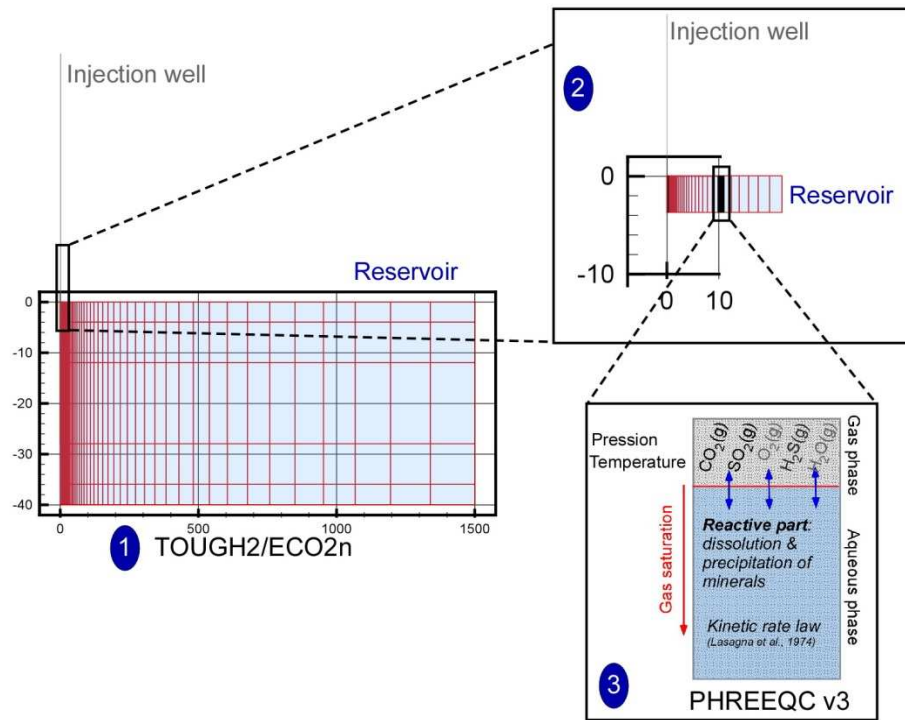


Illustration 12: Schéma de la méthode conceptuelle pour simuler l'évolution du mélange de la phase gaz, de la composition de la saumure et des phases minérales avec PHREEQC3 au sein d'une maille d'intérêt (3) à partir des paramètres physiques (2) issue de la modélisation d'injection de CO_2 supercritique pur à l'échelle du réservoir avec TOUGH2et son module ECO2n (1).

Dans un premier temps, l'injection d'un flux de CO_2 supercritique pur avec TOUGH2/ECO2 au sein du réservoir simulé, d'où l'évolution des paramètres physiques au sein de la porosité du réservoir au cours de la simulation d'injection est récupérée et compilé dans les mailles d'intérêts pour l'étude. Les paramètres d'intérêt sont la saturation en gaz (S_g), la saturation en liquide (S_l), la pression, et la température. Les valeurs de ces paramètres sont disponibles, à un temps donné de la simulation, pour chaque maille composant le réservoir.

Dans un second temps, les interactions géochimiques entre la phase gazeuse, la phase liquide et les phases minérales sont simulées au sein de chaque maille d'intérêt, conceptualisées sous la forme de batch avec un volume total représentatif de la maille simulée. Grâce à la simulation TOUGH2/ECO2n, le volume de gaz (CO_2 supercritique pur), de liquide et de minéraux, ainsi que les conditions de température et pression, sont connues à un instant t de la simulation. La composition du gaz, initialement sous forme de CO_2 supercritique pur dans TOUGH2/ECO2n, est adaptée en fonction du scénario, par ajout des gaz annexes suivant les proportions (molaire) de mélanges, afin de reproduire la composition du mélange de gaz simulé lors de l'injection. La composition chimique de la saumure et la composition volumique des minéraux sont connues aux conditions initiales de la simulation ($t = 0$).

Dans un troisième temps, la simulation en batch modélise l'évolution géochimique entre la phase gaz (mélange de gaz), liquide (saumure) et solide (minéraux) présents dans la cellule. Afin de modéliser l'évolution des paramètres physiques au court de la simulation, la modélisation géochimique en batch ne repose pas sur une seule simulation, mais se compose d'une série de simulations consécutives permettant de reproduire le processus de désaturation de la phase liquide jusqu'à la dessiccation totale de la porosité de la maille d'intérêt (Illustration 13). Le nombre de simulations choisi pour reproduire l'évolution de la saturation en gaz et en liquide,

influence le temps de réactions de chaque simulation composant la série. Si les échanges entre la phase gazeuse et la phase liquide est très rapide (équilibre thermodynamique), le temps de simulation influence l'amplitude des interactions saumure-minéraux, en raison des cinétiques de réactions de précipitation et dissolution minérales inclus dans le modèle.

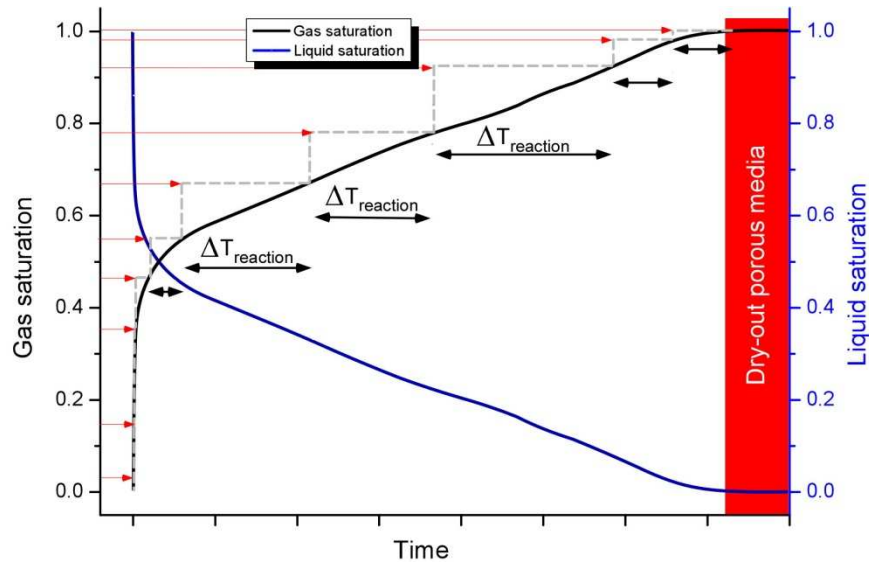


Illustration 13: Evolution schématique de la saturation en gaz (courbe noire) et de la saturation en liquide (courbe bleue) au sein de la porosité d'une maille jusqu'à l'assèchement de la porosité par la phase gaz. La courbe grise représente l'évolution de la saturation en gaz simulée pour une série de 10 simulations en batch avec PHREEQC. Le temps de simulations (ou temps de réactions : $\Delta T_{\text{reaction}}$) pour chaque simulation en batch est représenté selon l'axe des abscisses.

Les conditions de volumes, température, pression et composition du gaz sont réajusté au début de chaque simulation d'après les résultats de la simulation TOUGH2/ECO2n et la proportion du mélange de gaz simulé. Afin d'assurer une continuité au niveau de la chimie entre les simulations composant la série, la composition de la saumure, et des minéraux à la fin de chaque simulation est imposé comme condition initiales dans la simulation suivante. Lorsque la phase liquide est totalement remplacée par la phase gazeuse, les interactions eaux-roches et les cinétiques de précipitations dissolutions sont stoppés avec la mise en place du panache de mélange de gaz.

A l'échelle d'un réservoir entier, cette méthode ne peut être menée sans automatisation. Toutefois, un tel travail n'est pas considéré dans cette étude, où la méthode a été développée et appliquée, en vue d'être testée, à quelques mailles sélectionnées au niveau du toit du réservoir en vue de présenter et interpréter les résultats. Les séries de simulations en batch ont été réalisées avec une version modifiée et recompilée du logiciel PHREEQC version 3. En effet, une modification a été nécessaire pour intégrer le $\text{SO}_2(\text{g})$ parmi le mélange de gaz géré par l'équation de Peng-Robinson codé dans le logiciel PhreeQC 3. Les simulations ont utilisé la base de données thermodynamique Thermoddem (Blanc et al., 2012) et les paramètres de l'équation d'état de Peng-Robinson présenté dans l'illustration 14.

Illustration 14: Paramètres de l'équation de Peng-Robinson pour les gaz simulés.

	CO ₂ (g)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(g)	H ₂ S(g)
Log K ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)	-1.467	-8.936	-2.893	1.506	-7.998
Température critique (°C)	304.2	430.8	154.6	647.3	373.2
Pression critique (atm)	72.86	78.84	49.8	217.6	88.2
Oméga (sans unité)	0.225	0.245	0.021	0.344	0.1

6. Résultats et Discussion

Les résultats s'organisent dans un premier temps sur l'évolution des paramètres physiques au sein du réservoir d'après l'outil numérique TOUGH2 et son module ECO2n. Les caractéristiques sont présentées à l'échelle du réservoir ainsi que dans deux mailles situées au niveau du toit du réservoir, la première se situe à 1m du puits d'injection (au voisinage du puits d'injection) tandis que la seconde se situe à 50m du puits d'injection (zone de proche puits). Ces deux mailles constituent les mailles de références, non seulement pour comparer les deux méthodes de modélisation, mais également pour présenter les résultats de l'évolution de la géochimie induite au sein du réservoir par l'injection des fluides de différentes compositions définies par les 6 scénarii. Le choix de se focaliser sur des mailles situées au niveau du toit du réservoir permettent notamment de définir, par les résultats de modélisation, la composition des fluides gazeux susceptibles de fuir ou remonter vers les milieux superficiels, une problématique faisant l'objet d'une tâche d'évaluation de risque au sein du projet SIGARRR (tâche 4.2.).

6.1. EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSIQUES

6.1.1. Développement de la bulle de gaz

A l'échelle du réservoir, l'injection de CO₂ supercritique pur induit une désaturation progressive de la porosité, correspondant au remplacement progressif de la saumure originelle par le CO₂ supercritique (Illustration 15 ; gauche). En dépit d'un temps de simulation cours (5 ans), le front de désaturation, ou front d'augmentation de la saturation en gaz, se développe rapidement autour du puits d'injection avant de se propager dans la zone de proche puits, préférentiellement au niveau du toit du réservoir. D'après les propriétés pétrophysiques du réservoir du Dogger, une saturation en gaz de 50% se développe dans les 150 premiers mètres autour du puits (au niveau du toit) après une année, pour atteindre les 250 premiers mètres autour du puits (au niveau du toit) après 5 années d'injections. La dessiccation est atteinte après trois mois dans les premiers mètres autour du puits, tandis que le même processus s'étend aux 10 premiers mètres après 5 années d'injections, correspondant aux prémices du développement du processus de piégeage hydrodynamique sous la forme d'une bulle de CO₂ supercritique.

Lors de la co-injection de CO₂ supercritique et de la saumure originelle (Illustration 15 ; droite), l'étendue de la zone (distance par rapport au puits) présentant une saturation en gaz de 50% reste sensiblement équivalente à la zone présentée dans le cas d'injection de CO₂ supercritique pur au niveau du toit de l'aquifère durant les 2,5 premières années d'injection. Toutefois, pendant cette période, l'injection de saumure (en plus du CO₂ supercritique) empêche le développement d'un front de dessiccation dans les premiers mètres autour du puits, et donc le développement d'un panache de CO₂ supercritique (stockage hydrodynamique) dans les 40 premiers mètres autour du puits d'injection. Au-delà de cette période, la saturation en gaz est principalement inférieure à 45% aussi bien au niveau du toit que dans la partie intermédiaire ou la partie basse du réservoir en conséquence de l'injection de saumure. Ces résultats illustrant les impacts indirects induits par les simulations de co-injection de CO₂ supercritique et de SO₂ dissous au sein d'une saumure avec TOUGHREACT.

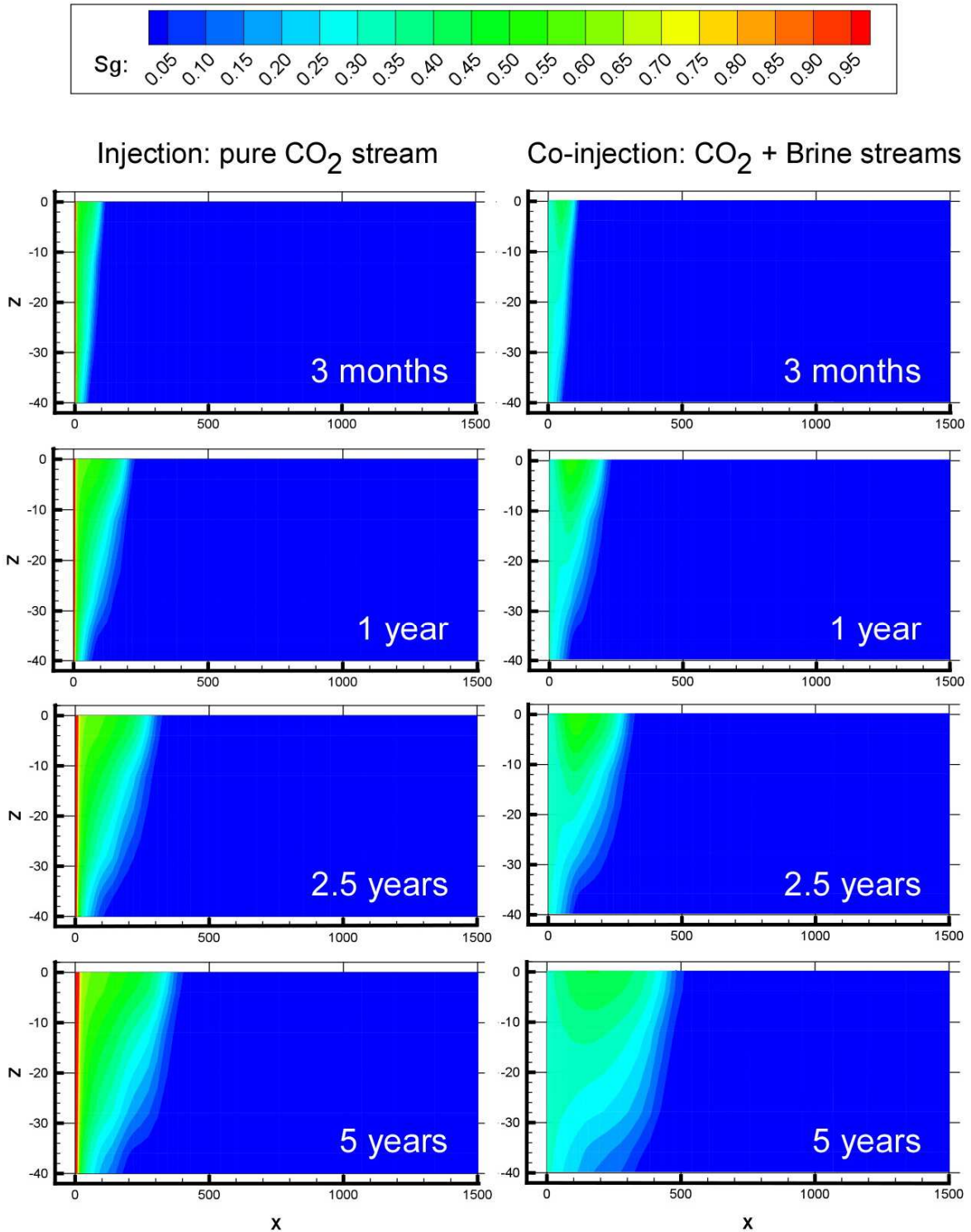


Illustration 15 : Evolution de la saturation en gaz à l'échelle du réservoir après 1, 2.5 et 5 années d'injection de CO_2 supercritique pur (gauche) et de co-injection de CO_2 supercritique et de saumure originelle (droite).

A l'échelle des mailles de références, l'injection de CO_2 supercritique pur induit une augmentation quasi instantanée (quelques minutes) de la saturation en gaz dans la maille située à 1m du puits d'injection, où la dessiccation de la porosité est atteinte après 36 jours d'injection de CO_2 supercritique (Illustration 16 ; gauche). Sur la même période de temps, la co-injection de CO_2

supercritique et de saumure induit augmentation de saturation en gaz de l'ordre de 30% au cours des premiers jours d'injection, pour ensuite rester constante au cours de temps au sein de la cellule à 1m (Illustration 16 ; droite). Le processus de dessiccation au sein de cette maille n'est donc jamais atteint aussi bien après 36 jours ou même 5 années d'injections.

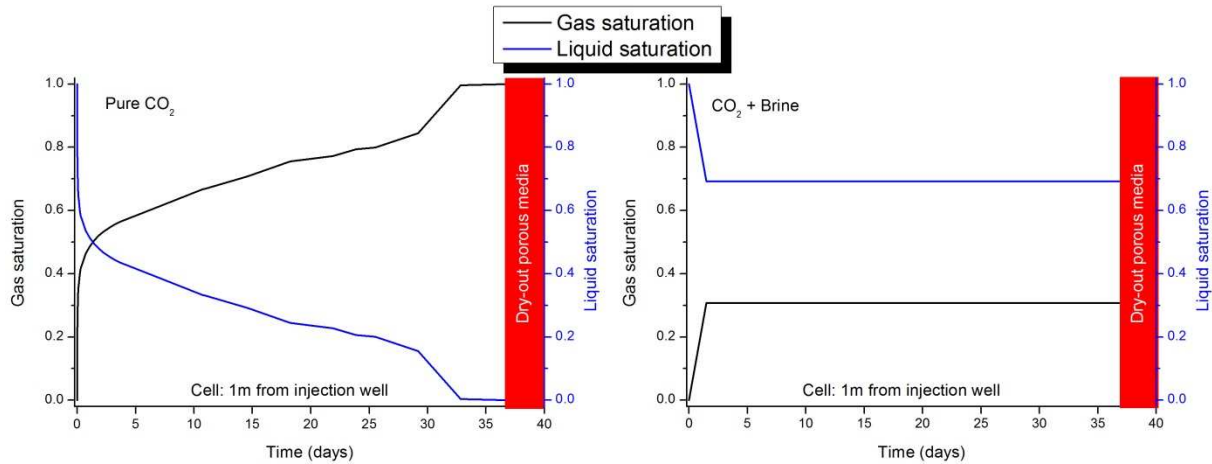


Illustration 16: Evolution de la saturation en gaz et de la saturation en liquide au sein de la porosité de la maille située à 1m du puits dans le cas d'une injection de CO₂ supercritique pur (gauche) et dans le cas d'une co-injection de CO₂ supercritique et de saumure originelle (droite). Le temps de simulation présenté se limite au temps nécessaire jusqu'à atteindre la dessiccation dans le scénario d'injection de CO₂ supercritique pur.

Dans la maille située à 50 m du puits d'injection, l'injection de CO₂ supercritique pur induit une augmentation rapide (quelques semaines) de la saturation en gaz (Illustration 17 ; gauche). Une saturation en gaz autour de 60% est atteinte après 2.5 années, qui reste stable au-delà jusqu'à la fin de la période d'injection de 5 ans simulée (Illustration 17 ; gauche). Dans le cas de la co-injection de CO₂ supercritique et de saumure, la saturation en gaz augmente rapidement au cours des 300 premiers jours d'injections pour atteindre une valeur maximale de 50%, avant de progressivement diminuer pendant le reste de la période simulée, pour atteindre une valeur de 42% après 5 années d'injections (Illustration 17 ; droite).

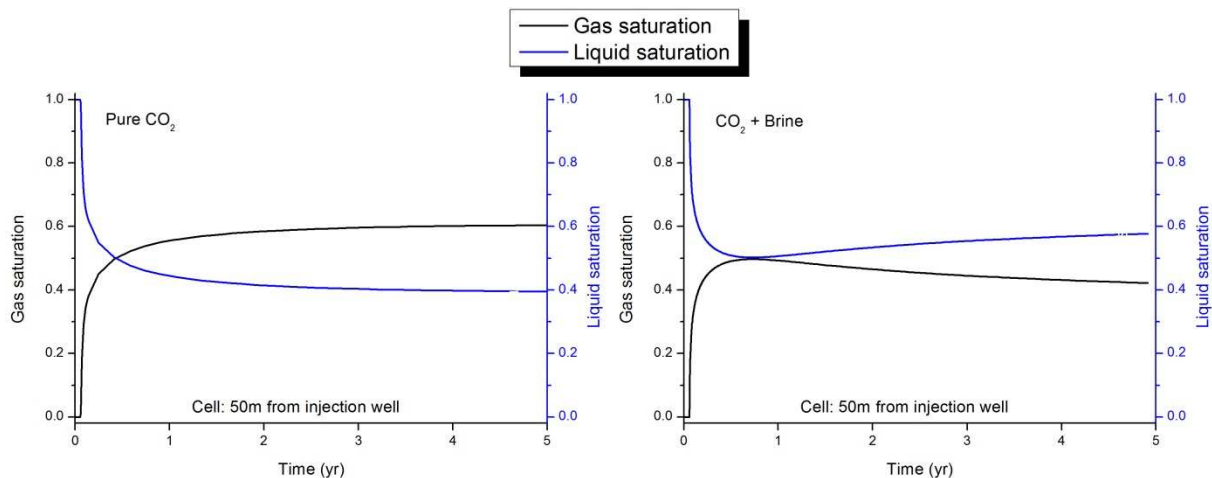


Illustration 17: Evolution de la saturation en gaz et de la saturation en liquide au sein de la porosité de la maille située à 50m du puits d'injection pendant 5 ans, de CO₂ supercritique pur (gauche) et d'une co-injection de CO₂ supercritique et de saumure originelle (droite).

De manière générale, l'injection de saumure, en plus du CO₂ supercritique, biaise l'évolution de la saturation en gaz et donc de la saturation en liquide, ainsi que les potentiels impacts géochimiques associés au sein de la porosité dans les 350 premiers mètres autour du puits, au niveau du toit du réservoir. Toutefois, l'impact de l'injection de la saumure est beaucoup plus marqué dans la zone au voisinage du puits d'injection (20 premiers mètres) que dans la zone de proche puits (25-200 m), comme illustrée à l'échelle du réservoir (Illustration 15). Ainsi, au niveau du toit de l'aquifère, l'évolution des saturations en gaz et des saturations en liquides, suivant les deux scénarios d'injection présentés, divergent rapidement après le début de la cellule d'injection au sein de la maille située à 1 m du puits d'injection (Illustration 16), mais ne diverge que significativement au-delà de 0,5 année d'injection au sein de la maille située à 50 m du puits d'injection (Illustration 17).

Afin de limiter les effets des biais de l'évolution des paramètres physiques - induits par la co-injection d'une saumure pour simuler l'injection de gaz annexes avec TOUGHREACT - sur la modélisation géochimique, la simulation d'injection de CO₂ supercritique est donc considérée comme simulation de référence pour la représentation de l'évolution des paramètres physiques au sein des cellules de références. Dans les scénarios de co-injection de mélange de gaz de type CO₂ -SO₂ (-O₂), l'évolution de la géochimie au sein des mailles de références est modélisée principalement en batch avec la méthode développée à partir du code numérique PHREEQC. Afin de pouvoir comparer les forces et les limites des différentes méthodes de modélisation présentées, leurs résultats pour la partie géochimique sont comparés dans le cadre du scénario d'injection de CO₂ supercritique pur.

6.1.2. Paramètres retenus pour simuler le développement de la bulle de gaz avec PHREEQC

A partir de ces résultats de l'évolution de la saturation en liquide et de la saturation en gaz en fonction du temps, un nombre d'étapes, qui cumulées composent la série de simulations, est défini dans le but de modéliser en batch l'évolution des paramètres géochimiques du réservoir (gaz, liquide, minéraux) au sein de chacune des mailles de références. Un nombre de 10 étapes et de 11 étapes ont été définies pour simuler l'évolution des phases au sein de la porosité (1) jusqu'à dessiccation dans la maille à 1 m après 36 jours (Illustration 18) et (2) pendant la période d'injection de 5 ans dans la maille située à 50 m pendant 5 ans (Illustration 19), respectivement. Au sein de chaque simulation, les conditions de pression, température, saturation en gaz et saturation en liquide sont fixes, pendant une période de temps de réaction définie, et dont les valeurs sont présentées dans l'Illustration 20 et l'Illustration 21

pour la maille à 1 m et la maille à 50 m, respectivement.

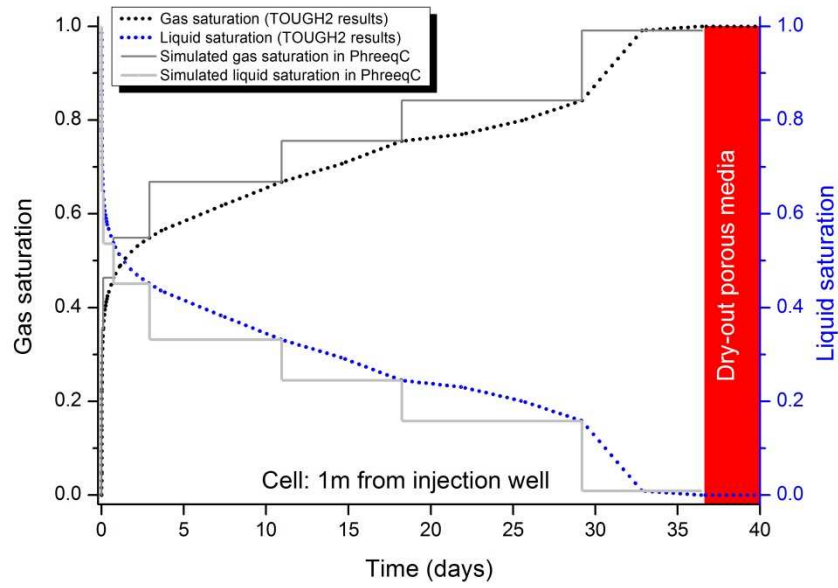


Illustration 18: Evolution en palier de la saturation en gaz et de la saturation en gaz simulée en 10 étapes avec l'outil numérique PHREEQC au sein de la maille située à 1m du puits d'injection avec l'outil numérique PHREEQC.

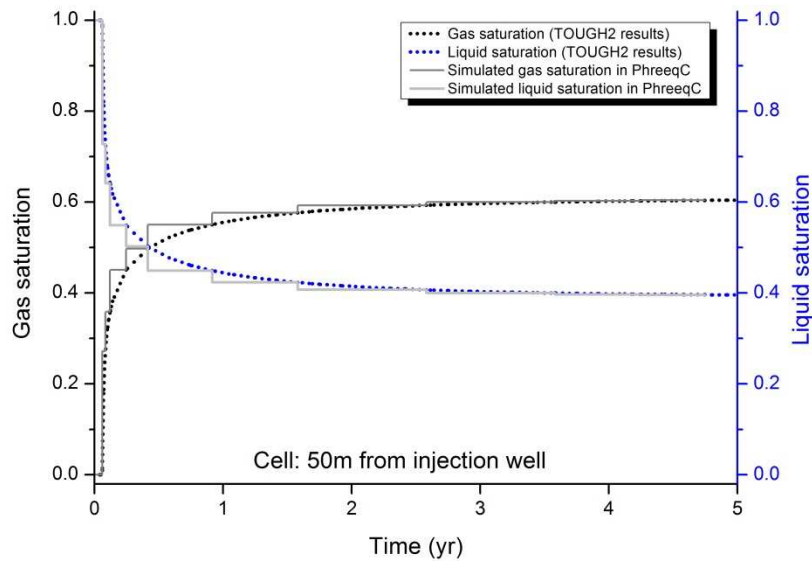


Illustration 19: Evolution en palier de la saturation en gaz et de la saturation en gaz simulée en 11 étapes au sein de la maille située à 50m du puits d'injection avec l'outil numérique PHREEQC.

Illustration 20 : Valeurs des paramètres physiques régnant au sein de la maille située à 1m du puit d'injection (données TOUGH2/ECO2n) utilisées pour la série de simulations en batch avec PHREEQC.

Simulation en batch (PHREEQC)	Temps (jours)	Delta temps (secondes)	S _g (-)	S _l (-)	Pressure (atm)	Température (°C)
1	0.01	9.42E+02	0.00	1.00	171.90	75
2	0.02	6.30E+02	0.14	0.86	173.68	75
3	0.03	1.26E+03	0.26	0.74	174.04	75
4	0.11	6.62E+03	0.35	0.65	174.71	75
5	0.73	5.36E+04	0.46	0.54	175.16	75
6	2.92	1.89E+05	0.55	0.45	175.56	75
7	10.94	6.93E+05	0.67	0.33	176.25	75
8	18.24	6.30E+05	0.76	0.24	177.07	75
9	29.18	9.45E+05	0.84	0.16	178.11	75
10	36.47	6.30E+05	0.99	0.01	178.31	75

Illustration 21: Valeurs des paramètres physiques régnant au sein de la maille située à 50m du puit d'injection (données TOUGH2/ECO2n) utilisées pour la série de simulations en batch avec PHREEQC.

Simulation en batch (PHREEQC)	Temps (années)	Delta temps (secondes)	S _g (-)	S _l (-)	Pression (atm)	Température (C)
1	0.06	1.89E+06	0.00	1.00	171.90	75
2	0.08	7.88E+05	0.27	0.73	175.97	75
3	0.12	1.11E+06	0.36	0.64	177.65	75
4	0.25	3.99E+06	0.45	0.55	183.01	75
5	0.41	5.27E+06	0.50	0.50	189.61	75
6	0.92	1.58E+07	0.55	0.45	208.34	75
7	1.58	2.10E+07	0.58	0.42	231.38	75
8	2.58	3.15E+07	0.59	0.41	263.99	75
9	3.58	3.15E+07	0.60	0.40	295.09	75
10	4.25	2.10E+07	0.60	0.40	315.15	75
11	4.75	1.58E+07	0.60	0.40	329.87	75

6.2. EVALUATION DE LA VALIDITE DE LA METHODE DE MODELISATION HYDROGEOCHIMIQUE DEVELOPPEE AVEC PHREEQC

La méthode de modélisation développée via l'utilisation de l'outil numérique PHREEQC a pour but de simuler l'impact de l'injection de mélanges de gaz plus ou moins complexes au sein du réservoir. Avant d'étudier les résultats obtenus pour ces mélanges de gaz, il est important d'évaluer la validité de la méthode sur le cas d'étude simple. Pour se faire les résultats issus de la modélisation avec le code numérique TOUGHREACT et ceux issus de la modélisation avec le code numérique PHREEQC sont comparés dans le cadre du scénario d'injection de CO₂ supercritique pur. Au sein de cette sous partie, l'évolution de la composition de la saumure, des phases minérales et de la porosité au cours du temps sont présentés et discutés uniquement en vue de présenter la validité et les contraintes de la méthode de modélisation développée avec PHREEQC.

6.2.1. Evolution de la composition de la saumure

Le CO₂ supercritique étant un gaz acide, l'injection du gaz dans le réservoir et sa dissolution au sein de la saumure impacte généralement des paramètres tels que le pH, ou la concentration totale en carbone dissous de la solution. L'évolution de deux paramètres est donc étudiée avec intérêt dans le cas d'injection de CO₂ supercritique pur et le cas d'injection de CO₂ supercritique co-injecté avec la saumure.

Vis-à-vis de l'évolution du pH de saumure au sein des mailles de référence, l'injection de CO₂ supercritique pur induit une acidification de la saumure relativement instantanée avec l'arrivée de la phase gaz dans la cellule. Ainsi le pH évolue de 6.7 (condition initiale) à 4.8 lors de l'arrivée du CO₂ supercritique au sein des deux mailles de référence aussi bien dans le cas d'un scénario d'injection de CO₂ supercritique pur (lorsque simulé avec PHREEQC ou TOUGHREACT) que dans le cas d'un scénario de co-injection de CO₂ supercritique et de saumure (Illustration 22). Au sein de la maille située à 1 m, les valeurs de pH restent relativement stables durant les 20 premiers jours, avant de légèrement augmenter, en fonction de la méthode de modélisation, dans les derniers jours précédant la dessiccation totale (Illustration 22; gauche). Au sein de la maille située à 50 m, ou le temps de simulation est sensiblement plus long, le pH diminue de manière limitée pour atteindre, après 5 années d'injection, une valeur de 4.75, indépendamment de la méthode de simulation (Illustration 22; droite). De manière plus globale, l'évolution du pH de la saumure est sensiblement identique quelle que soit la méthode de modélisation utilisée. Toutefois, les valeurs de pH augmentent, bien que faiblement, au sein de la maille située à 1 m peu avant la dessiccation (après 25 jours d'injections) dans le cas d'injection de CO₂ supercritique pur (Illustration 22).

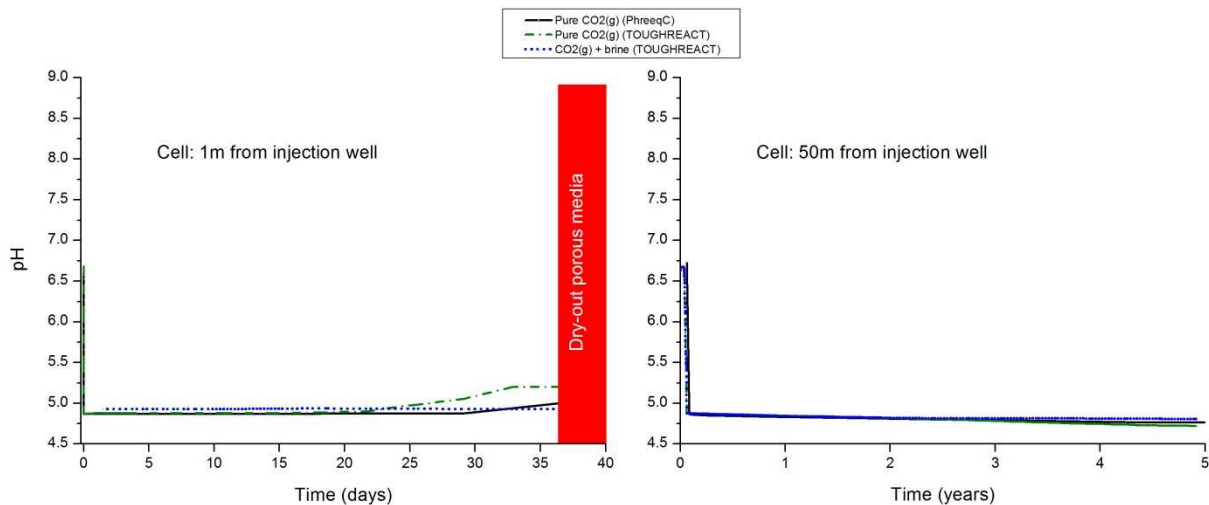


Illustration 22 : Evolution du pH de la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur ou CO₂(sup) + saumure sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) suivant les méthodologies utilisant le code géochimique PHREEQC ou le code géochimique TOUGHREACT.

Vis-à-vis de l'évolution des concentrations en carbone total (C_{tot}) dans les saumures, l'arrivée du CO₂ supercritique pur dans la porosité induit une augmentation brutale systématique des concentrations en C_{tot} dans la saumure acidifiée, fortement chargée en CO₂, avec une magnitude de l'ordre de trois ordres de grandeur, au sein de chacune des mailles de référence (Illustration 23). Les concentrations en C_{tot} sont 50% plus élevées dans la saumure lors de l'arrivée du CO₂ supercritique avec la méthode utilisant le code géochimique TOUGHREACT (vs code géochimique PHREEQC). Après l'arrivée du CO₂ supercritique, la concentration en C_{tot} reste généralement stable dans la saumure au cours de la simulation au sein de la maille située à 1 m

du puits d'injection (Illustration 23; gauche), tandis que la concentration augmente progressivement au sein de la maille située à 50 m du puits d'injections (Illustration 23; droite), et ceux indépendamment de la méthode de modélisation utilisée.

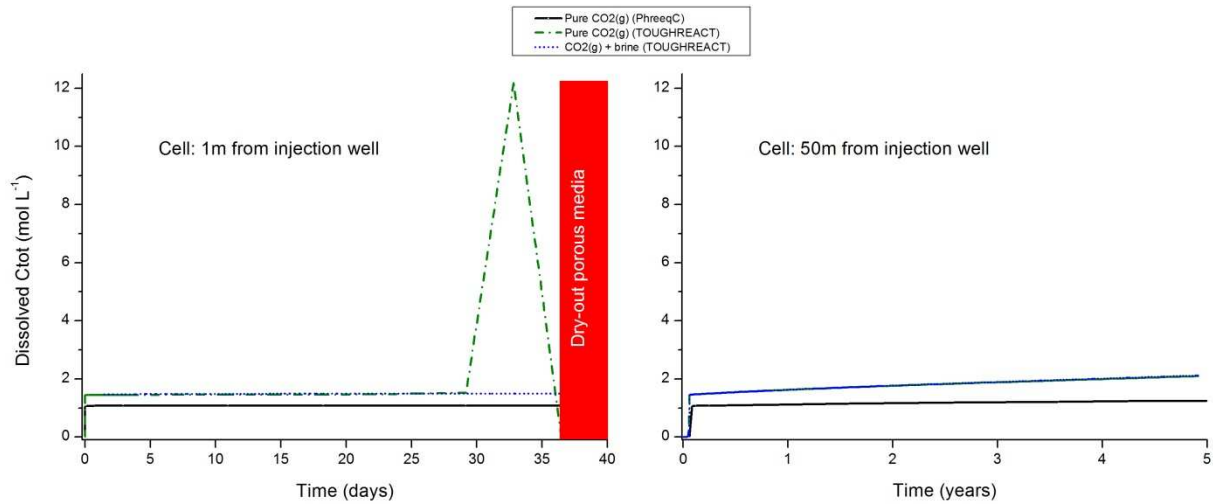


Illustration 23 : Evolution des concentrations totales en carbone dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur ou CO₂(sup) + saumure sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) suivant les méthodologies utilisant le code géochimique PHREEQC ou le code géochimique TOUGHREACT.

L'injection de CO₂ supercritique pur ou co-injecté avec la saumure (modélisations avec TOUGHREACT) induit des concentrations en C_{tot} sensiblement similaires, à l'exception du pic en fin de simulation (après 33 jours d'injection) dans la maille située à 1 m du puits (Illustration 23 ; gauche). Ce pic résulte certainement de la très faible saturation en liquide (S_l : 0.0038) régnant au sein de la porosité, induisant une extrême salinité au sein de la phase liquide. Au sein de la maille située à 50 m, la concentration en C_{tot} atteint une augmentation de l'ordre de 30% dans la saumure après 5 ans d'injections pour les simulations utilisant le code géochimique TOUGHREACT, tandis que l'augmentation est plus limitée (<10%) pour la simulation utilisant le code géochimique PHREEQC (Illustration 23; droite).

De manière générale, les résultats de l'évolution du pH et de la concentration en carbone dissous dans le cadre d'une injection de CO₂ supercritique pur, simulé en transport réactif à l'échelle du réservoir avec le code numérique TOUGHREACT, sont qualitativement bien reproduites avec la méthode de modélisation en batch utilisant le code géochimique PHREEQC au sein des mailles de références.

D'un point de vue quantitatif, les résultats des deux méthodes restent sensiblement identiques pour le pH de la saumure (Illustration 22), mais présentent une variation croissante au sein de la cellule la plus éloignée du puits d'injection pour les concentrations en carbone dissous (Illustration 23). La magnitude de l'augmentation de la concentration en carbone dissous au sein de la maille située à 50m est plus marquée au sein de la simulation en transport réactif avec TOUGHREACT qui modélise le réservoir entier. Cette déviation résulte de l'arrivée de saumure enrichie en carbone dissous, poussée par le panache de CO₂ supercritique se formant dans le réservoir. En comparaison, les simulations en batch effectuées avec PHREEQC, pour chaque maille de référence, correspondent à des simulations en systèmes fermés. Les simulations en batch menée avec PHREEQC ne prennent donc pas en compte l'évolution de la composition de la saumure liée au transport/transfert de solutés au sein du réservoir au cours du développement du panache.

Cette limitation ne discrédite toutefois aucunement la validité des résultats obtenus par la méthode de modélisation en batch basé sur le code géochimique PHREEQC au sein des mailles de références. Il faut toutefois se limiter à une approche d'interprétation principalement qualitative des résultats de l'évolution de la composition chimique de l'eau en fonction de différents types de mélange de gaz étudié, principalement simulé avec PHREEQC.

6.2.2. Evolution des phases minérales et de la porosité

L'acidification de la saumure, fortement chargée en CO_2 , causée par l'injection de CO_2 supercritique pur peut modifier les équilibres eau-roches prédominant initialement au sein du réservoir. Les interactions eau-roches résultantes prédominent généralement au sein de la zone diphasique du réservoir. Parmi les minéraux présents au sein du réservoir, les phases carbonatées, incluant la calcite, la dolomite et la sidérite, sont les plus sensibles à l'arrivée du CO_2 supercritique et l'acidification associée de la saumure, induisant une évolution de la masse de ces phases minérales. Afin de comparer les résultats obtenus entre les différentes méthodes testées, l'évolution des phases carbonatées est présentée suivant le bilan molaire de chaque phase minérale carbonatée (Illustration 24). Ce bilan molaire correspond au nombre de moles de minéral dissouts (bilan/valeurs négative) ou précipités (valeurs positives) par m^3 de roche au sein du réservoir.

De manière générale, l'arrivée du CO_2 supercritique au sein de la porosité de la maille de référence induit une dissolution des trois minéraux carbonatés (Illustration 24). La magnitude de la dissolution ainsi que l'évolution du bilan molaire varient substantiellement en fonction de la maille de référence étudiée ainsi qu'en fonction de la méthode de modélisation utilisée.

Lorsque simulé avec la méthode utilisant le code géochimique PHREEQC, le bilan molaire évolue principalement lors de l'arrivée du CO_2 supercritique, durant laquelle les minéraux carbonatés sont en partie dissous au sein de la maille. Au-delà de cette période, le bilan molaire est relativement stable jusqu'à la fin de la période d'injection, en dépit de l'acidité de la solution. De manière opposée, lorsque simulé avec TOUGHREACT, le bilan molaire des minéraux carbonatés évolue tout au long de la période d'injection. Au sein de la maille située à 1 m du puits, l'injection simulée avec TOUGHREACT induit une dissolution continue de la calcite tandis que la dolomite et la sidérite présentent d'abord une phase de dissolution suivies par une phase de re-précipitation après 20 jours d'injection, lorsque la saturation en gaz devient inférieure à 20%. En conséquence, en fin de simulation, lorsque la porosité est complètement asséchée, le bilan molaire est positif pour ces deux phases, indiquant une augmentation du nombre de moles de dolomite et de sidérite dans le réservoir par rapport à la composition initiale. Au sein de la maille située à 50 m, l'injection simulée avec TOUGHREACT induit une dissolution continue des trois minéraux carbonatés.

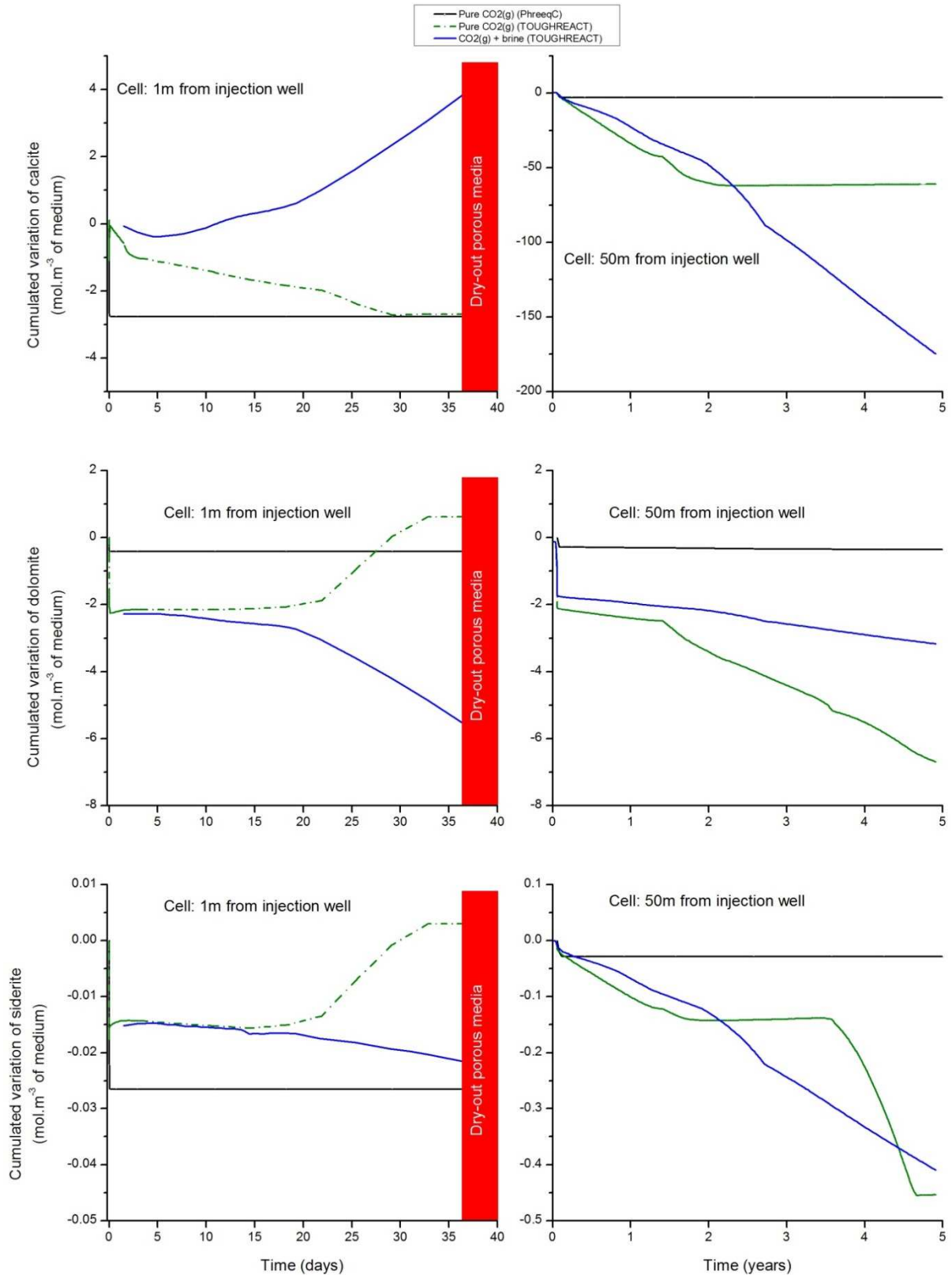


Illustration 24: Evolution du bilan molaire des minéraux carbonatés composant le réservoir au sein des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur ou $\text{CO}_2(\text{sup}) + \text{saumure}$ sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) suivant les méthodologies utilisant le code géochimique PHREEQC ou le code géochimique TOUGHREACT.

D'un point de vue quantitatif, seul le bilan molaire de la calcite, au sein de la maille située à 1 m, est similaire pour chacune des deux méthodes testées lorsque le bilan molaire est évolué en fin de simulation, correspondant à la dessiccation de la porosité. Il apparaît évident que la simulation utilisant PHREEQC ne reproduit pas l'évolution du bilan molaire de phases carbonatées au cours de la période d'injection, en raison de l'absence de composante de transport réactif intégrant l'arrivée d'une saumure ayant déjà réagi avec le CO_2 supercritique et les phases minérales entre le puits et la maille d'étude. A partir de ce constat, l'évolution des bilans molaires des phases minérales obtenue par la simulation utilisant TOUGHREACT (intégrant la composante réactive) est relativement mieux reproduite par les simulations utilisant PHREEQC au sein de la maille située à 1 m qu'au sein des mailles plus éloignée du puits comme c'est le cas de la maille située à 50 m.

A titre de comparaison, les résultats des simulations au sein de la maille située à 1 m restent qualitativement plus corrects avec la méthode utilisant PHREEQC qu'avec la méthode simulant la co-injection de CO_2 supercritique et de saumure utilisant TOUGHREACT. Le court temps de présence de la phase liquide et donc de temps d'interaction eau-roche au voisinage du puits d'injection (maille située à 1 m) limite l'évolution de la porosité, indépendamment de la méthode de simulation (Illustration 25). Dans la zone proche puits (maille située à 50 m), zone où la phase liquide persiste après 5 ans de simulation, l'ampleur des interactions eau-roches et l'augmentation (bien que modérée) associée de la porosité (Illustration 25) diverge qualitativement en fonction de la méthode de simulation utilisée.

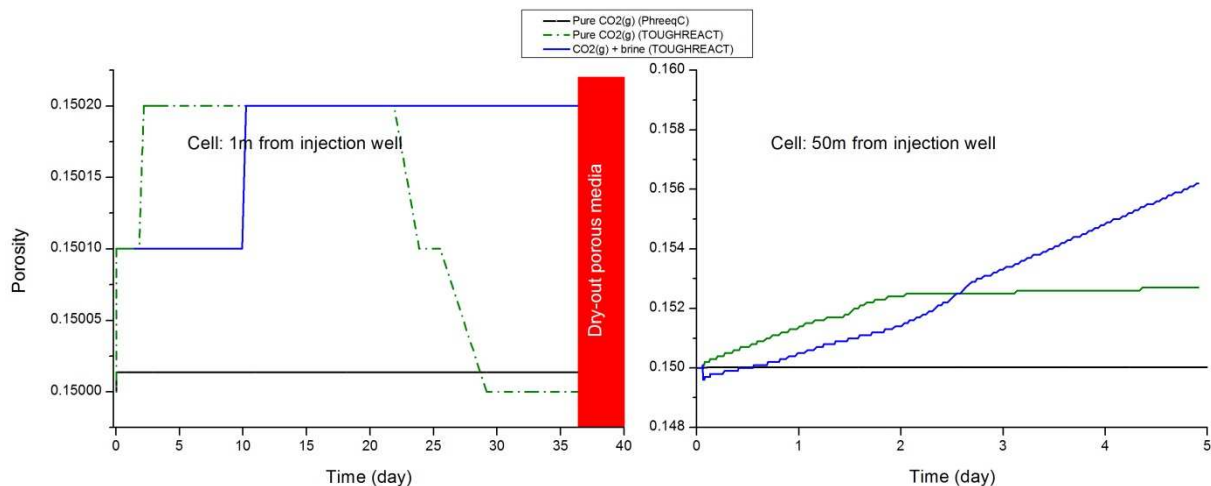


Illustration 25: Evolution de la porosité du réservoir au sein des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur ou $\text{CO}_2(\text{sup})$ + saumure sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) suivant les méthodologies utilisant le code géochimique PHREEQC ou le code géochimique TOUGHREACT.

La méthode de simulation avec TOUGHREACT reposant sur la co-injection de CO_2 et de saumure, intégrant la composante de transport réactif, semble plus adaptée au sein de la maille située à 50m que la méthode de simulation avec PHREEQC, pour reproduire les résultats de simulations d'injection de CO_2 supercritiques pur avec TOUGHREACT. Toutefois ce constat n'est valide que lorsque la porosité de la maille d'étude reste suffisamment hydratée. Au-delà de la stabilisation de la saturation en gaz autour de 60% (Illustration 19), les résultats obtenus avec méthode de co-injection de CO_2 supercritique et de saumure divergent significativement des résultats de simulations d'injection de CO_2 supercritiques pur (avec TOUGHREACT), du fait de l'hydratation continue du système par la saumure injectée, favorable aux interactions eau-roches. Ces résultats discrétisent une nouvelle fois la validité de la méthode basée sur co-injection de

CO₂ supercritique et d'une saumure potentiellement enrichie en gaz annexes proposé initialement au sein de la tâche 4.1.

Pris dans leur ensemble, ces résultats mettent en évidence la méthode de modélisation basée sur le code PHREEQC reproduit, d'un point de vue qualitatif l'évolution des phases minérales, en termes de dissolution et précipitation, lors de l'arrivée de la phase gaz au sein de la porosité du réservoir. La modélisation des réactions en système fermé au sein d'une maille ne permet toutefois de reproduire de manière précise l'amplitude de l'évolution des phases carbonatées, en cas de reprécipitation ou de redissolution, se produisant durant le reste du temps d'injection simulé. Cela résulte principalement de l'absence d'évolution de la composition chimique de la saumure induite par le transport et les interactions eau- roche se produisant lors du développement du panache de gaz à proximité du puits.

Par conséquent les résultats de l'évolution des phases minérales obtenues avec la méthode utilisant l'outil numérique PHREEQC sont principalement représentative des processus actifs lors de l'arrivée du gaz au sein de la porosité. Cela reste d'intérêt en vue de comparer qualitativement l'impact des différents mélanges de gaz sur la réactivité des minéraux présent au sein du réservoir, ainsi que sur l'identification des phases susceptible de précipiter au sein de la porosité.

6.3. INFLUENCE DES MELANGES GAZEUX DE TYPE CO₂-SO₂ SUR L'EVOLUTION DE LA GEOCHIMIE DU RESERVOIR

6.3.1. Impact sur la composition de la saumure

Dans une approche purement qualitative, l'impact de la présence de SO₂(g), présent en différentes proportions au sein du flux de CO₂ supercritique injecté, sur la composition de la saumure peut être évaluée à partir des résultats de modélisation basée sur l'outil numérique PHREEQC. Considérant le caractère acide et oxydant du SO₂(g), l'acidification de la saumure, l'évolution du potentiel redox de la saumure ainsi que la solubilisation du carbone et du soufre sont principalement étudiés, via la comparaison des résultats de simulations entre le scénario d'injection d'un flux de CO₂ supercritique pur et les scénarii d'injections de mélanges de gaz de type CO₂-SO₂.

Dans le cas de l'injection de CO₂ supercritique pur, ainsi que de co-injection de mélange de gaz de type CO₂-SO₂ (indépendamment des proportions en SO₂ simulées), les valeurs de pH chutent brutalement dans les deux mailles de référence lors de l'arrivée du flux de gaz dans la porosité, soit après 15 minutes dans la maille à 1 m et après 22 jours dans la maille à 50 m du puits d'injection (Illustration 26). Par la suite, le pH reste stable, indépendamment des proportions en SO₂ dans le fluide injecté, dans la maille à 1 mètre, suggérant un tamponnage actif du pH de la saumure par les phases minérales carbonatées. Au sein de la maille à 50 m, le pH de la saumure diminue faiblement mais de manière continue tout au long de la simulation pour atteindre une valeur autour de 4.75 après 5 ans d'injection, indépendamment des proportions en SO₂ dans le fluide injecté. Cette baisse continue du pH témoigne d'un tamponnage actif de certaines des phases minérales. Toutefois ces dernières ne semblent pas pouvoir compenser totalement l'acidification de la solution induite par la dissolution d'une partie des phases gazeuses injectées.

Vis-à-vis des valeurs de pE, caractéristiques du potentiel redox de la saumure, l'arrivée de la phase gaz entraîne une augmentation brutale des valeurs de pE dans les deux mailles de références, après un période d'injections similaires au changement brutal des valeurs de pH (Illustration 27). On note une différence majeure de l'évolution des valeurs de pE entre le scénario d'injection de CO₂ supercritique pur, où le pE augmente de manière continue d'une unité jusqu'à la fin des simulations, et les scénarii de co-injection de CO₂-SO₂ (indépendamment des

proportions en SO_2 dans le mélange), pour lesquels valeurs de pE diminuent légèrement dans la maille à 1 m (de l'ordre de 0.2 unité pE) et augmentent légèrement dans la maille à 50 m (de l'ordre de 0.1 à 0.2 unité pE). La valeur pE de la saumure diminue avec l'augmentation de la proportion en SO_2 au sein du mélange de gaz. La présence de $\text{SO}_2(\text{g})$ au sein du flux de CO_2 supercritique semble donc favoriser le tamponnage redox de la solution via des interactions avec certaines phases minérales, qui semblent sensibles à la proportion de SO_2 au sein du mélange de gaz.

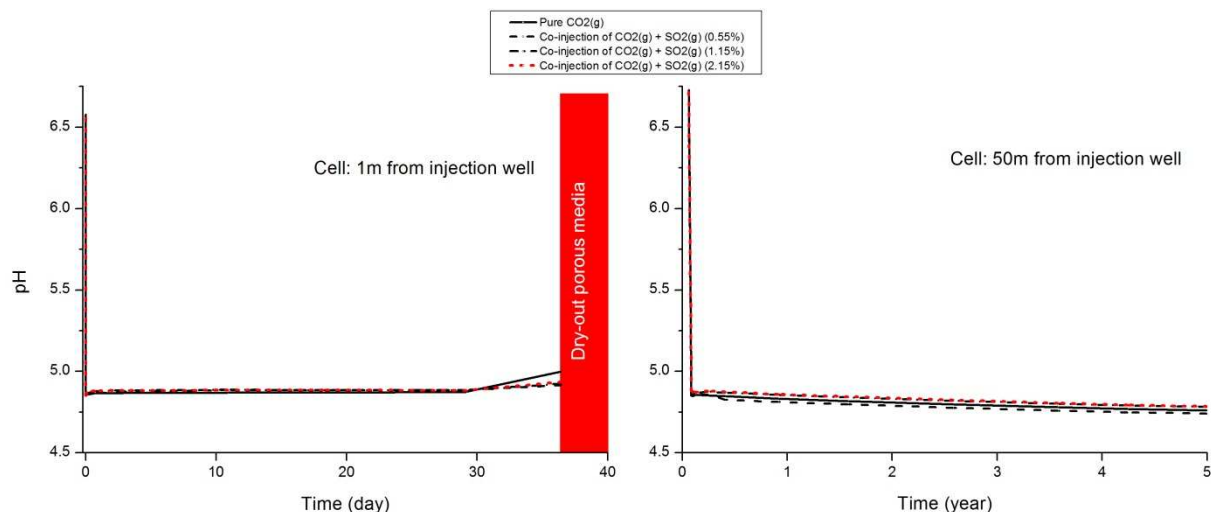


Illustration 26: Evolution du pH de la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur et $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})$ sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).

Vis-à-vis du C_{tot} , l'arrivée de la phase gaz entraîne une augmentation brutale (deux ordres de grandeurs) des concentrations au sein de la saumure dans les deux mailles de références, après une période d'injection similaire au changement brutal des valeurs de pH, et qui reste cohérente avec une injection (de C sous forme) de CO_2 supercritique. Au-delà de cette transition brutale des concentrations, les concentrations en C_{tot} se stabilisent dans la saumure au sein de la maille située à 1 m et augmentent légèrement au cours de l'injection dans la maille située à 50 m (Illustration 28), suggérant un rôle actif d'équilibre eau-roches avec les phases minérales carbonatées. La présence de $\text{SO}_2(\text{g})$, ceux indépendamment de l'évolution des proportions au sein du flux de CO_2 supercritique, semble avoir une influence négligeable sur les concentrations en C_{tot} au sein de la saumure. Les différentes proportions de $\text{SO}_2(\text{g})$ testées au sein des mélanges de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ semble donc avoir une influence limitée voir négligeable sur les interactions avec les phases minérales carbonatées présentes au sein du réservoir.

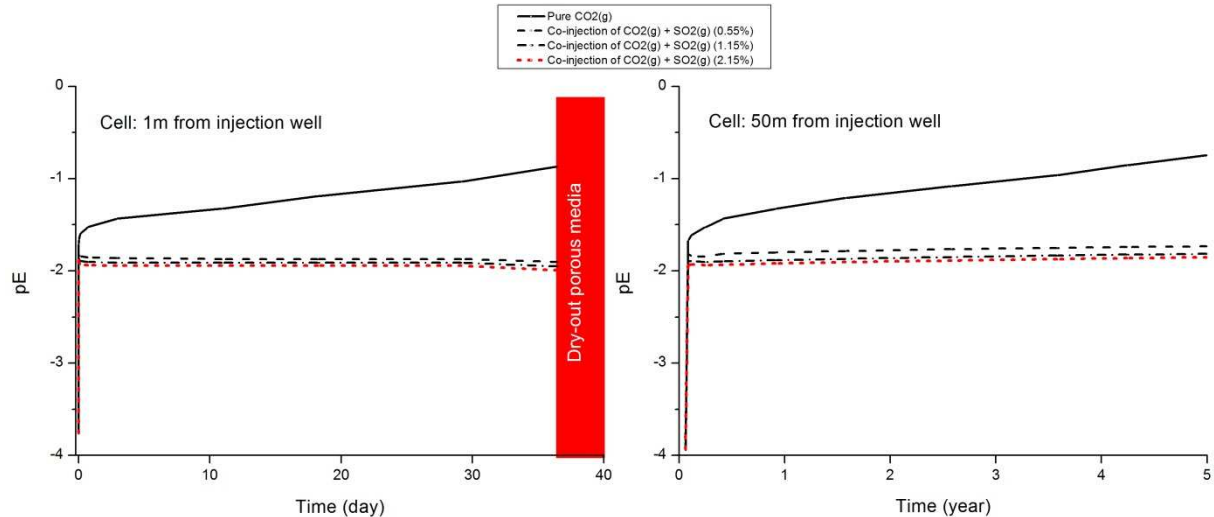


Illustration 27: Evolution du pE de la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO₂(sup) pur et CO₂(sup)-SO₂(g).

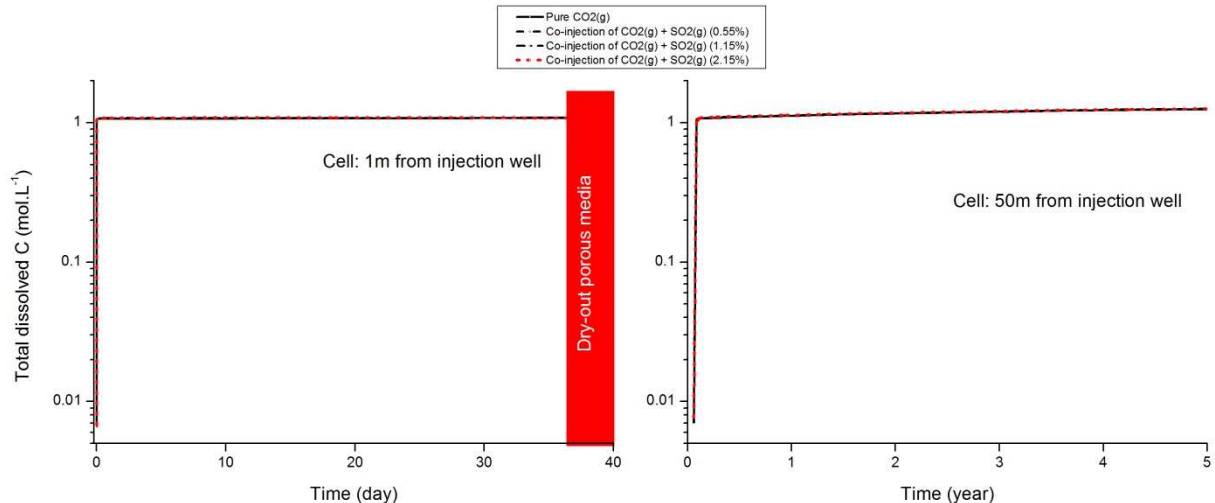


Illustration 28: Evolution de la concentration total en C dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO₂(sup) pur et CO₂(sup)-SO₂(g).

Vis-à-vis du soufre total dissous (S_{tot}), espèce naturellement présente dans la saumure sous forme de SO₄ mais également partiellement injectée dans le réservoir sous la forme de SO₂(g) au sein des mélanges de gaz de type CO₂-SO₂, les concentrations varient brutalement avec l'arrivée de la phase gaz au cours de la période d'injection (Illustration 29). Dans le scénario d'injection de CO₂ supercritique pur, les concentrations en S_{tot} diminuent de moitié avant de se stabiliser au cours du reste de la simulation au sein de chacune des mailles de référence. Dans les scénarii d'injection de mélanges de gaz de type CO₂-SO₂, l'évolution des concentrations sont logiquement liées à la proportion de SO₂(g) présent au sein du flux de CO₂ supercritique injecté. L'arrivée du mélange de gaz induit une forte baisse et une baisse modérée de la concentration en S_{tot} pour le mélange de forte pureté et le mélange à pureté moyenne, respectivement. Pour le mélange de faible pureté, l'arrivée du mélange de gaz induit directement une forte augmentation de la concentration en S_{tot} au sein de la saumure. Au-delà de cette période de transition les concentrations se stabilisent, avec une légère augmentation avant la dessiccation au sein de la

maille située à 1 m, tandis que les concentrations augmentent légèrement tout au long de la période d'injection au sein de la maille située à 50 m.

Le soufre étant un élément de transition, il existe au sein de la solution sous forme réduite, principalement S(-II) (Illustration 30), et sous forme oxydée, principalement S(VI) (Illustration 31). L'arrivée de la phase gaz induit une augmentation des concentrations du S sous forme réduite, compensée par une diminution temporaire des concentrations du S sous forme oxydée (SO_4), au sein de la saumure lors de l'injection de mélanges de gaz de type CO_2 - SO_2 . En comparaison, l'arrivée du front de CO_2 supercritique pur induit une diminution brutale et irréversible des concentrations du S sous forme réduite au sein de la saumure. Cette baisse irréversible est cohérente avec l'augmentation du pE dans scénario d'injection de CO_2 supercritique pur (Illustration 27), caractéristique d'une oxydation modérée de la saumure du réservoir au cours de l'injection. L'augmentation des concentrations du S sous forme réduite, en dépit de l'augmentation pE (Illustration 27), dans les scénarii d'injections de mélanges de gaz de type CO_2 - SO_2 suggère une solubilisation rapide du $\text{SO}_2(\text{g})$ en solution, qui évolue immédiatement sous forme réduite. De plus, la relative stabilité des concentrations en S supporte l'hypothèse de l'implication de phases minérales, contribuant à tamponner le pE de la saumure. La ou les phases minérales impliquées semble(nt) sensible à la co-injection de SO_2 au sein du flux de CO_2 supercritique.

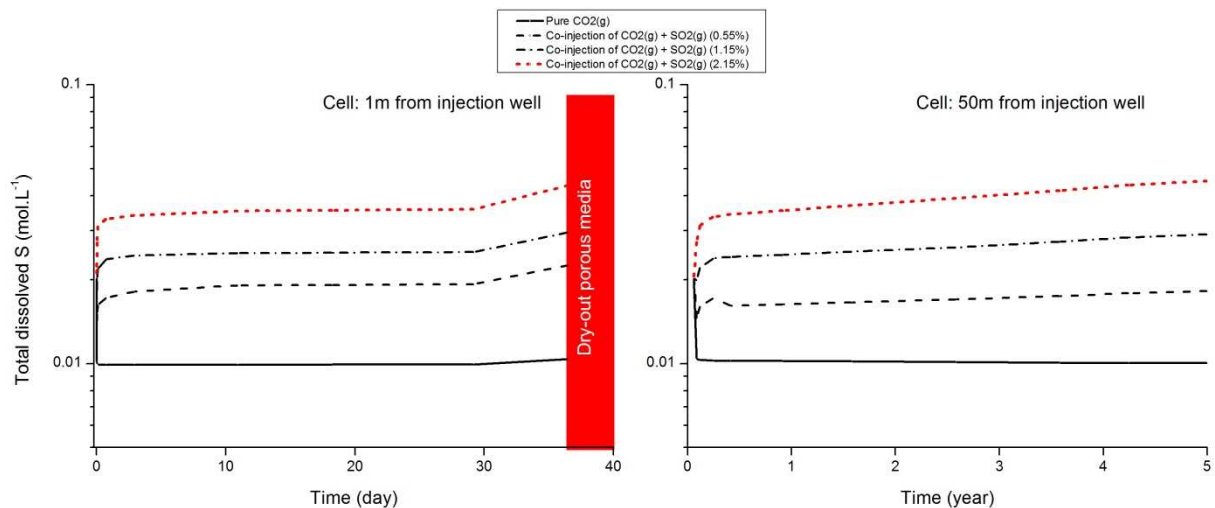


Illustration 29: Evolution de la concentration total en S dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur et $\text{CO}_2(\text{sup})$ - $\text{SO}_2(\text{g})$.

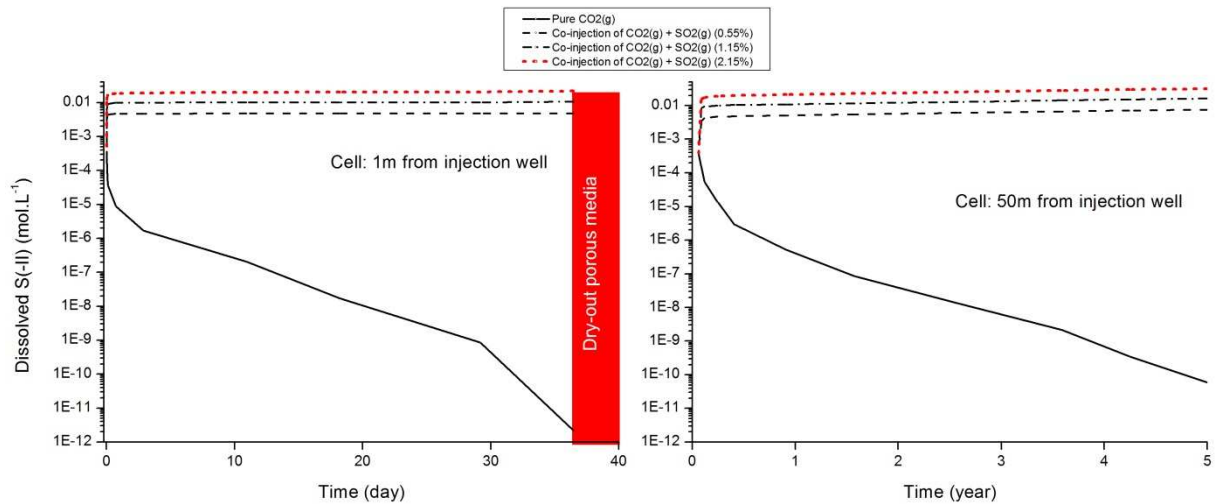


Illustration 30: Evolution de la concentration en S(-II) dans la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO₂(sup) pur et CO₂(sup)-SO₂(g).

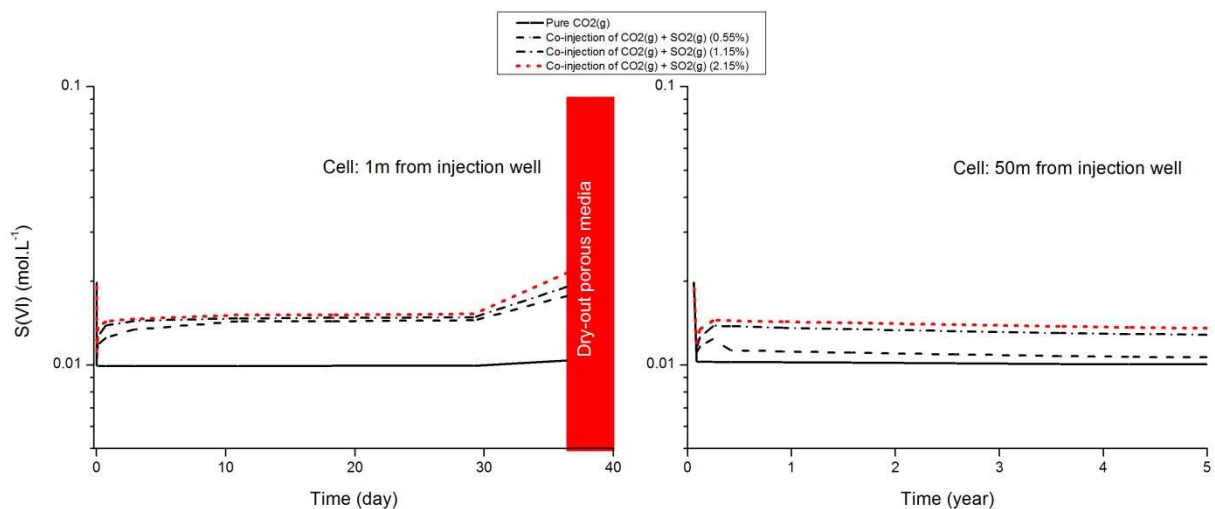


Illustration 31: Evolution de la concentration total S(VI) dans la saumure au sein de la porosité des mailles de références, à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits d'injection, pendant une période d'injection de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité) de fluide de type CO₂(sup) pur et CO₂(sup)-SO₂(g).

6.3.2. Impact sur les phases minérales au sein du réservoir

Parmi les minéraux présents au sein de l'aquifère (

Illustration 6), l'injection de CO₂ supercritique pur, comme l'injection des mélanges de gaz de types CO₂-SO₂ avec différentes teneurs en SO₂, induisent une dissolution des phases carbonatés (calcite, dolomite, sidérite) et des phases silicatés (albite et sanidine) (Illustration 32, Illustration 33) ainsi que la précipitation d'anhydrite et de dawsonite (Illustration 34, Illustration 35). De manière générale, la calcite est la phase minérale la plus dissoute lors de l'arrivée de phase gaz

injectée, dissolution qui est compensée par une forte précipitation d'anhydrite. La dissolution plus modérée de dolomite et de sidérite est partiellement compensée par la précipitation de magnésite. La dissolution ou la précipitation des minéraux silicatés sont très limitées en comparaison de celle des minéraux carbonatés.

La magnésite précipite uniquement dans le cas d'injection de mélange de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$. Plus les proportions de $\text{SO}_2(\text{g})$ sont élevées au sein du mélange de gaz injecté, plus la dissolution de calcite, dolomite et sidérite et la précipitation d'anhydrite et de magnésite est importante. De manière opposée, les proportions de $\text{SO}_2(\text{g})$ au sein du mélange de gaz injecté n'ont qu'un impact limité sur la dissolution d'albite et de sanidine ou la précipitation de dawsonite lorsque comparées avec les résultats d'injection de CO_2 supercritique pur.

En termes d'évolution dans l'espace, la comparaison des résultats entre les deux mailles de références suggèrent une précipitation de magnésite plus importante à proximité (1 m) du puits d'injection (Illustration 34, Illustration 35), induite par des dissolutions de dolomite et de sidérite plus importantes (Illustration 32, Illustration 33). De plus, les quantités d'anhydrite et de dawsonite précipitées au sein de la maille située à 50 m sont plus importantes (Illustration 34, Illustration 35), amplifiées par une plus forte dissolution de calcite et de sanidine (Illustration 32, Illustration 33).

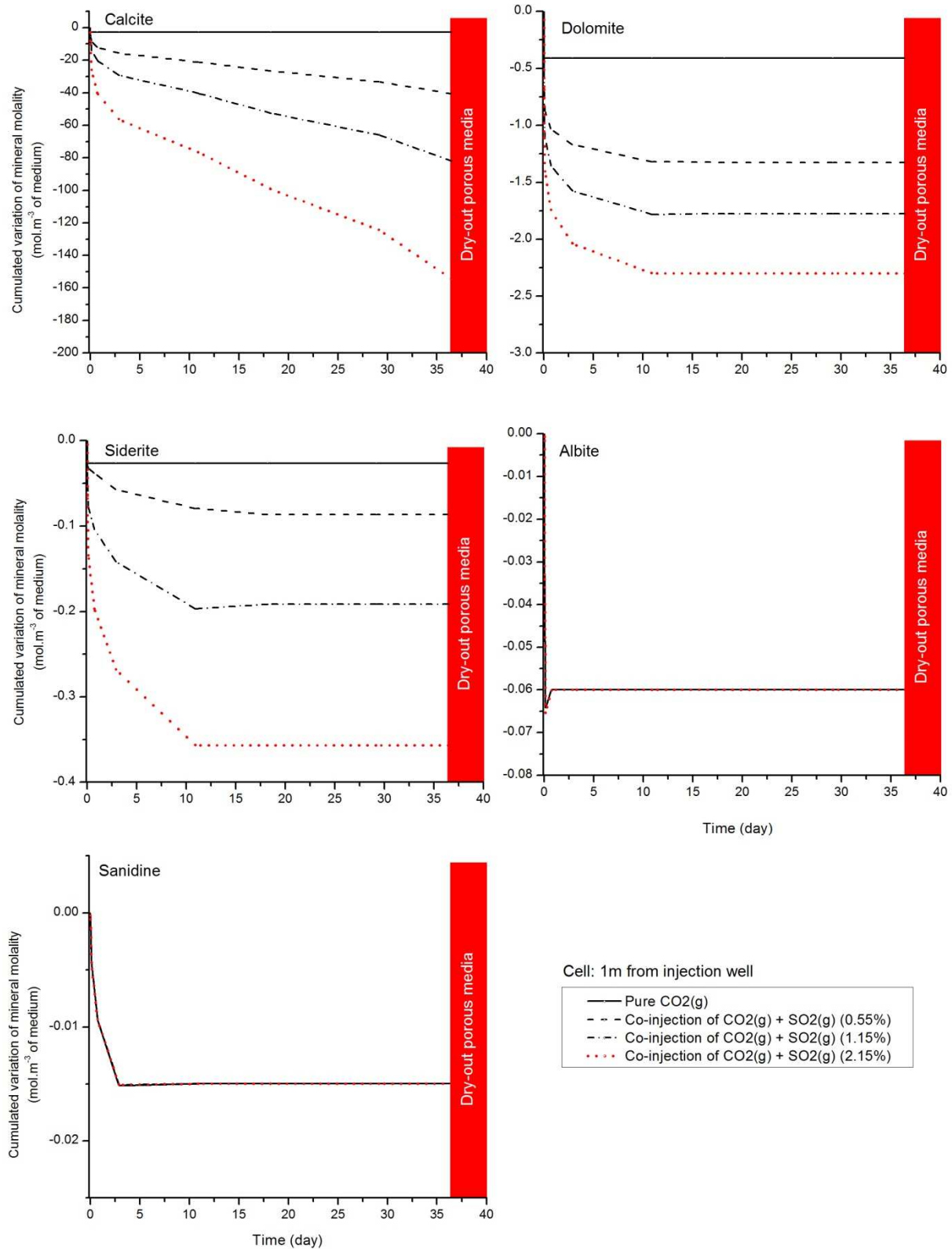


Illustration 32: Bilan de perte (en mol.m³) des phases minérales sujet à la dissolution dans la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur et CO₂(sup)-SO₂(g) jusqu'à dessiccation de la porosité.

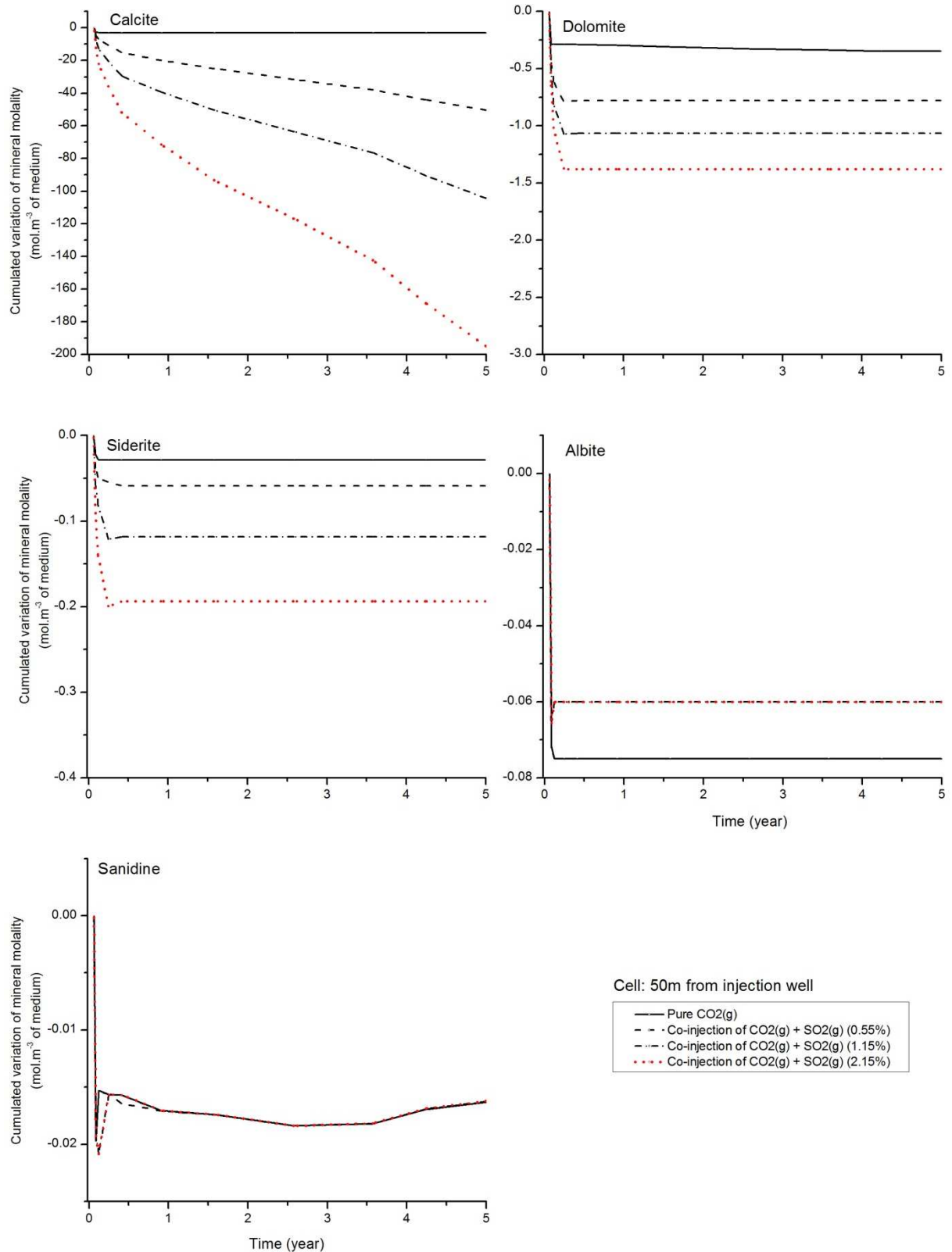


Illustration 33: Bilan de perte (en mol.m³) des phases minérales sujet à la dissolution dans la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur et CO₂(sup)-SO₂(g) sur une période de 5 ans.

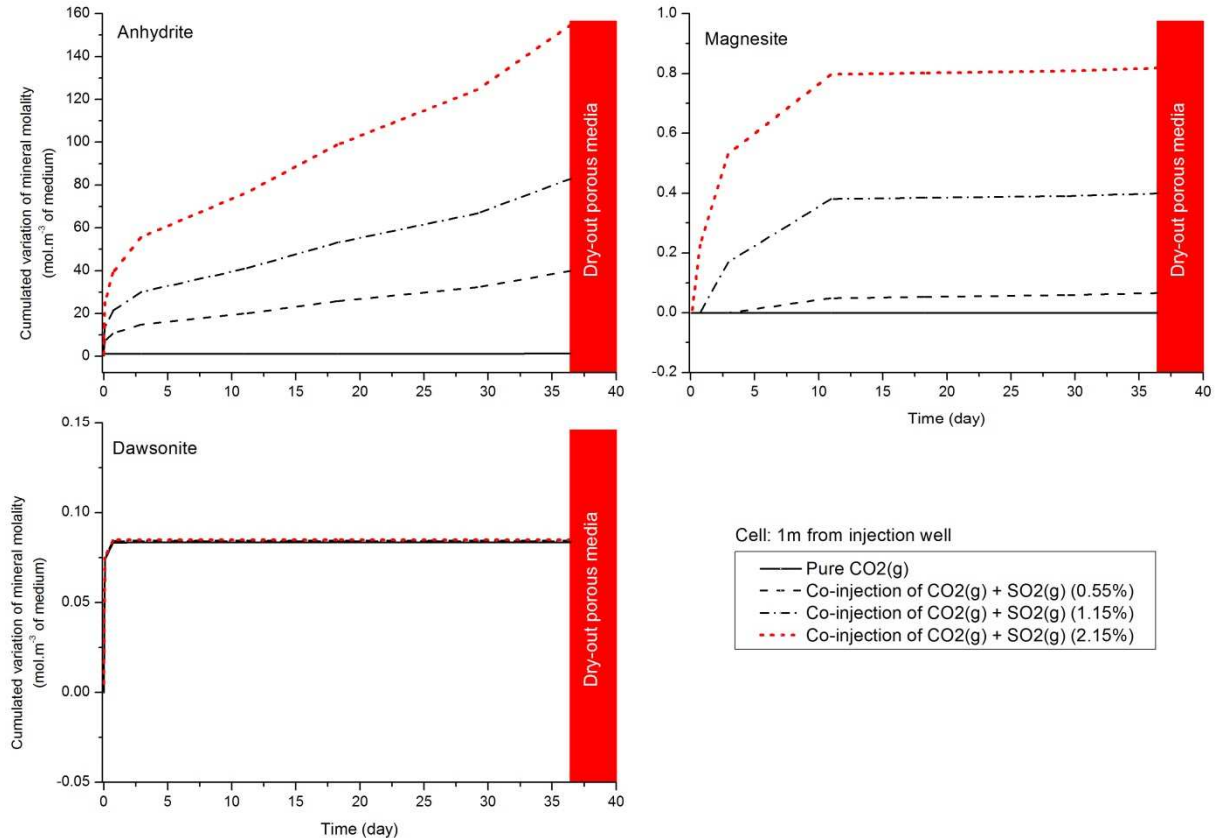


Illustration 34: Bilan de gain (en mol.m^3) des phases minérales sujet à la précipitation dans la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur et $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})$ jusqu'à dessiccation de la porosité.

Considérant le système modélisé, les différences observées entre les deux mailles de référence illustrent l'influence (1) de l'évolution des paramètres de saturation des phases liquides et gazeuses, (2) l'enrichissement rapide ou progressif de la saumure en CO_2 (et du $\text{SO}_2(\text{g})$) dissous et (3) du temps d'interaction eau-roche pour les réactions cinétiques sur l'évolution des phases minérales au cours du temps au sein de la porosité. Ainsi l'évolution du bilan de masse de la dolomite et la sidérite, ainsi que de la magnésite associée, sont donc plus sensible à l'arrivée rapide du flux de gaz injecté, la masse de ces minérales évoluant principalement au début des périodes de simulations, correspondant à 10 jours et 90 jours au sein des mailles situées à 1 m (Illustration 32) et 50 m (Illustration 33) du puits d'injection, respectivement. En comparaison, l'évolution du bilan de masse de la calcite et la sanidine, ainsi que de l'anhydrite et la dawsonite associées, sont plus sensibles à un temps d'interactions prolongé avec la phase liquide, associé à un enrichissement plus progressif de la saumure en CO_2 (et en $\text{SO}_2(\text{g})$) dissous.

L'évolution des phases minérales peut induire, en fonction de l'intensité des processus de dissolution et de précipitation, une évolution de la porosité au cours de la simulation. Toutefois pour les phases minérales au sein du réservoir considéré, l'évolution de la porosité est négligeable au cours de la simulation (Illustration 36). Qualitativement l'injection de CO_2 supercritique pur n'impacte pas la porosité qui reste stable, tandis que l'injection de mélanges de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ induisent une très faible baisse de la porosité, qui est très légèrement plus marquée avec l'augmentation de la proportion de $\text{SO}_2(\text{g})$ au sein du mélange de gaz injecté (Illustration 36).

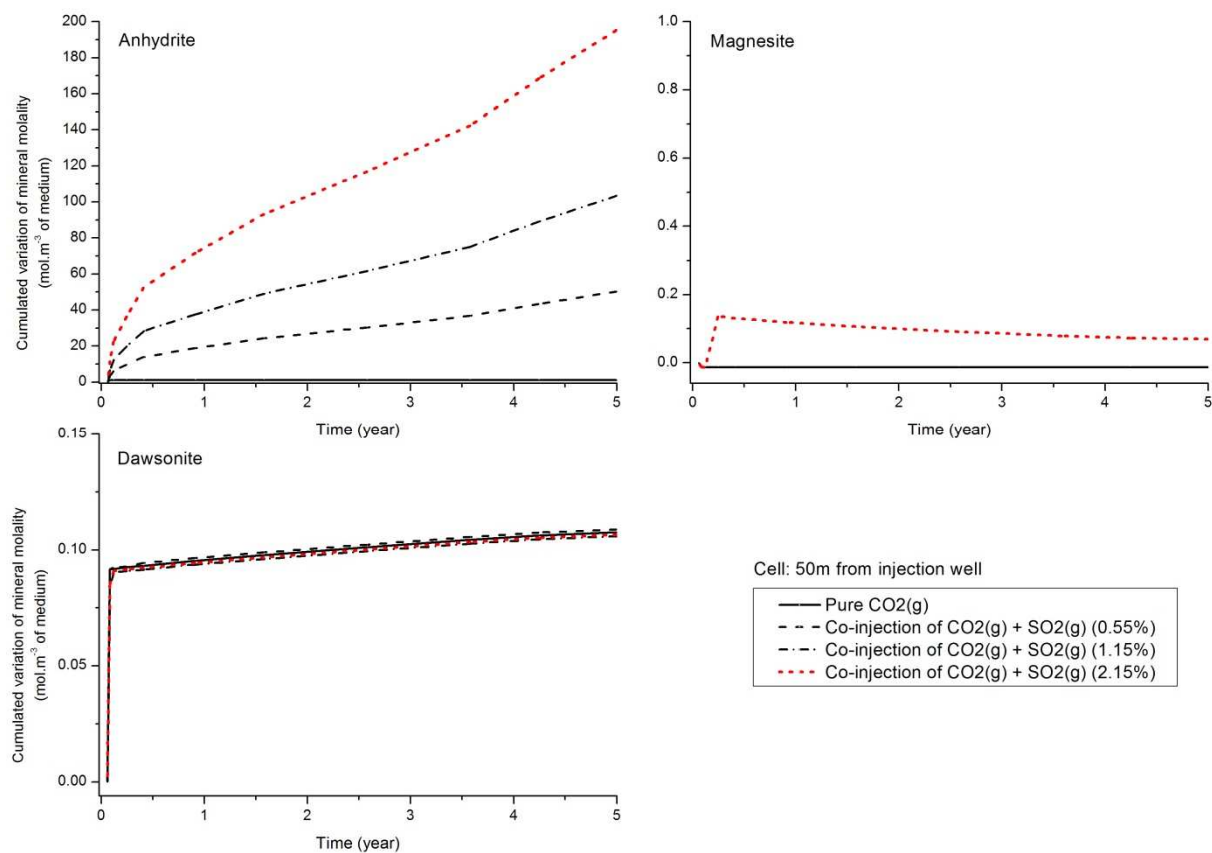


Illustration 35: Bilan de gain (en mol.m^{-3}) des phases minérales sujet à la précipitation dans la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur et $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})$ sur une période de 5 ans.

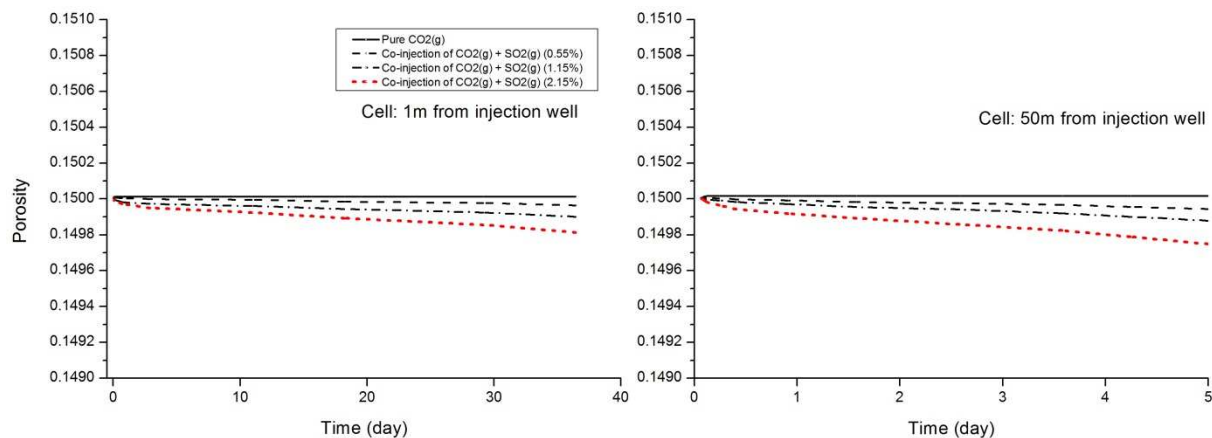


Illustration 36: Evolution de la porosité au sein de la maille située à 1m et la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur et $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})$ sur une période de 5 ans ou jusqu'à dessiccation de la porosité.

6.3.3. Impact sur la composition de la phase gaz au toit du réservoir

L'injection de gaz au sein du réservoir induit une augmentation progressive de la saturation en gaz au sein de la porosité au cours de la simulation, comme présenté dans le sous chapitre 6.1.2. La composition de la phase gaz ainsi que son évolution au cours du temps sont rarement étudiées en raison des limites de codes géochimiques utilisés pour les simulations de transport réactifs. A partir de la méthode développée avec le code géochimique PHREEQC, il est possible de remédier à l'absence de ce type de résultats. Les résultats dépendant (1) des interactions entre la phase gaz et la phase liquide et (2) des interactions eau-roches, qui ne peuvent être considérées que qualitativement avec cette méthode de modélisation, l'évolution de la composition de la phase gaz sont présentés en pourcentage molaires par rapport à l'ensemble des composés gazeux considérés ($\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{sup})$, $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$).

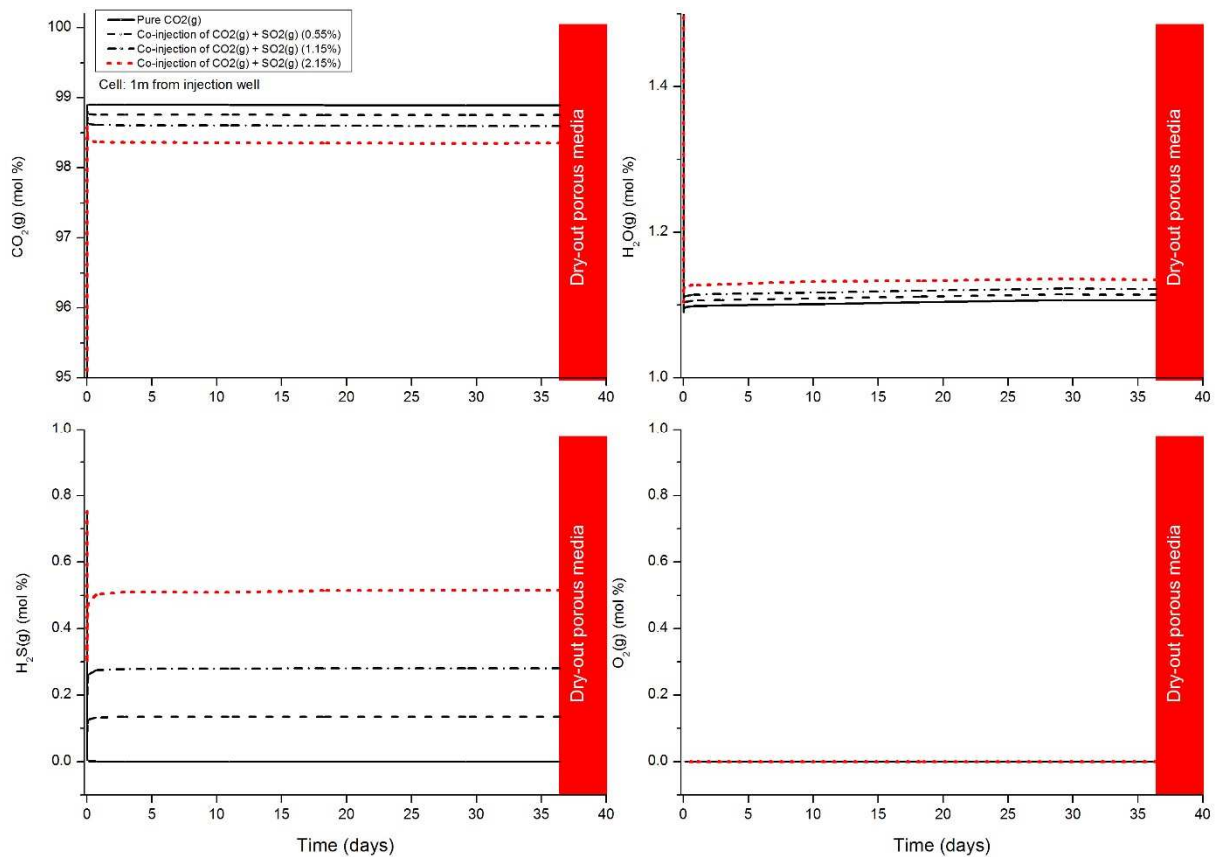


Illustration 37: Evolution du mélange de gaz (en mole %) au sein de la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur et $\text{CO}_2(\text{sup})$ - $\text{SO}_2(\text{g})$ jusqu'à dessiccation de porosité.

L'arrivée de la phase gaz suivant l'injection de CO_2 supercritique pur entraîne évidemment une augmentation relative significative de $\text{CO}_2(\text{g})$, évoluant de 27,5% molaire à un peu plus de 98% molaire, compensant ainsi la chute de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, passant de 77,5% molaire à un peu plus d'1% molaire (Illustration 37 ; Illustration 38). Lors de l'injection de mélange de gaz de type CO_2 - SO_2 , l'évolution des pourcentages molaire de $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sont sensiblement du même ordre de grandeur. Bien que présent en faible pourcentage (<1% molaire), on note toutefois l'apparition d' $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ dans le pourcentage molaire qui augmente avec l'augmentation de la proportion de $\text{SO}_2(\text{g})$ au sein du mélange de gaz injecté au niveau du puits. L'absence de $\text{SO}_2(\text{g})$ indique une dissociation rapide du SO_2 au contact de la saumure présente au sein du réservoir avec de fortes propriétés réductrices. L'intégralité du soufre sous forme gazeuse est donc principalement présente sous forme réduite ($\text{H}_2\text{S}(\text{g})$) dans la porosité (Illustration 37 ; Illustration 38).

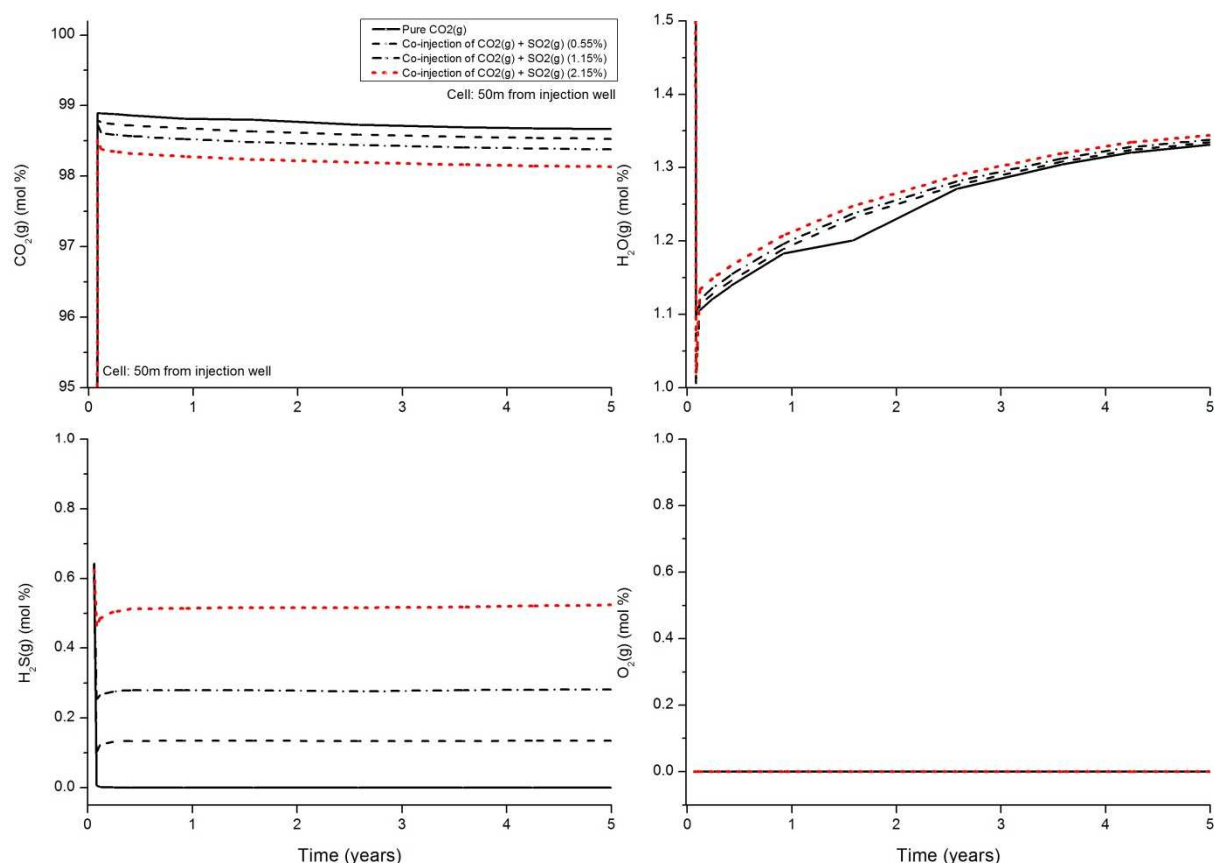


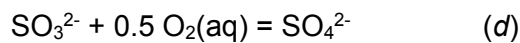
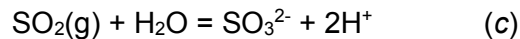
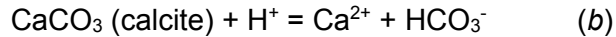
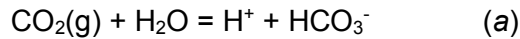
Illustration 38: Evolution du mélange de gaz (en mole %) au sein de la maille située à 50 m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur et $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})$ sur une période de 5 ans.

Au cours de la simulation, les pourcentages molaires évoluent principalement lors de l'arrivée du gaz. On peut noter une courte période correspondant à une phase de transition caractérisée par une baisse temporaire du pourcentage molaire d' $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ avant de partiellement remonter et se stabiliser pour le reste du temps de simulation, suggérant l'implication d'un équilibre chimique au sein du système. Bien que de manière limitée, les pourcentages de $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ évoluent, tout au long de la période de simulation.

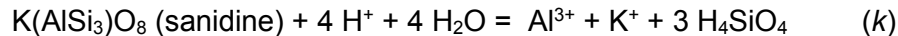
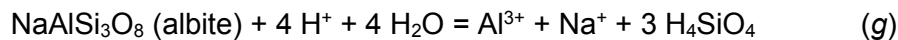
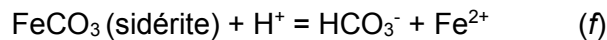
6.3.4. Synthèse des principaux phénomènes géochimiques induits

L'ajout de $\text{SO}_2(\text{g})$ au flux de CO_2 supercritique injecté au sein du réservoir implique des modifications des équilibres géochimiques sur le système de l'aquifère à proximité immédiate du puits d'injection mais également dans la zone du proche puits. L'ajout de SO_2 au sein du CO_2 supercritique, tous deux des gaz acides, et leurs dissolutions respectives au sein de la saumure du réservoir implique une acidification de la phase aqueuse. La baisse de pH associée à l'ajout de SO_2 dans le système reste toutefois sensiblement du même ordre de grandeur que dans le cas d'une injection de CO_2 supercritique pur (Illustration 26). Une fois la propagation du gaz injecté dans la zone de proche puits, la nouvelle solution acide devient sous saturée vis-à-vis de nombreux minéraux (principalement les carbonates) entraînant leur dissolution (Illustration 32, Illustration 33). Ces réactions eau-roche tamponnent les variations de pH de la saumure aussi longtemps que la saumure est à l'équilibre avec les minéraux réactifs. Considérant le faible temps de simulations simulé (jusqu'à 5 années), aucun minéral initial présent au sein de l'aquifère est intégralement dissous par l'ajout de $\text{SO}_2(\text{g})$ au sein du gaz injecté, permettant un tamponnage continu du pH de la saumure à une valeur proche de 5.

Comme expliqué précédemment, la calcite est le minéral le plus affecté par l'injection de gaz de type CO₂-SO₂, l'intensité de sa dissolution étant associée avec l'augmentation du pourcentage de SO₂(g) au sein du mélange de gaz injecté (Illustration 32, Illustration 33). L'autre minéral affecté par la présence de SO₂(g) au sein du gaz injecté est l'anhydrite, qui précipite à proximité du puits d'injection (Illustration 34, Illustration 35). Cette précipitation résulte de la présence de soufre, induite par la dissolution d'une grande partie du SO₂(g) formant des sulfates, et de la présence de Ca²⁺, libéré par la dissolution de la calcite, dans la saumure qui devient sursaturée vis-à-vis de l'anhydrite, suivant la séquence de réactions suivantes :

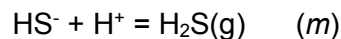
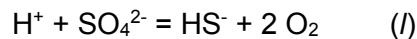


En réponse à la réactivité de la calcite et de l'anhydrite et d'après la balance du volume entre ces minéraux, la porosité diminue de manière non significative à proximité du puits d'injection au cours des périodes d'injections simulées (Illustration 36). Les autres minéraux, que sont la sidérite, l'albite et la sanidine, participent au tamponnage du pH :



Mais leur rôle sur le tamponnage du pH est moindre que la calcite, en raison du plus faible déséquilibre de la solution vis-à-vis de la sidérite et des cinétiques de dissolutions lentes des minéraux silicatés.

La présence d'H₂S(g) au niveau du toit du réservoir (Illustration 37, Illustration 38) souligne la préservation de conditions réduites dans le réservoir en dépit des caractéristiques oxydantes du SO₂(g). La présence de H₂S(g) est donc le résultat de la combinaison (1) de la préservation de conditions réduites au sein du réservoir, (2) de la présence de S dissout résultant du mélange de gaz injecté, et (3) du caractère acide de la solution comme illustré par les réactions impliquées suivantes :



Ces trois conditions favorables à la formation de H₂S(g) expliquent notamment le pourcentage molaire négligeable du H₂S(g) dans le cas d'injection de CO₂ supercritique pur (Illustration 37, Illustration 38).

Néanmoins, la dissolution du SO₂(g) au sein de la saumure du réservoir implique une oxydation partielle de la phase aqueuse lors de la propagation du gaz injecté au sein du réservoir. La solution résultante, partiellement moins réduite, est donc tamponnée par la dissolution de minéraux carbonatés composés de métaux de transitions présents sous forme réduites tel que le

Fe (principalement présents dans la sidérite dans le réservoir modélisé). La dissolution partielle de sidérite (Illustration 32, Illustration 33), et la libération en solution de Fe sous forme réduites soulignent également le rôle des interactions eau-roches dans la stabilisation des valeurs de pE de la saumure (Illustration 26). L'injection de mélange de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ semble favoriser, pour la courte période d'injection modélisée, une meilleure stabilisation des conditions réductrices du système que dans le scénario d'injection de CO_2 supercritique pur (Illustration 26), où le pE de la saumure augmente progressivement. Ce résultat suggère un contrôle de l'équilibre thermodynamique de la saumure vis-à-vis de la sidérite par les carbonates, et donc un rôle plus prononcé du pH par rapport au pE, dans le cas d'injection de CO_2 supercritique pur.

6.4. INFLUENCE DES MELANGES GAZEUX DE TYPE $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$ SUR LA GEOCHIMIE DU RESERVOIR

Au sein de cette sous partie, les résultats d'injection de mélanges de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$, l'un à pureté modérée (faible proportion d' O_2) et l'autre à faible pureté (forte proportion d' O_2), sont comparés aux résultats d'injections de CO_2 supercritique pur et d'injection du mélange de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ à pureté modérée. Tout comme la masse de $\text{SO}_2(\text{g})$, la masse de $\text{CO}_2(\text{g})$ est identique au sein de chacune des simulations de mélanges de gaz, permettant une meilleure évaluation de l'impact de l'injection d' O_2 au sein du réservoir.

6.4.1. Impact sur la composition de la saumure

La présence d' O_2 au sein du mélange de gaz induit une forte baisse du pH de la solution lors de l'arrivée du mélange de gaz (Illustration 39). Toutefois lorsque présent en forte proportion au sein du mélange de gaz, la co-injection d' $\text{O}_2(\text{g})$ tend à réduire plus modérément le pH initial de la saumure en comparaison d'injection de CO_2 supercritique pur et d'injection de $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ à pureté modérée. Une fois le mélange de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$ de faible pureté arrivée au sein de la porosité, le pH remonte progressivement jusqu'à dessiccation de la porosité au sein de la maille située à 1 m du puits d'injection. Au sein de la maille située à 50 m, le pH remonte progressivement pendant les premier 1.8 années de simulation pour ensuite baisser très légèrement pendant le reste de la simulation. Cette baisse limitée mais continue du pH témoigne d'un tamponnage actif des phases minérales carbonatées. Toutefois ces dernières ne semblent pas pouvoir compenser totalement l'acidification de la solution induit par la dissolution d'une partie des phases gazeuses injectées. Lorsque l' O_2 est présent en faible proportion au sein du mélange de gaz, aucune différence n'est observée sur le pH de la saumure entre les mélanges des gaz (à pureté modérée) de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ et de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$, dont les tendances ont été décrites dans la partie précédente.

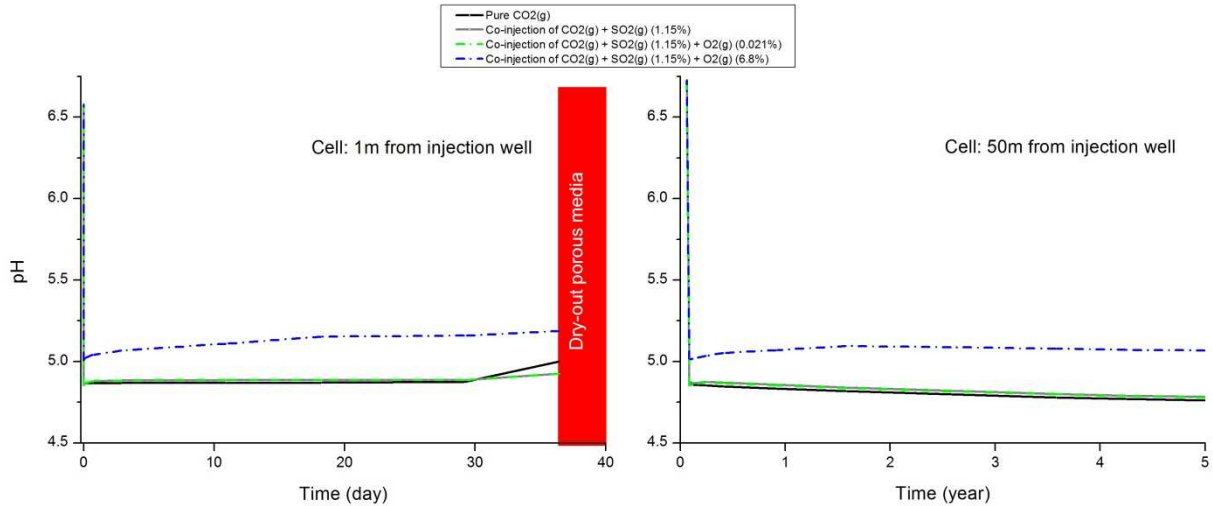


Illustration 39: Evolution du pH de la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur, CO₂(sup)-SO₂(g) et CO₂(sup)-SO₂(g)- O₂(g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).

La présence d'O₂ en forte proportion au sein du mélange de gaz induit une augmentation importante du pE de la saumure lors de l'arrivée du mélange de gaz, changeant les conditions réductrice, naturellement dominante au sein des réservoirs profonds, vers de conditions extrêmement oxydante (Illustration 40). Il est toutefois important de noter que l'activité bactérienne, fortement réductrices, n'est pas prise en compte au sein du système simulé et que donc seuls les interactions avec les minéraux peuvent tamponner le pE de la saumure. Les deux plateaux successifs observés au cours de l'évolution du pE de la saumure au cours des simulations semblent soutenir le rôle des interactions eau-roche sur les valeurs de pE au sein de chacune des mailles de référence. En contraste, lorsque l'O₂ est présent en faible proportion au sein du mélange de gaz, aucune différence n'est observée entre les mélanges des gaz (à pureté modérée) de type CO₂-SO₂ et de type CO₂-SO₂-O₂ sur le pE de la saumure.

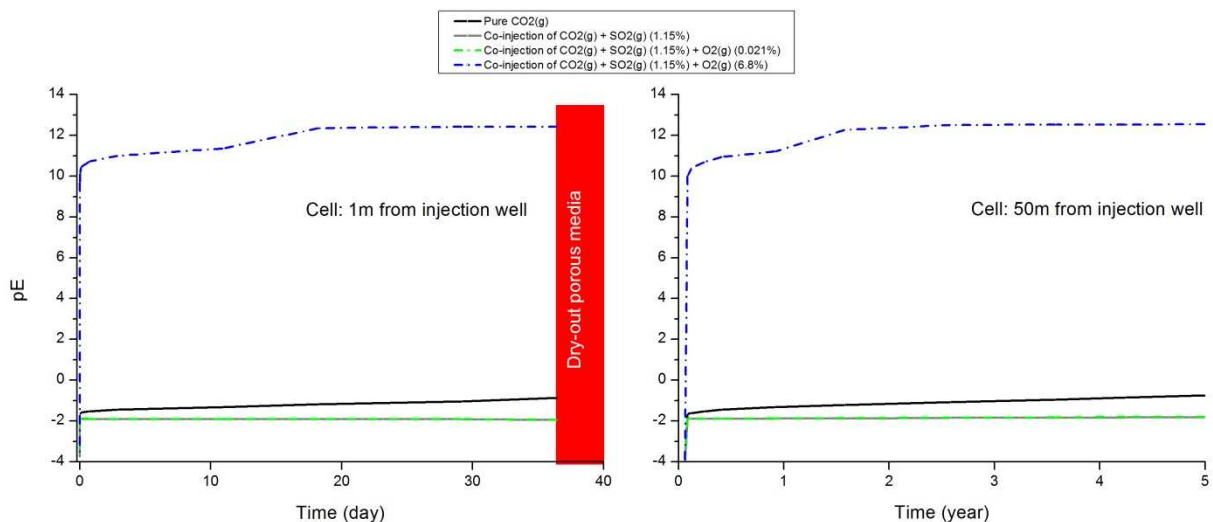


Illustration 40: Evolution du pE de la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur, CO₂(sup)-SO₂(g) et CO₂(sup)-SO₂(g)- O₂(g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).

Vis-à-vis du C_{tot} , la présence d' O_2 en forte proportion au sein du mélange de gaz induit une forte augmentation des concentrations totales en C dissous dans la saumure lors de l'arrivée de la phase gaz dans la porosité. Cette augmentation est un ordre de grandeur supérieur à celle observée dans le cas d'injection de CO_2 supercritique pur ou d'injection de mélanges de gaz de type CO_2-SO_2 (Illustration 41). Dans la suite du scénario de co-injection d' O_2 en forte concentration, l'évolution de l'augmentation des concentrations en C_{tot} dans la saumure s'apparente aux tendances observées pour l'évolution du pH. Lorsque l' O_2 est présent en faible proportion au sein du mélange de gaz, aucune différence n'est observée entre les mélanges des gaz (à pureté modérée) de type CO_2-SO_2 et de type $CO_2-SO_2-O_2$ sur les concentrations en C_{tot} dans la saumure.

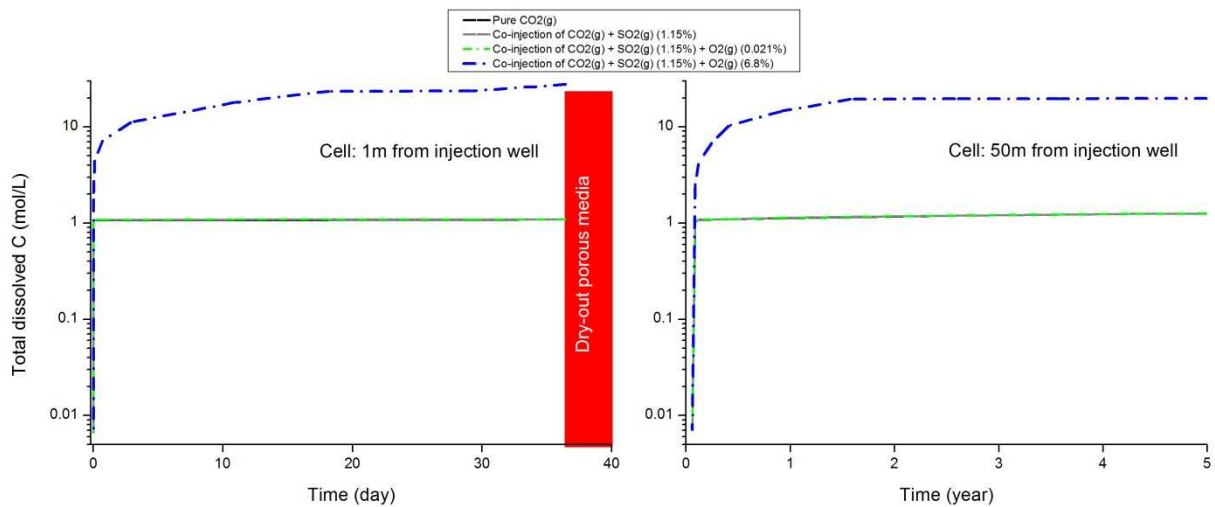


Illustration 41: Evolution de la concentration totale en C dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type $CO_2(sup)$ pur, $CO_2(sup)-SO_2(g)$ et $CO_2(sup)-SO_2(g)-O_2(g)$ sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).

Vis-à-vis du S_{tot} , la présence d' O_2 en forte proportion au sein du mélange de gaz induit une forte augmentation des concentrations dans la saumure, lors de l'arrivée de la phase gaz dans la porosité. Cette augmentation est six fois supérieure à celle observée dans le cas d'injection de CO_2 supercritique pur et 3 fois supérieure à celle observée dans le cas à l'injection de mélange de gaz de type CO_2-SO_2 (Illustration 42). Dans la suite du scénario de co-injection d' O_2 en forte concentration, les concentrations en S_{tot} dans la saumure diminuent suivant la tendance inverse de celle des valeurs de pE, pour atteindre des valeurs proches de celles obtenues dans le cas d'injection de mélange de gaz de type CO_2-SO_2 à la pureté moyenne. En présence d' O_2 en forte proportion dans le flux de gaz injectés, la forme oxydée du soufre S(VI) prédomine dans la saumure (Illustration 43), suggérant la précipitation de minéraux sulfatés au cours des périodes de baisse des concentrations du S_{tot} . Lorsque l' O_2 est présent en faible proportion au sein du mélange de gaz, aucune différence n'est observée entre les mélanges des gaz (à pureté modérée) de type CO_2-SO_2 et de type $CO_2-SO_2-O_2$ sur les concentrations en S_{tot} dans la saumure.

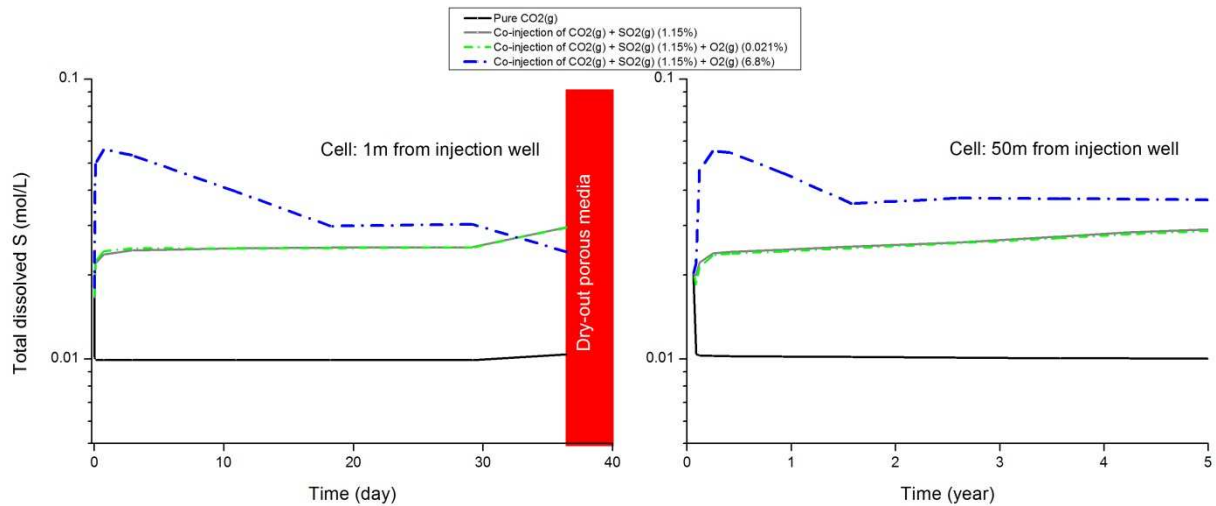


Illustration 42: Evolution de la concentration totale en S dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur, CO₂(sup)-SO₂(g) et CO₂(sup)-SO₂(g)- O₂(g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).

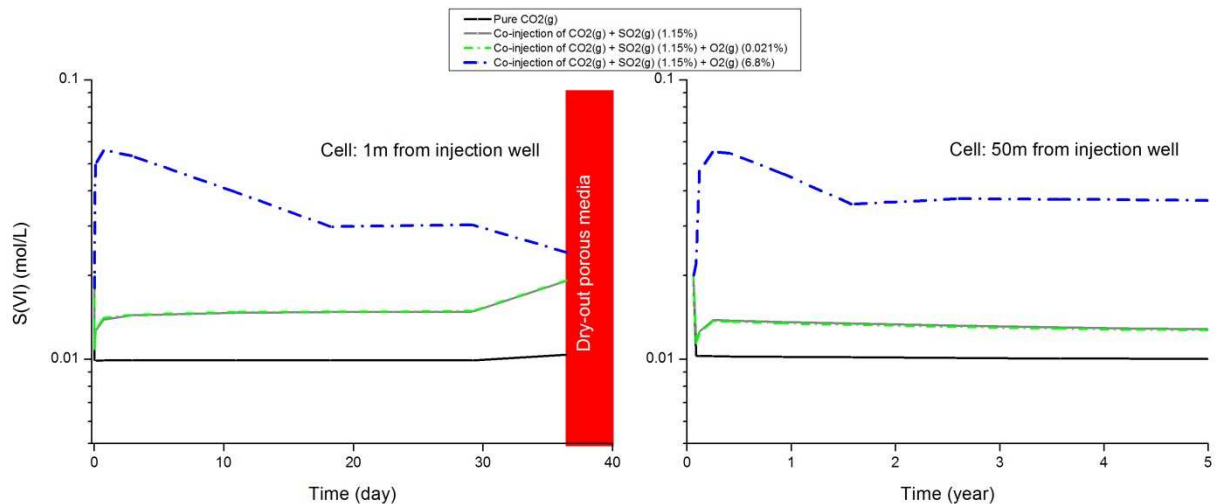


Illustration 43: Evolution de la concentration en S(VI) dissous dans la saumure au sein de la porosité des mailles de référence, situées à 1m (gauche) et à 50m (droite) du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur, CO₂(sup)-SO₂(g) et CO₂(sup)-SO₂(g)- O₂(g) sur une période de 5 ans (ou jusqu'à dessiccation de la porosité).

6.4.2. Impact sur les phases minérales au sein du réservoir

Parmi les minéraux présent au sein de l'aquifère (

Illustration 6), l'injection des mélanges de gaz de types CO₂-SO₂-O₂ avec différentes teneurs en O₂ induisent des processus de dissolutions et de précipitations qualitativement similaire aux résultats obtenus dans le cadre d'injections de mélange de gaz de type CO₂-SO₂. Cela

correspond donc à une dissolution des phases carbonatés (calcite, dolomite, sidérite) et des phases silicatés (albite et sanidine) ainsi que la précipitation d'anhydrite, magnésite et de dawsonite.

D'un point de vue quantitatif, l'ajout d' $O_2(g)$ au sein du fluide injecté tend à augmenter le nombre de moles de calcite et surtout de sidérite dissous, ainsi qu'à diminuer le nombre de moles de dolomite et de sanidine dissous (Illustration 44, Illustration 45). Plus les proportions d' O_2 au sein du mélange de gaz sont importantes et plus le nombre de moles de calcite dissous augmentent (Illustration 44, Illustration 45), et par conséquent plus le nombre de moles d'anhydrite précipités sont élevées (Illustration 46, Illustration 47). La présence de fortes proportions d' $O_2(g)$ au sein du mélange de gaz induit une dissolution totale de sidérite après 18 jours et un peu plus d'un an et demi dans la maille située à 1 m et la maille située à 50 m du puits d'injection, respectivement (Illustration 44, Illustration 45). La proportion d' $O_2(g)$ au sein du mélange de gaz a également un impact sur la quantité de dolomite et de sanidine dissous (Illustration 44, Illustration 45) et de dawsonite et de sanidine précipité (Illustration 46, Illustration 47).

A titre de comparaison avec le scénario d'injection d'un mélange de type CO_2-SO_2 , la présence d' $O_2(g)$, lorsqu'injecté en faible proportion, induit une dissolution légèrement plus importante de la dolomite (Illustration 44, Illustration 45) et une précipitation légèrement plus importante de la dawsonite (Illustration 46, Illustration 47). Toutefois lorsque qu'injecté en forte proportion, la présence d' $O_2(g)$ au sein du mélange de gaz entraîne une dissolution de dolomite (Illustration 44, Illustration 45) et une précipitation de dawsonite (Illustration 46, Illustration 47) plus faibles que dans le scénario d'injection de mélange de gaz de type CO_2-SO_2 . De plus, la dissolution de dolomite est également plus faible que celle obtenu dans le scénario d'injection de CO_2 supercritique pur (Illustration 44, Illustration 45).

La présence d' $O_2(g)$ au sein du mélange de gaz a également un impact sur le nombre de moles de sanidine dissous et de magnésite précipité, toutefois les tendances sont spécifiques à chacune des mailles de références. Ainsi dans la maille située à 1 m du puits d'injection, la présence d' $O_2(g)$ en faible proportions amplifie le nombre de moles de magnétite dissous (Illustration 44), tandis que la présence d' $O_2(g)$ en forte proportion limite le nombre de moles de magnétite précipité (Illustration 46) et de sanidine dissous (Illustration 44). Dans la maille située à 50 m du puits d'injection, la présence d' $O_2(g)$ en forte proportions semble limiter la quantité d'albite dissous (Illustration 45) mais induit la précipitation de magnétite (Illustration 47), processus qui n'est pas observé au sein des autres scénarii d'injections.

De manière générale, lorsque l' $O_2(g)$ est présent en faible proportions au sein des mélanges de gaz de types $CO_2-SO_2-O_2$, la calcite est de loin la phase minérale la plus dissoute lors de l'arrivée de phase gaz injectée, dissolution qui est compensée par la forte précipitation d'anhydrite. Toutefois, lorsque l' $O_2(g)$ est présent en fortes proportions au sein des mélanges de gaz, la sidérite est la phase minérale la plus dissoutes au sein du réservoir, les simulations suggérant une dissolution totale dans les premiers 50 m autour du puits d'injection. La dissolution ou la précipitation des minéraux silicatés sont très limitées en comparaison de celle des minéraux carbonatés.

L'évolution des phases minérales peut induire, en fonction de l'intensité des processus de dissolution et de précipitation, une évolution de la porosité au cours de la simulation. Ainsi la présence d' $O_2(g)$ en faible proportion au sein du mélange de gaz injecté entraîne une baisse négligeable de la porosité, similaire à celle observé dans le cas d'injection de mélange de gaz de type CO_2-SO_2 , au cours de la simulation (Illustration 48). Toutefois, la présence d' $O_2(g)$ en faible proportion au sein du mélange de gaz injecté, et la dissolution totale de la sidérite dans les mailles de références du réservoir (Illustration 44, Illustration 45), entraîne une augmentation significative

de la porosité (Illustration 48). La sidérite n'étant pas l'un des principaux minéraux constituant le réservoir, cette augmentation de porosité reste de l'ordre du pourcent.

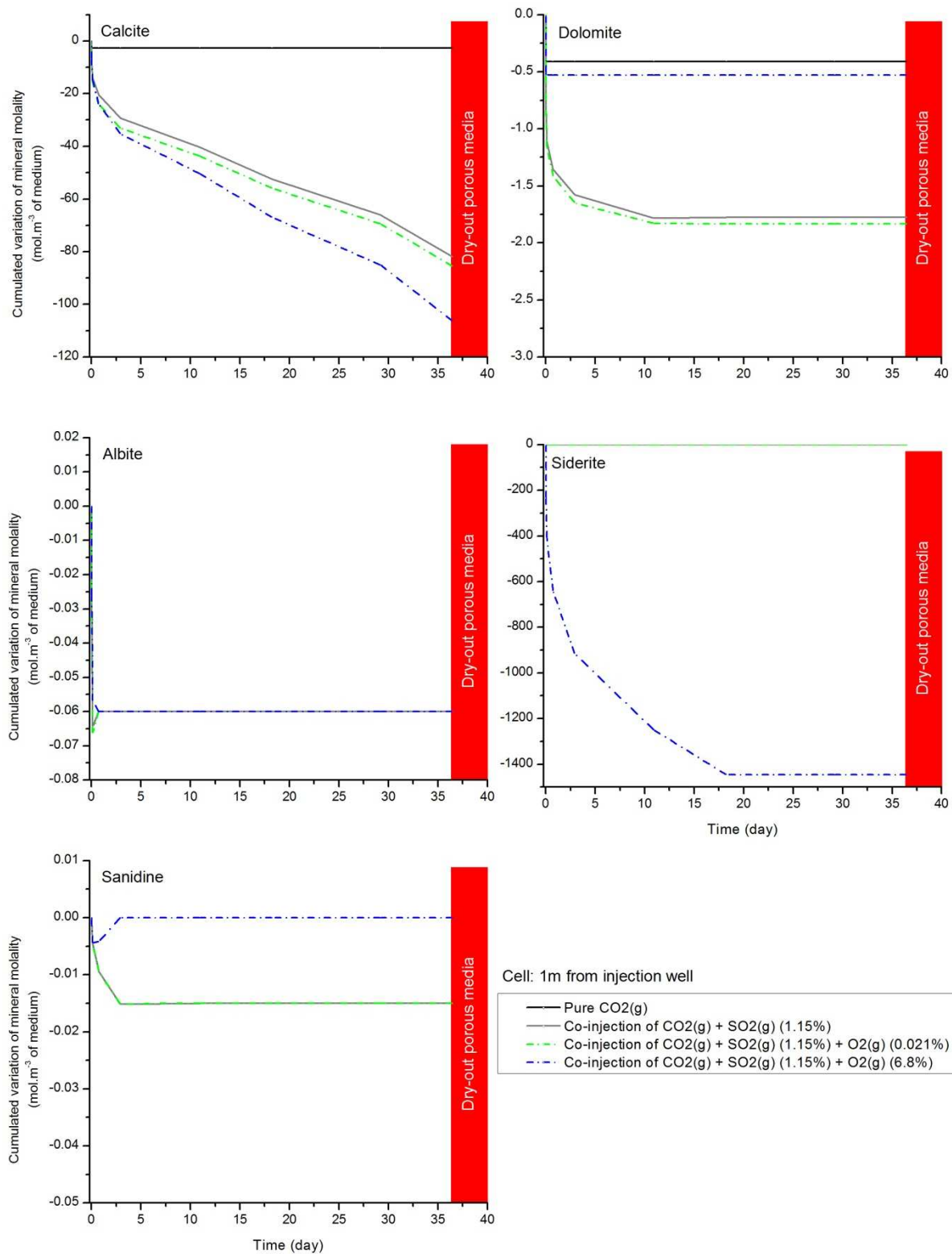


Illustration 44: Bilan de perte (en mol.m³) des phases minérales sujet à la dissolution dans la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur, CO₂(sup)-SO₂(g) et CO₂(sup)-SO₂(g)-O₂(g) jusqu'à dessiccation de la porosité.

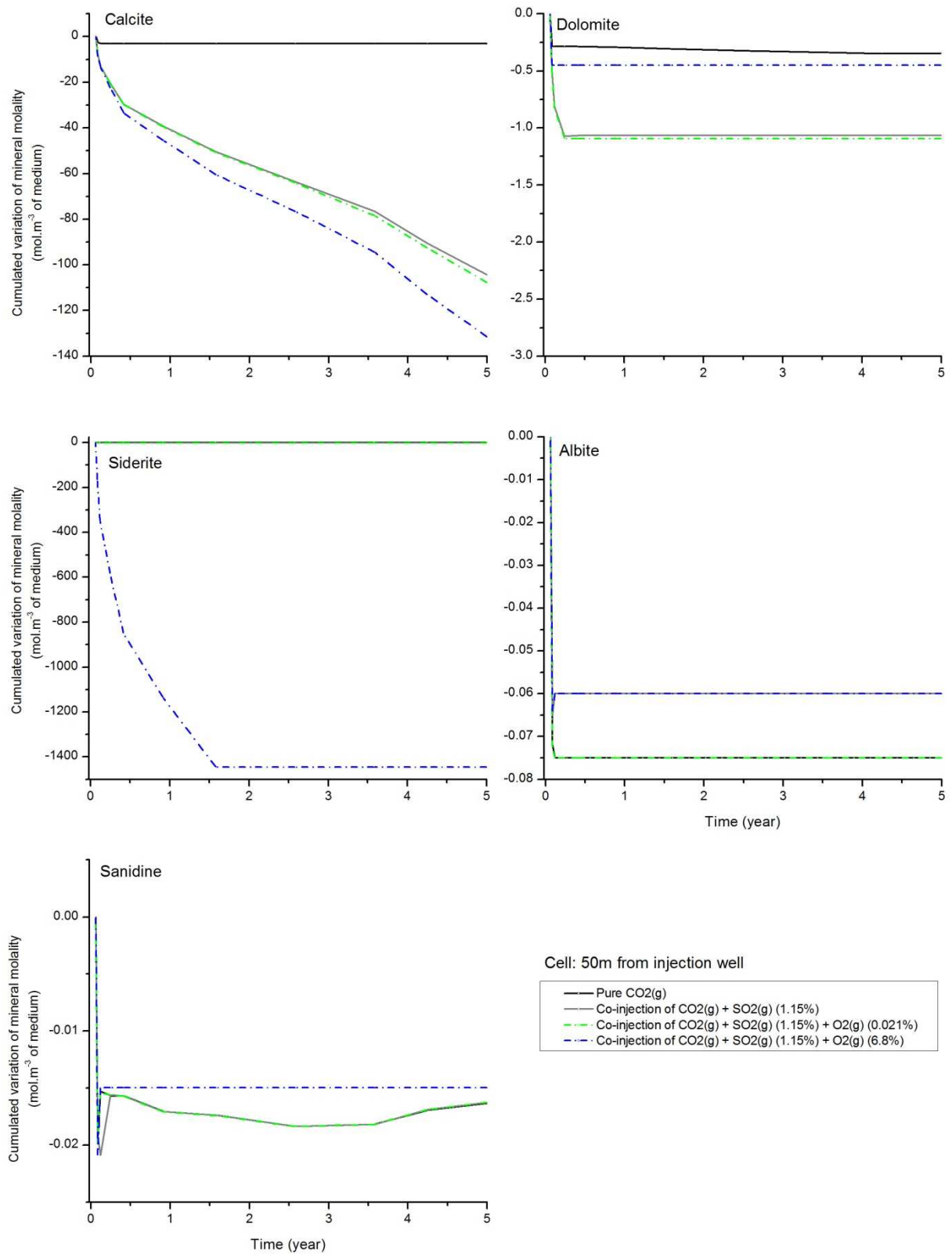


Illustration 45: Bilan de perte (en mol.m³) des phases minérales sujet à la dissolution dans la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur, CO₂(sup)-SO₂(g) et CO₂(sup)-SO₂(g)-O₂(g) sur une période de 5 ans.

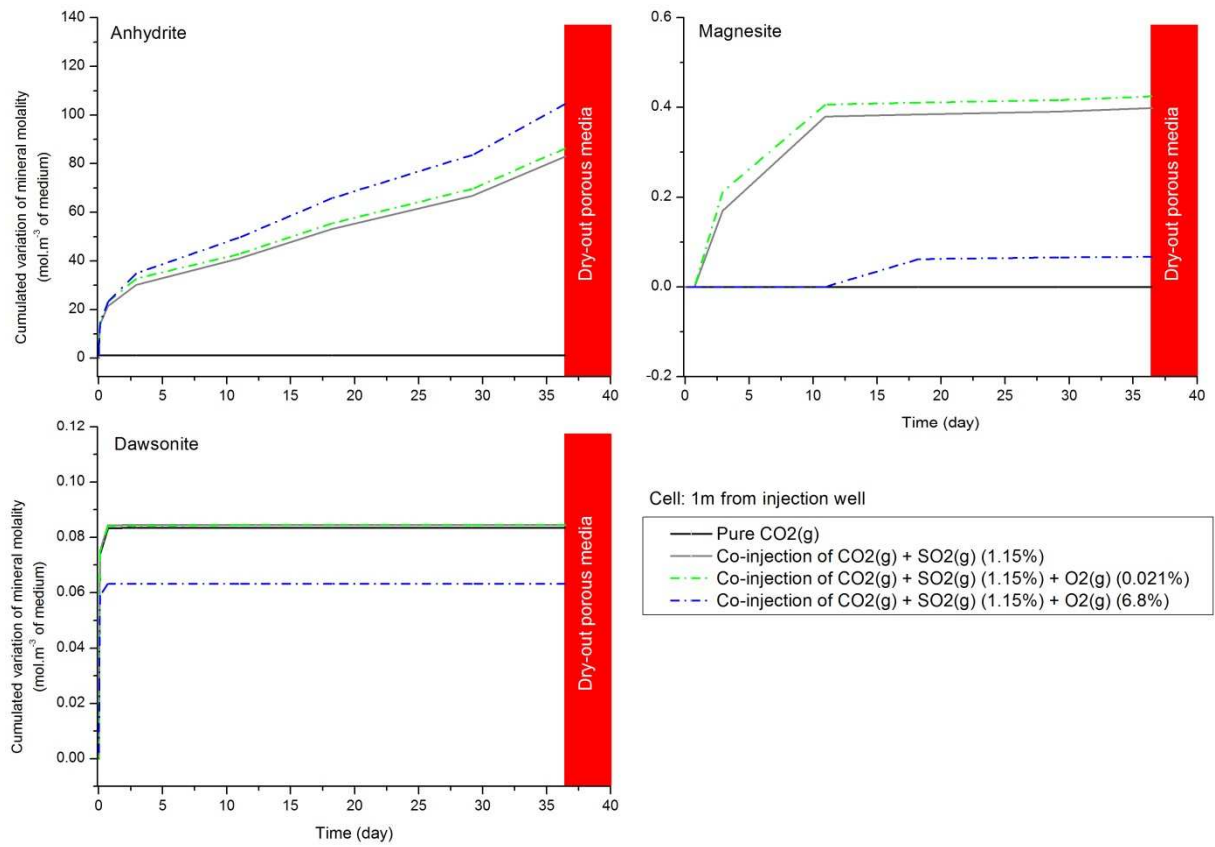


Illustration 46: Bilan de gain (en mol.m³) des phases minérales sujet à la précipitation dans la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type CO₂(sup) pur, CO₂(sup)-SO₂(g) et CO₂(sup)-SO₂(g)- O₂(g) jusqu'à dessiccation de la porosité.

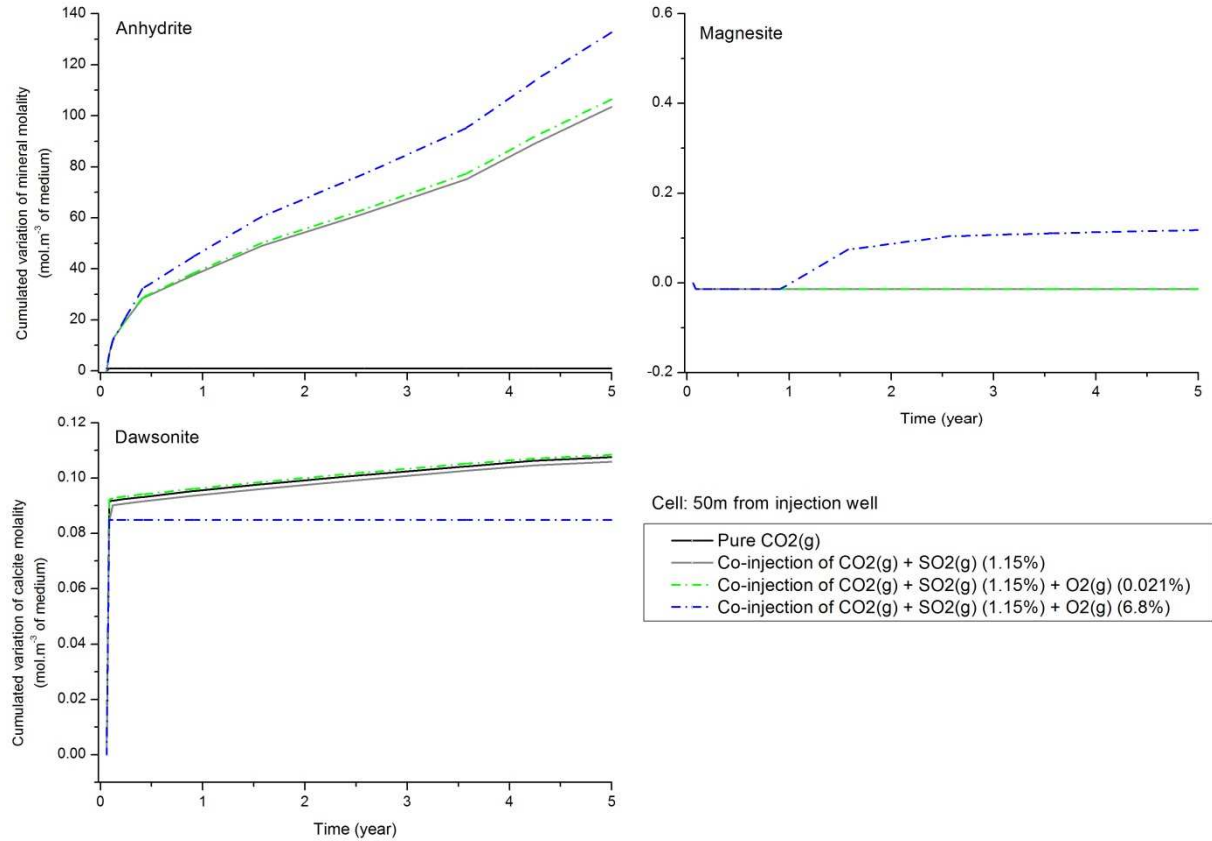


Illustration 47: Bilan de gain (en mol.m^3) des phases minérales sujet à la précipitation dans la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur, $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})$ et $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})\text{-O}_2(\text{g})$ sur une période de 5 ans.

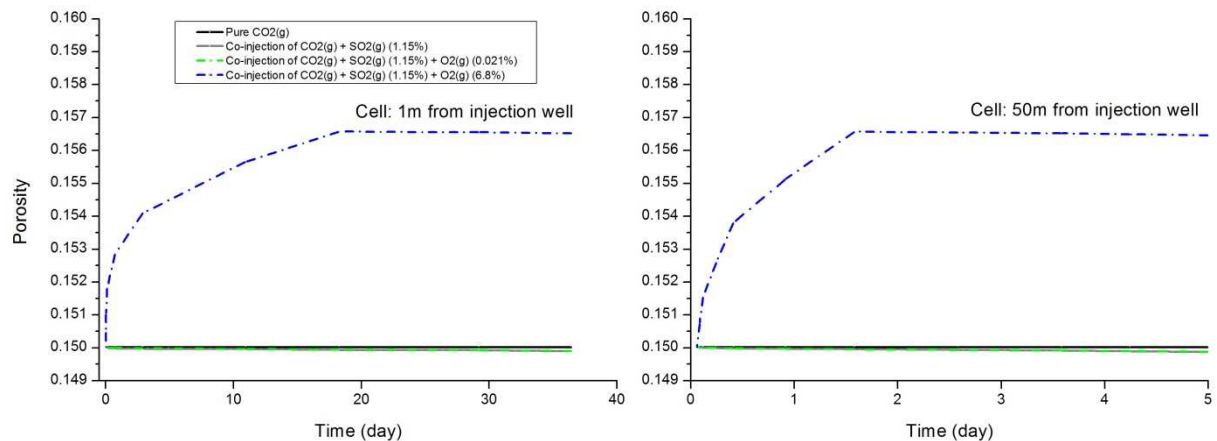


Illustration 48: Evolution de la porosité au sein de la maille située à 1m et la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})$ et $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})\text{-O}_2(\text{g})$ sur une période de 5 ans ou jusqu'à dessiccation de la porosité.

6.4.3. Impact sur la composition de la phase gaz au toit du réservoir

Comparé aux résultats d'injection de CO_2 supercritique pur et de mélange de gaz de type CO_2 - SO_2 , l'ajout d' $\text{O}_2(\text{g})$ au sein du mélange peut avoir un impact plus ou moins important sur la composition (% molaire) de la phase gaz présente au sein du toit de l'aquifère (Illustration 49, Illustration 50).

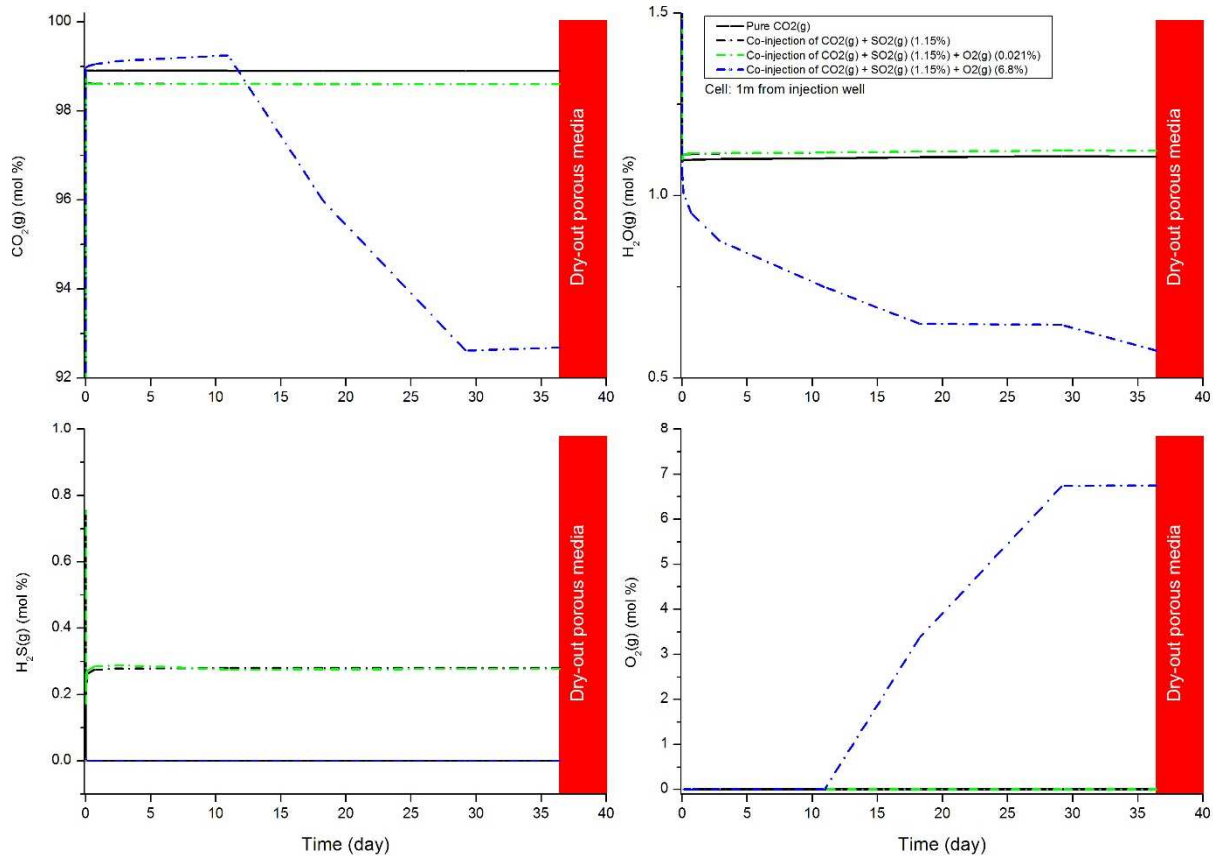


Illustration 49: Evolution du mélange de gaz (en mole %) au sein de la maille située à 1m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur, $\text{CO}_2(\text{sup})$ - $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{CO}_2(\text{sup})$ - $\text{SO}_2(\text{g})$ - $\text{O}_2(\text{g})$ jusqu'à dessiccation de porosité.

Ainsi la présence d' $\text{O}_2(\text{g})$ en faible proportion au sein du mélange injecté induit (1) un impact négligeable sur le pourcentage molaire de $\text{CO}_2(\text{g})$, gaz dominant, et d' $\text{O}_2(\text{g})$, absent, au toit de l'aquifère et (2) un impact limité sur le pourcentage molaire des composés gazeux mineurs que forment l' $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ et le $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$. Lorsque l' $\text{O}_2(\text{g})$ est injecté en forte proportions, la composition de la phase gaz présente au niveau du toit de l'aquifère évolue progressivement, notamment avec l'apparition $\text{O}_2(\text{g})$ à partir de 11 jours et de 350 jours au sein des mailles situées à 1m et à 50m du puits d'injection, respectivement. Au-delà de cette période, le pourcentage augmente progressivement jusqu'à atteindre le pourcentage molaire correspondant au mélange de gaz injecté au niveau du puits. La présence d' $\text{O}_2(\text{g})$ au niveau du toit de l'aquifère est principalement compensée par la baisse du pourcentage de $\text{CO}_2(\text{g})$, qui diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur quasi équivalente à celle du mélange de gaz injecté. De plus, les fortes proportions d' O_2 entraînent la disparition de l' $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, principalement présent en condition réductrice, sans pour autant générer l'apparition de $\text{SO}_2(\text{g})$ au sein du réservoir. Le pourcentage d' $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, faiblement présent lors de l'arrivée du flux de gaz injecté, évolue à la baisse tout au long de la période de simulation pour atteindre une valeur réduite de moitié par rapport au résultat des autres scénarii d'injection.

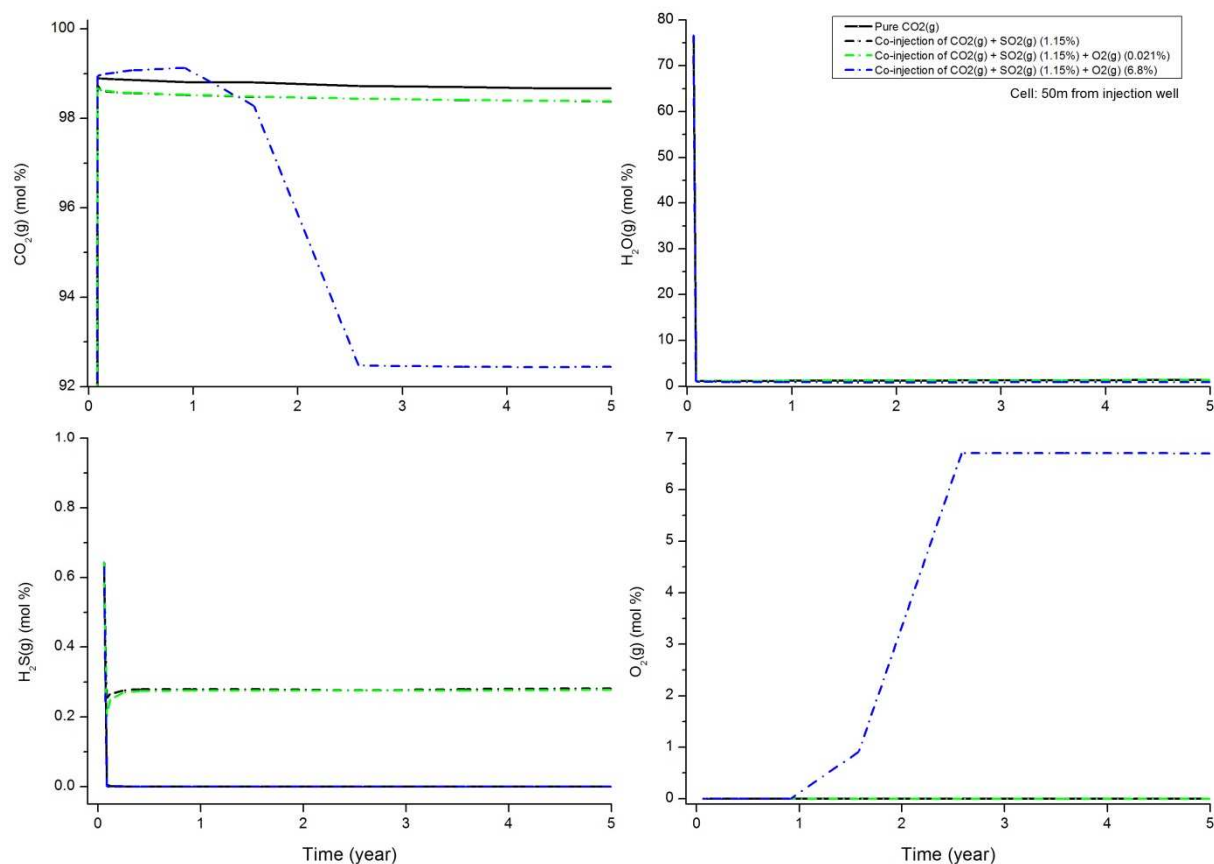


Illustration 50: Evolution du mélange de gaz (en mole %) au sein de la maille située à 50m du puits, pendant l'injection de fluide de type $\text{CO}_2(\text{sup})$ pur, $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})$ et $\text{CO}_2(\text{sup})\text{-SO}_2(\text{g})\text{-O}_2(\text{g})$ sur une période de 5 ans.

6.4.4. Synthèse des principaux phénomènes géochimiques induits

L'ajout de $\text{O}_2(\text{g})$ au flux du mélange de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2(\text{g})$ injecté au sein du réservoir implique des modifications des équilibres géochimiques sur le système de l'aquifère à proximité immédiate du puits d'injection mais également dans la zone du proche puits. L'intensité de l'impact de l' $\text{O}_2(\text{g})$ sur le réservoir augmente avec le pourcentage d' O_2 au sein du mélange de gaz injecté.

En faibles proportions au sein du mélange de gaz, l'injection d' $\text{O}_2(\text{g})$ n'a qu'un effet négligeable à limité sur le réservoir pendant la période de simulation (jusqu'à 5 années), en comparaison d'un mélange de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$. Ainsi les compositions de la saumure () ou de la phase gaz (Illustration 39, Illustration 41, Illustration 42) au sein des cellules au niveau du toit restent similaires à celles obtenues lors d'injection de mélange de gaz de type $\text{CO}_2\text{-SO}_2$. La dissolution de la calcite, le minéral primaire le plus affecté par l'injection de gaz, est légèrement plus prononcée, tout comme celles des autres phases minérales carbonatées (Illustration 49, Illustration 50). Toutefois, les phases minérales carbonatées, étant les phases minérales dominantes au sein du réservoir, leurs dissolutions, compensées par la forte précipitation d'anhydrite (Illustration 46, Illustration 47), n'ont qu'un impact limité sur la stabilité ou la porosité du réservoir (Illustration 48).

Lorsque présent en forte proportions au sein du mélange, l'injection d'O₂(g) modifie le plus significativement la géochimie du réservoir, en dépit de la courte période d'injection simulée (jusqu'à 5 années), parmi tous les scénarii de mélanges de gaz injecté. Cet impact est évidemment lié à l'oxydation rapide du réservoir. Le pE de la saumure est dans un premier temps partiellement tamponné (Illustration 40) par la dissolution de sidérite (Illustration 44, Illustration 45), qui entraîne une augmentation du carbone total dissous (Illustration 41) ainsi qu'un tamponnage du pH de la solution partiellement plus important (Illustration 39). Toutefois la sidérite n'étant qu'un minéral accessoire au sein du réservoir, ce dernier est rapidement totalement dissout à proximité et dans la zone proche puits (Illustration 44, Illustration 45), entraînant l'oxydation de la saumure, avec l'oxydation totale du S(-II) dissous en S(VI) (Illustration 42, Illustration 43). De manière similaire, la phase gaz est fortement oxydée avec l'oxydation totale du H₂S(g), qui se dissout en solution sous la forme de SO₄, et la présence d'O₂(g) au sein du mélange de gaz au niveau du toit du réservoir (Illustration 49, Illustration 50). En terme de stabilité du réservoir, la dissolution totale de la sidérite dans les mailles de références du réservoir, en plus de la dissolution de calcite et la précipitation d'anhydrite (Illustration 44, Illustration 45), entraîne une augmentation significative de la porosité (de l'ordre du pourcent) après 5 années de simulations (Illustration 48).

6.5. IMPLICATIONS ET RECOMMANDATIONS

La méthode de modélisation développée et testée dans le cadre de cette étude permet d'évaluer non seulement l'impact de l'ajout de gaz annexes au sein du flux de CO₂ supercritique injecté dans le réservoir et mais également la composition de la phase gaz au niveau du toit de l'aquifère. Il est évident que cette approche ne permet à ce stade que de décrire de manière semi-quantitative les principaux processus géochimiques prenant place dans le réservoir, du fait de l'intégration partielle des processus de transports multiphasiques à l'échelle du réservoir, limités aux paramètres de pressions et de saturations en gaz et en liquide au sein de la porosité. Cette intégration partielle, explique les périodes de simulations, limitées à quelques années d'injections, appliquées dans le cadre de cette phase d'investigation et de développement. En vue de développements futurs, il reste toutefois possible de discuter ces résultats dans le contexte global du stockage et du piégeage géologique de carbone.

Le concept de séquestration géologique de carbone se compose de 4 grandes mécanismes de piégeage, prenant place successivement temporellement et spatialement au sein du réservoir. Ces mécanismes se composent de (1) la formation du panache de gaz, (2) la dissolution/précipitation des phases minérales liés à l'acidification de la phase aqueuse lors de la mise en place de la bulle de gaz, (3) la dissolution totale du CO₂(g) dans la solution et enfin (4) la précipitation du CO₂ dissous sous forme minérale. Le traitement de l'impact des gaz annexes mené dans cette étude couvre donc directement le second mécanisme de piégeage et permet de suggérer quelques recommandations pour la définition de valeurs seuils du point de vue de la stabilité du réservoir en début d'injection.

D'un point de vue purement technique, les résultats des simulations suggèrent que l'ajout de SO₂(g) au sein du flux de CO₂ supercritique peut entraîner une réduction de la porosité au sein de réservoirs calcaires, du fait de la précipitation d'anhydrite. Bien que limité avec les gammes de concentrations testées dans le cas d'étude, l'évolution théorique de la porosité semble donc à prendre en compte dans la définition de valeurs seuils tolérables de SO₂(g) au sein du flux de gaz. Une telle évaluation permettra d'anticiper les risques de précipitation et donc de bouchage potentiel de la porosité à proximité immédiate du puits d'injections. Ces paramètres sont bien évidemment propres à la composition minérale et aux conditions oxydo-réductrices naturelles de chaque réservoir potentiel. D'après les paramètres simulés pour le réservoir du Dogger dans le bassin parisien, les propriétés réductrices de l'aquifère, lié notamment à la présence de sidérite,

favorisent la réduction du $\text{SO}_2(\text{g})$ en $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, tandis que l'ensemble des minéraux carbonatés tamponnent significativement les variations de pH induit par les proportions de $\text{SO}_2(\text{g})$ simulés. Au sein du réservoir, les proportions de $\text{SO}_2(\text{g})$ testés ne présentent pas de risques significatifs au début de la phase d'injection des mélanges de gaz de type SO_2 - CO_2 .

L'ajout d' $\text{O}_2(\text{g})$, dont les proportions ont été volontairement surévaluées dans l'un des scénarii, met en évidence la nécessité de caractériser les propriétés réductrices de la roche-réservoir et de la saumure afin de définir les valeurs seuils, ou proportions tolérables au sein du réservoir. Dans une optique de recommandation des valeurs seuils d' $\text{O}_2(\text{g})$ au sein d'un mélange de gaz, ces valeurs ne pourront pas être définies comme des normes fixes, mais seront spécifiques à la composition minérale de chaque roche-réservoir potentielle et plus particulièrement à la proportion de minéraux imposant les conditions redox au sein du réservoir. Ces minéraux, riches en Fe^{2+} et sulfure, sont des minéraux accessoires capables de limiter l'oxydation de l'aquifère salin pendant la phase d'injection de gaz annexes oxydants au sein la roche-réservoir. Les résultats présentés dans cette étude suggèrent que l'ajout d' $\text{O}_2(\text{g})$ au sein d'un mélange de gaz de type SO_2 – CO_2 peut rapidement amener à une oxydation avancée du réservoir et donc à une perturbation substantielle des conditions géochimiques du système. Un tel changement rapide des conditions redox au sein de la saumure ne permet pas de garantir la stabilité du réservoir, ni durant la période d'injection, ni pendant la période de stockage des gaz avant leur piégeage géologique sous forme minérale.

Au sein des réservoirs carbonatés, les gaz annexes considérés ont une influence plus significative sur l'évolution du pE que sur l'évolution du pH. Afin d'éviter la déstabilisation du réservoir, les valeurs seuils de gaz annexes ayant des propriétés oxydantes doivent donc être définies avant l'injection en fonction du type de mélange de gaz considérés lors de l'injection afin d'intégrer la potentiel d'oxydations des gaz annexes selon qu'ils se composent d'une seule ou plusieurs espèces chimiques (ex : $\text{SO}_2(\text{g})$ vs $\text{O}_2(\text{g})$ - $\text{SO}_2(\text{g})$).

Suivant le principe de capture géologique, les deux derniers mécanismes de piégeages du carbone sont connus pour être très dépendant aux valeurs de pH de la solution qui, si elles sont trop acides, peuvent ralentir la précipitation du carbone sous forme minérale (ex : Knauss et al. (2005)). Sur la base des valeurs obtenues dans la saumure après quelques années d'injection, le pH de la solution aqueuse reste stable ou augmente modérément lors de l'ajout de gaz annexes au flux de CO_2 supercritique (Illustration 26 ; Illustration 39). Dans l'hypothèse de faible évolution des valeurs de pH jusqu'à la fin de la période d'injection de la phase gaz, l'ajout de $\text{SO}_2(\text{g})$ seuls ou en présence d' $\text{O}_2(\text{g})$ ne semble théoriquement pas compromettre les deux derniers mécanismes au sein d'un réservoir carbonaté. Ces tendances restent bien sûr à confirmer avec l'extension des périodes de simulations ainsi que par l'application de simulation sur des mailles plus éloignées du puits d'injection. Ces recommandations liées à la stabilité du réservoir sont à intégrer avec les résultats de l'évaluation de risque en cas de fuites de la phase gaz entre le toit du réservoir et la surface traitée dans la phase 4.2 pour la définition de valeurs seuils (Gravaud, 2018).

De manière générale, il est recommandé d'appliquer une approche de modélisation inverse basée sur la composition minérale de la roche réservoir pour les définitions de valeurs seuils pour les différents types de gaz annexes. Cette méthode aura pour but de définir les phases minérales majeures et accessoires requises au sein de la roche réservoir en intégrant plus particulièrement leurs proportions minimales, en fonctions de la nature des gaz annexes considérés pour l'injection. Cette approche permettra d'optimiser les recommandations en vue de garantir la stabilité des réservoirs à long terme, c'est à dire jusqu'à la capture du carbone sous forme minérale.

7. Conclusions

Les limites des codes numériques existants pour simuler le transport et la réactivité des gaz annexes ont amené au développement d'une méthode alternative de modélisation permettant d'étudier à la fois la réactivité de différents mélanges de gaz sur la roche-réservoir mais également la composition de la phase gaz au sein de la porosité du réservoir à l'échelle de la maille. L'application de cette méthode sur 2 mailles, l'une située à 1 m et l'autre à 50 m du puits d'injection, a permis d'étudier l'impact théorique de co-injection de gaz annexes et CO₂ supercritique au niveau du toit du réservoir carbonaté du Dogger dans le bassin parisien. L'impact sur la roche réservoir varie en fonction de la composition des mélanges de gaz injecté, de type CO₂-SO₂ ou de type CO₂-SO₂-O₂.

L'ajout de SO₂ (< 2.2 moles %) au flux de CO₂ supercritique n'influence que peu le pH de la saumure au sein de l'aquifère carbonaté, mais favorise la précipitation d'anhydrite à proximité du puits d'injection. La précipitation d'anhydrite n'induit toutefois qu'une très faible baisse de la porosité (<0.025%), sensible au pourcentage de SO₂(g) au sein du mélange. En raison des propriétés réductrice du réservoir, la dissociation rapide du SO₂(g) au contact de la saumure entraîne la présence d'H₂S(g) en plus du CO₂ supercritique au niveau du toit de l'aquifère, ce qui favorise, pendant la période modélisée, une meilleure stabilisation des conditions réductrice au sein du réservoir.

L'ajout de O₂(g) au flux du mélange de gaz de type CO₂-SO₂ injecté implique des modifications des équilibres géochimiques sur le système de l'aquifère à proximité immédiate du puits d'injection et dans la zone du proche puits. L'intensité de l'impact de l'O₂(g) sur le réservoir augmente avec la proportion d'O₂(g). En faible proportions (0.02 mole %) au sein du mélange de gaz, l'injection d'O₂(g) n'a qu'un effet négligeable à limité sur le réservoir. Lorsque présente en forte proportions (6.8 moles %) au sein du mélange, l'injection du mélange de gaz modifie significativement la géochimie du réservoir en quelques mois, impliquant l'oxydation rapide de la saumure, la dissolution totale du H₂S(g) sous la forme de SO₄ et la détection d'O₂(g) au sein du mélange de gaz au niveau du toit de l'aquifère. Cette oxydation rapide du réservoir résulte de la dissolution totale des phases minérales réduites qui entraîne également une augmentation significative de la porosité (de l'ordre du pourcent).

Dans le cadre général du stockage et la capture géologique du carbone, ces résultats recommandent de prendre en compte principalement les propriétés réductrices des roches du réservoir carbonaté pour la définition de valeurs seuils de gaz annexes injecté au sein du flux de CO₂ supercritique. Ces valeurs seuils seront donc spécifiques à chaque réservoir et définies en fonction du type de mélange de gaz considéré (binaire, ou ternaire). D'un point de vue purement géochimique, l'identification qualitative (et quantitative) des combinaisons de minéraux accessoires à recommander ou à proscrire pour garantir la stabilité du réservoir sont à poursuivre à partir du modèle existant. En vue d'améliorer cette étude et compléter les objectifs initiaux du projet global ANR SIGARRR, il reste impératif d'améliorer le couplage de manière directe entre la modélisation de transport multiphasiques à la modélisation géochimiques dans TOUGHREACT, suivant les récentes avancées faites dans l'outils numérique de transport réactif HYTEC (Sin et al. 2017), afin de pouvoir mener une évaluation à l'échelle du réservoir sur des période de temps couvrant l'intégralité des processus de capture géologique du carbone.

8. Bibliographie

- Akinfiev, N.N., Diamond, L.W., 2010. Thermodynamic model of aqueous CO₂-H₂O-NaCl solutions from -22 to 100°C and from 0.1 to 100MPa. *Fluid Phase Equilibria* 295, 104-124.
- André, L., Audigane, P., Azaroual, M., Menjoz, A., 2007. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management* 48, 1782-1797.
- André, L., Azaroual, M., Bernstone, C., Wittek, A., 2015. Modeling the Geochemical Impact of an Injection of CO₂ and Associated Reactive Impurities (SO₂ and O₂) into a Saline Reservoir. *Transport in Porous Media* 108, 185-205.
- Appelo, C.A.J., Parkhurst, D.L., Post, V.E.A., 2014. Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, 49-67.
- Aspelund, A., Jordal, K., 2007. Gas conditioning—The interface between CO₂ capture and transport. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1, 343-354.
- Bachu, S., Gunter, W.D., 2005. Overview of acid-gas injection operations in Western Canada, *Greenhouse Gas Control Technologies 7*. Elsevier Science Ltd, Oxford, pp. 443-448.
- Barbier, J., Robelin, C., Kervevan, C., Thiery, T., Menjoz, A., Matray, J.M., Cotiche, C., Herbrich, B., 2003. Feasibility of CO₂ storage in geothermal reservoirs - example of the Pris Basin - France, BRGM/RP-52349-FR. BRGM.
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry* 27, 2107-2116.
- Cholewinski, A., Dengis, J., Malkov, V., Leonenko, Y., 2016. Modeling of CO₂ injection into aquifers containing dissolved H₂S. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 36, 1080-1086.
- Crandell, L.E., Ellis, B.R., Peters, C.A., 2010. Dissolution Potential of SO₂ Co-Injected with CO₂ in Geologic Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 44, 349-355.
- Cribellier, M., Lerma, A., Roche, F., Rodriguez, J., Venant, F., 2005. La séquestration du CO₂, Projet réalisé dans le cadre de l'Atelier Changement Climatique. Ecole National des Ponts et Chaussées, p. 52.
- Dubessy, J., Tarantola, A., Sterpenich, J., 2005. Modelling of Liquid-Vapour Equilibria in the H₂O-CO₂-NaCl and H₂O-H₂S-NaCl Systems to 270°C. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 60, 339-355.
- Gravaud, I., 2018. Projet SIGARRR : Intégration des résultats scientifiques pour l'évaluation des risques et premières recommandations concernant les impuretés réactives dans le stockage géologique du CO₂, Rapport final. BRGM/RP-68036-FR, 58 p., 9 ill., 21 tabl., 1 ann.
- IFP, 2008. Capter et stocker le CO₂ pour lutter contre l'effet de serre. L'action de l'IFP, in: IFP (Ed.), brochure, p. 16.
- INERIS, 2010. Etat des connaissances sur les risques liés au stockage géologique du CO₂. Rapport n°1 : les risques en phase d'injection, in: DRS-08-95145-11842B, R.D.É. (Ed.).

- IPCC, 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)], in: Press, C.U. (Ed.), Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 442 pp.
- Knauss, K.G., Johnson, J.W., Steefel, C.I., 2005. Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂. *Chemical Geology* 217, 339-350.
- Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 89, 4009-4025.
- Lasaga, A.C., 1998. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press, Princeton (USA).
- Lemieux, J.-M., 2011. Review: The potential impact of underground geological storage of carbon dioxide in deep saline aquifers on shallow groundwater resources. *Hydrogeology Journal* 19, 757-778.
- Lewicki, J.L., Birkholzer, J., Tsang, C.-F., 2006. Natural and industrial analogues for leakage of CO₂ from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environmental Geology* 52, 457.
- Narasimhan, T.N., Witherspoon, P.A., 1976. An integrated finite difference method for analyzing fluid flow in porous media. *Water Resources Research* 12, 57-64.
- Nsakala, Y., Marion, J., Bozzuto, C., Liljedahl, G., Mark, P., 2001. Engineering Feasibility of CO₂ Capture on an Existing US Coal-fired Power Plant, National Conference on Carbon Sequestration. *Journal of Energy & Environmental Research*, Washington DC, pp. 87-98.
- Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling, REPORT (OF 2004-1068). U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Menlo Park, California (USA).
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's Guide to PhreeqC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, And Inverse Geochemical Calculations, Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, Techniques and Methods 6—A43. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Peng, D.-Y., Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15, 59-64.
- Pruess, K., 2005. ECO2n: a TOUGH2 fluid property module for mixtures of water, NaCl and CO₂, Report LBNL-57952. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California (USA).
- Pruess, K., García, J., 2002. Multiphase flow dynamics during CO₂ disposal into saline aquifers. *Environmental Geology* 42, 282-295.
- Pruess, K., Oldenburg, C., Moridis, G., 1999. TOUGH2 user's guide, Version 2.0, Report LBL-43134. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California.
- Redlich, O., Kwong, J.N.S., 1949. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews* 44, 233-244.

- Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P., Lescanne, M., Randi, A., 2011. Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO₂ : Implications of co-injected gases. *Energy Procedia* 4, 5364-5369.
- Savary, V., Berger, G., Dubois, M., Lachapagne, J.-C., Pages, A., Thibeau, S., Lescanne, M., 2012. The solubility of CO₂+H₂S mixtures in water and 2M NaCl at 120°C and pressures up to 35MPa. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 10, 123-133.
- Sin, I., Lagneau, V., Corvisier, J., 2017. Integrating a compressible multicomponent two-phase flow into an existing reactive transport simulator. *Advances in Water Resources* 100, 62-77.
- Soave, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 27, 1197-1203.
- Spycher, N.F., Reed, M.H., 1988. Fugacity coefficients of H₂, CO₂, CH₄, H₂O and of H₂O- CO₂-CH₄ mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 739-749.
- Steefel, C.I., Lasaga, A.C., 1994. A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *Am J Sci* 294, 529-592.
- Talman, S., 2015. Subsurface geochemical fate and effects of impurities contained in a CO₂ stream injected into a deep saline aquifer: What is known. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40, 267-291.
- Wang, J., Ryan, D., Anthony, E., Wigston, A., 2011. Effects on Impurities on Geological Storage of Carbon Dioxide, Report: 2011/04. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Gloucestershire, United Kingdom.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2004. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry* 19, 917-936.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., Yamamoto, H., 2007. Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation. *Chemical Geology* 242, 319-346.
- Xu, T., 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 CO₂ geological sequestration. *Computers & Geosciences* 32, 145-165.
- Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., Zhang, G., Zheng, L., Pruess, K., 2011. TOUGHREACT Version 2.0: A simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions. *Computers & Geosciences* 37, 763-774.
- Yeh, G.-T., Tripathi, V.S., 1991. A Model for Simulating Transport of Reactive Multispecies Components: Model Development and Demonstration. *Water Resources Research* 27, 3075-3094.
- Zezin, D.Y., Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., 2011. PVTx properties of H₂O–H₂S fluid mixtures at elevated temperature and pressure based on new experimental data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5483-5495.
- Zhai, H., Ou, Y., Rubin, E.S., 2015. Opportunities for Decarbonizing Existing U.S. Coal-Fired Power Plants via CO₂ Capture, Utilization and Storage. *Environ. Sci. Technol.* 49, 7571-7579.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Centre scientifique et technique
Direction Eau, Environnement et Écotechnologies
3, avenue Claude-Guillemain

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34

www.brgm.fr