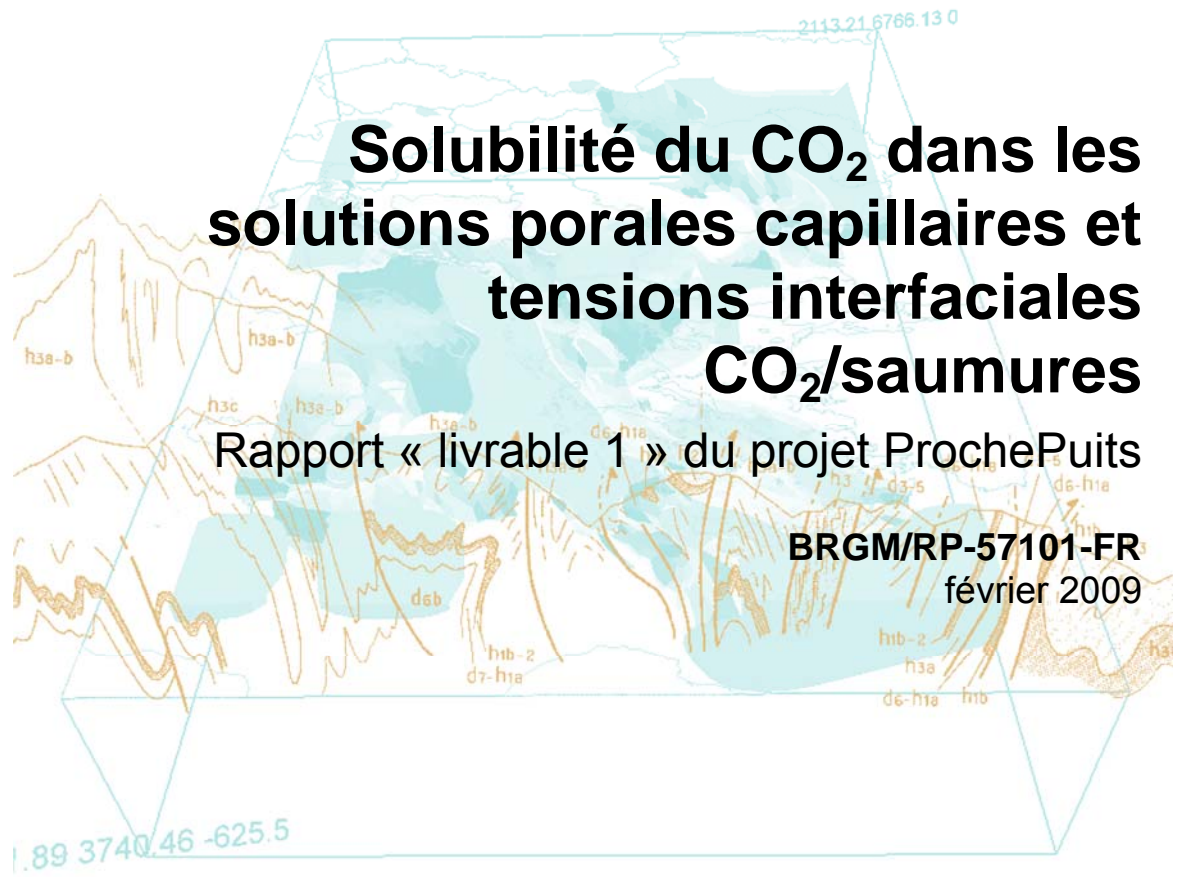




Document public



# Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions porales capillaires et tensions interfaciales CO<sub>2</sub>/saumures

Rapport « livrable 1 » du projet ProchePuits

BRGM/RP-57101-FR  
février 2009





# Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions porales capillaires et tensions interfaciales CO<sub>2</sub>/saumures

Rapport « livrable 1 » du projet ProchePuits

BRGM/RP-57101-FR  
février 2009

P. Leroy, A. Lassin, M. Pettenati

**Vérificateur :**

Nom : Azaroual M.

Date : 07/05/2009

Signature :



**Approbateur :**

Nom : Pennequin D.

Date : 07/05/09

Signature :



En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,  
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

**Mots clés :** Stockage CO<sub>2</sub>, Proche Puits, géochimie, capillarité, solubilité du CO<sub>2</sub>, tension interfaciale, potentiel électrostatique, répartition ionique.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante : Leroy P., Lassin A., Pettenati M. (2008) ProchePuits, volet 4 : Géochimie des solutions porales capillaires, considérations sur la solubilité du CO<sub>2</sub> et sur les tensions interfaciales, Rapport BRGM/RP-57101-FR, 53 p., 1 tableau, 17 figures

## Synthèse

Le stockage du CO<sub>2</sub> dans les différents réservoirs géologiques profonds (aquifères salins, réservoirs pétroliers ou de gaz en fin de vie) semble être une solution pertinente et économiquement viable pour détourner une partie du CO<sub>2</sub> émis dans l'atmosphère à cause de l'activité humaine telle que, notamment, l'utilisation des énergies fossiles pour les différentes activités industrielles et domestiques. En effet, l'injection du CO<sub>2</sub> dans les formations géologiques est mise en œuvre depuis une trentaine d'années, principalement pour les besoins de l'ingénierie pétrolière. Initialement, cette pratique industrielle avait pour finalité la production assistée des huiles à partir des champs en fin de vie (EOR) et l'élimination des sous-produits non valorisables de la production d'hydrocarbures (gaz acides). Ensuite, et dès le début des années 1990, la prise de conscience de la communauté internationale vis-à-vis de l'impact climatique induit par la production fortement croissante des gaz à effet de serre (activité industrielle), a conduit à étendre l'analyse des solutions techniques permettant de répondre à cette problématique globale de minimisation des rejets atmosphériques.

Le projet « *ProchePuits* » (dossier ANR-07-PCO2-0), retenu par l'ANR dans le cadre de l'appel à projet de 2007 sur le thème « *Capture et Stockage du CO<sub>2</sub>* », pour une durée de réalisation de 3 ans, a pour objectif majeur d'étudier le comportement physique, physicochimique et thermodynamique du puits et du proche puits lors de l'injection du CO<sub>2</sub>. Le consortium de ce projet est constitué de trois industriels (TOTAL, Schlumberger, et GdF Suez), de deux centres de recherche appliquée (BRGM et IFP), des laboratoires CNRS et universitaires (LFC et INPL), ainsi que d'une TPE (Itasca). Le projet a vocation de générer de nouvelles connaissances scientifiques et technologiques afin de contribuer dans la résolution des problèmes scientifiques suivants :

- i) la maîtrise des phénomènes d'assèchement des roches carbonatées et argilo-gréseuses,
- ii) le couplage des phénomènes capillaires et osmotiques afin d'évaluer leur impact sur la porosité,
- iii) l'intégration des précédents effets dans des approches géomécaniques afin d'évaluer leur impact sur la perméabilité.

Les verrous technologiques concernent notamment la maîtrise de l'injectivité du CO<sub>2</sub> dans deux contextes structuraux différents du Bassin de Paris : niveaux carbonatés (Dogger) et argilo-gréseux (Trias). La démarche d'intégration progressive des phénomènes physiques et chimiques permettra de progresser dans l'identification des paramètres clefs qui contrôlent l'injectivité et conditionnent directement la relation Pression – Débit – temps.

Ce rapport a pour objet de rendre compte de l'état d'avancement des travaux réalisés dans le volet 4 du projet ANR "ProchePuits". Ce volet s'intéresse spécifiquement aux mécanismes géochimiques se produisant aux interfaces des phases (CO<sub>2</sub> supercritique – saumures capillarisées). En effet, lors de l'injection de CO<sub>2</sub> dans le cadre du stockage géologique de ce gaz en nappe aquifère saline profonde, une zone non saturée en eau va se développer dans la région du proche puits. L'évolution des eaux porales avec une forte solubilisation par le CO<sub>2</sub> supercritique aboutit à des sous saturations en eau pouvant conduire à avoir des salinités supérieures à 200 - 400 g/l même si l'on part de solutions initiales de faible salinité (5 – 20 g/l).

En fonction de la prédominance des phases minérales déshydratables, l'impact volumique de ces réactions peut être très significatif sur la porosité et la perméabilité. L'application des approches de la thermophysique des eaux capillaires basées sur les lois de Young-Laplace et de Pitzer est nécessaire pour la compréhension et l'évaluation de l'ampleur de ces réactions. Une partie importante de l'eau de la porosité est supposée être repoussée par le fluide injecté, laissant une certaine quantité d'eau résiduelle. Avec l'apport entretenu du gaz anhydre dans le milieu, cette eau résiduelle doit plus ou moins s'évaporer afin de saturer de vapeur d'eau la phase gazeuse/supercritique et tendre ainsi vers l'équilibre thermodynamique.

Le présent rapport constitue le premier livrable du projet ANR ProchePuits. Les résultats préliminaires de calculs de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses capillaires, ainsi que des éléments de réflexion sur les modèles disponibles pour décrire les interfaces gaz – solution aqueuse (ou solide – solution aqueuse) y sont présentés.

Concernant la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses capillaires, les premiers résultats obtenus montrent que celle-ci augmente de façon significative lorsque la pression interne de l'eau porale diminue. Mais du point de vue du bilan de matière dans le système poral, cette augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub> ne permet pas de compenser la diminution de la quantité d'eau accompagnant l'arrivée du CO<sub>2,sc</sub>. Au final, la quantité de CO<sub>2</sub> dissous diminue très fortement dès l'apparition du CO<sub>2</sub> supercritique dans la porosité. Dans le même temps, la quantité de CO<sub>2</sub> stockée dans la porosité augmente fortement compte tenu de la masse volumique de la phase supercritique, laquelle dépend de la pression d'injection. L'étape suivante est d'inclure l'effet de la salinité (effet de « *salting out* ») sur ce bilan afin de se rapprocher du contexte réel du proche puits.

Concernant les modèles d'estimation de la tension interfaciale eau – air, les différents mécanismes élémentaires évoqués dans la littérature ont été revus en détail (effets électrostatiques sur les ions assimilés à des charges ponctuelles, théorie des "image forces", forces de Van der Waals, etc.). De manière générale, peu de modèles compatibles avec la modélisation géochimique peuvent s'appliquer à des solutions aqueuses peu concentrées à très concentrées. Deux approches intéressantes ont été présentées. La première (Manciu & Ruckenstein, 2003) permet de décrire les comportements de la tension interfaciale spécifiques aux ions considérés, en se basant sur l'étude des interactions entre le soluté et le solvant. Les ions de type « *structure-making* » (souvent de petite taille) seraient repoussés de l'interface car ils tendent à

organiser les dipôles de l'eau de solvatation de façon à favoriser les liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau voisines. Cette configuration est plus stable au sein de la solution aqueuse qu'à l'interface. *A contrario*, les ions « structure-breaking » (de grande taille généralement) orienteraient les dipôles de l'eau de solvatation de telle sorte que les liaisons hydrogènes soient défavorisées. De tels ions seraient plus stables à l'interface qu'au sein de la solution aqueuse. La seconde approche (Li et Lu, 2001) repose sur une description de type Langmuir pour décrire l'excès ou le déficit d'ions à l'interface par rapport à la solution aqueuse "bulk", et sur le formalisme de Pitzer pour déterminer les coefficients d'activité des espèces aqueuses loin de l'interface, dans des solutions salées à très fortement salées.

L'évaluation de ces approches prometteuses doit être poursuivie dans la suite du projet. En particulier, dans un prochain rapport du volet 4, des applications numériques seront effectuées sur des cas concrets et dont les résultats seront comparés les uns aux autres, ainsi qu'aux mesures expérimentales. Une utilisation couplée des deux approches pourrait être mise à l'étude pour en améliorer la pertinence.





# Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	<b>11</b>
<b>2. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses capillaires</b> .....	<b>15</b>
2.1. GEOCHIMIE DANS LES MILIEUX POREUX NON SATURES EN EAU.....	16
2.1.1.Principes de base .....	16
2.1.2.Contexte de l'application .....	17
2.2. CONSTANTE DE HENRY POUR L'EQUILIBRE CO <sub>2,g</sub> -CO <sub>2,aq</sub> DANS UNE EAU PORALE .....	19
2.3. SPECIATION DU CO <sub>2</sub> DISSOUS DANS UNE SOLUTION AQUEUSE PORALE	21
2.4. SOLUBILITE DU CO <sub>2</sub> DANS UNE SOLUTION AQUEUSE PORALE .....	22
2.5. CONCLUSION .....	26
<b>3. Tension superficielle d'une solution électrolytique</b> .....	<b>27</b>
3.1. EQUATION D'ADSORPTION DE GIBBS .....	28
3.2. DETERMINATION DES POTENTIELS CHIMIQUES A L'INTERFACE .....	31
3.3. APPROCHE DE MANCIU & RUCKENSTEIN (2003).....	35
3.3.1.Rayon du cation supérieur à celui de l'anion, ions « structure-making »..	36
3.3.2.Les anions sont adsorbés et les cations sont repoussés de l'interface ....	39
3.3.3.Tension de surface dans le cas des solutions acides .....	43
3.4. APPROCHES DE LI ET LU (2001) ET HU ET LEE (2004) .....	43
3.5. CONCLUSION .....	48
<b>4. Conclusions</b> .....	<b>51</b>
<b>5. Bibliographie</b> .....	<b>53</b>

## Liste des illustrations

### Figures

Figure 1 – Schéma résumant les mécanismes physico-chimiques susceptibles de se produire dans le proche-puits pendant la phase d'injection de CO <sub>2</sub> en nappe aquifère saline profonde. ....	11
Figure 2 – Courbe caractéristique d'un échantillon de calcaire de Lavoux ; comparaison des modèles de Rossi & Nimmo et de Van Genuchten, et localisation du domaine de forte influence des phénomènes capillaires sur les équilibres géochimiques (carré rouge, cf. texte). ....	17
Figure 3 – Variation de la constante apparente de Henry en fonction de la pression capillaire pour la réaction de dissolution CO <sub>2,g</sub> = CO <sub>2,aq</sub> , à différentes pressions de gaz d'injection et à T = 100°C. ....	20
Figure 4 – Variation de la constante d'équilibre de la réaction de complexation en phase aqueuse HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> = CO <sub>2,aq</sub> + H <sub>2</sub> O en fonction de la pression capillaire, à T = 100°C. ....	21
Figure 5 – Variation de la spéciation du CO <sub>2</sub> dissous dans de l'eau pure en fonction de la pression capillaire, pour une pression d'injection de 10 MPa et une température de 100°C. ....	22
Figure 6 – Variation de la spéciation du CO <sub>2</sub> dissous dans de l'eau pure en fonction de la pression capillaire, pour une pression d'injection de 20 MPa et une température de 100°C. ....	23
Figure 7 – Quantité molaire de CO <sub>2</sub> dissous dans l'eau porale contenue dans 1 m <sup>3</sup> de calcaire de Lavoux en fonction de la pression interne de l'eau capillaire ; prise en compte de la pression d'injection (10 ou 20 MPa), à la température de 100°C. ....	24
Figure 8 – Evolution des quantités de CO <sub>2</sub> stockées sous forme dissoute (symboles vides) et en phase supercritique (symboles noirs) en fonction de la teneur en eau dans la porosité, pour deux pressions d'injection P <sub>inj</sub> = 10 MPa (carrés) et 20 MPa (triangles). ....	25
Figure 9 – Effet de la concentration en électrolyte sur l'écart entre la tension superficielle de la solution et celle de l'eau, d'après Weissenborn & Pugh (1996). A gauche, électrolytes 1:1. A droite, électrolytes contenant des ions multivalents. ....	28
Figure 10 – Représentations des interfaces eau – air à partir des simulations de dynamique moléculaire (extrait de Jungwirth & Tobias, 2001). ....	34
Figure 11 – Représentation de l'interface eau – air lorsqu'il existe des interactions spécifiques aux ions. ....	37
Figure 12 – Distribution ionique à l'interface eau – air ( $\epsilon_f = 80$ , T = 300 K, d <sub>1</sub> = 2 Å, d <sub>2</sub> = 5 Å, c <sub>E</sub> = 1 mol L <sup>-1</sup> ; d'après Manciu & Ruckenstein, 2003). ....	39
Figure 13 – Répartition ionique à l'interface eau – air lorsque les anions hydratés sont attirés à l'interface et les cations hydratés sont repoussés de la surface (même rayon pour les deux espèces; $\epsilon_f = 80$ , T = 300 K, d <sub>1</sub> = d <sub>2</sub> = 4 Å, c <sub>E</sub> = 0,1 mol L <sup>-1</sup> , W <sub>1</sub> = 1 k <sub>b</sub> T, d'après Manciu & Ruckenstein, 2003). ....	41
Figure 14 – Anions adsorbés à l'interface et cations repoussés de la surface (rayon de l'anion d <sub>1</sub> = rayon du cation d <sub>2</sub> = d <sub>E</sub> ). a) Potentiel de surface et b) tension de surface en fonction de la concentration ionique dans la solution aqueuse ( $\epsilon_f = 80$ , T = 300 K; d'après Manciu & Ruckenstein, 2003). ....	42

Figure 15 – Déterminations expérimentales du potentiel zeta à l'interface eau / air en présence de NaCl en fonction du pH. Rayons ioniques $d_1 = d_2 = 4 \text{ \AA}$ , $W_1 = 0,5 k_b T$ , $K_{OH} = 10^{-10} \text{ M}$ , $N = 5.0 \times 10^{16} \text{ sites / m}^2$ , $\epsilon_f = 80$ , $T = 300 \text{ K}$ (d'après Manciu & Ruckenstein, 2003). .....	42
Figure 16 – Variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration ionique dans l'eau « bulk ». Rayons ioniques $d_1 = 5 \text{ \AA}$ , $d_2 \leq d_1$ , $W_1 = 1 k_b T$ , $\epsilon_f = 80$ , $T = 300 \text{ K}$ (d'après Manciu & Ruckenstein, 2003). .....	44
Figure 17 – Tension superficielle calculée d'un mélange de solutions électrolytiques ( $\text{KNO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) en fonction de la concentration en $\text{HNO}_3$ et en $\text{KNO}_3$ , cf. texte. ....	47

## Tableaux

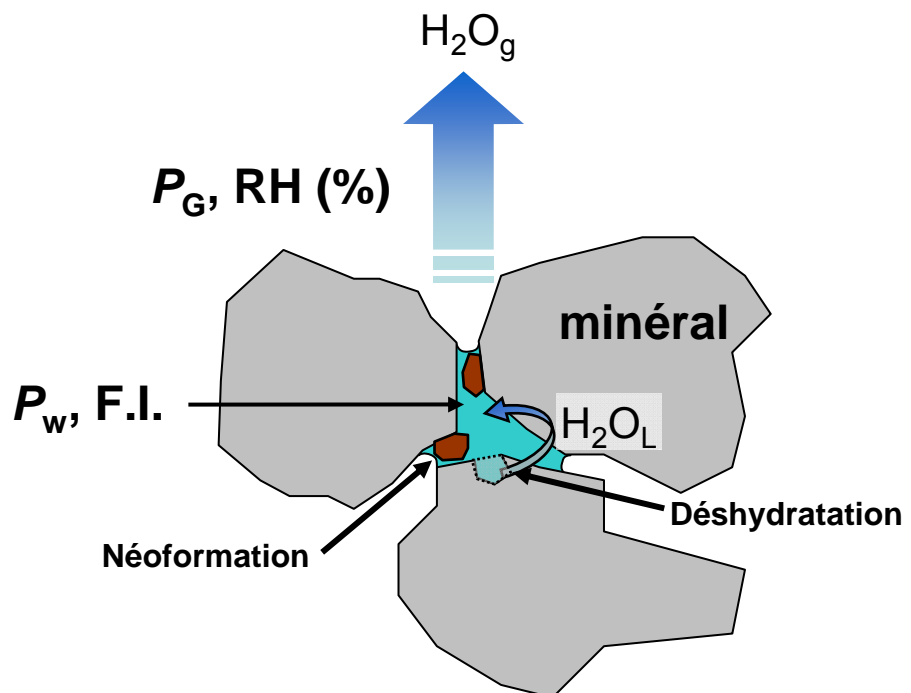
Tableau 1 – Masse volumique du $\text{CO}_2$ supercritique à $100^\circ\text{C}$ , 10 et 20 MPa, calculée selon différentes équations d'état. ....	24
--	----



# 1. Introduction

Ce rapport a pour objet de rendre compte de l'état d'avancement des travaux réalisés dans le volet 4 du projet ANR "ProchePuits" (dossier ANR-07-PCO2-0). Dans le cadre de la problématique du stockage géologique du CO<sub>2</sub>, ce projet a pour objectif d'étudier les processus physico-chimiques survenant dans la zone du proche puits d'injection du CO<sub>2</sub> en aquifère salin. Le projet rassemble huit partenaires nationaux : le BRGM, GDF, l'IFP, l'INPL, Itasca, Schlumberger, Total, l'Université de Pau. Le volet 4 de ce projet s'intéresse spécifiquement aux mécanismes physico-chimiques et géochimiques se produisant aux interfaces des phases (CO<sub>2</sub> supercritique – saumures capillarisées).

En effet, lors de l'injection de CO<sub>2</sub> dans le cadre du stockage géologique de ce gaz en nappe aquifère saline profonde, une zone non saturée en eau va se développer dans la région du proche puits (André *et al.*, 2007). Un certain nombre de mécanismes physico-chimiques et géochimiques sont susceptibles de se produire à cette occasion, ainsi que cela est illustré sur la Figure 1, et décrit ci-dessous.



abréviations :  $P_G$ , pression dans la phase gazeuse –  $P_w$ , pression dans la solution porale – RH, humidité relative – F.I., force ionique.

Figure 1 – Schéma résumant les mécanismes physico-chimiques susceptibles de se produire dans le proche-puits pendant la phase d'injection de CO<sub>2</sub> en nappe aquifère saline profonde.

Une partie importante de l'eau de la porosité est supposée être repoussée par le fluide injecté (*i.e.* CO<sub>2</sub> dans ses différents états + traces co-injectées), laissant une certaine quantité d'eau résiduelle. Cette quantité est contrôlée par l'état d'hydratation initial du fluide injecté et par les propriétés petrophysiques intrinsèques du milieu poreux ciblé. Avec l'apport entretenu du gaz anhydre dans le milieu, cette eau résiduelle doit plus ou moins s'évaporer afin de saturer de vapeur d'eau la phase gazeuse/supercritique et tendre ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Cette évaporation devrait s'accompagner des processus physicochimiques suivants :

- génération de conditions capillaires de plus en plus fortes (réduction des volumes d'eau liquide, rétention de cette eau dans des pores de plus en plus fins, réduction des rayons des ménisques capillaires solution aqueuse – gaz) ;

- augmentation de la salinité (et donc de la force ionique) des solutions aqueuses porales ;

- précipitation de phases minérales (comme les sels) ;

- déshydratation de phases minérales hydratées initialement présentes dans le système ;

- modification de la porosité, et donc de la perméabilité de la roche à l'eau et des perméabilités relatives des fluides.

Ces processus physico-chimiques génériques sont accompagnés de divers phénomènes qu'il convient d'étudier dans le détail afin de pouvoir anticiper le comportement global du système. Parmi ces phénomènes, les notions de pression de solution intergranulaire (Lehner, 1995 ; Zhang et Spiers, 2005a,b), de pression de cristallisation (Flatt, 2002 ; Scherer, 2004 ; Steiger, 2005a,b), d'effets capillaires sur les équilibres géochimiques (en phase aqueuse, minéral-solution, gaz-solution ; cf. Mercury *et al.*, 2003, 2004 et Lassin *et al.*, 2005 ), d'effets de la salinité sur la solubilité des gaz ("salting out", cf. Drummond, 1981), ou encore de tension interfaciale (Chiquet *et al.*, 2007 ; Chalbaud *et al.*, 2009) sont souvent évoquées. Ainsi, les tâches constituant le volet 4 du projet ANR ProchePuits sont organisées selon les différents phénomènes suivants :

- tâche 1, solubilité du mélange gazeux (CO<sub>2</sub> + impuretés) dans les eaux porales,

- tâche 2, déshydratation des minéraux et des sels (hydratés) et transformations minéralogiques,

- tâche 3, précipitation des sels dans les pores et les microfissures diphasiques, incidences sur la porosité – perméabilité et génération de surpressions,

- tâche 4, simulation des phénomènes réactifs (dissolution – précipitation des minéraux), capillaires et osmotiques.

Les partenaires du projet participant à ces différentes tâches sont le BRGM (responsable du volet 4), l'IFP, le Laboratoire des Fluides Complexes (LFC, université de Pau), l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL, Nancy), et TOTAL.

Le présent rapport aborde quelques-uns des processus physico-chimiques évoqués plus haut en se concentrant sur certains mécanismes élémentaires : il s'agit de poser les bases nécessaires aux développements qui seront réalisés au cours du projet et qui traiteront des différents processus physico-chimiques précités. Ainsi, ce rapport présente des résultats préliminaires de calculs de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses capillaires (§ 2), ainsi que des éléments de réflexion et l'analyse des modèles disponibles pour décrire les interfaces gaz – solution aqueuse (ou solide – solution aqueuse) (§ 3).





## 2. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses capillaires

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse est caractérisée par la constante de Henry,  $K$ , le potentiel chimique du CO<sub>2</sub> gazeux (g) ou supercritique (sc) et le potentiel chimique du CO<sub>2</sub> aqueux (aq). Cette solubilité est exprimée par la loi d'action de masse appliquée à la réaction :

$$\text{CO}_{2,\text{g/sc}} = \text{CO}_{2,\text{aq}}, \quad (1)$$

Soit :

$$K(T, P_w) = \frac{a_{\text{CO}_{2,\text{aq}}}}{a_{\text{CO}_{2,\text{g/sc}}}} \quad (2)$$

$a_{\text{CO}_{2,\text{aq}}}$  est l'activité du CO<sub>2, aq</sub> ;  $a_{\text{CO}_{2,\text{g/sc}}}$  est l'activité du CO<sub>2, g/sc</sub> ;  $P_w$  est la pression de l'eau dans la solution aqueuse (MPa) ;  $T$  est la température (K).

L'activité du CO<sub>2, g/sc</sub> est déduite de sa fugacité  $f_{\text{CO}_{2,\text{g/sc}}}$  (en MPa) d'après la définition :

$$a_{\text{CO}_{2,\text{g/sc}}} = \frac{f_{\text{CO}_{2,\text{g/sc}}}}{f_{\text{CO}_{2,\text{g/sc}}}^o}, \quad (3)$$

où  $f_{\text{CO}_{2,\text{g/sc}}}^o = 0.1$  MPa par convention.

$f_{\text{CO}_{2,\text{g/sc}}}$  est quant à elle calculée à partir des équations d'état du CO<sub>2, g/sc</sub>, dont l'étude détaillée fait l'objet du volet 1 du projet ProchePuits.

La constante de Henry est déterminée en fonction de  $T$  et  $P_w$  lorsque le CO<sub>2, aq</sub> et le CO<sub>2, g</sub> sont à l'état standard (cf. § 2.2). L'activité  $a_{\text{CO}_{2,\text{aq}}}$  dépend notamment de sa spéciation dans la solution porale (cf. § 2.3). La combinaison de ces différentes contributions permet de calculer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution porale en fonction des conditions de température, d'humidité relative et de salinité de la solution porale (cf. § 2.4).

Auparavant, il est nécessaire d'introduire quelques notions de géochimie fondamentale dans les systèmes poreux non saturés en eau (§ 2.1).

## 2.1. GEOCHIMIE DANS LES MILIEUX POREUX NON SATURES EN EAU

### 2.1.1. Principes de base

Dans un milieu poral non saturé en eau, l'interface liquide – gaz se courbe, permettant au système de se stabiliser et de satisfaire les conditions d'équilibre physique. Lorsque l'eau de la porosité est mouillante pour le solide, ce qui revient à dire que le solide est hydrophile, la courbure est concave vers la phase gazeuse. Ainsi, une différence de pression s'établit entre les phases liquide et gazeuse. Plus la courbure du ménisque est forte (*i.e.* plus le rayon est petit), plus la différence de pression est grande. Ces lois de la capillarité sont bien connues (Neumann et Spelt (Eds.), 1996 ; Mercury *et al.*, 2003).

**Dans un système poral contenant de l'eau pure** à l'équilibre thermodynamique avec la vapeur d'eau environnante, il y a égalité des potentiels chimiques des phases liquide et vapeur. Cela peut s'exprimer de la façon suivante :

$$RT \ln \frac{RH}{100} = RT \ln \frac{p}{p_s} = \int_{P_r}^{P_w} V_w \cdot dP, \quad (4)$$

où  $RH$  est l'humidité relative (%), définie par le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau,  $p$ , et sa pression partielle de vapeur saturante,  $p_s$ , à la température  $T$  ;  $V_w$  est le volume molaire de l'eau ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ), qui dépend de la pression  $P_w$  selon une équation d'état ;  $P_r = 0.1 \text{ MPa}$  est la pression de référence.

Un code de calcul, appelé Thermo-ZNS (v1.0, Lassin *et al.*, 2003) intègre la relation (4), l'équation d'état de l'eau actuellement recommandée par l'IAPWS (Wagner et Pruiß, 2002), et le modèle HKF-révisé (Tanger et Helgeson, 1988 ; Shock *et al.*, 1992) permettant le calcul des propriétés thermodynamiques standard des espèces aqueuses, des minéraux, des gaz et des réactions sur une gamme de températures et de pressions très étendue ( $273 < T < 1273 \text{ K}$ ,  $-150 < P_w < 500 \text{ MPa}$ ).

**Dans un système constitué d'une solution aqueuse libre et de vapeur d'eau**, l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les potentiels chimiques des deux phases sont égaux, soit :

$$RH/100 = p/p_s = a_w, \quad (5)$$

où  $a_w$  est l'activité de l'eau dans la solution aqueuse ; elle dépend de la composition chimique, c'est-à-dire de la quantité et de la répartition des éléments chimiques en espèces dissoutes.

En fonction de la salinité, différents modèles de calcul des coefficients d'activité peuvent être utilisés. Classiquement, le modèle de Davies peut être utilisé jusqu'à des forces ioniques de l'ordre de  $0.7 \text{ mol/kgw}$ . Au-delà, le modèle de Pitzer peut être appliqué.

Dans les milieux naturels, et dans le contexte du stockage souterrain de CO<sub>2</sub> en nappe aquifère saline, les deux cas de figure évoqués ci-dessus peuvent être rencontrés simultanément. Dans ce cas les équations ( 4 ) et ( 5 ) doivent être rassemblées en une seule pour donner la formulation complète suivante (Lassin *et al.*, 2005) :

$$RT \ln \frac{RH}{100} = RT \ln \frac{p}{p_0} = RT \ln a_w + \int_{P_i}^P V_w \cdot dP . \quad (6)$$

Cette relation permet le calcul de la pression interne de l'eau dans une solution aqueuse capillaire à l'équilibre avec une humidité relative (*RH*) donnée. Les contributions osmotique (*a<sub>w</sub>*) et matricielle (*V<sub>w</sub>*) y sont distinctement exprimées. Cette distinction permet d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques élémentaires ainsi qu'une cohérence globale de la modélisation mécanistique, assurant ainsi la généralisation de la démarche de caractérisation des systèmes aqueux dans les milieux poreux non saturés en eau. La relation ( 6 ) suggère par exemple qu'à une humidité relative donnée, la contrainte capillaire tend à diminuer au cours de l'évaporation. Cette relation suggère également qu'à force ionique élevée (faible *a<sub>w</sub>*), une solution capillaire peut être à l'équilibre avec des humidités relatives très basses.

## 2.1.2. Contexte de l'application

Le matériau considéré pour l'évaluation de la solubilité du CO<sub>2</sub> en contexte capillaire est un calcaire de Lavoux. Il est supposé être représentatif d'une formation propice à l'étude de l'injection de CO<sub>2</sub> en vue d'un stockage géologique (André *et al.*, 2007).

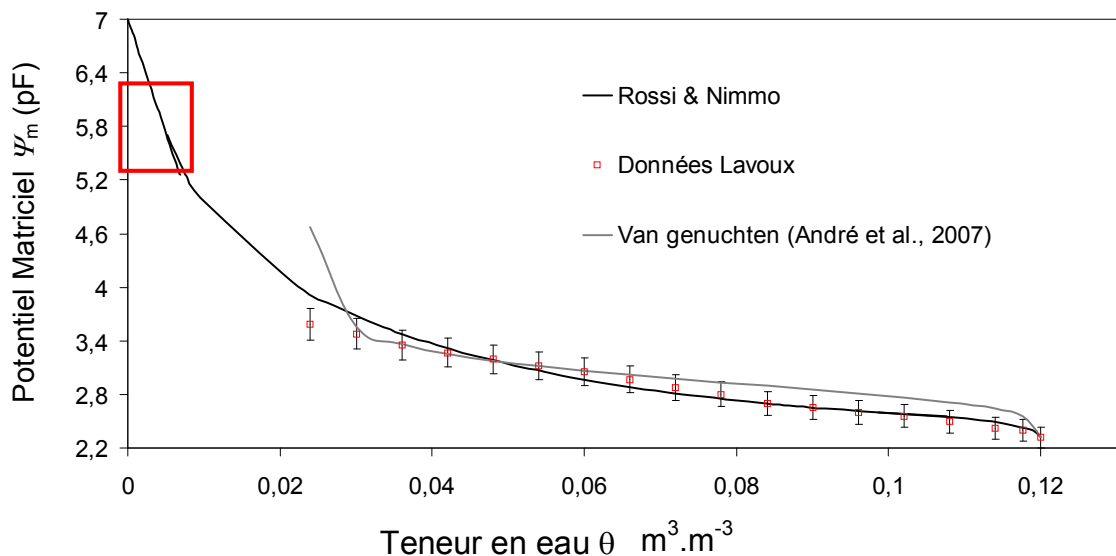


Figure 2 – Courbe caractéristique d'un échantillon de calcaire de Lavoux ; comparaison des modèles de Rossi & Nimmo et de Van Genuchten, et localisation du domaine de forte influence des phénomènes capillaires sur les équilibres géochimiques (carré rouge, cf. texte).

Les caractéristiques de ce matériau sont fournies par l'IFP (J.-M. Lombard, comm. pers.). On retiendra notamment sa porosité (0.12) et sa courbe caractéristique (Figure 2).

Cette courbe caractéristique indique que, dans cet échantillon de calcaire de Lavoux, la très grande majorité de l'eau ( $\theta$ ) de la porosité est retenue à des faibles potentiels matriciels ou succion ( $\Psi_m$ ), c'est-à-dire dans des pores de grande taille.

D'après Lassin *et al.* (2005) et Pettenati *et al.* (2008), les effets capillaires modifient significativement les constantes d'équilibre des réactions géochimiques lorsque la pression interne de l'eau devient inférieure à  $-20$  MPa. Il est alors intéressant de connaître les quantités d'eau capillaire retenues dans ces conditions. Pour ce faire, il faut d'une part prendre en compte la pression d'injection de gaz et ainsi déterminer la pression capillaire, et d'autre part extrapoler la courbe caractéristique aux plus faibles teneurs en eau.

Pressions capillaires : elles sont assimilées aux potentiels matriciels qui sont généralement définis pour les sols selon :  $\Psi_m = P_w - P_{\text{air}}$ .

Mais si l'on tient compte de la pression d'injection du fluide in situ, c'est-à-dire en fonds de puits, on considère la pression capillaire  $P_c = P_w - P_{\text{inj}}$ . Deux valeurs de pression d'injection ( $P_{\text{inj}}$ ) pouvant être attendues dans un contexte d'injection ont été considérées : 10 et 20 MPa. Alors, les pressions capillaires correspondantes, pour une pression interne d'eau ( $P_w$ ) de  $-20$  MPa sont respectivement  $-30$  et  $-40$  MPa, soit 5.48 et 5.60 en unités pF (avec  $\text{pF} = \log(\text{cm})$  ;  $100 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ ).

Extrapolation de la courbe caractéristique : le modèle de Rossi et Nimmo (1994) permet cette extrapolation, ce qui n'est pas le cas du modèle classique de Van Genuchten (Figure 2). En outre, le modèle de Rossi et Nimmo (1994) permet une meilleure description de la courbe caractéristique aux plus fortes teneurs en eau, comme le montre la Figure 2.

En première approximation, il apparaît finalement que, selon la courbe caractéristique du calcaire de Lavoux, les quantités d'eau pure retenues à des pressions capillaires pouvant déplacer les équilibres géochimiques ( $P_w < -20$  MPa) s'élèvent, au plus, à environ  $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$ , soit  $6 \text{ L}/\text{m}^3$  de roche dans des conditions de pression d'injection de 10 à 20 MPa.

Dans la suite de ce chapitre, on se placera dans des conditions où la pression interne de l'eau  $P_w$  est supposée connue, entre  $-20$  et  $-150$  MPa, de façon à explorer une large gamme de conditions envisageables d'assèchement.

## 2.2. CONSTANTE DE HENRY POUR L'EQUILIBRE CO<sub>2,g</sub>-CO<sub>2,aq</sub> DANS UNE EAU PORALE

La constante de Henry  $K(T, P_w)$  est calculée dans les conditions standard, c'est-à-dire lorsque  $a_{CO_2, aq} = a_{CO_2, g} = 1$ . Pour ce qui concerne le CO<sub>2, aq</sub> l'état standard correspond, par convention (Helgeson *et al.*, 1981) à une mole de CO<sub>2</sub> dissous dans une solution aqueuse hypothétiquement infiniment diluée, quels que soient  $T$  et  $P_w$ . Pour ce qui concerne le CO<sub>2, g</sub>, l'état standard correspond au gaz pur à 0.1 MPa quelle que soit la température  $T$ . L'expression requise est la suivante :

$$\log K(T, P_w) = -\frac{1}{RT \ln 10} (\Delta G_{f, T, P_w}^{\circ}(CO_{2, aq}) - \Delta G_{f, T}^{\circ}(CO_{2, g})). \quad (7)$$

$\Delta G_{f, T, P_w}^{\circ}(CO_{2, aq})$  est l'enthalpie libre standard de formation de l'espèce aqueuse CO<sub>2</sub> à partir des éléments, à la température  $T$  et à la pression  $P_w$ ;  $\Delta G_{f, T}^{\circ}(CO_{2, g})$  est l'enthalpie libre standard de formation du CO<sub>2</sub> gazeux à partir des éléments, à la température  $T$  et à 0.1 MPa.

Le terme entre parenthèses dans le membre de droite de l'équation ( 7 ) peut être calculé à l'aide du code Thermo-ZNS. La température considérée est celle pouvant être attendue dans le contexte de l'injection de CO<sub>2</sub> en nappe aquifère saline profonde, soit : 100°C. Comme indiqué précédemment, les conditions de capillarité considérées correspondent à des pressions internes de l'eau comprises entre -20 et -150 MPa.

Les résultats indiquent que la variation de la constante de Henry avec la pression capillaire est, au plus, de 0.05 unité log à 100°C.

Pour comparaison, l'effet de la pression (ou de la fugacité) d'injection du CO<sub>2g/sc</sub> peut être pris en compte et exprimé sous la forme d'une constante apparente de Henry,  $K^*$ . Celle-ci peut être définie simplement comme suit :

$$\log K^*(T, P_w, f_{CO_2, g}) = \log K(T, P_w) + \log f_{CO_2, g}. \quad (8)$$

Les résultats de l'application numérique, incluant les deux valeurs de pression d'injection de gaz (10 et 20 MPa), sont reportés sur la Figure 3. L'effet de la pression d'injection de CO<sub>2</sub> y apparaît très largement supérieur à celui de la pression capillaire si l'on compare le passage des conditions de surface (0.1 MPa) aux conditions de fond (10 ou 20 MPa). En revanche, dans les conditions de fond, les variations de la constante apparente de Henry dues à une variation de la pression de fluide (10 à 20 MPa) sont comparables à celles dues à une variation des conditions capillaires. Par exemple, cela peut correspondre à une variation de la pression capillaire de 0 à -35 MPa (en vert sur la Figure 3), soit une variation d'humidité relative de 100 à 77% pour un milieu poreux contenant de l'eau pure (Lassin *et al.*, 2005). Cela peut également correspondre à une variation de la pression capillaire de -25 à -60 MPa (en rouge sur la Figure 3), soit une variation d'humidité relative de 83 à 63% pour un milieu poreux contenant de l'eau pure, etc.

La Figure 3 indique également que, à pression d'injection (ou fugacité de CO<sub>2</sub>) constante, la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente lorsque les conditions capillaires s'intensifient. Plus encore, cette augmentation est plus forte aux plus basses pressions capillaires. A l'échelle du dispositif d'injection du CO<sub>2</sub>, ceci est cependant à nuancer du fait des faibles teneurs en eau résiduelle dans le milieu poreux en conditions asséchantes. Si l'on considère que les solutions porales sont salines, les teneurs en eau résiduelles sont a priori plus importantes (cf. § 2.1), mais les conditions capillaires seront moins fortes.

L'évolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction des conditions d'injection et de la désaturation du milieu poral en eau apparaît donc comme un mécanisme complexe qu'il faudrait prendre en compte. A terme, les bilans de matière permettront de préciser ce point. Au préalable, d'autres aspects de la réactivité chimique du CO<sub>2</sub> en contexte capillaire doivent être abordés. Il s'agit notamment de sa spéciation en phase aqueuse.

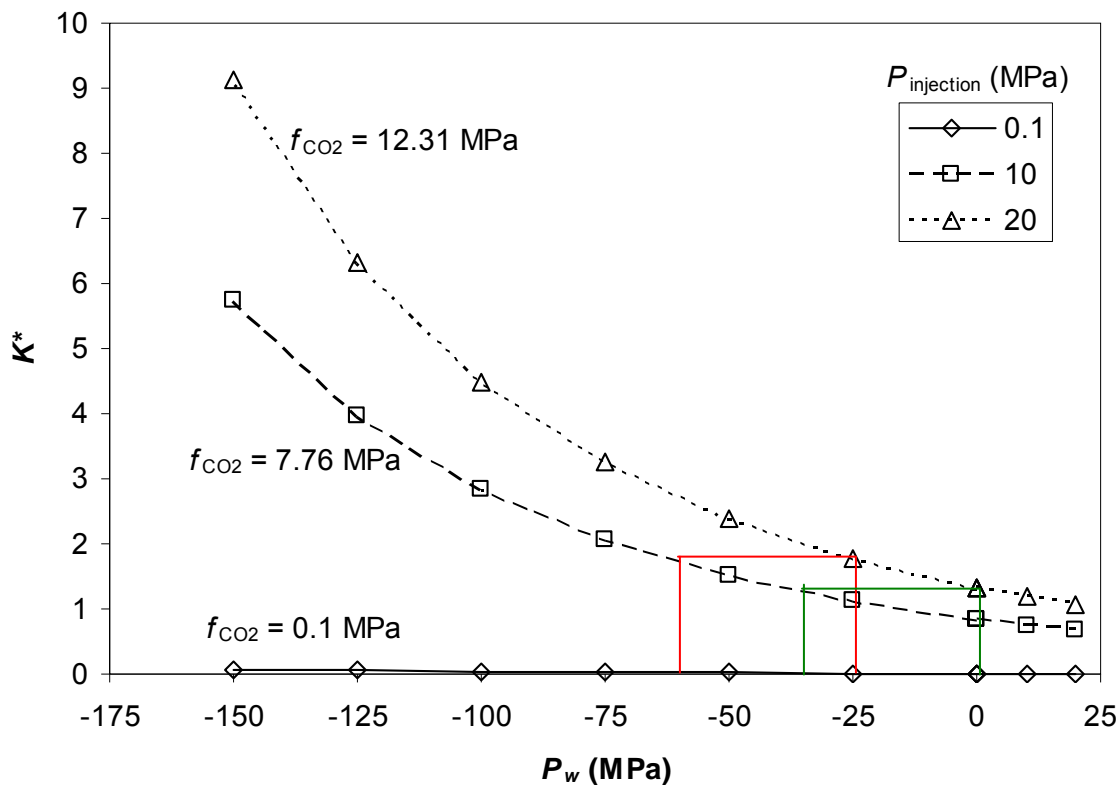


Figure 3 – Variation de la constante apparente de Henry en fonction de la pression capillaire pour la réaction de dissolution  $CO_{2,g} = CO_{2,aq}$ , à différentes pressions de gaz d'injection et à  $T = 100^\circ C$

### 2.3. SPECIATION DU CO<sub>2</sub> DISSOUS DANS UNE SOLUTION AQUEUSE PORALE

La constante (apparente) de Henry caractérise directement la solubilité du CO<sub>2</sub> en milieu acide, lorsque la quasi-totalité du CO<sub>2</sub> dissous est sous forme CO<sub>2, aq</sub>. Cependant, lorsque les minéraux de la roche hôte tamponnent le pH vis-à-vis de l'agression acide liée à l'injection de CO<sub>2</sub>, la spéciation de ce dernier en phase aqueuse se complexifie, impliquant en particulier l'espèce HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et certains de ses complexes aqueux tels que NaHCO<sub>3, aq</sub>, CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, ....

La constante d'équilibre de la réaction de complexation du HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour former CO<sub>2, aq</sub> peut être calculée en fonction de la pression capillaire (Figure 4) à l'aide du code Thermo-ZNS. Il apparaît que l'espèce CO<sub>2, aq</sub> est stabilisée par rapport à l'espèce HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> à mesure que les conditions capillaires sont plus fortes. En d'autres termes, le domaine de prédominance de l'espèce CO<sub>2, aq</sub> s'étend vers les pH plus élevés lorsque la pression capillaire diminue : le pKa (*i.e.*, le log K de la réaction HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> = CO<sub>2, aq</sub> + H<sub>2</sub>O, indiqué en ordonnées sur la Figure 4) varie de pH 6.3 pour  $P_w = 20$  MPa à pH 7.2 pour  $P_w = -150$  MPa. Dans ce cas, l'effet de la spéciation du CO<sub>2</sub> dissous sur sa solubilité restera limité dans les solutions plutôt acides, quel que soit l'état d'avancement de l'assèchement du milieu (*i.e.* selon les valeurs de l'humidité relative).

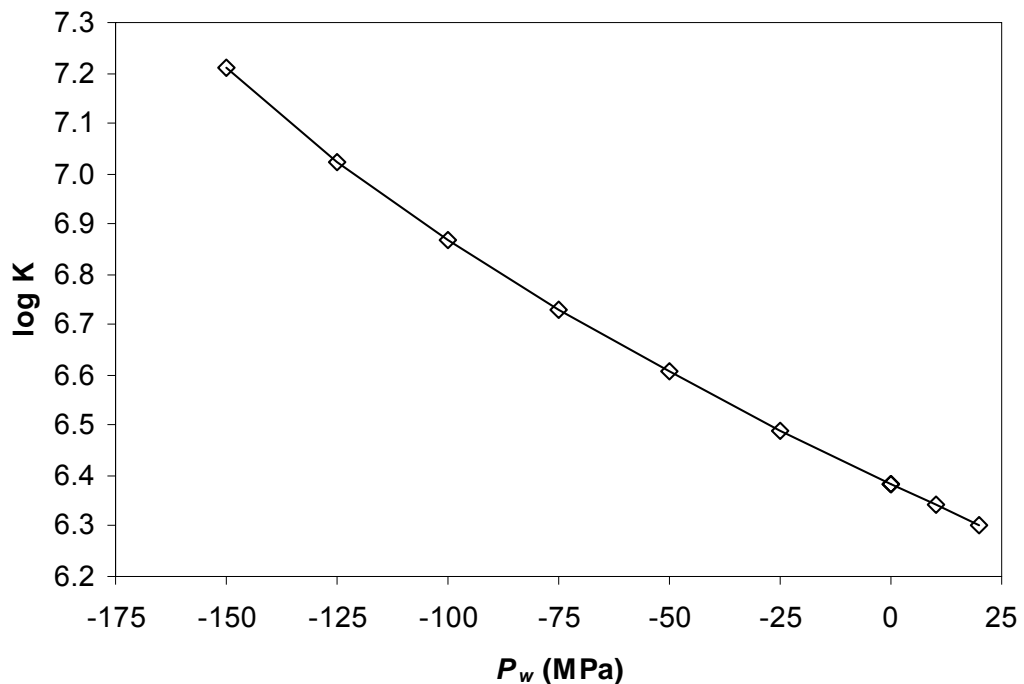


Figure 4 – Variation de la constante d'équilibre de la réaction de complexation en phase aqueuse  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_{2, \text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$  en fonction de la pression capillaire, à  $T = 100^\circ\text{C}$ .

## 2.4. SOLUBILITE DU CO<sub>2</sub> DANS UNE SOLUTION AQUEUSE PORALE

D'après les sections précédentes, il est possible de calculer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution capillaire. Dans un premier temps, ce calcul est réalisé dans de l'eau pure. La prise en compte de la composition chimique de la formation et de l'augmentation de la salinité engendrée par l'évaporation concernera un prochain rapport. Concernant la spéciation du CO<sub>2</sub> dissous, les résultats obtenus à ce stade d'avancement du projet sont reportés sur la Figure 5 et la Figure 6.

Ces figures représentent l'évolution des concentrations en CO<sub>2, aq</sub> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en fonction de la pression capillaire, dans des solutions porales à l'équilibre avec les deux pressions de gaz d'injection, respectivement 10 et 20 MPa. Les deux espèces CO<sub>2, aq</sub> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont les espèces majeures dans cette configuration. Sans tampon opéré par la roche hôte, le pH final varie entre 3.15 et 3.25 pour les différents calculs réalisés. Dans ce domaine de pH, l'espèce CO<sub>2, aq</sub> est largement majoritaire ainsi que cela était attendu. La concentration de cette dernière espèce aqueuse fournit directement la quantité de CO<sub>2</sub> dissous dans les eaux porales par kg d'eau.

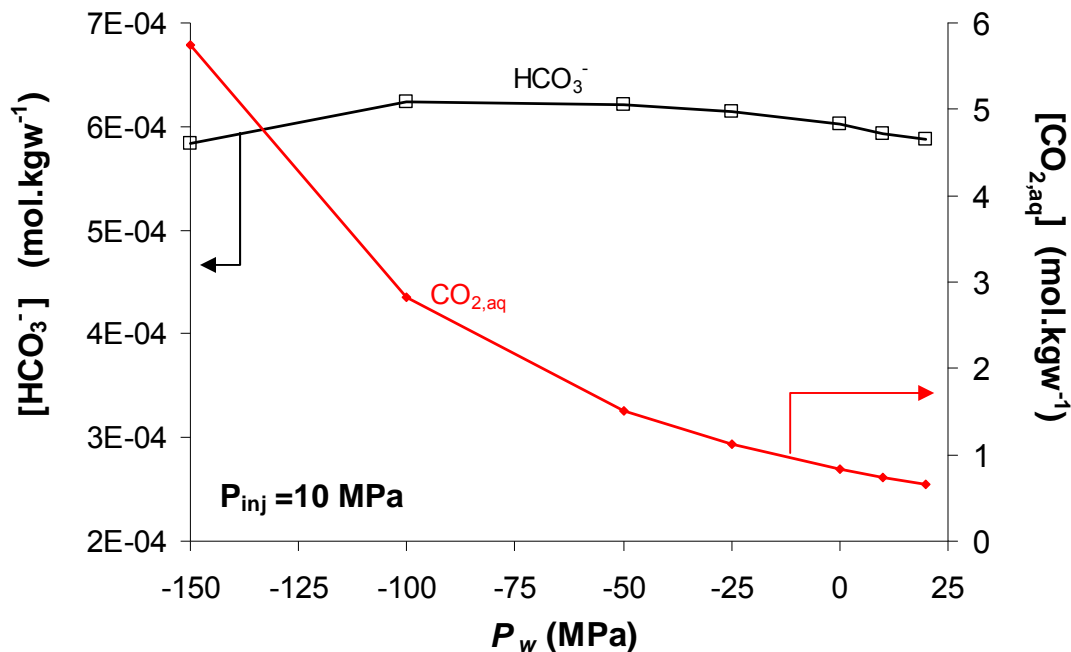


Figure 5 – Variation de la spéciation du CO<sub>2</sub> dissous dans de l'eau pure en fonction de la pression capillaire, pour une pression d'injection de 10 MPa et une température de 100°C.



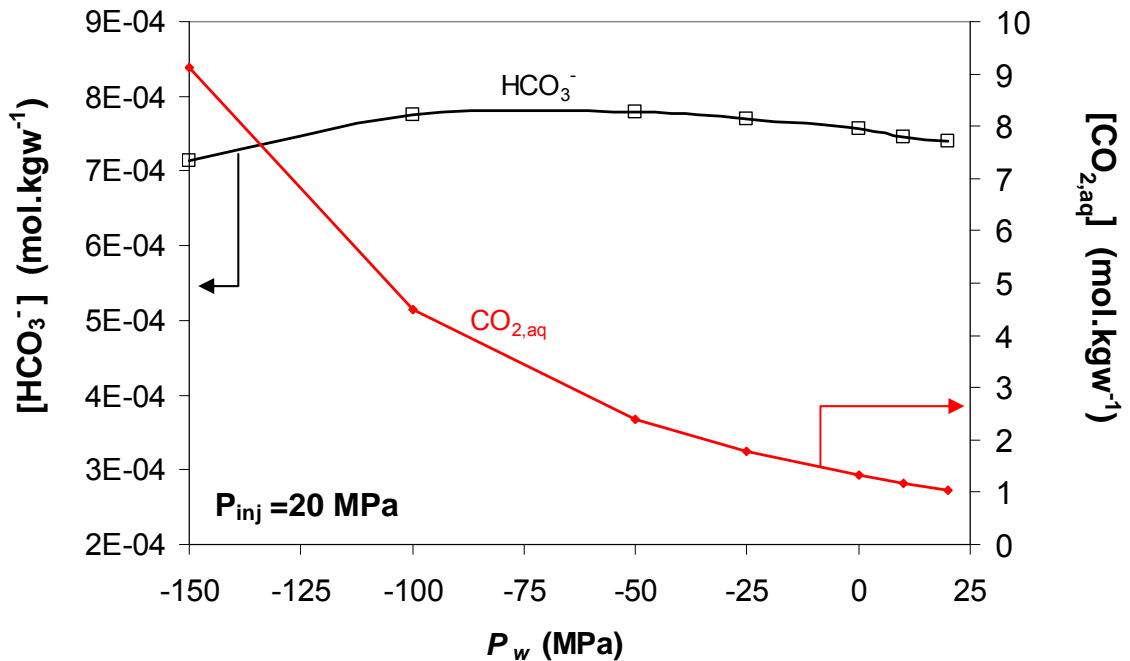


Figure 6 – Variation de la spéciation du  $\text{CO}_2$  dissous dans de l'eau pure en fonction de la pression capillaire, pour une pression d'injection de 20 MPa et une température de 100°C.

Il apparaît que cette quantité augmente fortement lorsque la pression interne de l'eau diminue. En termes de contribution globale des processus capillaires à la quantité de  $\text{CO}_2$  solubilisé, ce dernier résultat est à nuancer par la quantité d'eau effectivement présente dans la porosité de la roche à chaque pression capillaire. On aboutit ainsi à l'évolution de la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous par unité de volume de roche en fonction de la pression interne de l'eau pure capillaire (Figure 7). Finalement, les résultats indiquent que, la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous par m<sup>3</sup> de roche diminue fortement dès que la porosité se dé-sature en eau. Cependant cette quantité reste significative et a même tendance à augmenter aux plus basses pressions malgré la diminution de la quantité d'eau porale.

Du point de vue du stockage de  $\text{CO}_2$ , il peut être intéressant de comparer la quantité de  $\text{CO}_2$  retenue sous forme dissoute à celle retenue sous forme supercritique en fonction de la pression capillaire et pour les deux pressions d'injection considérées ici (10 et 20 MPa). A 100°C, la densité du  $\text{CO}_2$  supercritique s'élève respectivement à  $0.189 \pm 5$  et  $0.460 \pm 25$  g/cm<sup>3</sup> à 10 et 20 MPa de pression d'injection et selon l'EoS utilisée (cf. WebGasEoS : <http://lnx.lbl.gov/gaseos/>). Cela correspond à des quantités de 4.3 et 10.5 moles de  $\text{CO}_{2,\text{sc}}$  par litre, respectivement.

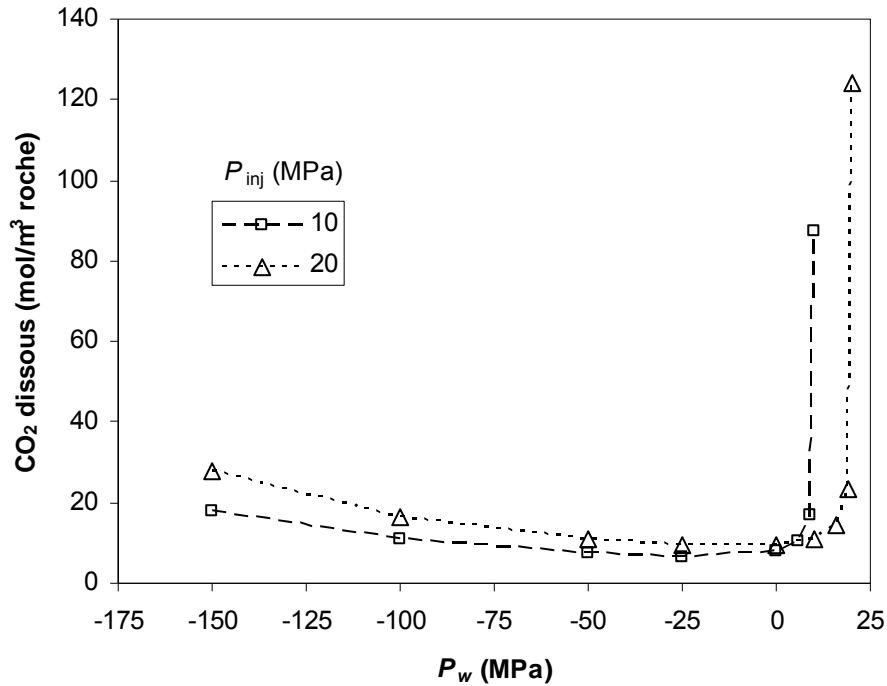


Figure 7 – Quantité molaire de  $CO_2$  dissous dans l'eau porale contenue dans  $1\ m^3$  de calcaire de Lavoux en fonction de la pression interne de l'eau capillaire ; prise en compte de la pression d'injection (10 ou 20 MPa), à la température de  $100^\circ C$ .

$T$ ( $^\circ C$ )/ $P$ (MPa)	100 / 10	100 / 20	
EoS	$\rho_{CO_2,sc}$ (kg/m <sup>3</sup> )		Calcul
Duan	189	484	[a]
Peng-Robinson	191	460	[b]
P-R-Stryjek-Vera	191	460	[b]
Redlich-Kwong	194	480	[b]
Soave-R-K	183	431	[b]

[a] : EOS\_CO2\_H2O.exe, <http://www.geochem-model.org/> — [b] : WebGasEOS, [Inx.lbl.gov/gaseos](http://Inx.lbl.gov/gaseos).

Tableau 1 – Masse volumique du  $CO_2$  supercritique à  $100^\circ C$ , 10 et 20 MPa, calculée selon différentes équations d'état.

Sachant que la porosité du calcaire de Lavoux est de  $120 \text{ L/m}^3$  de roche, et compte tenu de la courbe caractéristique (Figure 2), il apparaît que les quantités de  $\text{CO}_2$  retenues dans la porosité sont également réparties entre la phase dissoute et la phase supercritique très tôt après l'apparition de la phase supercritique dans la porosité. En effet, cela se produit à une pression capillaire proche de  $0.0186 \text{ MPa}$  lorsque la pression d'injection est de  $10 \text{ MPa}$ , et à une pression capillaire proche de  $0.0136 \text{ MPa}$  lorsque la pression d'injection est de  $20 \text{ MPa}$ . Dans les deux cas, cela correspond à un pF compris entre de  $2.5$  et  $2.6$  et donc à une saturation en eau de la porosité comprise entre  $85$  et  $91 \%$ . En deçà de cette saturation en eau, la quantité de  $\text{CO}_2$  stockée sous forme de  $\text{CO}_{2,sc}$  est supérieure (voire très supérieure) à la quantité de  $\text{CO}_2$  stockée sous forme dissoute.

La Figure 8 illustre cette répartition entre les formes dissoute et supercritique du  $\text{CO}_2$  stocké dans la porosité en fonction de la teneur en eau : à mesure que la teneur en eau diminue, la quantité de  $\text{CO}_2$  stocké sous forme dissoute diminue linéairement tandis que, dans le même temps, la quantité de  $\text{CO}_2$  supercritique augmente linéairement. Aux plus faibles teneurs en eau, la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous augmente du fait des fortes conditions de capillarité.

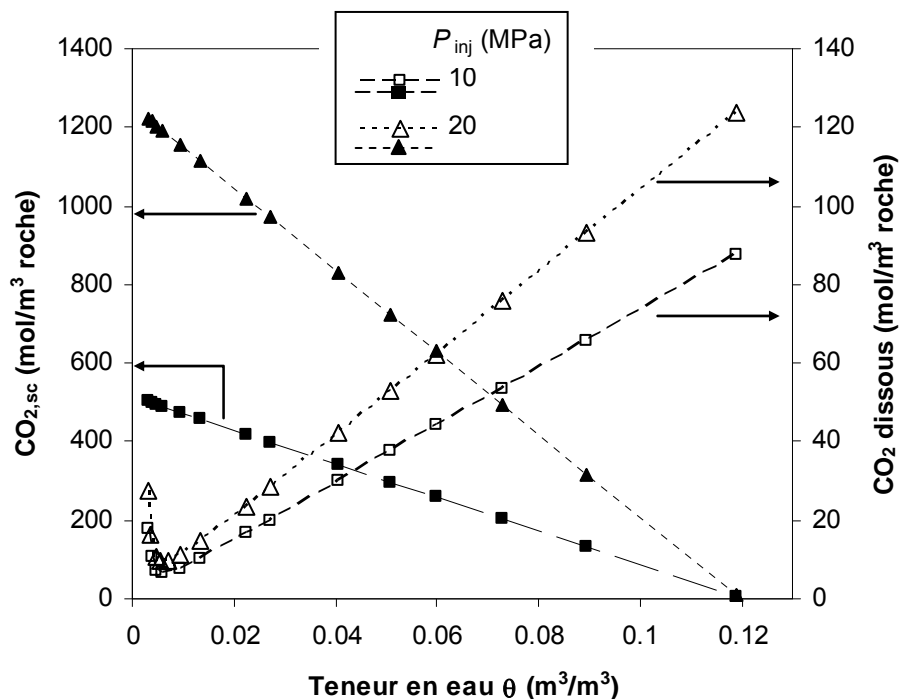


Figure 8 – Evolution des quantités de  $\text{CO}_2$  stockées sous forme dissoute (symboles vides) et en phase supercritique (symboles noirs) en fonction de la teneur en eau dans la porosité, pour deux pressions d'injection  $P_{inj} = 10 \text{ MPa}$  (carrés) et  $20 \text{ MPa}$  (triangles).

Mais dans ces conditions, le CO<sub>2</sub> stocké reste très majoritairement sous forme supercritique. Par exemple, à une pression capillaire de -150 MPa (lorsqu'il n'y a quasiment plus d'eau liquide dans la porosité), la quantité de CO<sub>2,sc</sub> s'élève respectivement à 501 et 1220 mol/m<sup>3</sup> de roche pour les pressions d'injection de 10 et 20 MPa. Pour comparaison, les quantités de CO<sub>2</sub> dissous dans ces conditions sont respectivement égales à 16.7 et 23.6 mol/m<sup>3</sup> de roche (soit, respectivement, 3 et 2% du CO<sub>2</sub> stocké). Ces valeurs sont également à comparer aux valeurs maximales de stockage de CO<sub>2</sub> sous forme dissoute lorsque la porosité est saturée en eau (pression capillaire nulle) : 87.5 et 123.9 mol/m<sup>3</sup> de roche à 10 et 20 MPa de pression d'injection, respectivement. Cela correspond respectivement à 17 et 10% de l'optimum de stockage du CO<sub>2</sub> obtenu pour l'assèchement maximal de la porosité.

## 2.5. CONCLUSION

Les calculs réalisés dans ce chapitre sont basés sur l'équilibre thermodynamique, dans des solutions aqueuses simplifiées.

Les premiers résultats montrent un effet non négligeable de la pression capillaire sur la solubilité du CO<sub>2</sub> : celle-ci augmente lorsque la pression interne de l'eau porale diminue. Cet effet est en grande partie masqué par la diminution concomitante de la quantité d'eau porale. Néanmoins, la quantité de CO<sub>2</sub> retenue sous forme dissoute n'est pas négligeable même aux plus basses pressions capillaires.

*In fine*, il apparaît que, dès lors que la phase supercritique est exprimée dans la porosité, la majeure partie du CO<sub>2</sub> stocké l'est sous forme supercritique.

Des calculs supplémentaires sont nécessaires pour prendre en compte l'effet de la salinité sur ces équilibres sachant que l'évaporation de l'eau par dissolution dans le CO<sub>2</sub> supercritique va nécessairement engendrer une augmentation de la salinité des solutions aqueuses porales et, par conséquent, une nouvelle source de déplacement des équilibres chimiques.

L'injection de CO<sub>2</sub> étant un processus dynamique, outre les contraintes d'équilibre thermodynamique entre le CO<sub>2,sc</sub> et les solutions aqueuses capillaires dans la modélisation numérique de la dynamique globale générée par l'injection du CO<sub>2</sub> dans les aquifères salins, il est nécessaire d'aborder les mécanismes physico-chimiques aux interfaces. Dans ce rapport, en lien avec la notion de capillarité, on s'est intéressé à la description de la tension interfaciale. C'est l'objet du chapitre suivant.

### 3. Tension superficielle d'une solution électrolytique

Le projet ANR ProchePuits (Volet 4) porte sur l'étude du comportement du puits et du champ proche lors de l'injection de CO<sub>2</sub> dans les aquifères salins des réservoirs sédimentaires carbonatés et gréseux. Une zone non saturée en eau (ZNS, ou plus précisément une zone multiphasique) s'y développe, générant des conditions particulières de température, de pression (phénomènes capillaires) et de force ionique (supérieure à celle de l'eau de mer, et surtout supérieure à celle de la saumure initiale de l'aquifère salé).

Dans ce contexte, les interfaces en présence peuvent jouer un rôle important sur les propriétés physico-chimiques, thermocinétiques et pétrophysiques d'un tel système hydrogéochimique complexe multiphasique. Leur étude thermodynamique et géochimique est cependant rendue difficile par la complexité des phénomènes physico-chimiques se produisant dans chaque phase (e.g. complexation en solution, mélanges gazeux), mais également par les interactions entre les différentes phases (dissolution/précipitation, dissolution/dégazage, complexation de surface). En particulier, le rôle des interfaces entre les différentes phases sur la spéciation et la réactivité chimique du système est encore mal connu. Il existe cependant de nombreux travaux de recherche concernant ces domaines d'étude, par exemple, Sahai & Sverjensky (1997a,b) et Manciu & Ruckenstein (2003, 2006), pour la spéciation de surface. Les travaux de Manciu & Ruckenstein, bien que moins utilisés que ceux de Sverjensky, présentent l'intérêt d'utiliser un formalisme plus étendu, applicable au cas des forces ioniques modérément élevées (jusqu'à 2 mol/L) et des interfaces liquide – gaz. La caractérisation de l'interface liquide – gaz présente un intérêt particulier, notamment pour l'étude de la tension existant entre ces deux phases

Or, pour le projet ProchePuits, la tension interfaciale apparaît comme un paramètre clef puisqu'elle contribue au contrôle de la répartition et du mouvement des phases fluides dans la porosité. Elle permet d'estimer la pression de CO<sub>2</sub> maximale à injecter avant d'atteindre la percée capillaire (pour un rayon de pore et un angle de contact donné, d'après la loi de Laplace, Chiquet et *al.*, 2007). Il est donc nécessaire de pouvoir la décrire en fonction des conditions de température, pression, salinité, composition du mélange gazeux susceptibles d'être rencontrées dans le contexte du stockage géologique du CO<sub>2</sub>. Des travaux expérimentaux ont été réalisés dans ce but (Chalbaud *et al.*, 2009) et apportent de précieuses informations sur le comportement de la tension interfaciale CO<sub>2,sc</sub>/saumure en fonction de la température, de la pression et de la salinité. Ces données expérimentales seront utilisées dans la suite du projet en se basant sur des considérations théoriques.

Ainsi, le présent travail se propose de s'intéresser aux aspects théoriques. Après un rapide rappel des fondements thermodynamiques à la base de la description de la relation entre la variation de la tension interfaciale et celle des concentrations ioniques loin des interfaces, un état de réflexion sur les différents modèles géochimiques de

description des interfaces sera présenté (dans le cas des interfaces liquide – gaz). *In fine*, deux modèles présentant un intérêt pour le contexte envisagé dans le projet ProchePuits seront succinctement présentés. Il s'agit des modèles de Manciu & Ruckenstein (2003) et de Li & Lu (2001).

### 3.1. EQUATION D'ADSORPTION DE GIBBS

La tension interfaciale d'une solution électrolytique (et plus généralement, d'une solution aqueuse) varie en fonction de la composition chimique de cette solution et de sa force ionique (Abramzon & Gaukhberg, 1993 ; Weissenborn & Pugh, 1996). La Figure 9 suggère que, pour des forces ioniques modérées, la tension interfaciale varie (augmente ou diminue) quasi linéairement avec la concentration de l'électrolyte. Ce n'est plus nécessairement le cas à des forces ioniques supérieures, selon la nature de l'électrolyte (Li & Lu, 2001).

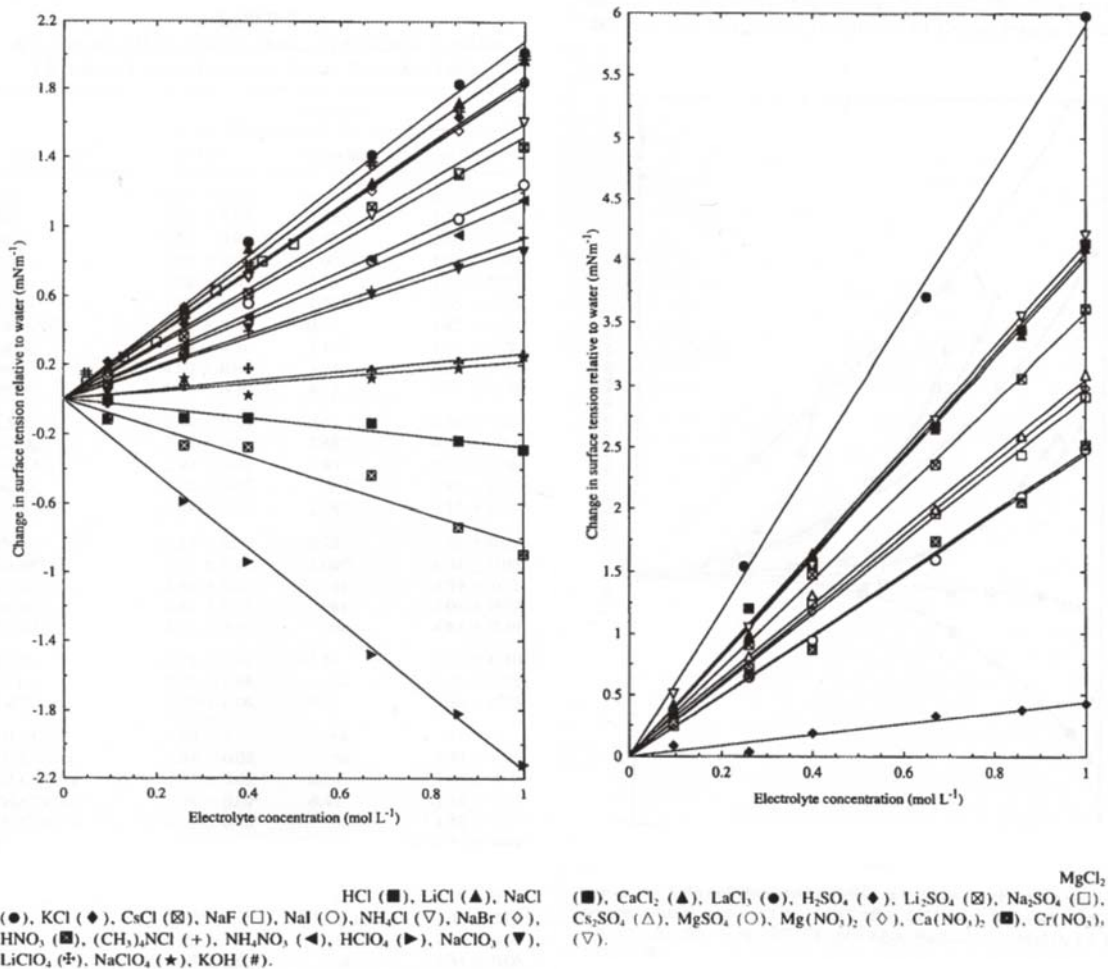


Figure 9 – Effet de la concentration en électrolyte sur l'écart entre la tension superficielle de la solution aqueuse réelle et celle de l'eau pure, d'après Weissenborn & Pugh (1996). A gauche, électrolytes 1:1. A droite, électrolytes contenant des ions multivalents.

La Figure 9 montre en outre le comportement spécifique des ions de l'électrolyte.

- Les variations de tension interfaciale en fonction de la concentration sont en effet plus élevées pour des ions divalents que pour des ions monovalents en solution.

- Lorsque des ions hydrogène sont mis en solution, on peut noter que la pente des courbes est négative dans le cas des électrolytes 1:1. Dans le présent rapport, nous apporterons quelques éléments d'interprétation de l'observation de ce phénomène.

L'équation d'adsorption de Gibbs a pour objet de décrire les variations de la tension interfaciale en fonction de l'activité ionique dans la solution aqueuse « bulk » et en fonction des variations des concentrations ioniques à l'interface.

Dans le cas d'un système fermé (pouvant échanger de la chaleur, un travail, mais pas de matière) constitué d'une interface (solution aqueuse – air, ici) et d'une solution aqueuse non influencée par la surface (donc satisfaisant l'électroneutralité), la variation de l'énergie libre totale de Gibbs  $dG$  (Gibbs, 1928) est liée à la variation de pression  $P$  (Pa), de température  $T$  (K), des quantités  $n_i$  (mol) des composants  $i$  (incluant les espèces dissoutes et l'eau), et de la surface de contact  $A$  (m<sup>2</sup>) :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA, \quad (9)$$

où  $V$  (m<sup>3</sup>) est le volume du système,  $S$  (J/K) est l'entropie,  $\mu_i$  (J/mol) est le potentiel chimique de l'espèce  $i$ , et  $\gamma$  (en N m<sup>-1</sup>) est la tension de surface. Pour une température et une pression constante, l'expression se simplifie pour donner

$$dG = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (10)$$

Loin de l'interface, dans la solution aqueuse, la variation de l'énergie libre de Gibbs  $dG^f$  s'écrit :

$$dG^f = \sum_i \mu_i dn_i^f. \quad (11)$$

La variation de l'énergie libre de Gibbs à l'interface s'exprime par la différence entre l'équation (10) et l'équation (11),

$$dG^\sigma = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma, \quad (12)$$

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^f, \quad (13)$$

avec  $n_i^\sigma$  l'excès de concentration à la surface. Dans l'équation ( 12 ), à l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de l'ion  $i$  et de l'eau à l'interface est égal à celui des espèces correspondantes dans la solution aqueuse. En intégrant l'équation ( 12 ) suivant  $A$  et  $n_i^\sigma$  et en considérant  $G^\sigma$  comme une variable extensive (Lyklema, 1991),

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma . \quad ( 14 )$$

En dérivant l'équation ( 14 ),

$$dG^\sigma = \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i d\mu_i n_i^\sigma . \quad ( 15 )$$

En remplaçant  $dG^\sigma$  dans l'équation ( 15 ) par son expression dans l'équation ( 12 ), il vient

$$Ad\gamma = -\sum_i d\mu_i n_i^\sigma , \quad ( 16 )$$

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i . \quad ( 17 )$$

L'expression ( 16 ) peut se décomposer suivant (Li & Lu, 2001 ; Karraker & Radke, 2002)

$$Ad\gamma = -\sum_{i \neq w} d\mu_i n_i^\sigma - d\mu_w n_w^\sigma , \quad ( 18 )$$

puis

$$d\gamma = -\sum_{i \neq w} \Gamma_i d\mu_i - \Gamma_w d\mu_w , \quad ( 19 )$$

avec  $\Gamma_i$  l'excès ou le déficit de l'espèce  $i$  (ions et molécules d'eau ; en mol de sites  $m^{-2}$ ) à l'interface par rapport à sa valeur dans la solution aqueuse. En cherchant une surface de Gibbs  $A$  permettant  $\Gamma_w = 0$ , il vient

$$d\gamma = -\sum_{i \neq w} \Gamma_i^w d\mu_i . \quad ( 20 )$$

L'équation d'adsorption de Gibbs traduit ainsi la dépendance de la tension interfaciale  $\gamma$  (en  $N m^{-1}$ ) en fonction de la concentration des espèces dans la solution aqueuse. Le potentiel chimique,  $\mu_i$ , et l'excès ou le déficit de l'espèce  $i$  à l'interface,  $\Gamma_i$ , sont déterminés respectivement par

$$\mu_i = \mu_i^f = \mu_{0i}^f + k_b T \ln(a_i^f) , \quad ( 21 )$$



$$a_i^f = f_i c_i^f, \quad (22)$$

$$\Gamma_i^w = \Gamma_i = \int_0^\infty [c_i(x) - c_i^f] dx, \quad (23)$$

où  $k_b$  est la constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  la température en K,  $c$  la concentration (en  $\text{mol L}^{-1}$ ). Le cas échéant, la molalité  $m_i$  du soluté  $i$  doit être convertie en  $\text{mol L}^{-1}$  à partir de la densité de la solution. L'indice « 0 » concerne le potentiel chimique à l'état standard (solution aqueuse infiniment diluée) de l'espèce  $i$ . L'interface est supposée plane. Les paramètres  $a_i^f$  et  $f_i$  sont respectivement l'activité et le coefficient d'activité,  $c_i(x)$  la concentration à la distance  $x$  de la surface (perpendiculairement à celle-ci), et  $c_i^f$  la concentration dans la solution aqueuse non perturbée par l'interface. Dans l'équation ( 21 ), le potentiel chimique correspond à celui de l'espèce  $i$  dans la solution aqueuse.

Les équations ( 20 )-( 23 ) montrent que, pour calculer l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration dans la solution aqueuse, il est nécessaire de déterminer à la fois l'activité des ions dans la solution aqueuse « bulk », mais aussi les concentrations à l'interface : selon l'équation d'adsorption de Gibbs ( 20 ), un excès d'ions à l'interface se traduit par une diminution de la tension interfaciale par rapport à l'eau pure. Cet excès (ou ce déficit) ionique dans la région interfaciale est déterminé par l'intermédiaire du calcul des potentiels chimiques : la contrainte de l'équilibre thermodynamique impose l'égalité des potentiels chimiques entre les ions situés à l'interface et ceux de la solution aqueuse. Compte tenu des interactions survenant à l'interface l'égalité des potentiels chimiques est assurée par une différence de concentration entre l'interface et la solution aqueuse.

### 3.2. DETERMINATION DES POTENTIELS CHIMIQUES A L'INTERFACE

Dans les conditions isothermes et isobares, le potentiel chimique d'un ion  $i$  de charge  $q_i$  (en C) à l'interface en fonction de la distance surface-solution est exprimé par (Manciu & Ruckenstein, 2003) :

$$\mu_i(x) = \mu_{0i} + k_b T \ln[a_i(x)] + q_i \psi(x) + W_i(x), \quad (24)$$

avec  $\psi$  le potentiel électrostatique (en V), et  $W_i$  l'énergie libre d'interaction incluant toutes les autres interactions (autre que celle électrostatique) de l'ion avec le milieu. Notons que dans cette formulation, le terme d'activité a remplacé le terme de concentration dans Manciu & Ruckenstein (2003). Le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  à l'interface est exprimé par

$$a_i(x) = f_i(x) c_i(x). \quad (25)$$

Le potentiel chimique de l'espèce  $i$  dans l'eau « bulk » (indice « f ») loin des surfaces est exprimé par l'équation ( 21 ). En considérant l'équilibre des potentiels chimiques de

chaque composé  $i$  entre les deux sous-systèmes, et en supposant l'égalité des coefficients d'activité, il vient :

$$c_i(x) = c_i^f \exp\left[\frac{-q_i\psi(x) - W_i(x)}{k_b T}\right]. \quad (26)$$

Ainsi, d'après l'équation ( 26 ), la concentration en ions à l'interface peut être déterminée à partir de la concentration dans l'eau « bulk » qui n'est pas influencée par les surfaces chargées. Pour cela, le potentiel électrostatique à l'interface doit être déterminé, ainsi que le terme d'interaction supplémentaire  $W_i(x)$ . Les concentrations en ions ainsi déterminées permettent d'évaluer l'excès ou le déficit d'ions à l'interface, à l'origine de la variation de la tension interfaciale par rapport à sa valeur dans l'eau pure.

Afin de calculer le potentiel chimique des composés à l'interface, éq. ( 24 ), différentes approches ont été développées pour décrire les termes  $\psi$  et  $W_i$ . On peut répertorier les approches en différentes catégories :

- les approches basées sur les interactions électrostatiques (calcul de  $\psi$ ), e.g. le modèle de couche diffuse (Gouy, 1910 ; Chapman, 1913), le modèle de Stern (1924), suivi de celui de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (Grahame, 1947) également appelé modèle de triple couche électrique, la théorie des forces images (Onsager & Samaras, 1934) ;
- les approches associées à la théorie de Van der Waals (calcul de  $W_i$ ), e.g. Hamaker (1937), Ninham & Yaminsky (1997), Boström et al. (2001) ;
- les approches par dynamique moléculaire, e.g. Jungwirth & Tobias (2001). Ces dernières, considérant que le solvant n'est pas continu, n'ont pas pour objectif de calculer les termes  $\psi$  et  $W_i$ , mais elles permettent de vérifier si les prédictions des modèles tenant compte des interactions électrostatiques et/ou de Van der Waals concernant les profils de concentration à l'interface sont « réalistes ».

Les approches basées sur les interactions électrostatiques décrivent convenablement le comportement des ions hydratés aux interfaces, mais elles sont limitées car l'approche de Poisson-Boltzmann (Gouy, 1910 ; Chapman, 1913) suppose que les ions sont *des points de charge* immergés dans un continuum ayant une constante diélectrique donnée et interagissent *via* une interaction électrostatique (Hunter, 1981). En particulier, cette approche ne considère pas les interactions de courte portée entre les espèces ioniques ni leur taille, ce qui pose un réel problème lorsque l'encombrement moléculaire est élevé (cas des forces ioniques élevées et/ou des densités de charges de surface élevées). La même remarque est à formuler pour la théorie d'Onsager-Samaras qui tient compte des interactions associées au contraste de la constante diélectrique entre les deux phases (air et eau).

En outre, dans les solutions fortement salées, un effet d'écrantage lié à l'importante concentration d'ions limite à des distances très courtes l'extension du champ électrique depuis l'interface vers la solution.

Les approches associées à la théorie de Van der Waals permettent de traiter les interactions pour des faibles distances (de l'ordre de la dizaine d'angströms au maximum). Cependant, ces approches, bien que plus précises que les approches électrostatiques, sont limitées aux faibles distances, et font appel à des paramètres microscopiques difficiles à interpréter et à mesurer.

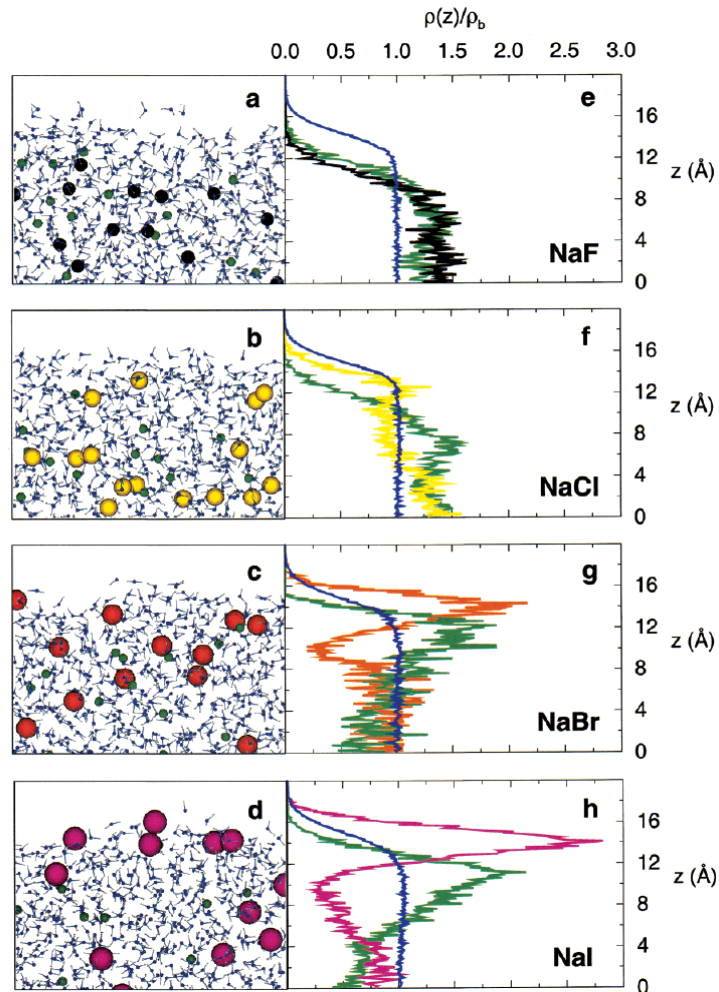
Enfin, les approches par dynamique moléculaire sont les plus précises (cf. Figure 10) mais elles se limitent à des temps caractéristiques ainsi qu'à des dimensions très faibles (de quelques angströms au maximum).

En résumé, bien que ces approches permettent de décrire un grand nombre de processus aux interfaces (dont les mécanismes de complexation sur les surfaces minérales), prises indépendamment, elles présentent des limitations pour ce qui concerne leur application à des interfaces impliquant des solutions aqueuses salines.

Par ailleurs, il existe une forte corrélation entre l'énergie d'hydratation d'un ion et la variation de la tension de surface de la solution aqueuse dans laquelle il est dissous (Jungwirth & Tobias, 2001). En effet, d'après Hribar et al. (2002), l'organisation des molécules d'eau autour de l'ion dépend *i*) des interactions électrostatiques associées à la densité de charge de celui-ci (*i.e.* sa charge et sa taille), *ii*) des interactions des molécules d'eau entre elles par des liaisons hydrogène, et *iii*) du caractère dipolaire des molécules d'eau. Il en résulte que le comportement des ions en solution se distingue en deux grandes tendances :

- Les ions dits « structure-making » ou « kosmotropes » ont plus de facilités pour organiser les dipôles d'eau dans l'eau « bulk » que dans l'interface (Figure 10) ; il s'agit plutôt des cations dont la densité de charge est élevée, car ils sont généralement de taille relativement petite, avec une orientation des hydrogènes des molécules d'eau de solvatation dirigée vers la solution (liaisons hydrogènes facilitées avec le voisinage).
- En revanche, les ions dits « structure-breaking » ou « chaotropes » seront repoussés vers l'interface car les molécules d'eau du fluide « bulk » peuvent plus facilement organiser leur liaison hydrogène sans ces ions (l'énergie libre totale est minimisée) ; il s'agit plutôt des anions dont la densité de charge est faible car ils sont généralement de grande taille, avec une orientation des hydrogènes des molécules d'eau de solvatation dirigée vers l'anion.

La Figure 10 illustre bien ces comportements différenciés : la différence de taille entre les cations (le sodium) et les anions est responsable d'un déséquilibre des charges qui s'accroît lorsque la différence de taille entre ceux-ci augmente.



Bleu : oxygène de l'eau ; gris : hydrogène de l'eau ; noir : ion fluorure ; vert : ion sodium ; jaune : ion chlorure ; orange : ion bromure ; magenta : ion iodure. En abscisse : densité de l'oxygène et des ions,  $\rho(z)$ , normalisée par rapport à la densité de l'eau « bulk »,  $\rho_b$ . En ordonnée : distance normale à l'interface à partir du centre du « bloc ».

Figure 10 – Représentations des interfaces eau – air à partir des simulations de dynamique moléculaire (extrait de Jungwirth & Tobias, 2001).

Par ailleurs, certains ions auraient des comportements spécifiques à l'interface comme l'hydrogène, qui malgré sa charge nette positive, serait situé à la proximité même de la surface séparant les deux phases (Jungwirth & Tobias, 2006). Ce comportement pourrait être associé à la taille beaucoup plus faible de l'hydrogène par rapport aux autres cations, favorisant des interactions électrostatiques telles que celui-ci, malgré sa charge nette positive, serait chaotrope. Ceci expliquerait la baisse de la tension de surface lorsque la concentration en solution de HCl, par exemple, augmente (Weissenborn & Pugh, 1996).

Ces constats ont conduit Manciu & Ruckenstein (2003) à proposer une approche associant les contributions électrostatiques avec des termes d'interactions supplémentaires dans l'expression du potentiel chimique afin de rendre compte des interactions liées à la taille de l'ion et à son énergie d'hydratation (comportement des ions « structure-making » ou « structure-breaking »).

### 3.3. APPROCHE DE MANCIU & RUCKENSTEIN (2003)

D'après ce qui précède, la tension de surface augmente ou baisse en fonction de la concentration de l'électrolyte dans la solution aqueuse. Le comportement de la tension de surface dépend directement de l'interface : de la répulsion des ions « structure-making » (~ petits cations) ou de l'adsorption des ions « structure-breaking » (~ gros anions). A cet effet, il est possible de définir une distance minimum d'approche à la surface  $d_i$  correspondant en première approximation au rayon hydraté de l'ion  $i$ .

Afin d'étudier le comportement de la tension de surface (interface eau – air) suivant différentes concentrations en sel et suivant différents types de sel, Manciu & Ruckenstein (2003) proposent d'étudier la tension de surface en fonction de la distribution ionique à l'interface. Plusieurs cas sont traités, tous concernent une solution mono-électrolytique symétrique (anions et cations de même charge) :

- les anions (notés 1 dans ce qui suit) et les cations (notés 2 dans ce qui suit) sont « structure-making » et possèdent le même rayon ionique hydraté (c'est-à-dire  $d_1=d_2$ ) ;
- les anions et les cations sont « structure-making », mais les cations sont davantage repoussés que les anions, c'est-à-dire  $d_2>d_1$  ;
- les cations sont « structure-making », mais les anions sont « structure-breaking » et donc adsorbés en surface.

On s'intéressera ici aux deux derniers cas, qui sont plus généraux. La tension interfaciale  $\gamma$  est calculée d'après les équations ( 20 )-( 23 ). Dans le cas d'un électrolyte symétrique (comme NaCl, ou CaSO<sub>4</sub>) avec un coefficient d'activité égal à 1, sa variation est donnée par (Manciu & Ruckenstein, 2003) :

$$d\gamma = -(\Gamma_1 + \Gamma_2)d(k_b T \ln c_E), \quad (27)$$

avec  $c_E = c_+^f = c_-^f$ . L'expression ( 27 ) peut se mettre sous la forme

$$\frac{1}{k_b T} \frac{d\gamma}{dc_E} = -\frac{(\Gamma_1 + \Gamma_2)}{c_E}. \quad (28)$$

L'intégration de l'équation ( 28 ) permet de calculer l'écart de la tension interfaciale par rapport au solvant pur en fonction de la concentration des ions dans la solution aqueuse.

$$\gamma(c_E) - \gamma(0) = -k_b T \int_0^{c_E} \frac{\Gamma_1(c) + \Gamma_2(c)}{c} dc, \quad (29)$$

L'objectif réside donc dans la détermination de la composition chimique de l'interface, c'est-à-dire la description de  $\Gamma_1(c)$  et de  $\Gamma_2(c)$ . La description de la tension superficielle de l'eau pure est connue par ailleurs en fonction de la température (IAPWS, 1994).

Dans le cas où les cations et anions possèdent le même rayon ionique et sont « structure-making » ( $\Gamma_i < 0$ ), il n'y a pas d'interactions électrostatiques, et si on ne considère pas les interactions de courte portée, l'équation ( 29 ) associée à l'équation ( 23 ) décrit une augmentation linéaire de la tension de surface avec la concentration ionique dans la solution électrolytique « bulk ».

En revanche, si l'on tient compte des interactions de courte portée ( $W$ ) dans l'expression ( 24 ) du potentiel chimique, l'adsorption de surface est déterminée par :

$$\frac{\Gamma_1}{c_E} = \frac{\Gamma_2}{c_E} = -\Delta = \int_0^{\infty} \left[ \exp\left(-\frac{\Delta W(x)}{k_b T}\right) - 1 \right] dx, \quad (30)$$

où  $\Delta$  définit l'épaisseur d'une zone superficielle dénuée d'ions.

Les interactions de courte portée sont notamment les potentiels électrostatiques d'Onsager & Samaras et/ou les interactions de Van der Waals. Selon Manciu & Ruckenstein (2003), ces interactions entre l'ion et l'interface peuvent s'ajouter au processus de solvatation de l'ion (« structure-making » ou « structure-breaking ions »).

Ci-après, deux cas de figure sont envisagés en fonction de la taille relative de l'anion et du cation d'un électrolyte symétrique (§ 3.3.1) et en fonction du caractère « kosmotrope » ou « chaotrope » de l'anion (§ 3.3.2). Manciu & Ruckenstein (2003) traitent uniquement le cas d'ions monovalents à l'interface.

### 3.3.1. Rayon du cation supérieur à celui de l'anion, ions « structure-making »

Dans ce cas,  $d_2 > d_1$ , et les anions sont plus proches de la surface que les cations (Figure 11). La distribution ionique au voisinage de la surface devient par conséquent chargée. Une couche diffuse est développée à quelques angströms de l'interface.

Il existe ainsi, selon Manciu & Ruckenstein (2003), une couche (I) dénuée d'ion pour  $0 < x < d_1$  ( $x$  : distance surface / solution), décrite par la relation de Poisson en l'absence de charge (Loi de Laplace):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0. \quad (31)$$

Cette relation a été aussi utilisée pour modéliser la distribution de potentiel électrique dans la couche de Stern (Hunter, 1981) en considérant celle-ci comme un condensateur ayant une capacitance donnée. Dans le cas de la seconde couche (II),

pour  $d_1 < x < d_2$ , une couche diffuse constituée uniquement d'anions se crée. Le potentiel électrostatique est décrit par la relation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{ec_E}{\varepsilon_f} \exp(e\psi / k_b T). \quad (32)$$

Enfin, la troisième couche (III), pour  $d_2 < x < \infty$  est représentée par une couche diffuse traditionnellement décrite par l'équation de Poisson-Boltzmann (dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique) :

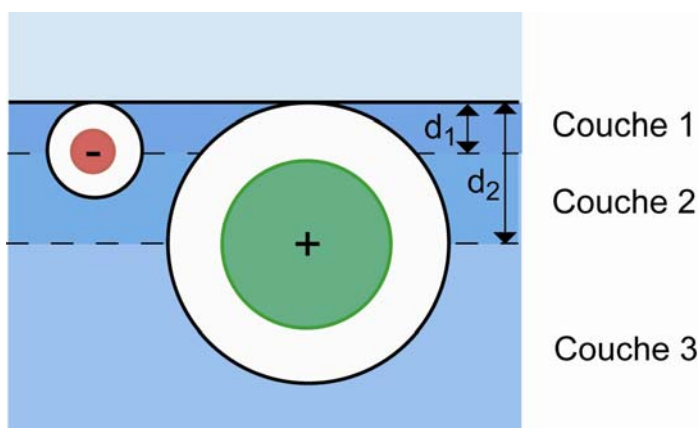
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2ec_E}{\varepsilon_f} \sinh(e\psi / k_b T). \quad (33)$$

Les équations ( 31 )-( 33 ) peuvent être résolues à partir des conditions aux limites suivantes

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = 0. \quad (34)$$

$$\text{Lim } \psi(x) \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (35)$$

Ces conditions aux limites supposent qu'il n'existe pas de densité surfacique de charges à la surface de l'eau et que l'électroneutralité est respectée loin des interfaces.



Les anions et les cations "structure-making" sont repoussés de l'interface. Les anions possédant un rayon hydraté ( $d_1$ ) inférieur aux cations ( $d_2$ ) sont proches de l'interface. Selon Manciu & Ruckenstein (2003) une couche diffuse constituée uniquement d'anions se développe pour une distance surface / solution  $x$  comprise entre  $d_1$  et  $d_2$ . Lorsque  $x$  est supérieur à  $d_2$ , une couche diffuse constituée d'anions et de cations traditionnellement décrite par l'équation de Poisson-Boltzmann se développe.

Figure 11 – Représentation de l'interface eau – air lorsqu'il existe des interactions spécifiques aux ions.

Dans le cas des forces ioniques faibles (inférieures à 1 mol L<sup>-1</sup>), Manciu & Ruckenstein (2003) ont déterminé une solution analytique pour le potentiel électrostatique dans les 3 couches. Les solutions analytiques proposées dépendent notamment des termes  $(d_2 - d_1)/\lambda$ , où  $\lambda$  est la longueur de Debye, définie par :

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_f k_b T}{2e^2 c_E}}, \quad (36)$$

Cela signifie que, dans les 3 couches, les potentiels électrostatiques sont plus élevés en amplitude lorsque la différence entre les rayons hydratés des cations et des anions est élevée et pour les hautes forces ioniques. Dans tous les cas, l'amplitude du potentiel électrostatique est modérée et inférieure à  $k_b T/e \sim 26$  mV à 300 K. De plus, l'épaisseur de l'interface n'excède pas ici un nm. Les concentrations ioniques pour les anions et les cations sont calculées respectivement via les équations

$$c_1(x) = c_E \exp\left[\frac{e\psi(x)}{k_b T}\right], \quad (37)$$

$$c_2(x) = c_E \exp\left[\frac{-e\psi(x)}{k_b T}\right]. \quad (38)$$

La Figure 12, tirée de Manciu & Ruckenstein (2003), représente la distribution ionique calculée à l'interface.

Pour chaque ion, le paramètre  $\Gamma$  (excès ou déficit d'ions à l'interface par rapport à la solution « bulk ») est calculé à partir de la distribution ionique à l'interface (équation (23)), et vaut respectivement pour les anions (1) et les cations (2) :

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \int_0^\infty [c_1(x) - c_E] dx = \int_0^{d_1} -c_E dx + \int_{d_1}^{d_2} [c_1(x) - c_E] dx + \int_{d_2}^\infty [c_1(x) - c_E] dx \\ &= -c_E d_2 + \int_{d_2}^\infty [c_1(x) - c_E] dx + \int_{d_1}^{d_2} c_1(x) dx \end{aligned}, \quad (39)$$

$$\Gamma_2 = \int_0^\infty [c_2(x) - c_E] dx = -c_E d_2 + \int_{d_2}^\infty [c_2(x) - c_E] dx. \quad (40)$$

Cette distribution ionique à l'interface permet ensuite de calculer la variation de la tension interfaciale selon l'équation d'adsorption de Gibbs (20). Dans le cas des forces ioniques modérées ( $<1$  mol L<sup>-1</sup>), l'approximation linéaire de l'équation de Poisson-Boltzmann permet d'annuler approximativement les seconds termes des équations (39) et (40). L'équation (28) devient par conséquent :



$$\frac{1}{k_b T} \frac{d\gamma}{dc_E} = -\frac{(\Gamma_1 + \Gamma_2)}{c_E} = 2\Delta = 2 \left\{ d_2 - \lambda \left[ 1 + \sqrt{2} \tanh^{-1} \left( \frac{d_2 - d_1}{\lambda \sqrt{2}} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (41)$$

Dans ce cas, la pente correspondant à la variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration ionique dans l'eau « bulk » n'est pas linéaire car elle dépend *i)* de la longueur de Debye  $\lambda$ , qui dépend elle-même de la concentration  $c_E$ , et *ii)* des rayons ioniques hydratés  $d_1$  et  $d_2$ .

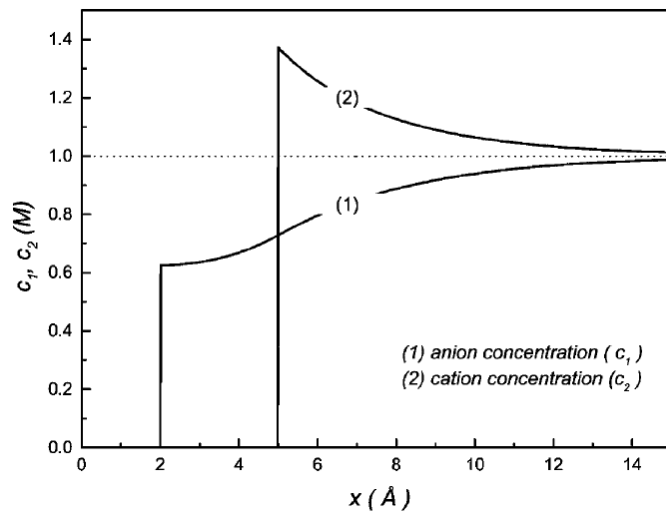


Figure 12 – Distribution ionique à l'interface eau – air ( $\epsilon_f = 80$ ,  $T = 300$  K,  $d_1 = 2$  Å,  $d_2 = 5$  Å,  $c_E = 1$  mol L<sup>-1</sup> ; d'après Manciu & Ruckenstein, 2003).

### 3.3.2. Les anions sont adsorbés et les cations sont repoussés de l'interface

Le potentiel énergétique  $W_1$  (en J mole<sup>-1</sup>) caractérisant l'interaction entre les anions et l'interface, et associé à la variation de l'énergie de solvatation des anions s'écrit (Manciu & Ruckenstein, 2003) :

$$\Delta W_1(x) = -W_1, \quad 0 < x < d_1, \quad (42)$$

$$\Delta W_1(x) = 0, \quad d_1 < x < \infty. \quad (43)$$

Ce potentiel s'écrira pour les cations :

$$\Delta W_2(x) = \infty, \quad 0 < x < d_2, \quad (44)$$

$$\Delta W_2(x) = 0, \quad d_2 < x < \infty. \quad (45)$$

Lorsque la distance  $d_1$  est inférieure à  $d_2$ ,

$$\frac{d^2 \psi_I}{dx^2} = \frac{ec_E}{\varepsilon_f} \exp(W_1 / k_b T) \exp(e \psi_I / k_b T), \quad 0 < x < d_1, \quad (46)$$

$$\frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} = \frac{ec_E}{\varepsilon_f} \exp(e \psi_{II} / k_b T), \quad d_1 < x < d_2, \quad (47)$$

$$\frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} = \frac{2ec_E}{\varepsilon_f} \sinh(e \psi_{III} / k_b T), \quad d_2 < x < \infty. \quad (48)$$

Les conditions aux limites sont :

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad (49)$$

$$\text{Lim } \psi(x) \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (50)$$

Pour les forces ioniques  $\leq 1 \text{ mol L}^{-1}$ , il est possible d'appliquer l'approximation linéaire des équations de Poisson-Boltzmann. Dans ce cadre, l'adsorption des anions à l'interface devient positive (Figure 13) si le potentiel  $W_1$  est suffisamment élevé. Cela se traduit alors par une diminution linéaire de la tension interfaciale avec l'augmentation de la concentration dans la solution aqueuse.

Pour les hautes forces ioniques ( $> 1 \text{ Mol L}^{-1}$ ), il est possible d'obtenir une solution analytique des équations non linéaires de Poisson-Boltzmann, c'est-à-dire de calculer le potentiel électrostatique à proximité de la surface, via le calcul de la densité surfacique de charge  $\sigma$  (en  $\text{C m}^{-2}$ ) :

$$\sigma = \int_0^{d_2} \rho(x) dx, \quad (51)$$

$$\text{où} \quad \rho = \sum_i q_i c_i \quad (52)$$

est la densité volumique des charges près de la surface (en  $\text{C m}^{-3}$ ), avec  $q_i$  la charge de l'ion (en C).

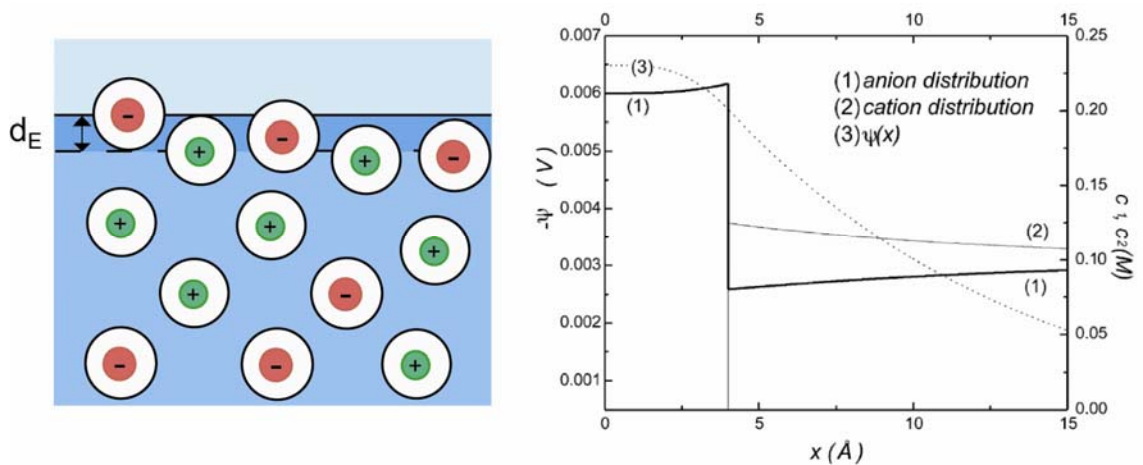


Figure 13 – Répartition ionique à l'interface eau – air lorsque les anions hydratés sont attirés à l'interface et les cations hydratés sont repoussés de la surface (même rayon pour les deux espèces;  $\epsilon_f = 80$ ,  $T = 300$  K,  $d_1 = d_2 = 4$  Å,  $c_E = 0,1$  mol L<sup>-1</sup>,  $W_1 = 1$  k<sub>b</sub>T, d'après Manciu & Ruckenstein, 2003).

Lorsque  $W_1 = 0$ , la couche située entre 0 et  $d_1$  possède un déficit d'anions par rapport à leur concentration dans l'eau « bulk » à cause de la présence du potentiel électrostatique  $\psi$  (voir l'équation ( 26 ) pour les concentrations ioniques). Les cations sont entièrement repoussés de cette couche. Par contre, lorsque le potentiel  $W_1 > 0$ , il existe une compétition entre le potentiel  $W_1$  et le potentiel électrostatique moyen  $\psi$  (négatif) dû au déséquilibre des charges entre les cations et anions à l'interface. Pour les faibles concentrations dans la solution aqueuse, le terme  $W_1$  domine à priori les interactions entre les anions et l'interface, et ceux-ci sont en excès par rapport à leur concentration dans la solution aqueuse. Quand la concentration ionique dans la solution « bulk » augmente, le potentiel  $\psi$  augmente, et peut dominer le potentiel  $W_1$ . Ainsi, la tension de surface peut baisser en fonction de la force ionique dans la solution aqueuse (à condition que le puits de potentiel  $W_1$  soit suffisamment élevé), puis augmenter à nouveau. La Figure 14 montre le potentiel de surface, à la distance  $d_E$  de la surface (dans le cas particulier où les rayons de l'anion et du cation sont égaux :  $d_1 = d_2 = d_E$ ) et la tension de surface résultante.

Manciu et Ruckenstein (2003) ont appliqué cette approche à la détermination du potentiel zeta de bulles d'air dans une solution de NaCl. Les mesures expérimentales de mobilité électrophorétique (application d'un champ électrique de faible intensité aux bornes d'un milieu contenant des bulles d'air), réalisées par Li & Somasundaran (1991), suggèrent que le potentiel de surface décroît en fonction de la force ionique de la solution aqueuse (sauf peut-être pour les pH acides) et augmente avec le pH. D'après ce qui précède, et à l'instar de Karraker & Radke (2002), Manciu & Ruckenstein (2003) ont dû considérer l'adsorption de l'ion OH<sup>-</sup> à l'interface (selon une description de type complexation de surface avec un nombre de sites constant) afin de retrouver la tendance observée.

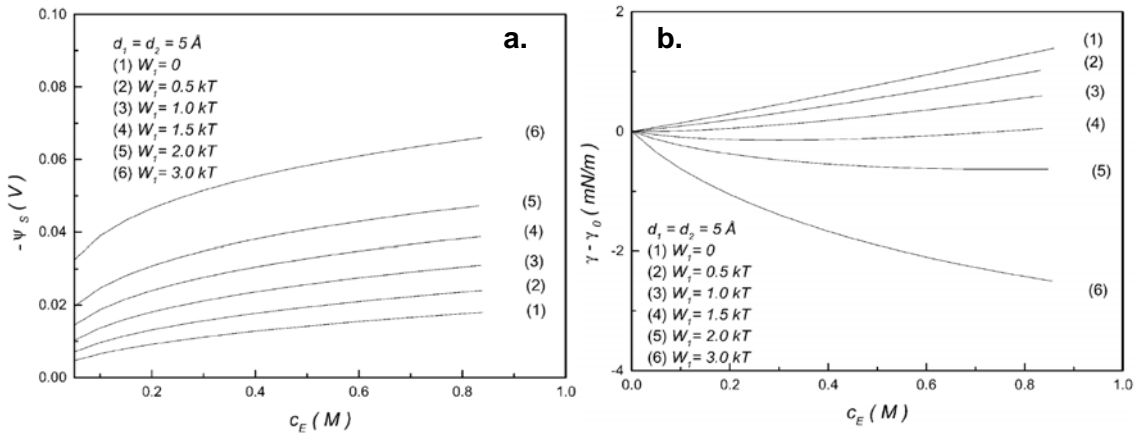


Figure 14 – Anions adsorbés à l’interface et cations repoussés de la surface (rayon de l’anion  $d_1 =$  rayon du cation  $d_2 = d_E$ ). a) Potentiel de surface et b) tension de surface en fonction de la concentration ionique dans la solution aqueuse ( $\epsilon_f = 80$ ,  $T = 300$  K; d’après Manciu & Ruckenstein, 2003).

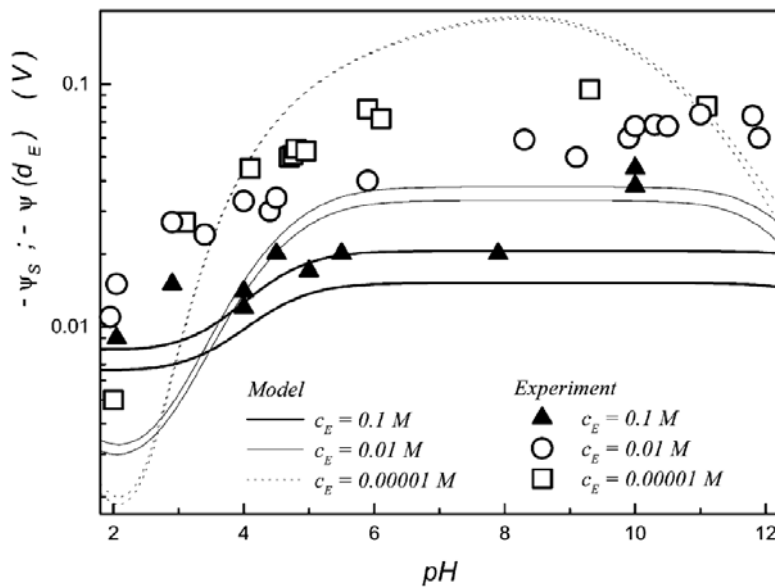


Figure 15 – Déterminations expérimentales du potentiel zeta à l’interface eau / air en présence de NaCl en fonction du pH. Rayons ioniques  $d_1 = d_2 = 4$  Å,  $W_1 = 0,5 k_b T$ ,  $K_{OH}' = 10^{-10}$  M,  $N = 5.0 \times 10^{16}$  sites /  $m^2$ ,  $\epsilon_f = 80$ ,  $T = 300$  K (d’après Manciu & Ruckenstein, 2003).

Le potentiel électrostatique  $\psi_d = \psi(d_E)$  au début de la couche diffuse ainsi que le potentiel  $\psi_s = \psi(0)$  ont pu être calculés. La Figure 15 montre la distribution des potentiels électriques  $\psi_d$  et  $\psi_s$  en fonction du pH dans le cas d'une solution de NaCl.

Pour les faibles valeurs de pH (pH < 3), la distribution asymétrique des ions due à leur taille différente provoque une augmentation du potentiel de surface en fonction de la concentration ionique dans l'eau « bulk ». Pour les valeurs du pH plus élevées, les ions hydroxydes influencent davantage les distributions ioniques à la proximité de la surface. Ces ions étant chargés négativement, l'augmentation de la force ionique dans l'eau « bulk » va écranter la surface (les cations compensant les charges négatives des ions hydroxydes à l'interface) et par conséquent baisser le potentiel électrique de surface.

Des résultats similaires concernant le potentiel électrique de surface peuvent être obtenus en employant les forces de Van der Waals en considérant  $B_1 < 0$  et  $B_2 > 0$  et une distance de « cut-off » donnée. Mais ceci suppose que les cations soient repoussés et que les anions soient attirés par les forces de Van der Waals, ce qui est en contradiction avec la théorie de Van der Waals (Derjaguin & Landau, 1941).

### 3.3.3. Tension de surface dans le cas des solutions acides

Pour des forces ioniques modérées ( $>10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>) et certains types d'électrolytes (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>), l'adsorption des ions OH<sup>-</sup> à l'interface ne peut justifier la baisse de la tension de surface en fonction de la salinité. Les électrolytes concernés sont notamment des acides générant des solutions quasi exemptes d'ions OH<sup>-</sup>. Cette observation (cf. Figure 9, Weissenborn & Pugh, 1996) suggère que les ions hydrogène s'adsorbent à l'interface. Manciu & Ruckenstein (2003) supposent que seule la solvation du cation de taille inférieure à l'anion ( $d_2 < d_1$ ) explique cette observation, en excluant le rôle des interactions de Van der Waals. Ces auteurs considèrent que les ions hydrogène auraient la possibilité de passer à l'interface et d'être ainsi attirés par les anions, ce qui ne serait pas le cas des ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>. La Figure 16 montre la variation de la tension de surface calculée par Manciu & Ruckenstein (2003) en fonction de la concentration ionique dans l'eau « bulk ».

## 3.4. APPROCHES DE LI ET LU (2001) ET HU ET LEE (2004)

Li & Lu (2001) se sont intéressés à la description de la tension superficielle de solutions fortement salines et se basant *i)* sur le formalisme de Pitzer afin de décrire correctement l'activité des espèces aqueuses dans la solution saline loin de l'interface, et *ii)* sur un modèle d'adsorption de type Langmuir pour décrire l'excès (ou le déficit) d'ions dans la région interfaciale.

L'expression fondamentale de la tension superficielle d'une solution saline telle qu'utilisée par Li et Lu (2001), et déduite de l'équation d'adsorption de Gibbs, est la suivante :

$$\gamma - \gamma(0) = k_b T \times \sum_i f(m_i). \quad (53)$$

Ces auteurs ne considèrent pas les interactions électrostatiques à l'interface car ils supposent que, dans le domaine de force ionique qu'ils explorent, principalement compris entre 1 et 10 mol L<sup>-1</sup>, les effets électrostatiques sont écrantés à cause des hautes forces ioniques. De plus, Li & Lu (2001) ne tiennent pas compte de l'interaction spécifique de l'anion et du cation avec la surface. Or, d'après Manciu & Ruckenstein (2003), c'est la différence de comportement des anions et cations à l'interface, exprimé par le caractère « kosmotrope » ou « chaotrope », qui est responsable des variations de la tension de surface en fonction de la concentration du soluté ajouté dans la solution aqueuse.

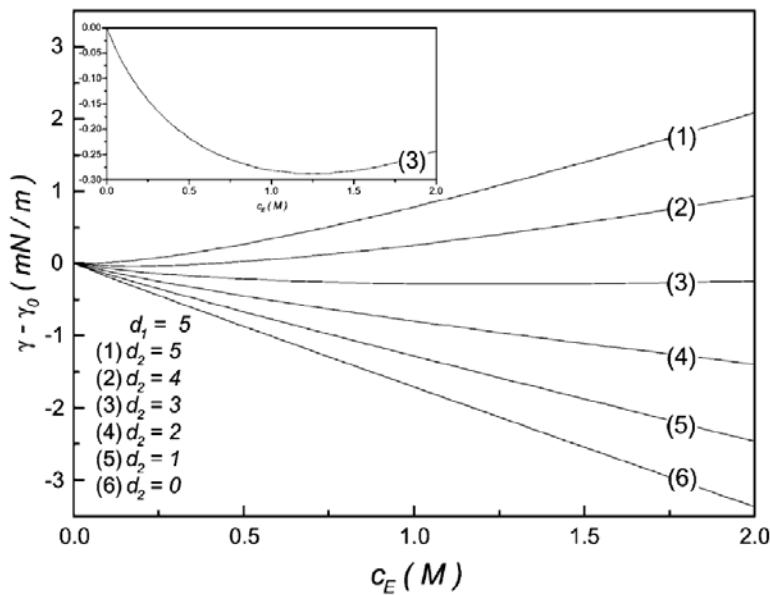


Figure 16 – Variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration ionique dans l'eau « bulk ». Rayons ioniques  $d_1 = 5 \text{ \AA}$ ,  $d_2 \leq d_1$ ,  $W_1 = 1 k_b T$ ,  $\epsilon_f = 80$ ,  $T = 300 \text{ K}$  (d'après Manciu & Ruckenstein, 2003).

Selon Li et Lu (2001), le terme  $f(m_i)$  de l'équation ( 53 ) peut prendre deux formes distinctes. Dans un premier cas, l'adsorption (positive ou négative) des ions dans la zone interfaciale solution-air est non compétitive ; dans un second cas, l'adsorption est compétitive. Les auteurs semblent ne pas avoir pu déterminer les critères permettant de connaître *a priori* les cas de figure correspondant à l'un ou l'autre type d'adsorption, sachant que la question ne se pose pas pour des solutions mono-électrolytiques. A l'instar de Desnoyer *et al.*, 1997, Li & Lu (2001) utilisent un isotherme de Langmuir pour caractériser l'adsorption (positive ou négative) du soluté inorganique à l'interface. Dans le cas de l'adsorption non compétitive des ions dans la zone interfaciale solution-

air, et pour un électrolyte  $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$ , avec  $\nu_M$  le coefficient stœchiométrique du cation et  $\nu_X$  celui de l'anion, on a (Desnoyer *et al.*, 1997) :

$$f(m_{MX}) = \Gamma_{MX}^{w0} \ln \left( \frac{1}{1 + K_{MX} a_{MX}} \right). \quad (54)$$

$\Gamma_{MX}^{w0}$  est l'excès / défaut d'électrolyte MX à saturation (symbolisée par l'exposant 0) dans la zone interfaciale (en moles de sites / m<sup>2</sup>) ;

$K_{MX}$  correspond à la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption de l'électrolyte MX sur la surface, égale au rapport des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption de l'électrolyte ;

$a_{MX} = (\nu_M)^{\nu_M} (\nu_X)^{\nu_X} (\gamma_{MX} m_{MX})^{\nu_M + \nu_X}$  est l'activité de l'électrolyte MX,  $\gamma_{MX}$  étant son coefficient d'activité moyen.

Dans le cas de l'adsorption compétitive des ions dans la zone interfaciale solution-air, et pour l'électrolyte  $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$ , on a plutôt :

$$f(m_{MX}) = \Gamma_{MX}^{w0} \ln \left( 1 - \frac{K_{MX} a_{MX}}{1 + \sum_k K_k a_k} \right), \quad (55)$$

la somme  $\sum_k$  incluant tous les électrolytes de la solution.

Les paramètres d'ajustement du modèle de Li et Lu (2001) sont simplement les termes  $\Gamma_i^{w0}$  et  $K_i$ , pour tout composé dissous  $i$ . Ils peuvent être déterminés à partir de solutions mono-électrolytiques pour ensuite être utilisés pour estimer la tension superficielle de mélanges de solutions électrolytiques. Li et Lu (2001) ont supposé ces paramètres constants vis-à-vis de la température et de la pression, ce qui contribue à limiter l'applicabilité de leur modèle à un domaine relativement restreint en température (entre 288.15 et 353.15 K) et, *a priori*, à la pression atmosphérique. L'utilisation du formalisme de Pitzer adapté aux températures et aux pressions variables doit permettre de calculer une contribution à la variation de la tension superficielle d'une solution saline.

L'extension de l'applicabilité du modèle de Li et Lu (2001) aux températures et pressions variables doit être envisageable en considérant que ces paramètres influent sur les termes  $\Gamma_i^{w0}$  et  $K_i$ . Le sens physique donné à ces termes autorise cette hypothèse. Mais, pour définir cette dépendance, il faut disposer des données expérimentales appropriées.

Au cours de leurs travaux, Li et Lu (2001) ont appliqué leur modèle à 45 solutions mono-électrolytiques à température constante, et à 23 solutions mono-électrolytiques à température variable. Les paramètres d'ajustement ainsi déterminés pour des solutions mono-électrolytiques leur ont permis de calculer de façon prédictive et avec succès les

tensions superficielles de 11 solutions électrolytiques binaires et de 5 solutions électrolytiques ternaires.

L'amélioration apportée par ce modèle par rapport aux précédents modèles proposés par la même équipe (Li *et al.*, 1999 ; Yu *et al.*, 2000) est significative. Cependant, le choix *a priori* du type d'adsorption à l'interface (compétitive ou non) reste à ce jour une limitation aux capacités d'extrapolation du modèle aux solutions de mélanges d'électrolytes.

Plus récemment, Hu et Lee (2004) ont proposé une approche différente de la notion de mélange d'électrolytes. En se basant sur les travaux de Patwardhan et Kumar (1986a,b, 1993), ces auteurs suggèrent que les propriétés d'une solution aqueuse de mélange d'électrolytes peuvent être simplement déterminées à partir des mêmes propriétés caractérisant les solutions aqueuses mono-électrolytiques à la même force ionique.

Formellement, ce principe appliqué à la tension superficielle  $\gamma$  d'une solution multi-électrolytique se traduit de la manière suivante :

$$\gamma = \sum_i y_i \gamma_i^\circ, \quad (56)$$

où  $y_i$  est défini par :  $y_i = \frac{m_i}{m_i^\circ}$  ;

$m_i$  est la molalité de  $i$  dans la solution multi-électrolytique ;

$m_i^\circ$  est la molalité de  $i$  dans la solution mono-électrolytique de même force ionique que la solution multi-électrolytique ;

$\gamma_i^\circ$  est la tension superficielle de la solution mono-électrolytique (contenant  $i$ ) de même force ionique que la solution multi-électrolytique.

Cette formulation est très simple, mais elle montre immédiatement une limite d'application liée à la grande variabilité de solubilité des sels. Par exemple, un électrolyte  $i$  relativement peu soluble peut être présent (sous forme dissoute) en faibles quantités dans une solution multi-électrolytique très chargée en sels solubles. Dans ce cas, la force ionique maximale pour laquelle  $\gamma_i^\circ$  peut être connue est très inférieure à la force ionique de la solution multi-électrolytique dont on cherche la tension superficielle. En d'autres termes,  $\gamma_i^\circ$  ne peut pas être mesurée pour la force ionique équivalente à celle de la solution multi-électrolytique. D'un autre point de vue, si l'électrolyte  $i$  est présent en faible quantité dans la solution multi-électrolytique, son impact sur la tension superficielle doit être limité, mais de façon non triviale.

Néanmoins, sur la gamme de salinité valide, cette approche simple permet de décrire correctement, et sans hypothèse sur la notion d'adsorption compétitive, l'évolution de la tension interfaciale d'une solution multi-électrolytique (ou sa tendance). Ainsi, une approche hybride faisant appel au modèle de Hu et Lee (2004) afin d'orienter le choix entre une adsorption de type compétitif ou non, suivi de l'utilisation du modèle de Li et



Lu (2001) apparaît comme une méthode intéressante pour le calcul prédictif de la tension superficielle d'une solution aqueuse multi-électrolytique.

A titre d'exemple, les différents modèles décrits ci-dessus [adsorption non compétitive de Li et Lu (2001), adsorption compétitive des mêmes auteurs, et modèle de Hu et Lee (2004) combiné à celui de Li et Lu (2001) pour les solutions mono-électrolytiques] ont été utilisés pour calculer la tension superficielle du mélange  $\text{HNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , à 25°C, 1 bar. Les résultats de ces calculs sont reportés sur la Figure 17.

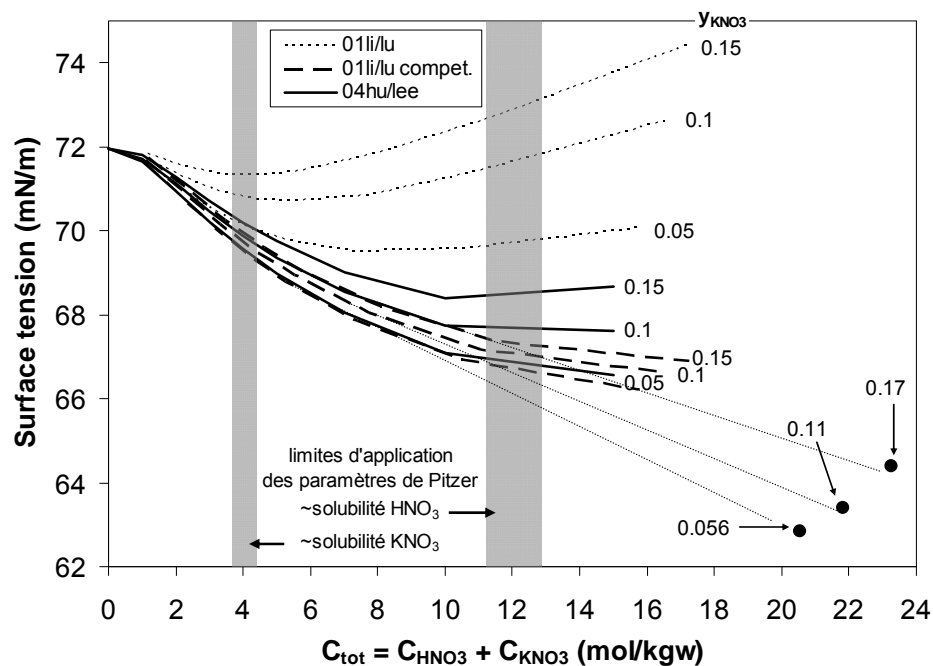


Figure 17 – Tension superficielle calculée d'un mélange de solutions électrolytiques ( $\text{KNO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) en fonction de la concentration en  $\text{HNO}_3$  et en  $\text{KNO}_3$ , cf. texte.

Pour comparaison, les données expérimentales rapportées par Abramzon et Gaukhberg (1993) pour une solution contenant 19.4 mol  $\text{HNO}_3$ /kgw et 1.2, 2.4 et 3.9 mol  $\text{KNO}_3$ /kgw sont également reportées sur la Figure 17 (cercles noirs). Ces concentrations correspondent à des contributions  $y_{\text{KNO}_3}$  de  $\text{KNO}_3$  à la force ionique de la solution respectivement égales à 0.56, 0.11 et 0.17, selon la définition donnée par Hu et Lee (2004), cf. éq. ( 56 ).

Les calculs sont effectués pour trois valeurs de  $y_{\text{KNO}_3}$  (0.05, 0.1 et 0.15) et des concentrations variables de  $\text{HNO}_3$ . Malgré la limite d'applicabilité des paramètres de Pitzer, les concentrations considérées ont été étendues jusqu'à 15 mol  $\text{HNO}_3$ /kgw pour

l'exercice. Rappelons que l'approche de Hu et Lee (2004) requiert le calcul de l'activité moyenne de  $\text{KNO}_3$  dans une solution mono-électrolytique de même force ionique.

L'observation de la Figure 17 montre que le modèle d'adsorption non compétitive de Li et Lu (2001) est, pour le mélange d'électrolytes considéré, de moindre qualité que les deux autres modèles. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par ces mêmes auteurs. Les deux autres modèles fournissent des résultats comparables jusqu'à une force ionique de l'ordre de 3 eq/kgw. Au-delà, le modèle d'adsorption compétitive de Li et Lu (2001) semble légèrement supérieur à celui de Hu et Lee (2004) pour reproduire l'évolution de la tension superficielle du mélange électrolytique  $\text{HNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . En effet, il semble que, qualitativement, les tendances d'évolution de la tension superficielle du mélange électrolytique considéré soient correctement décrites par le modèle d'adsorption compétitive jusqu'à une force ionique de 8 eq/kgw. Le prolongement linéaire des courbes calculées par cette approche rejoignent visuellement les points expérimentaux correspondant à des contributions  $\gamma_{\text{KNO}_3}$  semblables à celles considérées pour les calculs.

### 3.5. CONCLUSION

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent la description théorique de la tension interfaciale entre une solution aqueuse et un gaz. A l'issue d'une étude bibliographique, deux principaux modèles présentent un intérêt pour le contexte du stockage de  $\text{CO}_2$ , notamment pour maîtriser le comportement physico-chimique des saumures générées par les phénomènes d'assèchement dans le proche puits. Les approches suivies dans chacun de ces modèles sont très différentes, ce qui leur confère une complémentarité intéressante. Le premier type de modèle, développé par Manciu et Ruckenstein (2003), considère les effets de la solvatation de l'ion à l'interface eau – air afin de décrire la variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration ionique dans l'eau « bulk ». Le second type de modèle, développé par Li et Lu (2001) porte sur la description des tensions interfaciales pour les hautes forces ioniques, dans des solutions multi-électrolytiques et repose sur le formalisme de Pitzer pour le calcul des activités des espèces aqueuses et sur une représentation de type Langmuir pour l'adsorption des ions à l'interface.

Selon l'approche de Manciu & Ruckenstein (2003), les comportements de la tension interfaciale sont spécifiques aux ions considérés ; ils dépendent des interactions entre le soluté et le solvant. Les ions de type « structure-making » (souvent de petite taille) auraient tendance à être repoussés de l'interface car ils ne peuvent s'hydrater convenablement, ce qui n'est pas le cas des ions « structure-breaking » (de grande taille généralement) qui auraient plus de facilité notamment à organiser leurs liaisons hydrogène à l'interface. Pour certains électrolytes ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) et dans un certain domaine de force ionique, la sélection d'une distance « cut-off » donnée (où il n'existe pas d'ions) peut suffire à décrire la variation de la tension interfaciale suivant la concentration ionique. De plus, Manciu & Ruckenstein (2003) ont incorporé l'adsorption des ions hydroxydes à la surface afin de retrouver les variations expérimentales du potentiel électrique de surface, zeta, en fonction du pH et de la force ionique. Le rôle

de la solvatation est alors prépondérant. Les mécanismes sont les suivants : si les cations ne peuvent approcher l'interface, alors les anions seront aussi repoussés de l'interface à cause du potentiel électrique créé par la distribution ionique asymétrique. En conséquence, la tension interfaciale augmentera en fonction de la concentration ionique (cas de NaCl ou KCl par exemple). En revanche, si les cations ont la possibilité d'approcher l'interface, alors il existe une accumulation des ions à l'interface conduisant à un faible potentiel de surface, et responsable d'une baisse de la tension interfaciale (cas des acides HCl, HNO<sub>3</sub> ou HClO<sub>4</sub>).

Le modèle de Li et Lu (2001) appliqué à des solutions mono-électrolytiques permet de décrire convenablement l'évolution de la tension superficielle en fonction de la force ionique de la solution. Ce modèle doit être appliqué en cohérence avec la base de données de paramètres de Pitzer qui a permis d'établir les paramètres idoines. L'excès ou le déficit d'ions à l'interface par rapport à la solution « bulk » est décrit par une isotherme de type Langmuir.

Le modèle de Li et Lu (2001) peut également décrire convenablement l'évolution de la tension superficielle d'un mélange d'électrolytes. Mais son potentiel d'extrapolation à d'autres mélanges d'électrolytes est limité par la nécessité de choisir *a priori* le type d'adsorption à l'interface (compétitive ou non).

Par ailleurs, il semble que la tendance d'évolution de la tension superficielle d'une solution multi-électrolytique puisse être convenablement décrite en première approximation par la méthode de Hu et Lee (2004). Par suite, cette méthode pourrait éventuellement être utilisée pour sélectionner simplement le type d'adsorption (compétitive ou non) à appliquer avec le modèle de Li et Lu (2001). D'autres cas tests devraient être réalisés pour valider ou invalider cette stratégie.

Enfin, il semble que dans l'intervalle de température (20 à 50°C) considéré par Li et Lu (2001), les paramètres du modèle puissent être considérés constants.

A ce stade de l'étude, les deux types de modèles présentent un intérêt significatif pour le projet ProchePuits. Toutefois, une étape d'application numérique du modèle de Manciu et Ruckenstein (2003) doit encore être effectuée pour en évaluer la pertinence et le potentiel d'extension à des systèmes d'électrolytes multivalents, non symétriques, voire multi-électrolytiques. Quant au modèle de Li et Lu (2001), il est nécessaire d'évaluer dans quelle mesure il peut être appliqué à un système dont la phase gazeuse est du CO<sub>2</sub> supercritique, et s'il est possible de lui conférer un caractère plus prédictif dans le cas de solutions aqueuses multi-électrolytiques de composition variable.

La possibilité de combiner les deux types de modèles sera évaluée dans la suite du projet.

Enfin, l'exploitation de données expérimentales, telles que celles obtenues par Chalbaud *et al.* (2009), dans le cadre théorique présenté ici, constituera un résultat important pour le volet 4 de ce projet.



## 4. Conclusions

Le présent rapport constitue le premier livrable du projet ANR ProchePuits. Les résultats préliminaires de calculs de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses capillaires, ainsi que des éléments de réflexion sur les modèles disponibles pour décrire les interfaces gaz – solution aqueuse (ou solide – solution aqueuse) y sont présentés.

Concernant la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses capillaires, les premiers résultats obtenus montrent que celle-ci augmente de façon significative lorsque la pression interne de l'eau porale diminue. Mais du point de vue du bilan de matière dans le système poral, cette augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub> ne permet pas de compenser la diminution de la quantité d'eau accompagnant l'arrivée du CO<sub>2,sc</sub>. Au final, la quantité de CO<sub>2</sub> dissous diminue très fortement dès l'apparition du CO<sub>2</sub> supercritique dans la porosité. Dans le même temps, la quantité de CO<sub>2</sub> stocké dans la porosité augmente fortement compte tenu de la masse volumique de la phase supercritique, laquelle dépend de la pression d'injection.

L'étape suivante est d'inclure l'effet de la salinité sur ce bilan afin de se rapprocher du contexte réel du proche puits d'injection du CO<sub>2</sub>.

Concernant les modèles de description de la tension interfaciale eau – air, les différents mécanismes élémentaires évoqués dans la littérature ont été revus en détail (effets électrostatiques sur les ions assimilés à des charges ponctuelles, théorie des "image forces", forces de Van der Waals, etc.). De manière générale, peu de modèles compatibles avec la modélisation géochimique peuvent s'appliquer à des solutions aqueuses peu concentrées à très concentrées.

Deux approches intéressantes ont été présentées. La première est celle proposée par Manciu & Ruckenstein (2003). Elle permet de décrire les comportements de la tension interfaciale spécifiques aux ions considérés, en se basant sur l'étude des interactions entre le soluté et le solvant. Les ions de type « structure-making » (souvent de petite taille) auraient tendance à être repoussés de l'interface car ils ne peuvent s'hydrater convenablement, ce qui n'est pas le cas des ions « structure-breaking » (de grande taille généralement) qui auraient plus de facilité notamment à organiser leurs liaisons hydrogène à l'interface. La seconde approche présentée dans ce rapport est celle proposée par Li et Lu (2001). Elle repose sur une description de type Langmuir pour décrire l'excès ou le déficit d'ions à l'interface par rapport à la solution aqueuse "bulk", et sur le formalisme de Pitzer pour déterminer les coefficients d'activité des espèces aqueuses loin de l'interface, dans des solutions salées à très fortement salées.

L'évaluation de ces approches prometteuses doit être poursuivie. En particulier, dans un prochain rapport du volet 4, des applications numériques seront effectuées sur des cas concrets et dont les résultats seront comparés les uns aux autres, ainsi qu'aux mesures expérimentales. Une utilisation couplée des deux approches pourrait être mise à l'étude pour en améliorer la pertinence.



## 5. Bibliographie

- Abramzon A. A. and Gaukhberg R. D. (1993) Surface tension of aqueous solutions of inorganic salts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 66, 1428-1438; 1665-1674; 1897-1906; 2145-2156.
- André L., Audigane P., Azaroual M., and Menjot A. (2007) Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO<sub>2</sub>-liquid interface during CO<sub>2</sub> injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management*, 48(6), 1782-1797.
- Basu S., Sharma M.M. (1994), Effect of Dielectric Saturation on Disjoining Pressure in Thin Films of Aqueous Electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 165 (2), 355-366.
- Boström M., Williams D.M.R., et Ninham B.W. (2001), Surface Tension of Electrolytes: Specific Ion Effects Explained by Dispersion Forces, *Langmuir*, 17, 4475-4478.
- Chalbaud C., Robin M., Lombard J. M., Martin F., Egermann P., and Bertin H. (2009) Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO<sub>2</sub> storage. *Advances in Water Resources*, 32(1), 98-109.
- Chapman D.L. (1913), A Contribution to the Theory of Electrocapillarity, *Phil. Mag.*, 25, 475-481.
- Chiquet P., Daridon J.-L., Broseta D., and Thibeau S. (2007), CO<sub>2</sub>/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO<sub>2</sub> geological storage, *Energy Conversion and Management*, 48(3), 736-744.
- Collins K.D. (1997), Charge density-dependent strength of hydration and biological structure, *Biophys. J.*, 72, 65-76.
- Derjaguin B.V., Landau L. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochim. (URSS)*, 14, 633-662.
- Desnoyer C., Masbernat O., and Gourdon C. (1997) Predictive model for the calculation of interfacial tension in nonideal electrolytic systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191, 22-29.
- Drummond S. E., Jr. (1981) Boiling and mixing of hydrothermal fluids: Chemical effects on mineral precipitation, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania.
- Flatt R. J. (2002) Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of Crystal Growth*, 242(3-4), 435-454.
- Gibbs J.W. (1928), The Collected Works of J. Willard Gibbs, vol. 1, Longmans, Green.
- Gouy G. (1910), Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique Théorique Appliquée*, 4(9), 457-468.

- Grahame D.C. (1947), The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chemical Reviews*, 41, 441-501.
- Hamaker H.C. (1937), The London – van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, 4(10), 1058-1072.
- Helgeson H. C., Kirkham D. H., and Flowers G. C. (1981), Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. *American Journal of Science*, 281, 1249-1516.
- Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., Dill K.A. (2002), How ions affect the structure of water, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(41), 12302-12311.
- Hu Y.-F. and Lee H. (2004) Prediction of the surface tension of mixed electrolyte solutions based on the equation of Patwardhan and Kumar and the fundamental Butler equations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(2), 442-448.
- Hunter R.J. (1981), Zeta potential in colloid science: Principles and applications, *Academic Press, London*.
- Hunter R.J. (1987). *Foundations of Colloid Science*, Oxford Science Publications.
- IAPWS (1994) IAPWS release on surface tension of ordinary water substance. Executive Committee Meeting, 4 p.
- Johansson K., Eriksson J.C. (1972), Determination of  $dy/dT$  for water by means of a differential technique, *J. Colloid Interface Sci.*, 40(3), 398-405.
- Jones G., Ray W.A. (1937), The Surface Tension of Solutions of Electrolytes as a Function of the Concentration. I. A Differential Method for Measuring Relative Surface Tension, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, p. 187.
- Jungwirth P., Tobias D.J. (2001), Molecular structure of salt solutions: a new view of the interface with implications for heterogeneous atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem.*, 105, 10468-10472.
- Jungwirth P., Tobias D.J. (2006), Specific ion effects at the air/water interface, *Chemical Reviews*, 106, 1259-1281.
- Levine S., Bell G. M. (1966), Modified Poisson-Boltzmann equation and free energy of electrical double layers in hydrophobic colloids, *Discuss. Faraday Soc.*, 42, 69-80.
- Karraker K.A., Radke C.J. (2002), Disjoining pressures, zeta potentials and surface tensions of aqueous non-ionic surfactant/electrolyte solutions: theory and comparison to experiment, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 96, 231-264.
- Lassin A., Azaroual M. (2001), Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques : I. Extension du modèle HKF-révisé et intégration des phénomènes capillaires. Rapport BRGM/RP-51306-FR, 138 p.
- Lassin A., Pinault J.-L., and Azaroual M. (2003) Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques : II. Elaboration d'un code de calcul spécifique. Rapport BRGM/RP-52010-FR, pp. 116.



- Lassin A., Azaroual M., and Mercury L. (2005) Geochemistry of unsaturated soil systems: aqueous speciation and solubility of minerals and gases in capillary solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 69, 5187-5201.
- Lehner F. K. (1995) A model for intergranular pressure solution in open systems. *Tectonophysics*, 245(3-4), 153-170.
- Leroy P., Lassin A., Azaroual M., Etude des propriétés physico-chimiques de l'interface solide/liquide des systèmes géologiques multiphasiques confinés (Rapport en préparation)
- Li C., Somasundaran P., Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions—Effect of magnesium (1991), *Journal of Colloid and Interface Science*, 146 (1), 215-218.
- Li Z.-B., Li Y.-G., and Lu J.-F. (1999) Surface tension model for concentrated electrolyte aqueous solutions by the Pitzer equation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 1133-1139.
- Li Z., Lu B.C.-Y. (2001), Surface tension of aqueous electrolyte solutions at high concentrations — representation and prediction, *Chemical Engineering Science*, 5 (8), 2879-2888.
- Lyklema J. (1991), *Fundamentals of Interface and Colloid Science* 1, Academic Press, London.
- Manciu M., Ruckenstein E. (2003), Specific ion effects via ion hydration: I. Surface tension, *Advances in Colloid and Interface Science*, 105 (1-3), 63-101.
- Manciu M., Ruckenstein E. (2006), Ions at the air/water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (2), 541-544.
- Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., and Tardy Y. (2003) Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1769-1785.
- Mercury L., Pinti D. L., and Zeyen H. (2004) The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth & Planetary Science Letters*, 223, 147-161.
- Moriyoshi T., Kita T., Uosaki Y. (1993), Static relative permittivity of carbon dioxide and nitrous oxide up to 30 MPa, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 97 (4), 589-596.
- Neumann A. W., Spelt J. K., Eds, (1996) *Applied surface thermodynamics*. Surfactant Science Series, 63, Marcel Dekker, Inc., 646 p.
- Ninham B.W., Yaminsky V. (1997), Ion Binding and Ion Specificity: The Hofmeister Effect and Onsager and Lifshitz Theories, *Langmuir*, 13 (7), 2097-2108.
- Onsager L., Samaras N.N.T. (1934), The Surface Tension of Debye-Hückel Electrolytes, *J. Phys. Chem.*, 2, 528-536.
- Patwardhan V. S. and Kumar A. (1986a) A unified approach for prediction of thermodynamic properties of aqueous mixed-electrolyte solutions. Part I: Vapor pressure and heat of vaporization. *AIChE Journal*, 32(9), 1419-1428.

- Patwardhan V. S. and Kumar A. (1986b) A unified approach for prediction of thermodynamic properties of aqueous mixed-electrolyte solutions. Part II: Volume, thermal, and other properties. *AIChE Journal*, 32(9), 1429-1438.
- Patwardhan V. S. and Kumar A. (1993) Thermodynamic properties of aqueous solutions of mixed electrolytes: A new mixing rule. *AIChE Journal*, 39(4), 711-714.
- Pettenati M., Mercury L., and Azaroual M. (2008) Capillary geochemistry in non-saturated zone of soils. Water content and geochemical signatures. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3799-3818.
- Rossi C., Nimmo J.R. (1994) Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness. *Water Resour. Res.* 30, 701-708
- Ruckenstein E., Schiby D. (1985), Effect of the excluded volume of the hydrated ions on double-layer forces, *Langmuir*, 1(5), 612 -615.
- Ruckenstein E., Manciu M. (2002), The Coupling between the Hydration and Double Layer Interactions, *Langmuir*, 18(20), 7584-7593.
- Sahai N., Sverjensky D.A. (1997a), Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2827-2848.
- Sahai N., Sverjensky D.A. (1997b), Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826.
- Scherer G. W. (2004) Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1613-1624.
- Shock E. L., Oelkers E. H., Johnson J. W., Sverjensky D. A., and Helgeson H. C. (1992) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molal properties to 1000°C and 5 kbar. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 88, 803-826.
- Steiger M. (2005a) Crystal growth in porous materials - I: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth*, 282, 455-469.
- Steiger M. (2005b) Crystal growth in porous materials - II: Influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, 282, 470-481.
- Stern O. (1924), Zur Theorie der Electrolytischen Doppelschicht, *Z. Elektrochem.*, 30, 50822.
- Tanger J. C., IV and Helgeson H. C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science* 288, 19-98.
- Wagner C. (1924), *Phys. Zeit.*, 25, p. 474.
- Wagner W. and Pruß A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31, 387-535.

- Weissenborn P.K., Pugh R.J. (1996), Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence, *Journal of Colloid and Interface Science*, 184 (2), 550-563.
- Yu Y.-X., Gao G.-H., and Li Y.-G. (2000) Surface tension for aqueous electrolyte solutions by the modified mean spherical approximation. *Fluid Phase Equilibria*, 173, 23-38.
- Zhang X. and Spiers C. J. (2005a) Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42(7-8), 950-960.
- Zhang X. and Spiers C. J. (2005b) Effects of phosphate ions on intergranular pressure solution in calcite: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (24), 5681-5691.







**Centre scientifique et technique  
Service EAU**

3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34