HAL
open science

Caractérisation géophysique et géochimique des interactions fluide-roche à l'interface eau douce-eau salée : cas des carbonates récifaux de Majorque

Charlotte Garing

To cite this version:

Charlotte Garing. Caractérisation géophysique et géochimique des interactions fluide-roche à l'interface eau douce-eau salée : cas des carbonates récifaux de Majorque. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Montpellier 2, 2011. Français. NNT : . tel-00767152

HAL Id: tel-00767152

https://theses.hal.science/tel-00767152v1

Submitted on 19 Dec 2012

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

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

UNIVERSITE MONTPELLIER II
- Sciences de Techniques du Languedoc-Roussillon –

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers
Ecole Doctorale : Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosciences, Environnement

---

Caractérisation géophysique et géochimique des interactions fluide-roche à l'interface eau douce-eau salée : cas des carbonates récifaux de Majorque

Soutenance le 20 décembre 2011

Charlotte GARING

JURY :

P. A. PEZARD	Directeur de Recherche au CNRS – Montpellier	Directeur de thèse
M. LOVELL	Professeur à l'Université de Leicester	Rapporteur
P. BEHRA	Professeur à l'ENSIACET – INP Toulouse	Rapporteur
J. CARRERA	Directeur de recherche au CSIC – Barcelone	Examinateur
D. MAINPRICE	Directeur de Recherche au CNRS – Montpellier	Examinateur
P. GOUZE	Chargé de Recherche au CNRS – Montpellier	Examinateur
C. PABIAN-GOYHENECHE	Cadre TOTAL CSTJF – Pau	Invité

Remerciements

Strasbourg. Décembre 2000. Salon de la réception de l'hôtel Maison Rouge. J'attends un certain **Philippe Pezard** que j'ai contacté afin d'en savoir plus sur les diagraphies électromagnétiques, sujet choisi pour mon projet TIPE de math sup / math spé. De passage à Strasbourg pour des cours à l'EOST, il accepte de me rencontrer et m'introduit à la géophysique pendant une bonne heure.

Montpellier. Octobre 2005. Jardin de l'université de Montpellier 2. Je recroise Philippe Pezard, qui entre temps a quitté Aix-en-Provence pour Montpellier, alors que je sors d'un cours de master 2 Gestion des mers et littoraux. Son équipe travaille alors sur un projet de salinisation des aquifères côtiers. Aussi il me propose d'effectuer mon stage de master au sein de son équipe, dans le laboratoire Géosciences Montpellier. Au cours du stage il m'encourage à faire une thèse par la suite, «le métier de chercheur me correspondant mieux que celui d'ingénieur » et je dis oui. J'avais eu plusieurs fois l'occasion de faire une thèse dans le passé, mais cette fois je n'avais pas peur. J'avais eu l'occasion de rencontrer l'équipe qui allait m'entourer, j'avais quelques années de plus et Philippe avait su trouver les bons mots.
Merci Philippe. Je ne serais sûrement pas en train d'écrire des remerciements de thèse si nos chemins ne s'étaient pas croisés.

Une fois le projet de thèse élaboré, il a fallu trouver un financeur. Cette entreprise n'a pas été des plus faciles, et je tiens alors à remercier **Philippe Lapointe**, « sénior carbonate » chez TOTAL, pour avoir cru en ce projet et initié la collaboration avec TOTAL. J'en profite au passage pour remercier toutes les personnes du service « carbonates » du CSTJF à Pau, qui m'ont toujours bien accueilli, ainsi que **Gérard Massonnat** pour avoir succéder à Philippe Lapointe. Un grand merci tout particulièrement à **Aurélien Virgone** et **Cécile Pabian-Goyheneche** pour leur suivi, soutien et gentillesse.

J'ai effectué la première partie de ma thèse au deuxième étage du fameux bâtiment 22 de l'Université de Montpellier 2, dans l'équipe de Géosciences Montpellier alors appelée « subsurface », une équipe composée de personnages tous aussi sympathiques qu'intéressants, dans des styles très différents mais reliés par cette constante d'un potentiel sourire hautement développé et d'une disponibilité hors pair, malgré des emplois du temps plutôt chargés. Par ordre chronologique, je tiens à remercier **Joëlle Gastambide**, ma première collègue de bureau, toujours serviable et de très bons conseils, et non-scientifique, un atout non négligeable qui rend les échanges très agréables au milieu d'une journée de travail intense. Mes premières missions de terrain à Majorque m'ont rapproché de **Gilles Henry**, **Denis Neyens** et **Simon Barry**, avec qui j'ai pu m'exercer aux joies de la géophysique au forage et du terrain en général, où il se passe bien souvent exactement ce que l'on n'a pas prévu…mais toujours avec patience et humour. J'ai beaucoup appris de ces MacGyvers en herbe. L'équipe

« mission » s'est ensuite séparée de Simon et Denis, remplacés par **Jéhanne Paris** et **Muriel Geeraert**, qui ont su rendre les missions à Majorque tout aussi agréables. Merci à vous. Je tiens ensuite à remercier **Didier Loggia** pour m'avoir expliqué les mesures pétrophysiques en laboratoire, qui ont représenté une bonne partie du début de thèse. J'en profite pour remercier **Pierre Azaïs** pour qui le sous-sol n'a aucun secret et qui m'a aidé à plusieurs reprises. Je remercie également les autres collègues de l'étage pour leur présence, conseils et soutien : **Stéphanie Gautier**, **Johanna Lofi**, **Christian Malière**, **Benoît Gibert**, **Bernard Célérier**, **Nataliya Denchik**, **Agathe Deleau** et **Omar Jaafar**. Je remercie tout particulièrement mes collègues de bureau, également en thèse, **Marie Violay**, **Vanessa Hébert** puis plus tardivement **Samia Dhahri**. Ah Marie et Vanessa ! Nos discussions, nos horaires tardifs, nos crises de fou rire, nos coups de gueule, nos danses secrètes, notre entraide perpétuelle pour les répétitions de présentation, relectures de mails ou textes, ou tout simplement pour ne pas craquer. Un simple merci ne suffirait pas à exprimer ma gratitude envers tous ces moments passés à vos côtés. Vous êtes formidables.

Au milieu de ma thèse, j'ai rejoins le groupe de l'équipe « subsurface » localisé, ou plutôt délocalisé, à la Maison des Sciences de l'Eau (MSE), afin de réaliser la partie expérimentale de mon travail de thèse, sous la direction de **Philippe Gouze**, qui m'a initié à l'expérimental, la modélisation ou encore la tomographie aux rayons X. Il a su être toujours présent et attentif à l'avancée de mon travail et encourageant, bien qu'il soit très occupé. J'ai beaucoup apprécié nos divers échanges tout au long de ma thèse, qu'ils soient d'ordre scientifiques, culinaires, ou autres. Je tiens également à remercier **Mohamed Kassab**, avec qui j'ai réalisé les expériences. L'expérimental, c'est un peu comme le terrain. Cela demande beaucoup de temps et d'énergie avant d'arriver à ses fins. Thank you Mohamed, you've been of great help, and a nice collegue. Merci également à **Richard Leprovost**, le MacGyver de l'équipe côté MSE, sans qui ces expériences n'auraient pu être réalisées. Son savoir-faire technique m'impressionnera toujours. Je remercie également toute l'équipe Géosciences de la MSE qui est toute aussi sympathique et compétente que celle du bâtiment 22. Merci donc à **Gérard Lods**, **Paul Jouanna**, **Jalal Dweik**, **Halidi Abdoulghafour** et **Olivier Rodriguez**. Enfin, je souhaite remercier plus particulièrement **Ousmane Mangane**, qui a toujours su se rendre disponible pour m'aider à traiter les données de tomographie RX ou juste pour prendre un café, et **Linda Luquot**, que je pourrais remercier pendant deux pages tant elle a été présente pour moi dans les bons moments comme les moments plus difficiles, du début à la fin. Elle m'a appris énormément (carottage, observations de lames minces au MEB, analyses chimiques, choix d'expériences et réflexions générales, acquisition de données de tomographie RX, traitement de ces données, rédaction d'articles et de la thèse, présentation orale,..) et m'a apporté une bonne humeur et un soutien constant (moral, mais aussi alimentaire !). Linda, mille fois merci.

Je tiens aussi à remercier **Patrice Perret**, **Eliane Nadal** et **Céline Fabregat**, grâce à qui les missions et commandes ont toujours été traitées correctement et rapidement. On les malmène un peu parfois avec des délais très courts ou des situations peu triviales, alors merci.

Merci également à **Elodie Boller** et **Paul Tafforeau** de l'ESRF à Grenoble, sans qui nous n'aurions pu acquérir d'aussi belles images de tomographie RX.

Lors de quelques séjours avec Philippe Gouze à Barcelone afin de perfectionner mon fortran, j'ai rencontré **Jesus Carrera** et **Marco Dentz**. I am very flattered to know such great scientists and you've always made the trip to Barcelona worth it. Jesus, thank you for being in my jury. I know you've read the manuscript carefully and I appreciate it just as much as I've always appreciated our discussions.

Je remercie également **Mike Lovell** et **Philippe Behra** d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Merci également à **David Mainprice**, monsieur le président du jury.

Enfin, il est bon d'être épaulé pendant toute cette période de travail, ponctuée ça et là de stress, surtout à la fin. Merci donc à **Vivien Hakoun** et **David Pecqueur**, tous deux également en thèse et à même de comprendre mes angoisses. Merci aussi aux **chats** de la MSE qui m'ont tenu compagnie la nuit et les weekends lors de mes pauses, ainsi qu'à **Rudy**, la loutre du zoo pour avoir égayé mes pauses du samedi midi. Merci à **Frans** pour m'avoir servi mon café au Egg tous les soirs des dernières semaines de la thèse. Cela m'a permis de rester éveillée et en forme plus longtemps. Merci à Piano Magic, Low, Beach House, Peter Broderick, Epic45, Grandaddy, Nils Frahm, Bill Callahan, Goldmund, Kurt Vile, Youth Lagoon, Gem Club, July Skies, Olöf Arnalds, Mum, Deerhunter, Cat Power, Soley, The Walkmen, Sigur Ros, Vashti Bunyan, Sufjan Stevens, Seabear, Grouper, Eluvium, Library Tapes, Glasser, Julianna Barwick, Josh T Pearson, The Album Leaf… bon en fait la liste est trop longue, mais merci pour votre musique, élément essentiel à ma concentration.
Un grand merci à tous mes **amis**, de Montpellier ou d'un peu partout dans le monde, pour leurs attentions et messages d'encouragement, et de manière générale pour avoir été là, même si j'avais un peu déserté la planète. La liste est longue alors je ne m'y risquerai pas. Merci à tous. Une mention spéciale pour **Elza** et **Mitch**, qui ont su embellir toute cette aventure, ce qu'ils savent faire de manière générale en toute circonstance. You're the best. Un grand merci à **Jérôme** pour sa compréhension, son soutien et sa patience.

Je souhaite enfin remercier la personne qui m'a le plus aidé et soutenu dans cette aventure, comme elle a pu le faire tout au long de ma vie, ma **maman**. Elle m'a transmis sa force en silence, a camouflé sa tristesse de ne pouvoir m'aider à résoudre des équations par un sourire réconfortant, a cuisiné pour moi des petits plats afin de supplanter les pizzas froides de fin de thèse par un délicieux bœuf bourgignon ou riz au safran. Elle est restée fidèle à elle-même, attentionnée, généreuse, à l'écoute, et souriante, malgré mes écarts d'humeur ou exigences injustifiées. Merci maman. Merci infiniment.

Table des matières

Introduction 11

Problématique 13
Objectifs 14

Partie I - Etude bibliographique 17

1. L'intrusion saline dans les réservoirs carbonatés côtiers 19

1.1. Le phénomène d'intrusion saline 19
1.1.1. Principe 19
1.1.2. Facteurs influençant l'intrusion saline 23
1.1.3. Enjeux et alternatives 25
1.2. Les réservoirs carbonatés 26
1.2.1. La géologie des carbonates 27
1.2.2. Les classifications des roches carbonatées et des types de porosité 29
1.2.3. Evolution de la porosité et hétérogénéité 33
1.3. La zone de mélange eau douce – eau salée 35
1.3.1. La diagenèse induite par mélange d'eaux 35
1.3.2. Les observations de terrain et en laboratoire 38
1.4. Le cas du réservoir de Llucmajor, Majorque 40
1.4.1. Présentation du site d'étude 40
1.4.2. Salinisation du réservoir 43

2. Les propriétés pétrophysiques des carbonates 45

2.1. La porosité 45
2.2. Les propriétés électriques 46
2.2.1. La résistivité électrique de la roche 46
2.2.2. Le facteur de formation et l'indice de cimentation 46
2.2.3. La tortuosité électrique 48
2.3. Les propriétés acoustiques 48
2.3.1. Les propriétés acoustiques des roches 48
2.3.2. Les relations vitesse – porosité dans les carbonates 49
2.4. La perméabilité 50

3. Transport réactif en milieu poreux 53

3.1. Advection 54
3.2. Dispersion 54
3.2.1. La dispersion cinématique 54
3.2.2. La diffusion moléculaire 55

3.2.3. La dispersion hydrodynamique 55
3.3. Réaction 56
3.3.1. La chimie des carbonates 57
3.3.2. Les cinétiques de dissolution/précipitation 58
3.3.3. Couplage chimie/transport 59

Partie II – Méthodes et outils 61

4. Mesures géophysiques en forage et suivi de l'intrusion d'eau salée 63

4.1. Mesures géophysiques en forage 63
4.1.1. Introduction 63
4.1.2. Résistivité électrique 64
4.1.3. Vitesses acoustiques 67
4.1.4. Imagerie optique de paroi 68
4.1.5. Propriétés du fluide 70
4.2. Observatoire in situ de résistivité électrique 70
4.3. Suivi hydrodynamique de la zone d'interface eau douce – eau salée 72
4.4. Suivi chimique multi-niveaux 74
4.4.1. Prélèvements d'eau dans le forage 74
4.4.2. Prélèvements d'eau dans la formation 75
4.4.3. Caractérisation des processus géochimiques 79

5. Mesures pétrophysiques en laboratoire 81

5.1. Carottage 81
5.2. Porosité et densité de grain 83
5.2.1. Triple pesée 83
5.2.2. Porosimétrie par injection de mercure 84
5.3. Propriétés électriques 84
5.3.1. Résistivité électrique 84
5.3.2. Facteur de formation, indice de cimentation et tortuosité 85
5.4. Vitesses acoustiques 85
5.5. Perméabilité 86

6. Imagerie des microstructures 89

6.1. Microscopie électronique à balayage 89
6.2. Microtomographie à rayons X 90
6.2.1. Acquisition des images 91
6.2.2. Traitement et analyses des images 91

7. Expériences de percolation de mélange d'eaux dans des carbonates 99

7.1. Dispositif expérimental DIAPOR 99
7.1.1. Réservoir 101
7.1.2. Pompes 103

7.1.3. Circuit de percolation 103
7.2. Protocole expérimental 105
7.2.1. Choix et préparation des échantillons de roche 105
7.2.2. Choix et préparation des eaux d'injection 108
7.2.3. Injection dans la roche et suivi du pH, de la perméabilité et de la porosité 113

Partie III – Résultats 117

8. Observation de l'intrusion d'eau salée sur le site de Ses Sitjoles 119

8.1. Caractérisation et suivi ponctuel géophysique et hydrogéochimique de l'intrusion saline (MC2-MC8) 119
8.1.1. Introduction 120
8.1.2. Materials and methods 121
8.1.3. Results and discussion 125
8.1.4. Conclusions 134
8.2. Suivi continu de la dynamique de l'interface eau douce – eau salée (MC8) 135
8.2.1. Historique de la pluviométrie 135
8.2.2. Evolution de la piézométrie, de la conductivité, de la température et du pH 138
8.3. Observatoire géophysique de la résistivité de la formation (MC9) 141

9. Etude des propriétés pétrophysiques de roches carbonatées très hétérogènes : influence de la microstructure 143

9.1. Introduction 145
9.2. Material and methods 148
9.2.1. The experimental site of Mallorca 148
9.2.2. Geophysical analysis 149
9.2.3. Petrophysical measurements 150
9.2.4. X-Ray computed microtomography 151
9.3. Results 155
9.4. Discussion 166
9.4.1. Acoustic velocity and electrical resistivity relationships to porosity 166
9.4.2. Characterization of the pore network by XRMT 168
9.4.3. Influence of the pore structure on petrophysical and flow properties 170
9.5. Conclusion 171

10. Etude expérimentale des interactions eau – roche dans des carbonates : expériences de percolation de mélanges d'eaux 175

10.1. Caractérisation initiale des roches 177
10.1.1. Majorque (94 m de profondeur) 177
10.1.2. Lavoux 183
10.1.3. Bilan 188
10.2. Expériences de percolation de mélanges eau douce – eau salée dans des roches carbonatées 189
10.2.1. Mélange à 15% d'eau salée (SW-15) 189
10.2.2. Mélange à 45% d'eau salée (SW-45) 194
10.3. Modification de la microstructure lors d'expériences de dissolution de la calcite : impact du déplacement de particules sur la perméabilité 199
10.3.1. Expériences de percolation d'eau distillée et CO_2 200
10.3.2. Mise en évidence du déplacement de particules par XRMT 210

Conclusions générales et perspectives 215

Références 223

Annexes

Introduction

Problématique

Les ressources en eau de notre planète ont longtemps été considérées comme infinies dans leur gestion au quotidien. Depuis quelques décennies, la limitation à la fois quantitative et qualitative de ces ressources se fait sentir et ne peut plus être ignorée. L'eau est en effet indispensable à la vie et aux activités agricoles, industrielles, domestiques et humaines, ainsi qu'au bon fonctionnement des écosystèmes terrestres. Depuis le début du vingtième siècle, la consommation d'eau douce mondiale a été multipliée par sept et l'Organisation des Nations Unies prévoit des besoins en eau toujours supérieurs d'ici 2025, avec une augmentation de 20% de la consommation agricole (qui représente 70% de la consommation totale d'eau douce de la planète), une consommation industrielle qui double, avec en parallèle l'accroissement de la population mondial qui renforce d'autant plus l'augmentation des besoins en eau. Au rythme actuel, l'ONU estime à 1.8 milliard la population vivant sous le seuil de rareté absolue (soit 500 m^3 par habitant et par an), une situation qui concerne déjà certains pays du pourtour méditerranéen tel que la Tunisie, Israël ou l'Espagne. La question de l'accès à l'eau se positionne au cœur de la plupart des problèmes de santé publique que connaissent les pays en développement. De nombreuses tensions géopolitiques sont également directement liées aux ressources en eau.

Face à la nécessité rapide d'une prise de conscience générale, le parlement européen établit en 2000 la directive-cadre sur l'eau (2000/60/CE) visant à établir un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau pour une protection globale des ressources en eau (superficielles, souterraines, de transition et côtières), l'impératif majeur étant un bon état écologique et chimique des masses d'eau pour 2015. Cette directive donne naissance à la directive de 2006 (2006/118/CE) plus spécifiquement pour la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.

Les ressources d'eaux souterraines sont particulièrement menacées en zone côtière où la forte densité démographique, et par conséquent les sollicitations des nappes d'eau douce littorale pour les usages agricoles, industrielles, touristiques et domestiques excèdent souvent la recharge en eau douce de ces nappes. La situation est d'autant plus marquée dans les pays du sud soumis à un climat aride ou semi-aride et en contexte insulaire ou la ressource est entourée d'eau de mer, et tout spécialement lorsque ces zones attirent de nombreux touristes qui font remarquablement accroître la demande en eau pendant des périodes estivales où les nappes d'eau douce se trouvent déjà au plus mal.

La conséquence majeure de la surexploitation d'un aquifère d'eau douce en zone côtière est l'intrusion saline qui vient progressivement contaminer la ressource en eau tant que celle-ci reste surexploitée. Le front salin, qui se met en place naturellement lorsqu'un aquifère d'eau douce est en contact avec la mer, réside en effet sur un certain équilibre des pressions dans l'eau douce et dans l'eau de mer. Aussi, des pompages massifs dans la réserve d'eau douce en zone littorale viennent perturber cet équilibre qui se traduit bien souvent par l'avancée de l'eau de mer dans les terres. La conséquence principale est d'ordre sanitaire, les concentrations élevées en sels rendant l'eau impropre à la consommation, et économique,

toutes activités nécessitant de l'eau douce, soit la majeure partie des activités humaines, devenant alors impossibles.

Les principales questions alors adressées à la communauté scientifique par les autorités gouvernementales qui se voient obligées de surveiller et anticiper toute contamination d'un aquifère par intrusion saline afin de répondre aux critères de bon état quantitatif et qualitatif des eaux douces imposées par la directive européenne sont entre autres : comment va se propager l'intrusion d'eau de mer, et à quelle vitesse ? Où en est le processus ? Quand est-ce que la ressource sera en péril ? Ces questions a priori simples sont en fait extrêmement complexes : elles nécessitent en effet une parfaite connaissance du réservoir concerné, notamment de sa structure et de ses propriétés hydrodynamiques, afin d'anticiper le transport du sel d'un point à un autre de l'aquifère d'eau douce, sans parler de l'évaluation de certains facteurs externes difficiles à quantifier comme le changement climatique global par exemple.

Dans le cas des réservoirs carbonatés, qui constituent des réserves importantes d'eau douce, l'hétérogénéité de la structure du milieu poreux et la réactivité rapide de la roche à de faibles variations des conditions environnementales, rend l'étude de l'intrusion saline encore plus complexe. La présence d'une zone de mélange eau douce – eau salée dans un aquifère carbonaté côtier constitue notamment un lieu privilégié d'interactions eau-roche qui engendrent des modifications de structure non négligeables, qui viennent à leur tour modifier la manière dont le transport du sel va pouvoir s'effectuer.

Au vu de la diversité et complexité des observations de terrain de zones de mélange actuelles qui souvent reposent sur des données hydrogéochimiques non représentatives des conditions *in situ*, de la quasi-inexistence d'expériences en laboratoire, et de la difficulté des modèles à être toujours représentatifs du système étudié, il est alors nécessaire de développer des méthodes et des outils permettant le suivi à long terme d'une intrusion saline, la caractérisation de la zone de mélange et la détermination des paramètres importants qui régissent le transport réactif dans cette zone.

Objectifs

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les processus d'interaction eau-roche à l'interface eau douce – eau salée dans les réservoirs carbonatés côtiers soumis à une intrusion saline, en prenant comme exemple le réservoir de la plateforme de Llucmajor à Majorque, en Espagne. Ce travail de recherche s'est développé autour de trois axes majeurs :

- l'étude de l'intrusion d'eau salée actuelle dans le réservoir carbonaté de Llucmajor, au niveau du site expérimental de Ses Sitjoles, avec la mise en place d'un suivi temporel géophysique et hydrogéochimique de cette intrusion saline, et la caractérisation des processus biogéochimiques actifs dans la zone de mélange, favorisant les modifications de la structure de la roche,

- l’étude de l’influence des microstructures sur les propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques du réservoir en utilisant une méthodologie originale de caractérisation de ces microstructures par microtomographie à rayons X,

- l’étude expérimentale de l’évolution de ces microstructures lorsqu’elles sont soumises à des mélanges eau douce – eau salée (et plus généralement à des eaux réactives), et de l’impact sur les propriétés de transport du milieu poreux.

Ce manuscrit s’articule autour de trois parties. La première partie, introductive, présente les études de terrain, de laboratoire et les modélisation réalisées jusqu’à présent sur les interactions eau-roche dans les zones de mélange eau douce – eau salée des aquifères carbonatés, en revenant tout d’abord sur le phénomène d’intrusion saline et les réservoirs carbonatés et en introduisant le site d’étude. Ensuite les propriétés pétrophysiques des carbonates sont présentées et en particulier, les relations entre les différents paramètres généralement utilisés pour la caractérisation des réservoirs. Enfin, une partie est dédiée aux propriétés de transport réactif dans uns système carbonaté.

La deuxième partie de ce manuscrit présente les méthodes de géophysique en forage et de pétrophysique en laboratoire de caractérisation des réservoirs, avec notamment l’approche développée pour le suivi de l’intrusion saline sur le site d’étude, ainsi que la méthodologie d’analyses des images de microtomographie à rayons X pour l’étude des microstructures. Cette partie présente ensuite l’approche expérimentale développée pour étudier les mélanges eau douce – eau salée dans les carbonates au travers d’expériences d’injection d’eaux dans des roches carbonatées.

Les résultats sont présentés dans la troisième partie, avec un premier chapitre consacré à l’étude de l’intrusion saline sur le site expérimental de Ses Sitjoles, un deuxième chapitre dédié à la compréhension des relations entre la microstructure de la roche et ses propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques et un dernier chapitre présentant les résultats expérimentaux d’évolution des propriétés hydrodynamiques lorsque les microstructures sont placées dans une zone de mélange eau douce – eau salée.

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre 1

L’intrusion saline dans les réservoirs carbonatés côtiers

L’intrusion saline dans un aquifère côtier est un phénomène naturel selon lequel l’eau de mer pénètre légèrement dans l’aquifère. Cette intrusion d’eau salée peut venir plus amplement contaminer la ressource d’eau douce lorsque cette dernière est surexploitée par exemple. La contamination d’un réservoir aquifère par l’eau de mer étant irréversible et les ressources en eau douce de plus en plus restreinte, les études dédiées à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu sont nécessaires. Les réservoirs carbonatés constituent une part importante des aquifères côtiers et donc potentiellement menacés. La structure complexe de ce type de formation et notamment la présence d’hétérogénéités à diverses échelles représente une difficulté non négligeable lorsque l’on veut étudier les propriétés d’écoulements et de transport d’un réservoir, ceci incluant l’étude de la dynamique d’une intrusion saline. En effet, la manière dont l’eau salée va pouvoir s’écouler et se diffuser dans le réservoir est largement conditionnée par sa structure. De plus la haute réactivité des roches carbonatées à un changement des conditions environnantes, dû par exemple à la présence d’une nouvelle eau, vient modifier la structure du réservoir et donc à terme la manière dont cette intrusion saline va pouvoir contaminer le réservoir.

Ce chapitre présente d’abord le phénomène d’intrusion saline et les particularités des réservoirs carbonatés, puis le potentiel de modification de la structure du réservoir que représente une zone de mélange eau douce-eau salée et enfin le site d’étude : un aquifère carbonaté côtier de Majorque (Espagne) contaminé en profondeur par l’eau salée.

1.1. Le phénomène d’intrusion saline

1.1.1. Principe

Lorsqu’un aquifère côtier est relié à la mer, l’eau de mer, plus dense que l’eau douce, a tendance à coloniser une partie de l’aquifère d’eau douce jusqu’à atteindre un équilibre des deux masses d’eau, formant ainsi un biseau salé ou front salin (Figure 1.1). Ce phénomène naturel concerne la plupart des aquifères et se limite à leurs zones côtières. Un peu plus dans les terres, la colonne d’eau douce est souvent plus importante et peut alors plus facilement contrebalancer la pression exercée par l’eau de mer et stopper son avancée.

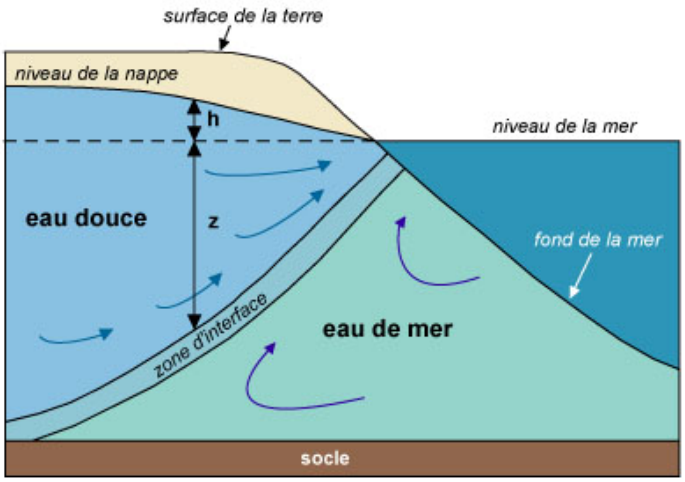


Figure 1.1. Schéma simplifié des circulations d'eaux souterraines et de l'intrusion d'eau salée dans un aquifère côtier idéalisé

L'eau douce étant bloquée en profondeur par l'eau salée, elle remonte le long de la zone d'interface eau douce-eau salée jusqu'à trouver un exutoire qui lui permette de s'écouler librement. L'eau salée s'écoule de la mer vers la zone d'interface puis retourne de nouveau vers la mer (Abarca etal., 2007b).

L'épaisseur de la lentille d'eau douce est souvent estimée, à défaut de données de qualité de l'eau en profondeur (mesures en forage de la conductivité électrique ou salinité de l'eau en fonction de la profondeur), par la relation de Ghyben-Herzberg, établie par Badon-Ghyben (1888-1889) et Herzberg (1901). Celle-ci relie l'épaisseur de la zone d'eau douce comprise entre le niveau de la nappe et le niveau de la mer (h) à l'épaisseur de la zone d'eau douce comprise entre le niveau de la mer et l'interface eau douce/eau salée (z) en supposant que le poids de la colonne d'eau douce (de densité d_f) comprise entre le niveau de la nappe et l'interface eau douce/eau salée (h+z) est équilibré par une colonne d'eau salée (de densité d_s) comprise entre le niveau de la mer et l'interface eau douce/eau salée (z) (Figure 1.1). L'équation s'écrit :

$$z = \frac{d_f}{(d_s - d_f)} \cdot h \quad . \qquad (1.1)$$

L'eau douce et l'eau de mer ont une masse volumique à 20 °C d'environ 1 g/cm^3 et 1.025 g/cm^3 respectivement. Pour ce contraste de densité, l'équation (1.1) indique que pour chaque mètre d'eau douce au dessus du niveau de la mer se trouve 40 m d'eau douce sous le niveau de la mer. Aussi l'équation (1.1) est souvent simplifiée par : $z = 40 \cdot h$.

La relation de Ghyben-Herzberg suppose l'absence de gradient vertical de charge et d'écoulement vertical et ne prend pas en compte l'anisotropie et les hétérogénéités de l'aquifère et il est alors fréquent que l'utilisation de cette relation sous-estime ou surestime fortement l'épaisseur de l'eau douce. La structure du réseau poreux de la roche aquifère et ses

propriétés hydrodynamiques influencent fortement la position du biseau salée et le schéma de la figure 1.1 n'est pas aussi simple en réalité (Pool and Carrera, 2011). En contexte insulaire, la dimension de l'île et sa morphologie générale sont aussi des facteurs importants dans la localisation du biseau salé. La figure 1.2 présente différents types d'îles carbonatées et donc de localisation des lentilles d'eau douce (Taborosi et al., 2005).

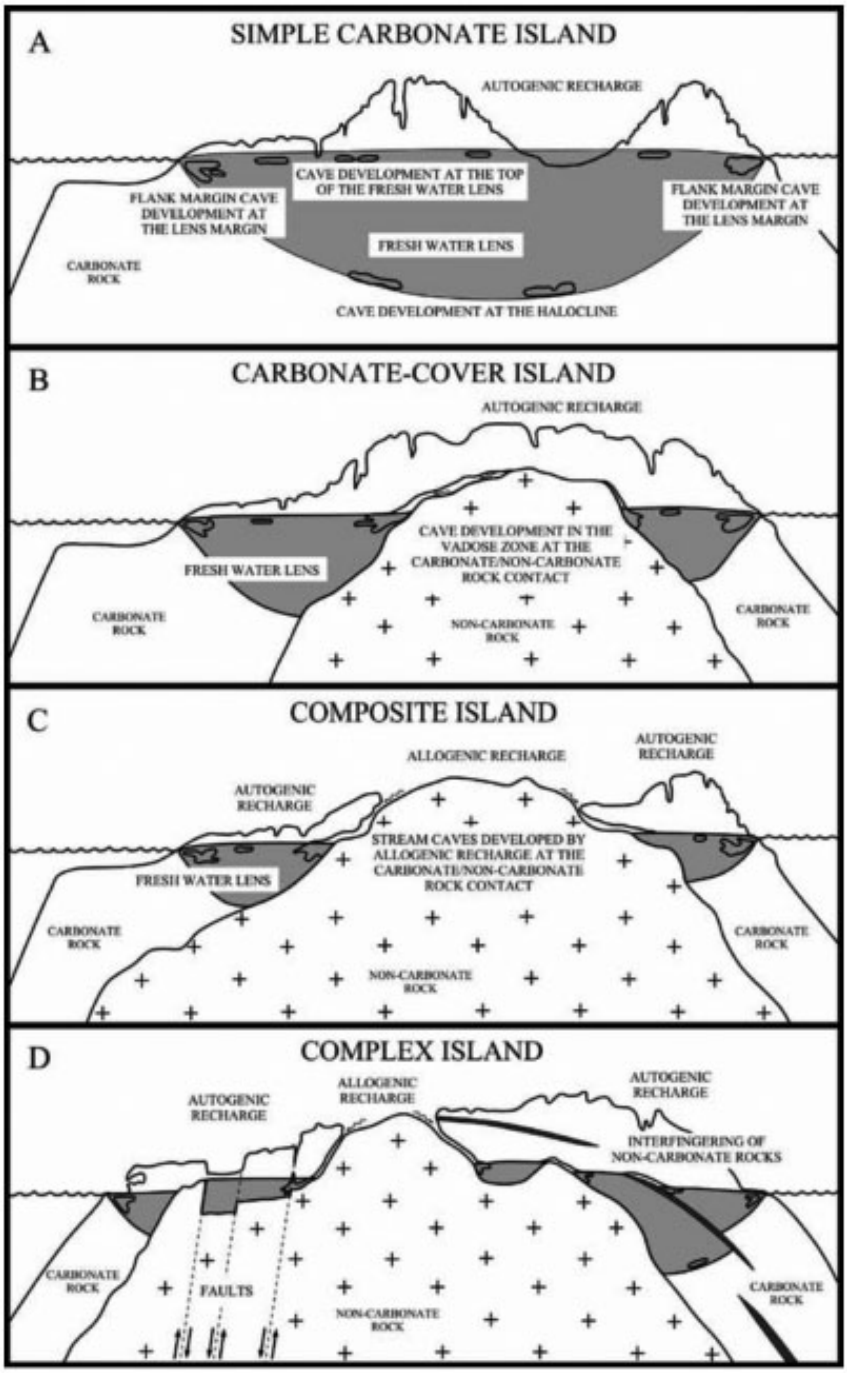


Figure 1.2. Différents types d'îles carbonatées idéalisées, distinctes de par la position relation du contact entre le socle, le niveau de la mer et la surface du sol (Taborosi et al., 2005).

Notamment, l'interface entre l'eau douce et l'eau salée n'est pas une ligne, mais se présente sous la forme d'une zone de transition entre les deux eaux avec un gradient de salinité de l'eau de mer à l'eau douce due à la dispersion et diffusion du sel de l'eau plus concentrée vers l'eau moins concentrée. Cette zone de mélange composée d'eaux saumâtres peut être plus ou moins abrupte, c'est-à-dire plus ou moins épaisse, en fonction du contraste de densité et du mécanisme de transport dominant (advection, diffusion, dispersion). La figure 1.3, réalisée par Abarca et al. (2007a) présente différents profils de salinité et conductivité électrique en fonction de la profondeur montrant la variabilité de la transition entre l'eau douce et l'eau salée.

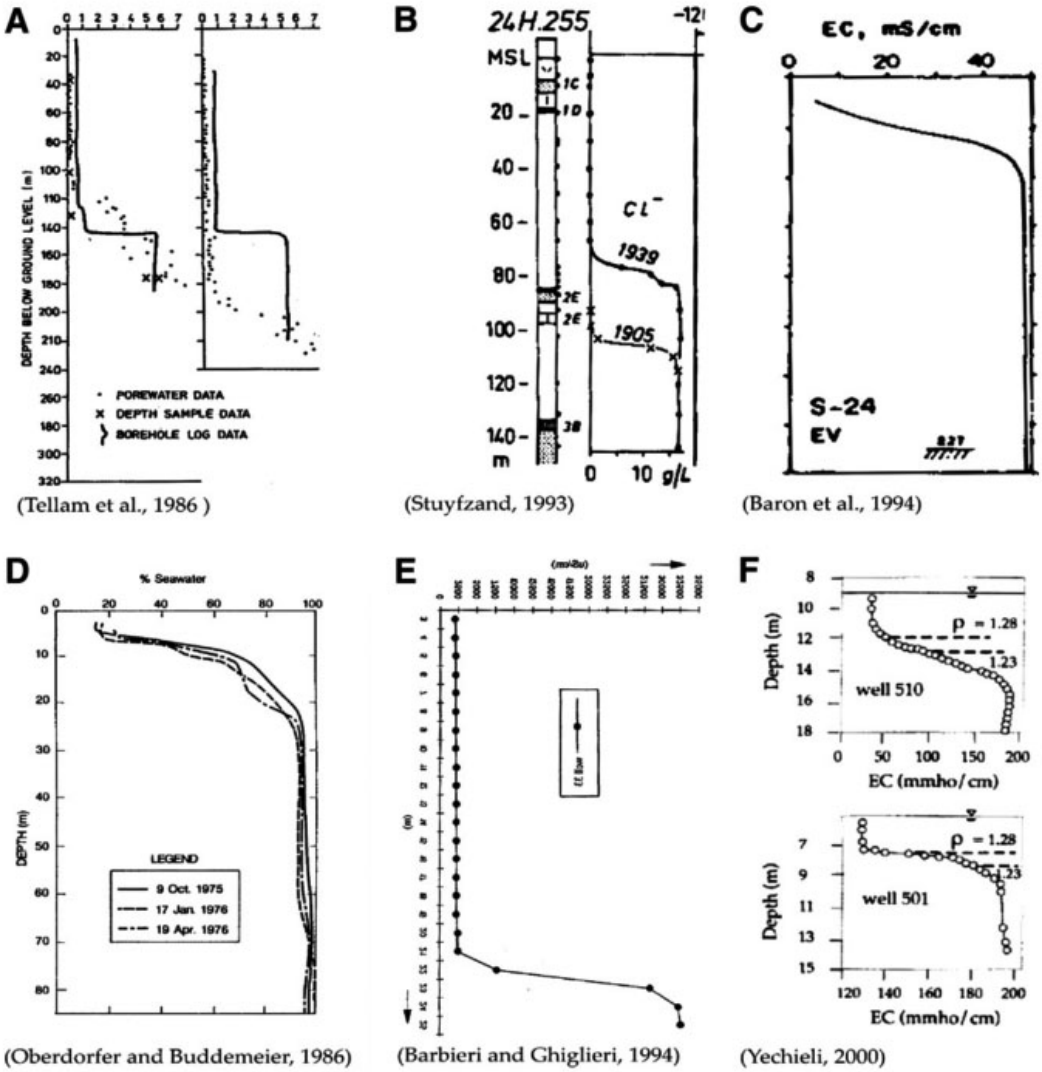


Figure 1.3. Profils verticaux de conductivité électrique et salinité enregistrés dans différents réservoirs aquifères : A) aquifères sableux du Lower-Mercey Basin en Grande-Bretagne, B) aquifère dunaire de l'Ouest des Pays-Bas, C) aquifère carbonaté de Majorque, Espagne, D) atoll corallien Enewetak sur les îles Marshall du Pacifique, E) aquifère alluvial de Sardaigne, Italie, F) aquifère dans la zone de la mer morte (dans Abarca et al., 2007).

1.1.2. Facteurs influençant l'intrusion saline

Si l'équilibre entre les deux masses d'eau est perturbé, alors le front salin se déplace jusqu'à retrouver un nouvel équilibre. Bien que la pression exercée par l'eau de mer peut varier avec le niveau de la mer et les marées, le bouleversement de l'équilibre entre l'eau douce et l'eau de mer est surtout causé par des variations des masses d'eau douce qui dépendent du pompage dans la nappe et de la recharge de l'aquifère.

Augmentation des pompages :

La figure 1.4 illustre la salinisation de la nappe suite à un pompage excessif : lorsqu'un puits de pompage est situé à proximité des côtes, l'intrusion saline (2) est directement liée au bilan recharge-pompage (1). Lorsqu'il est équilibré, le front salin reste stable. Si la consommation d'eau par l'homme nécessite un pompage plus assidu, et que la recharge reste identique, le front salin va avancer dans les terres (3). Le pompage excessif va également créer un cône de dépression autour du puits qui se manifeste par un abaissement du niveau phréatique dans la zone. Si les pompages persistent, l'eau salée va être de plus en plus aspirée par le puits (5) jusqu'à contaminer la ressource au niveau du puits de pompage (4).

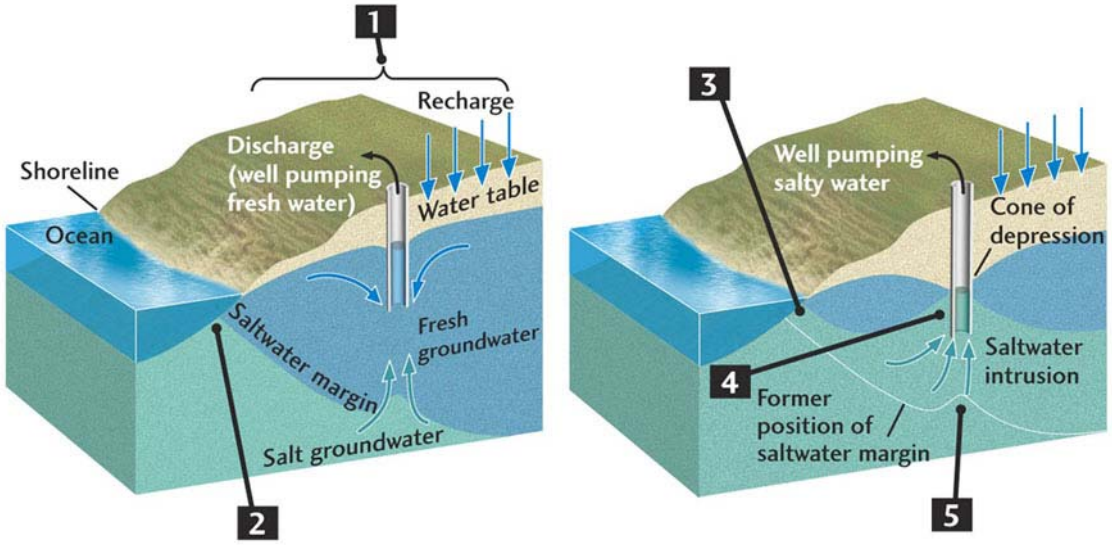


Figure 1.4. Salinisation de l'aquifère d'eau douce par pompage à proximité de la côte (Fort Hays State University).

Les littoraux font partie des régions les plus peuplées du monde où l'activité touristique, agricole et industrielle est telle que la demande en eau douce est très importante, souvent beaucoup plus importante que ce que peut offrir les réservoirs présents, et les nappes d'eau douce sont alors fortement surexploitées.

Diminution de la recharge :

La surexploitation de la nappe peut aussi être liée à une diminution de la recharge due au climat : une consommation d'eau stable mais avec une recharge en eau inférieure aura le même effet que des pompages excessifs. Dans les régions semi-arides les grandes périodes de sécheresse ponctuées épisodiquement d'évènements pluvieux très localisés sont néfastes à la qualité de l'aquifère et le changement climatique global ne va pas dans le sens d'une amélioration des masses d'eau douce.

Le phénomène de surexploitation se retrouve alors particulièrement exacerbé sur tout le pourtour méditerranéen, au Moyen orient et dans le sud des Etats Unis où les pompages massifs dans la nappe pour le tourisme ou l'agriculture surviennent en général en été, pendant des moments de sécheresse où les conditions des nappes d'eau sont au plus mal. La surexploitation est alors sévère (Figure 1.5). En contexte insulaire où l'eau de mer est omniprésente, la situation est pire encore.

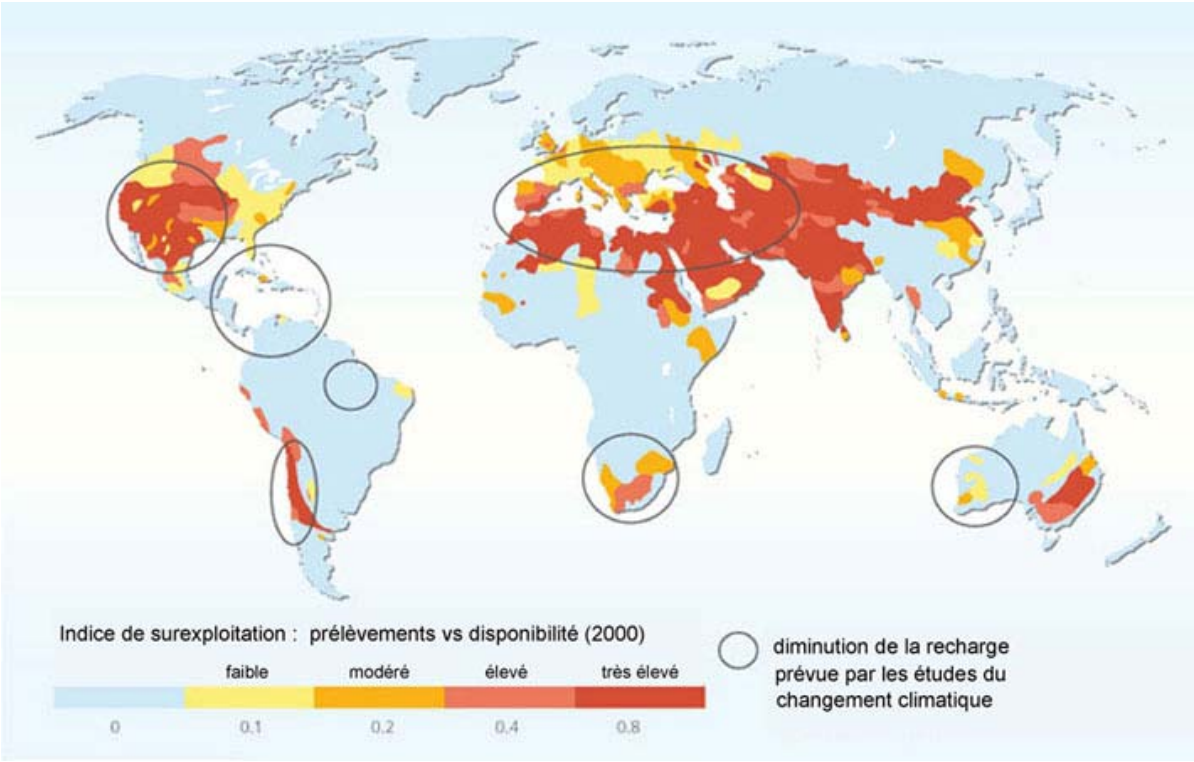


Figure 1.5. Répartition des ressources en eau douce surexploitées (Land Commodities Global Agriculture & Farmland investment report, 2009)

Il peut également y avoir des salinisations accidentelles de la ressource par la surface lors d'évènements catastrophiques comme un tsunami par exemple : l'eau de mer colonise une partie des terres et peut s'infiltrer jusque dans les nappes par la surface. Si ce phénomène est couplé avec la présence de puits défectueux et abandonnés, qui constituent un accès direct à la nappe, la salinisation de la ressource est accélérée.

1.1.3. Enjeux et alternatives

La conséquence majeure est d'ordre sanitaire. En effet, les fortes concentrations de l'eau de mer en éléments dissous et composés inorganiques la rend impropre à la consommation et à de nombreuses autres utilisations par l'homme. L'intrusion d'eau salée venant progressivement contaminer l'aquifère, la quantité d'eau douce disponible est alors réduite et certains puits de pompage doivent être abandonnés parce que l'eau prélevée, auparavant potable, ne répond désormais plus aux critères standard de potabilité. La conséquence d'une salinisation de la ressource a également des retombées économiques. L'équation est simple : plus d'eau = plus de développement agricole, industriel et urbain. Le phénomène de salinisation d'un aquifère est irréversible et il n'existe guère d'alternatives, autres que le dessalement de l'eau de mer une fois que la ressource en eau est entièrement contaminée. Ce procédé, réalisé par distillation ou osmose inverse, est globalement très coûteux et rend les installations de dessalement d'eau de mer peu rentables et donc plutôt destinées à des pays riches tels que le Koweït et l'Arabie Saoudite.

Dans le cas d'une salinisation partielle de la ressource en eau, l'alternative principale reste donc de limiter la progression de l'intrusion saline. Ceci nécessite de surveiller à haute fréquence dans le temps et l'espace la zone d'interface eau douce-eau salée actuelle afin de pouvoir intervenir avant qu'il ne soit trop tard. Le front d'eau de mer peut être stabilisé, voire repoussé, en agissant :

- sur les prélèvements d'eau de l'aquifère, pour limiter une diminution de la pression d'eau douce sur l'eau salée. La démarche consiste à mettre en place une politique d'économie d'eau, en éditant par exemple des lois interdisant des pompages massifs pendant les périodes critiques de faible recharge de la nappe. La principale action est de sensibiliser l'utilisateur afin de l'encourager ou l'obliger à ne pas gaspiller la ressource d'eau douce. De nombreux organismes de recherche travaillent conjointement avec les institutions gouvernementales afin d'élaborer les stratégies et plans d'action pour la protection de la ressource en eau.

- sur la recharge de la nappe, pour augmenter la pression d'eau douce sur l'eau salée et essayer de repousser le front salin. La démarche consiste à créer une recharge « artificielle » en injectant de l'eau douce dans l'aquifère en voie de contamination. Cette technique est étudiée et testée depuis ces trente dernières années et s'avère positive. Bouri and Ben Dhia (2010) listent les différentes études réalisées dans le domaine et présente une expérience sur trente ans de recharge artificielle d'un aquifère tunisien. Les études concernent principalement l'injection d'eau usée recyclée, c'est-à-dire en sortie de station d'épuration. Dans le cas d'une région présentant de fortes précipitations très localisées dans le temps (beaucoup de pluie pendant une courte période), il est possible de stocker cette eau au moment des évènements pluvieux afin de l'injecter dans l'aquifère lors des périodes de sécheresse.

Dans les deux cas, une bonne connaissance du réservoir aquifère, notamment de sa structure et de ses propriétés hydrodynamiques, est primordiale. Des simulations d'intrusion

d'eau de mer (ou d'injection d'eau douce, dans le cas d'une étude de recharge artificielle d'un réservoir) peuvent ensuite être réalisées. Ces exercices de modélisation rencontrent toutefois des difficultés notables, spécialement pour des formations carbonatées complexes. La partie transport doit en effet faire face à la présence de drains karstiques, de fractures et fissures dans l'aquifère qui ont une forte influence sur le développement de l'intrusion d'eau salée, mais dont la position exacte peut être difficile à localisée, surtout pour des objets de petite taille par rapport à l'échelle d'étude du réservoir. D'ailleurs, certaines hétérogénéités de structure sont souvent trop petites pour être prise en compte dans les modèles alors qu'elles ont un impact non négligeable sur les propriétés hydrauliques de l'aquifère (chapitre 9) et par conséquent sur le développement de l'intrusion saline. Une difficulté supplémentaire vient du déséquilibre chimique de la zone de mélange eau douce/eau salée qui peut engendrer un changement des propriétés hydrauliques de l'aquifère, nécessitant d'opter pour un modèle de transport réactif. Pour des modèles à long terme il faut en plus faire des hypothèses sur le changement climatique futur, qui conditionne en effet le niveau de la mer et le taux de recharge de l'aquifère.

1.2. Les réservoirs carbonatés

Les carbonates représentent une grande proportion des roches sédimentaires trouvées à la surface de la terre. Détenant plus de 60% des réserves de pétrole et 40% des réserves de gaz de la Terre, (étude de marché Schlumberger, 2007), les réservoirs carbonatés ont toujours suscité l'intérêt des pétroliers, qui ont donc initié bon nombre d'études visant à mieux comprendre la complexité de leur structure et propriétés hydrodynamiques. L'intérêt général pour ce type de réservoir repose également sur les bonnes propriétés réservoir des formations carbonatées, représentant ainsi des hôtes appropriés au stockage sous-terrain et la forte réactivité de la roche engendrant des évolutions notables de leur structure avec la création de barrières de perméabilité ou au contraire le développement de larges figures de dissolution (cavités, karsts) pouvant affecter la ressource en eau dans le cas d'un réservoir aquifère.

La forte hétérogénéité et complexité des réservoirs carbonatés vient de la spécificité des carbonates à être formés dans des environnements particuliers à partir de sédiments d'origine biochimique, qui une fois déposés sont constamment remaniées au cours du temps. La géologie des carbonates (nature des roches, stratigraphie séquentielle, environnements de dépôt, processus diagénétiques et évolution et classification de la porosité) est largement détaillée par Purser (1980) et Moore (2001).

Ce chapitre reprend les caractéristiques principales des réservoirs carbonatées.

1.2.1. La géologie des carbonates

- **Les sédiments carbonatés**

Plus de 90% des sédiments carbonatés sont créés biologiquement, par l'accumulation de coquilles calcaires formées par des organismes de types bivalves, gastéropodes ou foraminifères et de squelettes laissés par les coraux ou les algues calcaires. Ces composés produits biologiquement génèrent une large gamme de tailles (µm à m) et formes (sphérique à plate) de particules. Dans la plupart des cas, ces particules sont cassées, désintégrées chimiquement ou érodées biologiquement en des particules individuelles plus petites. De plus la précipitation chimique de cristaux de carbonate de calcium directe ou sur des nucleis préexistants créé des boues calcaires et ooïdes du mm au cm. Tous ces sédiments divers sont en général déposés près de leur site d'origine et leur distribution est directement contrôlée par les conditions environnementales favorables à la croissance de ces organismes carbonatés (température, salinité, substrat). Les roches carbonatées contiennent au moins 50% de carbonates, qui sont principalement de la calcite, de la dolomite et de l'aragonite. Ils peuvent aussi contenir de la silice ou des minéraux phosphatés (Moore, 2001).

- **Les environnements de dépôt**

On distingue deux grands domaines d'environnements de dépôt des carbonates, de part et d'autre du trait morphologique important qu'est le rivage :

Le domaine continental

Cet environnement présente peu de sédiments carbonatés et se caractérise par des dépôts souvent très localisés : dans les lacs, les débouchés de certaines sources, les karsts et les grottes.

Le domaine marin

On distingue le milieu de plate-forme et le milieu de bassin, séparés par un talus.

- Plate-formes carbonatées : on trouve plusieurs types de plate-formes carbonatées, caractérisées par la présence ou non d'une barrière ou d'un haut-fond plus ou moins continu. L'existence d'un relief va avoir une influence directe sur le niveau d'énergie, la chimie des eaux et l'activité biologique. Aussi, on distingue le milieu de plateforme interne et le milieu de plateforme externe ou de bassin. En l'absence de rupture de pente nette, on parle de rampes carbonatées (Figure 1.6).

Le milieu de plate-forme présente une importante diversité due aux variations morphologiques, hydrodynamismes (vents, courants de vagues et marées), chimiques (salinité et oxygénation) et de pénétration de la lumière (zone photique et aphotique).

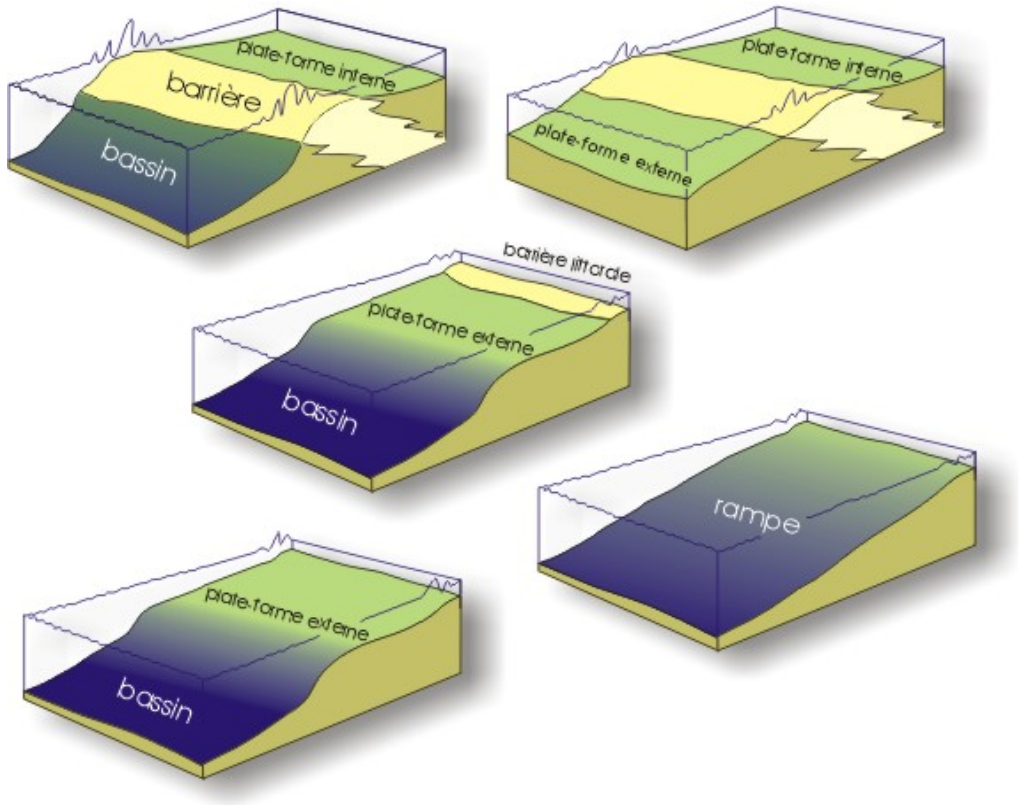


Figure 1.6. Différentes morphologies de plate-formes carbonatées (cours de sédimentologie de l'Université de Liège, Pr. F. Boulvain).

- Talus : le talus est situé sous la zone photique et d'action des vagues et présente une sédimentation complexe. Il constitue principalement une zone de transit des sédiments.

- Bassin : le milieu de bassin est caractérisé par une dominance d'organismes pélagiques.

• La diagenèse des carbonates

Les roches carbonatées ont un très fort potentiel diagénétique. De très faibles variations de la pression et température environnante ou de la composition chimique du fluide en présence engendrent des modifications rapides de la minéralogie et de la porosité de la roche originalement déposée, la composition chimique et les conditions physiques des sédiments s'équilibrant constamment avec le champ de contraintes extérieures.

Les principaux processus diagénétiques des roches carbonatées sont les suivants :

- *la cimentation :* c'est la précipitation de matière sur un substrat et l'accroissement progressif des cristaux ainsi formés, amenant à une réduction progressive de la porosité.

- *la dissolution* d'un substrat ou phase diagénétique préexistante. Contrairement à la cimentation, ce phénomène créé une forte porosité multi-échelle, allant de la porosité intraparticulaire à la porosité karstique.

- *la recristallisation* : c'est le changement de cristallinité d'une phase préexistante, sans modification chimique. Un exemple fréquent est l'inversion de l'aragonite en calcite. L'aragonite est une phase métastable et la transformation d'aragonite en calcite est alors un des premiers phénomènes s'opérant. Les roches carbonatées anciennes ne comportent souvent plus d'aragonite.

- *le remplacement* : c'est le changement de cristallinité et chimique du substrat préexistant. La dolomitisation dite secondaire est issue d'un processus diagénétique de remplacement.

- *la compaction* mécanique et chimique, sous l'action de la pression et dissolution.

Ces différents processus s'opèrent dans des environnements particuliers favorables à l'un ou l'autre. En revanche le rapport entre le milieu environnant et les processus diagénétiques actifs n'est pas aussi direct que celui reliant le milieu aux éléments constitutifs de la roche. On peut néanmoins distinguer trois environnements de diagenèse : l'environnement marin, météorique et d'enfouissement profond. La composition de l'eau (eau de mer ou eau météorique ?) et la saturation de la roche (la roche est-elle en contact avec l'air ou l'eau ?) sont des facteurs importants qui vont jouer en faveur de l'un ou l'autre des processus diagénétiques. Aussi on fait la différence entre l'environnement marin phréatique et l'environnement marin vadose, et également entre l'environnement météorique marin et l'environnement météorique phréatique.

1.2.2. Les classifications des roches carbonatées et des types de porosité

De nombreux auteurs ont établi des classifications des roches carbonatées et de leur système poreux en fonction de leur texture (matrice ou ciments et grains), composition chimique ou minéralogique ou porosité, à l'aide de paramètres dont la plupart sont accessibles sur lame mince. Les classifications détaillées ci-après sont les plus couramment employées pour caractériser les carbonates et leur porosité.

- **Classification des roches carbonatées (Dunham)**

La classification de Dunham (1962), complétée par Embry and Klovan (1972) est généralement utilisée pour différencier les roches carbonatées. Elle repose sur la texture de la roche et le type de liaison entre les grains. Les différents termes de la classification (voir Figure 1.7) reprennent les noms des types de grains les plus abondants dans la roche.

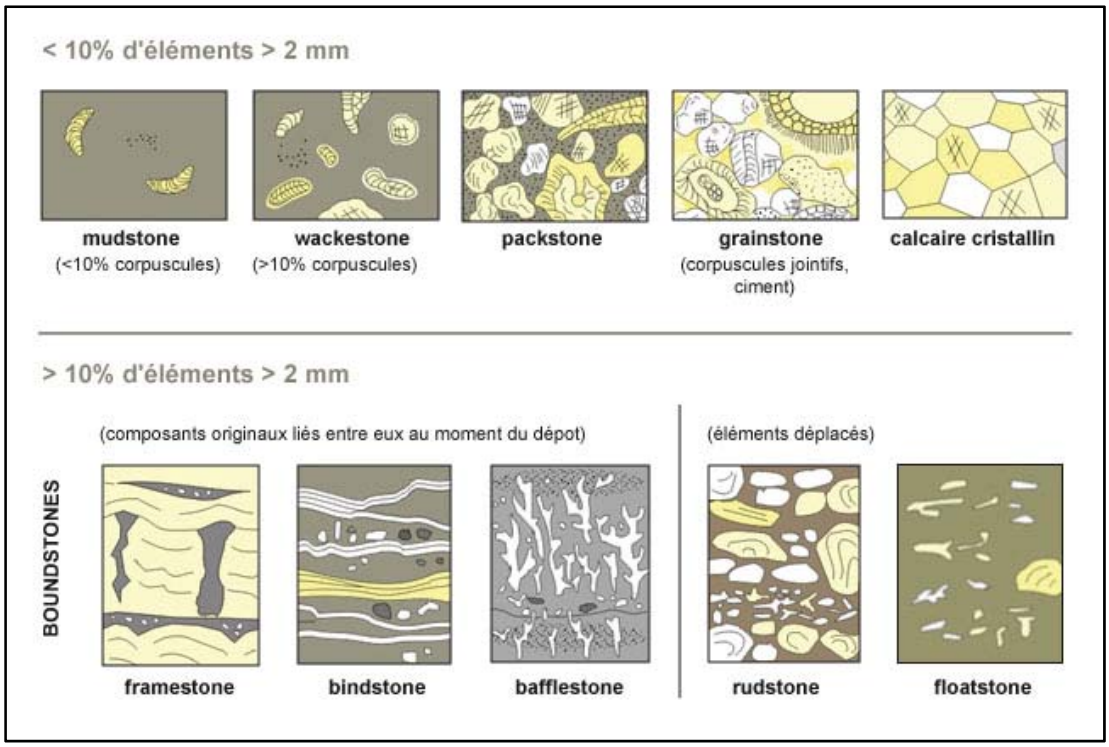


Figure 1.7. Classification des roches carbonatées selon Dunham (1962) et Embry and Klovan (1972).

- **Classification de la porosité des carbonates (Archie, Choquette and Pray et Lucia)**

Archie (1952)

Une des premières classifications de l'espace poreux a été proposée par Archie (1952) dans le but de relier la géométrie des pores à la perméabilité. Cette classification distingue la porosité de la matrice de la porosité visible, cette dernière étant décrite en fonction de la taille des pores et de leur fréquence : classe A (pas de pores visibles) et classes B à D (pores visibles de taille croissante). Bien qu'utile à l'estimation des propriétés pétrophysiques de la roche, cette classification reste très limitée d'un point de vue géologique car les différents types différentiés ne montrent pas de liens particuliers avec les environnements de dépôt et les évènements diagénétiques.

Choquette and Pray (1970)

La classification de Choquette and Pray est la plus fréquemment utilisée. Elle divise les types de pore en deux classes (Figure 1.8) :

- la porosité « fabric-selective » : la porosité dépend directement des éléments constitutifs de la roche qui laissent une empreinte bien visible.

- la porosité « non fabric selective » : il n'y a pas de lien particulier entre la porosité et les organismes constituant la roche (fracture tectonique dans un calcaire non poreux par exemple).

La majorité de la porosité primaire et une grande partie de la porosité secondaire sont conditionnées par les éléments constitutifs (« fabric selective ») dans les faciès carbonatés. Cette classification définit 15 types de porosité, dont 7 d'entre eux forment la majorité des espaces poreux dans les carbonates : la porosité interparticulaire, intraparticulaire, intercristalline, moldique, fénestrale, vacuolaire et de fracture.

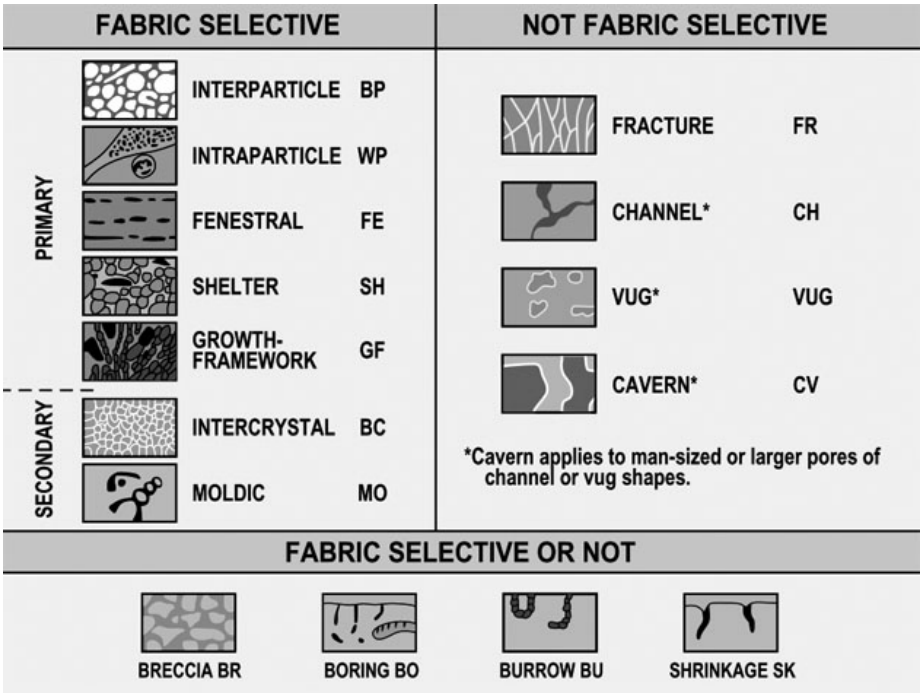


Figure 1.8. Classification de Choquette and Pray (Choquette and Pray(1970), Moore (2001))

Lucia (1983, 1995, 1999)

La classification de Lucia va dans le sens des travaux de classification initiés par Archie (1952), c'est-à-dire qu'elle fait intervenir des notions de pétrophysique afin de relier la porosité et la perméabilité : elle reprend la classification de Choquette and Pray en changeant

certains termes de manière à ce qu'ils répondent à des critères pétrophysiques. La classification établie utilise deux grandes classes de porosité :

- la porosité interparticulaire, qui regroupe en fait la porosité interparticulaire et intercristalline de Choquette and Pray (Figure 1.9)

- la porosité vacuolaire, qui regroupe l'espace dans les particules (porosité intragranulaire et intracristalline) et l'espace dont la taille est significativement supérieure à celle des particules (tous les autres types de porosité). Cette classe est divisée en deux sous-classes en fonction de la connection des pores : on distingue les pores « separate-vug » qui sont connectés uniquement par un réseau interparticulaire des pores « touching-vug » qui forment un réseau interconnecté entre eux (Figure 1.10).

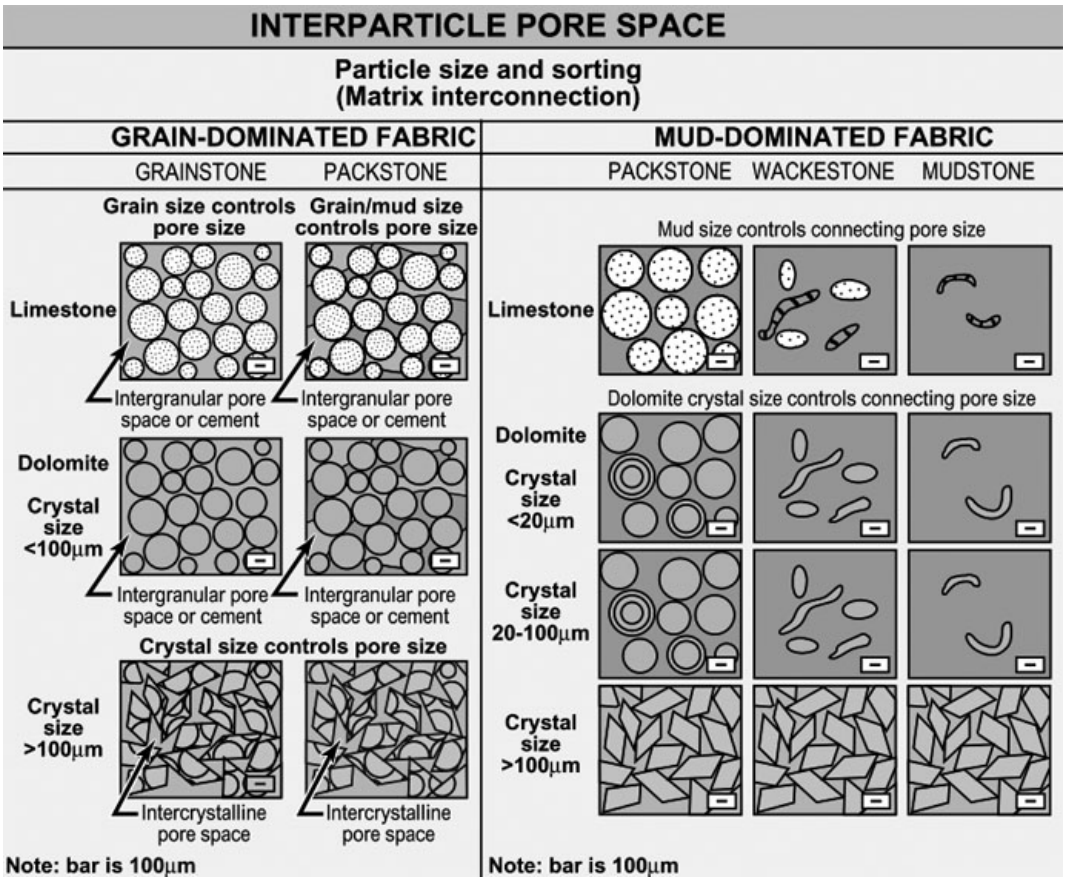


Figure 1.9. Classification de l'espace poreux interparticulaire par Lucia (Lucia, 1995)

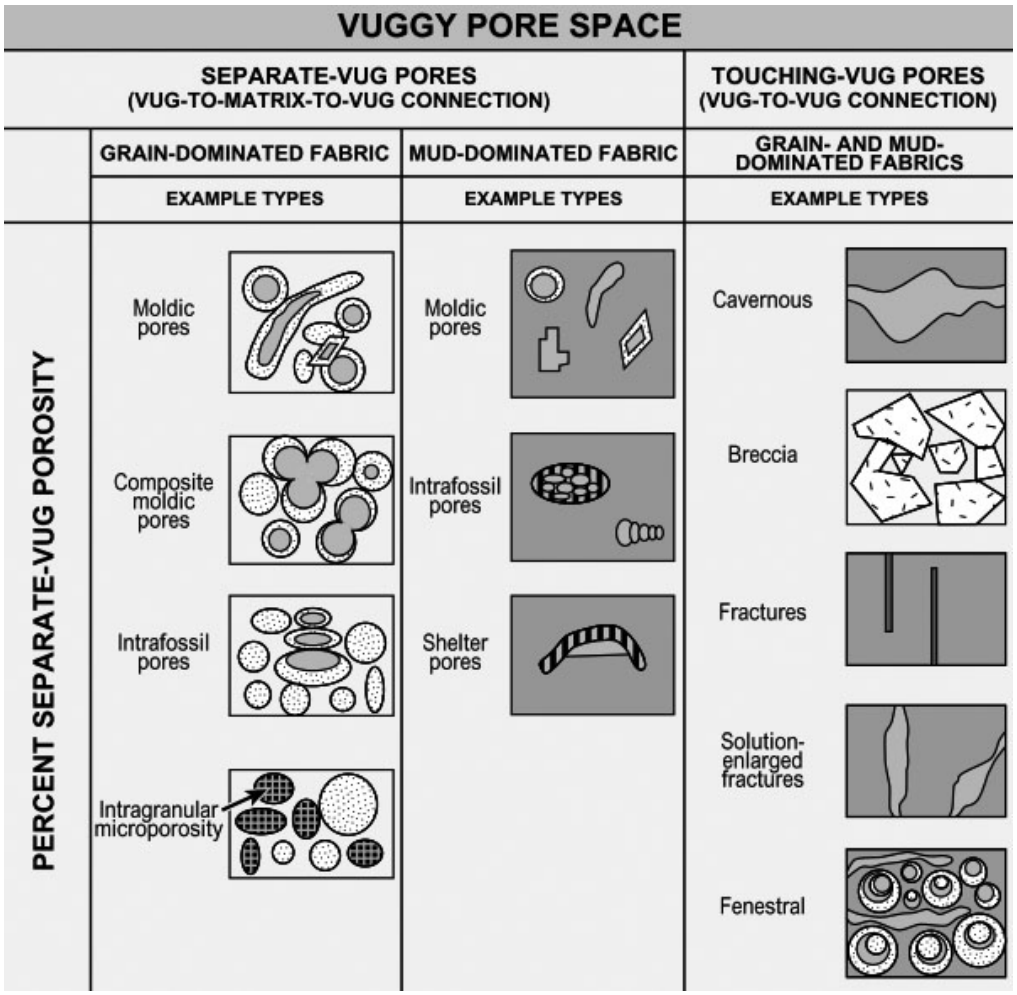


Figure 1.10. Classification de l'espace poreux vacuolaire par Lucia (Lucia, 1995).

La figure 1.11 résume les trois classifications.

1.2.3. Evolution de la porosité et hétérogénéités

Au vu des paragraphes précédents, il est évident que l'origine des organismes constitutifs de la roche, l'environnement de dépôt et surtout les évènements diagénétiques multiples survenant après le dépôt de la roche confèrent aux carbonates une très forte hétérogénéité de structure et complexifie son étude, en comparaison par exemple avec les roches silicoclastiques (Choquette and Pray, 1970 ; Wilson, 1975).

La porosité primaire, d'abord de type intergranulaire, est très variable du fait de la diversité de taille et forme des composants, dont certains peuvent ajouter une porosité propre ou intergranulaire. Elle varie étroitement avec l'augmentation de l'énergie du milieu de dépôt.

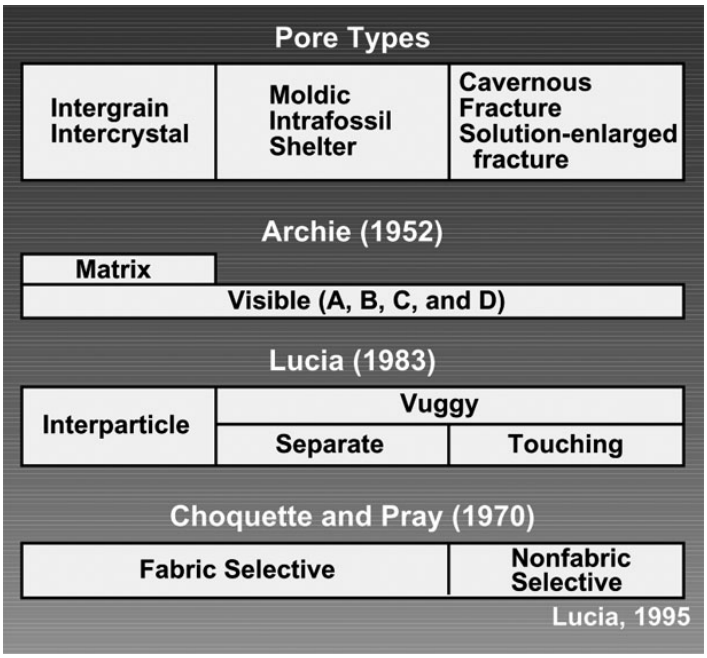


Figure 1.11. Comparaison des classifications de la porosité dans les carbonates par Archie (1952), Lucia (1983) et Choquette and Pray (1970).

A ces hétérogénéités causées par les variétés des milieux de dépôt vient s'ajouter celles provoquées par les actions de la diagenèse qui créent un système de porosité secondaire formé par des vacuoles, cracks ou autres figures diagénétiques caractéristiques. Le type spécifique d'évènement diagénétique contrôle le type de porosité secondaire résultante et la texture de la roche. La minéralogie et la distribution de la porosité de la matrice initiale est en effet alors fortement modifiée par la répétition des évènements de cimentation, compaction, dissolution/précipitation et dolomitisation. Il existe par exemple des cas extrêmes pour lesquels les grains originels sont dissous et deviennent de la porosité alors que l'espace poreux initial se remplit de ciments et devient de la roche. Le système poral est alors complètement inversé et il est très difficile de reconnaître la structure originelle de la formation.

Aussi, la porosité est extrêmement variable d'une roche carbonatée à l'autre, autant morphologiquement que quantitativement, résultant en des réservoirs présentant divers types de porosité se succédant et apparaissant même simultanément au sein d'une même zone.

Lorsqu'un réservoir carbonaté d'eau douce est situé en zone côtière, la zone de mélange eau douce-eau salée va engendrer des modifications de structure. Le chapitre suivant présente plus en détail ce type particulier de diagenèse induite par mélange d'eau.

1.3. La zone de mélange eau douce-eau salée

1.3.1. La diagenèse induite par mélange d'eaux

Les mélanges d'eau ont reçu une attention considérable ces dernières années, notamment dans le cadre de l'étude des processus diagénétiques dans les carbonates. En effet, Runnels (1969), Plummer (1975) et Wigley et Plummer (1976) ont pu montrer, qu'en théorie, le mélange de deux eaux toutes deux à l'équilibre par rapport à un minéral mais différentes (de par leur salinité ou leur pression partielle en CO_2) résultent toujours en une eau en déséquilibre avec le minéral, représentant ainsi un potentiel de dissolution (si le mélange résultant est sous-saturé par rapport au minéral en question) ou de précipitation (si le mélange résultant est sursaturé par rapport à ce minéral). Aussi, la zone de mélange eau douce/eau salée d'un aquifère côtier subissant une intrusion saline apparaît comme une zone particulièrement réactive où les interactions eau-roche induites peuvent engendrer des modifications de structure non négligeable.

- **Indice de saturation d'un minéral**

L'indice de saturation d'un minéral est un chiffre adimensionnel qui permet de quantifier l'écart par rapport à l'équilibre de solubilité du minéral en question.

L'état d'équilibre d'une réaction de solubilité d'un minéral est caractérisé comme pour toute réaction chimique par sa constante d'équilibre, K. Dans le cas d'un équilibre de solubilité, K est notée K_{ps} et est appelé produit de solubilité. Il existe une constante $K_{ps}(T)$ par réaction pour une température T donnée.

En considérant l'équation de solubilité de la calcite suivante :

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad , \qquad (1.2)$$

$$K_{ps} = \frac{(a_{Ca^{2+}})_{eq} \cdot \left(a_{CO_3^{2-}}\right)_{eq}}{(a_{CaCO_3})_{eq}} \quad , \qquad (1.3)$$

où les activités sont celles des espèces lorsque l'équilibre de la réaction est atteint. Par convention l'activité d'une phase solide pure est considérée comme égale à 1, ainsi

$$K_S = (a_{Ca^{2+}})_{eq} \cdot \left(a_{CO_3^{2-}}\right)_{eq} \quad , \qquad (1.4)$$

Si l'activité d'une des espèces change, parce que sa concentration change par exemple, alors l'équilibre est déplacé. L'état d'avancement de la réaction est caractérisé par le quotient de réaction Q_R, aussi appelé produit d'activité ionique, qui s'écrit de manière identique à la constante d'équilibre (1.3), sauf que cette fois les activités sont prises au moment où la

réaction se déroule, et non à l'équilibre. L'étude du rapport de ces deux grandeurs permet ainsi de prévoir le sens d'évolution de la réaction, le système devant évoluer vers $Q_R = K_S(T)$ et ceci se fait généralement par l'intermédiaire de l'indice de saturation SI défini de la manière suivante :

$$\mathrm{SI} = Log\left(\frac{Q_R}{K_S}\right) \quad . \qquad (1.5)$$

Ainsi, lorsque :

$\mathrm{SI} < 0$, la solution est sous-saturée par rapport au minéral
$\mathrm{SI} = 0$, la solution et le minéral sont à l'équilibre
$\mathrm{SI} > 0$, la solution est sursaturée par rapport au minéral

L'indice de saturation est généralement utilisé comme un indicateur du potentiel de dissolution et/ou précipitation que représente la solution. Plus SI est négatif, plus on dissout le minéral considéré et plus SI est positif, plus on va le précipiter. Nous verrons par la suite que ce n'est pas forcément le cas. Bien qu'ils soient nécessaires, les indices de saturation n'indiquent pas quelle quantité de minéral va se dissoudre (dans le cas d'une sous-saturation), ni où le maximum de dissolution apparaît.

- **La non-linéarité des mélanges d'eaux**

Runnels (1969), Plummer (1975) et Wigley et Plummer (1976) montrent que le comportement non linéaire des mélanges d'eaux peut être attribué aux facteurs suivants, les trois premiers étant généralement plus importants que les deux derniers :

Effets algébriques

Les activités des espèces contrôlant les réactions eau-minéral sont des fonctions non linéaires du ratio de mélange. Le mélange de deux eaux saturées par rapport à la calcite ayant des activités différentes pour Ca^{2+} et CO_3^{2-} résulte en une eau sursaturée par rapport à la calcite. Plus les solutions ont des compositions différentes et plus SI augmente. Dans certains cas, l'effet de force ionique (décrit ci-après) tend à réduire la valeur de SI dans le mélange et peut alors venir compenser partiellement l'effet algébrique. En général, l'effet algébrique intervient à chaque fois qu'un des ions qui composent le minéral en question n'a pas la même activité dans les deux solutions qui se mélangent.

Effets de la différence de pression partielle en CO_2

Cet effet réfère à la sous-saturation résultant du mélange de deux eaux saturées par rapport à la calcite ayant chacune une pression partielle de CO_2 différente. Bögli (1964) a attribué ce phénomène à la non-linéarité de la solubilité de la calcite avec la concentration en CO_2. C'est plus précisément le résultat de la redistribution complexe de toutes les espèces carbonatées

apparaissant lors du mélange. Cet effet peut être compensé par l'effet algébrique et accentué par l'effet de la force ionique.

Effets de la force ionique

Le mélange de deux solutions toutes deux saturées mais présentant chacune une force ionique différente (une salinité différente) peut résulter en une eau sous-saturée. Ceci peut être attribué à la dépendance non linéaire des coefficients d'activité avec la force ionique.

Effets de la température

Les mélanges sous-saturés peuvent aussi être produit par le mélange d'eaux saturées mais à température différente, notamment de par la non-linéarité de la dépendance d'un certain nombre de constantes d'équilibre avec la température. Pour des différences de température normales (eaux naturelles non géothermales), l'effet de sous-saturation est relativement mineur comparé aux précédents.

Effets de la redistribution des paires d'ions

Dans certains cas, le comportement non linéaire du mélange peut également être accentué par des phénomènes de redistribution de paires d'ions, tel que $MgHCO_3^+$, $MgOH^+$ et $CaSO_4°$, mais cet effet est également estimé comme étant très mineur comparé aux effets algébriques, de force ionique et de PCO_2.

Le mélange eau douce/eau salée est complexe du fait de la superposition de tous ces effets qui ont de fortes chances d'être simultanément présents dans le mélange. Les deux eaux présentent en effet des compositions et salinités différentes et ont de fortes chances d'avoir également des PCO_2 et températures différentes. Aussi il est difficile d'anticiper l'effet résultant de l'interférence de tous ces phénomènes combinés sur le degré de saturation final, pouvant être sous-saturé ou bien sursaturé. Cependant, Wigley et Plummer (1976) concluent de leurs simulations géochimiques que la différence de PCO_2 entre les deux eaux de mélange est le facteur clé contrôlant le degré de saturation, penchant ainsi en faveur d'une sous-saturation lors d'un mélange eau douce/eau salée, d'autant plus accentuée que ΔPCO_2 est grand.

La théorie de la sous-saturation des carbonates due au mélange d'eaux a été largement citée afin d'interpréter les figures de dissolution observées dans certains systèmes carbonatés côtiers et de nombreux exercices de modélisation de transport réactif confirment la possibilité d'importants développements de porosité dans une zone de mélange eau douce/eau salée d'un aquifère côtier, et ce sur des temps relativement courts (Sandford et Konikow (1989a, 1989b), Rezaei et al. (2005), Romanov and Dreybrodt (2006)). Leurs études confirment la sensibilité de la géochimie d'une zone de mélange à la PCO_2 et montre qu'en général le maximum de sous-saturation et/ou dissolution est atteint lorsque l'on a une différence de PCO_2 dans les

deux eaux de mélange et se concentre du côté eau douce de la zone de mélange dans le cas où la PCO_2 est élevée pour l'eau salée et faible pour l'eau douce.

1.3.2. Les observations de terrain et en laboratoire

- **Etudes de zones de mélange actuelles**

Bien que la plupart des études théoriques et de modélisation sur les mélanges eau douce/eau salée naturels (eau souterraine d'un aquifère carbonaté côtier et eau de mer à proximité) penchent en faveur d'une eau de mélange plutôt sous-saturée en calcite, avec donc un potentiel certain de dissolution de calcite, les observations de terrain de zones de mélange actuelles sont multiples.

La sous-saturation de calcite et/ou dissolution de carbonates a été observée dans de nombreuses zones de mélange dans le monde. L'étude de la zone de mélange de la péninsule du Yucatan indique une sous-saturation par rapport à l'aragonite et la calcite et l'importance de la dissolution de ces minéraux dans le développement des cavités et autres figures de dissolution observables le long des côtes (Hanshaw and Back, 1980 ; Stoessell et al., 1989). La sous-saturation par rapport à la calcite a également été observée dans le système karstique fracturé de l'île South Andros, au Bahamas (Smart et al., 1988 ; Whitaker and Smart, 1997). Les auteurs ont également montré que l'oxydation bactérienne de la matière organique, était un processus biogéochimique important dans la zone d'étude des Bahamas car la réaction libère du CO_2, venant ainsi accentuer la sous-saturation. Baceta et al. (2001) ont aussi rapporté ce phénomène de dissolution accentuée par des processus microbiologiques dans une zone karstique du nord de l'Espagne, identifiée comme une paléo zone de mélange eau douce/ eau salée.

Certaines zones de mélange en revanche ne présentent pas de sous-saturation par rapport à la calcite ou de figures de dissolution particulières. Maliva et al. (2001) montre que l'activité diagénétique de la zone de mélange eau douce/eau salée actuelle de l'aquifère Biscayne, au Sud-Est de la Floride, est très faible. Elle se résume principalement à la dissolution des quelques éléments aragonitiques encore présents. Aucune empreinte significative de la présence d'une zone de mélange, passée ou actuelle, n'a pu être détectée, la roche aquifère ne présentant aucun signe marqué comme des changements de type de ciments ou de porosité ou encore la présence de dolomite. L'étude d'un transect dans les Bahamas (Leg ODP 166) par Melim et al. (2002) amène à des conclusions similaires : la diagenèse induite par mélange d'eau douce-eau salée se manifeste par de la dissolution d'aragonite et une légère cimentation de calcite faiblement magnésienne, mais aucun développement de porosité vacuolaire à karstique et aucune dolomitisation ne sont observés, bien que prédit par les modèles diagénétiques. Price and Herman (1991) n'ont pas identifié de sous-saturation des eaux de la zone de mélange d'un aquifère côtier de Majorque, dans la région de Palma, par rapport aux minéraux carbonatés. Ng and Jones (1995) ont également rapporté une sursaturation de la

zone de mélange de l'île de Grand Cayman par rapport à la calcite qui ne peut être expliquée par un simple mélange d'eau douce/eau salée. Wicks et Herman (1996) explique la sursaturation observée au niveau de l'aquifère de Floride par la présence d'une eau riche en $CaSO_4$ suite à la dissolution de gypse. Pulido-Leboeuf (2004) note également la multitude et superposition de processus géochimiques dans la zone d'interface eau douce/eau salée de l'aquifère Castell de Ferro (Espagne), résultant en un mélange d'eau de composition différente de celle prédit par les modèles théoriques.

Alors que certaines études mettent en évidence un processus de dolomitisation actif dans une zone de mélange actuelle (Pulido-Leboeuf, 2004 ; Gonzalez and Ruiz, 1991), d'autres études ne montrent aucun signe de formation de dolomite bien que les eaux soit sursaturées (Smart et al., 1988 ; Stoessel et al., 1989 ; Maliva et al., 2001 ; Melim et al., 2002).

Les observations de terrain sont donc très diversifiées, allant du cas où la zone de mélange induit la formation de cavités au cas où on note de la précipitation en passant par des cas où aucun signe particulier n'est observé, le tout parfois en cohérence et parfois non avec les sous-saturations ou sursaturations des carbonates dans le milieu. D'ailleurs, certaines études notent juste la présence de figures de dissolution dans une zone de mélange mais ceci n'est pas une condition suffisante pour affirmer que l'aquifère subit actuellement un processus de dissolution liée à la zone de mélange. Il se peut que la dissolution de cette partie du réservoir se soit effectuée dans un autre environnement diagénétique alors que le niveau de la mer était ailleurs.

Au vue de la multitude des observations de terrain, qui sont parfois contradictoires entre elles et avec la théorie et les modèles, il serait utile de disposer de résultats d'expériences en laboratoire qui pourraient apporter des éléments supplémentaires à la compréhension des phénomènes géochimiques survenant dans les zones de mélange eau douce/eau salée.

- **Expériences en laboratoire de mélange d'eaux**

Gomis-Yagües et al. (1997) ont réalisé des expériences en colonnes remplies de sédiments carbonatés (Sud-Est de l'Espagne) préalablement saturés avec de l'eau douce puis soumis à une percolation d'eau de mer avec un débit constant, sur des périodes de plusieurs mois environ. La modélisation de ces expériences (Gomis-Yagües et al., 2000) montre que la précipitation de gypse lors de l'intrusion saline est une cause probable de la diminution de la concentration en sulphate par rapport au mélange conservatif d'eau douce et d'eau salée, un phénomène observé sur plusieurs sites et expliqué principalement par l'hypothèse de dégradation de matière organique par des bactéries sulfato-réductrices. L'étude ne s'est pas particulièrement axèe sur la dissolution/précipitation d'autres minéraux carbonatés comme la calcite ou la dolomite, en rapport avec la salinité du mélange, et les prédictions des saturations et dissolution/précipitation attendues.

La première expérience allant dans ce sens a été réalisée par Singurindy et al. (2004, 2005) qui ont mené des expériences de dissolution et précipitation, reprenant le principe des expériences de précipitation initiées par Berkowitz et al. (2003), en utilisant des eaux de mer artificielles et des solutions de NaCl de différentes concentrations, avec plusieurs taux de mélange et pour différentes pressions partielles de CO_2. Le mélange s'effectue dans une cellule 2D contenant des billes de verre (expériences de précipitation) ou de la poudre de carbonate de calcium (expériences de dissolution) où les deux eaux de mélange sont injectées par deux faces (une chacune), les deux autres servant pour les effluents. Les résultats observés sont en accord avec les prédictions d'un modèle de transport relativement simple ; en revanche, le design expérimental assez limité n'a pu permettre de quantifier de relations entre la sous-saturation/sursaturation théorique et la dissolution/précipitation effective observée en fin d'expérience.

Sanz et al. (2011) ont alors développé un banc de percolation permettant de mieux étudier le lien entre le taux de dissolution observé et le pourcentage de salinité du mélange. En effet, les simulations géochimiques préalables montrent que le maximum de sous-saturation intervient pour un mélange à 15% de salinité alors que le maximum de calcite dissoute serait pour un mélange à 50%. Les expériences ont montré un maximum de calcite dissoute pour des mélanges avec une salinité inférieure à 17%. En revanche le dispositif laissait passer de manière non contrôlée du CO_2 par diffusion entre la cellule expérimentale et l'atmosphère de la pièce environnante, alors que la pression partielle en CO_2 (PCO_2) a été largement estimée par la théorie, la modélisation et les observations de terrain comme étant le principal facteur contrôlant la chimie des mélanges d'eaux, pouvant faire passer un système qui dissout de la calcite à un système qui en précipite juste à cause de variation mineure de PCO_2, ce qui a d'ailleurs pu être confirmé par ces expériences.

1.4. Le cas du réservoir de Llucmajor, Majorque

Les différents travaux réalisés dans cette thèse se focalisent sur un réservoir en particulier : la plateforme carbonatée de Llucmajor, sur l'île de Majorque dans les Baléares (Espagne), et plus spécifiquement en un point particulier de cette plateforme où est localisé un site expérimental développé depuis 2003 et étudié depuis. Ce site, appelé Ses Sitjoles, représente un laboratoire naturel exceptionnel pour l'étude de la salinisation d'un aquifère carbonaté. Ce chapitre précise les caractéristiques principales de ce site d'étude.

1.4.1. Présentation du site d'étude

L'île de Majorque est une terre émergente du promontoire des Baléares, considéré comme une prolongation subsidente de la Cordillère Bétique située dans le sud de l'Espagne. L'archipel général est constitué de trois autres îles : Minorque, Ibiza et Formentera. Majorque

est la plus grande de ces îles. L'archipel des Baléares est marqué par le développement de plateformes carbonatées au cours du Miocène, caractérisées par une séquence principale progradante-aggradante avec des phases de régression mineure marquées par des surfaces d'érosion.

L'île de Majorque comporte trois chaînes de montagne d'orientation NE-SO (Tramuntana, Randa, Levante) résultant d'évènements tectoniques survenus au Miocène moyen, séparées par deux dépressions majeures (Figure 1.12). Des petits bassins, dont le bassin de Llucamjor-Campos, ont ensuite été formés par distension au cours du Néogène. La plateforme de Llucmajor, qui est une de ces dépressions, est composée de calcaires Miocène en profondeur recouverts de sédiments d'âge Quaternaire. Les successions de variations eustatiques du niveau de la mer confère une architecture très complexe à la plateforme, dont les affleurements spectaculaires exhibés au niveau des côtes ont été longuement étudié (Esteban, 1979 ; Pomar, 1996 ; Pomar and Ward, 1996). Les différentes unités constituant la plateforme (plateforme externe, formation récifale et plateforme interne) y sont en effet bien visibles. De plus amples détails sur les faciès des unités et la chronostratigraphie de la plateforme de Llucmajor peuvent être trouvés dans les différentes publications de Pomar, citées précédemment, et sont repris et complétés par Hébert, 2011.

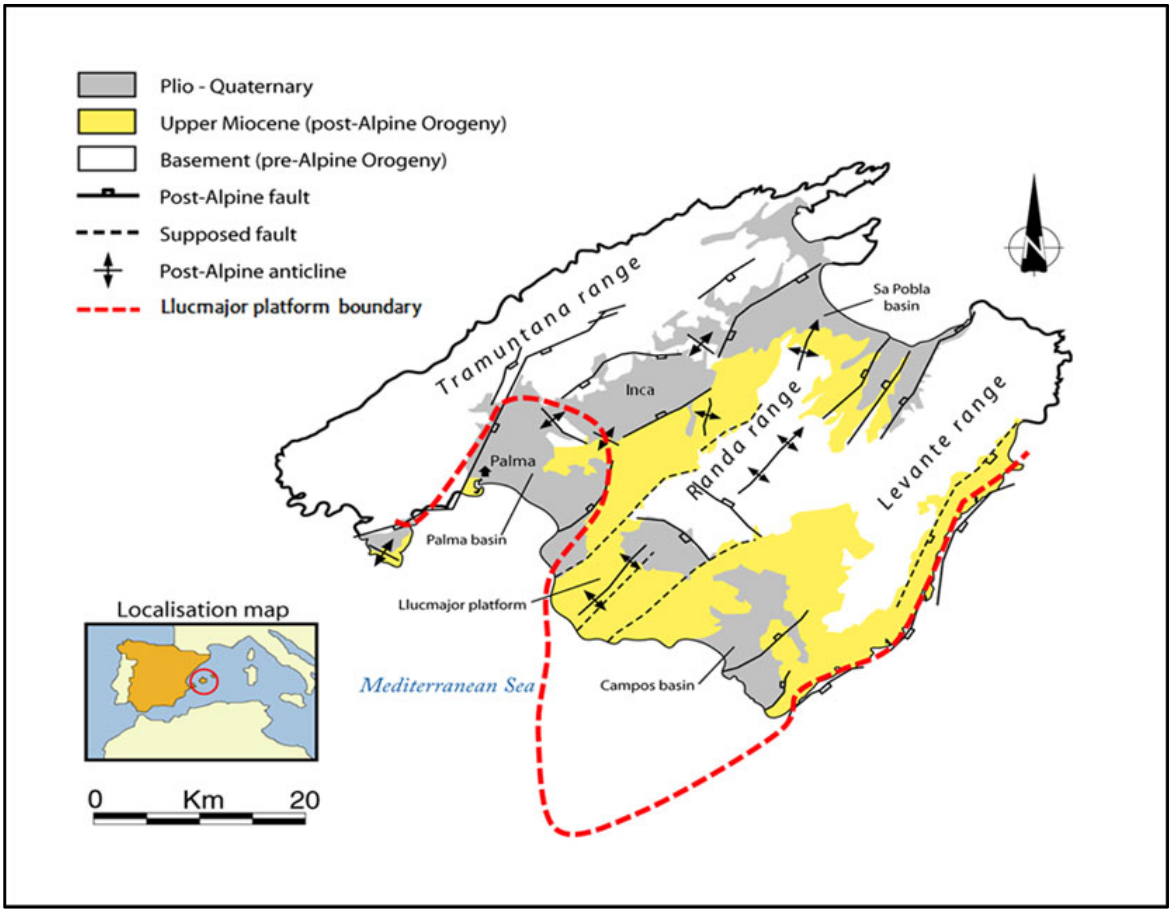


Figure 1.12. Carte géologique et structurale de l'île de Majorque (Hébert, 2011).

Le site expérimental de Ses Sitjoles est situé dans le Sud-Ouest de l'île à côté de la ville de Campos, à 6 km des côtes. Son développement a été initié par le projet européen ALIANCE (Advances Logging Investigations in Coastal Environments) de 2002 à 2005, dont le but principale était de développer des sites de terrain afin de tester de nouveaux outils d'investigations hydrogéophysiques en forage et d'observatoires *in situ* autonome, appliqué dans le cas du site de Majorque à l'étude de l'intrusion saline dans un réservoir côtier. Le site fait parti de l'Observatoire de Recherche en Environnement ORE H+ coordonné par Géosciences Rennes. De nombreux forages ont été réalisés depuis sa création et le site, de 114 m par 87 m, comprend à présent 18 puits de 100 m de profondeur, dont 7 entièrement carottés (figure 1.13).

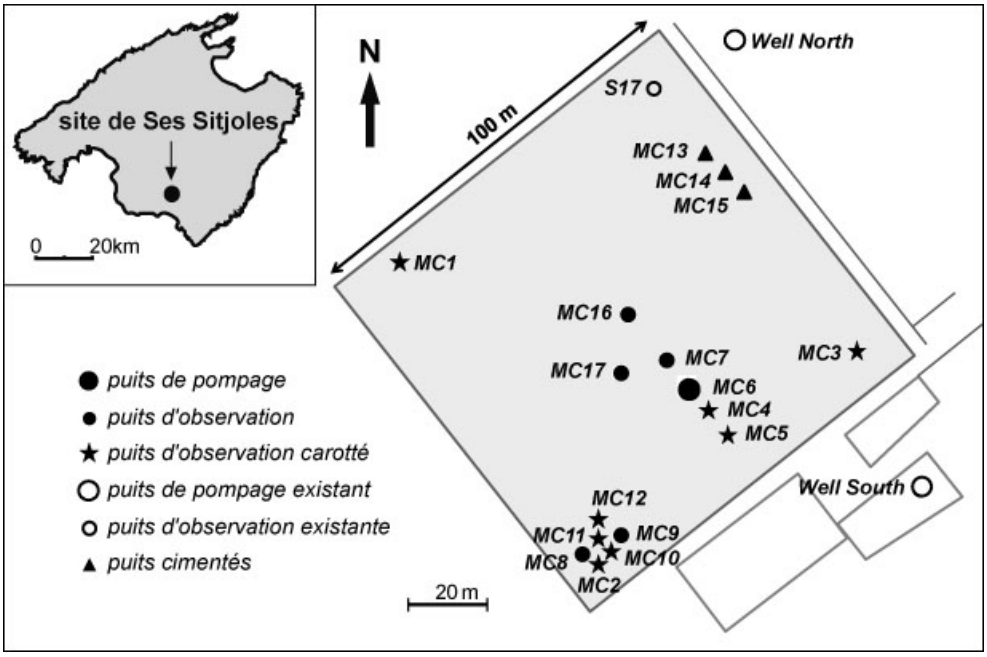


Figure 1.13. Carte de localisation des différents forages du site expérimental de Ses Sitjoles

Les affleurements de la plateforme de Llucmajor observables au niveau des côtes sont trouvés en profondeur au niveau du site de Ses Sitjoles, avec des dépots de plateforme externe en profondeur (de 60 à 101 m de profondeur) principalement constitués de packstones squelettiques à grains fins dominés par une microporosité moldique importante (nombreux bioclastes dissous) et interparticulaire, suivis de constructions récifales karstifiées au milieu (de 25 à 60 m de profondeur) constituées de packstones squelettiques, de floatstones à coraux, framestones et floastones à algues rouges avec de nombreux bioclastes et dominée par une forte porosité framework, intraparticulaire et moldique parfois comblée par des ciments sparitiques, et enfin une structure de plateforme interne (de 0 à 25 m de profondeur) constituée de packstones squelettiques, des bioclastes et de grainstones à ooïdes avec une porosité très développée, principalement intra et intergranulaire, moldique et vacuolaire. Des travaux antérieurs de mesures géophysiques en forage et mesures pétrophysiques en forage réalisés sur le site par Jaeggi (2006) puis Maria-Sube (2008) ont permis une première

caractérisation du site. Plus récemment, une caractérisation multi-échelles des hétérogénéités de structure a été réalisée par Hébert (2011). Des tests de pompage et de traceurs ont également été réalisés sur le terrain en 2005 (Gouze, 2008b). Une étude de datation de la roche est actuellement en cours au CEREGE par G. Camoin.

1.4.2. Salinisation du réservoir

Comme de nombreuses îles du pourtour Méditerranéen, Majorque représente une destination privilégiée pour les touristes. Cette forte activité touristique, particulièrement développée pendant la période estivale, où il ne pleut quasiment pas, entraîne une large surconsommation de la ressource en eau douce de l'île (Deyà Tortella and Tirado, 2011). La demande agricole et industrielle en eau est également non négligeable et vient s'ajouter à la demande touristique. La situation s'est détériorée au cours des trois dernières décennies et s'aggrave un peu plus chaque année. Et le futur devient réellement alarmant considérant les prévisions de changement climatique pour l'île de Majorque qui vont déséquilibrer encore plus le bilan prélèvement-recharge. Les scénarios de changement climatique pour l'île de Majorque et leur impact sur la ressource en eau et sa gestion future sont détaillés par Kent el al. (2002).

La plateforme carbonatée de Llucmajor constitue un réservoir aquifère dont l'épaisseur de la nappe libre est estimée à 150 m environ (Arango et al., 2009). L'aquifère n'est drainé par aucune rivière et l'eau de la nappe est principalement prélevée à des fins agricoles dans la zone de Campos-Llucmajor. Cette partie de l'île de Majorque a vu un front salin progressivement pénétrer dans les terres depuis ces trente dernières années. Les bassins de Palma et Sa Pobla subissent également un phénomène d'intrusion saline, en revanche le bassin de Campos reste le plus touché.

La Figure 1.13 présente une carte des fortes salinités (en termes de conductivité électrique) enregistrées par le Ministère de l'Environnement des Baléares dans le bassin de Campos à 60 m de profondeur où l'eau était douce auparavant.

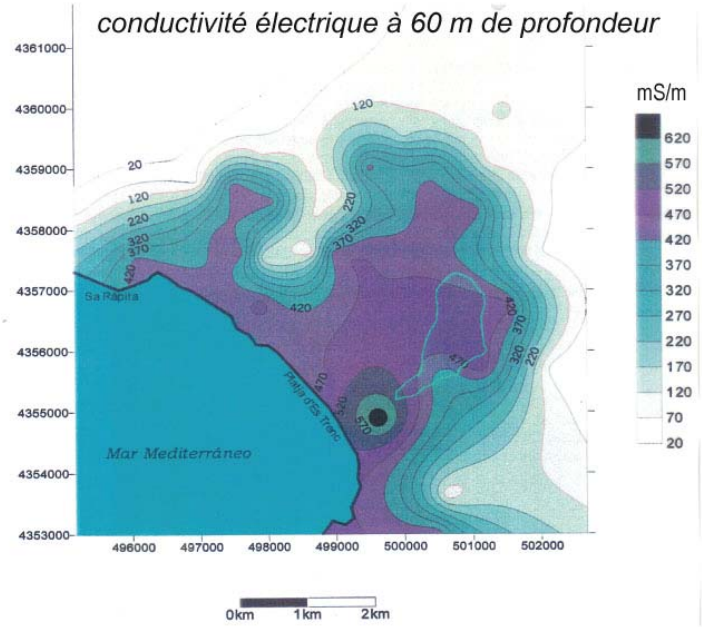


Figure 1.13. Carte de conductivité électrique à 60 m de profondeur dans le bassin de Campos (Ministère de l'Environnement des Baléares)

Sur le site d'étude de Ses Sitjoles, la transition eau douce-eau salée débute vers 62 m de profondeur et l'eau atteint une salinité proche de l'eau de mer vers 80 m de profondeur. L'équation de Ghyben-Herzberg (1.1) prédit la profondeur de la nappe à environ 100 m de profondeur à partir de la surface de la terre, ce qui est bien plus bas que l'interface eau douce – eau salée estimée à 62 m de profondeur par les mesures en forage de conductivité électrique de l'eau de la formation (l'altitude (NGF) et le niveau de la nappe ont été mesuré dans le puits de référence MC2 en mars 2009 et sont respectivement de 38.3 et 36.8 m, ce qui donne une profondeur de la zone salée prédite à 60.8 m en dessous du niveau de la mer). Si l'on considère que la zone de mélange est délimitée par des eaux comprises entre 25% et 75% de salinité, l'épaisseur de cette zone, calculée dans le puits MC2, est de 7 m, ce qui apparaît comme relativement important comparativement à d'autres zones de mélange (figure 1.3).

Chapitre 2

Les propriétés pétrophysiques des carbonates

2.1. La porosité

Par définition, la porosité est le rapport du volume de vides, V_v, au volume total de la roche, V.

$$\phi = \frac{V_v}{V} \quad . \qquad (2.1)$$

Elle peut être exprimée en ratio (donc comprise entre 0 et 1) ou en pourcentage (de 0 à 100%).

On distingue la porosité connectée ϕ_c (également appelée porosité effective ou utile), correspondant aux vides reliés entre eux et formant donc un réseau connecté permettant le transport de fluides, à la porosité non connectée ϕ_{nc} (également appelée porosité résiduelle ou occluse), correspondant aux vides (pores, fissures,..) isolés, c'est-à-dire non reliés au reste de l'espace poral.

La saturation de la roche S_w correspond à la proportion du volume de vides remplis de fluides, V_{vw}, par rapport au volume total de vides, V_v.

$$S_w = \frac{V_{vw}}{V_v} \quad . \qquad (2.2)$$

Le fait que la porosité peut contenir des fluides (liquides ou gaz) fait d'elle une des propriétés de la roche qui sollicite le plus d'attention. Dans certains cas on cherche à extraire des fluides contenus naturellement dans le réservoir (exploitation pétrolière, pompage d'eau) ; dans d'autres cas on cherche à injecter des fluides dans l'espace poral (stockage souterrain). Dans tous les cas, on cherche à quantifier la porosité, savoir ce qu'elle contient (eau, air, pétrole, gaz naturels) et en quelle quantité, et quelle est la morphologie et topologie de son réseau : l'espace poral forme-t-il un réseau connecté ou non ? La roche représente-t-elle une bonne roche réservoir capable par exemple de piéger du CO_2 injecté ?

Le passage d'un courant électrique, d'une onde acoustique ou d'un fluide va être fortement influencé par la porosité. Aussi l'étude des relations entre ces différentes propriétés physiques est importante à la caractérisation de la porosité d'un réservoir (souvent réalisée suite à

l'inversion de données électriques et/ou acoustiques en forage) et de son aptitude à laisser circuler les fluides (relations porosité-perméabilité).

2.2. Les propriétés électriques

2.2.1. La résistivité électrique de la roche

La résistivité électrique d'un milieu, ρ, est la propriété physique qui détermine l'aptitude du milieu à s'opposer au passage du courant électrique.

La résistivité est une propriété physique avec une remarquable dynamique : 25 ordres de grandeur séparent les matériaux les moins résistifs (par exemple le cuivre) des plus résistifs (par exemple le diamant). Les résistivités moyennes de certaines formations sont présentées en Figure 2.1.

- Argiles et marnes	4 à 30 Ohm.m
- Schistes	40 à 250
- Craie	100 à 300
- Calcaire	100 à 500
- Sable	30 à 10.000
- Grès	500 à 10.000
- Roches cristallines	x 1000 (3 ordres supérieurs)

Figure 2.1. Ordres de grandeurs de la résistivité électrique moyenne de certaines formations.

La conductivité électrique, σ, est l'inverse de la résistivité : c'est-à-dire c'est l'aptitude à laisser passer le courant électrique.

Etant donné que le courant électrique est principalement conduit par le fluide contenu dans la roche, la taille, la forme et la connectivité de l'espace poreux ont une forte influence sur la résistivité électrique. Dans les roches saturées, la résistivité du fluide contenu dans la formation va également influencer la résistivité totale de la formation.

2.3.2. Le facteur de formation et l'indice de cimentation

Sundberg (1932) démontre que la résistivité de la formation saturée en eau, ρ_r, est directement proportionnelle à la résistivité de l'eau porale, ρ_f. Archie (1942) modifie la relation de proportionnalité de Sundberg en introduisant le facteur de formation F tel que:

$$F = \frac{\rho_r}{\rho_f} = \frac{\sigma_f}{\sigma_r} \quad , \qquad (2.3)$$

et reconnait que F et ϕ sont reliés par l'indice de cimentation m tel que :

$$F = \phi^{-m} \quad . \qquad (2.4)$$

Dans la pratique, il est courant d'utiliser les relations suivantes pour obtenir la porosité directement à partir du facteur de formation :

- pour les fomations meubles (formule de Humble) :

$$F = 0.62/\phi^{-2.15} \quad , \qquad (2.5)$$

- pour les roches bien cimentées:

$$F = \phi^{-2} \quad , \qquad (2.6)$$

- pour les carbonates à faible porosité (formule de Shell) :

$$F = 1.87 + 0.019/\phi \quad , \qquad (2.7)$$

L'indice de cimentation m quantifie les variations de résistivité électrique pour une même porosité (et résistivité du fluide poral). Il est aussi appelé, entre autres, exposant d'Archie ou facteur de forme. En effet, m dépend de nombreux facteurs tel que la forme des grains et des pores, le type de grains et de pores, la surface spécifique, la tortuosité, ou encore l'anisotropie (Salem & Chilingarian, 1999). Lucia (1983) publie des valeurs d'indices de cimentation dans des carbonates comprises entre 1.8 et 4 et estime que m serait contrôlé par la proportion de porosité vacuolaire où les pores sont séparés les uns des autres (separate-vug porosity de la classification de Lucia) par rapport à la porosité totale, l'hypothèse étant que des pores isolés ne contribuent pas au passage du courant électrique. Focke and Munn (1987) montrent que m est proche de 2, valeurs communément attribuées aux roches carbonatées, lorsque la porosité est de type interparticulaire, alors qu'il augmente et est extrêmement variable lorsque la porosité est vacuolaire ou moldique. Verwer et al. (2011) montrent que le type de porosité n'est pas le seul critère influençant la résistivité électrique : en plus de la porosité, l'effet combiné de la microporosité, la complexité du réseau poreux, la taille de la macroporosité et le nombre absolu de pores va influencer le flux de charges électriques. La confrontation de mesures électriques en laboratoire et d'observations de l'espace poreux en 2D sur lames minces leur permettent de conclure qu'un espace poral constitué de pores plutôt sphériques et de grande taille présente une résistivité électrique plus importante qu'une roche caractérisée par un réseau complexe et constitué majoritairement de petits pores.

Aussi, des estimations de porosité réalisées avec l'équation (2.6) peuvent être erronées de manière significative.

2.3.2. La tortuosité électrique

Le facteur de formation et la porosité peuvent aussi être reliés par la tortuosité électrique, τ_e, en utilisant des relations empiriques (Archie, 1942 ; Wyllie and Rose, 1950 ; Winsauer et al., 1952 ; Cornell and Katz, 1953), les deux plus utilisées étant les suivantes :

$$\tau_e = F \cdot \phi \quad , \quad \text{(Archie, Wyllie and Rose)} \qquad (2.8)$$

$$\tau_e{}^2 = F \cdot \phi \quad , \quad \text{(Winsauer et al., Cornell and Katz)} \qquad (2.9)$$

La tortuosité quantifie les effets de sinuosité et d'inter-connectivité de l'espace poral sur des processus de conduction, d'advection ou diffusion (Dullien, 1979 ; Clennell, 1997, Valdés-Parada et al., 2010). La tortuosité est souvent définit par la tortuosité géométrique comme le rapport de la distance réelle du milieu poreux entre deux points par la distance la plus courte entre les deux mêmes points. Cependant il est déconseillé de l'utiliser pour l'étude de processus de transport. Chaque chemin effectif entre deux points est fortement dépendant du processus étudié. Aussi il existe des tortuosités hydrauliques et des tortuosités de diffusion. Les définitions des différentes tortuosités employées en fonction du domaine d'étude sont présentées et discutées amplement par Clennel (1997).

Pour l'étude des réservoirs, on utilise souvent la tortuosité électrique, qui mesure la tortuosité de l'espace poral ayant un impact sur la mobilité d'électrons dans un champ de force. C'est en effet cette tortuosité là qui nous intéresse particulièrement dans l'étude des propriétés électriques des roches carbonatées.

2.3. Les propriétés acoustiques

2.3.1. Les propriétés acoustiques des roches

Une onde acoustique provoque une déformation élastique de la roche : le milieu est déformé lors du passage de l'onde puis reprend sa configuration initiale. Si la déformation se fait dans le sens du mouvement de l'onde alors on a une onde de compression, également appelée onde P (le mouvement est longitudinal). Si la déformation se fait perpendiculairement au mouvement de l'onde alors on a une onde de cisaillement, appelée onde S (le mouvement est transversal). Les ondes P et S sont des ondes de volume : la déformation a lieu dans tout le volume de roche (Figure 2.2). En plus des ondes de volume, on peut observer des ondes de surface : la propagation se concentre le long de l'interface et provoque une déformation du milieu en surface.

A partir de mesures en laboratoire sur des roches siliclastiques, Wyllie (1956, 1958) définit une relation empirique reliant la porosité ϕ à la vitesse des ondes P dans une roche poreuse

saturée d'un fluide V_p en exprimant le temps de trajet de l'onde dans la roche comme la somme du temps de trajet de l'onde dans la partie solide et du temps de trajet dans le fluide :

$$1/V_p = \frac{1-\phi}{V_{pr}} + \frac{\phi}{V_{pf}} \quad , \qquad (2.10)$$

où V_{pr} et V_{pf} sont respectivement les vitesses des ondes P dans le minéral formant la matrice solide et dans le fluide poral.

Pendant la thèse, la vitesse des ondes P a été la principale propriété acoustique étudiée.

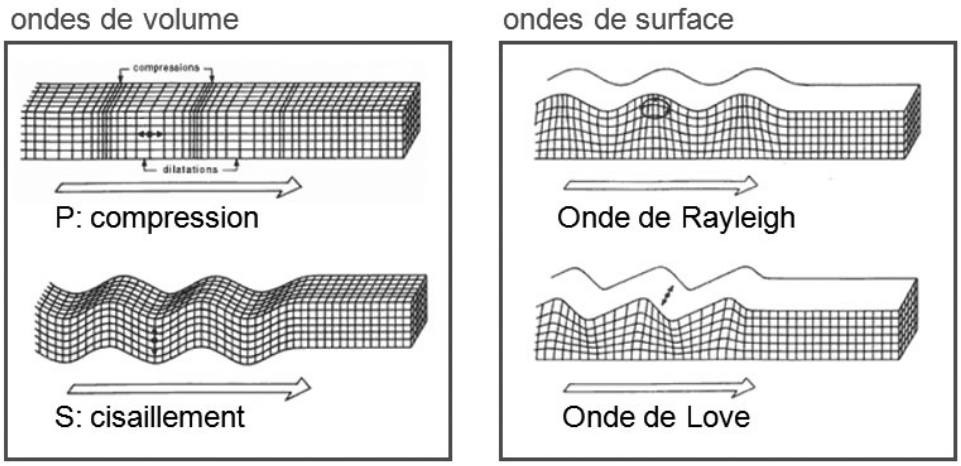


Figure 2.2. Déformation du milieu au passage des ondes de volume et de surface.

2.3.2. Les relations vitesse – porosité dans les carbonates

La propagation d'ondes acoustiques s'avère extrêmement complexe dans les roches carbonatées. Même en utilisant des données issues d'expériences en laboratoire, où l'on peut facilement contrôler la fréquence, la saturation, la pression et la température, les graphiques vitesse acoustique/porosité présente la plupart du temps un jeu de données largement éparpillé et qu'il est difficile d'expliquer en utilisant les théories et modèles classiques de propagation d'ondes dans les roches.

L'influence des variations du type de pore (structure et géométrie) sur les vitesses acoustiques a longuement été étudiée et plusieurs études suggèrent que ces variations du type de pore sont responsables des faibles corrélations entre la porosité et la vitesse acoustique dans les carbonates (Wyllie, 1958, Anselmetti and Eberli, 1993, 1997, 1999, Wang, 2001). La complexité et l'hétérogénéité de la structure poreuse des carbonates rendent en effet la prédiction des relations vitesse-porosité beaucoup moins facile que dans le cas de roches silicoclastiques et les estimations de porosité à partir des données acoustiques sont très incertaines. Wyllie (1958), qui avait établi avec succès l'équation (2.10) pour des roches silicoclastiques présentant souvent des porosités de type interparticulaire, estime que la faible

corrélation dans les carbonates est due à la nature vacuolaire et fracturés des réseaux poreux de ces roches. Anselmetti and Eberli (1999) montrent par la suite que différents types de porosité engendrent des tendances vitesse-porosité distinctes. Leurs données indiquent en effet des vitesses acoustiques constamment supérieures pour des roches présentant certain type de pores. Les auteurs comparent la vitesse obtenue à celle prédit par l'équation de référence de Wyllie (2.10) et estiment que la déviation entre les deux valeurs permet de quantifier l'influence de la structure de la roche sur la vitesse acoustique. Toutefois ces considérations restent encore empiriques et fortement liées à la détermination du type de pore de la roche étudiée, ce qui peut être compliqué dans les carbonates, sachant qu'une roche peut présenter plusieurs types de pore simultanément, et que leur détermination se fait sur lames minces, donc en 2D, et reste globalement subjective. Weger et al. (2009) montrent que la microporosité, la complexité du réseau poreux et la taille des macropores agissent simultanément sur les propriétés acoustiques des carbonates. Toutefois Brigaud et al. (2010) concluent que les tailles et formes de grains et pores n'ont que très peu d'influence sur les vitesses acoustiques et que le facteur principal est surtout la cimentation précoce.

L'équation de Wyllie peut aussi s'écrire

$$1/V_p = A + B \cdot \phi \quad , \qquad (2.11)$$

et Guéguen and Palciauskas (1994) propose les valeurs suivantes de A et B dans le cas de roches carbonatées : A = 315.10^{-6} s/m et B = 400.10^{-6} s/m.

Pour les carbonates, Makvo et al. (1998) propose aussi la relation suivante :

$$V_p = 5625 - 66.5 \cdot \phi \quad , \qquad (2.12)$$

où la vitesse est exprimée en m/s. Bien que ces relations représentent un peu mieux les résultats de mesures de la vitesse des ondes P en laboratoire, elles restent très empiriques et uniquement applicables au jeu de données utilisées pour leur détermination.

De même que pour les propriétés électriques, l'étude des relations entre les propriétés acoustiques des roches carbonatées et la porosité nécessite une étude détaillée de la morphologie du milieu poreux étudié et l'utilisation de formules empiriques dans des milieux aussi complexes et hétérogènes peut largement fausser les estimations de la porosité à partir des ces propriétés.

2.4. La perméabilité

La perméabilité d'une roche, k, caractérise son aptitude à permettre l'écoulement des fluides contenus dans l'espace poreux. Elle n'est définie qu'à l'échelle macroscopique ou à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif (VER): un volume généralement grand par

rapport à la taille caractéristique des pores (d'autant plus grand que le milieu est hétérogène) et qu'on estime représentatif localement des propriétés du système (de Marsily, 1986).

Cette propriété est avec la porosité un paramètre essentiel à l'étude d'un réservoir : en effet, elle apporte de précieuses informations sur la manière dont les fluides vont circuler dans la formation et intéresse donc fortement les hydrogéologues, les géochimistes ou encore les pétroliers.

La perméabilité intrinsèque d'une roche est une propriété qui peut varier sur plus de 15 ordres de grandeurs. Elle dépend en effet fortement de la structure du milieu poreux et la plupart des roches ont des perméabilités assez nettement différentes suivant les directions de mesures.

Les liens avec la porosité sont complexes car ils font intervenir à la fois la quantité de vides disponible mais aussi la forme de l'espace poreux et sa connectivité. Généralement, la perméabilité d'une roche augmente quand sa porosité augmente mais ce n'est pas toujours le cas et la mise au point d'un modèle pouvant représenter l'ensemble des roches n'est pas réalisable du fait de la grande variabilité observée. Dans les carbonates, la complexité de l'espace poreux et l'hétérogénéité d'une roche à l'autre, même au sein du même réservoir, ne facilite pas la tâche.

De nombreuses études dédiées à la prédiction de la perméabilité d'une roche en fonction de paramètres mesurables tels que la porosité, la taille caractéristique des pores, la surface spécifique (S/V) ou encore la tortuosité, se sont succédé depuis les travaux de Kozeny (1927) et Carman (1937, 1956) puis Bear (1972) et Dullien (1979). Les relations empiriques existantes sont généralement dérivées de modèles simples de l'espace poreux. La formule empirique la plus couramment utilisée pour l'estimation de la perméabilité est la relation de Kozeny-Carman, établie pour un réseau poreux formé de tubes cylindriques orientés dans le sens du gradient de pression :

$$k = \frac{\phi^2}{2 \cdot \left(\frac{S}{V}\right)^2} \quad . \qquad (2.13)$$

Thompson et al. (1987) ont établi une loi en utilisant des concepts fondamentaux de la théorie de la percolation et ont dérivé la formule suivante :

$$k = \left(\frac{1}{226}\right) \cdot \frac{{d_c}^2}{F} \quad , \qquad (2.14)$$

où d_c représente la taille du plus petit pore par lequel peut percoler un fluide non mouillant et est déterminée par des tests d'injection de mercure. Cette formule a également été établie en utilisant un modèle de réseau poreux constitué de tubes cylindriques.

Walsh and Brace (1984) ont dérivé la formule suivante en appliquant des concepts de rayon hydraulique définis par Kozeny à un espace poreux formé de tubes qui ne se croisent pas :

$$k = \frac{\phi^2}{c \cdot F \cdot \left(\frac{S}{V}\right)^2} \quad , \qquad (2.15)$$

où c est une constante qui prend la valeur de 2 lorsque la section des tubes est circulaire. La dimension caractéristique utilisée pour cette formule est le diamètre hydraulique du milieu poreux, défini comme suit :

$$D_H = \frac{4\phi}{\left(\frac{S}{V}\right)} \quad . \qquad (2.16)$$

Il existe un bon nombre de ces formules empiriques mais les trois présentées dans ce paragraphe restent les plus utilisées. Ces formules parviennent parfois à prédire correctement la perméabilité. Par exemple, Blair et al. (1996) ont trouvé une bonne corrélation entre leurs données expérimentales de perméabilité mesurée sur des grès naturels et synthétiques et la perméabilité prédite par l'équation (2.15). Toutefois elles sont toutes dérivées à partir d'une idéalisation de l'espace poreux (tubes cylindriques ou non, connectés ou non, empilement de sphères,..) et rencontre souvent des difficultés lorsqu'elles sont appliquées à un milieu réel, notamment lorsqu'il s'agit de roches carbonatées très hétérogènes.

L'amélioration des ces prédictions de perméabilité est toujours amplement étudiée. La plupart de ces études se concentrent sur l'analyse d'images 3D et les théories des milieux effectifs.

Chapitre 3

Transport réactif en milieu poreux

Le transport d'un soluté réactif dans un milieu poreux dépend des mécanismes de transferts prédominants (advection, dispersion, diffusion) dans l'espace poral, des réactions éventuelles avec la matrice rocheuse, et bien sûr de la structure générale du milieu poreux qui conditionne les transferts et interactions eau-roche. En effet, lorsqu'un fluide réactif circule dans un milieu poreux, il dissout certains minéraux et en précipite d'autres. Les sites de dissolution et de précipitation sont rarement les mêmes, ce qui induit une variation des propriétés pétrophysiques. Par exemple, une dissolution localisée peut produire des chenaux de circulation préférentiels et augmenter de plusieurs ordres de grandeur la perméabilité (Renard et al., 1998). A l'inverse, une précipitation de minéraux peut provoquer une diminution de la perméabilité, ce qui modifie également les paramètres du transport et agit en retour sur la cinétique de précipitation. De tels processus sont fortement couplés et entraînent aussi bien des variations des propriétés hydrodynamiques, chimiques que mécaniques du milieu poreux. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la présence d'une zone de mélange dans un réservoir carbonaté côtier provoque des réactions chimiques qui modifient localement la structure du milieu poreux et donc les propriétés d'écoulement dans le réservoir qui à leur tour influe sur les processus chimiques…et ainsi de suite. Aussi, le phénomène d'intrusion saline ne peut être étudié autrement qu'en couplant le transport et la chimie, c'est-à-dire le transport réactif.

Le mouvement du soluté dans le milieu poreux, défini par l'évolution de sa concentration $C(x,t)$ dans l'espace et le temps, est décrit par une équation du type :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = L(C) + R(C) \quad , \tag{3.1}$$

où $L(C)$, opérateur de transport, est égal à la variation de concentration due aux processus de transport et $R(C)$, opérateur de réactions, correspond à la variation de concentration due aux réactions biogéochimiques. L'équation de conservation de masse pour un transport réactif, également appelée l'équation ADR (advection-dispersion-réaction), s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\,u_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad , \tag{3.2}$$

où le terme $-\,u_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$ représente le transport advectif, $D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ représente le transport dispersif et $\frac{\partial q}{\partial t}$ est la variation de concentration dans la phase solide liée à la réaction où q est en mol/kg de solide. Les différents termes de cette équation sont détaillés dans les sous-chapitres suivants.

3.1. Advection

L'advection, ou convection, est le déplacement des éléments en solution causé par le déplacement du fluide : les éléments avancent dans le milieu à la même vitesse que celle du fluide, sans aucune modification de leur concentration.

Soit u_x la vitesse moyenne du fluide selon une dimension x, l'équation de transport par advection d'un élément de concentration C dans un milieu monodimensionnel à vitesse constante s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\, u_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad . \qquad (3.3)$$

Dans le cas d'un milieu poreux saturé par un fluide newtonien incompressible, la vitesse d'écoulement est assez faible et on peut estimer qu'en écoulement stationnaire les gradients de pression sont proportionnels à la vitesse moyenne d'écoulement dans les pores (de Marsily, 1986 ; Guyon, Hulin et Petit, 2001). Cette relation de proportionnalité, valable pour tous les pores individuellement, se conserve si on moyenne le débit et les gradients de pression sur un grand volume devant la taille des pores. Pour un échantillon homogène de longueur L et de section S constante, avec un gradient de pression ΔP parallèle à la longueur, le débit Q vérifie la loi de Darcy (Darcy, 1856) et s'exprime donc de la manière suivante :

$$Q = \frac{k}{\eta} \cdot S \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad , \qquad (3.4)$$

où et k la perméabilité intrinsèque du milieu poreux. La dimension de la perméabilité est celle d'une surface (m^2) et elle est souvent exprimée pour les milieux naturels en darcy (1D équivaut à environ 1 10^{-12} m^2).

La vitesse de Darcy ($u = Q/S$) suppose que toute la surface y compris la matrice participe à l'écoulement. La moyenne du fluide u_x, ou vitesse moyenne de pores, est alors obtenue en divisant la vitesse de Darcy par la porosité.

3.2. Dispersion

3.2.1. La dispersion cinématique

Du fait de la microstructure du milieu, la vitesse du fluide varie en magnitude et en direction au sein du milieu poreux. Cette variation entraîne une dilution du soluté, appelée dispersion cinématique. Cette dispersion du panache à l'échelle du pore est due à la friction qui entraîne une hétérogénéité des vitesses à l'intérieur d'un pore et qui est lié à la viscosité du fluide, à la tortuosité du milieu poreux qui « rallonge » le chemin à parcourir pour

certaines particules, ainsi qu'aux effets de fluctuations des lignes de courants autour de la direction moyenne d'écoulement. Les groupes de particules sont donc continûment séparés pendant la circulation du fluide et s'étalent longitudinalement et transversalement autour du front advectif pur. Ces mécanismes peuvent être décrits par la loi de Fick. Le coefficient de dispersion $\overline{D'}$ est un tenseur dont les directions principales sont liées à l'écoulement. On définit le coefficient de dispersion longitudinal et le coefficient de dispersion transversal qui s'écrivent :

$$\overline{\overline{D'}_L} = \alpha_L \cdot u$$

$$\overline{\overline{D'}_L} = \alpha_T \cdot u \quad , \qquad (3.5)$$

où u est la vitesse de Darcy, α_L est la dispersivité longitudinale et α_T est le dispersivité transversale (Schreidegger, 1961).

3.2.2. La diffusion moléculaire

Contrairement à la dispersion cinématique, la diffusion moléculaire peut se dérouler indépendamment de l'advection. C'est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire : lorsqu'il existe un gradient de concentration entre deux points voisins, le point ayant la concentration la plus élevée enverra en moyenne plus de particules dans toutes les directions que l'autre point : un transfert de particules des zones le plus concentrées aux zones les poins concentrées s'opère alors selon une loi de Fick classique où le coefficient de diffusion moléculaire traduit la proportionnalité du flux massique au gradient de concentration. Dans les milieux poreux, la présence de grains ralentit la diffusion car les ions doivent alors suivre des chemins plus longs que dans l'eau libre. Ce phénomène est pris en compte par le coefficient de diffusion effectif, d_{eff}, qui est associé au coefficient en eau libre, d_0, par la relation suivante :

$$d_{eff} = \phi \cdot \frac{d_0}{\tau} \quad , \qquad (3.6)$$

où ϕ est la porosité et τ est la tortuosité. La diffusion est en général négligeable par rapport à la dispersion cinématique, sauf lorsque les vitesses d'écoulement sont très faibles.

3.2.3. La dispersion hydrodynamique

Dans la pratique, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique ne peuvent être dissociées. Aussi elles sont généralement décrites par une équation de convection-diffusion macroscopique unique (généralisation de la loi de diffusion de Fick), avec un coefficient de diffusion commun, $\overline{D}$, regroupant le coefficient de diffusion moléculaire et la dispersion cinématique, appelé coefficient de dispersion hydrodynamique :

$$\overline{\overline{D_L}} = \alpha_L \cdot u + d_{eff}$$

$$\overline{\overline{D_T}} = \alpha_T \cdot u + d_{eff} \quad , \qquad (3.7)$$

La variation de la concentration dans le temps et dans l'espace due uniquement à la dispersion (au sens large) dans un milieu poreux s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div(\overline{\overline{D}} \cdot gr\vec{a}dC) \quad , \qquad (3.8)$$

Dans notre cas, on s'intéresse à des écoulements unidirectionnels et l'équation (3.8) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}) \quad . \qquad (3.9)$$

L'importance relative du transport par dispersion/diffusion par rapport au transport par advection est exprimée à l'aide d'un nombre adimensionnel, le **nombre de Péclet**, généralement défini par :

$$Pe = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par dispersion}} = \frac{u \cdot L}{D} \quad , \qquad (3.10)$$

où L est la longueur caractéristique du transport et u la vitesse de Darcy. Lorsque le Péclet est nul, l'équation advection-dispersion se réduit à une équation de diffusion. A l'inverse, lorsqu'il tend vers l'infini, l'advection l'emporte sur la dispersion.

A l'échelle du pore on définit le nombre de Péclet suivant :

$$Pe = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par diffusion}} = \frac{u_x \cdot d}{d_0} \quad , \qquad (3.11)$$

où d est le diamètre moyen des grains (ou des pores), u_x la vitesse moyenne advective et d_0 le coefficient de diffusion en eau libre.

3.3. Réaction

Etant donné que nous travaillons avec des roches uniquement constituées de carbonates (sans argiles) saturées par des eaux naturelles ne contenant pas de métaux lourds ou autres polluants, nous nous sommes principalement intéressés à la réaction de dissolution des minéraux carbonatés, en particulier la calcite, qui représente l'interaction eau-roche majeure pouvant survenir dans nos systèmes. On peut se référer à l'ouvrage de Stumm (1992) pour une vue d'ensemble sur les fondements thermodynamiques et cinétiques des interactions eau-roche. Ce sous-chapitre présente les éléments essentiels permettant d'étudier les réactions de dissolution des minéraux carbonatés.

3.3.1. Chimie des carbonates

Les minéraux carbonatés (calcite, dolomite, aragonite, magnésite,…) sont des minéraux dont la dissolution et la précipitation sont fortement influencées par le pH, la pression partielle de CO_2 et l'agitation du milieu.

En effet, le CO_2 présent dans l'atmosphère se dissout rapidement au contact eau-air. L'équilibre de dissolution du CO_2 s'écrit :

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)} \quad , \tag{3.12}$$

et est régie par la loi de Henry qui relie la concentration de CO_2 aqueux $[CO_2]_{aq}$ à la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse P_{CO_2} de la manière suivante :

$$[CO_2]_{aq} \leftrightarrow K_0 \cdot P_{CO_2} \quad , \tag{3.13}$$

où K_0 est le coefficient de solubilité du CO_2 qui dépend de la température, de la pression et de la salinité. La réaction du CO_2 aqueux et de l'eau liquide conduit à la formation du diacide H_2CO_3, nommé acide carbonique, suivant l'équilibre :

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \quad , \tag{3.14}$$

Cet acide se dissocie alors suivant les équilibres entre les différentes espèces ioniques $\mathrm{HCO_3^-}$ (ion hydrogénocarbonate nommé également ion bicarbonate) et $\mathrm{CO_3^{2-}}$ (ion carbonate) et l'eau :

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + \mathrm{HCO_3^-} \quad , \tag{3.15}$$

$$\mathrm{HCO_3^-} \leftrightarrow H^+ + \mathrm{CO_3^{2-}} \quad , \tag{3.16}$$

Les deux étapes de dissociation (3.15) et (3.16) sont respectivement régies par les lois d'action de masse suivantes :

$$\frac{[\mathrm{HCO_3^-}]_{\mathrm{aq}} \cdot [H^+]}{[CO_2]_{aq}} = \mathrm{K_1} \text{ et } \frac{[\mathrm{CO_3^{2-}}]_{\mathrm{aq}} \cdot [H^+]}{[\mathrm{HCO_3^-}]_{\mathrm{aq}}} = \mathrm{K_2} \quad . \tag{3.17}$$

Les constantes de dissociations $\mathrm{K_1}$ et $\mathrm{K_2}$ sont données par leurs pK ($\mathrm{pK} = -\log(\mathrm{K})$), qui à 25 °C sont égaux à : $\mathrm{pK_1} = 6.37$ et $\mathrm{pK_2} = 10.33$.

Les couples H^+/carbonates apportent l'acidité (diminution du pH) permettant la dissolution des minéraux carbonatés comme indiqué sur la figure 3.1, pour un système fermé.

La solubilité des minéraux carbonatés dans des solutions de composition et température différentes a été largement étudiée au cours du siècle dernier (Plummer et Busenberg (1982) ; Mucci et Morse (1983) ; Mucci et Morse (1984)). Elle repose sur la relation étroite entre les

équations présentées précédemment, (3.12), (3.14), (3.15) et (3.16) et la solubilité du minéral, régit par l'équilibre suivant (pour la calcite $CaCO_3$) :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 \quad . \qquad (3.18)$$

La constante de cette réaction K_{ps} est appelé produit de solubilité de calcite et à 25°C, $pK_{ps} = 8.34$ (Plummer et Busenberg, 1982).

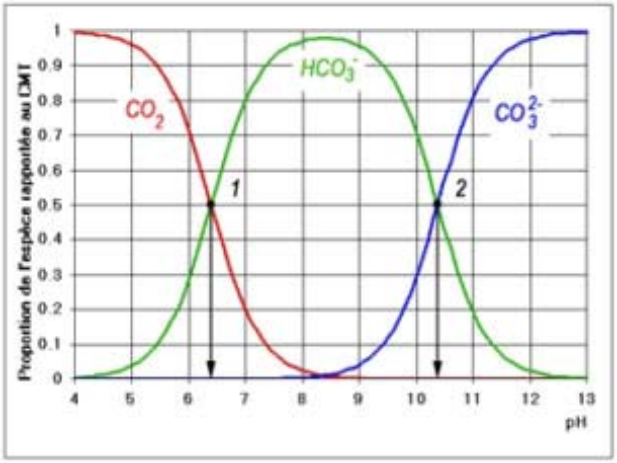


Figure 3.1. Répartition des différentes espèces carbonatées rapportées au Carbone Minéral Total (CMT) en fonction du pH, pour une température de 20 °C.

3.3.2. Cinétiques de dissolution/précipitation

Depuis une cinquantaine d'années, un effort considérable a été entrepris pour déterminer expérimentalement les vitesses de dissolution des carbonates en fonction de la composition de la solution et des conditions environnantes (température, pression partielle de CO_2, pH). La complexité induite par la dissolution des carbonates et la diversité des protocoles expérimentaux développés ont conduit à l'élaboration de diverses lois empiriques et formulations mécanistiques des processus contrôlant la dissolution, qu'il et assez difficile de synthétiser. On peut se référer à la revue de Morse et Arvidson (2002) pour une synthèse sur la cinétique de dissolution des principales phases carbonatées.

La cinétique chimique d'une réaction étudie les mécanismes microscopiques des réactions chimiques qui se produisent lors des interactions eau-roche. Elle introduit une donnée supplémentaire par rapport à la thermodynamique, celle du temps de la réaction. De façon classique, la dissolution se passe en 5 étapes : (1) le transport des réactifs vers la surface du minéral, (2) l'adsorption des réactifs à la surface, (3) la réaction chimique de surface, (4) la désorption des produits de la surface et (5) le transport des produits loin de la surface. C'est l'étape la plus lente qui gouverne la cinétique de réaction, appelée étape limitante.

La réaction entre un minéral et un fluide est observable au travers du changement de la composition chimique de la solution. Les diverses études réalisées montre que la vitesse de réaction dépend généralement du degré de déséquilibre de la solution vis-à-vis de la phase solide, de l'influence inhibitrice ou catalysante d'espèces aqueuses, et de la surface du minéral participant à la réaction. Il est alors fréquent d'utiliser l'équation suivante pour décrire la vitesse de dissolution de la calcite r (mol.s^{-1}) :

$$r = S_r \cdot k \cdot (1 - \Omega)^{\alpha} \quad , \qquad (3.19)$$

où S_r est la surface réactive du minéral (m^2), k est la constante cinétique de la réaction (mol. m^{-2}.s^{-1} , Ω est l'indice de saturation (voir chapitre 1.3.1) et α est un exposant (Lasaga, 1998).

Loin de l'équilibre et en l'absence d'espèces inhibitrices, la constante de cinétique k peut être écrite :

$$k = k_1 \cdot a_{H^+} + k_2 \cdot a_{CO_2} + k_3 \quad , \qquad (3.20)$$

où a_i est l'activité de l'espèce i et k_i les constantes cinétiques égales à 5.12 10^{-1}, 3.45 10^{-4} et 1.19 10^{-6} mol. m^{-2}.s^{-1} respectivement, à 25 °C (Plummer et al., 1978).

Pokrovsky et al. (2009) ont déterminé les constantes de cinétique de la calcite et de la dolomite pour des pH acides à neutres, des températures allant de 25 à 150 °C et des pressions partielles de CO_2 de 1 à 55 atm : pour T = 25°C et P_{CO_2} = 10-3 atm,

$k_{calcite}$ = 3.39 10^{-9} mol. m^{-2}.s^{-1}

$k_{dolomite}$ = 3.16 10^{-10} mol. m^{-2}.s^{-1}.

3.3.3. Couplage chimie/transport

De nombreux processus sont pris en compte lorsque la chimie est couplée au transport. Selon la réactivité du fluide, les chemins d'écoulement et accessoirement les minéraux présents, différents processus réactionnels peuvent être observés.

Le nombre adimensionnel de **Damköhler** (Da) est classiquement utilisé pour préciser les conditions de transport-réactif rencontrées lors de percolation de fluides réactifs (Palciaukas and Domenico (1976)). Da représente le rapport entre la vitesse de réaction consommant le réactif A et le flux du réactif A. Il traduit donc l'importance relative entre la vitesse de réaction chimique et la vitesse du fluide pour une échelle de longueur donnée. Tout comme le nombre de Péclet, le nombre de Damköhler peut être défini à l'échelle d'un VER ou localement à l'échelle d'un pore.

Dans un milieu contrôlé par l'advection, le nombre de Damköhler s'écrit :

$$Da = \frac{v \cdot d}{\langle u \rangle} \quad , \qquad (3.X)$$

où d est le diameter de pore, est $\langle u \rangle$ la vitesse moyenne de pore et v le taux de dissolution en s^{-1}. Dans un milieu contrôlé par la diffusion, le nomnre de Damköhler devient :

$$Da = \frac{v \cdot d^2}{d_0} \quad , \qquad (3.X)$$

où d_0 est le coefficient de diffusion.

Sallès et al. (1993), Békril et al. (1997) et Adler and Thovert (1998) montrent que la combinaison du nombre de Péclet et du nombre de Damköhler microscopique (vitesse de pore) permet de déterminer un domaine de comportement du système :

- lorsque $Pe \times Da$ est petit, la réaction est limitante et les réactions ont lieu sur la totalité de la surface disponible.
- lorsque $Pe \times Da$ est grand, le système est limité par le transport, la concentration n'est pas homogène et la solution n'est pas renouvelée dans les pores.

Partie II

Méthodes et outils

Chapitre 4

Mesures géophysiques en forage et suivi de l'intrusion d'eau salée

Une fois foré, chaque puits du site expérimental de Ses Sitjoles a fait l'objet de campagnes de mesures géophysiques en forage ponctuelles permettant une meilleure connaissance du réservoir au niveau des différents puits. Des prélèvements de l'eau de la nappe ont également été conduits dans deux des puits du site afin de réaliser des analyses chimiques. Certaines mesures géophysiques, de même que les prélèvements d'eau, ont été répétées dans le temps afin de suivre une éventuelle évolution temporelle, notamment de la salinisation de l'aquifère d'eau douce. Une fois bien caractérisés, certains puits ont été instrumentés, permettant non plus une mesure ponctuelle mais à haute fréquence et long terme. Un triple suivi, à la fois géophysique, hydrodynamique et chimique, de la zone d'intrusion d'eau salée a ainsi été progressivement mis en place.

Ce chapitre résume les méthodes et outils de mesures géophysiques en forage utilisés, les dispositifs de suivi à long terme installés dans certains puits, ainsi que le protocole développé pour les prélèvements de l'eau contenue dans la roche et son analyse.

4.1. Mesures géophysiques en forage

4.1.1. Introduction

Les mesures géophysiques en forage, également appelées diagraphies ou logs, sont des enregistrements continus des variations d'un paramètre donné en fonction de la profondeur. La mesure de la propriété physique étudiée est une moyenne de cette propriété sur un volume de l'ordre du décimètre au mètre et est effectuée tous les 5 ou 10 centimètres. Le volume d'intégration de la mesure et la fréquence des mesures en profondeur varient d'un outil à l'autre mais restent globalement dans cet ordre de grandeur : les mesures géophysiques en forage représente ainsi une échelle intermédiaire entre la géophysique de surface (50 m-500 m) et le laboratoire (mm-cm). Depuis une vingtaine d'année, la géophysique en forage inclue aussi des méthodes d'imagerie de la paroi du forage, qui donnent une image 3D et non un scalaire comme dans le cas des diagraphies classiques et ont une résolution de l'ordre du cm.

Pour chaque méthode, la mesure est réalisée à l'aide d'une sonde descendue dans le forage par un câble, maintenu en surface à l'aide d'un treuil, assurant la transmission des données depuis l'outil jusqu'au système d'enregistrement en surface. Les données sont visualisées sur un ordinateur au moment de l'acquisition. L'ensemble de toutes ces données permet de caractériser le réservoir, et notamment sa matrice, sa porosité, la nature des éventuels fluides contenus dans la fraction poreuse, et leur dynamique. On distingue plusieurs types de méthodes : les méthodes électriques (log de potentiel spontané et log de résistivité électrique), les méthodes nucléaires (log de gamma ray naturel, log neutron et log gamma-gamma), les méthodes acoustiques (log sonique), les méthodes d'imagerie de paroi (électrique, acoustique et optique) et les méthodes de caractérisation du fluide (log de conductivité-température-pression, débitmètre thermique).

Le laboratoire Géosciences Montpellier dispose de la plupart des outils permettant l'acquisition de chacun des logs cités précédemment. La calibration des outils et leur bon fonctionnement est testé à Montpellier avant chaque départ en mission et l'acquisition sur le terrain est aussi réalisée par l'équipe. Chaque nouvelle acquisition vient compléter la base de données déjà conséquente. Pendant la période de ma thèse, il y a eu 6 missions dédiées, entre autres, à l'enregistrement de nouvelles données de géophysique en forage dans des forages existants (soit parce qu'elles manquaient ou bien parce qu'elles pouvaient être améliorées, soit encore pour avoir un suivi dans le temps de certains logs) et dans des nouveaux forages réalisés pendant la thèse. J'ai participé à 5 d'entre elles (février 2008, juillet 2008, octobre 2008, mars 2009 et juillet 2010) pour l'enregistrement de ces nouvelles données. L'acquisition du même paramètre physique dans les différents puits du site expérimental permet d'étudier son évolution spatiale à l'échelle du site. L'acquisition dans le même puits à différentes années et mois de l'année permet d'étudier son évolution temporelle.

Les paragraphes suivants détaillent uniquement les méthodes et outils principalement utilisés, c'est-à-dire permettant d'acquérir : la résistivité électrique de la formation, la vitesse acoustique (notamment des ondes P), les images optiques de paroi de puits, et les propriétés du fluide.

4.1.2. Résistivité électrique

La résistivité électrique *in situ* peut être enregistrée par deux types de méthodes : les méthodes galvaniques et les méthodes par induction. Dans les deux cas, on mesure la résistivité (ou conductivité pour les méthodes par induction) de la formation traversée, c'est-à-dire la résistivité de la roche et du fluide qu'elle contient.

Les méthodes galvaniques consistent à enregistrer la réponse du milieu à une injection de courant I. On mesure la résistance R par la loi d'Ohm:

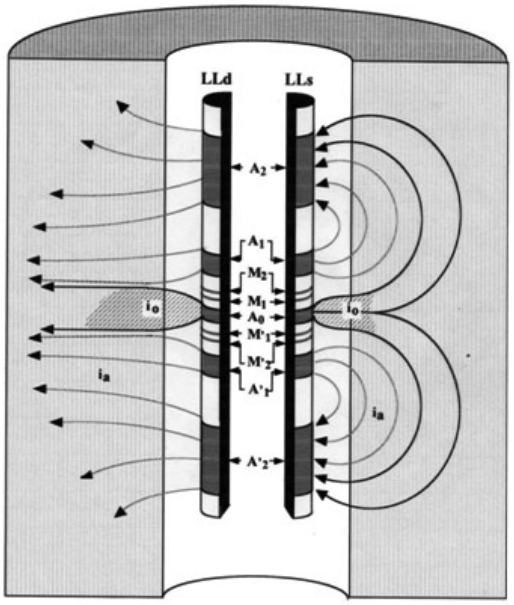
$$U = R \cdot I \quad . \tag{4.1}$$

La résistivité ρ_r est liée à la résistance par un facteur géométrique K qui dépend de la géométrie de l'outil :

$$R = \rho_r \cdot K \quad . \tag{4.2}$$

Par exemple, dans le cas simple d'un fil de cuivre de longueur L et de section S, $K = L/S$.

Pour chaque outil utilisé, la distance entre les électrodes d'envoi de courant et les électrodes de mesure du potentiel est appelée espacement. Plus l'espacement est grand, plus la profondeur d'investigation de l'outil sera grande. De nombreux outils ont été développés depuis le premier en 1927, avec chacun des profondeurs d'investigation différentes permettant d'obtenir la résistivité de différentes zones entourant le forage, plus ou moins éloignées. Les outils principalement utilisés de nos jours sont des dispositifs focalisés grâce à un système d'électrodes de garde qui permettent de forcer les lignes de courant à pénétrer les formations perpendiculairement à l'axe du trou. Cette focalisation permet de s'affranchir de l'influence des conditions du trou et des formations adjacentes. L'outil Dual Latérolog, DLL, (voir figure 4.1) est un outil focalisé qui fonctionnent à 2 fréquences différentes simultanément et permet d'obtenir la résistivité à faible profondeur d'investigation (LLs shallow latérolog) et à grande profondeur d'investigation (LLd deep latérolog).



Dual Laterolog (DLL) en puits

Figure 4.1. Outil Dual Latérolog DLL : focalisation des lignes de courant avec deux profondeurs d'investigation (document de Schlumberger).

Les méthodes galvaniques nécessitent un bon contact électrique afin que les boucles de courant puissent s'établir correctement. Aussi ces diagraphies ne peuvent être enregistrées si

le forage est rempli d'air (il faut un fluide conducteur) ou/et s'il y a un court-circuit (un tubage métallique ou PVC par exemple). Les méthodes par induction, ou électromagnétiques, ont alors été mises au point pour pallier ces limitations.

Les méthodes par induction consistent à enregistrer la réponse du milieu à une injection de courant alternatif. Une bobine émettrice émet un courant alternatif haute fréquence I_t de pulsation w. Ce courant produit un champ magnétique alternatif qui induit dans le sol environnant une multitude de courants tourbillonnaires (les courants de Foucault), qui forment une bobine qui engendre à son tour un champ magnétique secondaire qui induit un signal V_r dans la bobine réceptrice (figure 4.2). D'après les équations de Maxwell, on montre que

$$V_r \propto (-w^2 \cdot \sigma_r) \cdot I_t \quad , \qquad (4.3)$$

où σ_r est la conductivité de la formation traversée.

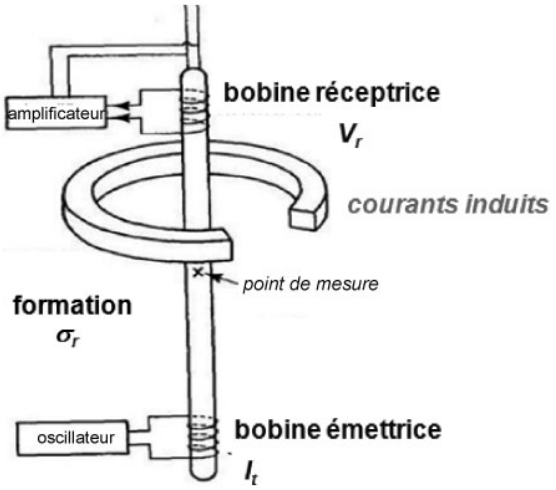


Figure 4.2. Principe des méthodes électriques par induction ou électromagnétiques.

L'électronique de l'enregistrement transforme parfois directement le signal reçu en terme de résistivité ($\sigma_r = 1/\rho_r$). L'espacement, conditionnant la profondeur d'investigation, est la distance entre les deux bobines émettrices et réceptrices. L'outil le plus moderne, et le plus largement utilisé, est le Dual Induction Latérolog, DIL, qui permet d'obtenir la conductivité/résistivité à moyenne profondeur d'investigation (ILm medium induction) et à grande profondeur d'investigation (ILd deep induction).

Les mesures de résistivité électrique sont réalisées sur le site expérimental de Ses Sitjoles à l'aide de l'outil Dual Latérolog DLL5 développé par GeoVista et de l'outil Dual Induction Latérolog DIL45 commercialisé par ALT (Advanced Logic Technology). Pour les deux outils, l'enregistrement se fait à la remontée (garantissant une meilleure tension de l'outil) tous les 5 cm et à environ 10 m/min. Les mesures concernent la partie du forage traversant le réservoir saturé en eau (donc de 38-40 m à 90-100 m). Dans la partie correspondant à la zone vadose, les boucles de courant de la méthode galvanique et les courants induits de la méthode

par induction ne peuvent s'établir. La vérification de l'enregistrement de ces mesures dans cette partie du forage confirme la non cohérence et instabilité des résultats dans cette zone. La vérification des données acquises en forage à la descente et à la remontée indiquent également que les mesures effectuées avec l'outil DIL sont perturbées dans la partie eau douce du réservoir. Les logs ILm et ILd sont estimés corrects à partir de la zone d'intrusion d'eau salée, vers 64 m de profondeur.

4.1.3. Vitesses acoustiques

La méthode sonique est basée sur la propagation des ondes acoustiques dans les formations autour du forage : la sonde possède une source qui émet une onde qui se propage le long de l'interface forage/formations et est ensuite enregistrée au niveau de capteurs également localisés sur la sonde. La source peut fonctionner en mode monopôle (onde émise dans toutes les directions) ou en mode dipôle (onde émise dans une direction particulière) et à plusieurs fréquences (de 1 à 30 kHz), permettant ainsi l'enregistrement des différents types d'ondes :

- les ondes P : mode monopôle haute fréquence
- les ondes S : mode dipôle basse fréquence
- les ondes de Stoneley (ondes de surface liées à la présence du forage): mode monopôle basse fréquence

En pratique, le log sonique fonctionne en différentiel : on mesure le temps de transit de l'onde entre deux récepteurs (ou plus) afin de s'affranchir de la propagation dans le forage.

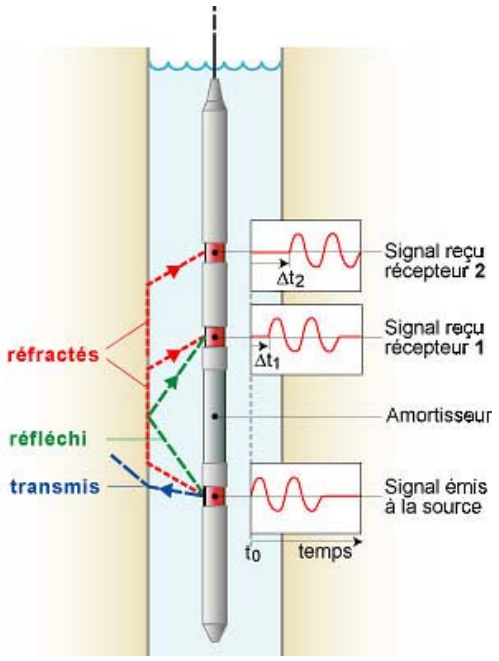


Figure 4.3. Principe du fonctionnement de la sonde sonique en monopôle (source : université de Lausanne – IFP).

Afin de déterminer les différentes vitesses acoustiques il faut réaliser un post-traitement sur les logs de train d'ondes en sélectionnant donc les trains d'ondes acquis dans la bonne combinaison mode-fréquence en fonction du log de vitesse que l'on veut établir (P, S ou Stoneley). On pointe les premières arrivées du train d'onde voulu, soit automatiquement ou manuellement (le dernier choix étant plus précis) pour les deux récepteurs. On dispose alors de deux logs de premières arrivées $dt1$ et $dt2$, pour les récepteurs $R1$ et $R2$, espacés par une distance ΔD_{1-2} . Les logs de lenteurs L et vitesses V sont ensuite facilement établis :

$$L = \frac{dt2 - dt1}{\Delta D_{1-2}} \quad \text{, et} \tag{4.4}$$

$$V = 1/L \quad . \tag{4.5}$$

Les logs soniques de cette étude ont été enregistrés avec la sonde FWS (Full Wave Sonic) multi-fréquences monopôle-dipôle de Mount Sopris Instrument. L'outil, qui est légèrement souple, est déployé dans le forage muni de centreurs. Les mesures sont effectuées tous les 5 cm en remontant du fond du puits jusqu'en haut du puits, à une vitesse relativement faible (1.25 m/min).

4.1.4. Imagerie optique de paroi

La méthode optique d'imagerie de paroi de puits fournit une photographie en couleurs réelles des formations le long de la paroi à haute fréquence et avec une résolution de l'ordre du mm.

La sonde fonctionne avec un système de caméra CCD (Charge Coupled Device) et un miroir conique qui permet d'obtenir une image continue à 360° du forage. L'orientation de l'image est obtenue par un module contenant des magnétomètres et des accéléromètres. L'outil est traditionnellement déployé dans le forage muni de centreur afin de le maintenir dans l'axe du forage. L'image obtenue à l'issue de l'acquisition est un déroulement du « scan » 360° de la paroi orienté tout au long du puits sondé (figure 4.4). La correspondance avec la carotte extraite au même niveau est immédiate. L'image de paroi de puits étant orientée, elle peut permettre d'orienter les carottes, lorsque le puits est carotté, à condition que ces dernières présentent des éléments bien identifiables permettant de faire le lien entre la carotte et l'image de paroi correspondante.

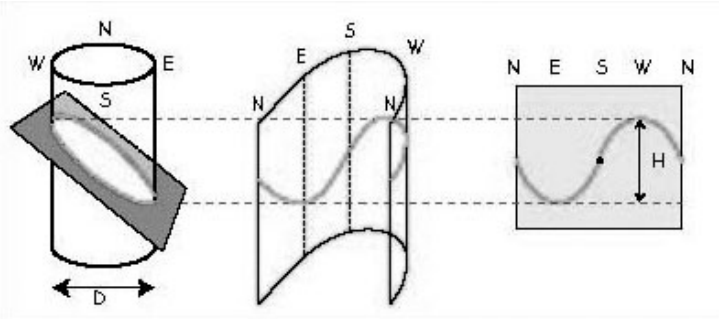


Figure 4.4. Exemple du déroulement de l'image 360° acquise avec une sonde d'imagerie optique et visualisation d'une fracture (qui apparait sous la forme d'une sinusoïde une fois l'image déroulée). L'orientation de l'image résultante permet de calculer le pendage de la fracture.

L'imagerie optique de paroi de puits nécessite une bonne visibilité et peut donc être utilisée en présence d'air ou d'eau dans le forage, mais plus difficilement en présence de boue ou bien évidemment si le forage est tubé.

Les images optiques de paroi des puits du site expérimental de Ses Sitjoles ont été obtenues avec la sonde OBI40 (OBI pour Optical Borehole Image) commercialisé par ALT (Advanced Logic Technology). L'acquisition est réalisée tous les 1 à 6 mm, en remontant l'outil depuis le fond du puits jusqu'en haut avec une vitesse comprise entre 0.2 – 2.5 m/min (une meilleure acquisition étant atteinte avec une vitesse de passage de l'outil très faible).

Figure 4.5. Exemple d'image optique de paroi de puits enregistrée avec l'outil OBI40 dans le puits MC2 entre 55 et 57 m de profondeur.

4.1.5. Propriétés du fluide

Les propriétés du fluide dans le forage telles que la conductivité, la température, la pression ou le pH peuvent être enregistrées grâce à des sondes comportant les électrodes adéquates. Ces mesures sont très utilisées en hydrogéologie car elles apportent de nombreuses informations utiles à l'étude des aquifères. Des anomalies de température ou de résistivité du fluide peuvent par exemple indiquer des zones probables de circulations d'eau.

Ces logs doivent être réalisés en premier, avant tout autre outil, à la descente de l'outil (et non à la remontée comme pour les autres) et à vitesse lente afin de ne pas perturber la colonne de fluide. L'acquisition de certains paramètres plus délicats tels que le pH ou l'oxygène dissous doit être précédée d'une calibration minutieuse de l'outil. Ces mesures, lorsqu'elles sont bien réalisées, sont extrêmement utiles notamment si l'étude de l'aquifère est couplée avec des analyses chimiques d'eau prélevée dans le forage. En effet, les valeurs du pH ou oxygène dissous *in situ* sont immédiatement perdues dès lors que l'échantillon remonté à la surface est ouvert à l'atmosphère.

Les caractéristiques du fluide des forages du site expérimental sont enregistrées avec la sonde multi-paramètres Ocean Seven 302 CTD de la société IDRONAUT, qui permet l'enregistrement simultané de la pression, la température, la conductivité (à la température T et normalisée à 20°C), le pH, le potentiel rédox et l'oxygène dissous (en ppm et en % de saturation). L'outil est descendu jusqu'au niveau de la nappe et est maintenu dans l'eau quelques minutes afin de stabiliser les différents capteurs. L'acquisition se fait ensuite, du haut de la nappe jusqu'au fond du puits, tous les 5 cm, à une vitesse d'environ 2.5 m/min.

4.2. Observatoire *in situ* de résistivité électrique

Les logs de résistivité électrique enregistrés dans les différents puits du site expérimental de Ses Sitjoles sont ponctuels et bien que l'on dispose de plusieurs logs par puits dans le temps, les mesures sont espacées d'un an voire plus et ne permettent pas un suivi à haute fréquence dans le temps de la résistivité électrique de la formation. Celle-ci étant largement influencée par la résistivité de l'eau contenue dans la roche, le log de résistivité électrique permet d'avoir une information directe sur l'intrusion d'eau saline. Aussi l'étude de la variation de la résistivité électrique dans le temps, qui peut se faire par la mise en place d'un observatoire in situ, est un moyen efficace pour observer la variation dans le temps du biseau salé.

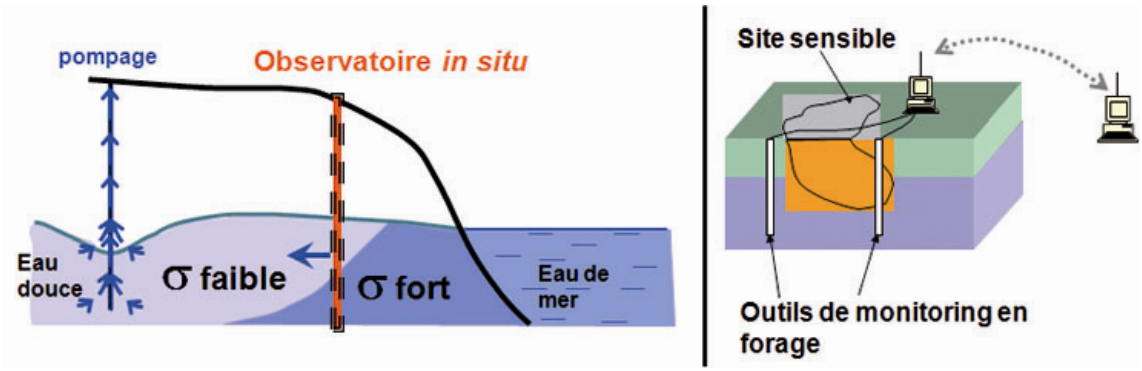


Figure 4.6. Principe de monitoring d'une intrusion d'eau salée grâce à la mise en place d'un observatoire in situ de résistivité électrique (schéma de droite) avec *in fine* automatisation des observatoires placés sur un site d'étude et envoi des données à distance (schéma de droite).

Dans le cadre du projet européen ALIANCE (2002-2005) qui a initié le développement du site expérimental de Ses Sitjoles, un observatoire *in situ* de résistivité électrique a été conçu par le laboratoire et installé en avril 2005 dans le puits MC9. Un câble comportant une série de 40 électrodes, appelé *« stringer »*, est descendu dans le forage de façon à ce que les électrodes soient dans la partie saturée en eau, de 40 à 88 m de profondeur. Le *stringer*, laissé en permanence dans le puits, est connecté à la surface à un système d'acquisition qui permet l'enregistrement continu des mesures.

Figure 4.7. Photo de l'installation du stringer de résistivité électrique dans les puits MC9 (mai 2005, site expérimental de Ses Sitjoles)

Une calibration est ensuite réalisée à l'aide des logs de résistivité électrique enregistrés précédemment dans le forage avec l'outil DIL45 (Le laboratoire ne disposait pas encore de l'outil DLL5 à ce moment là).

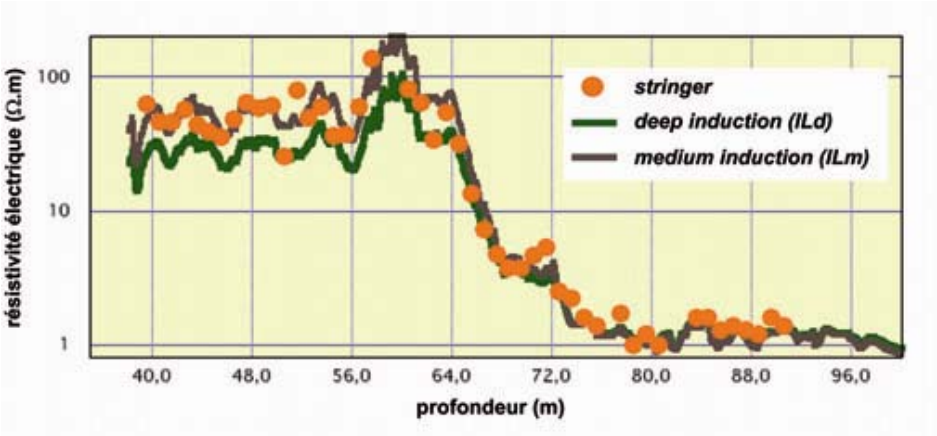


Figure 4.8. Calibration des données de résistivité électrique enregistrées par le stringer (point orange) avec les courbes enregistrées par le DIL (marron : induction medium et vert : induction deep).

L'automatisation de l'observatoire a été lancée lors de la mission de février 2008, mais la prise de mesures régulières a été interrompue de nombreuses fois suite à des problèmes techniques, notamment de réseau, empêchant l'envoi des données, puis d'alimentation. Le jeu de données reste donc plutôt ponctuel jusqu'à présent.

Le suivi quotidien de l'intrusion d'eau salée par profil de résistivité sera relancé prochainement lors d'une nouvelle mission de terrain à Majorque dont le principal but est d'installer un nouveau système d'acquisition, qui est en place sur d'autres sites étudiés par le laboratoire et s'avère performant et robuste, assurant ainsi le bon fonctionnement de l'observatoire (automatisation de l'acquisition des données et envoi de ces données à distance).

4.3. Suivi hydrodynamique de la zone d'interface eau douce – eau salée

Un suivi de la dynamique de la zone d'interface eau douce/eau salée a été mis en place dans un puits voisin (MC8) en février 2008. Il consiste à acquérir des chroniques de niveau piézométrique, la conductivité, la température et le pH à très haute fréquence dans le temps sur une longue période. Couplées à des études de la pluviométrie et de l'utilisation de l'eau de la nappe (grandes périodes de pompage notamment), ces données permettent d'étudier l'impact des conditions climatiques et anthropiques sur la dynamique du biseau salé. La mesure du pH peut également être révélatrice de l'impact d'activités agricoles ou industrielles (par exemple des déversements de pesticides ou produits chimiques) sur la partie de la nappe qui est instrumentée.

Deux sondes multi-paramètres Greenspan (fournies par Hydreka) qui permettent l'enregistrement de ces quatre paramètres ont été placées dans le forage au niveau du début et du milieu de l'intrusion d'eau saline, c'est-à-dire à 60 et 70 m de profondeur et leur calibration a été vérifiée à l'aide des mesures en forage enregistrées dans MC8 à 60 et 70 m de profondeur avec l'outil IDRONAUT la veille. Ces profondeurs ont été choisies au vu de l'étude bibliographique des intrusions d'eau salée, suggérant une plus forte réactivité du mélange au niveau du front d'eau douce (chapitre 1.3). Le fonctionnement en différentiel, grâce aux deux capteurs, permet un meilleur suivi de l'hydrodynamique de la zone. Il est également plus facile d'estimer si une variation enregistrée par un des capteurs est liée à un phénomène qui survient réellement ou bien juste à une dérive du capteur lorsqu'on dispose de deux capteurs.

Figure 4.9. Sondes multi-paramètres Greenspan d'Hydreka avec 100 m de câble et un boitier d'enregistrement muni d'une batterie (boîtes noires).

La programmation des enregistreurs (notamment la fréquence des mesures et en conséquence la durée de l'enregistrement) et le relevé des données est fait avec le logiciel Winfluid. Il permet également de vérifier la charge de la batterie et la mémoire restante de chaque boitier.

Les mesures relevées en octobre 2008 et enregistrées depuis février 2008 indiquent que le capteur du niveau piézométrique de la sonde placée à 70 m de profondeur dans l'intrusion salée a dérivé au bout de deux mois environ. La sonde défectueuse a alors été changée par une sonde identique qui avait été placée dans le puits Well North lors du projet ALIANCE, après avoir testé son bon fonctionnement et rechargé entièrement la batterie du boîtier d'acquisition. La sonde défectueuse a été renvoyée au constructeur pour une nouvelle calibration. En mars 2010, la relève des mesures depuis octobre 2008 montre à nouveau que le capteur piézométrique de la sonde à 70 m de profondeur a dérivé, et encore au bout de deux mois environ. Les sondes HYDREKA installées à cette profondeur (70 m) ont pourtant des gammes de fonctionnement des différents capteurs compatibles avec le milieu, allant même jusqu'à des pressions et salinités largement supérieures à celles présentées par la zone en question. La sonde défectueuse est alors de nouveau changée par la précédente qui sort de

chez le constructeur et l'acquisition est relancée. Les mesures enregistrées depuis mars 2010 sont relevées fin juin 2011. Les charges des batteries sont alors assez faibles et les mesures peuvent avoir été un peu perturbées lors des derniers mois d'acquisition. Les deux sondes sont relancées pour les mois suivants après avoir rechargé complètement les batteries et sauvegardé les données.

4.4. Suivi chimique multi-niveaux

4.4.1. Prélèvements d'eau dans le forage

Des prélèvements d'eau dans le forage ont été réalisés à différents niveaux en mai 2005 dans MC8 à 40, 63, 72 et 85 m de profondeur et dans MC2 à 70 et 94 m de profondeur. Les eaux ont été prélevées par le Ministère de l'Environnement des Baléares à l'aide d'un échantillonneur en acier inoxydable avec une valve à solénoïde activée électriquement depuis la surface permettant de réaliser le prélèvement à la profondeur voulue puis d'isoler ensuite l'échantillonneur lors de la remontée. La conductivité de chaque prélèvement a été mesurée directement sur le terrain et les différentes eaux ont ensuite été analysées en laboratoire où a été mesuré le pH, les concentrations des cations Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ et des anions Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- par chromatographie ionique et l'alcalinité, exprimée en concentration de HCO_3^-, par titration d'HCl (méthode de Gran).

Des prélèvements d'eau ont de nouveau été effectués avec l'échantillonneur du Ministère de l'Environnement des Baléares dans le forage MC2 en février 2008 à 40, 58, 65, 70, 75 et 85 m de profondeur. Les eaux ont été acidifiées sur le terrain avec de l'acide chlorhydrique HCl à 5% (200 µL d'acide pour 2 mL d'échantillon) et conservées au frais jusqu'à leur analyse au CIRAD de Montpellier, où ont été mesurées les concentrations de Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Fe^{2+}, Si^{2+} par ICP-AES et les concentrations de Cl^- par électrophorèse. Les sulfates ont été analysés au laboratoire Hydrosciences Montpellier par chromatographie ionique DIONEX ICS-1000.

Dans les deux cas, l'eau prélevée est l'eau du forage, qui peut être différente de l'eau de la formation. Une étude hydrochimique sérieuse nécessite des données chimiques fiables et de bonnes qualités, autant en ce qui concerne l'eau prélevée, que son conditionnement, ou encore l'importance de mesurer certains paramètres directement sur le site, voir *in situ* si possible. Si le pH est faux, ou si les concentrations analysées ne sont pas vraiment celles de l'eau dans la formation au niveau étudié, les modélisations qui suivront peuvent aboutir à des résultats très différents. La première étape de la mise en place du suivi chimique multi-niveaux sur le site de Ses Sitjoles a donc consisté à choisir un préleveur qui permet d'échantillonner l'eau de la roche.

4.4.2. Prélèvements d'eau dans la formation

Un système modulable multi-niveaux Westbay (Black et al., 1986) commercialisé par Schlumberger Water Services a été installé dans le puits MC2 en juillet 2010. La complétion consiste en un tubage muni de *packers* (obturateurs) permettant d'isoler hydrauliquement les différentes zones d'étude choisies où sont placés les ports de mesure (pour réaliser des mesures *in situ*, un monitoring permanent ou encore d'échantillonner du fluide) et/ou les ports de pompage. La figure 4.10 présente le système global, avec les différents éléments que comporte la complétion. La procédure de prélèvement d'eau de la formation consiste à descendre une bouteille de prélèvement en inox munie de deux vannes (une à chaque extrémité de la bouteille), préalablement rincée, au niveau de la zone voulue. Pour se faire, la bouteille est raccordée à une navette de prélèvement qui est descendue dans le tubage à l'aide d'un treuil et contrôlée en surface grâce à un boîtier de suivi (figure 4.10). La vanne du bout de la bouteille est fermée et celle du haut, à l'endroit du raccordement avec la navette est ouverte. Le vide est réalisé dans la bouteille en surface, une fois qu'elle est suspendue à la navette, et le système navette + bouteille est descendu jusqu'à la profondeur voulue, repérée grâce à des anneaux magnétiques signalant la zone. La navette comporte un capteur de pression permettant de suivre les différentes pressions dans la partie de tubage isolée et dans la formation, et de s'assurer donc du bon fonctionnement de l'opération. Une fois l'échantillon prélevé, les vannes d'échantillonnages du port et de la navette sont fermées et le système est ramené en surface. La bouteille peut alors être enlevée de la navette, en ayant pris soin avant de fermer la vanne du haut, afin de garder la bouteille à la pression de la formation.

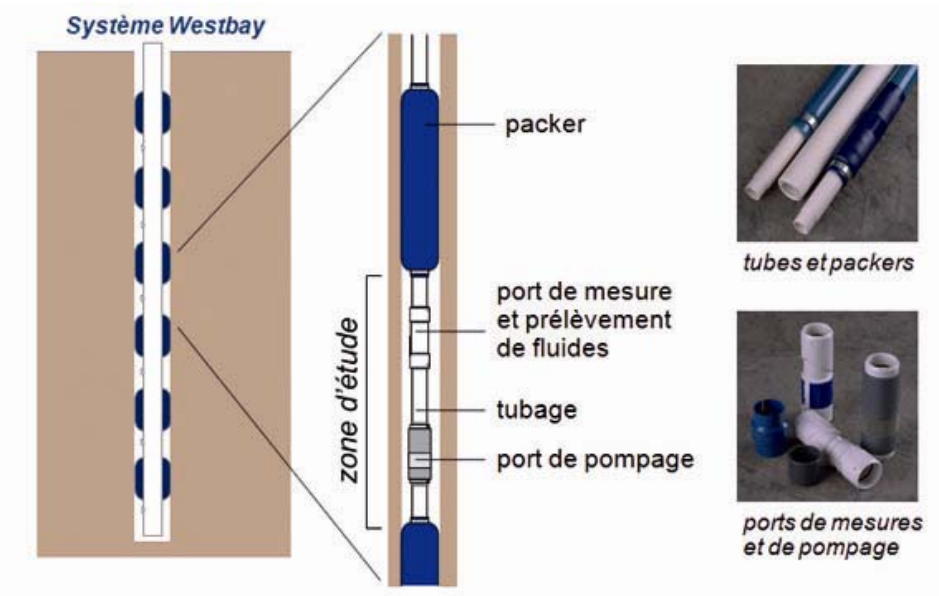


Figure 4.10. Présentation du système multi-niveaux Westbay permettant de réaliser des mesures in situ, des tests de pompage et des prélèvements de fluide au niveau des zones d'étude dans le puits instrumenté (adapté de Schlumberger Water Services).

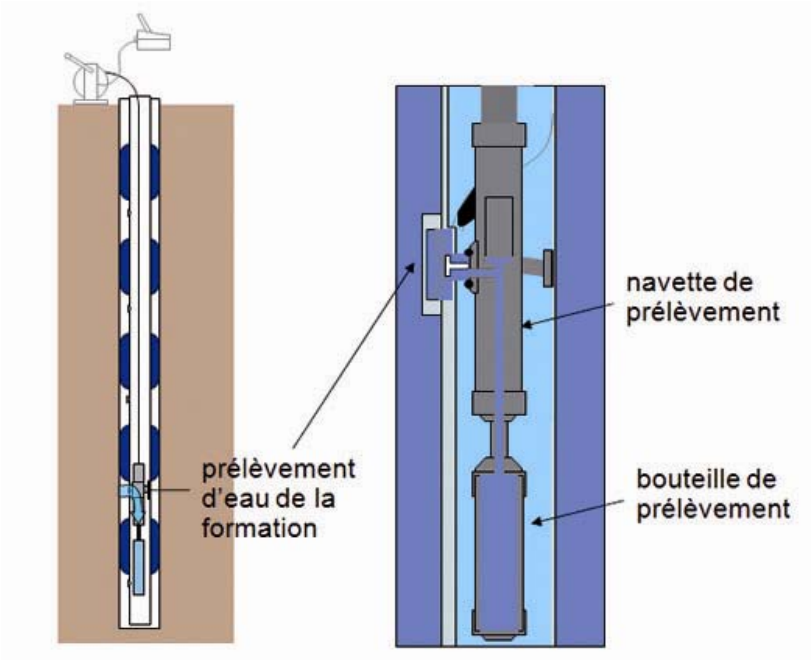


Figure 4.11. Echantillonnage de fluide avec le système Westbay (adapté de Schlumberger Water Services)

Outre un échantillonnage plus fiable et notamment toujours à la même profondeur exacte, le système permet un échantillonnage de l'eau de la formation dans une bouteille de prélèvement munie de deux vannes aux deux extrémités permettant de conserver une fois remontée à la surface les conditions *in situ* (notamment la pression, le pH ou les concentrations en gaz dissous par exemple). Il est alors possible de connecter la bouteille à l'aide du filetage servant pour le raccord à la navette d'échantillonnage, à un dispositif de mesure (figure 4.12) permettant l'acquisition de certains paramètres, précédemment mentionnés, avant que l'eau n'ait été en contact avec l'atmosphère. Un système constitué de trois supports à sondes fixés sur une plaque pouvant être raccordé à la bouteille de prélèvement a donc été construit. Il a été décidé de mesurer le pH, l'oxygène dissous et la conductivité. Le schéma du dispositif est présenté sur la figure 4.12.

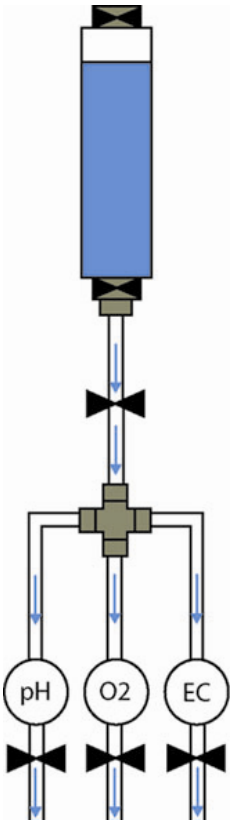


Figure 4.12. Schéma du dispositif de mesure du pH, oxygène dissous (O2) et conductivité (EC) directement en sortie de la bouteille de prélèvement.

Le pH est mesuré à l'aide de l'électrode InPro 4800i/SG/120, l'oxygène dissous par la sonde InPro 6850i/12/12 et la conductivité par la sonde InPro 71001/12/120, commercialisées par Mettler Toledo. Les valeurs sont suivies par affichage numérique grâce à deux transmetteurs doubles voies M300 (toujours Mettler Toledo) qui peuvent être raccordés à un boîtier d'acquisition AMR afin de suivre et enregistrer les données sur un ordinateur grâce au logiciel Data Control.

Le déploiement sur le terrain du système « bouteille-électrodes-acquisition » est visible sur la figure 4.13.

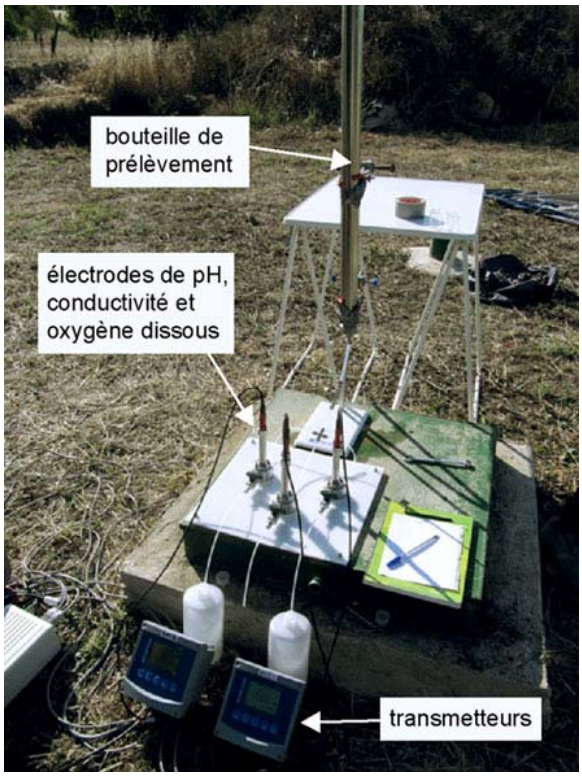


Figure 4.13. Photographie du dispositif de mesure de pH, conductivité et oxygène dissous *in situ*.

Le reste de l'eau de la bouteille qui n'est pas passée dans le circuit sert pour les analyses d'éléments majeurs. L'eau est placée dans des tubes à essai et acidifiée à l'acide chlorhydrique HCl à 5% (200 µL d'acide pour 2 mL d'échantillon). Les tubes sont ensuite conservés au frais. Le carbone organique total, TOC, a également été analysé. Cela nécessite un conditionnement particulier : les flacons de prélèvements en verre sont prélablement décontaminés (bains d'acide nitrique HNO_3 à 20% et bains d'eau déionisée) puis ensuite grillés à 500 °C pour éliminer toute la matière organique. De l'acide phosphorique H_3PO_4 à 85% est ajouté aux flacons (100 µL d'acide pour 60 mL d'échantillon) pour stabiliser l'échantillon. L'eau doit être versée le plus rapidement possible après ouverture de la bouteille jusqu'à remplir à ras bord le flacon, qui est immédiatement refermé et conservé également au frais.

Les prélèvements ont été réalisés avec des bouteilles de 1 L (il existe également des bouteilles de 500 mL). Une quantité d'eau importante était nécessaire à des analyses microbiologiques réalisées en parallèle (rinçage des unités de filtrations et filtration de 6 fois 300 mL pour la réalisation de 6 filtres microbiologiques pour chaque profondeur analysée). Il a donc été nécessaire de descendre et remonter 5 bouteilles par niveaux :

Bouteille 1 : rinçage de la bouteille de prélèvement et du dispositif de mesure du pH, de la conductivité et de l'oxygène dissous et pré-rinçage des éléments pour la microbiologie.

Bouteille 2 : mesures des paramètres in situ (pH, O_2 dissous, EC) et eau conditionnée pour les analyses de la composition chimique de l'eau.

Bouteille 3 : eau conditionnée pour les analyses du TOC et rinçage des éléments pour la microbiologie.

Bouteille 4 et 5 : réalisation des 6 filtres microbiologiques qui sont ensuite immédiatement plongés dans une bombonne d'azote liquide jusqu'au retour de la mission.

L'eau restante est conservée dans des tubes et bouteilles en cas de nécessité de dupliquer certaines mesures. Pour 2 profondeurs, la composition chimique de l'eau après filtration (bouteilles 4 ou 5) a également été analysée et diffère très peu de la composition des eaux prélevées sur la même bouteille que pour la réalisation des mesures de pH, conductivité et oxygène dissous (bouteille 2). Un seul rinçage (bouteille 1) est donc suffisant. Les prélèvements ont été réalisés des eaux les moins salines aux eaux les plus salines (c'est-à-dire, depuis le haut du puits).

De retour de mission, les analyses des cations Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ et des anions Cl^- ont été réalisées au CIRAD de Montpellier par ICP-AES et électrophorèse respectivement et les sulfates ont été analysés au laboratoire Hydrosciences Montpellier par chromatographie ionique (comme pour les analyses des prélèvements d'eau de 2008). Le TOC a également été analysé au laboratoire Hydrosciences Montpellier, en utilisant un analyseur de carbone SHIMADZU (méthode thermique).

L'étude microbiologique est plus longue et nécessite plusieurs mois de travail post-mission. Elle est actuellement toujours en cours au sein du laboratoire Hydrosciences Montpellier (coll. M. Héry).

4.4.3. Caractérisation des processus géochimiques

Les caractéristiques géochimiques des eaux souterraines prélevées en 2005, 2008 et 2011 sont calculées en utilisant PHREEQC-version 2, un programme écrit en C par D.L. Parkhurst et C.A.J. Appelo (Parkhurst and Appelo, 1999) et diffusé librement par l'US Geological Survey, permettant de réaliser des calculs de spéciations et d'indice de saturation de minéraux, des simulations de réactions chimiques (en batch ou avec du transport 1D) et de réactions de surface (type adsorption et complexation), et également d'utiliser certains isotopes. Les premières versions remontent à 1980 (PHREEQE). Le programme fait l'objet de modifications régulières qui viennent enrichir les versions précédentes, en leur conférant en général des fonctionnalités supplémentaires et en élargissant les diverses bases de données.

Les indices de saturation des différentes eaux par rapport à la calcite, à la dolomite et au CO_2 ont été calculés en utilisant PHREEQC avec les coefficients d'interactions des ions de Pitzer, la composition chimique issue des analyses, l'alcalinité, le pH et la température *in situ*

des eaux en question. Les coefficients de Pitzer ont été choisi préférentiellement étant donné la forte salinité de certaines des eaux prélevées.

PHREEQC a également été utilisé afin de simuler des mélanges conservatifs entre les deux eaux extrêmes (l'eau douce à 40 m de profondeur et l'eau salée à 85 m de profondeur) pour différents ratios de mélange, et qui peuvent alors être comparés aux eaux échantillonnées. La déviation entre la chimie des eaux prélevées dans la zone de mélange et celle calculée à partir d'un mélange théorique permet de mettre en évidence la présence d'un processus non conservatif actif dans cette zone. La concentration en Cl^- est utilisée pour calculer la fraction d'eau salée dans l'eau analysée, c'est-à-dire le ratio de mélange dans cette eau, en supposant que le chlore est un élément conservatif et que sa seule source provient de l'eau salée, et que la concentration en Cl^- dans l'eau douce et dans l'eau salée correspondent respectivement à un mélange avec 0 et 100% d'eau salée.

Les données de caractérisation de la roche dans les zones correspondant aux profondeurs auxquelles ont été réalisé les prélèvements (images de lames minces et images géophysiques de paroi, mesures de porosité et perméabilité) peuvent être utiles pour vérifier la présence d'un développement d'une porosité qui pourrait être effectivement le résultat d'une dissolution engendrée par la sous-saturation mesurée.

Chapitre 5

Mesures pétrophysiques en laboratoire

Lorsque le forage dispose de carottes qui ont été récupérées lors de la foration, il est alors possible de réaliser toute une série de mesures sur des plugs (carottes plus petites réalisées sur la carotte extraite du puits) afin de calculer certaines propriétés physiques de la roche. Ce travail est effectué en laboratoire à une échelle millimétrique voire centimétrique, c'est-à-dire qu'on regarde les processus à une échelle beaucoup plus petite qu'en géophysique en forage. Lorsqu'un réservoir est relativement homogène, les paramètres mesurés sur carotte en laboratoire et les mêmes paramètres mesurés en forage ont des valeurs très proches. Il est alors fréquent de calibrer certains logs grâce aux mesures sur carottes. Cependant, l'échelle d'investigation des deux méthodes étant différente et certaines roches présentant une forte hétérogénéité, il est possible de trouver de grandes différences entre les mesures réalisées sur carotte et celles réalisées en forage, ou du moins l'information que l'on peut retirée des deux méthodes n'est pas identique. Les carottes n'étant pas toujours disponibles (faible récupération dans certains cas et coût non négligeable d'un forage carotté) et les logs ne permettant pas de zoomer sur des couches minces (d'épaisseur inférieure à la résolution de l'outil), les deux méthodes apparaissent comme complémentaires et toutes deux nécessaires à une étude complète et multi-échelle du réservoir.

5.1. Carottage

L'étude des scans de carottes et lames minces disponibles, de même que les données de géophysiques en forage et mesures pétrophysiques précédemment réalisées sur tout un puits permettent d'identifier des zones pour lesquelles il serait bon d'avoir une description de la variation de certaines propriétés physiques à haute fréquence d'intervalle (cm).

Pour cela, des mini-carottes (plugs) de 9 mm de diamètre et 18 mm de long ont été carottés les unes en dessous des autres sur les carottes de 9 cm de diamètre issues des forages couvrant la totalité des zones d'études. Les plugs ont été carotté perpendiculairement à l'axe des carottes de forage. Les carottages réguliers des zones indurées à 24.9 et 61.7 m de profondeur dans le puits MC10 et 37.1 m de profondeur dans le puits MC11 sont illustrés dans les figures 5.1. et 5.2. La zone vers 37 m de profondeur a été carottée sur MC11 suite à une faible récupération de carottes de cette zone dans le puits MC10. Les deux puits sont espacés de 2.5 m et présente une structure identique.

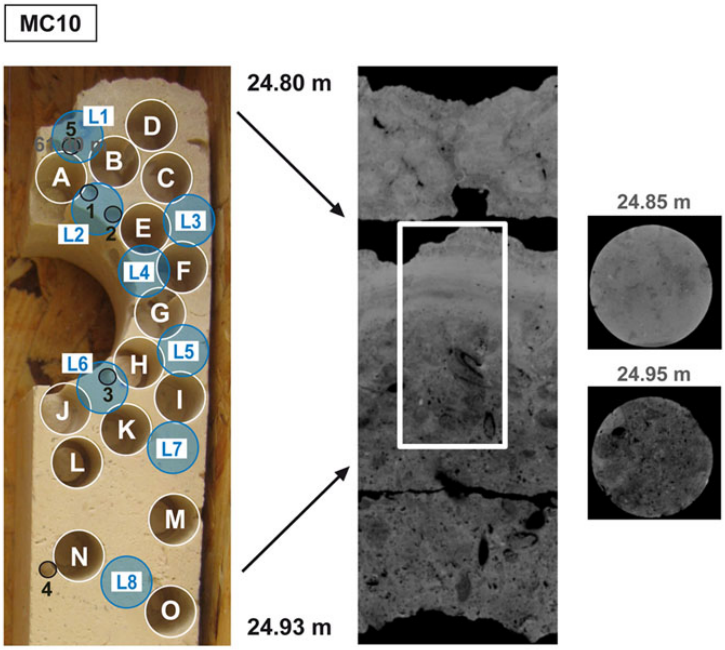


Figure 5.1. Carottage de la zone de 24.8 à 25 m de profondeur dans MC2, présenté avec les scans de tomographie aux rayons X (RX) (image longitudinale et sections). Les échantillons L1 à L8 ont servi à la réalisation de lames minces (en bleu sur la photographie de gauche).

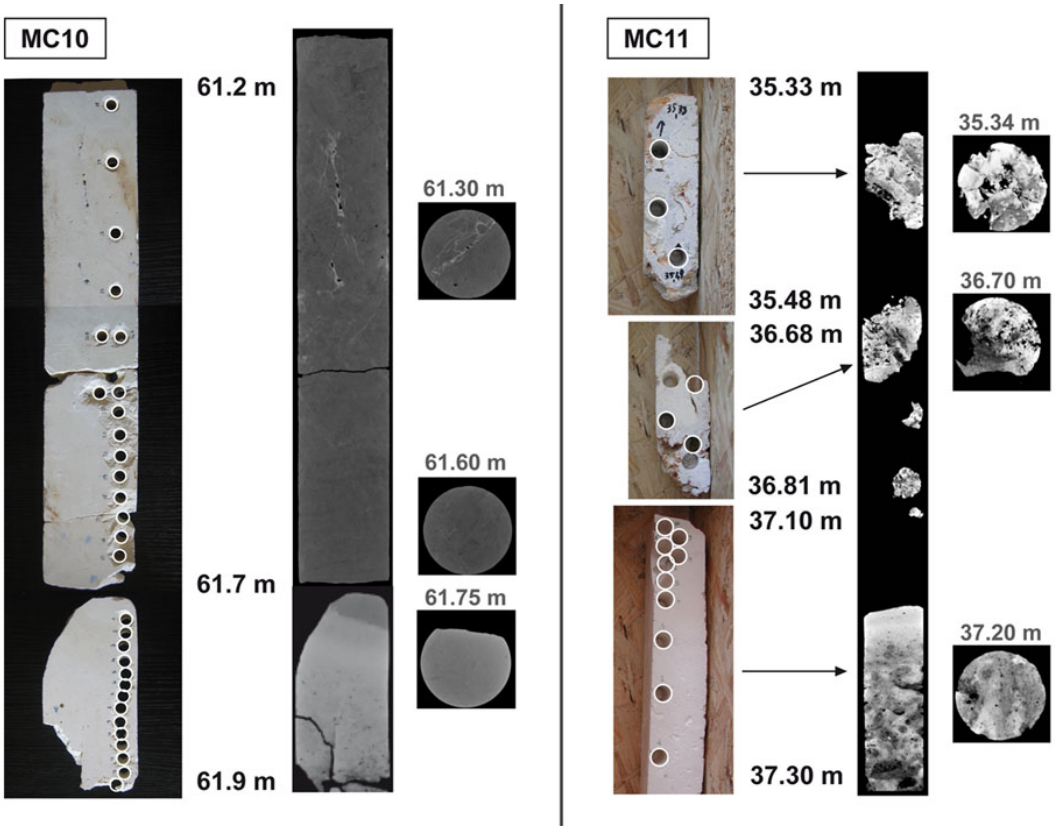


Figure 5.2. Carottages de la zone de 61.2 à 61.9 m de profondeur dans MC10 (gauche) et de 35.3 à 37.3 m de profondeur dans MC11 (droite) présentés avec les scans de tomographie RX (image longitudinale et sections).

Des plugs de dimension similaire (9 mm de diamètre et 18 mm de long) ont également été carottés dans les roches utilisées pour les expériences en laboratoire (voir chapitre 7.2.1) afin de mesurer la porosité en laboratoire et obtenir les échantillons dédiés à ces expériences.

5.2. Porosité et densité de grain

5.2.1. Triple pesée

La porosité connectée ϕ_c et la densité de grain ρ_{ma} peuvent être déterminées par des techniques d'immersion, la plus utilisée étant la triple pesée. Comme le nom de la méthode l'indique, l'échantillon est pesé trois fois: sec (m_{sec}), saturé avec un fluide (m_{sat}) et immergé dans le fluide saturant (m_{imm}).

Afin de mesurer la masse sèche m_{sec}, l'échantillon est placé dans une étuve à une température de 50 °C environ. On pèse l'échantillon régulièrement à l'aide d'une balance de précision OHAUS Explorer Pro (portée maximum de 610 g et précision à 0.001 g). La valeur de la masse une fois que cette dernière n'évolue plus correspond à la masse sèche. En général on estime que l'échantillon est sec au bout de 72 jours dans l'étuve.

L'échantillon est ensuite placé dans une cellule reliée à une pompe afin d'appliquer un vide primaire que l'on maintient plusieurs jours pour s'assurer que le vide s'établisse partout, surtout lorsqu'il s'agit d'échantillons très peu poreux et très peu perméables. La vanne reliant la cellule avec l'échantillon au fluide saturant est ensuite ouverte et on laisse le fluide pénétrer dans l'échantillon pendant plusieurs jours. Ensuite on récupère l'eau qui a saturé l'échantillon ainsi que l'échantillon. La pesée de l'échantillon saturé est alors délicate : il faut sortir rapidement l'échantillon de l'eau, l'essuyer brièvement pour enlever la pellicule d'eau qui l'entoure, mais sans le désaturer, le placer sur la balance pour la pesée et le remettre dans le récipient avec l'eau de saturation. Cette étape est réalisée plusieurs fois et la moyenne des masses mesurées est retenue pour m_{sat}.

L'échantillon est ensuite placé dans une nacelle baignant dans la même solution et attachée sous le plateau de la balance permettant de mesurer la masse de l'échantillon immergé. Cette étape est également réalisée plusieurs fois et on prend la moyenne pour m_{imm}. On calcule ensuite la porosité et la densité de grain comme suit :

$$\phi_c = \frac{(m_{sat} - m_{sec})}{(m_{sat} - m_{imm})} \quad \text{, et} \qquad (5.1.)$$

$$\rho_{ma} = \frac{\rho_f \cdot m_{sec}}{(1-\phi)\cdot(m_{sat} - m_{imm})} \quad . \qquad (5.2)$$

5.2.2. Porosimétrie par injection de mercure

La porosité connectée peut également être déterminée par des tests d'injection avec un fluide non mouillant, le mercure. Cette technique consiste à mesurer la quantité de mercure qui peut être insérée dans les pores d'une roche à différente pression (de 0 à 200 MPa environ). Le temps nécessaire à atteindre un équilibre lors du remplissage des pores varie en fonction du diamètre des pores, de la forme et de la complexité du réseau poreux. En plus de quantifier la porosité, cette technique permet donc de déterminer la distribution de taille de pores (pour des pores de 0.003 μm à 360 μm) et donne des informations sur les propriétés de transport de la structure du milieu poreux. Les tests d'injection de mercure déterminent en fait la taille d'accès à un pore (diamètre d'entrée) et non la taille réelle du pore (Dullien, 1981).

Des tests de porosimétrie par injection de mercure ont été réalisés à l'Institut Européen des membranes, à Montpellier, sur deux des échantillons de la zone à 24.9 m de profondeur dans MC10, avec le porosimètre à mercure automatisé AutoPore IV 9500 de Micromeritics Intrument Corporation.

5.3. Propriétés électriques

5.3.1. Résistivité électrique

Les échantillons de roche saturés avec l'eau à l'équilibre sont entourés de film téflon sur la longueur, en laissant les deux faces nues, sans les désaturer, afin de réaliser les mesures de résistivité électrique de la roche ρ_r saturée avec l'eau à l'équilibre. Pour se faire, on utilise deux électrodes de platine appliquées sur les deux faces grâce à une pince munie de ces électrodes (voir le schéma du montage figure 5.3). Un impédancemètre Solartron 1260 applique un voltage de 100 mV à une fréquence 1000 Hz à l'échantillon saturée avec une eau de conductivité σ_f et permet de mesurer la résistance. La résistivité est calculée en incorporant la dimension de l'échantillon L/S (la longueur sur la section) caractéristique de l'échantillon (équation 4.2). Pour chaque échantillon, la mesure est réalisée à quatre salinités différentes de fluide saturant (pour 4 valeurs de σ_f différentes).

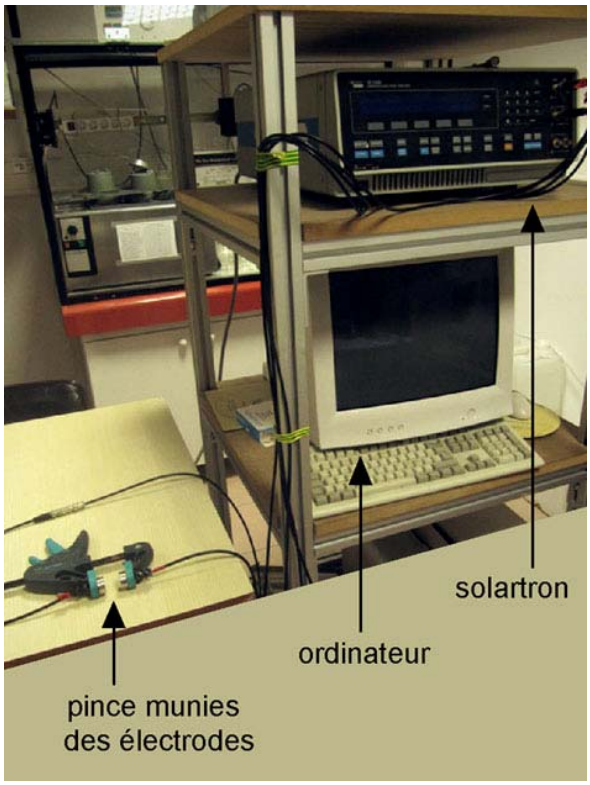


Figure 5.3. Photographie du dispositif de mesures de résistivité électrique en laboratoire.

5.3.2. Facteur de formation, indice de cimentation et tortuosité

La résistivité de la roche ρ_r est traduite en terme de conductivité électrique σ_r, et le facteur de formation, F, est donné par la pente de la régression linéaire de σ_f en fonction de σ_r (équation 2.3).

L'indice de cimentation, m, est ensuite calculé en utilisant la loi d'Archie (équation 2.4) reliant le facteur de formation à la porosité.

Enfin la tortuosité électrique, τ_{mes}, est aussi calculée à partir du facteur de formation et de la porosité en utilisant la relation proposée par Winsauer et al. (1952) et Cornell and Katz (1953), considérée par Clennell (1997) comme étant la plus appropriée (équation 2.5).

5.4. Vitesses acoustiques

La vitesse des ondes P, V_p, est mesurée sur les échantillons toujours saturés. La mesure est réalisée à l'aide de deux transducteurs piézoélectriques à fréquence ultrasonique (500 kHz)

reliées à un générateur d'impulsions et un oscilloscope avec une bande passante de 300 MHz (voir le schéma du montage figure 5.4).

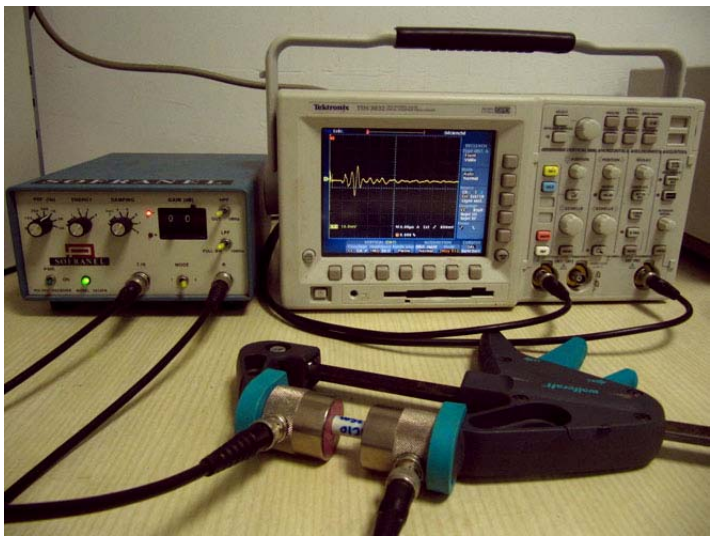


Figure 5.4. Photographie du dispositif de mesures de vitesse acoustique en laboratoire.

Le temps d'arrivée de l'onde est lu sur l'oscilloscope (visible sur la figure 5.5) et la vitesse est calculée simplement en divisant la longueur de l'échantillon par le temps d'arrivée de l'onde.

5.5. Perméabilité

Des mesures de perméabilité ont été réalisées sur certains échantillons de la zone à 24.9 m dans MC2. Ces mesures ont été réalisées avant les mesures de porosité, de résistivité électrique et de vitesse acoustique pour être sûr que l'échantillon n'a pas été perturbé par ces mesures (bien que l'eau utilisée soit prise à l'équilibre avec le minéral, il est possible que l'échantillon soit légèrement modifié, et surtout les mesures de vitesses acoustique nécessitent l'application sur les faces d'un gel favorisant le contact avec les transducteurs.

La perméabilité a été mesurée en utilisant un banc de percolation composé de deux pompes à piston motorisées, une pour l'injection de l'eau à l'équilibre avec la roche mesurée et une autre servant à maintenir la pression en aval constante. Les deux pompes sont équipées de capteurs de déplacement permettant un contrôle précis du débit Q (fluctuations inférieures à 0.01 cm^3/h). Dans la cellule de percolation, une pression de confinement radiale est appliquée sur une jaquette en silicone entourant l'échantillon. La pression de confinement est maintenue à 117% de la pression d'entrée. La perméabilité est enregistrée continuellement en mesurant la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon, grâce à un capteur de pression différentiel Rosemount 3051, et en utilisant la loi de Darcy (équation 3.4).

Pour chaque échantillon, la perméabilité est enregistrée à 4 débits d'injection différents minimum et pour différentes valeurs de pression moyenne (allant de 2 à 8 MPa).

L'équipement et la méthodologie pour mesurer la perméabilité sont détaillés dans Luquot (2008) et une photographie du banc expérimental est présentée en figure 5.5.

Figure 5.5. Photographie du banc expérimental ICARE-MicroLab utilisé pour réaliser les mesures de perméabilité

Chapitre 6

Imagerie des microstructures

L'étude et la compréhension des propriétés physiques de transferts dans le milieu poreux sont fortement liées à la description et la caractérisation quantitative de la microstructure et de la morphologie du milieu (Adler, 1992 ; Coker and Torquato, 1995). Différentes techniques d'imagerie permettent d'acquérir des images en 2D et 3D à haute résolution des milieux poreux. Ces images peuvent ensuite être analysées à l'aide d'outils numériques afin d'extraire les propriétés structurales et morphologiques.

Les deux principales techniques d'imagerie utilisées dans cette thèse sont la microscopie électronique à balayage, qui apporte une observation 2D de la structure et permet aussi de réaliser des analyses chimiques locales, et la microtomographie à rayons X, qui permet d'obtenir une image 3D de la structure. Les deux techniques sont présentées dans ce chapitre, de même que la méthodologie d'analyse des images de microtomographie RX à l'aide d'outils numériques développés au sein du laboratoire, qui permet de caractériser le réseau poreux, sa géométrie et sa topologie.

6.1. Microscopie électronique à balayage

Certaines informations sur la microstructure des roches étudiées ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), à partir de lames minces polies non recouvertes et non carbonées des roches en question, en utilisant le microscope MEB-Environnemental (MEB-E) du service commun de l'université de Montpellier 2.

La microscopie électronique à balayage permet une visualisation de la surface de la structure à haute résolution (du nm au mm) et la réalisation d'analyses chimiques ponctuelles (avec une résolution d'analyse de 2^2 μm^2). Cette technique de microscopie est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon à analyser, qui à son tour émet tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X, qui apportent différents types d'informations sur la matière constituant l'échantillon.

Un électron secondaire est un électron qui lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon acquiert une partie de l'énergie d'un électron primaire et est éjecté. Les électrons secondaires ont en général une faible énergie (environ 50 eV) et sont du coup émis dans les couches superficielles proches de la surface. La quantité de ces

électrons secondaires produite ne dépend pas de la composition chimique de l'échantillon mais de l'angle d'incidence du faisceau d'électron primaire avec la surface. Les images reconstruites suite à l'analyse des électrons secondaires émis montrent donc des contrastes topographiques. L'analyse se faisant sur lames minces, cette image ne nous est pas très informative, si ce n'est de vérifier la présence d'imperfections sur la lame.

Ce sont surtout les électrons rétrodiffusés qui vont nous apporter des images intéressantes dans le cadre de cette étude. Un électron rétrodiffusé est un électron issu du faisceau d'électron primaire qui est entré en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui a réagi avec eux, de façon quasi-élastique. Il est ensuite ré-émis dans une direction proche de l'initiale avec une faible perte d'énergie (les électrons récupérés ont une énergie pouvant aller jusqu'à 30 KeV). Les atomes les plus lourds ré-émettant plus d'électrons rétrodiffusés que les atomes plus légers, les images formées montrent des contrastes de phase : les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaissent en plus claires. Il est également possible de réaliser des analyses chimiques semi-quantitatives. C'est cette dernière caractéristique qui a surtout été utilisée, afin d'observer par exemple la présence de dolomite (ou calcite fortement magnésienne) et sa localisation, tailles et formes des cristaux par rapport à la matrice de calcite, la distinction entre dolomite et calcite n'étant pas tout le temps visible avec la deuxième technique d'imagerie utilisée (microtomographie à rayons X (RX)) et aussi la résolution pouvant être atteinte est également plus haute, permettant d'aller vérifier certaines informations sur la microporosité non accessibles avec les images de microtomographie RX, limitées à une taille de pixel de 5.06 μm^2 environ.

En revanche les observations de lames minces ne permettent pas d'analyses quantitatives de la structure du milieu poreux comme par exemple les tailles de pores (la lame mince étant un objet 2D qui peut avoir coupé le pore, qui lui est en 3D, n'importe où). De plus toute conclusion sur la connectivité de phases les unes par rapport aux autres et globalement la topologie du milieu poreux, demande une observation 3D du réseau. Certains des échantillons étudiés ont donc été imagés en 3D par microtomographie RX.

6.2. Microtomographie à rayons X

La microtomographie à rayons X (XRMT) est une technique d'acquisition d'image non destructive qui permet d'obtenir une image en 3D d'un échantillon. Parmi les méthodes de tomographie existantes (tomographie électrique, magnétique, ultra-sonore, à neutron, à rayons X ou gamma), ayant la caractéristique commune d'imager en 3D une propriété physique d'un objet ou milieu opaque en le laissant intact, la tomographie à rayons X est largement employée dans le domaine médical et industriel. La microtomographie RX est une technique de tomographie RX à haute résolution (depuis le nanomètre à la centaine du micromètre).

6.2.1. Acquisition des images

La première étape pour l'obtention d'une image en 3D par XRMT est l'acquisition de données en 2D permettant de reconstruire l'image en 3D a posteriori. Le système d'acquisition est composé d'une source de rayonnement qui produit l'énergie excitatrice, d'un système mécanique de positionnement, d'un collimateur et d'un détecteur. Les informations sont acquises grâce à un système électronique et peuvent être ensuite reconstruites et analysées par ordinateur.

Le principe est le suivant : la source émet un faisceau de rayons X qui interagissent avec l'échantillon rencontré et sont ensuite récupérés par une caméra placée derrière l'échantillon. L'image consiste en la projection de l'échantillon en termes d'intensité de rayons X. Les projections sont réalisées sous différents angles allant de 0 à 180°, afin de reconstruire l'échantillon en 3D. Dans un milieu poreux, l'atténuation des rayons X dépend de la composition de la phase solide et de la porosité. Pour une roche monominérale, les images d'atténuation des rayons X constituent ainsi des cartes de distribution de la porosité. Elles sont généralement présentées en niveaux de gris normalisés où la couleur sombre représente les vides (pores) et la couleur claire représente le solide (matrice de la roche).

Les 100 m de carottes des puits MC10 et MC11 (diamètre 90 mm) ont été imagés au centre scientifique de TOTAL à Pau en utilisant un scanner médical de tomographie RX de marque General Electrics Lightspeed. Des images longitudinales et transversales avec une taille de pixel horizontale de 190 microns et verticale de 625 microns ont été acquises sur toute la largeur et longueur des carottes. Leur utilisation dans ce travail de thèse reste principalement l'observation des images de certaines zones d'intérêt.

Des échantillons de roche de 9 mm de diamètre et 18 mm de long, carottés sur les carottes de puits de MC10 (à 25 m de profondeur pour l'étude pétrophysique et à 94 m pour l'étude expérimentale) et dans un bloc de calcaire de Lavoux (également pour l'étude expérimentale) ont été imagés sur la ligne ID19 du synchrotron de Grenoble (ESRF) avec une taille de pixel de 5.06 microns. Les images de ces divers échantillons ont ensuite été traitées et analysées par ordinateur en utilisant les méthodes décrites dans le chapitre suivant.

6.2.2. Traitement et analyses des images

Les roches naturelles ont une structure complexe qu'il est difficile d'interpréter sans l'aide d'outils informatiques. L'association de l'image et de l'ordinateur a donc connu un essor considérable depuis les années 1950. L'analyse d'images par ordinateur nécessite en revanche une image discrète : la représentation de volumes 3D requiert donc un échantillonnage du volume afin d'en extraire des valeurs discrètes. Ceci est réalisé à l'aide d'un maillage, tableau tridimensionnel de points régulièrement espacés. Chaque point de l'espace discret référence un volume élémentaire cubique appelé voxel (« volume element »), dont l'équivalent 2D est le pixel (« picture element »).

- **Segmentation**

Afin de pouvoir analyser ces images a posteriori, les images doivent être segmentées : chaque pixel (2D), ou voxel (3D), se voit attribuer un label en fonction de son niveau de gris et des seuils de segmentation choisis. L'algorithme de segmentation par croissance de phase est décrit par Spirkovska (1993) et est réalisé à l'aide du code numérique Digiman (un code développé en C au sein du laboratoire depuis quelques années), de même que toutes les analyses d'images qui sont présentées par la suite. La segmentation est une étape déterminante pour la suite de l'analyse de l'image. Les valeurs des seuils permettant de labelliser les différentes phases du milieu poreux sont déterminées à partir de l'histogramme des valeurs des voxels de l'échantillon entier. Un mauvais choix de seuil risque d'attribuer des voxels à une phase qui ne font pas réellement parti de la phase et les conséquences sur la quantification de la phase en question sont alors non négligeables.

Pour un échantillon comportant deux phases, la matrice et les pores, on obtient donc une image binaire où par convention la matrice est représentée en blanc et les pores en noir (figure 6.1).

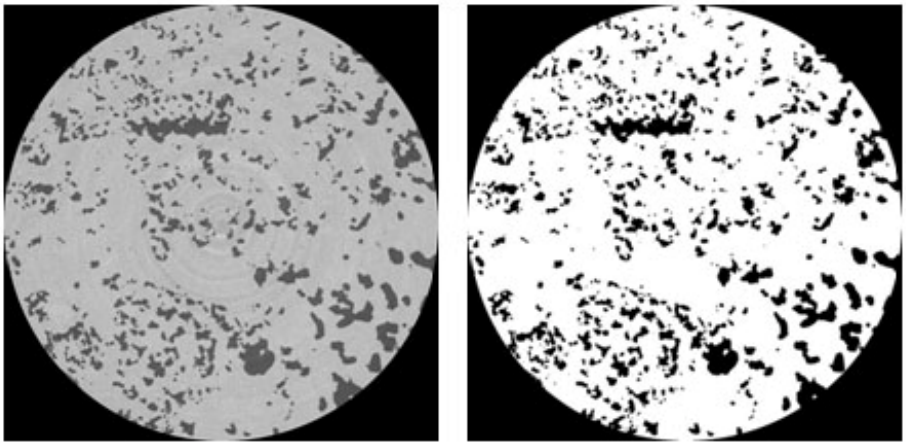


Figure 6.1. Exemple d'une *slice*, section transversale, brute (à gauche) et segmentée en deux phases, la matrice et la macroporosité (à droite) d'un échantillon de MC10-25m de 1701*1701 pixels avec une taille de pixel de 5.06 microns.

Pour une roche présentant plusieurs phases, par exemple une matrice solide, des macropores (définis comme les pores de taille supérieure à 5 microns) et une matrice microporeuse (constituée de pores de taille inférieure à 5 microns), la phase microporeuse apparait en gris dont le niveau dépend du pourcentage de porosité dans la phase (une matrice fortement microporeuse apparait en gris foncé et une matrice légèrement microporeuse apparait en gris plus clair mais toujours plus foncé que la matrice « compacte »). La figure 6.2. présente une *slice* brute et segmentée d'un échantillon qui a été segmenté en 4 phases : la matrice, les macropores, la phase microporeuse et des éléments bioclastiques indurés qui appartiennent à la matrice mais que l'on a voulu différencier.

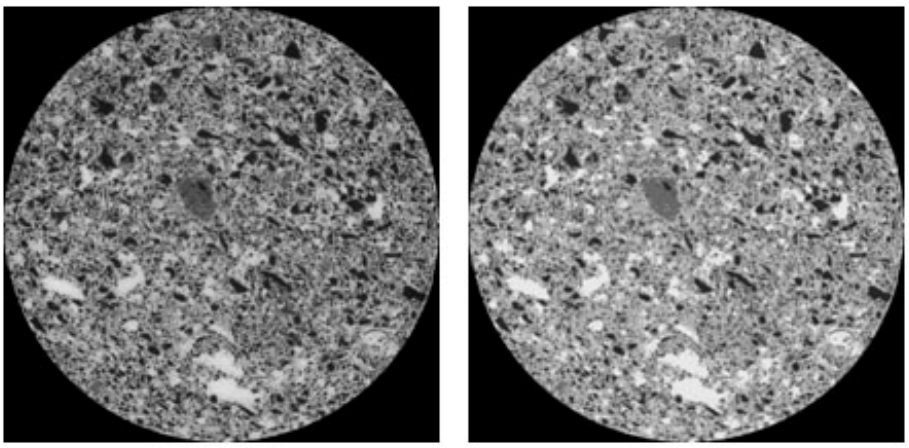


Figure 6.2. Exemple d'une *slice*, section transversale, brute (à gauche) et segmentée en quatres phases (à droite) d'un échantillon de MC10-94m de 1561*1561 pixels avec une taille de pixel de 5.06 microns.

La fraction de chaque phase dans l'échantillon est égale au rapport du volume de la phase sur le volume total de l'échantillon. La fraction de macropores $\varphi_M^{(tot)}$ correspond donc à la macroporosité totale $\phi_M^{(tot)}$. La microporosité totale $\phi_\mu^{(tot)}$ est le produit de la fraction de la phase microporeuse dans l'échantillon $\varphi_\mu^{(tot)}$ par la porosité moyenne contenue dans la phase microporeuse $\phi'^{(tot)}_\mu$, cette phase étant constituée de roche et de pores. La porosité totale est donc la somme des deux porosités, macro et micro :

$$\phi^{(tot)} = \phi_M^{(tot)} + \varphi_\mu^{(tot)} \cdot \phi'_\mu \quad . \tag{6.1}$$

La porosité moyenne de la phase microporeuse est estimée à partir des valeurs des niveaux de gris moyennées sur la phase (notée $\langle . \rangle_{\Omega_\mu}$,) de la manière suivante :

$$\phi'_\mu \equiv \langle G(x)/(\langle G_v \rangle - \langle G_m \rangle\,)\rangle_{\Omega_\mu}, \quad , \tag{6.2}$$

où $G(x)$, $\langle G_v \rangle$ and $\langle G_m \rangle$ sont respectivement la valeur de niveau de gris à la position x dans la phase microporeuse, la valeur moyenne du niveau de gris associé à la phase « pore » et la valeur moyenne du niveau de gris associé à la phase « matrice » évaluées sur tout l'échantillon.

A l'issue de cette étape, on a quantifié la porosité totale, c'est-à-dire la totalité des vides contenu dans la roche qu'ils soient connectés ou isolés du reste du réseau poral (et à condition bien sûr qu'ils aient pu être détectés sur les images). La quantification de la porosité connectée, qui est la partie de la porosité qui nous intéresse lors de l'étude des propriétés électriques ou hydrauliques du réseau poreux, nécessite alors de déterminer, parmi la phase identifiée comme la porosité, les pores qui sont connectés entre eux sur toute la longueur de l'échantillon.

- **Clusters de percolation**

On appelle *cluster* un réseau de pores connectés entre eux. Leur détermination est réalisée à l'aide d'un algorithme de labellisation de *clusters* décrit par Stauffer and Aharony (1994). Le principe est simple : on part d'un pore auquel on attribue un label. Les pixels voisins correspondant à des pores se voient attribué le même label. Si aucun proche voisin des pores attribués à ce cluster ne correspond à un pore la labellisation s'arrête et recommence avec un nouveau pore qui n'appartient pas à ce cluster et un nouveau label. Un *cluster* est dit percolant lorsqu'il est connecté d'un bout à l'autre de l'échantillon de roche. Les autres *clusters* sont des *clusters* isolés. Pour des roches très poreuses, le réseau de pores connectés entre eux d'un bout à l'autre de l'échantillon est généralement constitué d'un *cluster* percolant unique. La figure 6.3. présente un exemple de détermination de clusters réalisée sur un échantillon de Majorque, comportant deux phases (matrice et macropores). La visualisation des clusters (ou autre objet 3D) est réalisée à l'aide du logiciel Avizo.

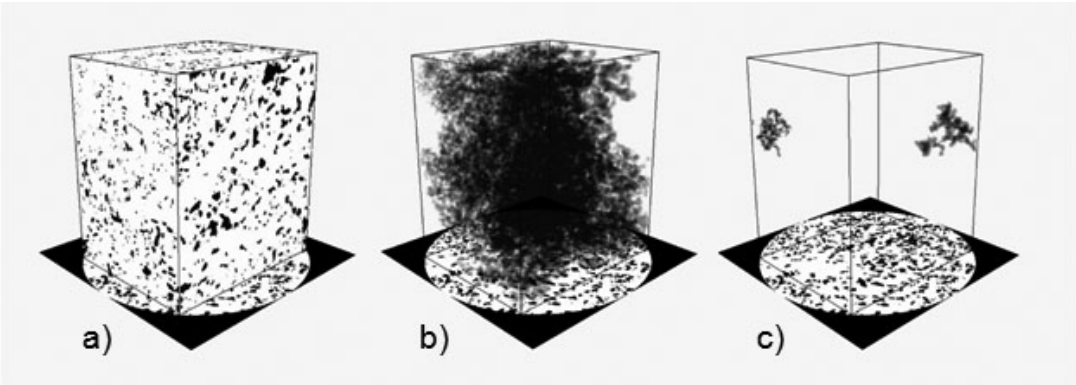


Figure 6.3. Exemple de l'évaluation de la porosité connectée d'un échantillon de Majorque de 1701*1701*1498 pixels (MC10-25m) avec une taille de pixel de 5.06 microns : a) bloc 3D global de la roche étudiée, b) cluster percolant représentant 81.1% de la porosité totale, c) exemple de deux clusters isolés.

Dans le cas où l'échantillon comporte une phase microporeuse en plus de la macroporosité, la détermination du *cluster* percolant doit se faire sur l'union de la macroporosité et de la phase microporeuse (appelé *macro+micro*), cette dernière phase pouvant en effet venir connecter deux *clusters* de macropores a priori isolés. Une fois le *cluster macro+micro* déterminé, la superposition avec les images segmentées où les deux phases apparaissent avec un label différent permet de différencier la macroporosité et la phase microporeuse au sein du *cluster* percolant *macro+micro*. La porosité connectée $\phi^{(c)}$ est alors calculée de la même manière que la porosité totale (équation 6.1), en prenant les fractions de macroporosité et microporosité du cluster percolant dans l'échantillon total, respectivement $\varphi_M^{(c)}$ (= $\phi_M^{(c)}$) et $\varphi_\mu^{(c)}$.

$$\phi^{(c)} = \phi_M^{(c)} + \varphi_\mu^{(c)} \cdot \phi'_\mu \quad . \qquad (6.3)$$

La porosité non connectée est déterminée comme la différence entre la porosité totale et la porosité connectée ($\phi^{(tot)} - \phi^{(c)}$).

- **Zones mobiles et immobiles**

Certaines zones de l'espace poral sont dominées par la diffusion et ont une contribution négligeable au transport advectif. Ces zones sont dites immobiles ou mortes (« *dead-end pores* » en anglais). Leur localisation et quantification peut alors apporter des informations importantes à l'étude de la percolation d'un fluide dans le milieu poreux naturel.

L'identification des zones mobiles et immobiles est réalisée sur le *cluster* percolant en appliquant un algorithme décrit dans Gouze et al. (2008a). Il est alors possible de calculer la porosité connectée immobile $\phi^{(im)}$ et mobile $\phi^{(m)}$, avec par définition $\phi^{(c)} = \phi^{(im)} + \phi^{(m)}$. La figure 6.4 présente une *slice* segmentée d'un échantillon de Majorque avec l'identification des pores appartenant au cluster connecté puis seulement de ceux qui appartiennent à la zone mobile du cluster connecté.

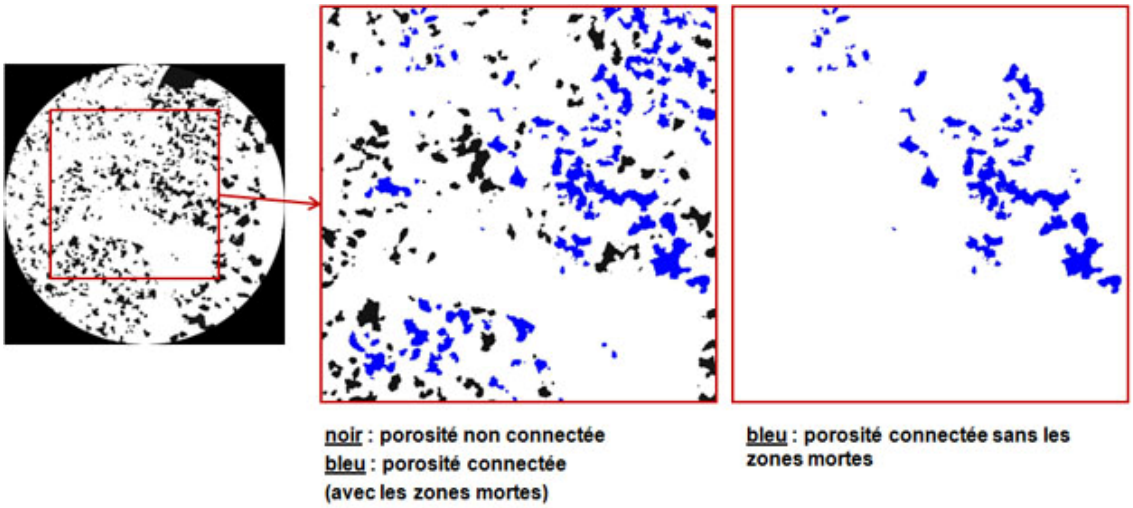


Figure 6.4. Exemple d'identification des zones mobiles de la porosité connectée dans un échantillon macroporeux (pores > 5 µm), à partir d'une *slice* de 1701*1701 pixels d'un échantillon de Majorque (MC10-25m), avec une taille de pixel de 5.06 microns : (de gauche à droite) *slice* segmentée, élimination de la porosité non connectée puis élimination des zones immobiles.

De tels calculs nécessitent énormément de mémoire et de puissance de l'ordinateur, aussi ils sont réalisés sur un volume de roche plus petit que l'échantillon entier, considéré comme étant un volume élémentaire représentatif. Le choix de la taille de ce sous-volume dépend de la structure de la roche et principalement de son hétérogénéité. On peut estimer la représentativité du volume extrait en calculant sa porosité et en la comparant à celle de l'échantillon total. Le sous-volume est considéré comme représentatif de l'échantillon entier si les valeurs sont similaires. Si les ordinateurs et le temps disponible le permettent il est toujours préférable de lancer le calcul sur l'échantillon entier, surtout dans le cas de

carbonates qui peuvent avoir une forte hétérogénéité, notamment une porosité connectée très localisée et disparate tout au long de l'échantillon.

- **Tortuosité électrique**

Il est également possible de calculer la tortuosité électrique du *cluster* percolant. Si l'on considère que la matrice est très résistive par rapport au fluide contenu dans l'espace poral et que le courant électrique est conduit par la phase fluide, la composante de la conductivité effective d'un échantillon cylindrique de longueur L et de diamètre D selon l'axe $\mathbf{x}_i$ (l'axe dans le sens du potentiel électrique principal) est définie de la manière suivante :

$$\langle I(\mathbf{x})\rangle_{\mathbf{x}_i} = S\sigma_r\langle E(\mathbf{x})\rangle_{\mathbf{x}_i} \quad , \qquad (6.4)$$

où $\langle . \rangle_x$ est la moyenne prise sur l'échantillon entier, I est la densité de courant, $S = \pi D^2/4$ est la surface transversale de l'échantillon et E est le champ électrique tel que :

$$\langle E(x)\rangle_{\mathbf{x}_i} = -\langle \nabla V(x)\rangle_{\mathbf{x}_i} = \Delta V/L \quad , \qquad (6.5)$$

où $\langle \nabla V(x)\rangle_{\mathbf{x}_i}$ est le gradient de potentiel moyen et $\Delta V = V_{\mathbf{x}_i=L} - V_{\mathbf{x}_i=0}$ ($V_{\mathbf{x}_i=L} > V_{\mathbf{x}_i=0}$) est la différence de potentiel.

Comme pour la conduction thermique (Loi de Fourier) ou la diffusion de particules (Loi de Fick), la conduction électrique est décrite par l'équation de Laplace qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$\nabla \cdot \big(\sigma(\mathbf{x})\nabla \mathrm{V}(\boldsymbol{x})\big) = 0 \quad , \qquad (6.6)$$

où $\sigma(\mathbf{x})$ est la conductivité du milieu qui remplit le *cluster* percolant à la position $\mathbf{x}$. $\sigma(\mathbf{x}) = \sigma_f$ dans les voxels de macroporosité du *cluster* et $\sigma(\mathbf{x}) = \phi'_\mu \sigma_f$ dans les voxels de microporosité.

Les conditions aux limites associées à l'équation (6.6) consistent en un gradient de potentiel fixe à $\mathbf{x}_i = 0$ et $\mathbf{x}_i = L$ et un gradient de potentiel nul à l'interface fluide-solide. La tortuosité électrique est calculée à partir des équations (2.3) et (2.4) où σ_r est obtenue par les équations (6.5) et (6.6).

L'équation (6.6) est résolue par une methode de marche aléatoire ("*Time Domain Random Walk*"), (Delay et al., 2002), en utilisant le *cluster* percolant avec ou sans le domaine immobile.

- **Descripteurs de forme**

Une fois le milieu digitalisé en 3D, il est également possible d'obtenir des descripteurs de forme permettant une analyse détaillée de la géométrie et topologie du milieu poreux. Les descripteurs de forme suivants ont été extraits des images XRMT pour l'étude de la morphologie du milieu poreux des échantillons : la fonction de distribution (ou densité de

probabilité) des tailles de pore $P(x)$ et des longueurs de corde $C(x)$, (Torquato, 2002), et les fonctionnelles de Minkoswki, (Mecke, 2000).

Distribution des tailles de pores

La fonction de distribution des tailles de pores $P(x)$ donne la probabilité qu'un point placé au hasard dans la phase « pore » se situe à une distance entre x et $x + dx$ du point de l'interface pore-solide le plus proche. Le calcul est réalisé pour chaque point (voxel dans notre cas) de la phase « pore » en cherchant la sphère la plus grande centrée sur le point et qui ne touche que la phase « pore » (la sphère s'arrête de grossir lorsqu'une interface spore-solide est rencontrée) et en enregistrant son rayon (distance euclidienne entre le point de départ et celui situé sur l'interface pore-solide). Les sphères qui sont entièrement inclues dans une sphère plus grande ne sont pas considérées. L'algorithme utilisé est une version modifiée de celui décrit par Meijster et al., 2000. La taille (diamètre dans notre cas) de pore dominante, appelée d_{DOM}, est définie comme la taille de pore contribuant à 50% de la porosité : c'est la taille maximum nécessaire pour occuper la moitié de l'espace poral. Il suffit de multiplier chaque probabilité de diamètre de pores par le volume de la sphère de même diamètre puis de normaliser avant de déterminer la fraction de volume que représente cette taille de diamètre de pores. Le maximum de cette courbe donne le diamètre dominant (d_{DOM}). Il peut être aussi déterminer par la cumulative de l'intégrale de la courbe : d_{DOM} correspond à 50% de la cumulative tracée en pourcentage.

Distribution des longueurs de corde

La fonction de distribution des longueurs de corde $C(x)$ est la probabilité de trouver une corde de longueur entre x et $x + dx$ dans la phase « pore », où les cordes sont les segments contenus dans les pores traversés par une ligne infinie tracée dans une direction du milieu poreux : on se ballade sur une ligne jusqu'à rencontrer une interface solide-pore, point A, on continue sur la ligne jusqu'à rencontrer l'interface pore-solide, point B. La première corde est donc le segment (AB). On continue à se « balader » sur la ligne jusqu'à rencontrer de nouveau une interface solide-pore, et ainsi de suite jusqu'à arriver à la fin du milieu poreux. Les lignes sont tracées dans les directions x, y, z. Le nombre de cordes est enregistré par taille de cordes et est moyenné sur l'ensemble des trois directions. L'algorithme utilisé est décrit par Coker and Torquato (1995). La longueur de corde moyenne l_C est définie comme le premier moment de la function $C(x)$:

$$l_C = \int_0^\infty xC(x)\,dx \qquad (6.7)$$

Le calcul étant équivalent à trouver des points qui peuvent se déplacer sur une ligne d'une longueur donnée dans la phase « pore » sans passer à travers le solide, cette fonction de corrélation est très informative de la forme et de la connectivité linéaire de l'espace poral.

Fonctionnelles de Minkowski

Les fonctionnelles de Minkowski sont des grandeurs géométriques invariantes lors d'une transformation continue de l'espace, qui permettent de caractériser convenablement les

propriétés topologiques du milieu poreux. Pour un espace en 3D, les fonctionnelles, ou invariants, de Minkowski pour une phase i sont : le volume V_i, l'aire S_i, la largeur moyenne B_i et l'indicateur d'Euler E_i, également appelé nombre d'Euler. B_i décrit la forme de la phase i : B_i est positif pour des formes convexes et négatif pour des formes concaves. E_i quantifie le niveau de connectivité de la phase i (Arns et al., 2002). Une faible connectivité est caractérisée par un nombre d'Euler positif. Plus le milieu est connecté et plus le nombre d'Euler décroît, atteignant des valeurs négatives pour les milieux bien connectés (Vogel, 2010). Le calcul de ces mesures est détaillé par Michielsen and De Raedt (2011). Les nombres de Minkowski sont souvent normalisés par rapport au volume total de l'échantillon V. Si l'on appelle M_1, M_2, M_3 et M_4 les quatre nombres ainsi définis, alors $M_1=V_i/V$ est en fait la fraction de la phase i dans la roche (autrement dit la porosité si la phase représente les vides) et $M_2=S_i/V$ est la surface spécifique de la phase i. Ces deux nombres sont classiquement utilisés pour décrire le milieu poreux, mais ils ne suffisent pas à eux seuls à caractériser complètement le milieu poreux, notamment parce qu'aucune information concernant la connectivité de la phase étudiée n'est apportée par la porosité et la surface spécifique. Les deux grandeurs supplémentaires $M_3=B_i/V$ et $M_4=E_i/V$ ont donc été ajouté par Minkowski à cet effet.

Chapitre 7

Expériences de percolation de mélange d'eaux dans des carbonates

Des expériences de percolation de mélange d'eau douce-eau salée dans des carbonates ont été réalisées afin d'étudier en laboratoire la dissolution de calcite engendrée par un mélange d'eau en déséquilibre avec le minéral (chapitre 1.3 et 1.4). La réflexion s'est tout d'abord axée sur le type de roche que l'on pouvait utiliser, contraint bien entendu par la disponibilité et la quantité des roches carbonatées dont on disposait au début de cette aventure. Ensuite est venue la question du choix des expériences à proprement parler : quel type de mélange était-il judicieux de tester ? Et très vite de la manière dont on allait procéder : Comment faire le mélange ? Quel type d'appareillage conviendrait le mieux ? Il y a d'ailleurs eu une évolution constante pendant la première année. Le dispositif présenté ci-après n'est au final pas celui initialement conçu : le système de départ consistait en deux doubles pompes à seringue, prélevant de l'eau chacune dans un réservoir différent et le mélange s'opérait dans un serpentin avant la cellule. Suite à de nombreux problèmes avec les électrovannes de ces pompes, on a opté au final pour un dispositif avec un seul réservoir contenant directement le mélange à injecter et un système « classique » à deux pompes alternées. Le protocole à lui aussi été constamment amélioré suite à l'apparition d'évènements non anticipés. Et le type d'expérience a pris une tournure différente sur la fin suite à une volonté d'essayer d'expliquer avec des cas simples (injection d'eau déionisée, voire enrichie en CO_2) ce qu'on voyait sur les expériences relativement complexes de mélange d'eau.

Ce chapitre présente le dispositif expérimental et le protocole développé afin de réaliser ces expériences.

7.1. Dispositif expérimental DIAPOR

Le banc expérimental DIAPOR est constitué de trois parties principales : la partie « réservoir » qui contient l'eau d'injection, la partie « pompes » qui prélève l'eau du réservoir pour l'injecter dans le circuit, et la partie « circuit » dans laquelle l'eau percole à travers l'échantillon en passant en amont et aval par des capteurs de pression et de pH puis sort du circuit

Le schéma global et une photographie du dispositif expérimental DIAPOR sont présentés dans les figures **7.1 et 7.2.**

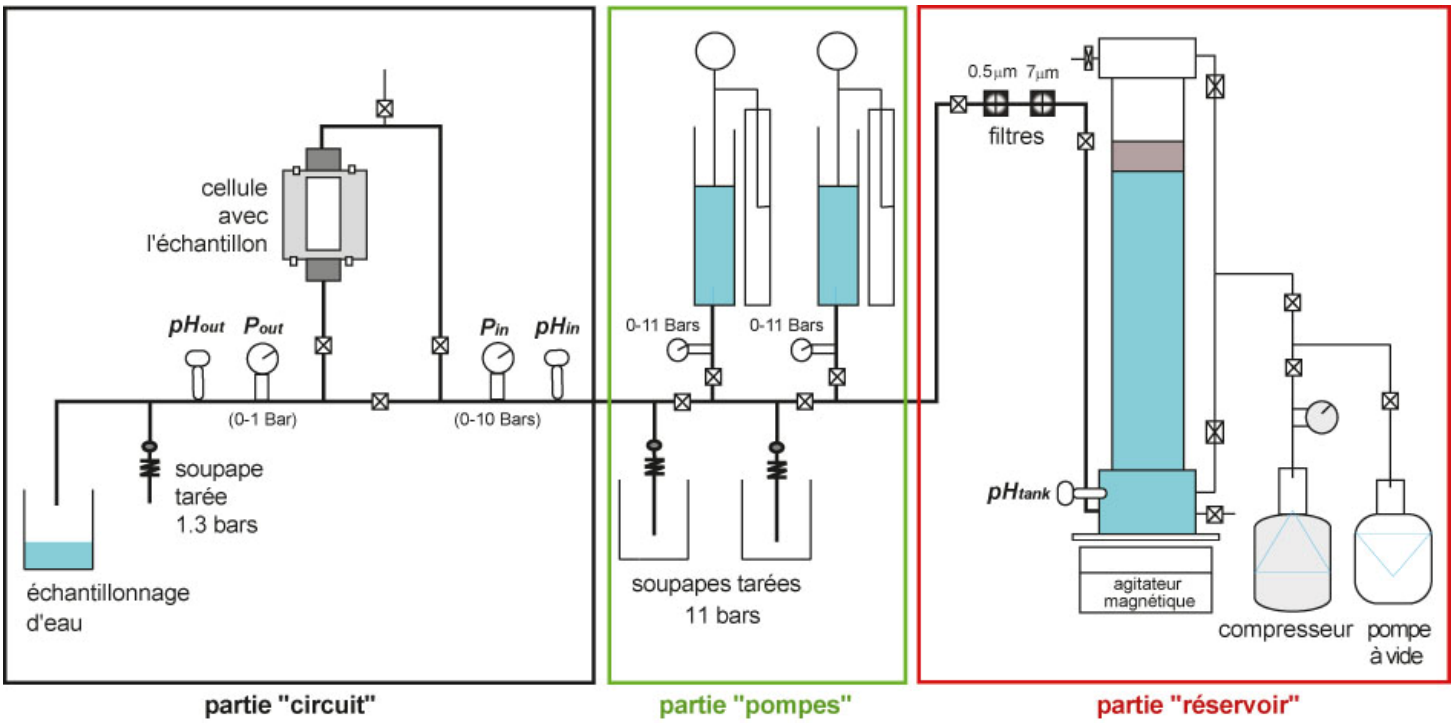


Figure 7.1. Schéma du dispositif DIAPOR avec identification des trois parties majeures : le réservoir, le système de pompage et le circuit de percolation dans l'échantillon.

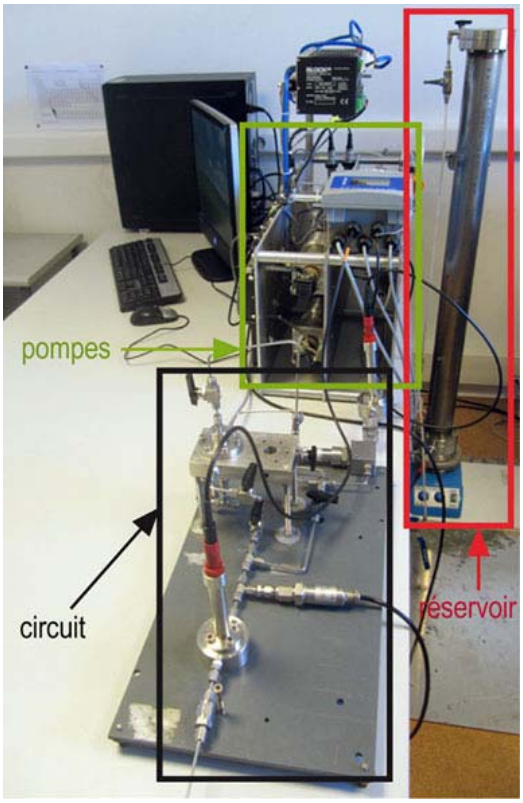


Figure 7.2. Photographie du dispositif DIAPOR avec identification des trois parties majeures : le réservoir, le système de pompage et le circuit de percolation dans l'échantillon.

L'intégralité des parties du circuit où circule l'eau est construite en inox 316L pour éviter tout contact avec l'atmosphère de la pièce. Les tubes, principalement en diamètre 1/8'', les divers raccords et les vannes sont des produits de la marque Swagelok. Les pièces du réservoir, de la cellule et des supports des pH-mètres, également en inox 316L, ont été construites par la société ACO (Atelier Cévenol d'Outillage). Des tubes et vannes de marque Legris permettent de se raccorder à la pompe à vide (Laboport, Fischer Scientific) et au compresseur silencieux (MECADECO, 9L).

Les paragraphes suivants détaillent les trois parties du banc expérimental DIAPOR : le réservoir, le système de pompes et le circuit de percolation.

7.1.1. Réservoir

Le réservoir d'une contenance de 5 litres est composé de trois blocs cylindriques ayant des joints toriques aux endroits où les trois parties se joignent, le tout étant serré par de longues vis. Le premier bloc à la base (figure 7.3), comporte un agitateur magnétique et deux entrées-sorties gérées par des vannes, permettant de faire le vide, remplir ou vider la colonne. Une grille est posée sur ce bloc (pour limiter d'éventuels sauts de l'agitateur magnétique) et elle est maintenue par le second bloc qui vient se fixer sur cette première partie (figure 7.4).

Le deuxième bloc comporte le tube qui est connecté au reste du dispositif et permet l'acheminement de l'eau vers le circuit. Il est séparé du système de pompes par une vanne, un filtre en inox de 7 microns puis un filtre plus fin de 0.5 microns (qui a ensuite été placé au niveau de la partie circuit, entre les pompes et la cellule d'échantillonnage), et de nouveau une vanne. Il comporte aussi deux trous permettant d'insérer des capteurs. Une électrode de pH InPro 4800i/SG/120 de Mettler Toledo est placée à ce niveau là lors de la plupart des expériences afin de suivre le pH dans le réservoir (pH_{tank}). L'autre emplacement avait été créé dans l'éventualité d'ajouter un autre capteur (sonde de pression partielle de CO_2 par exemple). Les expériences ayant été réalisées avec l'électrode de pH uniquement, le deuxième emplacement a été bouché lors de ces expériences.

Figure 7.3. Photographie du premier bloc constituant la base du réservoir.

Figure 7.4. Photographie du deuxième bloc (à gauche posé sur le premier bloc) et troisième bloc (colonne à droite) constituant le réservoir. Le piston et le joint torique y sont visibles.

Le troisième bloc constitue la majeure partie du réservoir : c'est une colonne munie d'un piston en téflon qui se place au dessus du fluide et permet de l'isoler du reste de la colonne tout au long de l'expérience (à droite de la figure 7.4). Une entrée-sortie en haut de ce bloc, également gérée par une vanne, permet de pomper pour remplir la colonne par le bas, et surtout d'appliquer une certaine pression sur le piston une fois la colonne remplie.

Le réservoir est posé sur un agitateur magnétique chauffant FB15001 de Fischer Scientific. On dispose de deux réservoirs identiques permettant d'alterner en fonction de la composition des eaux d'injection. Une photographie du réservoir au cours d'une expérience est présentée figure 7.5.

Figure 7.5. Photographie de la partie « réservoir » du dispositif DIAPOR.

7.3.2. Pompes

Le système de pompage d'eau du réservoir et d'injection dans le circuit est constitué de deux pompes à piston de marque R2N actionnées par des électrovannes permettant une injection continue d'eau dans la roche au débit choisi : lorsqu'une pompe finit d'injecter son volume d'eau, l'autre pompe prend le relais et la précédente se remplit à partir du réservoir de manière à être prête à injecter à nouveau lorsque l'autre pompe aura à son tour fini sa course. Un système de deux vannes permet de vider les pompes manuellement (autrement que par le circuit) et faire le vide dans cette partie du dispositif. Des capteurs de déplacement enregistrent la position des pistons des deux pompes au cours du temps. Le suivi de la situation (état des pompes (en marche ou non), conditions des vannes (ouvertes sur le réservoir ou sur le circuit), position du piston (et donc état du remplissage des pompes), débit des pompes et pression dans les pompes) est directement visible sur l'ordinateur grâce à un programme d'acquisition développé sous LabVIEW pour ce dispositif par l'ingénieur de l'équipe Richard Leprovost. Les deux pompes ont un diamètre interne de 3.75 cm, équivalant à une section de 10.01 cm^2, et ont une gamme de fonctionnement permettant de travailler avec des débits allant de 1 à 1000 cm^3/h. Une calibration des pompes a été réalisée avant de commencer les expériences afin de s'assurer que le débit réel, calculé à partir du déplacement réel des pompes et du temps mis pour effectuer ce déplacement, correspond bien à la consigne de débit imposée.

7.3.3. Circuit de percolation

L'eau contenue dans les pompes est injectée dans la partie du circuit comportant l'échantillon placé dans une cellule reliée au circuit par un certain nombre de vannes permettant d'isoler cette partie du circuit pour faire le vide dans l'échantillon ou alors fonctionner en by-pass (l'eau est injectée dans un circuit parallèle à l'échantillon). Le circuit comporte des électrodes de pH et des transmetteurs de pression avant et après l'échantillon mesurant respectivement pH_{in}, P_{in}, pH_{out} et P_{out} (figure 7.6). Les électrodes de pH avant et après l'échantillon sont les mêmes que celle du réservoir (électrode InPro 4800i/SG/120, Mettler Toledo). Des supports ont été spécifiquement construits pour l'installation de ces capteurs sur la partie circuit. L'électrode et la référence sont dans un volume restreint renouvelé constamment par la nouvelle eau arrivant à cet endroit. Un joint torique assure l'étanchéité du système. Les deux électrodes du circuit sont connectées à un boitier transmetteur à double voies M300 de Mettler Toledo qui permet l'enregistrement du pH et de la température pour les deux électrodes de pH. L'électrode de pH du réservoir est également connectée à un boitier semblable. L'ensemble des voies est connecté à un boitier AMR ALMEMD 3290 qui transmet les enregistrements à l'ordinateur. Le logiciel Data Control est utilisé pour l'affichage digital et sous forme de courbe du pH et de la température sur l'ordinateur (figure 7.7). La pression est enregistrée par des transmetteurs de pression haute précision PR-33X/10 bar (entrée) et 1 bar (sortie) de la société Keller, qui sont connectés directement à l'ordinateur. Les valeurs sont affichées sous forme d'affichage digital et sous forme de courbes directement dans le programme Labview (figure 7.7).

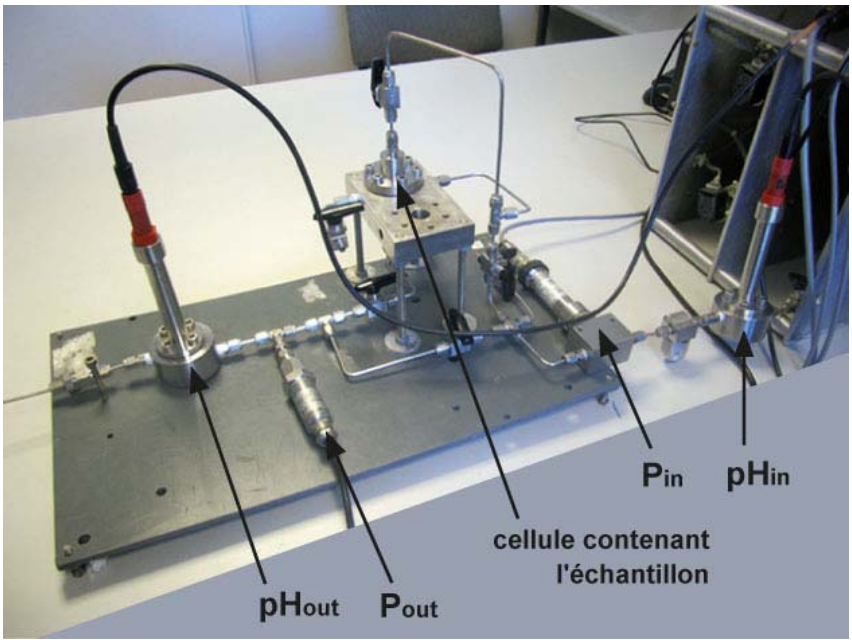


Figure 7.6. Photographie de la partie « circuit » du dispositif DIAPOR.

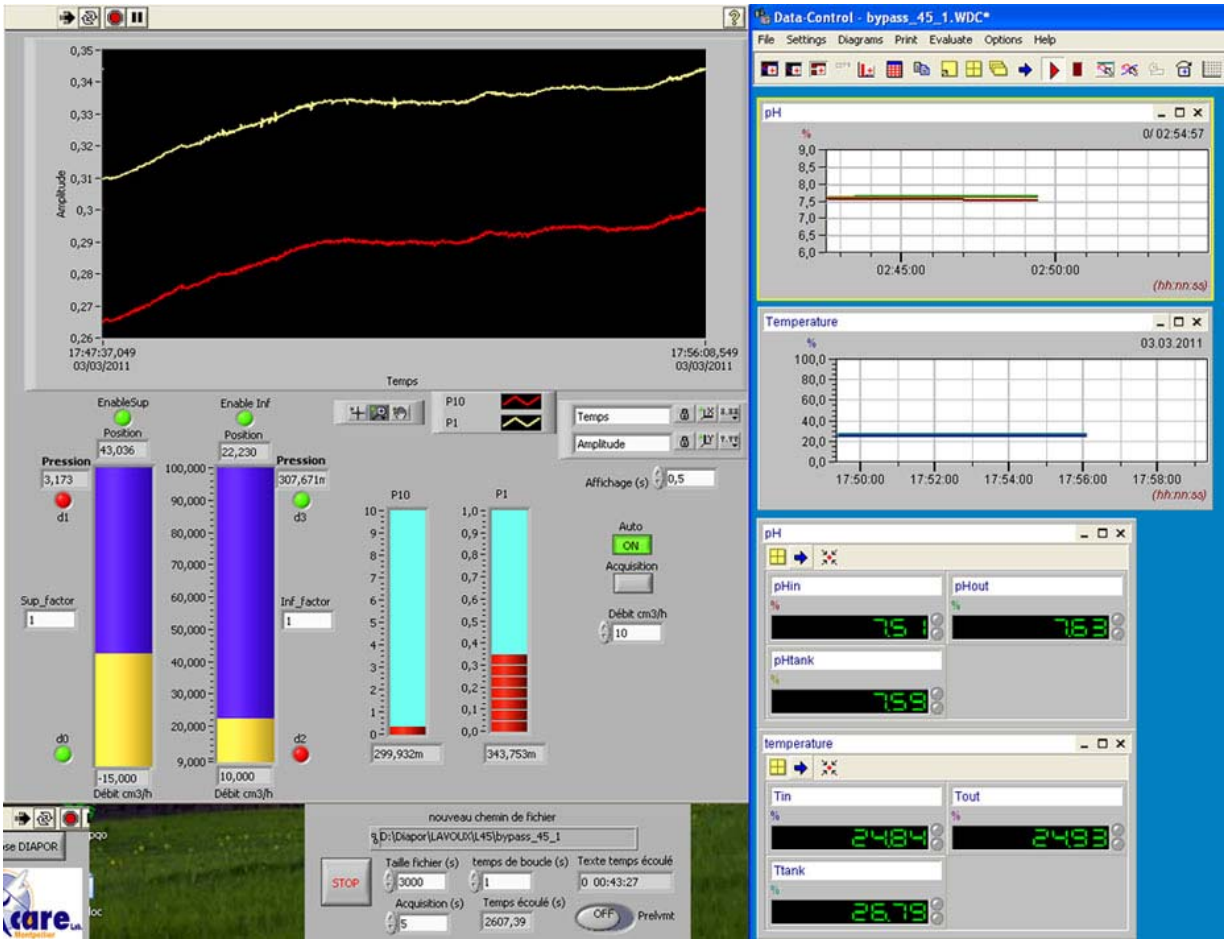


Figure 7.7. Exemple de l'interface Labview – Data Control permettant de suivre l'évolution des pressions et pH/températures avant et après l'échantillon lors d'une expérience.

7.2. Protocole expérimental

7.2.1. Choix et préparation des échantillons de roche

La première étape consiste à sélectionner des échantillons intéressants pour les expériences que l'on veut réaliser, les caractériser et les préparer afin qu'ils puissent être utilisés sur le banc de percolation.

- **Choix des roches d'étude**

Afin de simplifier le système, il a été décidé de travailler avec une roche mono-minérale : de la calcite pure si possible. De plus, si l'on veut pouvoir comparer les expériences et pouvoir estimer que l'échantillon de départ dans l'une ou l'autre expérience a une structure similaire, il faut également que la roche choisie soit assez homogène pour qu'un carottage de plusieurs échantillons de 9 mm de diamètre et 18 mm de long carottés les uns à côté des autres puisse fournir des échantillons sensiblement identiques, c'est-à-dire pour que l'on puisse considérer qu'un tel échantillon représente un volume élémentaire représentatif de la roche à cette profondeur. Deux types de roches ont été sélectionnés pour la réalisation des expériences de percolation : Majorque et Lavoux.

- *Majorque*

Disposant des carottes des 100 m du puits MC10 du site expérimental de Ses Sitjoles à Majorque et au vu du grand nombre de données disponibles sur le puits (description des carottes et des scan RX du puits par TOTAL, étude complémentaire de lames minces par le CEREGE, analyse multi-échelle de la porosité par des méthodes de géophysique et microtomographie RX (Hébert, 2011) et étude pétrophysique détaillée de certaines zones (chapitre 9), il a été choisi d'utiliser ce puits, ou plutôt des carottes de ce puits, pour réaliser les expériences. En effet grâce à ses études, on dispose de tous les éléments pour choisir la zone la plus homogène et qui consisterait en de la calcite pure. Les mesures géophysiques en forage et pétrophysiques sur carottes montrent que le fond du puits très micritique (unité de plateforme externe) constitue la partie la plus homogène du réservoir, avec une porosité assez stable autour de 40%. Certaines zones de cette partie du puits ont été carottées pour être tomographiées à l'ESRF. L'observation des scans résultant montrent qu'en dehors des niveaux identifiés comme étant dolomitisés, et qui apparaissent très homogènes sur les images de lames minces ou microtomographie RX, les niveaux considérés comme étant de la calcite pure présentent une structure plus complexe et hétérogène, due à la présence d'éléments bioclastiques qui ont engendré une porosité secondaire moldique pouvant être assez disparate. En revanche, cette hétérogénéité survient de manière assez homogène. Il a donc été décidé de choisir une de ces zones. En 2005, des tests de dispersivité sur le terrain avaient été réalisés dans le puits MC10 à 94 m de profondeur et la structure de la roche avait été caractérisée à cette occasion, notamment avec la détermination des zones mobiles et immobiles (Gouze et al., 2008a, 2008b, 2009). C'est donc cette zone que l'on a choisi pour notre étude.

Une vingtaine de carottes ont été réalisées les unes à côtés des autres entre 94 et 94,15 m de profondeur (figure 7.8). Deux d'entre elles (LM1 et LM2) ont servi à faire des lames minces, quatre autres (P1, P2, P3 et P4) ont fait l'objet de mesures de porosité en laboratoire par la méthode de la triple pesée (chapitre 5.2.1) et les autres ont été mises de côté pour les utiliser au fur et à mesure des expériences. Trois d'entre elles ont été préalablement tomographiées à l'ESRF (T1, E13 et E14).

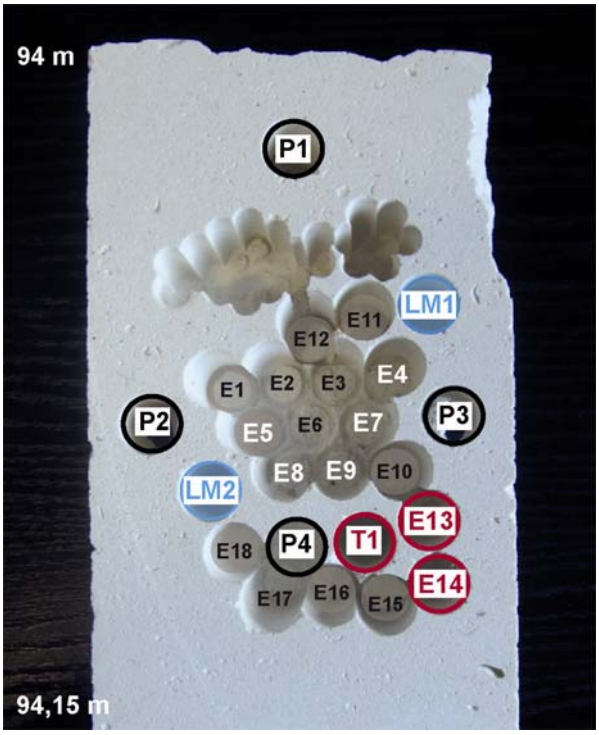


Figure 7.8. Photographie du carottage réalisé sur une carotte de MC10 (Majorque) à 94m pour caractériser la zone et disposer d'échantillons pour les expériences de percolation.

- *Lavoux*

Une autre roche carbonatée présentant une structure différente a également été sélectionnée afin de pouvoir confronter les résultats établis pour les carbonates du talus de la plateforme de Llucmajor à Majorque à un carbonate différent. La roche choisie, appelée Lavoux, est un calcaire du Dogger du Bassin parisien venant d'une carrière située dans le Sud-Ouest du bassin de Paris près de Poitiers. Cette roche carbonatée avait été sélectionnée pour les projets PICOR et PICOREF de piégeage de CO_2 dans des réservoirs pour sa structure d'apparence simple et homogène : la roche est un grainstone à péloïdes, oolithes et bioclastes, très micritique et microporeux (Le Guen, 2006 ; Le Guen et al., 2007).

Une vingtaine d'échantillons ont été carotté les uns à côté des autres, comme dans le cas des échantillons de Majorque, sur un même bloc de calcaire de Lavoux fourni par l'IFP (Institut Français du Pétrole). Deux lames minces ont été réalisées, 3 échantillons ont servi pour des mesures de porosité en laboratoire (par triple pesée) et 1 échantillon a été tomographié à l'ESRF.

- **Préparation et mise en place des échantillons**

Des échantillons de 9 mm de diamètre sont carottés dans les morceaux de roche sélectionnés puis coupés sur la longueur pour qu'ils fassent 18 mm de long. En fonction de la roche, le diamètre de l'échantillon résultant peut différer légèrement, bien que tous les échantillons aient été réalisés avec le même carottier. La cellule et les jaquettes en téflon que l'on place dans la cellule ayant un diamètre fixe, ces jaquettes ont été choisies avec un diamètre plus grand que 9 mm et les échantillons sont siliconés de manière à ce qu'il rentre exactement dans la jaquette et ainsi limiter les risques de fuite sur le côté de l'échantillon. Pour se faire, on utilise du silicone acétique auto-nivellant TECSIL AC 452. Les figures 7.9 et 7.10 montrent l'échantillon siliconé puis dans la jaquette et la mise en place dans la cellule.

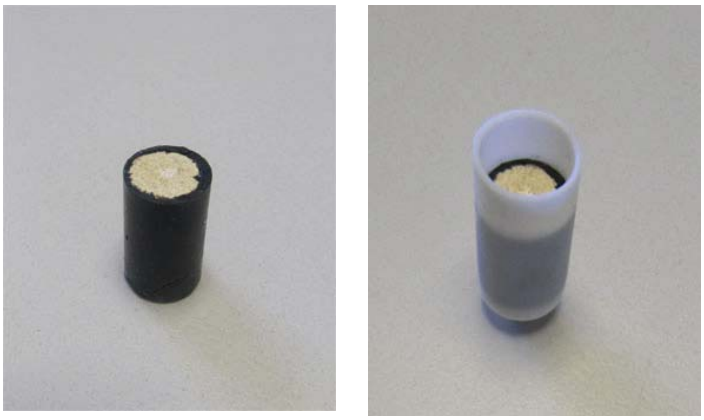


Figure 7.9. Photographie d'un échantillon siliconé (à gauche) puis placé dans la jaquette (à droite).

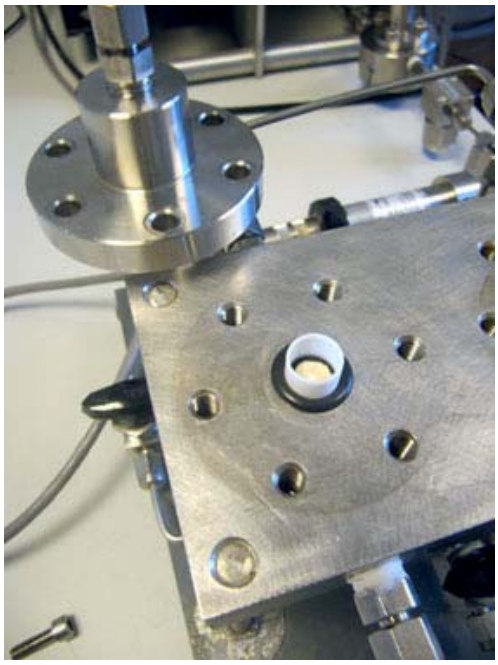


Figure 7.10. Photographie de l'échantillon une fois placé dans la cellule.

Un disque fritté poreux en inox est ajouté en entrée de l'échantillon afin d'assurer une injection uniforme du fluide entre le tube et l'échantillon et ainsi éviter une injection localisée du fluide qui contraindrait les processus couplés de transport et réaction au cours des expériences. La cellule est ensuite fermée par 6 vis. Le vide peut alors être lancé dans la cellule pour une durée dépendant de la porosité de l'échantillon (en général une demi-journée à une journée).

7.2.2. Choix et Préparation des eaux d'injection

En parallèle, il faut préparer l'eau, judicieusement choisie en fonction des expériences que l'on veut réaliser, et l'injecter dans le réservoir.

- **Choix des eaux d'injection pour les expériences de mélange eau douce-eau salée**

Plusieurs types d'eaux ont été sélectionnés pour réaliser les expériences de mélange eau douce-eau salée. Ne pouvant tester toutes les configurations de mélange en un temps raisonnable (les expériences sont relativement longues à mettre en place, durent plusieurs semaines, sont réalisées sur les deux types de roche et nécessitent d'être reproduites plusieurs fois dans chaque cas), il a été décidé de se concentrer sur deux cas intéressants résultant de l'étude bibliographique des mélanges d'eaux (chapitre 1.3) et de simulations de mélanges théoriques réalisées avec PHREEQC, version 2, avec les coefficients d'interaction des ions de Pitzer (Parkhurst et Appelo, 1999), certains mélanges atteignant des salinité non négligeables.

Une des conclusions majeures de l'étude bibliographique est la forte influence de la PCO_2 dans les deux eaux se mélangeant sur la sous-saturation du mélange par rapport à la calcite. Les simulations géochimiques, présentées dans le tableau 7.1 et la figure 7.11, confirment les résultats énoncés par Wigley and Plummer (1976), Sanford and Konikow (1989a, 1989b), Rezaei et al. (2005) et Sanz et al. (2011) : le maximum de sous-saturation est atteint lorsque la différence de PCO_2 dans les deux eaux qui se mélangent est grande. Pour des eaux avec des PCO_2 identiques, la sous-saturation maximale est trouvée du côté eau douce (pour des mélanges d'eau avec moins de 30% d'eau salée). C'est également le cas lorsque la PCO_2 est plus forte dans l'eau douce que dans l'eau salée, avec un maximum de sous-saturation pour des eaux entre 10 et 20% de salinité. En revanche, lorsque la PCO_2 est plus forte dans l'eau salée que dans l'eau douce, le maximum de sous-saturation se décale vers le côté salé de la zone de mélange et globalement une plus forte sous-saturation est trouvée que dans le cas précédent (PCO_2 plus élevée dans l'eau douce).

Au vu des différentes analyses d'eau de mer et d'eaux souterraines rapportées dans la littérature (dans les diverses études citées au chapitre 1.3.2), il a été choisi de travailler avec une eau douce ayant une PCO_2 de $10^{-3.5}$ bar et une eau salée ayant une PCO_2 de 10^{-2} bar. Pour plus de simplicité par rapport à des eaux réelles, aucun élément n'est ajouté à l'eau douce (eau pure) et l'eau salée consiste en une solution de NaCl. Les deux eaux sont considérées

initialement à l'équilibre avec la calcite et leurs compositions chimiques sont calculées avec PHREEQC, en système fermé.

	SI calcite					
ratio mélange	***pCO_2* : -3,5/-3,5**	***pCO_2* : -2/-2**	***pCO_2* : -3,5/-2**	***pCO_2* : -3,5/-1**	***pCO_2* : -2/-3,5**	***pCO_2* : -1/-3,5**
0	0	0	0	0	0	0
0,05	-0,29	-0,28	-0,37	-0,82	-0,34	-0,31
0,1	**-0,34**	-0,35	**-0,44**	**-0,83**	-0,47	-0,47
0,2	-0,33	**-0,38**	**-0,44**	-0,71	-0,6	-0,68
0,3	-0,29	-0,36	-0,39	-0,58	**-0,65**	-0,83
0,4	-0,24	-0,32	-0,33	-0,47	**-0,65**	-0,95
0,5	-0,2	-0,27	-0,27	-0,37	-0,61	-1,05
0,6	-0,16	-0,22	-0,21	-0,28	-0,52	-1,13
0,7	-0,11	-0,16	-0,16	-0,2	-0,37	**-1,18**
0,8	-0,07	-0,11	-0,1	-0,13	-0,22	**-1,18**
0,9	-0,04	-0,05	-0,05	-0,06	-0,09	-1
1	0	0	0	0	0	0
pCO_2 : -X/-Y correspond à *pCO_2*=10^{-X} dans l'eau salée et *pCO_2*=10^{-Y} dans l'eau douce (calculs réalisés avec une eau salée à 1000 mmol/L NaCl et une eau pure)						

Tableau 7.1. Valeurs des indices de saturation par rapport à la calcite de l'eau résultant du mélange eau douce-eau salée pour différentes pCO_2 dans l'eau salée et dans l'eau douce.

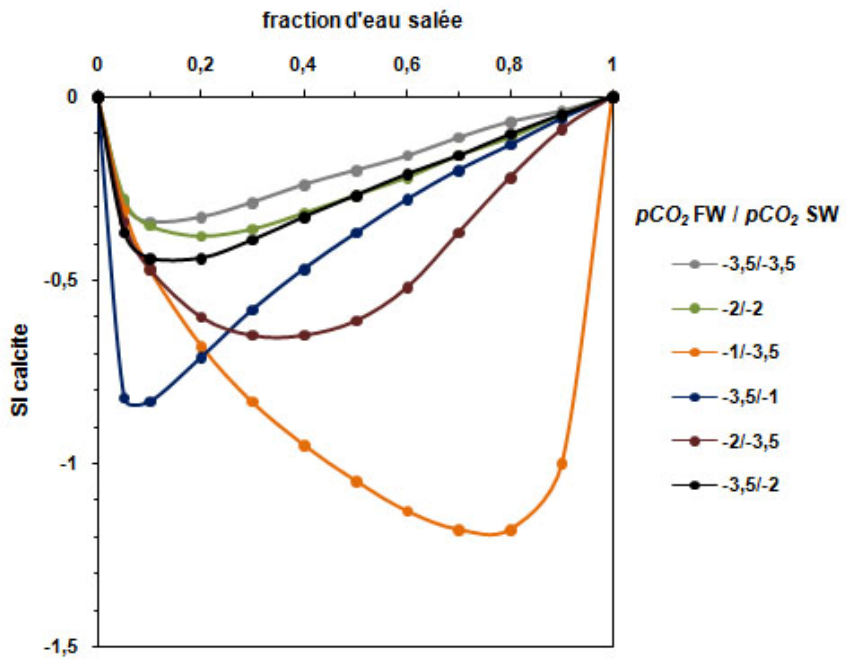


Figure 7.11. Influence de la pression de CO_2 (pCO_2) sur l'indice de saturation du mélange par rapport à la calcite

La concentration en NaCl de l'eau salée est augmentée par rapport à une eau de mer classique (environ 515 mmol/L de Cl pour l'eau de la mer Méditerranée au large des côtes de Majorque par exemple) afin d'amplifier les effets de la force ionique sur la sous-saturation résultante. Une concentration de 1000 mmol/L de NaCl est choisie. Les expériences étant réalisées à température ambiante, les simulations sont réalisées avec une température de 25 °C.

La figure 7.12 présente l'effet non négligeable de la salinité de l'eau salée sur la sous-saturation du mélange de l'eau douce (eau pure à l'équilibre avec la calcite, PCO_2 de $10^{-3.5}$, à 25°C) et de l'eau salée (solution de NaCl à l'équilibre avec la calcite, PCO_2 de 10^{-2}, à 25°C), ainsi que l'effet relativement mineur de la température sur la sous-saturation du mélange de l'eau douce et l'eau salée (avec une concentration en NaCl de 1000 mmol/L).

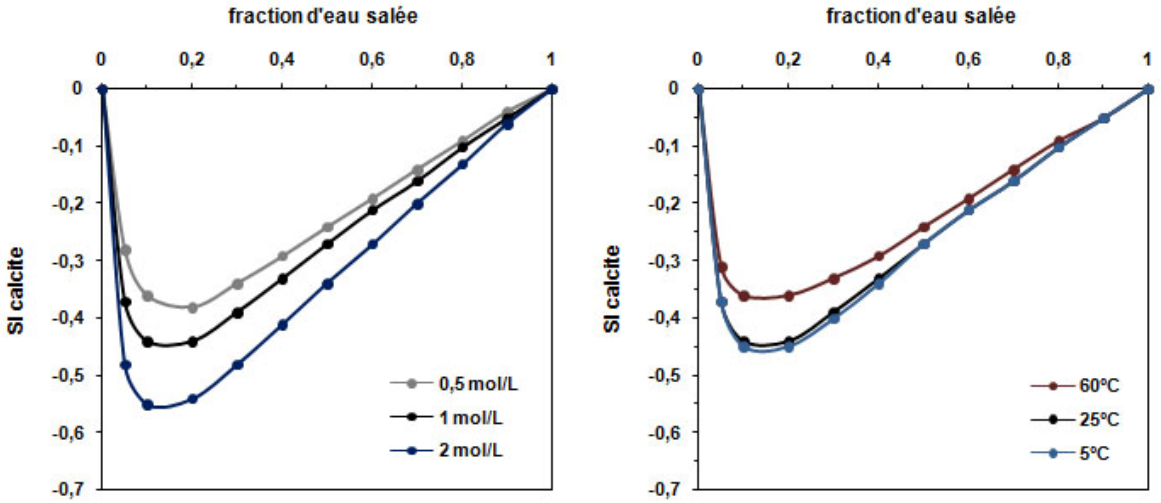


Figure 7.12. Influence de la salinité et de la température sur l'indice de saturation du mélange par rapport à la calcite.

Les caractéristiques des deux eaux ainsi choisies sont présentées dans le tableau 7.2. Les fichiers d'entrée et sortie PHREEQC sont disponibles en annexe B.

	Na (mmol/L)	Cl (mmol/L)	Ca (mmol/L)	C (mmol/L)	pH	SI calcite	SI CO_2
eau douce	0	0	0.529	1.051	8.297	0	-3.5
eau salée	1000	1000	3.697	7.618	7.382	0	-2

Tableau 7.2. Caractéristiques chimiques des eaux sélectionnées pour les expériences de mélange eau douce-eau salée

Les résultats des simulations de mélange en fonction du ratio d'eau salée dans le mélange sont présentés figure 7.13. Les fichiers d'entrée et de sortie pour un mélange avec 15% d'eau salée sont également disponibles en annexe B.

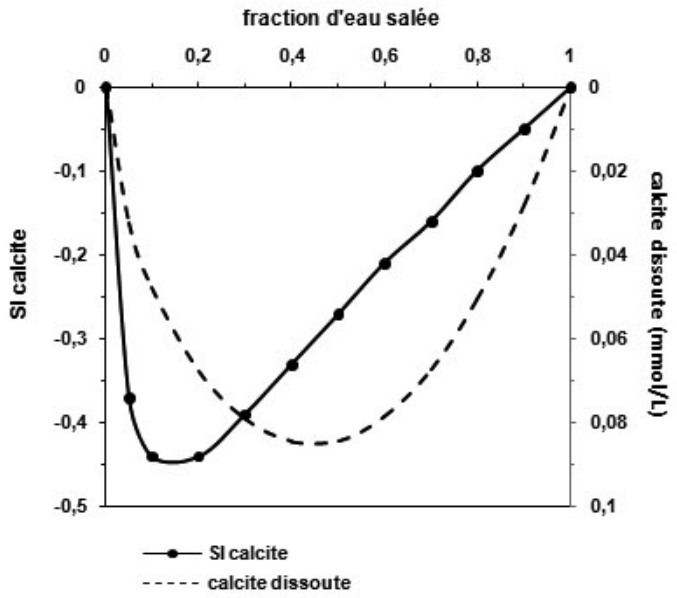


Figure 7.13. Comparaison du maximum de sous-saturation (SI minimum) et du maximum de calcite dissoute (concentration molaire maximale) en fonction du ratio d'eau salée dans le mélange.

La sous-saturation maximale est obtenue pour un mélange avec 15% d'eau salée (nommé SW-15 par la suite) et le maximum de calcite dissoute est supposé survenir pour un mélange avec 45% d'eau salée (SW-45). Ce phénomène est observé et discuté par Sanz et al. (2001). Ces deux mélanges ont donc été choisi pour l'étude expérimental des mélanges eau douce-eau salée dans des roches carbonatées.

- ## Préparation des eaux

Eaux synthétiques correspondant aux mélanges eau douce-eau salée SW-15 et SW-45

Les compositions des eaux SW-15 et SW-45 sont résumées dans le tableau 7.3.

	Na (mmol/L)	Cl (mmol/L)	Ca (mmol/L)	C (mmol/L)	pH	SI calcite	SI CO_2
SW-15	150	150	1.005	2.036	7.811	-0.45	-2.86
SW-45	450	450	1.955	4.006	7.561	-0.30	-2.39

Tableau 7.3. Caractéristiques chimiques des eaux résultant du mélange eau douce-eau salée à 15% (SW-15) et à 45% (SW-45) d'eau salée dans le mélange.

Les deux types d'eaux sont préparés de manière synthétique, c'est-à-dire en ajoutant à de l'eau distillée la quantité de sels permettant d'atteindre les concentrations voulues pour les différents éléments. Les sels utilisés sont du NaCl, du $CaCl_2$ et de $NaHCO_3$ et les différentes masses calculées pour 5 litres d'eau sont pesées à l'aide d'une balance à haute précision (0.0001 g). La pression partielle de CO_2 des deux eaux à préparer n'étant pas égale à la pression atmosphérique, il est impossible de réaliser ces solutions à l'air libre. Les sels sont donc directement introduits dans la partie inférieure de la colonne réservoir (le carbone provenant donc du $NaHCO_3$). Un volume de 5 litres d'eau déionisée est ensuite injecté dans la colonne, après avoir fait le vide et la solution se prépare donc dans la colonne. L'agitateur magnétique est mis en route, ainsi que la chauffe. L'électrode de pH dans le réservoir permet de suivre le mélange.

Eau à l'équilibre avec la roche

Pour les 3 premières expériences (E4, E7 et E9, voir chapitre 10.2), de l'eau à l'équilibre avec le minéral a été injectée avant l'injection de l'eau réactive (SW-15 ou SW-45) afin de réaliser des mesures de perméabilité initiale. L'eau à l'équilibre avec le minéral est réalisée en mettant dans 5 litres d'eau déionisée de la poudre de roche prélevée au même endroit que l'échantillon placé dans la cellule. La roche est broyée le plus fin possible et est ajoutée à l'eau en quantité supérieure à celle requise pour la saturation. Une vérification dans le temps de la valeur du pH de la solution et sa comparaison avec la valeur attendue d'une solution à l'équilibre avec le type de minéral en question permet d'estimer quand la solution a atteint l'équilibre. La solution est ensuite filtrée et peut être injectée dans le réservoir. Cette étape est vite apparue comme non nécessaire : le début de l'expérience d'injection avec l'eau « réactive» constitue une mesure de perméabilité initiale en quelque sorte. L'eau injectée à température et pression atmosphérique, bien que légèrement sous-équilibrée par rapport à la calcite, n'engendre pas une réaction rapide dès le début de l'injection et la différence entre la variation de différence de pression, ΔP, du début liée à la mesure de la perméabilité et celle liée à la percolation « réactive » est bien visible (la pente des graphiques de ΔP, ou k en fonction du temps change nettement). Les mesures de perméabilité avec l'eau à l'équilibre ont donc été arrêtées, étant relativement contraignantes.

Eau déionisée et enrichie en CO_2

Des expériences d'injection d'eau déionisée ont également été réalisées afin de simplifier la chimie au maximum et étudier la dissolution de la roche avec une eau un peu plus agressive. Dans certains cas du CO_2 a été ajouté dans la colonne en cours d'expérience afin d'accentuer encore plus la dissolution (l'eau résultante étant plus acide et plus réactive avec la roche) ; une pompe manuelle est remplie de CO_2(g) à 5 bars à partir d'une bouteille de CO_2 et le volume total, supérieur à la saturation du CO_2 dans l'eau à 3 bars (pression appliquée dans la colonne par le compresseur), est injectée dans la colonne par le bas. Ainsi, une phase gaz de CO_2 est présente en permanence dans le haut du réservoir et permet d'avoir une eau saturée en CO_2 à 3 bars de pression totale tout au long de l'injection à travers l'échantillon étudié.

- **Remplissage du réservoir et des pompes**

Dans chaque cas, entre chaque expérience, le réservoir est rincé plusieurs fois avec de l'eau déionisée qui est injectée dans le système complet (pompe et circuit) afin de rincer la totalité du dispositif expérimental. Entre certaines expériences le système a également été rincé préalablement avec un désinfectant écologique (Apabio, IBL Specifik) pour éviter toute contamination bactériologique possible, puis avec de l'eau déionisée stérile.

Une fois rincée, la colonne réservoir est tirée au vide et le piston se trouve en bas de la colonne. L'eau est injectée en pompant en haut de la colonne. Le piston remonte alors jusqu'en haut en même temps que l'eau remplit la colonne. Une fois les 5 litres d'eau injectée dans le réservoir, le pompage est arrêté et le compresseur est ouvert sur le haut de la colonne et applique une pression d'environ 3 bars, venant appuyer le piston sur la colonne d'eau tout au long de l'expérience afin de maintenir les mêmes conditions dans le réservoir pendant toute la durée de l'expérience.

Le vide est ensuite réalisé dans les deux pompes d'injection, qui peuvent alors être remplie par l'eau du réservoir. Le lancement automatique de l'injection dans le circuit peut ensuite commencer (les pompes injectent l'eau au débit choisi en s'alternant l'une et l'autre).

7.2.3. Injection dans la roche et suivi du pH, de la perméabilité et de la porosité

L'eau est d'abord injectée en by-pass (dans le circuit parallèle à l'échantillon). Lorsque les pH en amont et en aval enregistrent la même valeur, on prélève un échantillon en sortie, qui correspond à l'eau d'injection de référence. Sa composition chimique est considérée identique à celle de l'eau du réservoir et constante au cours de l'expérience. Ceci peut être confirmé en prenant un échantillon d'eau du réservoir à l'issue de l'expérience et le faire également analyser. Les vannes sont ensuite positionnées de sorte à ce que l'eau passe cette fois-ci dans la partie du circuit comportant la cellule avec l'échantillon de roche. La vanne en sortie d'échantillon est maintenue fermée jusqu'à ce que la pression monte légèrement (en restant inférieure à 1 bar) pour s'assurer que l'eau sature bien tout l'échantillon ; puis elle est ouverte, laissant le fluide percoler dans l'échantillon. Ce moment est considéré comme le début de l'expérience de percolation.

Les pH dans le réservoir (pH_{tank}), en entrée (pH_{in}) et en sortie (pH_{out}) de l'échantillon sont enregistrés toutes les 5 secondes au cours de l'expérience et peuvent être comparés au pH qu'aurait l'eau injectée à l'équilibre avec la calcite, permettant ainsi d'estimer si le système est proche ou non de l'équilibre en sortie de l'échantillon.

Les variations de la perméabilité au cours de l'expérience sont mesurées en continu via l'enregistrement toutes les 5 secondes de la différence de pression en entrée et en sortie de l'échantillon (P_{in} et P_{out}) et en appliquant la loi de Darcy (chapitre 3.1) qui relie la perméabilité k (en m^2) au débit Q (en m^3/s) et à la différence de pression $\Delta P = P_{in} - P_{out}$ (en Pa) de la manière suivante :

$$k = \frac{\eta \cdot Q \cdot L}{S \cdot \Delta P} \quad , \qquad (7.1.)$$

où S et L sont la surface (en m^2) et la longueur (en m) de l'échantillon et η la viscosité dynamique du fluide, qui est égale à 10^{-3} Pa.s pour de l'eau à 20 °C. Pour certaines expériences, on note une forte variabilité de la température (entre le jour et la nuit notamment) et la salinité de l'eau est également supérieure (pour les expériences avec les eaux d'injection SW-15 et SW-45), aussi la viscosité est calculée en fonction de la température (on utilise la température mesurée par l'électrode de pH en entrée de l'échantillon, qui est semblable à celle mesurée en sortie) et de la salinité en établissant une loi de dépendance de la viscosité en fonction de la température pour une salinité donnée (15% d'eau salé pour SW-15 et 45% d'eau salée pour SW-45) à partir des tableau de données établis par Kestin et al. (1981).

L'évolution de la porosité au cours de l'expérience est mesurée à partir des analyses chimiques du fluide de sortie prélevé régulièrement tout au long de l'expérience : en supposant que l'échantillon est majoritairement constitué de calcite et que les seules variations de Ca entre l'eau injectée et l'eau en sortie de l'échantillon sont dues à des réactions eau-roche avec la calcite (de la dissolution lorsque la concentration en Ca en sortie de l'échantillon est supérieure à celle dans l'eau injectée). Il est alors possible de calculer le volume de calcite dissoute V_{CaCO_3} au temps t (dans le cas d'une dissolution) de la manière suivante :

$$V_{CaCO_3}(t) = \frac{\Delta Ca \cdot \Delta t \cdot Q \cdot M_{CaCO_3}}{M_{Ca} \cdot \rho_{CaCO_3}} \quad , \qquad (7.2)$$

où ΔCa est la concentration en Ca dans l'eau en sortie de l'échantillon (en mg/L), Δt est l'intervalle de temps (en s), M_{Ca} et M_{CaCO_3} sont les masses molaires de Ca et $CaCO_3$ respectivement (en g/mol) et ρ_{CaCO_3} est la masse volumique de calcite, que l'on considère égale à 2.71 g/cm^3. L'échantillon de roche a donc perdu le volume de calcite $V_{CaCO_3}(t)$ au temps t et la porosité $\phi(t)$ au moment t est donc obtenue par :

$$\phi(t) = \phi_0 + 100 \cdot \frac{V_{CaCO_3}(t)}{V} \quad , \qquad (7.3)$$

où ϕ_0 est la porosité initiale de l'échantillon et V son volume total.

Les échantillons régulièrement prélevés tout au long de l'expérience sont acidifiés avec de l'HCl à 5% (200 µL pour 2000 µL d'eau) puis placés aux frais jusqu'à être analysés. Le Na, Ca et Mg sont analysés par ICP-AES et le Cl est analysé par électrophorèse au CIRAD de Montpellier.

Pour certains échantillons qui ont été tomographiés au synchrotron avant et après la percolation du fluide réactif, la variation de la porosité engendrée par l'expérience est également mesurable et observable par l'analyse des images 3D (voir chapitre 6.2.2). Cette technique est bien sûr conditionnée par sa résolution (des objets inférieurs à 5.06 microns ne sont pas observables directement, mais interprétables par le niveau de gris), mais elle permet de localiser la dissolution et notamment les phases qui sont préférentiellement dissoutes, lorsque l'on a identifié plusieurs phases dans l'échantillon (microporosité, matrice plus indurée, éléments bioclastiques,…). L'analyse de la connectivité de la porosité et de la géométrie du cluster percolant (diamètre de pore caractéristique entre autres) permet de décrire plus amplement les processus de transport réactif lors de l'expérience.

Des lames minces ont également été réalisées dans les échantillons non tomographiés après expérience. Bien que l'on ne puisse pas quantifier la variation de porosité par rapport à l'échantillon initial et que l'image, en 2D, ne permet pas d'étudier pleinement la connectivité de la porosité ou de quantifier précisément les tailles de pores, les observations des lames minces au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEB-E) permettent de visualiser la structure de la roche avec une meilleure résolution qu'avec la microtomographie RX et de réaliser des analyses chimiques sur des zones intéressantes. Il est alors possible de distinguer la calcite de la dolomite et de visualiser des grains inférieurs à 5 microns. Cette technique apporte donc des informations utiles complémentaires à celles extraites des images de microtomographie RX.

Partie III

Résultats

Chapitre 8

Observation de l'intrusion d'eau salée sur le site de Ses Sitjoles

Une des premières étapes de ce travail de thèse a consisté à caractériser et observer l'intrusion saline actuelle de l'aquifère de Llucmajor, remarquablement développée et accessible au niveau du site de Ses Sitjoles, représentant ainsi un « laboratoire de terrain » particulièrement intéressant pour l'étude de l'interface eau douce – eau salée.

De nouvelles données ont alors été acquises afin de compléter la base de données déjà existante. L'observation de l'intrusion saline, initiée lors du projet européen ALIANCE (2002-2005) et soutenue par la labellisation du site par le réseau national d'observatoires hydrogéologiques ORE H+, a été plus amplement développée lors de ce travail de thèse, notamment par la mise en place d'un triple suivi : géophysique, hydrodynamique et chimique.

Ce chapitre détaille plus particulièrement l'observation temporelle de l'intrusion saline sur le site de Ses Sitjoles, avec tout d'abord la caractérisation et le suivi ponctuel géophysique et hydrogéochimique de l'intrusion saline, puis les résultats du suivi continu de la dynamique de la zone d'interface eau douce – salée entre 60 et 70 m de profondeur et de l'observatoire géophysique *in situ* de la résistivité électrique.

8.1. Caractérisation et suivi ponctuel géophysique et hydrogéochimique de l'intrusion saline (MC2-MC8)

Ce sous-chapitre, figurant sous forme d'article en préparation, présente les résultats de l'observation de l'intrusion saline par mesures géophysiques ponctuelles répétées dans le temps (time-lapse logging) et par échantillonnage régulier des eaux souterraines aux profondeurs concernées par cette intrusion d'eau salée.

L'étude détaillée des analyses de ces eaux prélevées dans la zone de mélange eau douce – eau salée permet d'identifier ou du moins d'émettre des hypothèses quant aux processus biogéochimiques actifs dans la zone de mélange, pouvant être la cause ou le catalyseur des interactions eau-roche et donc des modifications de structure au niveau des profondeurs concernées.

8.1. Geophysical and geochemical investigation of a saltwater intrusion into a coastal carbonate aquifer of Mallorca, Spain

C. Garing, L. Luquot, P. A. Pezard, P. Gouze

Préparation pour une publication dans *Estuarine, Coastal and Shelf Science*

8.1.1 Introduction

Saltwater intrusion is the natural movement of saline water into a coastal freshwater aquifer. Freshwater, slightly less dense than saltwater, tends to float over seawater when both fluids are present in the aquifer, and the pressure in the freshwater zone is pushing the saline water at the front, leading to the creation of a salt-wedge in the coastal part of the aquifer. If the pressure is not maintained in the freshwater zone, which is likely to happen when the freshwater abstraction exceeds the recharge of the aquifer, the seawater intrudes further inland and progressively contaminates the resource. Presently, many aquifer reservoirs are submitted to severe saltwater intrusion, and particularly in Mediterranean regions where massive freshwater pumping, mostly for touristic and agricultural purpose, occur during the driest period (Arfib and de Marsily, 2004; Pulido-Leboeuf, 2004).

The freshwater – saltwater interface consists in a mixing zone developed by both density driven flow and hydrodynamic dispersion (Cooper, 1964). Ghyben (1889) and Herzberg (1901) who first investigated the stable density stratification with freshwater floating over saltwater, proposed an equation to estimate the depth of the freshwater-saltwater interface from the freshwater head, assuming a sharp front, and equilibrium conditions. Also, the salinity difference of the two waters in contact induces a mixing of these waters by diffusion and dispersion. Henry (1964) described the saltwater intrusion considering a mixing by constant diffusion, still not representative of the heterogeneous dispersive problem as reported by Abarca et al. (2007). The authors pointed out the limitations of the Henry problem, which cannot explain actual salinity profiles, and depicted the seawater toe penetration, the width of the mixing zone and the saltwater flux as major parameters to better describe real coastal aquifers.

In addition, complex geochemical processes are meant to occur in the mixing zone. Indeed, the theoretical mixing of freshwater and saltwater, even both at equilibrium with carbonate minerals, results in an undersaturated solution because of the non-linearity of the mixing processes (Runnels, 1969, Plummer, 1975 ; Wigley and Plummer 1976). The resulting water will then have the potential to dissolve the carbonate formations and carbonate dissolution figures in coastal reservoirs are then often interpreted as the result of the presence of a mixing zone. Calcite undersaturation and calcite dissolution have been proved to occur in freshwater – seawater mixing zone in the Yucatan Peninsula (Hanshaw and Back, 1980, Stoessel et al., 1989) and in the Bahamas (Smart et al., 1988, Whitaker and Smart, 1997). The authors

demonstrated that organic matter oxidation is an important biogeochemical process in the Bahamas that enhances the undersaturation. Baceta et al. (2001) also reported dissolution enhanced by microbiological processes in a karstic aquifer of the North of Spain. However, no subsaturation or dissolution evidence was found in some other cases: Maliva et al. (2001) estimated that the diagenetic activity in the mixing zone of the Biscayne aquifer in Florida is very limited. Similar results were reported by Melim et al. (2002) from their study of a transect in the Bahamas (Leg ODP 166). Supersaturated waters with respect to calcite were even found in the mixing zone of a coastal aquifer of Palma in Mallorca (Price and Herman, 1991) and in the Grand Cayman (Ng and Jones, 1995), which could not be explained by a conservative mixing of freshwater and seawater. Wicks and Herman (1996) explained the supersaturation observed in an aquifer in Florida by the presence of a third water rich in $CaSO_4$ due to gypsum dissolution. Pulida-Leboeuf (2004) pointed out the superposition and overall complexity of the geochemical processes occurring in the freshwater – saltwater mixing zone in the aquifer of Castell de ferro, in Spain, also resulting in water chemistry different from the prediction of the theoretical models. While some studies report the evidence of active dolomitisation processes in a current mixing zone (Pulido-Leboeuf, 2004: Gonzalez and Ruiz, 1991), others report no signs of dolomite formation although the waters are supersaturated with repect to dolomite (Smart et al., 1988; Stoessel et al. 1989; Maliva et al., 2001; Melim et al., 2002). These field studies highlight the complexity of geochemical processes associated with a mixing zone, with no particular rules to anticipate whether dissolution or not will occur.

The aim of this paper is twofold. First we report a set of monitoring data concerning the saltwater intrusion at the Ses Sitjoles site. The data include repeated electrical conductivity logs of the formation and pore-water sampling as well as permanent downhole multi-parameters monitoring of the water. Second we investigate the geochemical processes occurring within the mixing zone by a coupled analysis of the water composition and rock characteristic.

In the following, we first present borehole rock and fluid conductivity profiles recorded over a couple of years and at different periods of the year, thus characterizing the saltwater intrusion and investigating its evolution over time. Then the chemical composition of the formation water sampled at different depths is analyzed. The measured concentrations were compared to the theoretical composition for a conservative mixing of the two end-member waters and saturation index were calculated in order to determine the active biogeochemical processes likely to take place in the freshwater – saltwater mixing zone and modify the structure and the overall hydraulic properties of the reservoir.

8.1.2. Materials and methods

- **Mallorca experimental site**

The experimental site, named the Ses Sitjoles site, has been equipped since 2003 in the South East part of Mallorca island, 6 km away from the coast, near the city of Campos

(**Figure 8.1**). The site comprises 18 boreholes of 100 mbs (meters below the surface) or more drilled on a surface of 114 m × 87 m. These boreholes sample the Llucmajor carbonate platform: a Miocene reef body characterized by intern platform-like structures at the top, karstified reefal constructions in the middle and forereef deposits at the base. Spectacular outcrops of the prograding Miocene reef complex are found along nearby high sea-cliffs. The large scale structure of this reef body has been extensively described (Esteban 1979, Pomar et al., 1996, Pomar and Ward, 1999). A large number of data have been collected since 2003 at the Ses Sitjoles site, allowing a good description of the structural, petrophysical and geochemical variability and heterogeneity of the reservoir (Jaeggi, 2006; Maria-Sube, 2008; Hebert, 2011; Garing et al., 2011 (submitted)).

Then main geological and petrophysical features are summarized for a vertical open borehole called MC2, which is the reference core hole at Ses Sitjoles site. The barrier reef unit (from 25 to 61.7 mbs) consists mostly in a coral-rich zone with skeletal packstones, coral and algae floatstones and framestones, and many bioclasts. The variability of the facies and the diagenetic events of dissolution and cementation result in a variable porosity with highly indurated low porous zones (around 37 m depth, 48 m depth and from 56 to 61.7 mbs) separated by big dissolution cavities and moldic pores. Dolomite is found at 34, 48 and from 59 to 61.7 mbs. The permeability is also quite variable depending on the depth with a mean value around 1200 mD and a minimum value of 20 mD around 61 m depth. The forereef unit (from 61,7 to 100 mbs) consists in micritic skeletal packstones with an important moldic microporosity and some algae or peloids fragments and few other bioclasts. The porosity, mostly intergranular and moldic (from dissolved bioclasts) is quite stable around 40%. Dolomite is more present than in the upper unit, with a major dolomitized level from 84 to 89 m depth. The permeability is also quite stable, with a mean value of 330 mD, much lower than in the reefal unit, and locally higher values (above 1 mD) from 75 to 80 mbs.

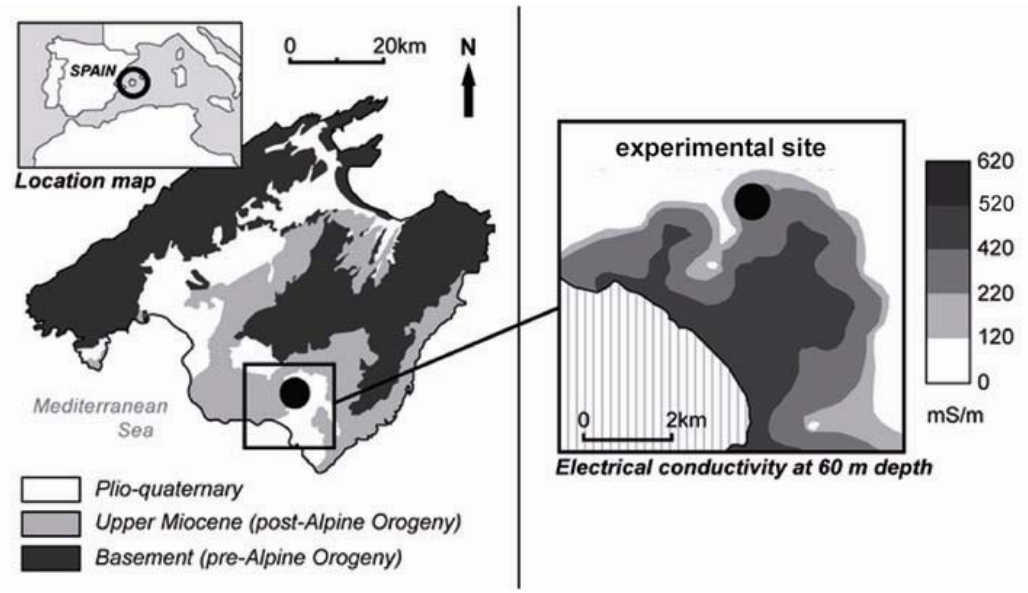


Figure 8.1. Geological map of Mallorca with the experimental site location (left) and electrical conductivity map at 60 m depth highlighting an on-going saltwater intrusion in that particular zone (right, data from the Environmental Ministry of the Government of the Balearic Islands).

A main feature of the Llucmajor aquifer is the presence of a massive sea water intrusion that has progressively spread inland for the last thirty years and is currently intruding more than 10 km from the shore (**Figure 8.1**). Mallorca's island has a typically Mediterranean climate, characterized by mild winters and hot dry summers. Most of the precipitation occurs during September and October, which represents more than 50% of the annual rainfall, and it almost never rains during June, July and August. From 2001 to 2011 the rain gauge station of Llucmajor Mas Deu, located near the studied site, recorded an average annual rainfall of 490 mm, with noticeable variation from one year to another (289 mm in 2005 and 725 mm in 2007 for example). The maximum temperatures in the South-East part of the Island occur in July-August, with a mean monthly temperature of 25 °C, and they reach minimum values in December-January, with a mean monthly temperature of 8.5 °C (Kent et al., 2002). The high consumption of freshwater for touristic and agricultural purposes which regularly exceeds the natural recharge of the aquifer and is remarkably increasing during the driest period, is responsible for the contamination of the reservoir by the seawater intrusion (Deya Tortella and Tirado, 2011).

At the experimental site of Ses Sitjoles, the water table is located around 38 m depth. The freshwater becomes brackish around 62 mbs where the transition between the freshwater and the saltwater begins. The water at 85 mbs presents salinities equal to seawater. The mixing zone appears as much wider than usual: sharp fronts are commonly observed on salinity profiles (from electrical conductivity profiles mostly) and sampled pore water salinity data and predicted from models (Abarca et al., 2007). Heat Pulse Flowmeter measurements and Spontaneous Potential profiles recorded in a vertical open borehole at 5 m from borehole MC2 called MC8 demonstrate the existence of vertical and horizontal flows in the karstified reef barrier unit, whereas no flow is detected from 60 to 100 mbs in the forereef unit (Pezard et al., 2009). The top of the freshwater - saltwater transition zone precisely lies at the limit between the two units, characterized by the porosity and permeability reduction around 60 mbs.

In the following, we will focus on boreholes MC2 and MC8.

- ## Geophysical analysis

An extensive set of borehole geophysical data have been collected at this site since its creation in 2003. Two parameters have received a special attention when it comes to study the localization and evolution of the saltwater intrusion: the electrical conductivity of the formation (water-saturated rock) and the electrical conductivity of the pore-water. The conductivity of the saturated reservoir rock (σ_r) was obtained from deep resistivity and medium induction resistivity profiles ($\rho_r = 1/\sigma_r$) recorded using respectively the dual focused resistivity probe DLL5 from GeoVista and the Dual Induction Laterolog DIL45 from ALT (Advanced Logic Technology). The DLL is more accurate in freshwater-saturated formations when the DIL is more preferred in saline water environments (Schlumberger, 1972, 1974). The electrical conductivity of the pore-water, σ_f, which highly influences the conductivity of the formation, was measured in the open bore hole with Ocean Seven 302 CTD probe from IDRONAUT. This multi-parameter tool also provides measurements of

pressure, temperature, and pH. The profiles of the formation and fluid electrical conductivity were recorded in MC2 and MC8 from 40 to 95 mbs, which corresponds to the saturated part of the reservoir. In addition, two permanent sensors Greenspan (HYDREKA) recording the electrical conductivity of the water every hour were installed in borehole MC8 in February 2008, at 60 and 70 mbs. These sensors allow a continuous measurement of the parameter over a long time period.

The rock structure was investigated using borehole imaging recorded with the optical televiewer OBI40 from ALT. In addition to the borehole images, the microstructure was investigated using thin sections observations using a Leica optical microscope and X-Ray tomography longitudinal images of the borehole core recorded using a medical-type X-ray tomography scanner (General Electrics Lightspeed) at Total-CSTJF, Pau, France with a pixel resolution of 190 µm horizontally (thickness) and of 625 µm vertically (spacing).

- **Water sampling and chemical analysis**

Groundwater samples were collected in May 2005 (4 samples in MC8 and 2 samples in MC2), in February 2008 (6 samples in MC2) and in July 2011 (6 samples in MC2) at depths ranging from 40 to 95 mbs. In 2005 and 2008, the water was sampled in the boreholes using a stainless steel bailer with solenoid valves that are electrically activated from the surface. The water samples of 2011 were collected using the multilevel groundwater monitoring system Westbay from Schlumberger Water Services (Black et al., 1986), which was settled in borehole MC2 in summer 2010. The Westbay System allows the sampling of the *in situ* pore fluid at the formation pressure. Back to the surface, the sampling bottles, maintained closed, were connected to a special device with 3 sensors (pH sensor InPro 4800i, dissolved O_2 sensor InPro 6850i and conductivity sensor InPro 71001 by Mettler Toledo) allowing the measurement of the *in situ* values of each parameter before the water equilibrates with the atmospheric pressure. Indeed when the bottle is opened to the surface atmosphere CO_2 and O_2 equilibrate and pH ismodified. Furthermore, we measured pH with the downhole tool during the 2005 and 2008 campaigns. In addition to these groundwater samples, sea water samples were collected at two different locations near the site in July 2011 for comparison with the saltwater found at depth in the boreholes.

In 2005, cation and anion concentrations were analyzed by ion chromatography by the Environmental Ministry of the Government of the Balearic Islands. All the elements of the samples of 2008 and 2011 were analyzed by atomic emission spectroscopy, except the chloride, which was analyzed by electrophoresis at CIRAD, Montpellier, and the sulphate, which was analyzed by ion chromatography at Hydrosciences, Montpellier. In all cases alkalinities, expressed in concentrations of $HCO3^-$, were performed by HCl titration and Gran plot. The last set of samples (2011) was duplicated to perform total organic carbon (TOC) analysis in Hydrosciences Montpellier, using a total organic carbon analyzer from Shimadzu, in addition to the analysis of the major elements.

The saturation state of the waters with respect to calcite, dolomite and CO_2 were calculated using the aqueous speciation model PHREEQC with the Pitzer ion-ion interaction coefficients

(Parkhurst and Appelo, 1999) and the mean water composition, the HCO_3^- concentration, the pH and the temperature of the groundwater. The same geochemical model was also used to simulate the conservative mixing of the two endmember solutions (freshwater at 40 m depth and saltwater at 85 m depth) with different mixing ratios for comparison with the sampled waters, knowing that a deviation in the observed groundwater chemistry in the mixing zone from the mixing-generated values (that are later named ΔCa and ΔMg for calcium and magnesium respectively) can be considered as an evidence of non-conservative processes occurring in the studied zone. The chloride concentration of the samples was used to calculate their fraction of saltwater, assuming that chloride is a conservative element in the mixing process and that the only source of chloride in the groundwater is saltwater.

8.1.3. Results and discussion

- **Geophysical characterization and monitoring of the saltwater intrusion**

The characterization of the saltwater intrusion in boreholes MC2 and MC8 and its evolution with time is presented in **Figure 8.2.**

The standard method for investigating the variation of the saltwater intrusion consists in repeated donwhole measurements of the electrical conductivity profile of the formation. Acknowledging that the electrical current is mostly conducted by the saturating fluid and that the rock structure is not supposed to change noticeably over a period of some years, any variations of the salinity of the fluid would be visible on the overall measured electrical conductivity of the formation.

Figure 8.2.a displays the electrical conductivity logs recorded in boreholes MC2 and MC8 in October 2010 with the galvanic tool DLL (measurement of deep resistivity logs: RLLD expressed as conductivity) and the induction tool DIL (medium induction logs: ILM). The measurements recorded with both tools are similar. Since a lot of data were recorded with the DIL tool and that the technology is particularly efficient in saline environments, the evolution of the formation conductivity with time was then investigated with the ILM logs. The logs of MC2 and MC8 are practically superimposed in the forereef unit (61.7 to 100 mbs) and the two main deviations are found in the highly karstic zones of the reefal unit. The dissolution and cementation events have modified the initial structure which was already highly heterogeneous at a small scale due to the grains and pores size and shape variability at these depths. Therefore differences in the pore structure can be found locally in the two boreholes.

Figure 8.2.b displays ILM logs recorded in April 2005 in MC2 (MC2_ILM_0504) and MC8 (MC8_ILM_0504), in July 2006 in MC2 (MC2_ILM_0607), in February 2008 in MC8 (MC8_ILM_0802) and in October 2008 in MC2 (MC2_ILM_0810) and MC8 (MC8_ILM_0810). For each borehole, the profiles are very well superimposed, with no visible variations of the conductivity with time. Still, differences between MC2 and MC8 logs account for differences in the structure.

Figure 8.2.c displays the evolution with time of fluid electrical conductivity profiles with depth recorded in MC2 in October 2003, July 2008 and May 2010, and in MC8 in April 2005 and February 2008, together with the electrical conductivity measurements of the waters sampled with the Westbay system in MC2 (40, 51, 64, 71, 77 and 85 mbs) in July 2011. The same data set is presented in **Figure 8.2.d** for the pH. The electrical conductivity profiles, which denotes the salinity profiles, are quite similar in both boreholes and over years but do show variations which seem to be seasonal: higher conductivities are recorded in summer or just after summer in the mixing zone. The results of the continuous monitoring of the conductivity at 60 mbs (sensor H1) and 70 mbs (sensor H2) in MC8 are presented in **figure 8.3**.

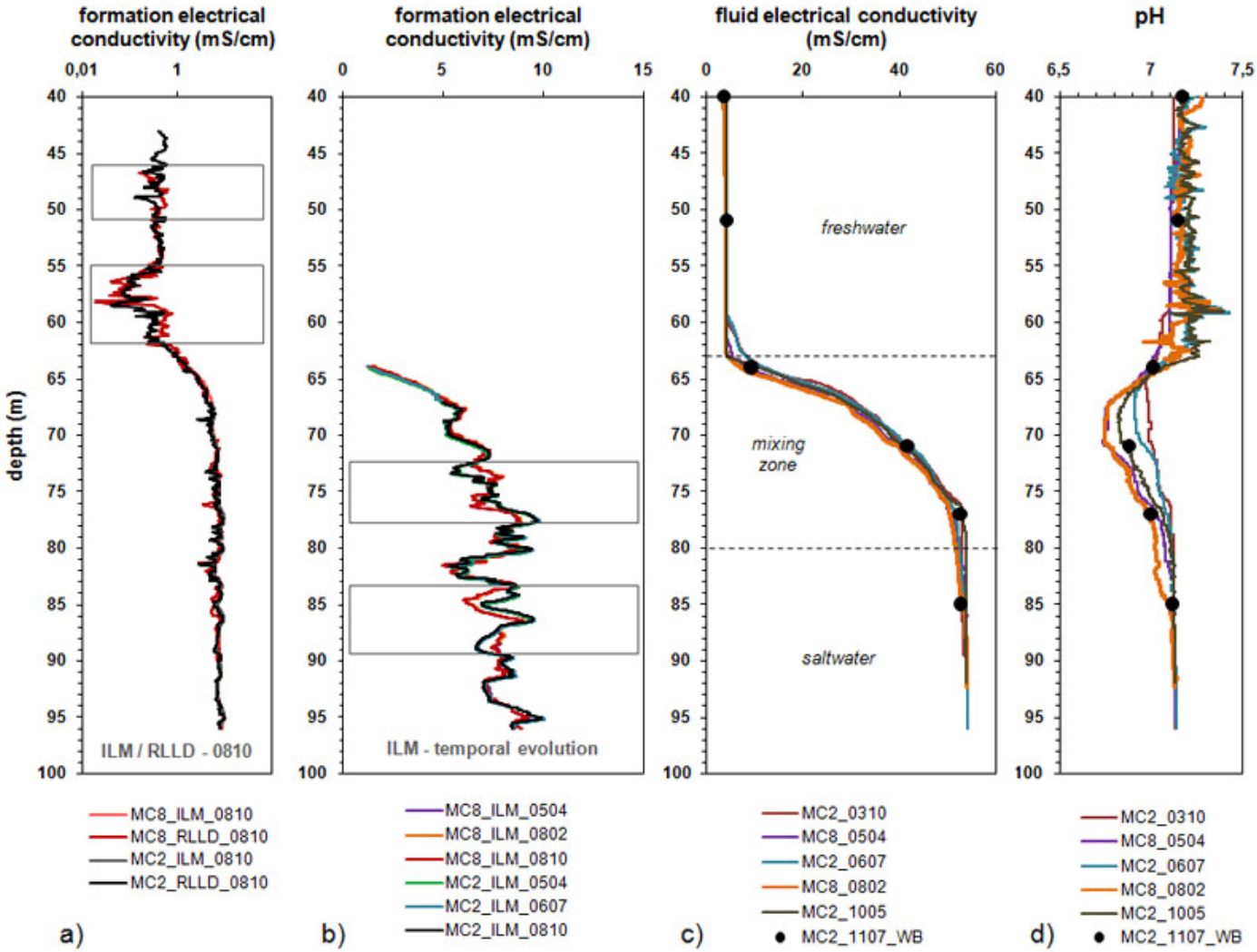


Figure 8.2. Downhole geophysical profiles of a) the electrical conductivity of the formation measured in October 2010 using RLLD and ILM profiles, b) the evolution of the ILM electrical conductivity of the formation with time, c) the evolution of the fluid conductivity with time, and d) the evolution of the pH with time.

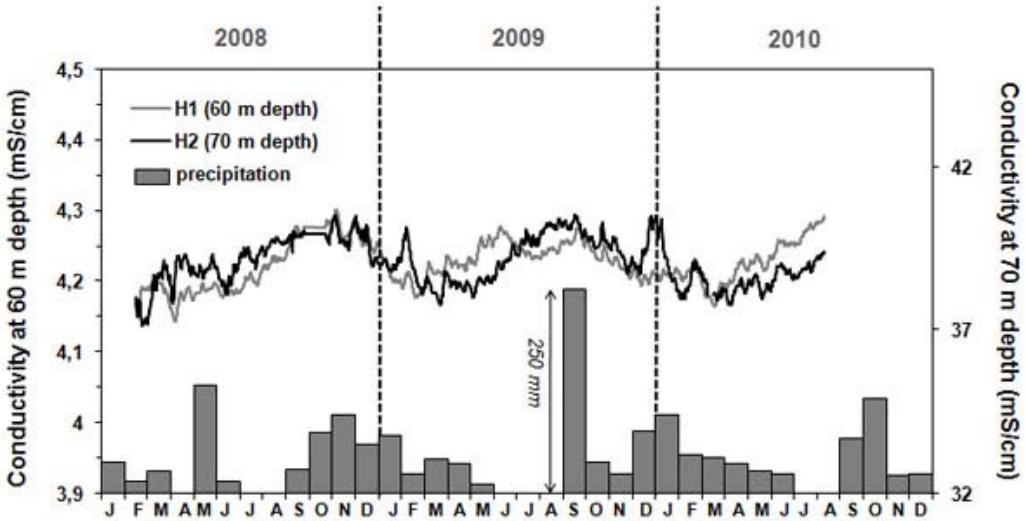


Figure 8.3. *In situ* electrical conductivity monitoring using Greenspan-Hydreka sensor at 60 mbs (left vertical scale) and 70 mbs in MC8 (right vertical scale), presented together with rain precipitation data.

The data confirm the assumption made from figure 8.2.c: the electrical conductivity of the fluid is increasing from spring to autumn and then decreases in winter. We note that the variation is low at 60 mbs (from 4.14 to 4.3 mS/cm) while it is higher at 70 mbs (values from 37.1 to 40.5 mS/cm), which is in good agreement with the conductivity logs. We conjecture that these variations are linked to dry and rainy seasons and freshwater pumping for agricultural and touristic purposes in summer. Accurate details about the water withdrawal in the area would be needed to further investigate the impact of the water resource utilization on the saltwater intrusion.

The pH profiles (figure 8.2.d) show a noticeable acidification within the mixing zone located around 70 m depth. The change of the pH with time shows increasing pH values with time in borehole MC2 from 2003 to 2011 (measurements with the Westbay system). A careful inspection of the curves indicates a slight shift of the acidification with depth, which is more visible for MC8. However, contrary to MC2, the results in MC8 do not display any evolution in the acidification at 70 m depth between 2005 and 2008.

- ## Groundwater characterization within the mixing zone

Groundwater was samples and analyzed in order to investigate the processes that could be responsible for the pH anomalies in the mixing zone. The concentration of the major elements analyzed in the water samples are plotted as a function of depth in **figure 8.4**. The data show that the chemical composition of the waters is unchanging over the period of 6 years in the mixing zone, but some differences are observed below the mixing zone. Yet, it is worth noticing that the water sampled with the Westbay system (WB) in the formation present similar concentrations than the ones sampled in the borehole (BH), except again in the saline part around 85 mbs. Also, the data suggest that the calcium is not a conservative species as it does not follow the same trend as chloride.

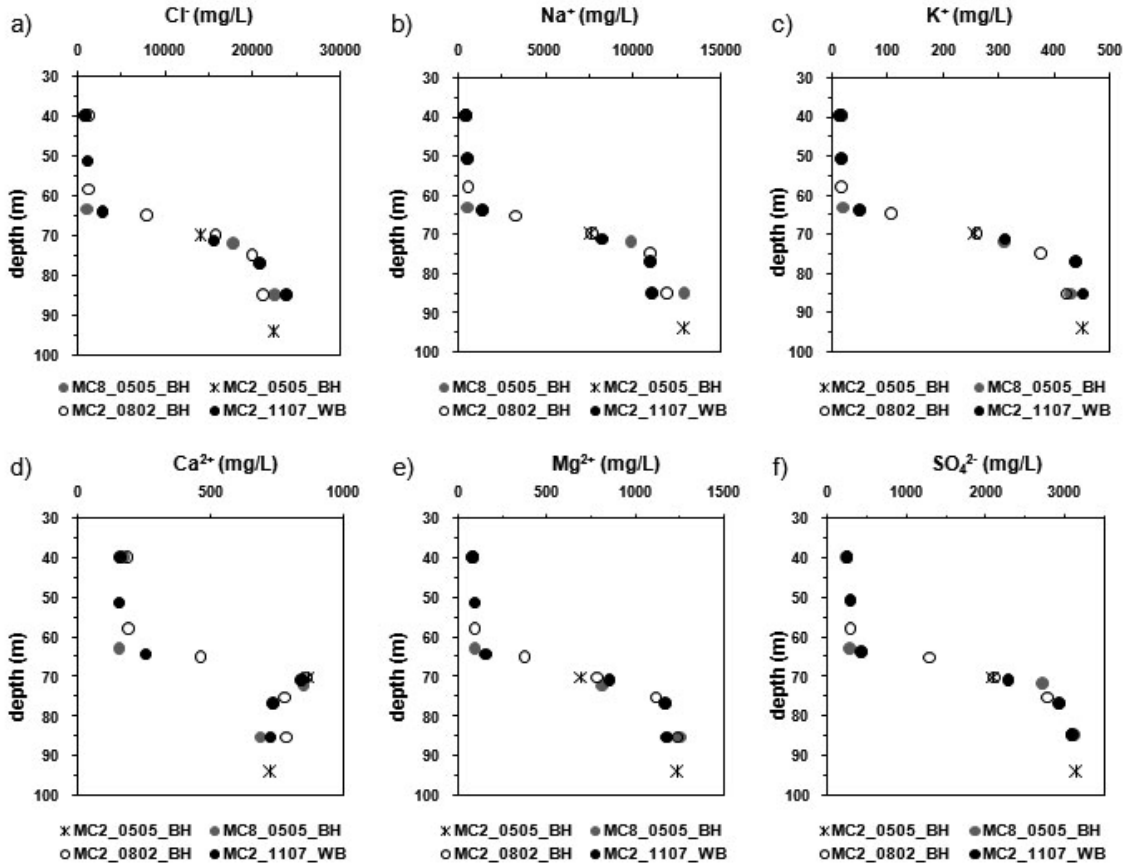


Figure 8.4. Evolution of the concentrations of Cl, Na, K, Ca, Mg SO_4^{2-} with depth, analyzed in MC2 and MC8 in May 2005 (MC2_0505_BH and MC8_0505_BH, where BH stands for borehole as the waters were sampled in the borehole), in MC2 in February 2008 (MC2_0802_BH) and in July 2011 (MC2_1107_WB, where WB stands for Westbay as the waters were samples in the formation using that device).

The saturation index for calcite and dolomite are dispayed as function of depth in **figure 8.5.a** and **8.5.b**. The freshwaters at 40 mbs are supersaturated with respect to both calcite and dolomite, whereas from 60 to 95 mbs, in the freshwater-saltwater mixing zone, the water is undersaturated with respect to calcite, with a maximum subsaturation between 70 and 85 mbs. The water is more and more supersaturated with respect to dolomite with depth. The maximum supersaturation is located from 80 to 95 m depth, which corresponds to the highest dolomitized part of the reservoir.

These results are now compared to the ones that would give a conservative mixing in order to investigate whether the calcite undersaturation and dolomite supersaturation are just the results of the nonlinear chemistry of mixing waters or triggered by non-conservative process taking place in the mixing zone. The water end-members used to perform the PHREEQC simulation of the conservative mixing are the freshwater at 40 mbs and the saltwater at 85 mbs in MC2, taking into account the concentrations analyzed on the waters sampled in July 2011. These concentration values, measured from sucking the water from the formation with the Westbay sampling tool, are assumed to be more representative of the pore-water compared to water sampled within the open borehole and include *in situ* pH and dissolved

oxygen measurements. The chemical compositions of these two end-members (40 m and 85 mbs) are given in **Table 8.1.** The chemical composition of the seawater (SW) is also reported in the table for comparison. The seawater and the saltwater in MC2 at 85 mbs exhibit distinctly different composition in terms of major elements. The seawater as described in **table 8.1** in its superficial environment (pH around 8.1-8.2 and PCO_2 equilibrates with the atmosphere) is noticeably supersaturated with respect to both calcite and dolomite (SI_c=0.71 and SI_d=2.45) while the intrusion of water observed at Ses Sitjoles (located 6 km away from the coast) is slightly undersaturated with respect to calcite (SI_c=-0.06) and less supersaturated with respect to dolomite (SI_d=0.64).

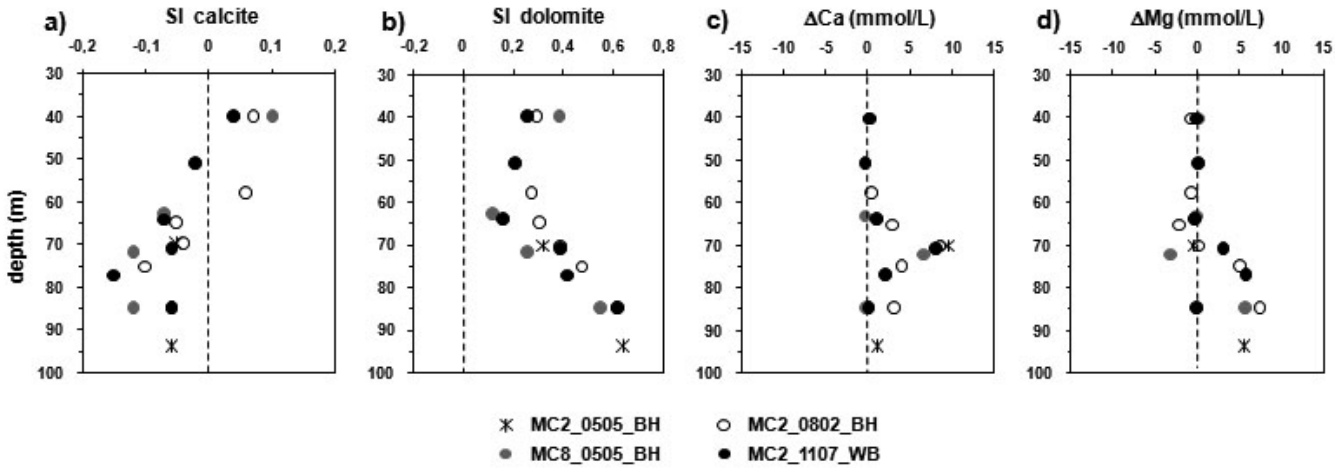


Figure 8.5. Saturation index (SI) of the analyzed waters with respect to calcite **(a)** and dolomite **(b)** calculated with PHREEQC using the Pitzer database and difference between the Ca and Mg concentrations in the actual water and those assuming a simple mixing of the freshwater at 40 mbs and the saltwater at 85 mbs: ΔCa **(c)** and ΔMg **(d).**

	mmol/L											
	Na^+	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	SO_4^{2-}	HCO_3^-	pH	T (°C)	SI c	SI d	SI CO_2
40 m	21.59	27.08	4.14	3.45	0.42	2.68	4.31	7.17	23.87	0.04	0.26	-1.83
85 m	486.1	678.4	18.01	48.68	11.57	32.00	2.37	7.12	24.86	-0.06	0.64	-2.21
SW	516.7	610.7	11.28	58.79	12.16	29.71	2.59	8.17	-	0.71	2.45	-3.30

Table 8.1. Chemical composition of the freshwater at 40 m depth and the saltwater at 85 m depth in MC2 (July 2011, Westbay samples) and chemical composition of the Mediterranean seawater (sampled at the coast at 6 km from the experimental site).

The difference between the Ca and Mg concentrations in the analyzed water and those predicted by a conservative mixing of the freshwater at 40 mbs and the saltwater at 85 mbs (respectively ΔCa and ΔMg) are plotted as a function of depth in **figure 8.5.c** and **8.5.d**. The freshwater samples from 40 to 62 mbs does not present noticeable deviation in Ca and Mg concentrations compared with a conservative mixing, whereas the concentrations measured from 62 to 95 mbs differ from the theoretical mixing curve for calcium and magnesium. The

maximum discrepancy for the calcium is at 70 mbs, which does not match the maximum calcite undersaturation located at around 77 mbs (**figure 8.5a**). We note that the calcium concentration and therefore its deviation from the mixing curve is stable in time (from 2005 to 2011) and remarkably similar in MC2 and MC8.

The saturation index for calcite and dolomite calculated from the groundwater analysis are also compared with the ones calculated with PHREEQC for a conservative mixing of the two water end-members. The results are presented in **figure 8.6** as a function of the percentage of saltwater in the mixing, referred as the mixing ratio together with the Ca and Mg concentration, the pH and the saturation index for CO_2. The theoretical mixing of the freshwater and saltwater indicates a maximum undersaturation of water with respect to calcite for mixing ratios ranging from 30% and 60% which corresponds to a depth around 65 mbs. The calculated maximum undersaturation is smaller than the one reached with a mixing ratio of 85% at Ses Sitjoles (corresponding to 77 mbs). Also, the saturation index for dolomite could not be explained by a conservative mixing. As far as pH and SI_{CO2} are concerned, the measured data present lower values of pH and higher values of PCO_2 (smaller SI_{CO2}) than the theoretical calculated ones. The maximum acidification, which corresponds approximatively to the maximum values of SI_{CO2} and calcium concentration, is obtained for a mixing of 64% saltwater approximatively (corresponding to 70 m depth).

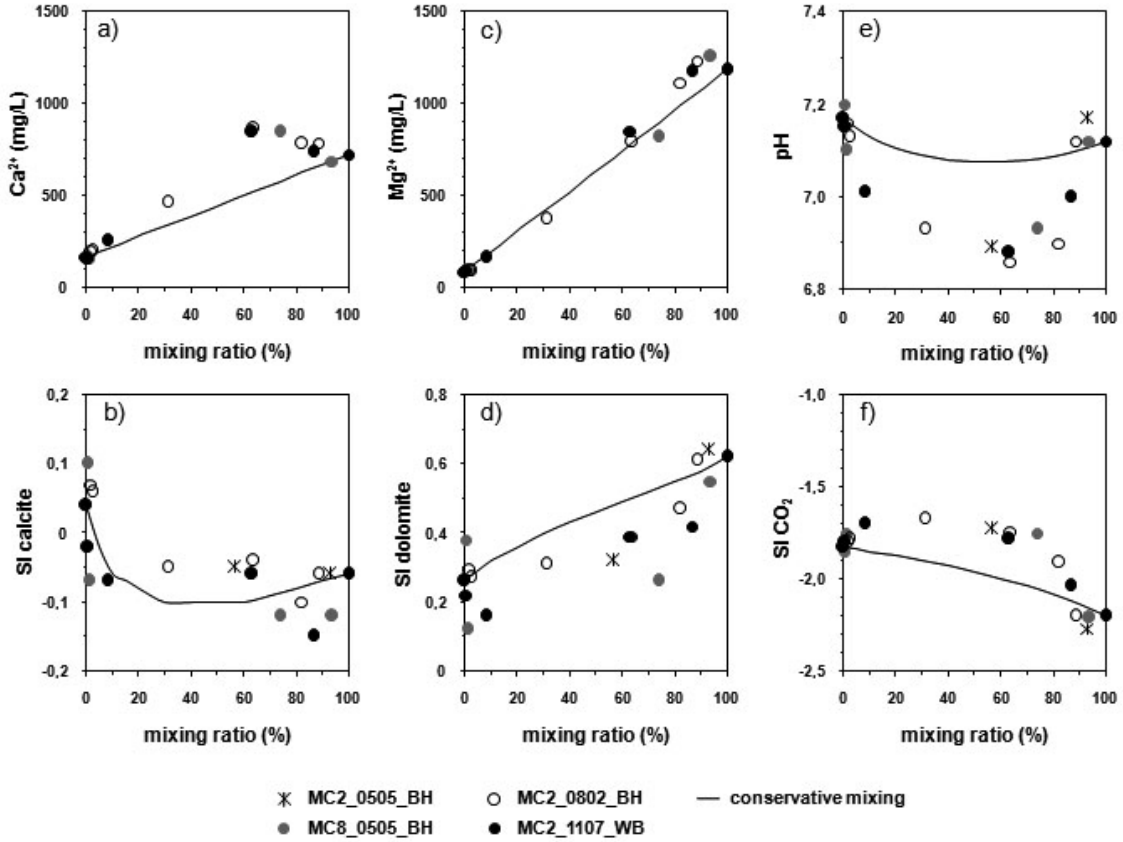


Figure 8.6. Calcite, dolomite and CO_2 saturation index (SI) and pH as a function of the mixing ratio (% of saltwater in the mixing), compared with the theoretical conservative mixing of the two endmember waters (40 m depth and 85 m depth).

- **Evidence of active biogeochemical processes**

From the chemical characterization of the waters in the mixing zone, three zones showing distinctly different features can be determined: the center of the mixing zone at 70 mbs, which is characterized by a low pH anomaly and high CO_2 and Ca concentration, the zone at 77 mbs where the maximum calcite undersaturation was found, and the zone from 84 to 90 mbs where the supersaturation with respect to dolomite is maximum and corresponds to the dolomitized zone of the forereef unit.

Optical borehole-wall images were used to visualize the reservoir structure and especially localize dissolution features in the mixing zone. The images obtained in MC2 and MC8 from 64 to 94 mbs are given in **figure 8.8**. The rock structure clearly shows an enhancement in the vugginess of the porosity from 72 to 85 mbs in both boreholes, with more porosity development in MC8. Large dissolution vugs of size up to 50 cm are observed in MC2 at 79.5 mbs, which corresponds to the zone where the water has been measured as the most undersaturated with respect to calcite. Note that this depth is about two meters below the depth for which the maximum undersaturation was predicted. The petrophysical measurements conducted on MC2 plugs does not show noticeable increase of the porosity values at these depths, but they showed the highest values of permeability (from 75 to 80 mbs).

Conversely, no measurable porosity development is visible in MC2 at 70 mbs, whereas MC8 is highly vuggy. A more detailed observation of the zone was carried out on a thin section at 70.65 mbs in MC2 and X-Ray tomography images of the borehole core between 70.58 and 70.80 mbs. Both images reveal the presence of encrusting red algae, which are easily recognizable on the thin section image (**figure 8.9** left) and appear as the light-colored material on the X-Ray tomography image (**figure 8.9** right), because these red algae are highly indurated. This zone is where the most red algae are present in the saturated part of the reservoir and their presence is exactly located in the vicinity of 70 mbs. As the pH anomaly cannot be explained with a conservative mixing of the two water end-members and occurs simultaneously with an increase of CO_2 (**Figure 8.6**), we conjecture the presence of microbiological activity. Analysis of the total organic carbon (TOC) and the dissolved oxygen (O_2) were conducted in order to test this assumption. The data are presented in **figure 8.10**, together with the pH and CO_2 saturation index versus depth.

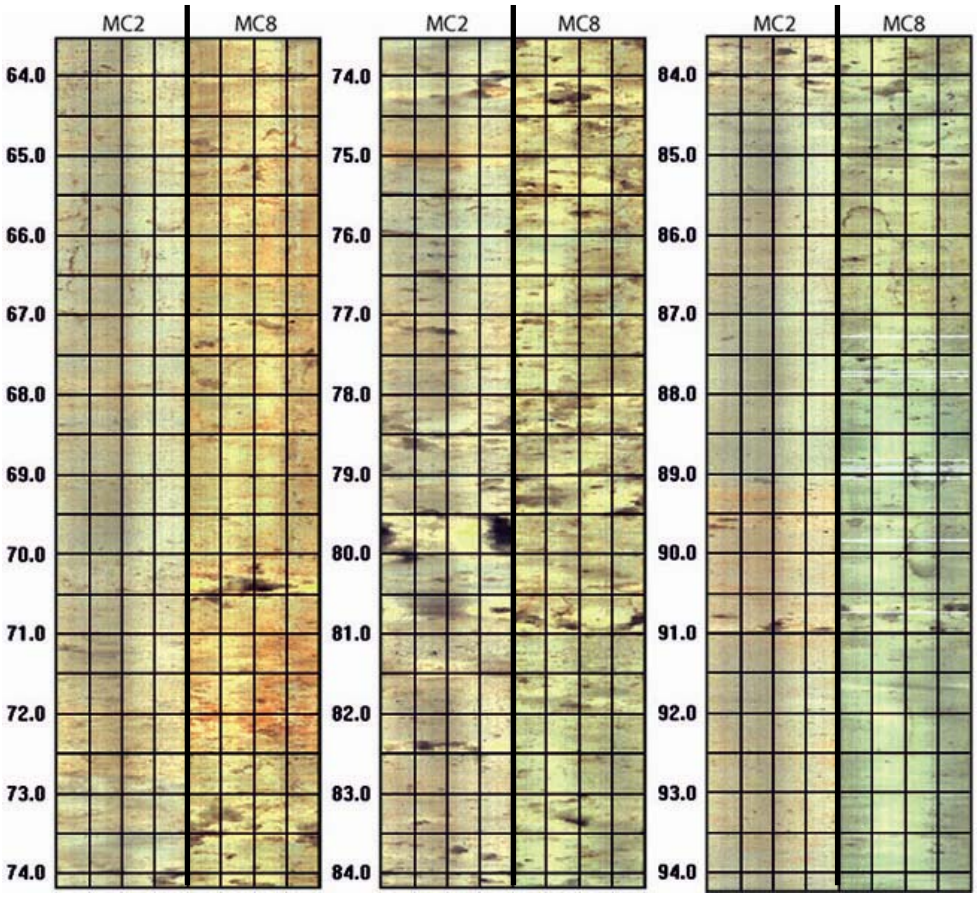


Figure 8.8. Optical borehole wall image recorded in MC2 in November 2003 and in MC8 in July 2004.

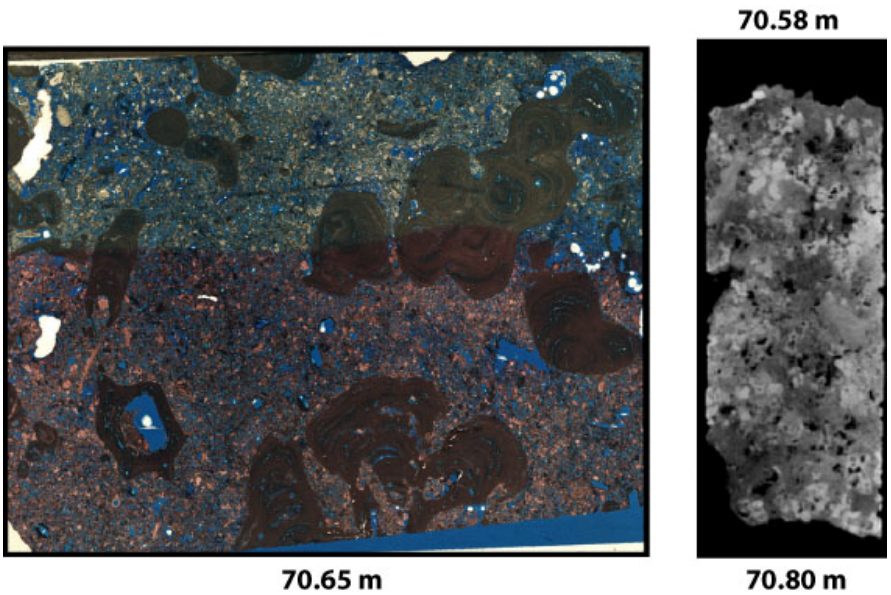


Figure 8.9. The presence of red algae located in the vicinity of 70 mbs are visible on both the thin sections (left: image size of of 30*40 mm; depth 70.65 mbs) and on X-Ray tomographies (right: vertical numerical cross section; from 70.58 to 70.80 mbs).

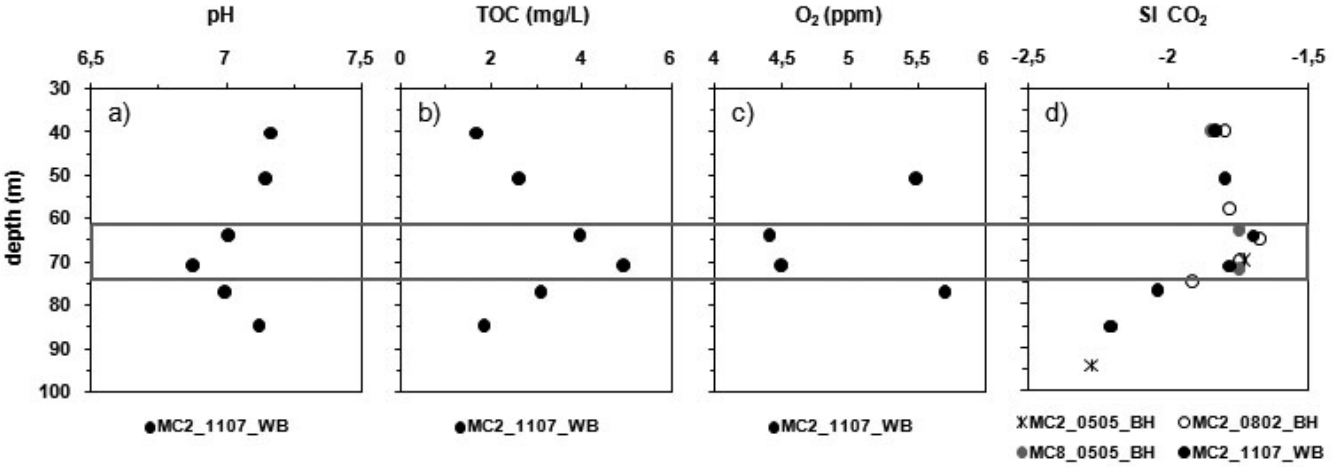


Figure 8.10. pH (a), dissolved oxygen (c) conducted, total organic carbon (b) and CO_2 saturation index (d) obtained from the analyzed chemical composition of water sampled with the Westbay System in MC2 in July 2011.

The maximum concentration of organic matter occurs in the vicinity of 70 mbs, exactly where the pH anomaly is identified. We also note a coinciding depletion in oxygen and the highest CO_2 content. This indicates that the presence of microorganisms, which consumes oxygen and reject CO_2, are certainly responsible for the pH acidification located at these depths. The high concentration of red algae at this exact depth (**figure 8.9**) seems to be associated to the presence and/or the activity of these microorganisms, but no further conclusions can be drawn without specific microbiological investigation of the microorganisms present in the pore-water and the formation.

Nevertheless, the high concentration of calcium in the water compared to the conservative mixing model of freshwater and saltwater (**figure 8.5.c**) and the calculated undersaturation of the water with respect to calcite indicate that calcite dissolution is trigerred by microbiological activity that participate to buffer the fluid composition, such as conjectured by Smart et al. (1988) and Baceta et al. (2001). Characteristic dissolution features are observed in MC8, but not in MC2. The reported difference in the pH evolution (**figure 8.2**) between MC8, where the anomaly did not evolve since the drilling of the borehole, and MC2, where the anomaly was very low just after the drilling and then increases continuously from 2003 can be explained by the fact that the microorganisms were already present in MC8 by the time of drilling, whereas they were not present in MC2 and developed since the drilling. The main difference between these two wells in the center of the mixing zone (50% saltwater-50% freshwater) zone at depths 70 to 71 mbs is the presence of highest porosity and permeability in MC8 (figure 8.8). The connectivity of the system assuring the renewing of the fluid seems to be a limiting factor for the development of microbiologically-enhanced dissolution. As the microbiological activity induces calcite dissolution, the mechanism could be self-activated. The drilling of MC2 should have boosted the water renewing capacity in the mixing zone and consequently triggered the slow development of the biomass.

8.1.4. Conclusions

The monitoring of the satwater intrusion at the Ses Sitjoles site, based on electrical conductivity and chemical composition, indicates no noticeable evolution since 2003 to 2011. Yet, we notice slight seasonal variations of the conductivity linked to the rainfall cycle and freshwater withdrawal.

The mixing zone at the Ses Sitjoles site diplays two remarkable characteristics. First its thickness is much larger than predicted by the standard models. Second, a significant pH anomaly (acidification) is observed. From the analysis of the data set, we showed that:

- The maximum calcite undersaturation occurs at the saltwater side of the mixing zone, which cannot be explained if conservative mixing is supposed. At this depth, dissolution features are observed, but slighty deeper than where the presently measured maximum undersaturation, suggesting a motion (upward) of the saltwater body.

- The presence of microbiological activity, at the center of the mixing zone (50% saltwater-50% freshwater), where the pH anomaly is the highest and dissolution features are observed. Among the two boreholes studied in details in this study, only one displayed the pH anomaly initially, while the anomaly slowly developed in the second one. This difference is linked to the presence of highly connected porosity in the former, whereas the rock appears to be massive in the latter. We conjecture that the development of the biomass and the associated pH anomaly occurs in the mixing zone only if the renewing of the fluid is high. In this case, the coupling between the bio-activated acidification and the carbonate dissolution would be a self-sustaining mechanism, maybe at the origin of the heterogeneous distribution of the dissolution features reported by Hebert et al. (submitted).

- Dolomite is present in the salty part of the aquifer, just at the limit of the mixing zone, where the supersaturation of the water with respect to dolomite is the highest. Actual dolomitization is probable but cannot be proved. When the mixing zone is moving upward due to the ongoing seawater progression inland, the upwelling of the saltwater body, which has been noticed in the site of Ses Sitjoles by local farmers who progressively found saltwater at depths where the water was fresh before, it may be conjectured that dolomitization might develop above the observed dolomite level in the salty part of the actual missing zone. Accordingly, the dissolution features will be filled with dolomite as observed deeper in the formation. The datation of dolomite cements at different depths would allow evaluating upward velocity of the mixing zone.

Acknowledgments

We wish to acknowledge TOTAL and the CNRS for their financial support to conduct this field study. We also thank the Environmental Ministry of the Government of the Balearic Islands, in the persons of Concha Gonzalez and Alfredo Baron, for their encouragements and support for the development of the experimental site at Ses Sitjoles.

8.2. Suivi continu de la dynamique de l'interface eau douce/eau salée (MC8)

En plus des données de géophysique en forage acquises régulièrement dans les divers puits du site expérimental, deux capteurs de niveaux piézométriques, conductivité, température et pH (voir chapitre 4.3) ont été installé en février 2008 dans le puits MC8 à 60 m (capteur H1) et 70 m (capteur H2) de profondeur. Ces capteurs permettent un suivi à plus haute fréquence dans le temps que les mesures de logging ponctuelles réalisées une à trois fois par an, en fonction des années. En effet les 4 capteurs situés dans la sonde enregistrent une mesure toutes les heures. En revanche l'étude se cantonne aux deux profondeurs auxquelles sont placées les sondes et non à la totalité de la zone de mélange eau douce - eau salée.

L'impact du climat, et notamment de la pluviométrie, sur la dynamique de l'intrusion saline a été étudié. Un historique de la pluviométrie au niveau de la zone d'étude est présenté dans la première partie. Les parties suivantes présentent brièvement l'évolution de chaque propriété mesurée par les capteurs H1 et H2, venant compléter le chapitre 8.1.

8.2.1. Historique de la pluviométrie

Les piézomètres installés par le Ministère de l'Environnement des Baléares sur l'île de Majorque ont été géoréférencés et 5 d'entre eux ont été choisis pour leur proximité par rapport au site expérimental de Ses Sitjoles (Figure 8.11).

Figures 8.11. Carte de la localisation des piézomètres à proximité du site d'étude (B314, B321, B340, B357 et B362)

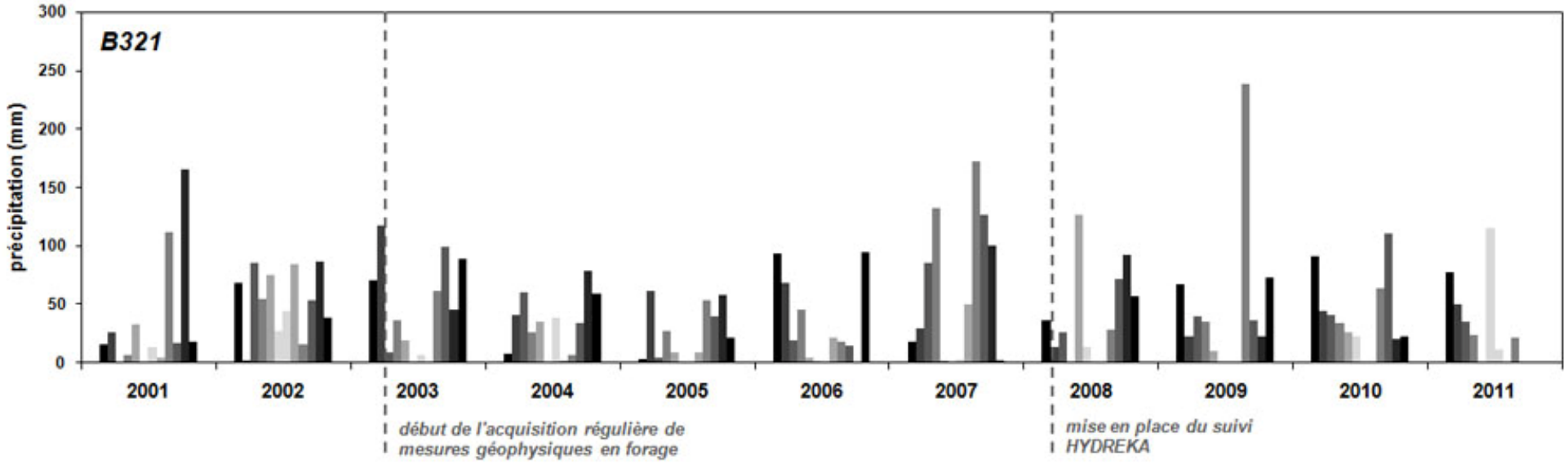


Figure 8.12. Historique sur 10 ans (de 2001 à 2011) des données de précipitation issues du pluviomètre le plus proche du site expérimental.

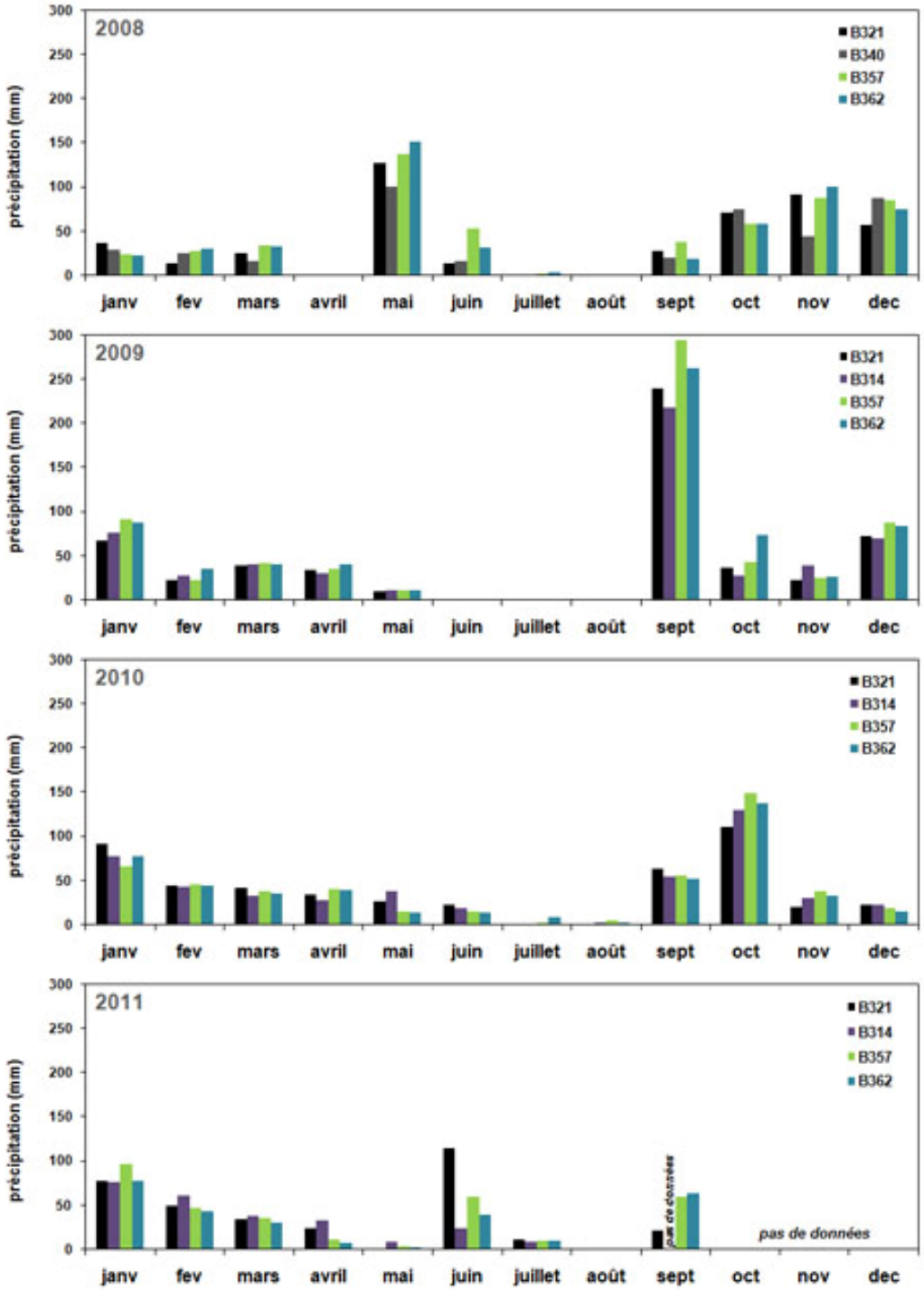


Figure 8.13. Bilan des données de pluviométrie mensuelles de 2008 à 2011 à proximité du site expérimental de Ses Sitjoles.

La figure 8.12 présente l'évolution des précipitations mensuelles enregistrées par le pluviomètre le plus proche du site d'étude (B321) de 2001 à 2011. La tendance est globalement stable et typique d'un climat méditerranéen avec des étés particulièrement secs et des précipitations localisées plutôt pendant l'hiver et en moyenne assez faibles, avec ponctuellement quelques évènements extrêmes.

La figure 8.13 comparent les enregistrements du pluviomètre B321 avec ceux de 3 autres pluviomètres également localisés non loin du site (figure 8.11). Les précipitations mesurées sont assez identiques, en faveur d'une pluviométrie relativement homogène à l'échelle du bassin de Campos.

8.2.2. Evolution de la piézométrie, de la conductivité, de la température et du pH

- **Evolution du niveau piézométrique**

L'évolution du niveau piézométrique, présentée figure 8.14, n'a pas l'air influencée par la pluviométrie. Bien que la défaillance du capteur placé à 70 m de profondeur (H2) ne permette d'avoir des données en différentiel sur la totalité de la durée de mise en place des capteurs, les résultats du capteur placé à 60 m de profondeur (H1) montre une évolution qui ne semble pas cyclique d'un point de vue annuel, alors que la pluviométrie est très similaire d'une année à l'autre, avec juste un évènement de pluie un peu plus accentué en septembre 2009, qui d'ailleurs ne semble avoir aucun impact sur les mesures de niveau piézométrique.

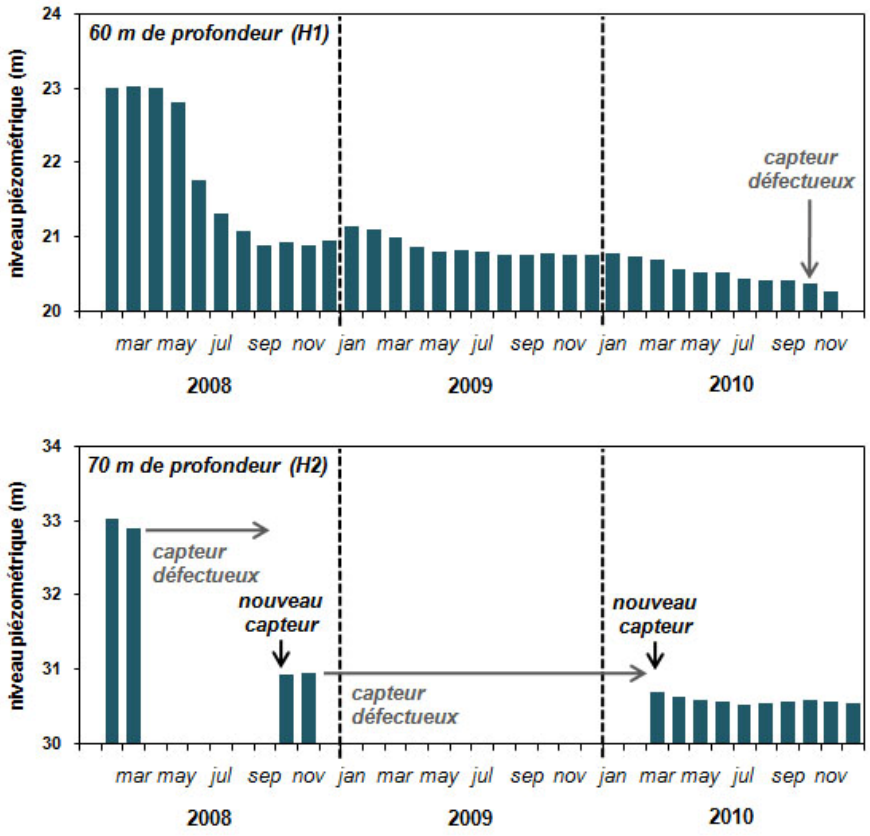


Figure 8.14. Suivi *in situ* du niveau piézométrique à 60 et 70 m de profondeur de février 2008 à décembre 2010 (données moyennées par mois).

Dans l'ensemble, on note une baisse significative du niveau piézométrique de mai 2008 à septembre 2008, de 2 mètres. Cette baisse est probablement due à l'activité agricole environnante, peut-être une période de pompage intensive. Cela semble beaucoup mais est tout de même mesuré par les deux capteurs, à un moment où leur bon fonctionnement a été vérifié.

- **Evolution de la conductivité**

Contrairement au niveau piézométrique, l'évolution de la conductivité du fluide (figure 8.15 et 8.16) affiche une certaine cyclicité à 60 et à 70 m de profondeur : la conductivité est plus haute pendant les mois suivant l'été et diminue pendant l'hiver. La variation est beaucoup plus forte dans H2 (à 70 m de profondeur) où la conductivité varie de 37 à 40 mS/cm que dans H1 (60 m de profondeur) où la conductivité varie de 4.2 à 4.3 mS/cm environ. Ces résultats sont en accord avec le suivi des profils de conductivité de fluide enregistrés avec l'IDRONAUT et présentées dans MC2 et MC8 dans le chapitre précédent (8.1).

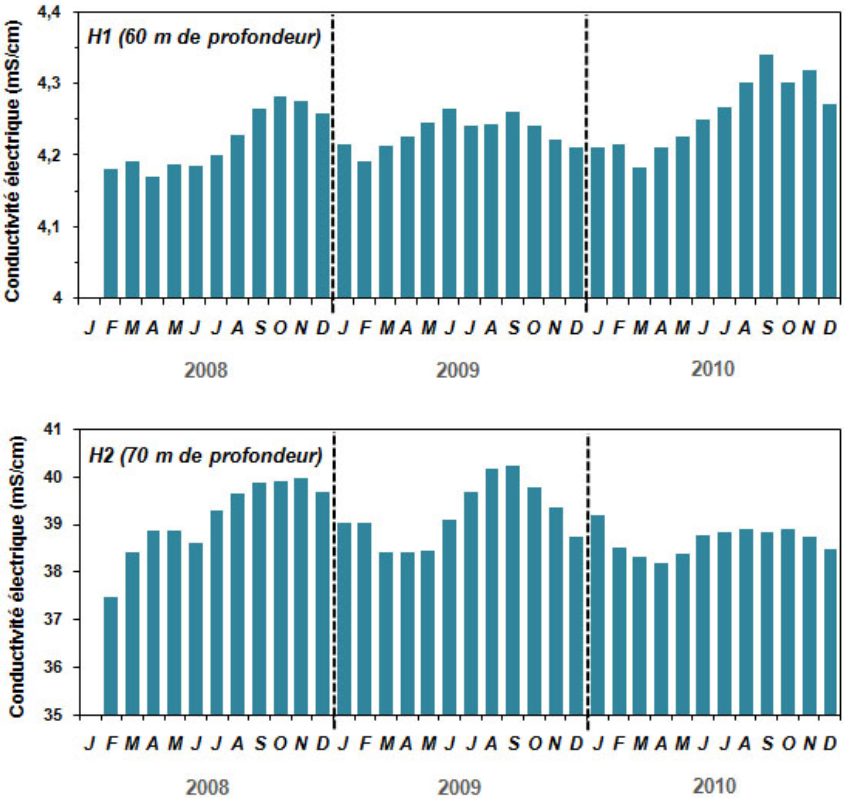


Figure 8.15. Suivi *in situ* de la conductivité électrique de l'eau à 60 et 70 m de profondeur de février 2008 à décembre 2010 (données moyennées par mois).

Les données enregistrées par H2 à la fin 2010 diffèrent de celles enregistrées par H1. Ces mesures peuvent avoir été faussées par une charge de batterie trop faible, mais il est difficile

de savoir exactement si la différence est vraiment liée à une défaillance technique ou bien à la mesure d'un processus réel.

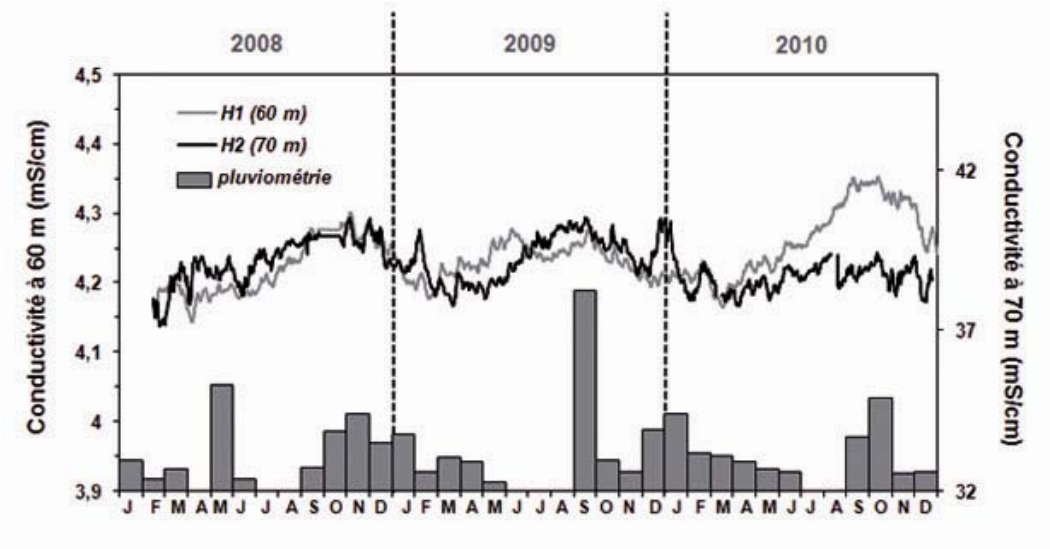


Figure 8.16. Comparaison des données de conductivité de H1 (à 60 m de profondeur) et H2 (à 70 m de profondeur avec les données de pluviométrie de B321 (voir Figure 8.X pour la quantification des précipitations).

- ## Evolution de la température

L'évolution de la température de 2008 à 2011 est présentée figure 8.17. Une légère augmentation de la température est notée au courant de l'année 2009, légèrement plus marquée à 70 m de profondeur, puis à partir de mars 2010 les capteurs ne montrent pas une évolution similaire. Le capteur H2 a été changé en mars 2010 par un capteur ayant été recalibré chez le constructeur, laissant penser que l'augmentation de température enregistrée par H1 en 2010-2011 pourrait être une dérive du capteur.

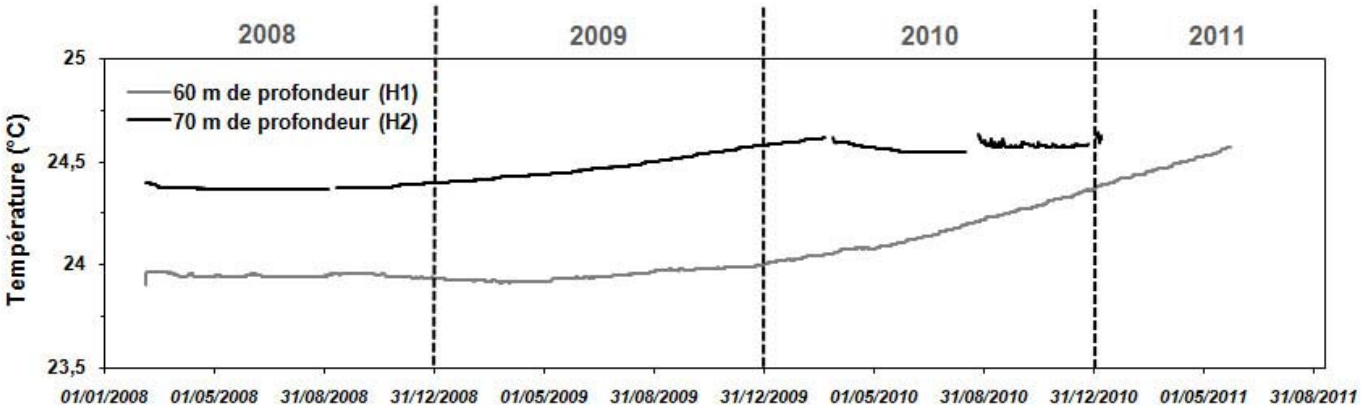


Figure 8.17. Suivi *in situ* de la température de l'eau à 60 et 70 m de profondeur de février 2008 à décembre 2010.

- **Evolution du pH**

L'évolution du pH de 2008 à 2011 est présentée figure 8.18. Ce n'est pas une mesure très facile à enregistrer sur le terrain, d'autant plus que les capteurs ont été plusieurs fois sortis et réinstallés dans le forage, voire changés à plusieurs reprises (H2). Les mesures montrent globalement une augmentation des valeurs de pH, alors que les profiles enregistrés avec l'IDRONAUT (chapitre 8.1) montrent plutôt une acidification au cours du temps, du moins à 70 m de profondeur. L'augmentation sur la période 2010-2011 enregistrée par H1 semble être également liée à l'augmentation de température enregistrée par le capteur. Sachant que le pH est corrigé en température par le capteur, il est possible que ces mesures soient liées à la même dérive. Deux évènements particuliers en juillet 2008 (diminution du pH) et mai 2009 (augmentation du pH) sont visibles sur les enregistrements de H1 à 60 m de profondeur mais pas sur les enregistrements de H2 à 70 m de profondeur. Ne sachant pas exactement la nature des activités réalisées par l'agriculteur qui nous louent son champ pour notre site expérimental, il est difficile de pouvoir déterminer la cause de ces deux évènements particuliers. Il ne semble affecter que la partie supérieure de la nappe. Sur la figure 8.2.d (chapitre 8.1) on note que le pH varie beaucoup plus dans cette zone-ci de la nappe d'une profondeur à une autre, d'un puits à un autre et d'une année à une autre.

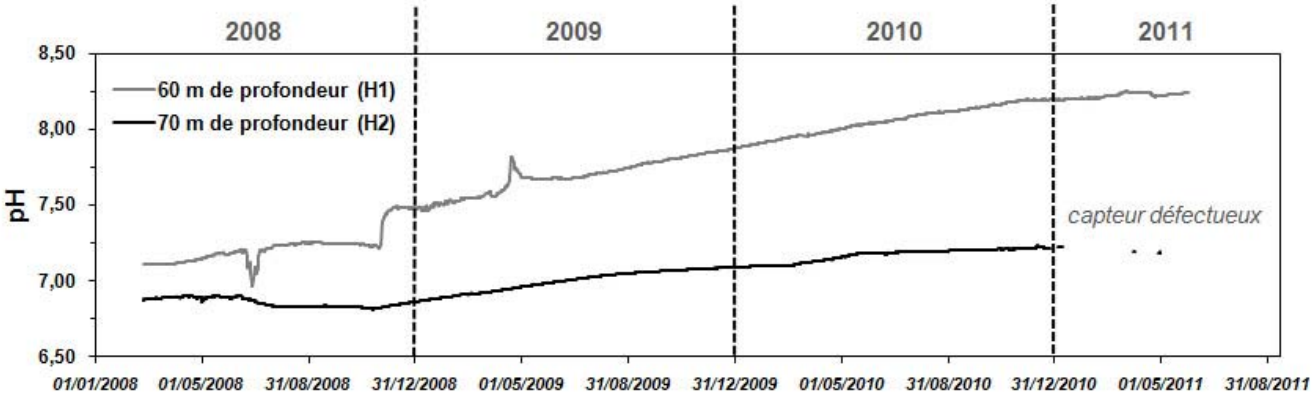


Figure 8.18. Suivi *in situ* du pH de l'eau à 60 et 70 m de profondeur de février 2008 à décembre 2010.

8.3. Observatoire géophysique de la résistivité électrique de la formation (MC9)

L'observatoire *in situ* destiné à l'enregistrement à haute fréquence dans le temps et dans l'espace de la résistivité électrique de la formation dans le puits MC9 n'a malheureusement pas été réellement automatisé et fonctionnel en temps qu'observatoire continu pendant la durée de la thèse. Des mesures ont été enregistrées suite à la calibration du *stringer* en avril 2005 (voir chapitre 4.2), venant compléter le jeu de données de mesures géophysiques en forage de résistivité électrique réalisées ponctuellement. Elles sont présentées figure 8.19.

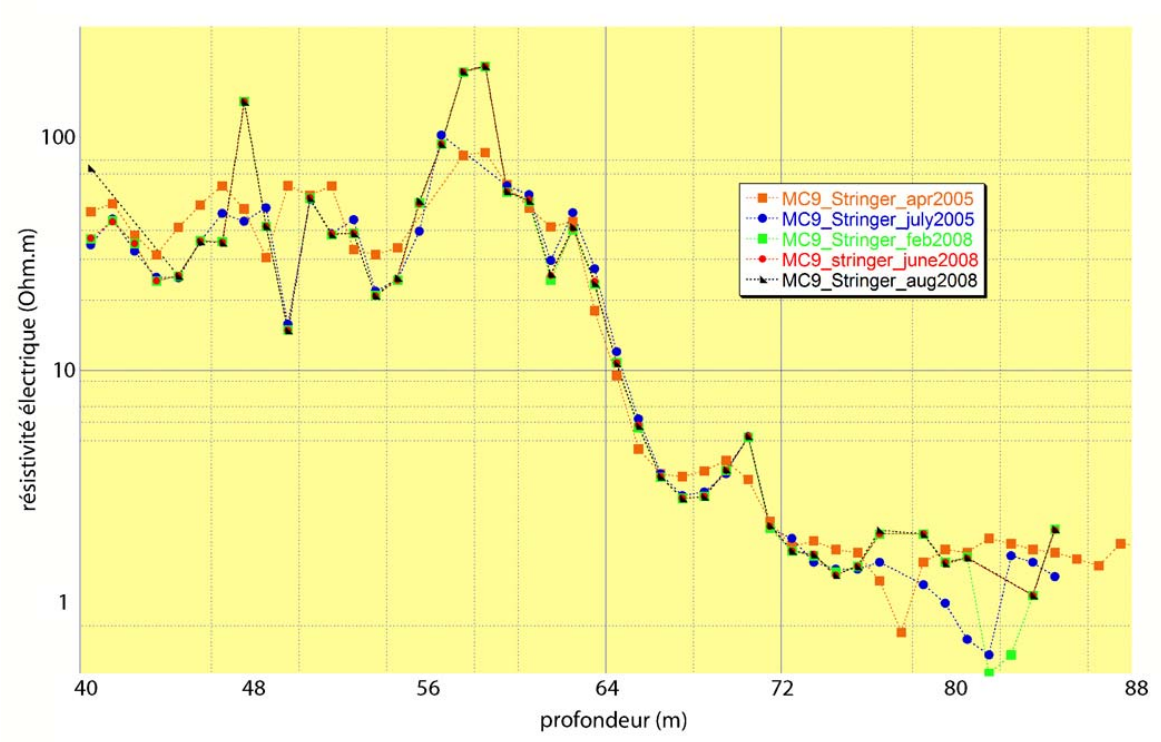


Figure 8.19. Profils de résistivité électrique de 40 à 88 m de profondeur enregistrés par le *stringer* placé en permanence dans le puits MC9.

Les résultats montrent des variations entre les différents profils assez prononcées dans l'unité récifale (autour de 48 m de profondeur et 58 m de profondeur), et également vers 70 m de profondeur et entre 75 et 85 m de profondeur, qui sont les deux zones identifiées comme étant le lieu de processus biogéochimiques actifs. Les profils de résistivité électrique enregistrés avec les outils DLL et DIL à différents mois et différentes années entre 2003 et 2010 dans les puits du site de Ses Sitjoles sont souvent exactement superposés pour un même puits (les seules variations notables étant des variations spatiales entre les puits liées à des différences de microstructure et non des variations temporelles). Il est possible que le fait que l'outil de mesure reste en permanence dans le puits, des films microbiens viennent se développer autour des électrodes et faussent alors localement la mesure.

Chapitre 9

Etude des propriétés pétrophysiques de roches carbonatées très hétérogènes : influence de la microstructure

La porosité et la perméabilité d'un réservoir sont des paramètres importants pour son étude et notamment pour la compréhension et l'anticipation des phénomènes de transport. L'étude du développement et du devenir d'une intrusion saline dans un réservoir nécessite donc une bonne connaissance de ces paramètres.

Les diverses mesures géophysiques enregistrées dans les différents puits au cours de l'étude du site de Ses Sitjoles (chapitre 8) montrent toujours une forte variabilité des propriétés mesurées d'un puits à l'autre, bien que voisins de quelques mètres, venant confirmer la forte hétérogénéité du site et l'impact de ces hétérogénéités sur la mesure. Un bilan des profils de facteur de formation électrique sur la plupart des puits du site est disponible en annexe A (figure A.1). La comparaison des images de puits dans l'unité récifale entre MC2 et MC5 (figure A.2) montre clairement que la structure de la roche influence fortement les propriétés électriques mesurées sur ces deux puits dans cette zone là.

La porosité d'un réservoir est souvent calculée à partir de mesures géophysiques en forage (électriques et acoustiques) et la perméabilité est ensuite estimée à partir de la porosité via des lois empiriques reliant ces différents paramètres. Au vu de la grande variabilité des propriétés électriques notées lors de l'étude de l'intrusion saline sur le site de Ses Sitjoles, et ce pour une porosité donnée, l'intérêt s'est alors tourné vers l'étude de l'influence de la microstructure et de ses hétérogénéités sur les propriétés principalement utilisées pour la caractérisation d'un réservoir, c'est-à-dire les propriétés électriques (notamment au travers du facteur de formation, de l'indice de cimentation et de la tortuosité), les propriétés acoustiques (les vitesses des ondes P) et la perméabilité : qu'elle est la nature de cette influence ? A quelle échelle intervient-elle? Peut-on la quantifier et comment?

Ce chapitre, présenté sous forme d'article soumis à l'*American Association of Petroleum Geologists Bulletin* (AAPG), étudie ces différentes questions à l'aide de mesures géophysiques en forage, de mesures pétrophysiques sur carottes en laboratoire et d'une méthode originale de caractérisation des microstructures par microtomographie à rayons X.

Integrated study of petrophysical properties of highly heterogeneous Miocene reefal carbonate rocks

C. Garing, J. Dweik, L. Luquot, P. A. Pezard, P. Gouze

Publication soumise à *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*

Abstract

In reservoir engineering, hydrodynamic properties are usually estimated from downhole acoustic and electrical data using heuristic models (e.g. Archie, Wyllie and Kozeny-Carman's laws) relating velocity and conductivity to porosity and permeability. Albeit been proven to be predictive for many sandstone reservoirs, these models mostly fail when applied to carbonate reservoirs that generally display extremely complex pore network structures. In this paper, we investigate the scale dependencies of the parameter relationships confronting borehole geophysical measurements with core-scale laboratory measurements and multi-scale 3D micro-tomography data for reefal carbonates. We show that existing models do not provide accurate descriptions at borehole scale because of the combination of two realities: first, heterogeneities occur at scales smaller than that of the integration volume of the borehole geophysical methods (tens to hundreds of cubic centimeters in the best cases) and second, these μm to cm-scale heterogeneities strongly influence the measured macroscopic physical parameters that are then used to evaluate the hydrodynamic properties of the rock. Our results show that when associated with specific data processing and simple pore scale modeling, multi-scale 3D imagery techniques is a useful and probably unique means to characterize the rock heterogeneity and the properties variability, and finally obtain effective upscaled models relating borehole and core geophysical data to the macroscopic (Darcy scale) hydrodynamic properties.

9.1. Introduction

Post-depositional hydro-chemical alteration processes, including dissolution and precipitation, are controlling the development of multiscale heterogeneities in carbonate rocks, leading to extremely variable and complex pore morphologies. As a result, the hydrodynamical properties (porosity, permeability, diffusivity) may range over several orders

of magnitude. For instance, more or less localized dissolution, cementation and dolomitization events can modify irreversibly the original structure, with the formation of highly conductive zones or, at the opposite, permeability barriers. Because of the growing heterogeneity and feedback effects of the flow, transport and reaction, virtually all types of porosity can be found within the same reservoir, depending on the hydrochemical forcing. The characterization of the pore arrangements and their relations with the macroscopic properties is essential to parameterize reservoir exploitation or groundwater contamination models (Choquette and Pray, 1970; Chilingarian et al., 1992; Lucia, 1995; Moore, 2001; Mylroie and Carew, 2003).

Electrical and acoustic measurements are oil-industry standard tools for describing porous media morphology, using heuristic or experimental models. Both electrical current and acoustic waves propagation are strongly controlled by the pore space and the sedimentological fabric; the electrical current being predominantly conducted by the fluid phase through the connected fraction of the pore space while the acoustic waves are also probing unconnected porosity as well as the properties of the solid fraction (Jackson, 1993). The electrical resistivity and the acoustic velocity have been widely used to study the lithology, the porosity and the water saturation of reservoirs as well as for calibrating seismic data (Schlumberger, 1972, 1974; Anselmetti and Eberli, 1993). Yet, the resistivity-porosity and velocity-porosity relationships, which have been established for siliciclastic formations (sandstones), often face strong limitations when applied to carbonate rocks which usually display complex pore structures. For instance, Anselmetti et al. (1997) showed that carbonates with frame-forming pore types, such as moldic or intraparticle porosity, have much higher velocities than carbonates with interparticle, intercrystalline or micro-porosity, for a given porosity. Conversely, Weger et al. (2009) showed that the combined effect of microporosity, the pore network complexity and pore size of the macropores is the most important controlling factor: rocks with large pores and a simple pore structure have higher velocities than rocks with small pores and a complex pore structure. For the electrical resistivity Verwer et al. (2011) found that for a given porosity samples with simple large pores have higher resistivity than samples with an intricate pore network dominated by small pores. The relationship between porosity and resistivity is often achieved by using the empirical Archie's law (Archie, 1942). The Archie's exponent m, also called the cementation factor, quantifies the variation of the electrical resistivity for a given porosity. It is often set to 2 in carbonate rocks, however it can be extremely variable. For instance, Focke and Munn (1987) showed that m is around 2 when interparticle porosity dominates and is higher and variable when the porosity is vuggy or moldic. Many factors such as the shape and type of grains and pores, the specific surface area, the anisotropy, the tortuosity or the compaction, are affecting the value of m (Salem and Chilingarian, 1999). Electrical tortuosity is also used to link resistivity to porosity by the mean of empirical laws (Archie, 1942; Wyllie and Rose, 1950; Winsauer et al., 1952; Cornell and Katz, 1953; Clenell, 1997). The tortuosity parameter quantifies the weakening effect of the sinuosity and the interconnectedness of the pore space on conduction, advection or diffusion processes (Dullien, 1979; Clennell, 1997; Gouze et al, 2008a; Valdés-Parada et al, 2010). The definition of the geometric tortuosity is straightforward: τ_g equal to

the ratio of the effective path length to the shortest path length). However, τ_g cannot be used for parameterizing transport process. Indeed, the effective mean paths for diffusion or advection are different and therefore process-specific definition of the tortuosity is needed. In reservoir engineering, tortuosity is identified with the electrical tortuosity, which measures the tortuosity of the pore space affecting the mobility of electrons in a force field, which is accounted for by a diffusion equation (see section 2).

There is a long history of predicting fluid permeability from the combination of other much easily measurable parameters, such as the porosity, the critical pore size, the specific surface, or the electrical tortuosity, starting from the work of Kozeny (1927) and Carman (1937, 1956) and then Bear (1972)and Dullien (1979). The existing empirical relationships are usually derived from simple models of the pore space represented by cylindrical tubes (Walsh & Brace, 1984; Thompson et al., 1987) or sphere packing (Martys et al., 1994) and often face limitation when applied to a real media. There are still many ongoing studies devoted to the improvement of permeability prediction, especially using image analysis and effective medium approximations.

In most studies of the petrophysical properties of carbonates, the pore structure was investigated through the observation and the digital image analysis of thin sections, but they are two-dimensional (2D) representations of the pore structure. Although they may be convenient for evaluating the geometry of the pores and grains, they cannot be used for assessing the real pore-throat arrangement and more importantly the connectivity of the pore network which is the major factor controlling fluid flow and transport in the porous media (Nimmo, 2004; Verwer et al, 2008; Casteleyn et al., 2010).

In this paper, we are investigating the link between permeability and usual petrophysical properties such as the electrical conductivity, by examining their relations with parameters that characterize the three-dimensional (3D) geometry of the pore network. The overall aim of this paper is twofold: first propose a pertinent methodology for investigating highly heterogeneous reservoir from pore scale to the scale at which effective macroscopic properties and parameters are usually measured, and second bring new data on carbonate rocks that have experienced many hydrochemical alteration events. In both cases we will emphasis on the control of pore structure on the petrophysical and transport properties.

This study focuses on the petrophysical properties of a Miocene reefal platform from Mallorca, Spain. The actually observed rocks have been submitted to various hydrological environments and chemical processes linked to saline intrusions. Repeated cycles characterized by secondary dissolution porosity, cementation features and mineral replacement or stabilization (i.e. dolomitization and calcitization) are extensively observed, producing an increase of the pore size variability. In this paper, a particular attention was drawn to zones where rapid change of porosity has occurred. One of the zones is fully

described with the characterization of the pore structure by x-ray microtomography (XRMT), which leads to 3D images of the porous media.

In the following, we first present the logs and core data from which porosity, formation factor, and p-wave velocity are calculated along a 100 m depth borehole. Then, a set of 46 mini-cores (few cm^3 each) sampled in three low porosity zones are studied. Finally, one of these zones is investigated in great details including permeability measurements and original processing of the 3D XRMT data. The objective here is to study the porous network in order to describe the microstructure and the connectivity. The dead zones of the pore space (i.e the part of the connected porosity that does not participate to advective transport) are mapped, the electrical tortuosity is computed on the digital connected pore network and compared to the value calculated from the measured porosity and formation factor, and finally microstructural descriptors of the geometry and topology of the pore space are calculated.

9.2. Material and methods

9.2.1. The experimental site of Mallorca

The experimental site, named the Ses Sitjoles site, has been developed since 2003 in the South East part of Mallorca, near the city of Campos, 6 km away from the coast (Figure 9.1). The site (114 m × 87 m) comprises 18 boreholes of 100 m depth or more. Seven of them were entirely cored (Figure 9.1). These boreholes sample a Miocene reef body with intern platform-like structures at the top, karstified reefal constructions in the middle and fore reef deposits at the base. Spectacular outcrops of the prograding Miocene reef complex, the Llucmajor platform, are found along nearby high sea-cliffs. The large scale structure of this reef body has been extensively described (Esteban 1979, Pomar et al., 1996, Pomar and Ward, 1999). A main feature of this aquifer is the presence of a massive sea water intrusion that is observed at distances more than 15 km from the seafront line. At Ses Sitjoles, the boreholes traverse the 20 meters transition between the saltwalter and the freshwater at depth 60-80 m. Previous studies have been conducted on the site and underline the heterogeneity, reactivity and complexity of the formation (Jaeggi, 2006; Maria-Sube, 2008; Hebert, 2011). Borehole MC2 is considered as the reference borehole, since it is one of the oldest and many data of all types are available including pumping and tracers tests (Gouze et al., 2008b). The present study focuses on boreholes MC2, MC10 and MC11.

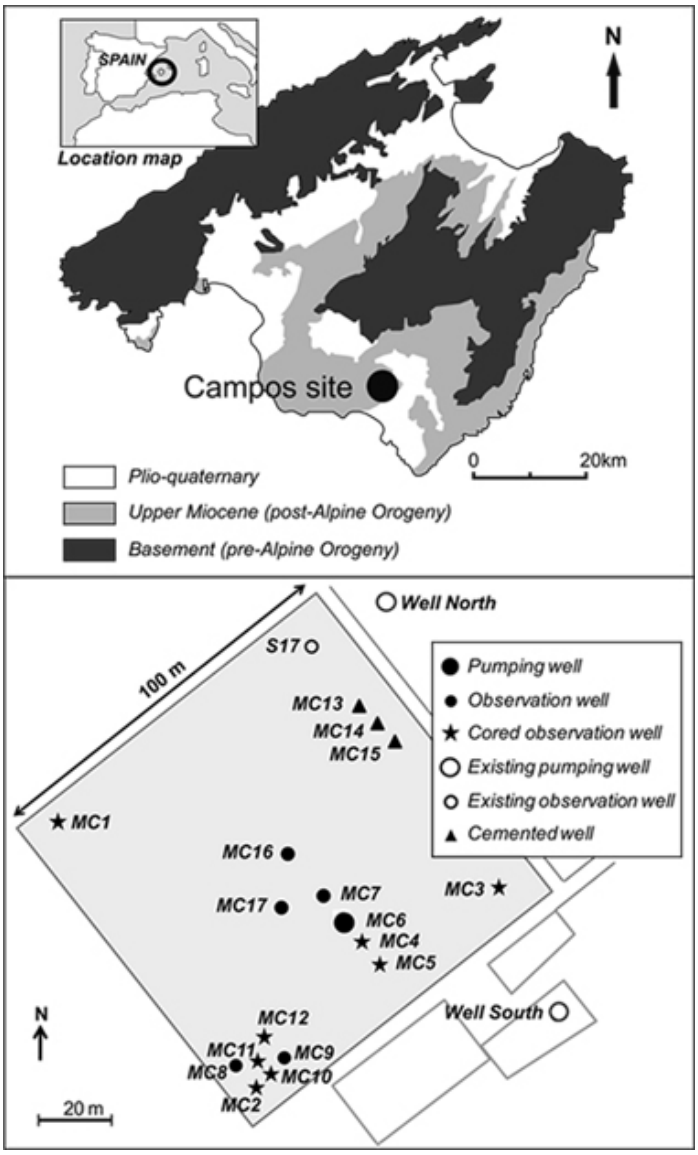


Figure 9.1. Ses Sitjoles experimental site location map on Mallorca Island (top) and boreholes map (bottom).

9.2.2. Geophysical analysis

An extensive set of borehole geophysical data have been collected at this site. The electrical resistivity of the formation water (ρ_f) was obtained from the fluid conductivity σ_f ($\rho_f = 1/\sigma_f$) recorded with the Ocean Seven 302 CTD probe from IDRONAUT. Profiles were recorded from 40 m depth (the water level is located around 39 m depth in the studied boreholes). The resistivity of the saturated reservoir rock (ρ_r) was measured using the dual focused resistivity probe from GeoVista which is equipped with shallow and a deep resistivity laterolog (LLD and LLS).

The formation factor was then calculated using the standard equation (Sundberg, 1932; Archie, 1942) :

$$F = \frac{\rho_r}{\rho_f} = \frac{\sigma_f}{\sigma_r} \quad , \qquad (9.1)$$

where σ_f and σ_r are the fluid conductivity and the sample conductivity, respectively.

The acoustic velocities V_p were obtained from the travel time logs recorded with the multi-frequency monopole-dipole full wave sonic FWS from Mount Sopris Instrument. Optical borehole images were recorded with the optical televiewer OBI40 from ALT (Advanced Logic Technology).

9.2.3. Petrophysical measurements

Measurements of porosity, grain density, electrical conductivity and acoustic velocities were carried out on 9 mm diameter and 18 mm length mini-cores (or plugs) sampled on borehole cores MC10/24.8-25.95 m depth, MC10/61.2-61.7 m depth and MC11/37.1-37.2 m depth. The plugs were regularly cored at small intervals to fully describe the zones. They were cored perpendicularly to the axe of the 9 cm-diameter borehole cores. The samples from the zone MC10/24.8-25.95 m depth are named with letters from A to Q. Furthermore, we used already available data (Maria-Sube, 2008) of porosity, grain density, electrical conductivity and acoustic velocities measured on 113 plugs of 1 inch diameter (25 mm length) from borehole MC2 regularly sampled from 0 to 100 m depth, as well as porosity measurements obtained on 40 mm diameter (60 mm length) plugs from MC2.

In all the cases, the porosity ϕ_{exp} and grain density ρ_{ma}were measured using the water saturation triple weighting method on dry, saturated and immersed samples, with a precision balance of 1 mg accuracy and water prepared to be at equilibrium with the mineral.

The electrical conductivity of the sample σ_r was measured with two platinum electrodes and driven by a Solartron 1260 impedance-meter, applying a voltage of 100 mV at a frequency of 1000 Hz to the samples saturated with a fluid of conductivity σ_f. For each sample the measurement was conducted using four different salinities (i.e. different values of σ_f) for the saturating fluid. The formation factor F was calculated using a linear regression of σ_f plotted versus σ_r (equation (9.1)).For each sample the cementation index m was calculated using the Archie's empirical equation (Archie, 1942) relating the formation factor to the porosity,

$$F = \phi^{-m} \quad . \qquad (9.2)$$

The electrical tortuosity τ_{mes} was deduced from the measured formation factor (equation (9.1)) and porosity using the following relationship (Winsauer et al., 1952; Cornell and Katz, 1953; Clennell, 1997)

$$\tau^2 = \phi \cdot F \ . \qquad (9.3)$$

The acoustic compression wave velocities V_p were measured on the saturated samples using 2 piezoelectric transducers at ultrasonic frequency (500 kHz) driven by a pulse generator, and an oscilloscope with a bandwidth of 300 MHz. Wyllie et al. (1956) proposed a relationship between the travel-time in a saturated rock and the porosity, assuming that the travel time is the sum of the grain and fluid travel times. In terms of velocity, this relation is:

$$1/V_p = \phi/V_f + (1-\phi)/V_m \quad , \qquad (9.4)$$

with V_m= 6320 m/s for calcite, V_m= 7900 m/s for dolomite and V_f= 1800 m/s (Homand and Dufaud, 2000).

Permeability measurements were conducted on a selection of 9 mm-diameter core-plugs from the zone MC10/24.8-25.95 m depth, before performing the previously listed measurements. We used a flow-through apparatus composed by two motorized piston pumps, one for the injection of rock equilibrated fluid and the other one for the backpressure control. The two pumps are equipped with displacement encoders, which allow an accurate control of the flow rate Q (fluctuations ≤ 0.01 cm^3/h). In the percolation cell, radial confining pressure is applied to the silicon jacket covering the sample. The confining pressure is maintained at equal values, at 117% of the inlet pressure. This system is essential for minimizing stresses on the sample during pressure loading and unloading at the beginning and the end of the experiment. Permeability k is recorded continuously by measuring the pressure drop ΔP between the inlet and outlet sample (using a differential pressure sensor Rosemount 3051) and using the Darcy's law ($k = -(\mu \cdot L \cdot Q)/(S \cdot \Delta P)$, with μ the fluid viscosity and S and L the length and the cross-sectional area of the sample, respectively). For each sample the permeability was recorded for at least four different flow rates and for different values of the mean pressure (ranging from 2 to 8 MPa). More details on equipment and methodology used to measure the permeability can be found in Luquot and Gouze (2009).

Mercury intrusion porosimetry tests were conducted on two of the 9 mm-diameter core-plugs from the zone MC10/24.8-25.95 m depth (sample A and N), using the automated mercury porosimeter AutoPore IV 9500 V1.06 from Micromeritics Instrument Corporation. It provides a value of the porosity ϕ_{Hg}, such as the triple weight method, but also the pore size distribution and the transport properties of the pore structure. As it determines the largest entrance to a pore and not the actual pore size, it gives precious information on the pore-throats size. The mean pore entry (throat) diameter is noted d_{Hg}.

9.2.4. X-ray computed microtomography

- **XRMT data acquisition**

X-ray microtomography (XRMT) is a non-invasive imagery technique. The 3D image of the studied object is computed from a set (usually from 1000 to 2000) of 2D x-ray attenuation

images. In a porous media x-ray energy attenuation depends on the solid phase composition and the porosity. For mono-crystalline rocks XRMT maps the porosity distribution. The images are usually displayed in normalized grey levels where black color represents the voids, white represent the rock matrix and the grey levels denotes the microporosity scale.

The borehole cores (diameter 90 mm) recovered from MC10 and MC11 were imaged using a medical-type X-ray tomography scanner (General Electrics Lightspeed) at Total-CSTJF, Pau, France. Longitudinal and cross section XRMT images were obtained with a pixel resolution of 190 µm horizontally (thickness) and of 625 µm vertically (spacing) along the full core length.

In addition, the 9 mm-diameter plugs samples from the zone MC10/24.8-25.95 m depth (samples A to Q) were imaged at the ID19 beam line of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble with a pixel size of 5,06 µm. Samples A, F, K and N were selected for advanced XRMT data processing.

- **XRMT data processing**

Connected porosity and percolation cluster

The first objective of the data processing is to identify the macroporosity. Usually, the histogram of the grey level distribution is an overlapping bivariate distribution where the wide peak at higher attenuation coefficient values is associated with voxels containing a fraction of solid phase while the narrow peak at lower attenuation coefficient values is associated with the matrix. To discriminate each voxel as being either void or rock matrix, we segment the image using a growing-region algorithm (Noiriel et al., 2005). Furthermore in some samples one may individualize a microporous phase (i.e. porosity clusters formed by pores of size smaller than the pixel size) by performing a second segmentation procedure. The presence of a quasi-uniform microporosity phase visually identifiable from the 5.06 µm-resolution images for samples F, K and N (see discussion below) was confirmed by the analysis of higher resolution XRMT images (0.42 µm pixel size) using 2 mm-diameter plugs cored near the 9 mm diameter plugs and by Scanning Electron Microscope images. Sample A displays only macroporosity. From now on, we define $\phi_M^{(tot)}$ the total macroporosity that includes the pore of diameter larger than about 5 µm and $\phi_\mu^{(tot)}$ the total microporosity that includes pores of diameter less than about 5 µm. The microporosity $\phi_\mu^{(tot)}$ is given by the product of the mean intrinsic porosity $\phi'^{(tot)}_\mu$, i.e. the porosity of the microporous phase itself, by the fraction of the microporous phase in the sample $\varphi_\mu^{(tot)}$. Finally, the total porosity of the sample is:

$$\phi^{(tot)} = \phi_M^{(tot)} + \varphi_\mu^{(tot)} \phi'^{(tot)}_\mu \quad . \qquad (9.5)$$

The mean porosity of the microporous phase, ϕ'_μ is estimated from the grey level value average over the microporous phase (noted $\langle . \rangle_{\Omega_\mu}$,):

$$\phi'_\mu \equiv \langle G(x)/(\langle G_v \rangle - \langle G_m \rangle)\rangle_{\Omega_\mu}, \quad , \tag{9.6}$$

where $G(x)$, $\langle G_v \rangle$ and $\langle G_m \rangle$ denotes the grey level value at position x in the microporous phase, the sample average grey level value characterizing the void phase and sample average grey level defining the matrix. In order to compare the calculated porosity with the one measured in laboratory ϕ_{exp}, the fraction of the connected porosity should be calculated, as the triple weighting method leads to a value of the porosity accessible by the saturating water. We used a cluster-labeling algorithm (e.g. Stauffer and Aharony, 1994) for identifying the networks of pore voxels that are connected with the sample boundary. Here we consider the percolating clusters, or sample-spanning clusters, as the clusters of porosity that are connected to the top and bottom boundaries of the sample. For high porosity rocks such as studied in this paper, the percolation pore network is usually formed by only one percolating cluster. In the case where a microporous phase is identified, the percolating cluster is obviously defined from the union of the macroporosity and the microporosity fractions. For comparing porosity calculated from XRMT images to measured porosity one has to add the porosity of the clusters that have at least one connection to any of the boundaries. At the end of this calculation procedure one obtain the connected macroporosity ϕ_M, the connected microporosity ϕ_μ, the mean intrinsic connected porosity ϕ'_μ of the microporous phase, the fraction of the connected microporous phase φ_μ and the overall connected porosity $\phi = \phi_M + \varphi_\mu \cdot \phi'_\mu$. Finally, $\phi^{(tot)} - \phi$ denotes the non-connected or trapped porosity.

Mobile versus immobile fraction of the percolating cluster

Dead-end pore structures are diffusion dominated zones (immobile porosity) and therefore have negligible contribution to advective transport. The identification of the mobile and immobile parts of the percolating cluster can be efficiently evaluated using an algorithm described in Gouze et al. (2008a). From these calculations one can define the immobile connected porosity $\phi^{(im)}$and the mobile connected porosity $\phi^{(m)}$, with by definition $\phi = \phi^{(im)} + \phi^{(m)}$. Usually, such calculations which require large CPU and memory are performed for a sub-volumes of the full sample considered as a representative elementary volume (REV) of the sample. This step was performed on samples A and N with a sub-volume of size 510^3 voxels (cubic subsample). Calculations were also conducted on some larger size cylindrical sub-volumes: cylinder of diameter corresponding to the entire diameter of the sample (9 mm or 1779 voxel unit diameter) and length 600voxel unitsfor verifying the assumption about the representativeness of the 510^3 voxels sub-volume.

Electrical tortuosity calculation from XRMT images

Assuming that matrix is highly resistive compared to the pore-saturating fluid, the component of the effective conductivity of a cylindrical sample of length L and diameter$D$

along axis $\mathbf{x}_i$ (the axis aligned with the main electrical potential) is defined through the average constitutive relation:

$$\langle I(\mathbf{x})\rangle_{\mathbf{x}_i} = S\sigma_r\langle E(\mathbf{x})\rangle_{\mathbf{x}_i} \quad , \tag{9.7}$$

where $\langle . \rangle_x$ denotes the sample-size average, I is the current density, $S = \pi D^2/4$ the area of the sample ends and $E(x)$ is the electrical field : $\langle E(x)\rangle_{\mathbf{x}_i} = -\langle \nabla V(x)\rangle_{\mathbf{x}_i} = \Delta V/L$ with $\langle \nabla V(x)\rangle_{\mathbf{x}_i}$ the average gradient of potential and $\Delta V = V_{\mathbf{x}_i=L} - V_{\mathbf{x}_i=0}$ ($V_{\mathbf{x}_i=L} > V_{\mathbf{x}_i=0}$) denotes the potential difference. The electrical conductivity problem is described by the disordered Laplace equation:

$$\nabla \cdot \left(\sigma(\mathbf{x})\nabla \mathrm{V}(\boldsymbol{x})\right) = 0 \quad , \tag{9.8}$$

where $\sigma(\mathbf{x})$ is the conductivity of the "material" that fill the connected cluster at position $\mathbf{x}$. $\sigma(\mathbf{x}) = \sigma_f$ in the voxels forming the (connected) macroporosity and $\sigma(\mathbf{x}) = \phi'_\mu \sigma_f$ in those forming the microporosity. Boundary conditions associated with equation (9.8) are fixed electrical potential at $\mathbf{x}_i = 0$ and $\mathbf{x}_i = L$ and null potential gradient at the fluid-solid interface. The computed electrical tortuosity (noted τ_{XRMT}) is then obtained by equations (9.1) and (9.3) where σ_r is given by equation (9.7) and (9.8). Equation (9.8) is solved using Time Domain Random Walk approach (Delay et al., 2002) using the connected cluster with or without the immobile domain.

Microstructural descriptors calculations from XRMT images

A better description of the geometry and topology of the pore space can be achieved using morphological quantities that can be extracted from the digitized images. Among them are the pore-size and chord-length distribution functions (or probability density functions) and the functionals (e.g. Mecke, 2000).

The pore-size distribution function $P(x)$ gives the probability that a random point in the pore phase lies at a distance x and $x + dx$ from the nearest point on the pore-solid interface. It is achieved for each "point" (voxel) of the pore phase by finding the largest sphere centered on the point and that just touches the pore phase and recording its radius (euclidean distance between the point of interest and the one on the interface pore-solid). The spheres that are fully included in bigger ones are not considered. The algorithm used is a modified version of the one described in Meijster et al. (2000). The dominant pore size (diameter in this study) d_{DOM} is determined as the pore size corresponding to the 50% porosity contribution, i.e. the maximum size of pores needed to occupy half of the pore space.

The chord-length distribution function $C(x)$ is the probability of finding a chord of length between x and $x + dx$ in the pore phase, where chords are all of the line segments between intersections of an infinitely long line with the pore-solid interface. It was computed using the algorithm described in Coker and Torquato, 1995.The mean chord-length l_C is the first moment of $C(x)$: $l_C = \int_0^\infty xC(x)\,dx$. As it is equivalent to find points that can move along a

lineal path of a given length x in the pore phase without passing through the solid phase, this correlation function gives precious information on the shape and lineal connectivity of the pore space.

Considering the resolution of the XRMT images and the image analysis limitations, only pores of size larger than 1 pixel (5.06 μm) are considered in the pore-size and chord-length distribution functions.

Minkowski functionals are basic geometric measures defined for binary structures, based on rigorous mathematical grounds. In the case of a 3D image there are four functionals that describe for a given phase, here the connected porosity, its volume$V$, the surface area S of its interface with the other phases, the mean breadth or curvature $B$of this interface and the Euler characteristic, also called Euler number, E.The specific surface is directly calculated from the two firsts functional. By convention B is positive for convex curvatures and negative for concave curvatures. The last functional E is used to evaluate the connectivity level of the studied phase pattern (Arns et al., 2002). It counts the number of isolated objects delimited by the studied phase minus the number of redundant connections or loops plus the number of cavities formed by the studied phase. Low connectivity is expressed by a positive Euler number and the more connected the pore space is the more the Euler number decreases, reaching negative values (Vogel, 2010). The calculation of these measures is detailed in Michielsen and De Raedt, 2001. The results will be displayed as volumetric ratios (Minkowski densities): S/V, B/V and E/V.

9.3. Results

The formation factor F and velocity V_p profiles obtained from logging measurements in borehole MC2 are presented in Figure 9.2, together with the corresponding values of F and V_p measured on cores, the values of ϕ_{exp}, the geological units description and the borehole optical image. The profile of F for boreholes MC10 and MC11, which are located respectively at 2.5 m and 5 m from MC2, are also reported for comparison.

The profiles and core data exhibit similar trends and orders of magnitude, with more differences found in the reef barrier unit for both F and V_p and in general a less good fitting for V_p which displays a magnitude shifting between the profile and the core measurements. Porosity measured on the plugs of 25 mm-diameter and on those of 40 mm-diameter have similar values at the corresponding depths.

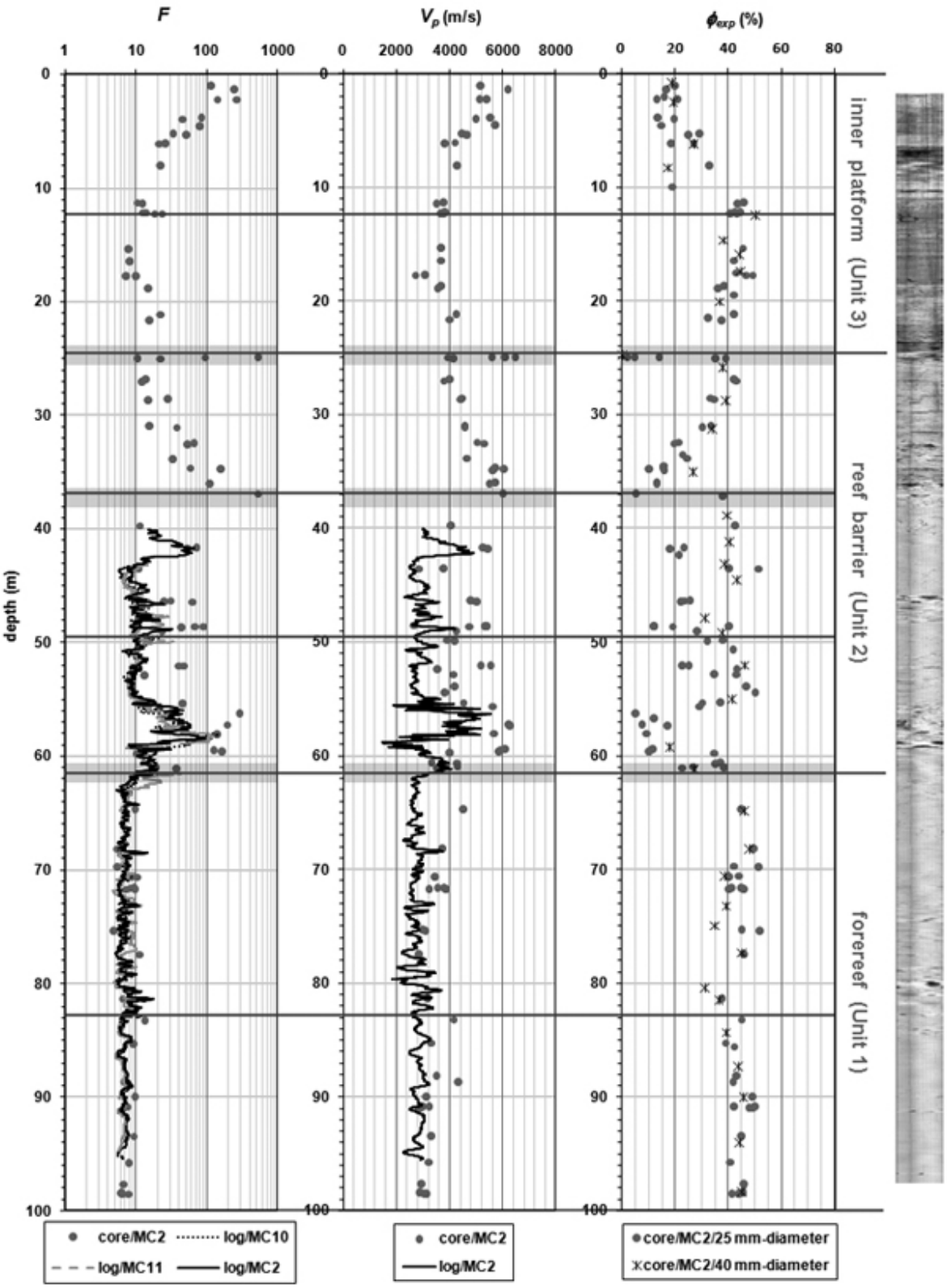


Figure 9.2. Downhole geophysical measurements (lines) of F for boreholes MC2, MC10 and MC11 and of V_p for borehole MC2, and laboratory measurements of F, V_p and ϕ_{exp} on MC2 core-plugs (grey points : 25 mm-diameter core data, black stars : 40 mm-diameter core data).

The F and V_p profiles show obvious correlation; both are increasing when the porosity is decreasing, as expected. Nevertheless in the last subunit of the reef barrier unit, i.e. between 55 and 59 m depth, the evolution of F and V_p are locally dissimilar. The profiles of F recorded in boreholes MC10 and MC11 are perfectly superimposed to the MC2 profile in the last subunit of unit 1 (from 82.8 to 100 m depth). The logs are also well superimposed in the above subunit (from 61.5 to 82.8 m depth) except around 77 and 62 m depth, where the values of F from MC10 and MC11 are respectively lower and higher than the values from MC2. In unit 2, the curves follow the same trend in overall but are not well superimposed between 45 and 50 m depth and then between 55 and 59 m depth, which correspond to karstified corals-rich zones that are easily identified on the borehole optical image.

These logging profiles and cores data display several zones of rapid changes in porosity, with corresponding changes in formation factor and acoustic velocity, which are often located at a limit between two geological units or subunits, and just below a karstic zone. Three of these zones were selected to be more detailed studies. The first one is located between 24.8 and 25.95 m depth in borehole MC10 (referred as MC10-25), where the lowest porosity value was found on MC2 plugs. The second one is between 37.1 and 37.2 m depth in borehole MC11 (referred as MC11-37), which is close to the current water table level. And the last zone is located between 61.2 and 61.7 m depth in borehole MC10 (referred as MC10-61), which is the beginning of the mixing zone of freshwater and saltwater. Figure 9.3 presents longitudinal XRMT images of the three zones, with two cross section images taken at the top and at the bottom of each zone showing the drastic change in porosity happening over a few cm only.

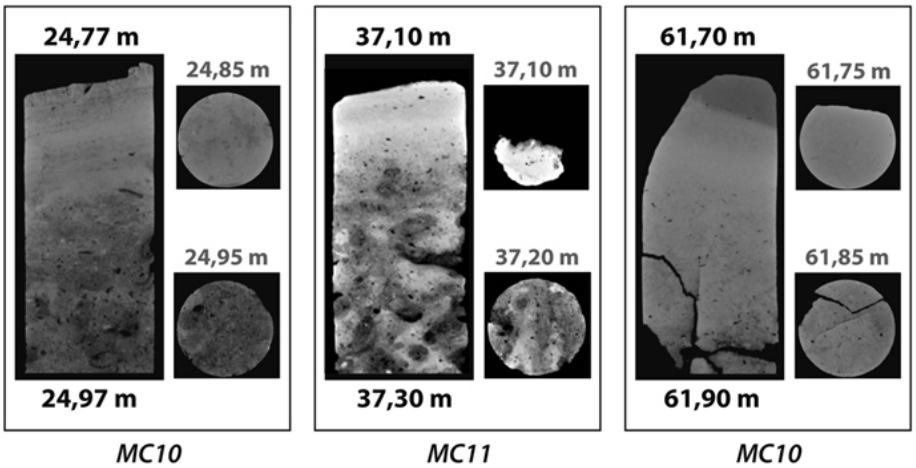


Figure 9.3. XRMT longitudinal and cross sections images (resolution of 190 µm horizontally and 625 µm vertically) of the three low porosity zones: MC10-25 (24.78 to 24.95 m depth), MC11-37 (37.1 to 37.2 m depth), and MC10-61 (61.7 to 61.9 m depth).

Figure 9.4 presents the petrophysical data for the three zones. The results are displayed in four graphs which are cross plots of F, V_p, ρ_{ma}, and τ_{mes}, versus ϕ_{exp}.

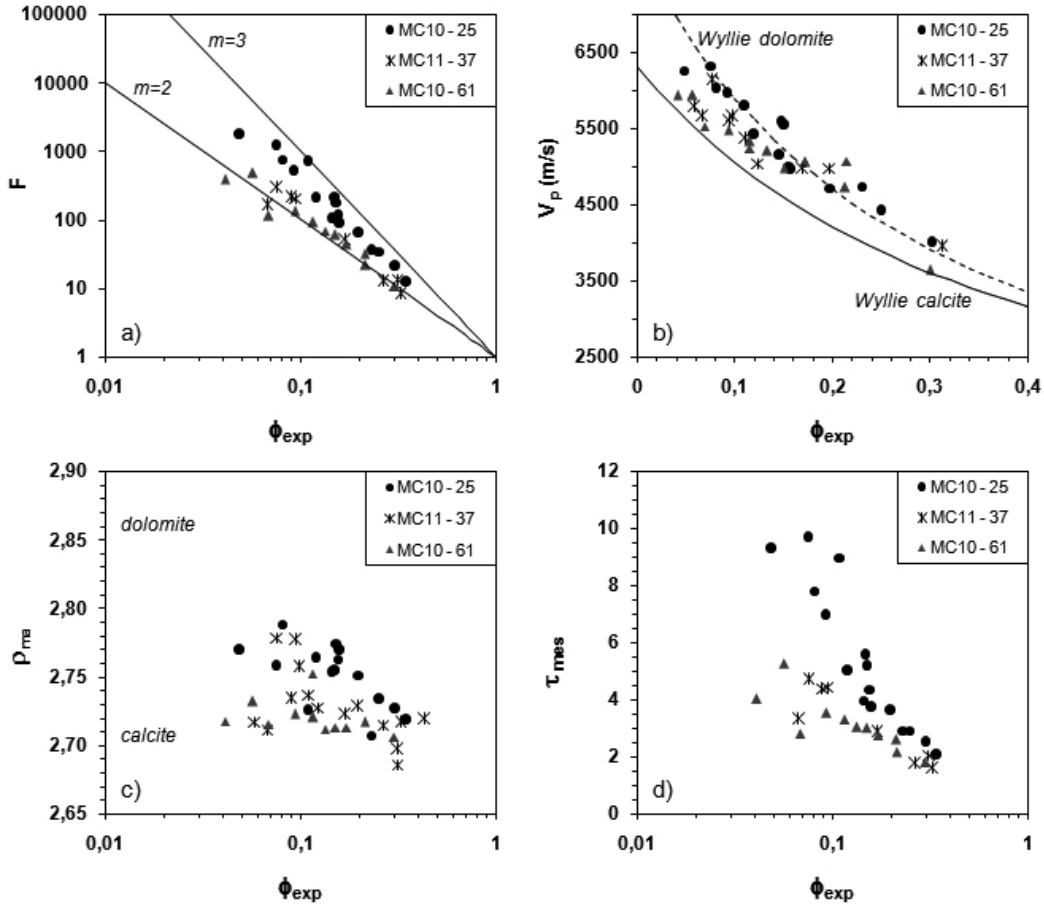


Figure 9.4. Cross-plots of formation factor F **(a)**, acoustic velocity V_p **(b)**, grain density ρ_{ma} **(c)**, and tortuosity τ_{mes} **(d)** versus porosity ϕ_{exp} for MC10-25 (black points), MC11-37 (black cross), and MC11-61 (grey triangle).

The relationships between porosity and electrical resistivity, plotted in term of formation factor, are presented in graph a). Each zone can be described by the Archie's relation (9.2) with mean values for the cementation index m of 2.05, 2.1 and 2.6 for MC10-61, MC11-37 and MC10-25 respectively. However, the samples with the lowest porosities deviate slightly from the linear relationship perfectly followed by the samples with porosity above 10%.

The relationships of acoustic velocity to porosity are presented in graph b) and compared to Wyllie's time average equation (9.4) for calcite (solid line) and for dolomite (dotted line). The grain density data, graph c), show that the samples are mostly composed of calcite, some of them being partially dolomitized, especially for samples displaying low porosity. The expected trend is a general decrease of the velocity when porosity increases. The deviation of the V_p data from the Wyllie's model is lower for the low porous samples. From 14 to 30% of porosity the data are more deviating with an increased underestimation of the measured values by the Wyllie's empirical model.

Graph d) presents the evolution of the tortuosity with the porosity, which is another way to present the results of the first graph but in terms of tortuosity. For each zone the tortuosity

increases when the porosity decreases. The values are around 2 at 30% of porosity and increases to maximum values of 9.8, 4.8 and 5.3 for respectively MC10-25, MC11-37 and MC10-61, which are achieved around 7% of porosity for MC10-25 and MC11-37 and around 5% of porosity for MC10-61. Then the values are a bit lower for the less porous samples.

According to these results, the very low porosity samples follow a different trend than the other ones. The zone MC10-25 was then selected for a more detailed study of the pore structure.

The evolution of the petrophysical properties of MC10-25 with depth are presented in Figure 9.5. The data highlight two different zones within this zone: the top, from 24.78 to 24.85 m depth (black dots) and the bottom, from 24.85 to 24.96 m depth (grey dots). The porosity ϕ_{exp} decreases from 14.9 to 4.8% in the top part and then increases again until 40% in the bottom part, which corresponds to the average value for the porosity above and below the entire zone. The values of porosity determined from mercury intrusion porosimetry (ϕ_{Hg}) for sample A and N are similar to ϕ_{exp}. The top of the zone is partially dolomitized, with a maximum value of 50% dolomite for sample G. Samples B and C have lower values of grain density than the other samples of this zone. The results for sample B are not reported because density was lower than 2.70 g/cm^3. The dolomite content decreases with depth in the bottom part and the last samples of the zone are pure calcite. The formation factor increases and then decreases as the porosity decreases and increases. The values are however much higher in the top part, with an average of 795 and a maximum value of 1834 for sample F, than in the bottom part, where the average value is 80. The sample Q was unfortunately broken during the electrical resistivity measurements, so there are no further petrophysical results available for this sample. The cementation index decreases with depth throughout the entire zone, from 2.8 to 2.4. The tortuosity exhibits higher values in the top part than the bottom one, with an average of 7.7 and 3.5 respectively. The maximum value is reached for sample E, which is not the tightest sample. It is also the case for the acoustic velocity, which follow the same trend than the tortuosity, and in general than the formation factor. The values are again much higher in the top part (average value of 5950 m/s) than in the bottom part (average value of 4820 m/s). Sample P was broken during the acoustic measurements. The permeability k is about 8.10^{-14} m² (80 mD) in the top of the zone and then drops to values of 2.10^{-18} m² (2 μD) or below the detection limits for the tightest samples and then increases to values around 4.10^{-15} m² (4 mD) in the bottom zone.

XRMT images are available for these samples, apart from E and H. A first look at the raw data indicates that the pore structure is similar for A, B, C and D, for F and G, for I, J, K and L, and then for M, N, O, P and Q. The data were then analyzed for one sample of each group: A, F, K and N. Sample A was segmented into two phases: the solid rock matrix (in white) and the macroporosity (in black) and the samples F, K and N were segmented into three phases: the solid rock matrix (in white), the macroporosity (in black) and the microporosity (in grey), which consists in voids and material. An example of a slice after segmentation is shown for each sample in Figure 9.6.

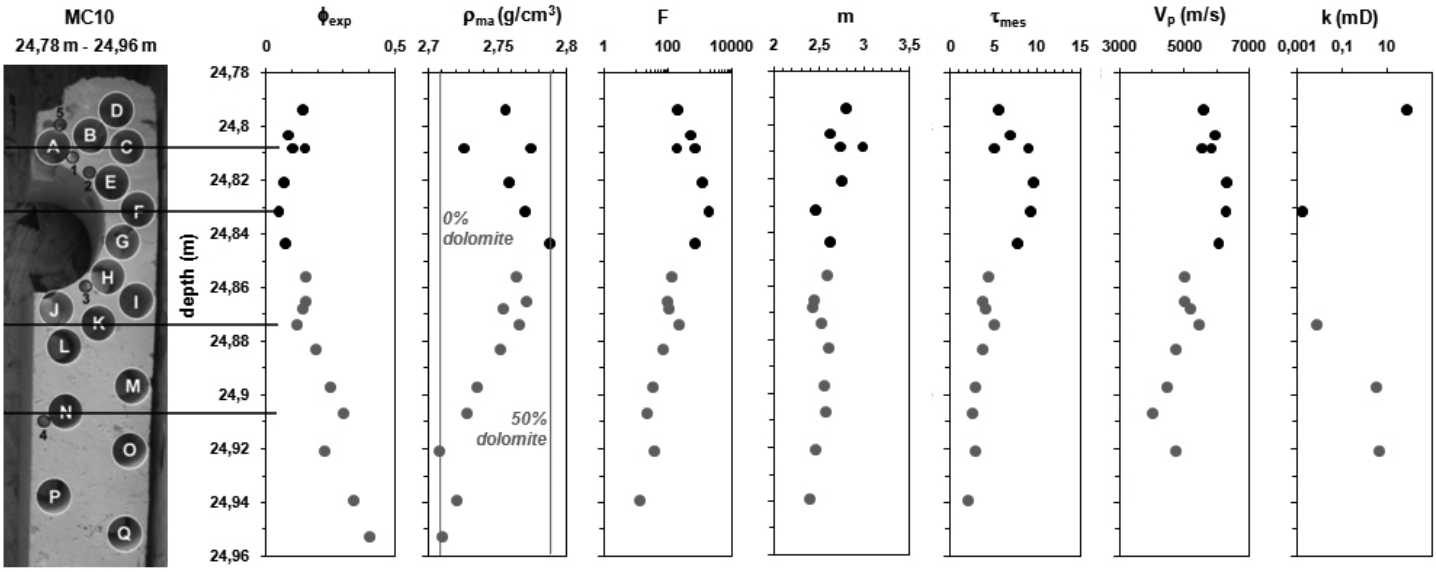


Figure 9.5. Evolution with depth of the measured petrophysical parameters at MC10-25.The plugs location is given on the picture (left). This studied portion of the reservoir can be separated into a top zone (black dots) and a bottom zone (grey points).

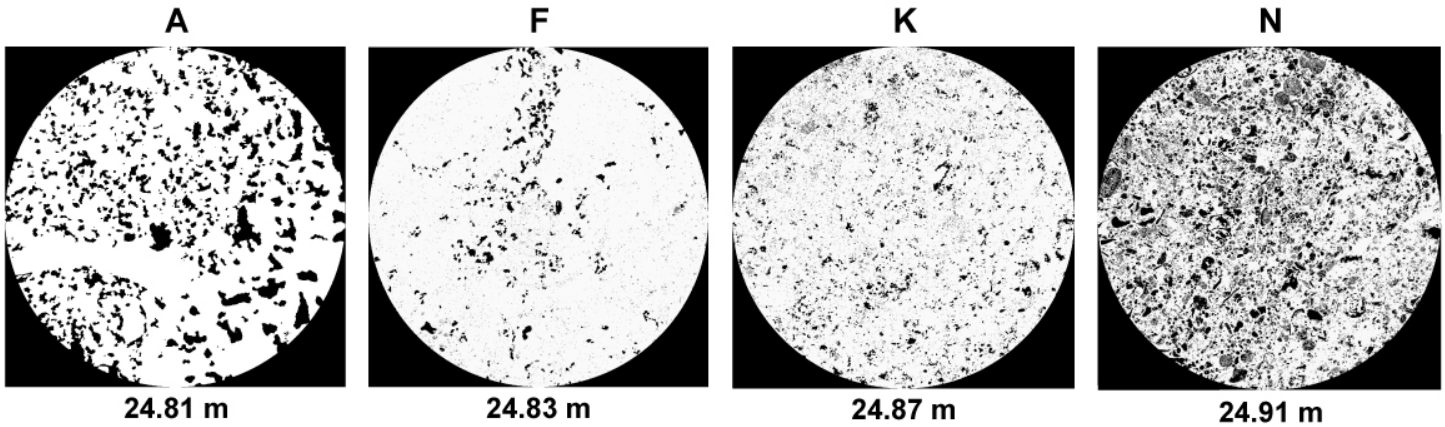


Figure 9.6. Numerical cross section (slice) through the 3D XRMT images for samples A, F, K and N. Pixel size is 5.06 µm (white : rock matrix, black : macroporosity, grey : microporosity).

In the top zone of MC10-25, represented by sample A, the pore structure consists in a compact matrix, with vugs. Then there are less and less pores with depth, the size of the pores becomes smaller and the matrix becomes microporous, as can be seen in sample F. Then the size of the pores doesn't seem to change but there are more pores and so the porosity is higher in sample K, with a high proportion of microporosity. Then in sample N pores are a bit larger and more numerous, the matrix is still microporous and there are many bioclasts.

The fractions of the macroporosity and microporosity phases were calculated for the entire tomographied samples and then the percolating clusters were established in order to study the

connectivity of the porosity. Sample A has a total porosity of 18.2%, which consists in the total macroporosity only. There is one percolating cluster with a porosity of 14.7% (81.1% of the macroporosity), and all the connected porosity (percolating cluster + clusters connected to at least one boundary) is of 14.9% (82.1% of the macroporosity). The samples F, K and N have both macroporosity and microporosity phases, with respective proportions of 44.8% and 55.2% for sample F, 33.5% and 66.5% for sample K, and 33.7% and 66.3% for sample N. For all these samples no percolating clusters were found for the macroporosity phase. Also no percolating clusters were found for the macroporosity+microporosity phase for sample F whereas a connected porosity of 4.8% was measured in the laboratory, and in the case of sample K the connected clusters of macroporosity+microporosity only account for 36.3% of the phase, which represents a total fraction of 4.3% in the sample, much lower than the experimental value of porosity of 11.9%. Sample N has one percolating cluster of macroporosity+microporosity accounting for 94.7% of the phase which represents a fraction of 32.8%, with 11.4% of macroporosity (ϕ_M) and 21.4% of microporous phase (φ_μ). The fraction of voids in the connected microporosity phase ϕ'_μ estimated from the grey levels is 86%. The connected porosity corresponding to the macroporosity (ϕ_M = 11.4%) and the porosity of the microporous phase ($\phi_\mu = \varphi_\mu \cdot \phi'_\mu$ = 18.4%) is then 29.8%.

The results for A and N are summarized in Figure 9.7, a). The experimental data of porosity (ϕ_{exp}) also displayed on the same graph are in good agreement with the computed connected porosity for both samples. Figure 9.7, b) presents the results from mercury injection tests conducted on sample A and N. The curves of the cumulative intrusion versus pore diameter confirm the macroporous nature of the pore space of sample A and the presence of a high fraction of microporosity in sample N. Sample A has a mean pore-throat diameter d_{Hg} of 45.5 µm. Sample N has a much smaller d_{Hg} of 3.9 µm, which is below the resolution of the XRMT and corresponds to the microporosity.

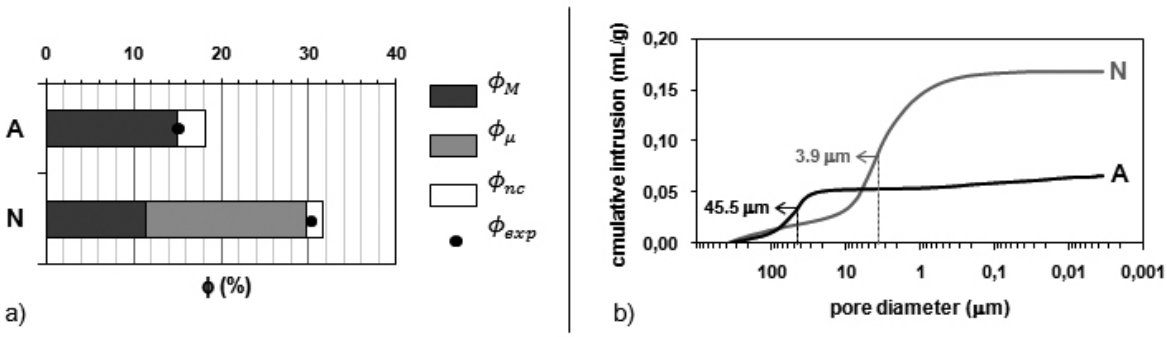


Figure 9.7.a) Connected macroporosity (ϕ_M), connected microporosity (ϕ_μ) and non connected macroporosity and microporosity (ϕ_{nc}) computed from the XRMT images for sample A and N, and comparison with the value of the porosity measured in laboratory with the triple weight method (ϕ_{exp}), **b)** pore-entry size distribution determined with mercury injection tests on samples A and N.

An example of how the microporosity clusters (in grey) act to connect macroporosity clusters (in black) in sample N is shown in Figure 9.8.

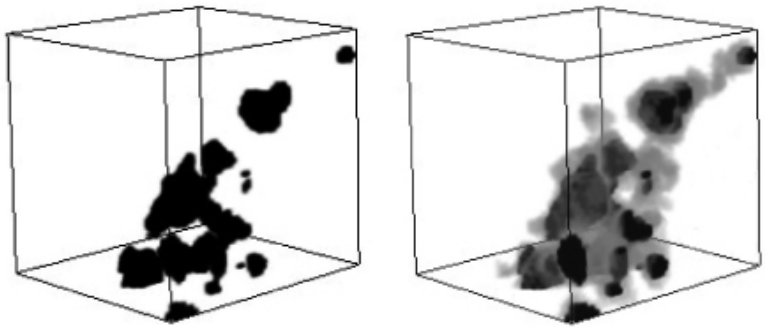


Figure 9.8. Connection of the macroporosity by the microporosity in sample N on a cube of 50*50*50 pixels. The image on the left shows the macroporosity alone (in black) and the image on the right image shows the total porosity: the macroporosity and the microporosity (in grey).

The evaluation of the mobile and immobile domain was conducted on a cube of 510^3 voxels (cubic subsample) considered as a representative elementary volume (REV) for the connected macroporosity of sample A and for the connected macroporosity+microporosity of sample N. Figure 9.9 displays for both samples a 3D representation of the entire connected porosity and the 3D images of the mobile (blue) and immobile (red) domains for the REV with two examples of cross sections. The black voxels on the 2D representation stands for the unconnected porosity and the light grey is the solid rock matrix. Sample A contains a high fraction of immobile zones, representing 65% of the connected porosity, whereas the immobile domain accounts for 14% of the connected porosity in the case of sample N.

The values of porosity computed before and after removal of the immobile domain on the cubic subsample ($\phi_{XRMT}^{(cube)}$) are presented in Table 9.1. The value of porosity computed on the REV before removing the immobile domain is similar to the value of porosity computed on the total sample ($\phi_{XRMT}^{(full)}$) in the case of sample N, but not in the case of sample A. For this last sample, this step was then conducted on a bigger subsample, corresponding to a cylinder of a diameter equal to the diameter of the total sample and a length of 600 voxels (cylindrical subsample). The value of porosity computed on this subsample ($\phi_{XRMT}^{(cylinder)}$) with the immobile domain is yet similar to the porosity of the total sample, and the percentage of immobile zone in that case is 57%.

The electrical tortuosity computed on the cubic and cylindrical subsamples before and after removal of the immobile domain are also displayed in Table 9.1, together with the measured tortuosity. The tortuosity computed on the subsamples ($\tau_{XRMT}^{(cube)}$ and $\tau_{XRMT}^{(cylinder)}$ for sample A and $\tau_{XRMT}^{(cube)}$ for sample N) are higher and closer to the measured values (τ_{mes}) when the immobile domain is taken into account, especially in the case of sample A as it contains a

high proportion of immobile zones and for the cylindrical subsample, which as seen before is more representative of the total sample than the cubic subsample.

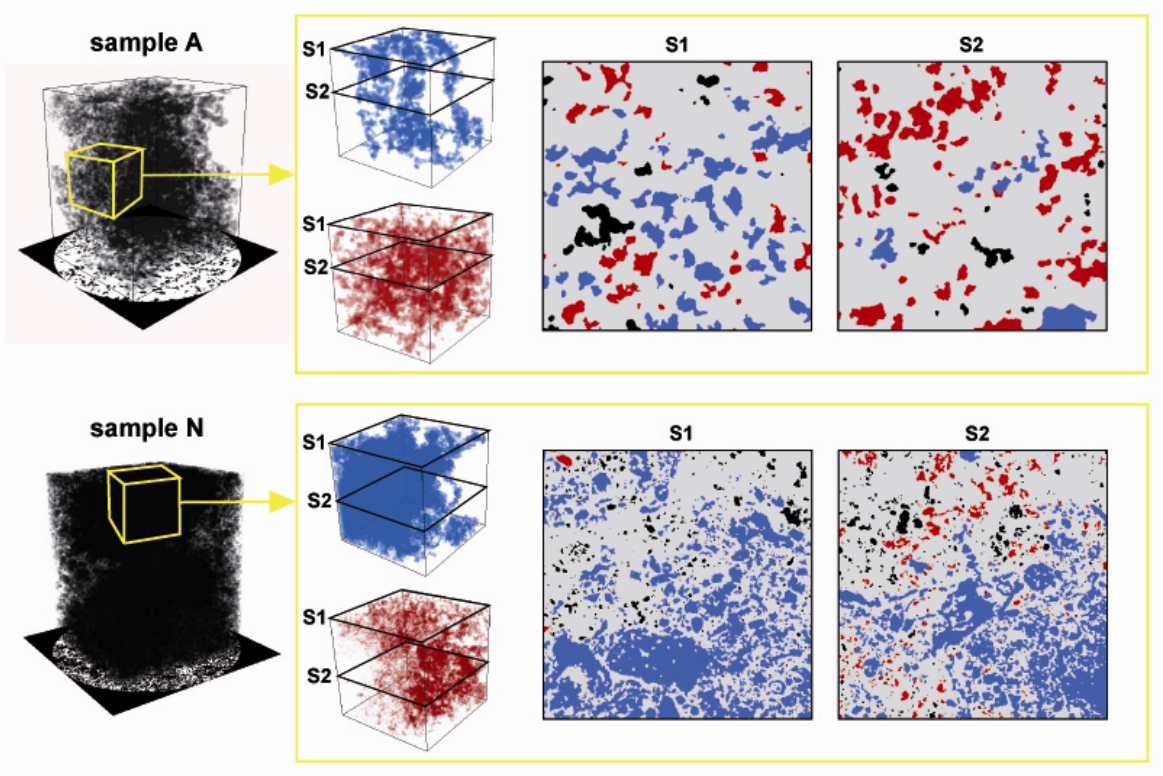


Figure 9.9. 3D representation of the percolating cluster for sample A (macroporosity) and sample B (macroporosity + microporosity), 3D images of the mobile (blue) and immobile (red) fraction of the cluster on the cubic subsample (yellow cube) with two cross sections, S1 and S2, displayed as an example.

		full sample		*cubic subsample*		*cylindrical subsample*	
		τ_{mes}	$\phi_{XRMT}^{(full)}$	$\phi_{XRMT}^{(cube)}$	$\tau_{XRMT}^{(cube)}$	$\phi_{XRMT}^{(cylinder)}$	$\tau_{XRMT}^{(cylinder)}$
sample A	with immobile domain	5.23	0.147	0.17	6.52	0.141	5.24
	without immobile domain			0.058	2.11	0.06	1.65
sample N	with immobile domain	2.57	0.285	0.282	2.59		
	without immobile domain			0.241	2.33		

Table 9.1. Values of the porosity of the percolating cluster computed on the entire sample $\phi_{XRMT}^{(full)}$ and values of porosity and tortuosity computed on the cubic subsample, $\phi_{XRMT}^{(cube)}$ and $\tau_{XRMT}^{(cube)}$, for samples A and N and also on the cylindrical subsample, $\phi_{XRMT}^{(cylinder)}$ and $\tau_{XRMT}^{(cylinder)}$, in the case of sample A. The data computed on the subsamples are given before and after removal of the immobile domain and the values of the experimental tortuosity τ_{mes} are added for comparison.

The pore-size distribution functions $P(x)$ are presented in Figure 9.10, a) and in Figure 9.10, b) in terms of volume fraction: $P(x) \cdot V(x)$, where $V(x)$ is the volume of a sphere of diameter x. The results are displayed for the macroporosity of sample A (A macro), F (F macro), K (K macro) and N (N macro) and also for the microporous phase of sample N (noted N micro envelope). When applying to the microporosity phase (i.e. the ensemble of the voxel clusters denoting the microporous material), pore-size distribution is used to characterize the geometry of microporosity phase envelope, not of the microspores (i.e. pore of size smaller than the resolution) which are, by definition, not identified individually.

The calculation was conducted on the connected macroporosity for sample A and on the macroporosity part and the microporous part of the percolating cluster for sample N. As no representative percolating clusters were found for samples F and K, the calculation was made on the total macroporosity of the samples. The macroporosity of sample A exhibits pores with a maximum diameter d_{MAX} of 525 µm and a dominant pore-size diameter d_{DOM} of 84 µm. Sample N also contains macropores that can reach almost 500 µm of diameter but has a lower d_{DOM} (50 µm). The biggest macropores of samples F and K are smaller, with respective d_{MAX} of 290 µm and 350 µm and the d_{DOM} of these samples is lower (40 µm and 36 µm for F and K respectively). The microporosity envelope of sample N has a much lower d_{DOM} (16 µm), with no pore diameter exceeding 90 µm. Although a significant part of the microporous phase of samples F and K is below the XRMT images resolution, the pore-size distribution study of the visible part of the phase indicates a dominant diameter d_{DOM} below 10 µm.

The chord-length distribution functions $C(x)$ are displayed in Figure 9.10, c). The calculation was made on the exact same objects than for the pore-size distribution (A macro, F macro, K macro, N macro and N micro envelope). Maximum chord-lengths, l_{MAX}, of 1396 µm, 643 µm, 1093 µm and 1553 µm were found for the macroporosity of samples A, F, K and N respectively, with respective mean chord-lengths, l_C, of 110 µm, 58 µm, 138 µm and 136 µm. The l_{MAX} and l_C are lower for the microporous phase of sample N, with values of 405 µm and 34 µm. It is even lower for the visible part of the microporous phase of sample F and K, with l_C below 20 µm.

Figure 9.10, d) presents the evolution of the specific surface S/V, the mean curvature B/V and the Euler characteristic E/V of the macroporosity from sample A to sample N. The computed fraction of microporosity in the samples, φ_μ, as well as their measured porosity, ϕ_{exp}, and permeability, k, are also plotted on the graph. The value of S/V is 8.4 m^{-1} for sample A, then is much lower for sample F, with 2.7 m^{-1}, and then increases again, with 7.6 m^{-1} for sample K and finally 19 m^{-1} for sample N. The evolution of B/V is quite similar, with values of 10.7 mm^{-2}, 9.1 mm^{-2}, 46.9 mm^{-2} and 100 mm^{-2} for samples A, F, K and N respectively. E/V is negative for sample A (-20.9 mm^{-3}) and then positive for sample F (25.9 mm^{-3}), K (296 mm^{-3}) and N (286 mm^{-3}) with higher values found for K and N.

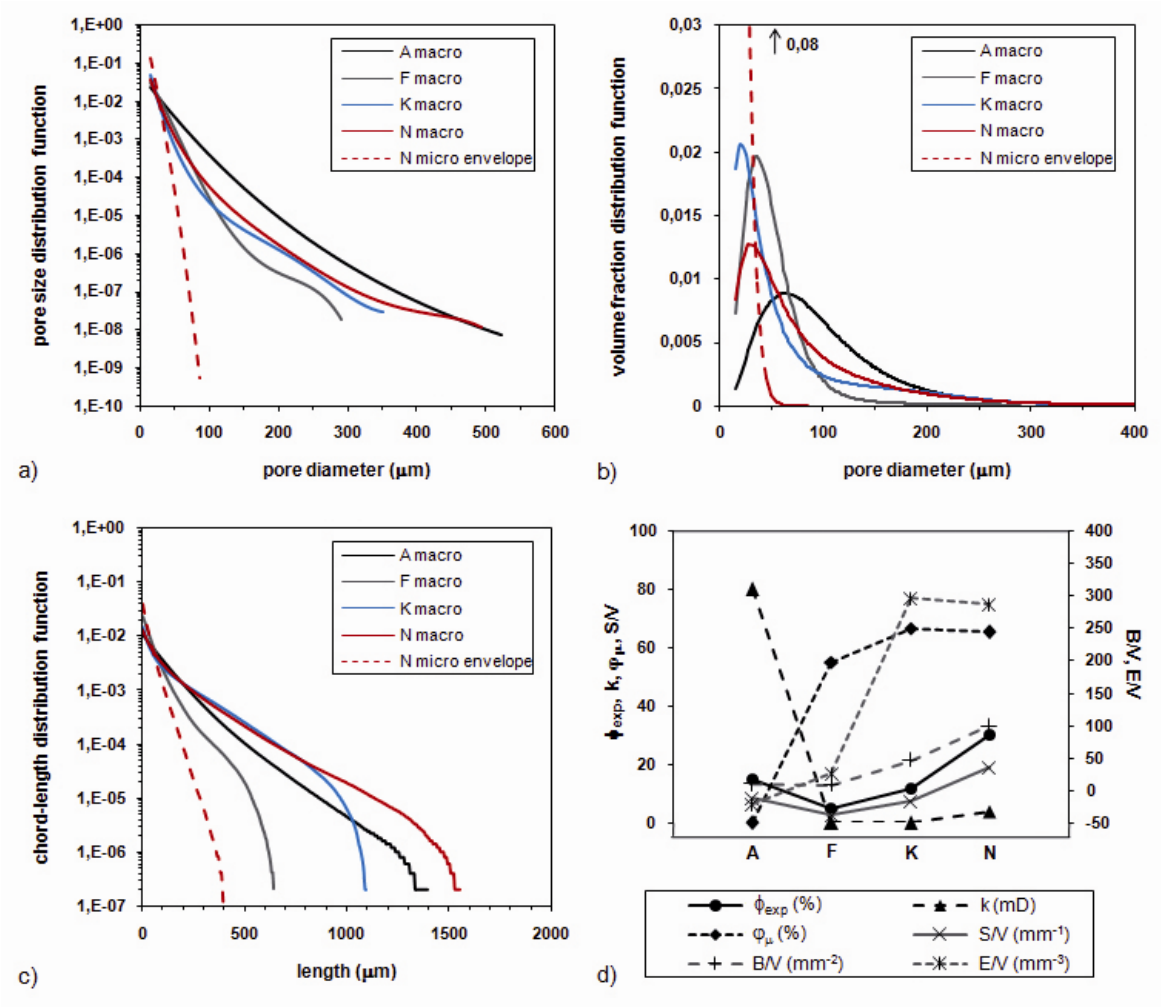


Figure 9.10. Graphs of pore-size distribution function, **a)**, volume fraction distribution function, **b)**, and chord-length distribution function, **c)**, for the macroporosity of sample A, F, K and N and also for the microporous phase of sample N, and **d)** evolution of the Minkoswki densities (S/V, B/V and E/V) of the macroporosity from A to N plotted together with the porosity ϕ_{exp} and permeability k of the sample, as well as its fraction of microporosity φ_{μ}.

The Minkoswki densities of the microporous phase of sample N were also calculated but not added on the graph. The specific surface is higher, with a value of 57 m^{-1}, the mean curvature is negative (-12.9 mm^{-2}) and so is the Euler number (-5590 mm^{-3}).

The major petrophysical properties and morphological parameters of samples A, F, K and N are summarized in Table 9.2.

		petrophysical measurements						connectivity and mobility information			morphological parameters				
		ϕ_{exp}	F	m	τ_{mes}	V_p (m/s)	k (mD)	φ_μ (%)	*connected* network	*immobile zones* (%)	d_{DOM} (μm)	l_C (mm)	S/V (mm^{-1})	B/V (mm^{-2})	E/V (mm^{-3})
A		0,149	183	2.74	5.23	5574	80	0	macro (82%)	65	84	110	8.4	10.7	-20.9
F	macro	0,477	1834	2.47	9.35	6270	0.002	55.2	micro+macro ?	-	40	58	2.7	9.1	25.9
	micro										< 10	< 20	-	-	-
K	macro	0,119	216	2.52	5.07	5450	0.007	66.5	micro+macro ?	-	36	138	7.6	46.9	296
	micro										< 10	< 20	-	-	-
N	macro	0,301	21	2.57	2.57	4021	4	66.3	micro+macro (95%)	14	49.6	136	19	100	286
	micro										16.5	34	57	-12.9	-5590

Table 9.2. Summary of the petrophysical and percolation properties and morphological characteristics of the samples A, F, K and N. (The symbol "-" indicates that no data are available and "?" stands for an assumption).

9.4. Discussion

9.4.1. Acoustic velocity and electrical resistivity relationships to porosity

The comparison between the logging profiles and core data highlights the high heterogeneity of unit 2 compared to unit 1: the results are almost superimposed in the unit 1 which consists in overall quite homogeneous micritic packstones, whereas there is some discrepancy in the unit 2 where highly heterogeneous reef barrier deposits are found, with alternating tight zones and highly porous zones or karsts. Downhole *in situ* geophysical measurements are integrating methods giving average values on a global surrounding volume and the tools take a measurement every 5 cm. For instance a layer of cemented calcite of a few cm located between two karstic zones can be missed. If a plug is taken in that particular layer the data will exhibit low value of porosity and high values of formation factor and p-wave velocity. But as plugs cannot be cored if large vugs are present, the core data are representative of the massive rock parts only, and some zones can appear as low porous whereas at meter scale they are highly porous as they contain vugs, molds and karsts. It is the case of the bottom of the reef barrier unit, between 55 and 60 m depth, where the porosity values measured on cores are low but large cavities are visible on the borehole optical image. Other factors can lead to differences between logging profiles and core data, such as the measurement direction, the saturation of the sample, the pressure or the temperature and the

measurement frequency. The difference of the frequencies used to measure V_p on plugs and in the borehole might account for the variation of the order of magnitude between the core and the log measurements. Both data are complementary, and also logs can be useful when the core recovery is poor and plugs can be taken where logs cannot be recorded.

Between 55 and 59 m depth, F and V_p do not evolve in the same way and it is also where the V_p profiles from the three boreholes are showing the more differences. This particular karstic coral zone has encountered many dissolution and precipitation processes that have highly modified the original depositional rock fabric, resulting in an indurate bioclastic calcite with vugs, molds and cavities. In such rocks submitted to repetitive and complex diagenetic processes the porosity, formation factor and velocity can have different behavior than those expected: for example, the dissolution of fine material blocking the pore throat after a recrystallisation event will highly reduce the resistivity without significantly affecting the velocity. But an increase of a poorly connected porosity, molds or vugs, will not lead to a dramatic decrease in F (Jackson et al., 1993). Different values of F and V_p can be found for samples with the same porosity, as can be seen on the core data of MC2 and of the three detailed zones. Differences are visible between the three zones. Although there are all characterized by a drastic reduction of porosity caused by a highly indurated phase, the porosity types vary from one zone to another: the porosity at MC10-61 and MC11-37 is mostly intergranular, with few vugs found in the case of MC11-37. The porosity at MC10-25 displays more vugs. The formation factor is higher for that zone, which is in good agreement with Verwer et al. (2011) results and so is the cementation index, with the highest values of m found for the most vug-rich samples, as suggested by Focke and Munn (1987). Velocities are also higher for MC10-25. The samples of MC10-25 are more dolomitized but Anselmetti and Eberli (1993) showed that the changes in mineralogy cannot explain large variability in velocities. Conversely, the pore type maybe at the origin of the higher values of $V_{p,}$ as noticed in all the previously cited studies, however the difference is less noticeable than for the electrical resistivity. Verwer et al. (2008) conducted acoustic measurements on plugs from the same platform in Mallorca and concluded that there were no clear trends of influence of the pore type on velocity for their data set. For the three zones, whereas the tightest samples (below 10% of porosity) have velocity values closer to the ones predicted by Wyllie's equation, especially for MC11-37 and MC10-61, these samples are the ones that deviate the most from the Archie's model. Wyllie's equation is usually valid in the case of an intergranular porosity (primary porosity) while the results can show discrepancy in the case of secondary porosity resulting from dissolutions or fractures and Archie's model can be applied to sedimentary rocks with porosity from 5 to 40% (Guéguen and Palciauskas, 1994). The tight part of the three zones consists in a well-cemented matrix and the more porous part contains many dissolved bioclasts. Although it is not a primary porosity, the porosity of the tight part is located between grains or crystals in a homogeneous way and is more similar to a primary porosity than the rest of the zone, which is highly heterogeneous, with many molds, and can then lead to the reported deviation. In the tightest part of the zones, the rock is almost crystalline with very few pores and has seen previously an increase of a separated porosity will not have a significant impact on the electrical properties since this type of porosity have

only a small contribution to the measured resistivity. This might explain that when porosity decreases, F is not increasing much.

All these data confirm that the porosity alone is not sufficient to explain electrical and acoustical behavior in carbonates. The classical pore-type classifications such as given by Choquette and Pray (1970) and Lucia (1995) do not always present clear correlations with the petrophysical data. Also in such heterogeneous carbonate rocks distinct pore-types can be found at the same depth, which jeopardize differentiation of a sample from another, using porosity type considerations only. Other parameters such as the geometry and topology of the pore space are needed in order to better characterize the structure.

9.4.2. Characterization of the pore network by XRMT

Within MC10-25 some samples presents different values of F, V_p and so m and τ_{mes} for a given porosity (around 15%). The XRMT images clearly identify two zones with a different pore structure, corresponding to the two zones having different petrophysicalproperties.

The top part (around sample A) corresponds to a solid rock matrix containing only macropores consisting in large dissolution vugs. Some of them are isolated from the pore network formed by the connected ones. The proportion of dead zones is high and a small subsample is not especially representative of the connected porous network since it is located in some parts of the sample. The bottom part (around sample N) differs significantly from the top part, with a highly microporous matrix, still some cemented elements and many macropores consisting mostly in vugs and dissolved bioclasts. The observation of two-dimension slices of sample N showing many macropores and given the high porosity of the sample, one would think that the macroporosity forms a connected network. However the cluster calculation reveals that these macropores are only connected by the microporosity. The mercury injection tests indicate that the mean pore-entry effective for the percolation of a non-wetting fluid is smaller than what we defined as macropores. This confirms that microporosity controls the connectivity of the pore space and the permeability of the sample. The total resulting connected pore network in sample N has a much lower proportion of immobile zones and is quite homogeneous: a small subsample is representative of the sample. For both samples, the value of the computed connected porosity is in good agreement with the value of porosity measured in laboratory with the triple weight method and the mercury intrusion porosimetry. In the case of samples F and K, no or few percolation clusters were found, whereas porosity measurements tell us that the sample contains some non-negligible accessible porosity. The pores visible at the resolution of 5.06 μm are probably connected by microporous clusters with a pore size lower than 5.06 μm. These samples cannot be segmented properly at this scale: whereas the segmented macroporosity is surely correct as for samples A and N, the segmented microporosity cannot be, since a part of the phase is not visible at this scale. These combined results show that XRMT images analysis can be very efficient in the determination of the porosity of a porous media and its connectivity,

considering that the smallest porosity involved in the studied processes has a size bigger than the resolution of the XRMT images. The presence of micropores smaller than 5 microns can be confirmed on XRMT images of smaller samples allowing higher resolution. For example a resolution of 0.42 μm can be reached with samples of 2 mm diameter. Scanning Electron Microscope observation of thin sections can also be used to have qualitative appraisal of the microporosity structure, but the two-dimension nature of this imaging technique prevent any quantitative appraisal.

For samples A and N, the electrical tortuosity computed from the XRMT images is similar to the one calculated from the measured porosity and formation factor, when the immobile zones are included in the pore network. The result is more obvious for sample A as it contains more immobile zones. When calculated on the connected pore network after removing the immobile domain, the tortuosity is much lower. Katsube et al (1991) attempted to remove the effects of pocket porosity, which they define as dead end pore space and enlargements along the flow path, and proposed a formula to calculate a “true tortuosity” giving much lower values of tortuosity that they considered as a better measure of the actual sinuousness of the pore channels traversing the rocks.

Morphological parameters are also calculated from the XRMT images. One should note that the three-dimension aspect of these methods is again of great importance when it comes to pore geometry characterization. When working with fewer than three dimensions, one doesn’t know what part of the pore the selected slice intersects (Nimmo, 2004). Cocker and Torquato (1995) especially insisted on the intrinsically 3D nature of the pore-size distribution measure, as it reflects connectedness information about spherical regions of given radii, and which therefore should not be obtained from plane measurements such as thin section images analysis.

The results of the pore space morphology confirm the change in structure from sample A to sample N: in addition to the differences already pointed out above, they also present different pore-size distribution, chord-length distribution and Minkowski densities. The combined data of mean pore-size d_{DOM} and chord length l_C shows that samples K and N have more elongated pores, or pore networks, than samples A and F. The specific surface and mean curvature of the macroporosity are progressively increasing from sample F to sample N, indicating an increase in the complexity of the macropores with depth and the values for that last sample differs significantly from the ones calculated for sample A. The Euler number data suggest that the connectivity of the macroporosity is high for sample A, very low for sample F and even lower for sample K and N and that the microporosity clusters of sample N are highly connected, which is in good agreement with the connected clusters study. Although the Minkoswki densities were not calculated on the microporous part of sample F and K, one can assume that the results would follow the trend of sample N: higher specific surfaces than the macroporosity, concave curvature (negative mean curvature), and a good connectivity (negative Euler number).

The overall data for sample N show that the macroporosity cluster and the microporosity cluster present distinct morphologies, with very different pore sizes and shapes. If the microporous phase was filling previous macropores, the properties of them would have the same characteristics, which is not the case.

Although it is quite artificial and subjective to delineate individual pores, because a real porous media usually does not contain discrete objects with obvious boundaries, the XRMT image analysis of the pore space proposed in this paper is highly informative of the pore network morphology and topology.

9.4.3. Influence of the pore structure on petrophysical and flow properties

Now let us compare two samples from the two different zones presenting similar order of magnitude of porosity: sample A (ϕ_{exp} = 14.9%) and sample J (ϕ_{exp} = 14.4%). Sample A belongs to the top zone which contains large simple pores, whereas sample J, located close to sample K, belongs to the bottom part characterized by macropores connected to the network only by a small intricate microporosity (smaller pore-size and higher specific surface). Sample A presents higher values of acoustic velocities (V_p = 5570 m/s), formation factor (F = 183), cementation index (m = 2.74) and electrical tortuosity (τ_{mes} = 5.23) than sample J (V_p = 5180 m/s, F = 110, m = 2.42 and τ_{mes} = 3.98). These results suggest that higher values of p-waves are expected for a pore space having larger pores and a smaller specific surface suggesting a simple network. It also shows that such a network presents a higher electrical resistivity than a complicated pore structure dominated by micropores. These results derived from analysis of 3D images confirm the work of Weger et al. (2009) and Verwer et al. (2011), who both quantified the pore structure in 2D.

The difference of pore structure between the two zones is even more visible on the permeability, which is about 4 orders of magnitude smaller for J ($k \approx 0.008$ mD) than for A ($k \approx 80$ mD).The major difference between the two samples is the size of the pore-diameter connecting the pore network which appears to seriously limit the flow of fluid, as previously reported (Kozeny, 1927; Carman, 1937; Gouze and Luquot, 2011). The formation factor and the tortuosity are often used as a measure of flow efficiency and the Kozeny-Carman equations incorporating these parameters suggest a decrease in the permeability with an increasing resistivity and tortuosity. The opposite is found here: sample A is much more permeable, although it is more resistive and tortuous. These results show that the electrical flow is more efficient in a dense pore network characterized by a high number of pores, even if there are small whereas the hydraulic flow is highly controlled by the size of the pores and will be more efficient when the size of the diameter of the effective hydraulic path is larger. And therefore samples with high resistivity can have high permeability. This data set highlights the non-identity of electrical and hydraulic pathways reported in Clenell (1997).

The comparison between sample F and sample K confirms the high control of the hydraulic diameter on the permeability: although sample K has a much higher value of porosity then sample F, its permeability is not much higher. Because of its extremely low pore-size, the microporosity seems not very effective for controlling the flow properties. And sample N, which is the most porous and less resistive and tortuous sample of the data set is not the most permeable as the macropores are still connected by micropores.

Different modifications of the Kozeny-Carman's empirical equations were tried out in order to estimate the permeability from the porosity by incorporating pore geometry parameters that can be assessed now from processing XRMT images (specific surface, pore-size of the connected network) or measured on cores (formation factor, electrical tortuosity, mean pore-throat). Walsh and Brace (1984) proposed a formulation that appears to be widely used:

$$k = \frac{\phi^2}{2 \cdot F \cdot \left(\frac{S}{V}\right)^2} \quad . \qquad (9.9)$$

This equation relating the permeability to the porosity, the specific surface and the formation factor (or the tortuosity) was reported as successful by Blair et al. (1996). In our case equation (9.9) failed to predict the values of permeability measured on cores. We tested several similar equations found in the literature, but all failed to be applicable to the studied rocks. One should keep in mind that all these relations are generally derived assuming some simple structures of the pore space and incorporate some of the parameters controlling the permeability but not all. Since the flow properties of a rock depend on many interconnected parameters, it obviously impossible to summary all of these interactions in one simple equation, especially for media presenting a wide range of pore sizes and shapes such as carbonate rocks. Yet, the relation (equation 9.10) proposed by Thompson et al. (1987) was remarkably well fitting the results.

$$k = \left(\frac{1}{226}\right) \cdot \frac{{d_c}^2}{F} \quad , \qquad (9.10)$$

where d_c, named the "critical pore size" by Thompson et al. (1987), is the size of the smallest pore invaded by a non-wetting phase at breakthrough conditions and is equivalent to d_{Hg}. The size of the pore-throats that are connecting the pore space seems then to be the most important factor controlling the permeability in carbonate rocks.

9.5. Conclusion

Due to the complexity and variability of their pore network, carbonate rocks of similar porosity may display wide range of electrical resistivity, acoustic velocity or permeability. The influence of the pore structure on these properties, and in particular on the relationships

linking resistivity to porosity, velocity to porosity and permeability to porosity, should then be studied in details. Therefore the pore space morphology including for instance the spatial organization between the different types of pores and throats need to be characterized.

The investigation of cm-scale heterogeneities requires 3D images having a field of view of at least few centimeters and a resolution of the order of few micrometers. In the study we used XRMT images and proposed specific data processing tools that can be used for extracting a set of relevant parameters that quantify the pore size and shape and the architecture of the pore network including its connectivity and tortuosity.

- This methodology improves significantly our ability to perform the necessary multiscale characterization of the 3D pore structure, and as the XRMT methods are non-destructive, the corresponding petrophysical measurements can be conducted on the exact same sample.

- We achieved the determination of the connectivity of the macroporosity and we also identified the presence of microporous cements and their role in assuring the connectivity between the non-connected macropores.

- Once the connected pore network was properly estimated, the electrical tortuosity was efficiently computed in a very short time compared to the measurements in laboratory which recommends at least three or four measurements at different salinities.

- Microstructural descriptors such as the pore-size distribution function, the chord-length distribution function and the Minkowski functional were efficiently computed from the XRMT images and gave precious insight in the size and shape of the connected network, which are major factors controlling the permeability.

The studied reefal carbonate layers display drastic changes of porosity and so petrophysical properties at cm scale. The data showed that:

- in general, the formation factor and the acoustic velocity increase when porosity decreases, but large variations are found.

- The tightest samples strongly deviate from the Archie's law, presenting a lower resistivity than expected. The electrical resistivity is higher for the vugs-rich samples (MC10-25), which also display higher values of the cementation index (m> 2).

- The same trend is observed, but in a much lesser extent, for the acoustic velocity: samples with a vuggy or moldic porosity tend to display higher velocities. Although all samples deviate from the Wyllie's model, the deviation is lower for the tightest samples.

The detailed analysis of the pore structure of one zone (MC10-25) using XRMT images confirmed that:

- samples with large simple pores (high pore-size and low specific surface), such as vugs or molds, have high values of resistivity, velocity, cementation factor and electrical tortuosity, and that inversely, samples characterized by a complex network with small pores (small pore-size and high specific surface) have low values of resistivity, velocity, cementation factor and electrical tortuosity.

- Contrary to what is usually assumed, the most porous and less resistive sample (sample N) is not especially the most permeable and a much less porous and more resistive sample (sample A) can be more permeable. This example illustrates that hydrodynamic flow strongly depends on the critical pore size (very small in sample N) and highly differs from electrical conduction.

This study highlights the remarkable mm-scale heterogeneity of the studied carbonate data set and the strong control that this heterogeneity has on the macroscopic petrophysical and hydrodynamical properties. In reservoir engineering, porosity, water saturation and permeability are usually estimated from downhole acoustic and electrical data using heuristic velocity-porosity, resistivity-porosity and porosity-permeability relationships that have been proven to be successful in sandstones. However, it is shown here that we cannot rely on these relationships in carbonate rocks, precisely because of the combination of two realities: first, heterogeneities occur at scales smaller that than of the integration volume of the borehole geophysical methods (tens to hundreds of cubic centimeters in the best cases) and second, these μm to cm-scale heterogeneities strongly influence the measured macroscopic physical parameters that are then used to evaluate the hydrodynamic properties of the rock. For application to such highly heterogeneous carbonates, we believe that borehole geophysical measurements must be associated with both multi-scale 3D imagery techniques and core-scale geophysical properties measurements in order to describe the scale dependencies of the parameter relationships and obtain pertinent macroscale upscaled rules in fine.

Acknowledgments

TOTAL is acknowledged for providing the funds to conduct this study. We thank Elodie Boller for her precious help in the data acquisition at the European Synchrotron Radiation Facility. We also thank the Environmental Ministry of the Government of the Balearic Islands for their support.

Chapitre 10

Etude expérimentale des interactions eau-roche dans des carbonates : expériences de percolation de mélanges d'eaux

Les propriétés de transport d'une roche carbonatée sont fortement influencées par la morphologie de son milieu poreux, caractérisé par une porosité très hétérogène constituée de macropores de tailles et formes diverses intercalés de micropores qui limitent fortement le transport lorsque la macroporosité est connectée par la phase microporeuse (chapitre 9). Lorsque ces structures sont localisées dans des zones réactionnelles, comme une zone de mélange eau douce – eau salée crée par une intrusion d'eau de mer dans un aquifère d'eau douce côtier, des interactions entre l'eau et la roche s'opèrent et ces structures sont alors modifiées (chapitres 1.3 et 8.1). Et par conséquent les propriétés de transport de la roche sont également amenées à changer. Comment ces interactions eau-roche s'opèrent-t-elles ? Dans quelle mesure la microstructure évolue-t-elle lorsqu'elle est soumise à une interface eau douce – eau salée ? Il est difficile de répondre à ces questions par des observations de terrain uniquement. En revanche, des expériences en laboratoire où l'on peut contrôler les paramètres environnants, caractériser la roche avant et après l'expérience, réaliser des analyses et suivre l'évolution des paramètres clés en cours d'expérience, peuvent aider à une meilleure compréhension des phénomènes.

Ce chapitre présente les résultats des expériences de percolation d'eaux réactives réalisées sur le banc expérimental DIAPOR. Les détails concernant le dispositif expérimental, le choix des roches et des eaux injectées, ainsi que le protocole général figurent au chapitre 7. De nombreuses expériences ont été réalisées afin de calibrer, tester et améliorer le dipositif expérimental. Seules les expériences principales sont présentées par la suite. Le tableau 10.1 résume les conditions de ces expériences et les analyses réalisées à l'issue des expériences. La présentation des expériences dans ce tableau est réalisée dans l'ordre chronologique, par soucis de montrer le cheminement dans la réflexion sur le dispositif, le protocole et les expériences en elles-mêmes (les eaux de mélange à 15% et 45% d'eau salée et l'eau déionisée sont notées respectivement SW-15, SW-45 et DW, et XRMT signifie que l'échantillon a été tomographié à l'ESRF de Grenoble). La caractérisation des roches utilisées pour les expériences (Majorque MC10-94 m de profondeur et Lavoux) est présentée en premier lieu, puis sont détaillés les résultats concernant les expériences de mélange eau douce-eau salée (SW-15 et SW-45) et ensuite les résultats des expériences d'injection d'eau déionisée enrichie en CO_2 (DW et DW+CO_2).

	échantillon	type d'eau	*Q* (cc/h)	*k* initiale (mD)	*k* finale (mD)	temps (h)	pH tank	pH out	analyses chimiques	notes
E4	Majorque	SW-15	100	21	11	27	7,3	7,65	ΔCa= 3 mg/L 0,06% calcite dissoute	mesure de k (21mD)
E7	Majorque	SW-15	10	24	19	45	6,75	7,65	ΔCa= 12 mg/L 0,43% calcite dissoute	mesure de k (20-30 mD)
E9	Majorque	SW-45	10	50	7	115	7,6	7,5 - 7,6	ΔCa entre -4 mg/L et -2 mg/L 0,2% calcite « précipitée »	mesure de k (40 mD) **lame mince** après expérience
L45	Lavoux	SW-45	10	4	1,65	105	7,6 - 7,8	7,5 - 7,65	Δca<0 entre 0 mg/L et -5 mg/L 0,15% calcite « précipitée »	**lame mince** après expérience
E5	Majorque	SW-15	10	100	10	144	7,4 - 7,5	7,58 - 7,5	-	pompes arrêtées entre 60 et 70 h **lame mince** après expérience
E2	Majorque	DW	10	50	24,5	300	5,95	7,6	ΔCa= 15 mg/L 2% calcite dissoute	-
T1	Majorque **XRMT** (formol)	DW (stérile)	10	250-300	22,5	300	5,15 - 5,5	9,6	ΔCa= 16 mg/L 3,9% calcite dissoute	**XRMT** après expérience
LDW	Lavoux	DW	10	**3**	1,8	0-20	-	9,7	ΔCa= 4-6 mg/L DW ΔCa= 30-40 mg/L + CO_2 au total 8,5% calcite dissoute	**lame mince** après expérience
		DW + CO_2		3,27	8,2	20-163	4,8	7,6		
		DW		7,8	5,65	163-345	-	9,5		
		DW + CO_2		5,65	**130**	345-**483**	4,7	7,7-6,7		
E3	Majorque	DW	10	48	7	0-90	-	8,6-9,6	ΔCa= 4,5 mg/L DW ΔCa= 45 mg/L +CO_2 au total 15,7% calcite dissoute	**Lame minces** après expérience
		DW + CO_2		10	37	90-190	4,62	6,7-7,4		
		DW		37	4	190-300	-	8,6-9,6		
		DW + CO_2		4	11	300-430	4,65	6,7-7,4		
		DW		11	6	430-605	-	8,6-9,6		
		DW + CO_2		6	50	605-715	4,7	6,4-7		
E13	majorque **XRMT**	DW	10	50-60	47	0-205	-	7,5	ΔCa= 14 mg/L DW ΔCa= 71 mg/L +CO_2 au total 9,5% calcite dissoute	**XRMT** après expérience
		DW + CO_2		47	130	205-360	4,8	6,7-6,4		

Tableau 10.1. Détail des expériences de percolation dans les carbonates sur le banc expérimental DIAPOR.

10.1. Caractérisation initiale des roches

10.1.1. Majorque (94 m de profondeur)

L'observation et les analyses chimiques des lames minces LM1 et LM2 (figure 7.8) au MEB-E révèlent plusieurs points intéressants. Des images de ces lames minces sont présentées figure 10.1. Les deux lames minces, globalement très similaire, affichent une présence non négligeable de calcite fortement magnésienne (de 60 à 80 %) qui apparaît sous la forme de grains de très petites tailles (images c), d) et e)) allant jusqu'au micron. La matrice est de la calcite faiblement magnésienne (de 0 à 10 %) qui contient des éléments de calcite pure (apparaissant en plus clair) qui correspondent à des bioclastes indurés (images a) et b) de calcite pure. On note que certains peuvent être de taille importante (b)). La microporosité, qui apparaît sur les lames sous forme de zones gris foncé, n'est pas uniquement constituée de calcite fortement magnésienne mais aussi de calcite microporeuse de même composition que la matrice globale.

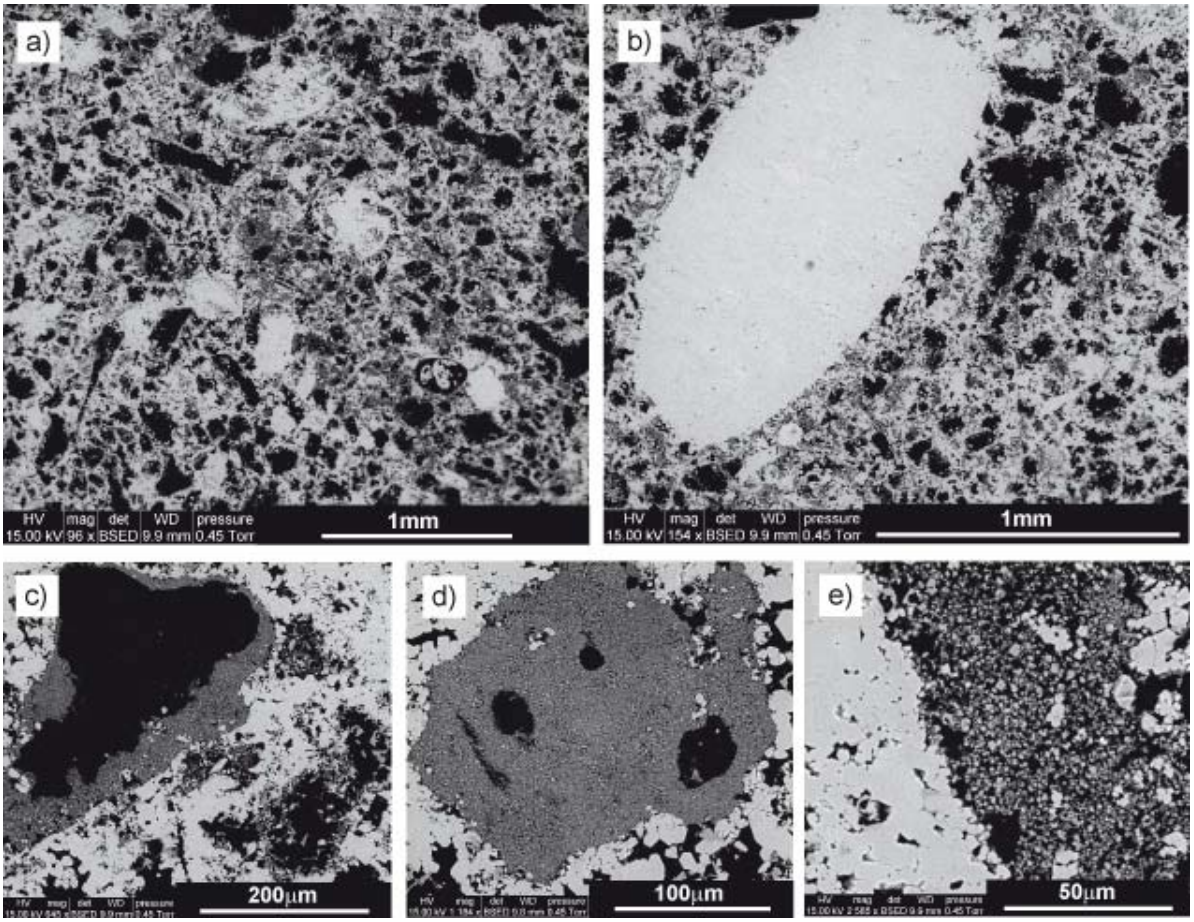


Figure 10.1. Images des lames minces LM1 et LM2 acquises au MEB-E à grande échelle, a) et b), et plus petite échelle, c), d) et e).

La porosité mesurée en laboratoire par triple pesée sur 4 échantillons de la zone de carottage (figure 7.8) varie entre 39.5 et 42.8%. Ces résultats, figurant dans le tableau 10.2, sont comparables avec les données de porosité disponibles à des profondeurs proches dans le même puits et à des profondeurs similaires dans les puits voisins (entre 40 et 44%). La perméabilité de cette zone, mesurée sur des échantillons de 25 mm de diamètre et 25 mm de longueur provenant du puits MC2 et sur des échantillons de 40 mm de diamètre et 60 mm de long des puits MC2 et MC10 varie entre 30 et 180 mD.

échantillon	porosité (%)
P1	41.79
P2	42.57
P3	39.50
P4	42.77

Tableau 10.2. Mesures de porosité réalisées en laboratoire (méthode de triple pesée).

Afin de caractériser la structure initiale des échantillons de Majorque, trois échantillons (T1, E13 et E14 (figure 7.8)) ont été tomographiés initialement à l'ESRF. Seuls les échantillons T1 et E13 ont été utilisés par la suite pour les expériences de percolation réactive. L'observation préliminaire d'images 2D de ces échantillons met en évidence 4 phases correspondant à celles identifiées lors des analyses de lames minces : la matrice (couleur claire), les éléments bioclastiques plus indurés dans la matrice (couleur très claire), la microporosité (couleur foncé) et les macropores (couleur très foncée). Il a donc été choisi d'identifier indépendamment ces 4 phases, en appliquant une segmentation 4 phases, afin de pouvoir les quantifier et les caractériser (forme, taille,…) a posteriori. La figure 10.2 présente trois slice 2D des échantillons T1, E13 et E14 brutes et segmentées.

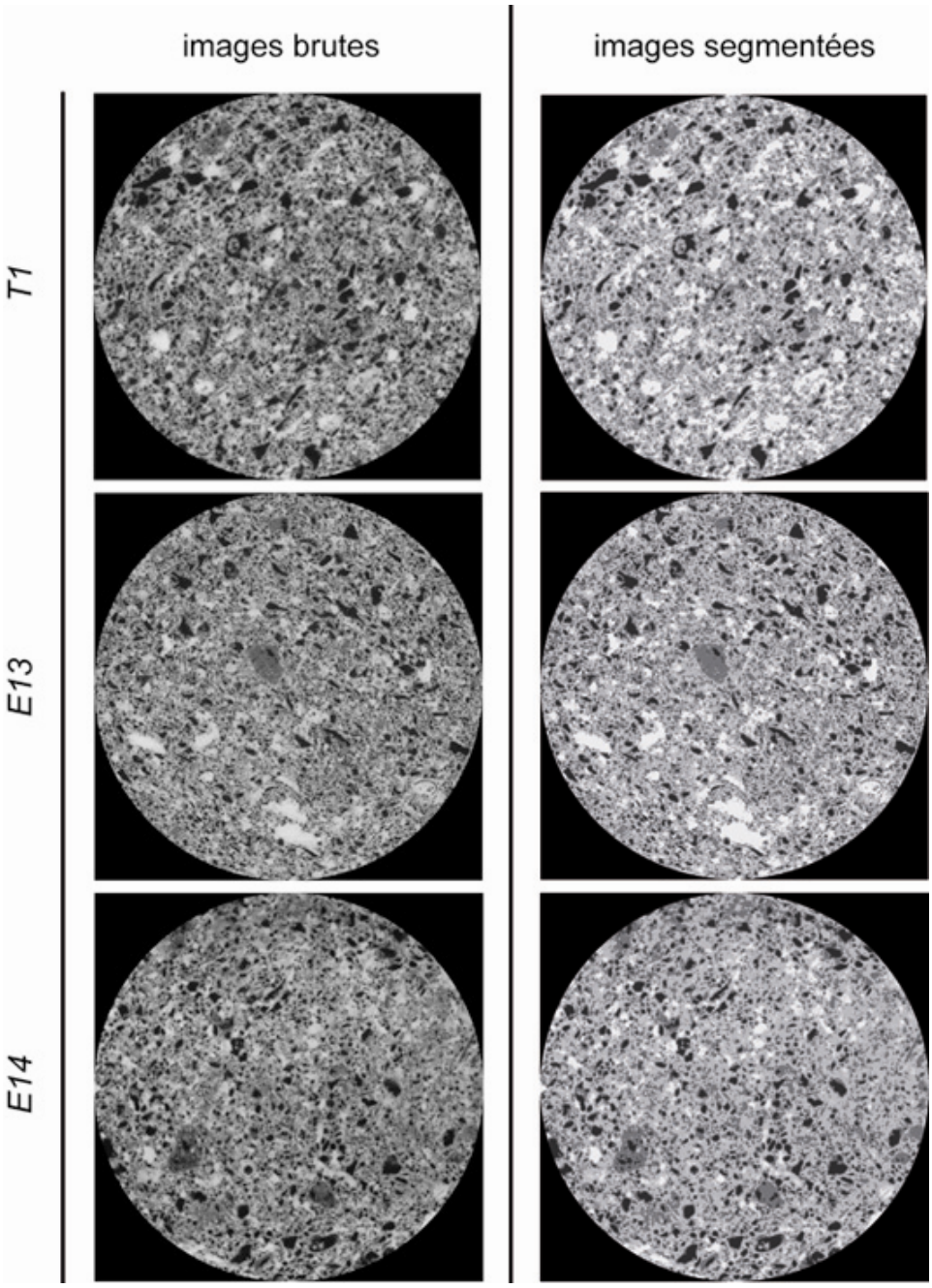


Figure 10.2. Images XRMT en 2D d'une section des échantillons T1, E13 et E14 brutes (gauche) et segmentées en 4 phases (droite), de tailles respectives 1201*1201 pixels, 1561*1561 pixels et 1361*1361 pixels pour T1, E13 et E14, avec une taille de pixel de 5.06 µm.

La figure 10.3 présente les profils des 4 phases dans les 3 échantillons : ils sont relativement stables, avec un peu plus de variations pour la macroporosité et présentent des ratios pour chaque phase assez similaires les uns par rapport aux autres. Ils sont résumés en pourcentage dans le tableau 10.3. Aucun des trois échantillons ne présentent de clusters percolant pour la phase macroporeuse, en revanche lorsque le calcul est réalisé sur l'union des deux phases macroporeuse et microporeuse, le réseau poral formé devient très connecté (98%

environ). La porosité connectée estimée à la partir des analyses d'image de microtomographie varie entre 39.9 et 44.8%.

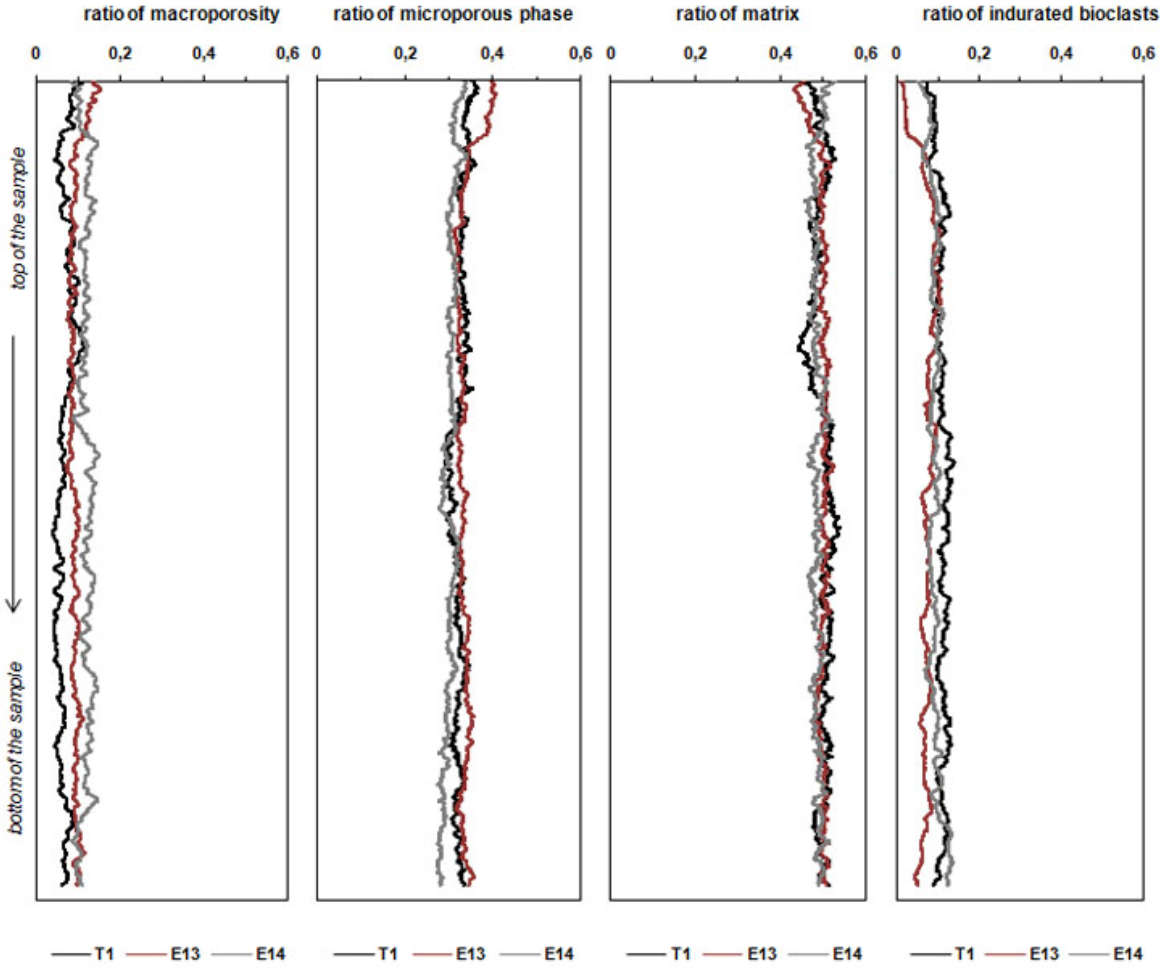


Figure 10.3. Profils de la fraction des phases macroporeuse, microporeuse, matricielle et d'éléments bioclastiques indurés d'un bout à l'autre de l'échantillon, pour les 3 échantillons T1 (noir), E13 (bordeaux) et E14 (gris) de 18 mm de long.

	macropores	phase microporeuse	bioclastes indurés	matrice solide	cluster macro + micro	porosité connectée
T1	9,7	34,7	10,8	44,7	97,1	42,665
E13	11,4	35,7	4,7	48,1	98,9	44,816535
E14	11,9	30,2	9,3	48,5	98,3	39,89997

Tableau 10.3. Quantification des différentes phases (macropores, phase microporeuse, matrice solide et bioclastes indurés) pour les échantillons T1, E13 et E14, puis estimation du cluster percolant et de la valeur de la porosité connectée (en %).

Les résultats de calculs des descripteurs de phase pour les différentes phases et les différents échantillons sont présentés figures 10.4 et 10.5 (distribution de diamètre caractéristique et de longueur de corde) et figure 10.6 (Minkowski).

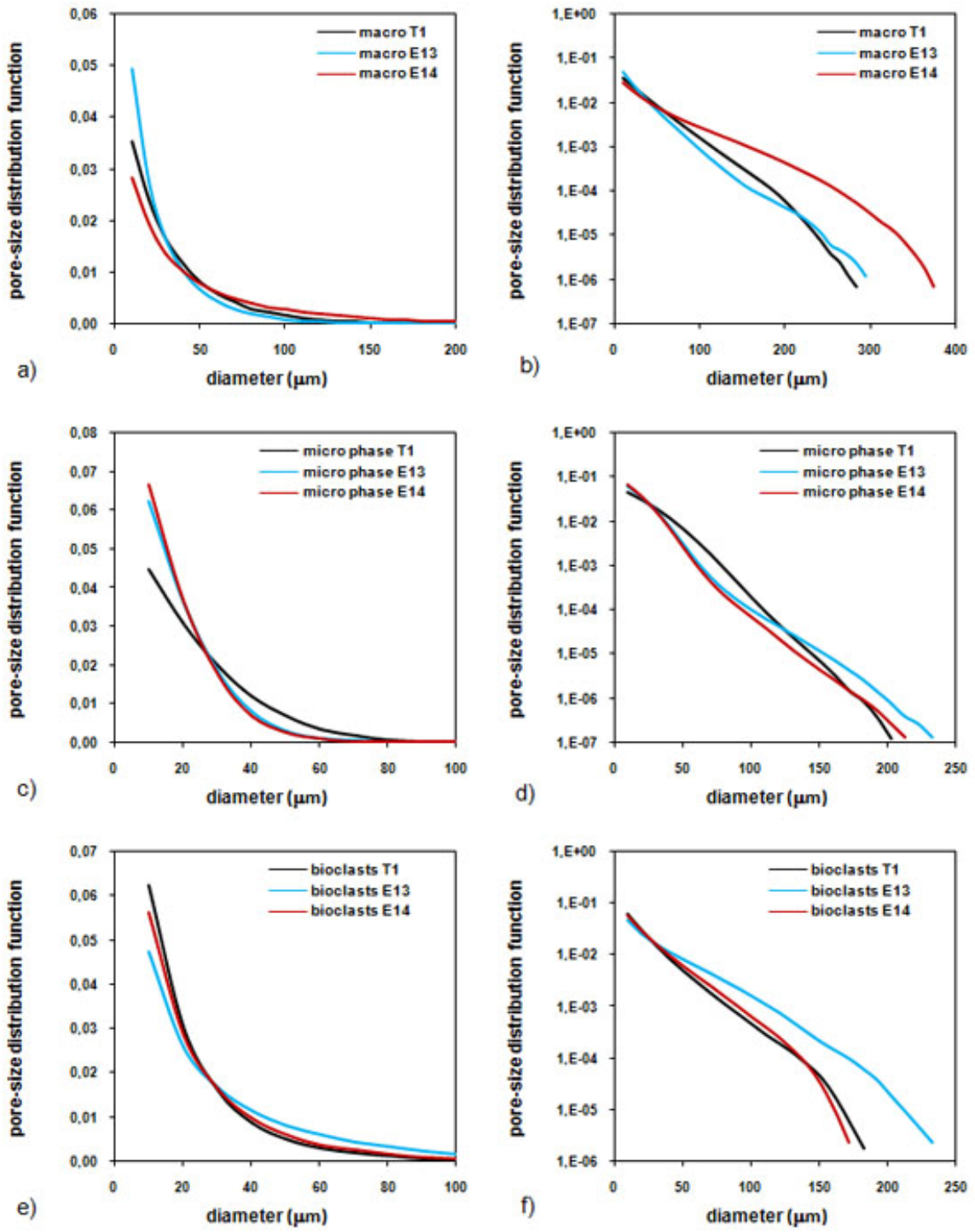


Figure 10.4. Fonction de distribution des diamètres de macropores (graphiques a) et b) en semi-log), de la phase microporeuse (graphique c) et d) en semi-log) et des éléments bioclastiques indurés (graphique e) et f) en semi-log) pour les 3 échantillons :T1 (courbes noires), E13 (courbes bleues) et E14 (courbes rouges).

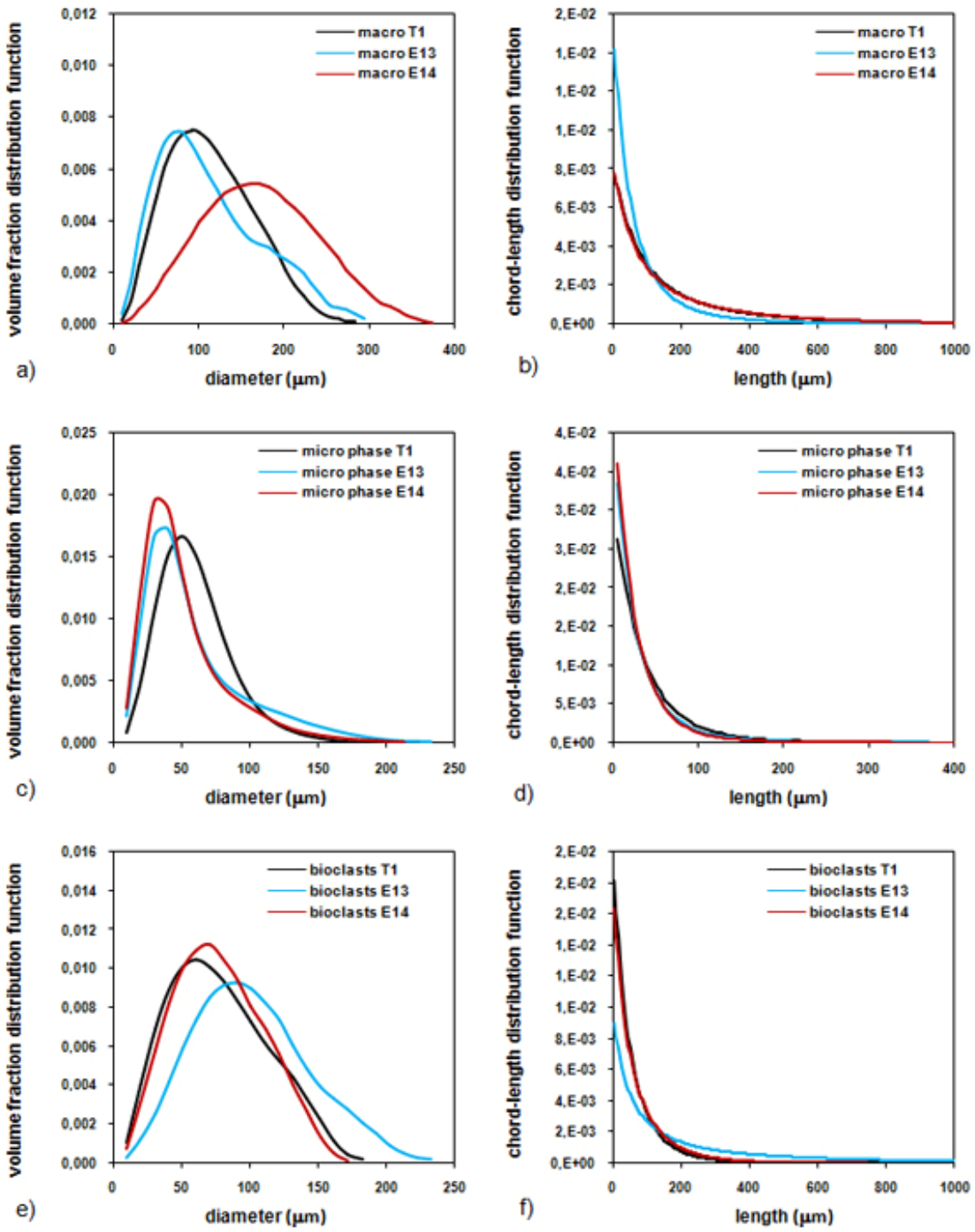


Figure 10.5. Fonction de distribution du volume que représentent les diamètres de macropores (graphiques a)), de la phase microporeuse (graphique c)) et des éléments bioclastiques indurés (graphique e)) et fonction de distribution des longueurs de cordes des macropores (b)), de la phase microporeuse (d)) et des bioclastes (f)), pour les 3 échantillons : T1 (courbes noires), E13 (courbes bleues) et E14 (courbes rouges).

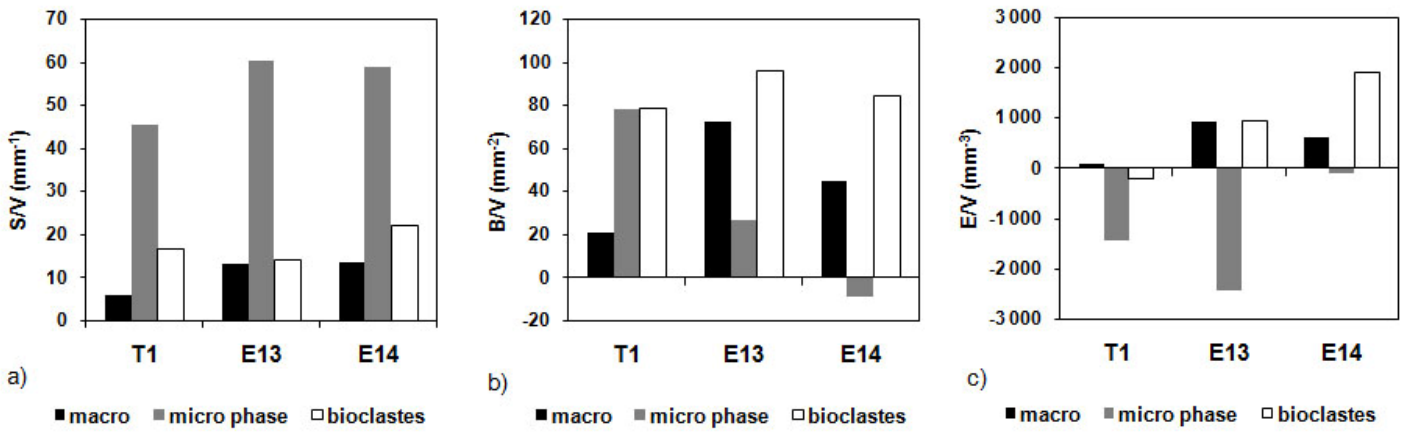


Figure 10.6. Graphiques des nombres de Minkowski (*S/V*, *B/V* et *E/V*) calculés pour les 3 phases (*macro* : macroporosité (en noir), *micro phase* : phase microporeuse (en gris), *bioclastes* : éléments bioclastiques indurés (en blanc)), pour les 3 échantillons (T1, E13 et E14).

La phase macroporeuse apparait encore comme la plus hétérogène, ce qui est en accord avec son origine (la dissolution de bioclastes de tailles et formes diversifiées). Le nombre d'Euler positif pour toutes les phases, sauf pour l'enveloppe de microporosité confirme l'hypothèse de connectivité du milieu par la phase microporeuse mis en évidence par l'étude des clusters percolants des images 3D des divers échantillons.

10.1.2. Lavoux

L'observation au MEB-E des lames minces réalisées sur le bloc de Lavoux (figure 10.7) montre une matrice avec des zones plus cimentées (en gris plus clair) intercalées de pores assez anguleux (en noir) et de zones microporeuses (en gris foncé). Les analyses chimiques locales réalisées sur des zones de matrice solide et sur des grains de zones microporeuse sont assez similaires et sont caractéristiques d'une roche principalement constituée de calcite, ce qui confirment les analyses de densité et DRX réalisées par Le Guen (2006).

La porosité mesurée en laboratoire sur 3 échantillons (de même tailles que ceux destinés aux expériences : 9 mm diamètre et 18 mm de long) carottés à des endroits différents du bloc de calcite de Lavoux, sur lequel ont été carottés les échantillons pour les expériences, varie entre 24.6 et 25.6% en fonction des échantillons analysés (tableau 10.4). Ces valeurs sont comparables aux mesures de porosité réalisées par Le Guen (2006) sur des échantillons de 22,4 mm de diamètre et 45,6 mm de longueur (porosité moyenne de 24,6% pour 3 échantillons). Des mesures de perméabilité et de porosimétrie au mercure sont également disponibles dans cette étude : la perméabilité varie entre 7 et 14,1 mD pour les 3 échantillons caractérisés et les tests d'injection de mercure mettent en évidence une bi-modalité avec des rayons d'accès aux plus grand pores de 1 à 2 µm et aux micropores de 0,2 à 0,3 µm.

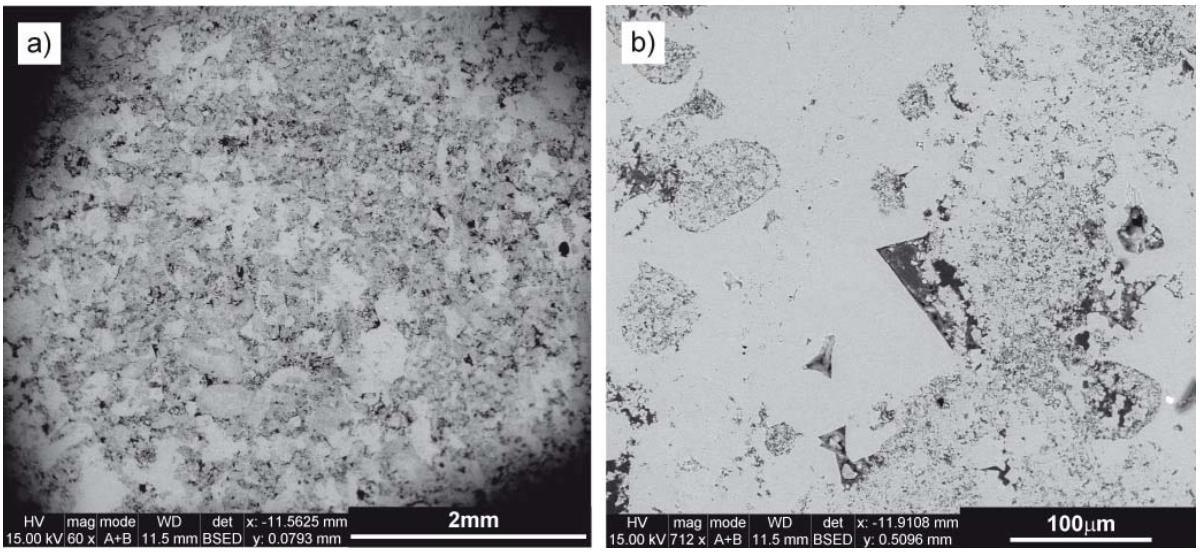


Figure 10.7. Images des lames minces de Lavoux acquises au MEB-E à grande échelle, a) et plus petite échelle, b).

échantillon	porosité (%)
L1	25.64
L2	24.65
L3	25.08

Tableau 10.4. Mesures de porosité réalisées en laboratoire (méthode de triple pesée).

Les 3 phases identifiées sur les lames minces (matrice solide, pores et zones microporeuse) sont visibles sur les images 2D (*slices*) de l'échantillon de Lavoux tomographié à l'ESRF (L15). Cet échantillon a donc été segmenté de manière à différencier ces trois phases. Un exemple de 2 *slices* brutes et segmentées de L15 est présenté figure 10.8. Le niveau de gris de la matrice solide et de la matrice microporeuse est assez proche et varie un peu sur la longueur de l'échantillon, rendant la segmentation un peu délicate. Les seuils de segmentation ont été choisis afin de représenter au mieux les 3 phases sur l'ensemble de l'échantillon.

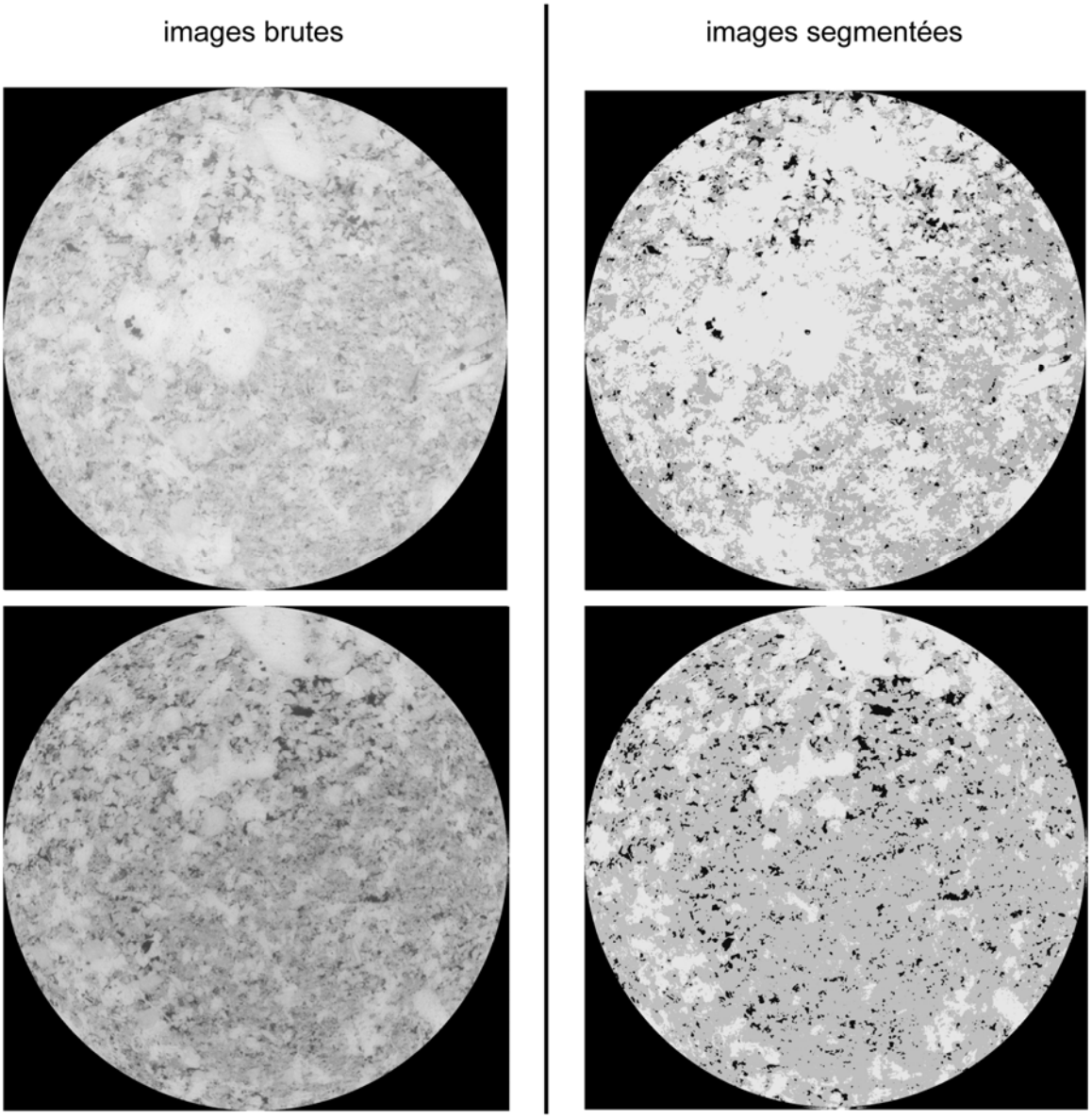


Figure 10.8. Images XRMT en 2D de deux sections de 1541-1541 pixels de l'échantillon L15 brutes (à gauche) et segmentées en 3 phases (à droite), avec une taille de pixel de 5.06 μm.

L'échantillon est constitué de 1.94% de macropores et 43.1% de microporosité (roche+vide), qui elle-même détient une porosité moyenne intrinsèque de 55%. La porosité totale de l'échantillon est donc de 25.6%. La fraction de macroporosité est très stable tout au long de l'échantillon, la phase microporeuse varie plus, entre 36 et 51% (figure 10.9). Aucun cluster percolant n'a pu être établi pour la phase composée des macropores seule. Lorsque le calcul est réalisé sur l'union de la phase macroporeuse et la phase microporeuse (macro+micro), on trouve un cluster percolant représentant 99.47% de l'ensemble macro+micro, et la porosité connectée globale est similaire à la porosité totale (25.5%).

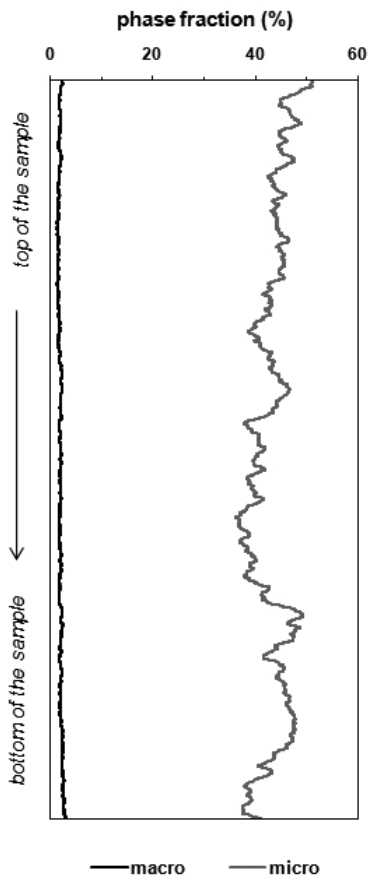


Figure 10.9. Profils de la fraction des phases macroporeuses (*macro* : courbe noire) et microporeuse (*micro* : courbe grise) d'un bout à l'autre de l'échantillon de 18 mm de long.

L'analyse de la distribution des tailles des macropores et de la phase microporeuse, c'est-à-dire l'enveloppe de la microporosité et des longueurs de cordes de chaque phase est présentée figure 10.10 : la macroporosité et la phase microporeuse ont sensiblement le même diamètre moyen caractéristique d_{DOM} (25.4 µm et 28.5 µm respectivement) et la phase microporeuse a une forme plus allongée (l_C = 32.2 µm pour la macroporosité et l_C = 156.7 µm pour la phase microporeuse. Les fonctionnelles de Minkowski sont données dans le tableau 10.5. Les résultats concernant l'indice d'Euler confirment les résultats déduits de l'analyse des clusters percolants (Euler positif pour la phase de macroporosité et négatif pour la phase microporeuse, indiquant une bonne connectivité de cette dernière phase).

	S/V (mm^{-1})	**B/V** (mm^{-2})	**E/V** (mm^{-3})
macroporosité	5,54	49,4	857
phases microporeuse	45,4	-67,6	-1720

Tableau 10.5. Nombres de Minkowski calculés pour la macroporosité et la phase microporeuse de l'échantillon de Lavoux (L15).

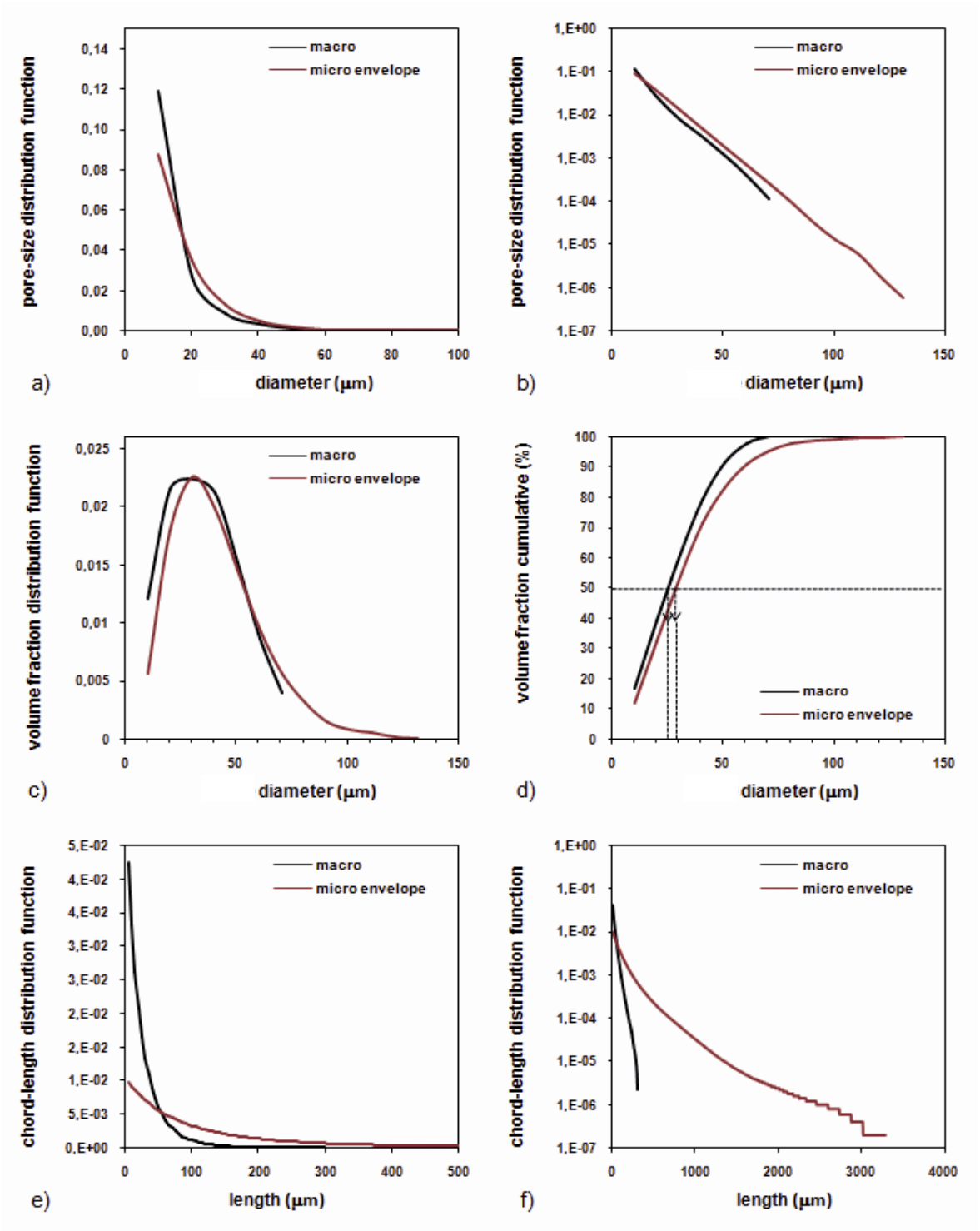


Figure 10.10. Fonction de distribution des diamètres de macropores et phase microporeuse (graphiques a) et b) en semi-log)) et représentation en terme de volume (graphiques c) et d), qui permettent de quantifier la taille dominante d_{DOM}) et fonction de distribution des longueurs de cordes (graphiques e) et f) en semi-log)).

10.1.3. Bilan

La roche de Majorque à 94 m de profondeur est plus poreuse et plus perméable que le calcaire de Lavoux. Elle contient de la calcite fortement magnésienne alors que la roche de Lavoux est presque totalement composée de calcite et de manière générale Majorque apparaît comme étant plus hétérogène que Lavoux, de par sa composition fortement bioclastique. En revanche les différentes phases sont trouvées de manière relativement homogène dans les divers échantillons.

Les deux roches sont constituées de macropores (qui dans le cas de Lavoux ont une taille caractéristique beaucoup plus petite que pour Majorque et sont moins nombreux), et de micropores. La macroporosité dans les deux cas n'est pas connectée et c'est la présence de la matrice microporeuse qui assure la connexion du réseau de macropores.

Le débit d'injection pour les expériences est fixé la plupart du temps à Q = 10 cm^3/h (légèrement supérieur au débit minimum de fonctionnement sur le banc expérimental DIAPOR), ce qui donne un nombre de Péclet (chapitre 3.2.3) autour de 0.1 (0.15 pour Majorque et 0.09 pour Lavoux). Pour l'une des expériences sur un échantillon de Majorque le débit a été augmenté à Q = 100 cm^3/h, correspondant à un Péclet de 1.53, et restant globalement un Péclet autour de l'unité, ne permettant pas de conclure sur le mode de transport dominant, à savoir advectif ou diffusif, au cours de ces expériences.

Les expériences ont été principalement effectuées sur des échantillons de Majorque. Certaines expériences ont aussi été réalisées sur les échantillons de Lavoux afin de confronter les résultats établis sur la roche de Majorque avec une roche carbonatée de minéralogie et structure partiellement différente.

10.2. Expériences de percolation de mélanges eau douce – eau salée dans des roches carbonatées

10.2.1. Mélange à 15% d'eau salée (SW-15)

Trois expériences avec un mélange eau douce – eau salée contenant 15% d'eau salée sont présentées dans ce sous-chapitre. Elles ont toutes été réalisées sur un échantillon de Majorque, deux ont été réalisées avec un débit de 10 cm^3/h (E5 et E7), et une avec un débit de 100 cm^3/h (E4). La composition chimique de l'eau injectée diffère de l'eau SW-15 théorique. En utilisant pourtant la quantité de sels calculée à l'aide de PHREEQC, nous n'avons pas pu synthétiser exactement l'eau voulue et aussi la répétition du même protocole n'a pas abouti à la même eau à chaque fois. Le tableau 10.6 présente la composition chimique exacte des eaux injectée pour les expériences E4 et E7 (concentrations analysées et pH mesuré).

	Na (mmol/L)	Cl (mmol/L)	Ca (mmol/L)	pH	SI calcite	SI CO_2
SW-15 / théorique	150	150	1.005	7.81	-0.45	-2.86
SW-15 / E4	144.2	142.8	1.089	7.3	-0.94	-2.37
SW-15 / E7	132.6	115.6	1.020	6.75	-0.58	-1.89

Tableau 10.6. Composition chimique des eaux injectées pour l'expérience E4 (SW-15 / E4) et E7 (SW-15 / E7), comparée à l'eau théorique (SW-15 / théorique).

- **Expérience E4 (100 cm^3/h)**

La figure 10.11 présente l'évolution de la perméabilité (courbe noire) et des pH (pH_{in} en rouge et pH_{out} en gris) pour une injection de 27 h environ avec un débit de 100 cm^3/h. pH_{tank} est égal à pH_{in} pendant la durée de l'expériences, aussi la courbe n'apparait pas sur la figure. La perméabilité décroît de 21 à 11 mD, plus rapidement sur les 5 premières heures. Le pH de l'eau synthétisée dans le réservoir est de 7.3 et le pH en sortie est stable autour de 7.65.

La différence de concentration en calcium entre la sortie et l'entrée de l'échantillon (ΔCa) est présentée dans la figure 10.12. Le ΔCa théorique qui devrait être obtenu dans le cadre d'un équilibre thermodynamique dans le fluide percolant et la roche figure également sur le graphique. Il est calculé avec PHREEQC à partir de la concentration en élément de l'eau injectée que l'on a analysée. On observe que la concentration en Ca, en sortie d'échantillon est très inférieure à la concentration d'équilibre thermodynamique avec la calcite. Ce résultat met en évidence la faible réactivité du fluide. Le bilan de masse (chapitre 7.2.3) donne une très faible quantité de calcite dissoute de 0.06% de l'échantillon en 27 h d'expérience.

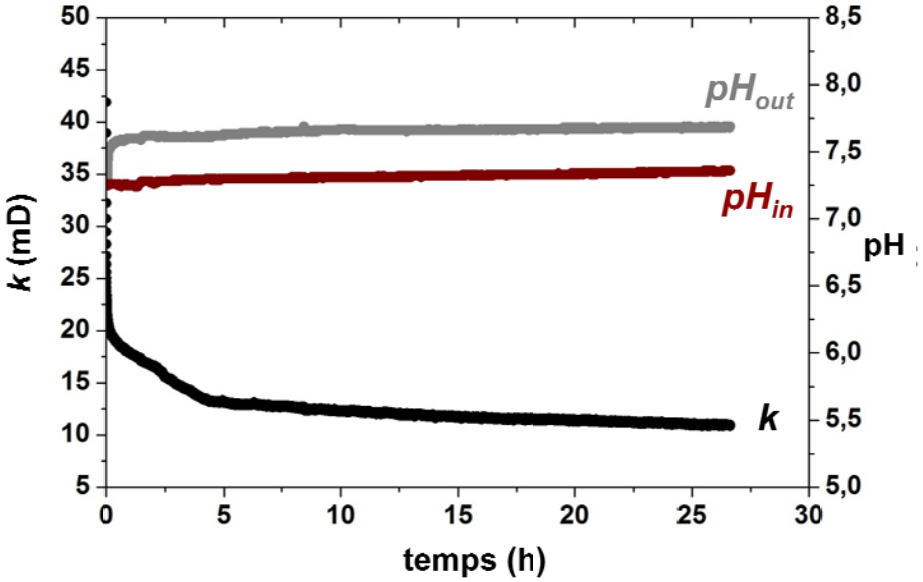


Figure 10.11. Evolution de la perméabilité (en mD) et des pH en fonction du temps d'injection de l'eau SW-15 (en h) avec un débit de 100 cm^3/h (expérience E4).

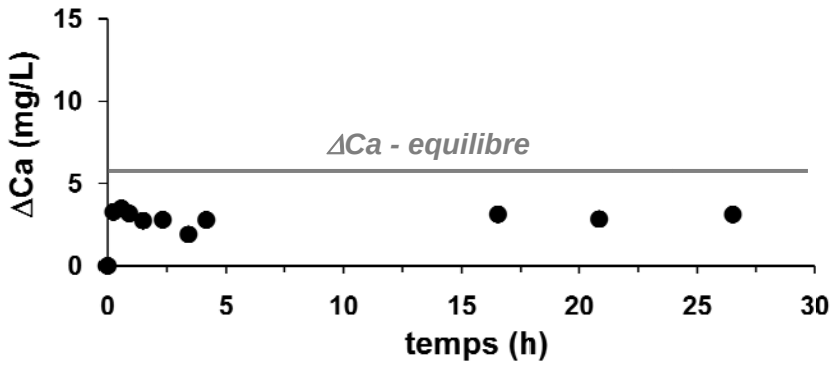


Figure 10.12. Evolution de $\Delta Ca = Ca_{out} - Ca_{in}$ (en mg/L) au cours de l'expérience E4.

De plus, on peut observer que la concentration en Ca est relativement constante tout au long de l'expérience ce qui témoigne d'un processus réactionnel homogène au sein de l'échantillon avec un accès à une surface de réaction importante. En effet, comme indiqué au chapitre 3.3.2, le taux de dissolution est contrôlé par la cinétique intrinsèque du minéral (ici la calcite), la surface de réaction et l'écart à l'équilibre (qui dans le cadre de nos expériences est constant puisque l'eau injectée est la même tout au long de l'expérience). La dissolution de la calcite au cours de l'expérience est tout de même relativement faible vu la faible augmentation de porosité calculée (0.06%).

Classiquement, lors d'expériences de percolation réactive au cours desquelles un fluide sous-saturé par rapport aux minéraux composant l'échantillon est injecté, des phénomènes de dissolution sont mis en évidence (en particulier dans des échantillons calcaires, Noiriel

(2005)). Ces processus de dissolution sont généralement accompagnés d'une augmentation de la perméabilité de l'échantillon étudié. Dans le cas de cette expérience, nous avons pu mettre en avant une dissolution continu et homogène de la calcite mais une diminution (d'un facteur deux) de la perméabilité. Cette diminution de perméabilité, rapide durant les cinq premières heures de l'expérience, peut s'expliquer par un réarrangement des micro-grains au sein du réseau poreux suite à la dissolution locale des macro-grains de calcite. En effet, l'analyse des lames mince avant expérience a permis de mettre en évidence la présence de macro-grains de calcite et de micro-grains de calcite fortement magnésienne (probablement de la dolomite). Or, la cinétique de dissolution de la calcite à 25°C est de 3.39 10^{-9} mol. $m^{-2}.s^{-1}$ et la cinétique de dissolution de la dolomite est de 3.16 10^{-10} mol. $m^{-2}.s^{-1}$ (Pokrovsky et al., 2009). La calcite est donc prioritairement dissoute ce qui a pour conséquence une augmentation locale du diamètre de pore qui engendre certainement un déplacement des micro-grains de dolomite au sein du réseau poreux. Ce réarrangement peut alors localement bloquer le passage du fluide et entrainer une diminution de la perméabilité. Cependant, afin de discuter plus en détail cette hypothèse, des analyses complémentaires notamment structurales par microtomographie RX sont nécessaires.

- **Expérience E7 (10 cm^3/h)**

La figure 10.13 présente l'évolution de la perméabilité (courbe noire) et des pH (pH_{in} en rouge et pH_{out} en gris) pour une injection de 45 h environ avec un débit de 10 cm^3/h, avec toujours $pH_{tank} = pH_{in}$. Le pH de l'eau synthétisée dans le réservoir est de 6.75, plus acide que pour l'expérience E4 (voir tableau 10.6). Pour cette expérience, l'eau du réservoir en fin d'expérience a également été analysée afin de la comparer au premier échantillonnage d'eau réalisé en by-pass de l'échantillon, avant l'injection réelle dans l'échantillon. Les compositions de ces deux eaux sont très similaires, validant l'hypothèse réalisée pour la préparation des eaux d'injection que la dissolution des sels dans l'eau dans la colonne de fluide est rapide et génère une eau relativement homogène. Le pH en sortie est stable autour de 7.65, comme pour l'expérience E4.

La différence de concentration en calcium entre la sortie et l'entrée de l'échantillon (ΔCa) est présentée dans la figure 10.14, comparée au ΔCa théorique. Le pourcentage de calcite dissoute sur cette période de 45 h est estimé à 0.43%. On observe ici que la concentration en Ca en sortie d'expérience est également constante comme au cours de l'expérience E4. Cependant, la concentration obtenue est plus proche de celle calculée théoriquement lors d'un équilibre thermodynamique entre le fluide injecté et de la calcite. Contrairement à l'expérience E4, le débit d'injection est dix fois plus faible ce qui permet une dissolution plus importante. Malgré, la différence entre les deux fluides injectés (cf. tableau 10.6), ces deux expériences à deux débits très différents permettent de mettre en évidence des processus de dissolution contrôlés par le transport et non la réaction puisque le changement de débit implique des changements de taux de réaction.

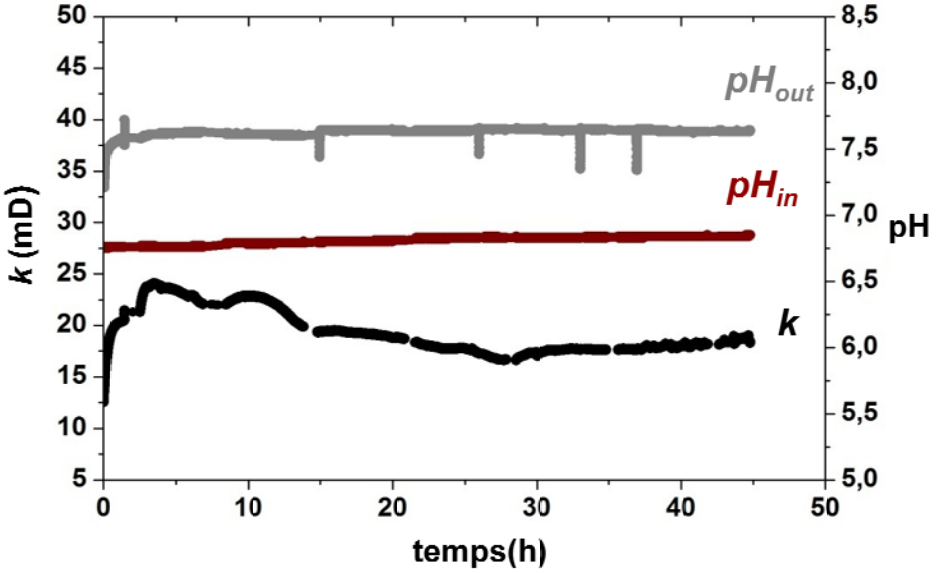


Figure 10.13. Evolution de la perméabilité (en mD) et des pH en fonction du temps d'injection de l'eau SW-15 (en h) avec un débit de 10 cm^3/h (expérience E7).

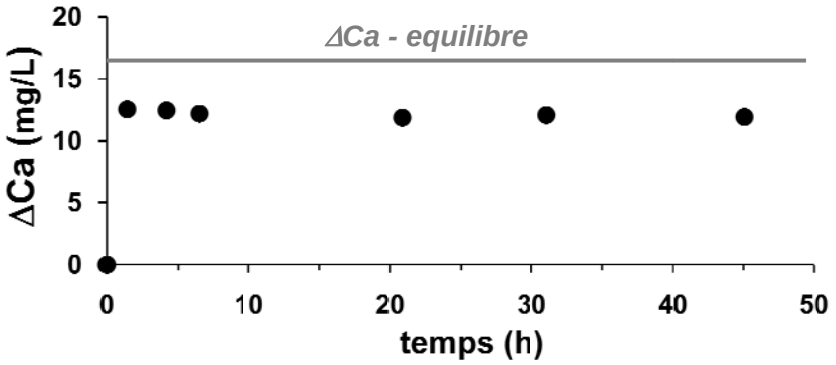


Figure 10.14. Evolution de $\Delta Ca = Ca_{out} - Ca_{in}$ (en mg/L) au cours de l'expérience E7.

Tout comme l'expérience E4, la perméabilité décroit au cours de l'expérience. Malgré une dissolution plus importante pour E7 que pour E4 (augmentation de la porosité de 0.43%), la diminution de la perméabilité est moins importante. Cette observation est en accord avec l'hypothèse de déplacement des micro-grains. En effet, la dissolution étant plus importante, les diamètres de pores augmentent plus à chaque pas de temps et par conséquence, les micro-grains bloqueraient moins les chemins d'écoulement. Par conséquence, la perméabilité est moins modifiée. Cette expérience montre donc que plus la dissolution est importante (débit plus lent ou fluide plus agressif), plus les diamètres de pore augmentent localement et moins la perméabilité diminue.

- **Expérience E5 (10 cm^3/h)**

La figure 10.15 présente l'évolution de la perméabilité (courbe noire) et des pH du réservoir et de sortie (pH_{tank} en bleu et pH_{out} en gris) pour une injection de 140 h environ avec un débit de 10 cm^3/h. Le pH d'entrée pH_{in} avait été retiré du dispositif lors de cette expérience pour un recalibrage chez le fabricant. La perméabilité décroît de 100 à 10 mD, avec une diminution beaucoup plus forte de la perméabilité pendant les 30 premières heures et qui se stabilise ensuite. Les pompes se sont arrêtées pendant 11 h au bout de 60 h d'expérience sans grande modifications de la perméabilité lors de cette période en batch (système fermé). Le pH de l'eau synthétisée dans le réservoir et injectée dans l'échantillon est de 7.4 (relativement similaire à l'expérience E4) et le pH en sortie est stable autour de 7.6 pour la première partie de l'expérience.

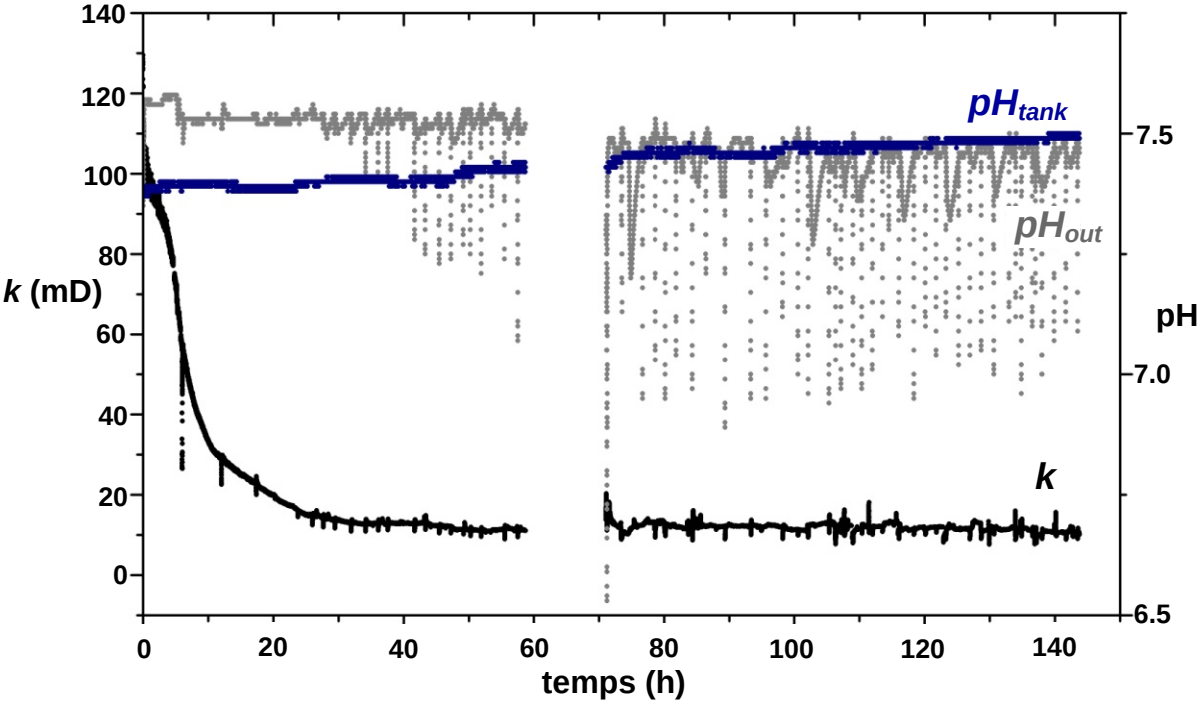


Figure 10.15. Evolution de la perméabilité (en mD) et des pH en fonction du temps d'injection de l'eau SW-15 (en h) avec un débit de 10 cm^3/h (expérience E5).

L'eau de sortie n'a pas été analysée pour cette expérience ci. Une lame mince a été réalisée dans l'échantillon après l'expérience. Etant donné les modifications très faibles de la microstructure engendrée par la percolation d'une telle eau et l'hétérogénéité des différentes phases présentées par l'échantillon, il est difficile, par exemple, de déduire de l'observation de la lame si la présence d'un macropore à tel ou tel endroit résulte de l'expérience ou s'il était là initialement. Cependant cette expérience confirme la tendance observée au cours des précédentes expériences, à savoir une diminution importante de la perméabilité lors de l'injection d'un mélange eau douce-eau salée à 15%.

10.2.2. Mélange à 45% d'eau salée (SW-45)

Deux expériences avec un mélange eau douce – eau salée contenant 45% d'eau salée sont présentées dans ce sous-chapitre. Elles ont été réalisées avec un débit de 10 cm^3/h sur un échantillon de Majorque (E9) et sur un échantillon de Lavoux (L45). La composition chimique des eaux injectées est détaillée dans le tableau 10.7, qui rappelle également la composition théorique de l'eau SW-45. On notera que contrairement aux expériences précédentes (SW-15), la fabrication de cette eau (avec le même protocole) résulte en des eaux assez similaires de l'eau souhaitée et également similaires entre elles. Pour les deux expériences, l'eau d'injection a été analysée en fin d'expérience : la composition chimique est identique à celle du début d'expérience, suggérant un bon mélange de l'eau de départ dans la colonne.

	Na (mmol/L)	Cl (mmol/L)	Ca (mmol/L)	pH	SI calcite	SI CO_2
SW-45 / théorique	450	450	1.955	7.56	-0.30	-2.39
SW-45 / E9	458	451	2.19	7.6	-0.52	-2.73
SW-45 / L45	451	447	2.04	7.6	-0.55	-2.73

Tableau 10.7. Composition chimique des eaux injectées pour l'expérience E9 (SW-45 / E9) et L45 (SW-15 / L45), comparée à l'eau théorique (SW-15 / théorique).

- **Expérience E9 (Majorque)**

La figure 10.16 présente l'évolution de la perméabilité (courbe noire) et des pH (pH_{in} en rouge et pH_{out} en gris) pour une injection de 115 h environ dans un échantillon de Majorque avec un débit de 10 cm^3/h. le pH dans le réservoir pH_{tank} est similaire au pH d'entrée pH_{in} et n'est pas représenté sur le graphique. La perméabilité décroît de 40 mD à 7 mD. Le pH de l'eau synthétisée dans le réservoir est de 7.6 (proche du pH théorique de 7.56) et le pH en sortie fluctue entre 7.5 et 7.6 : il est inférieur au pH d'entrée sur tout le début de l'expérience puis rattrape la valeur du pH d'entrée de 50 h à 90 h environ.

La différence de concentration en calcium entre la sortie et l'entrée de l'échantillon (ΔCa) est présentée dans la figure 10.17, comparée au ΔCa théorique. Les analyses révèlent un ΔCa négatif qui représenterait un pourcentage de calcite « précipitée » sur la durée de l'expérience de 0.22%. La baisse du pH en sortie par rapport au pH d'entrée va également dans le sens d'une précipitation de calcite. Des observations au MEB-E sur lame mince réalisée après expériences n'a pas permis de mettre en évidence de tel processus étant donnée la faible réactivité. Il est bon de rappeler que nous ne contrôlons pas réellement la pression partielle de CO_2 dans l'expérience, ou du moins nous ne pouvons la vérifier au cours de l'expérience. La seule chose connue est la concentration en C dans l'eau de départ. Il est possible que la vraie valeur de PCO_2 soit légèrement différente de celle calculée à l'aide de PHREEQC (Tableau 10.7) et que l'eau injectée ne soit pas sous-saturée mais sursaturée, étant donné la forte sensibilité de la saturation des minéraux carbonatés à des variations de PCO_2.

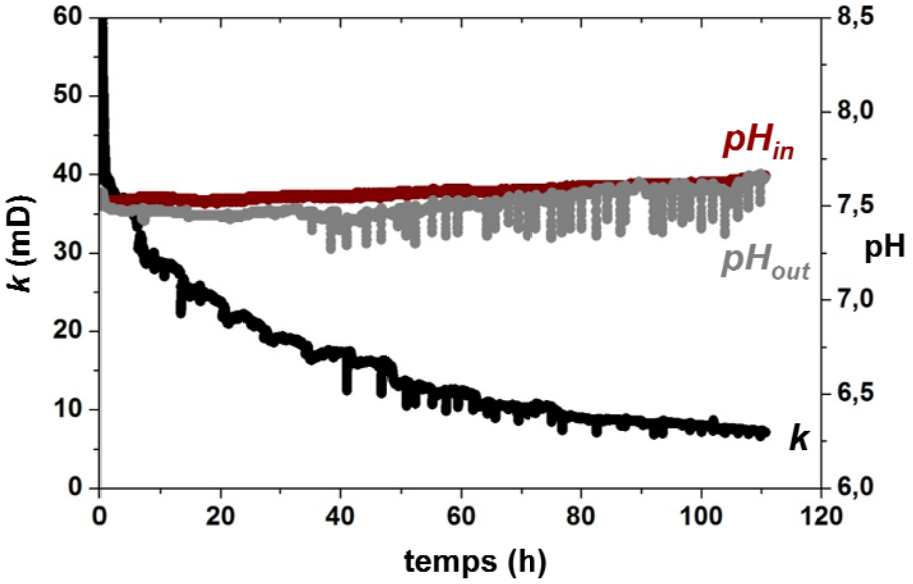


Figure 10.16. Evolution de la perméabilité (en mD) et des pH en fonction du temps d'injection de l'eau SW-45 (en h) avec un débit de 10 cm^3/h (expérience E9).

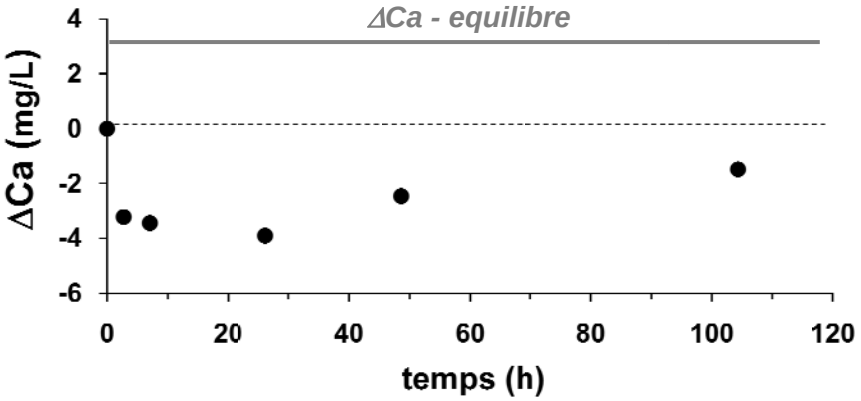


Figure 10.17. Evolution de $\Delta Ca = Ca_{out} - Ca_{in}$ (en mg/L) au cours de l'expérience E9.

- ## Expérience L45 (Lavoux)

La figure 10.18 présente l'évolution de la perméabilité (courbe noire) et des pH (pH_{in} en rouge et pH_{out} en gris) pour une injection de 105 h environ dans un échantillon de Lavoux avec un débit de 10 cm^3/h. La perméabilité décroît de 4 mD à 1.6 mD. Le pH de l'eau synthétisée dans le réservoir est de 7.6 initialement, exactement comme pour l'expérience E9, et augmente légèrement pendant l'expérience jusqu'à 7.8. Le pH en sortie est également inférieur au pH de l'eau injectée, comme dans le cas de l'expérience précédente, et varie de 7.5 à 7.65. L'électrode pH_{out} donne une tendance nette de la valeur du pH mais avec de forte fluctuations ponctuelles de plus en plus marquées, phénomène déjà observé lors de

l'expérience précédente. Ces variations locales du pH_{out} ont été observées uniquement lors des expériences à 45% de mélange d'eaux et ne sont pas expliquées pour le moment.

La différence de concentration en calcium entre la sortie et l'entrée de l'échantillon (ΔCa) est présentée dans la figure 10.19, comparée au ΔCa théorique. Les analyses révèlent comme pour E9 un ΔCa négatif qui représenterait un pourcentage de calcite « précipitée » sur la durée de l'expérience de 0.15%. Ce pourcentage une fois de plus très faible de précipitation n'a pas pu être confirmé lors de l'étude de la lame mince après expérience au MEB-E. Des expériences avec des éléments mineurs ou traces dans l'eau d'injection, comme du Sr, pourraient être réalisées afin de caractériser plus facilement les produits de réaction.

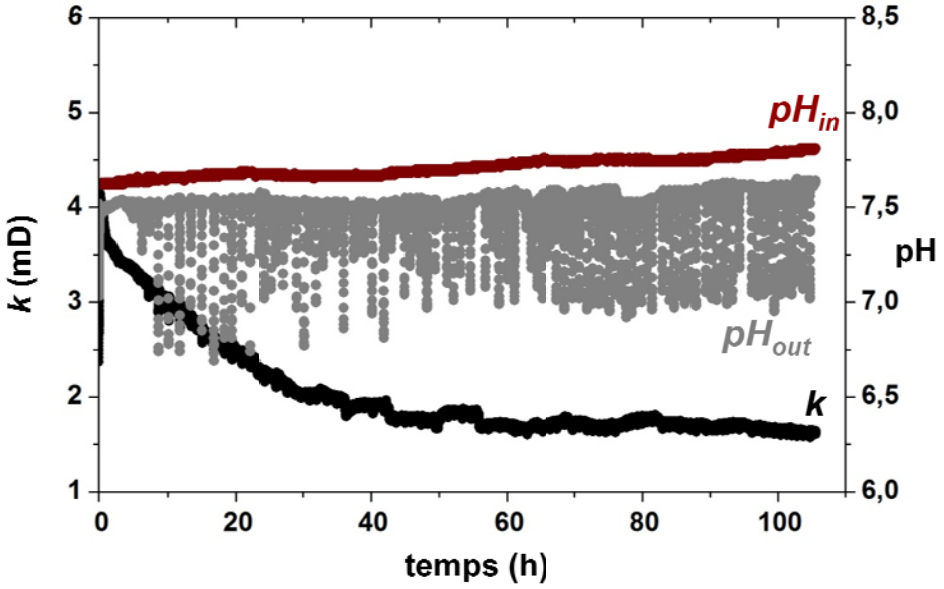


Figure 10.18. Evolution de la perméabilité (en mD) et des pH en fonction du temps d'injection de l'eau SW-45 (en h) avec un débit de 10 cm^3/h (expérience L45).

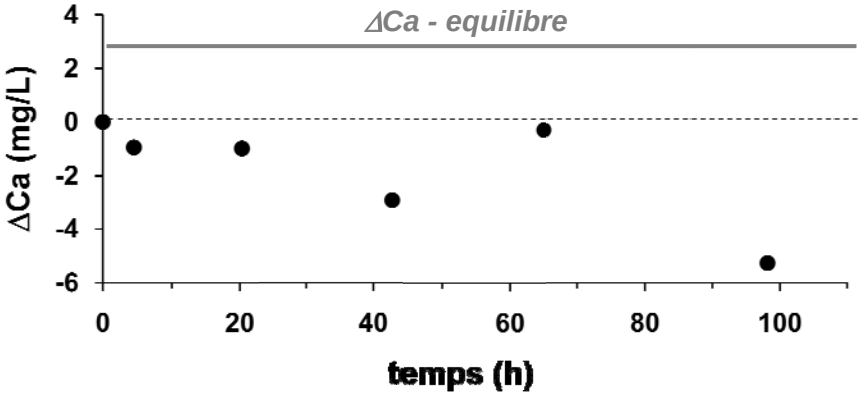


Figure 10.19. Evolution de $\Delta Ca = Ca_{out} - Ca_{in}$ (en mg/L) au cours de l'expérience L45.

10.2.3. Conclusions

Les expériences d'injection des eaux SW-15, correspondant à des mélanges eau douce / eau salée avec un ratio d'eau salée dans le mélange de 15%, ont montré une dissolution continue et relativement homogène de calcite (augmentation du pH entre l'entrée et la sortie et ΔCa positif), accompagnée en revanche d'une diminution de perméabilité non négligeable. Il est possible que lors de la dissolution de calcite, il y ait un réarrangement de micrograins au sein du réseau poreux (éventuellement les grains de dolomite qui ne sont pas dissous en premier), ou/et un fractionnement des grains de calcite initiaux en des grains plus petits, à même de bloquer les chemins d'écoulement, et faire ainsi chuter la perméabilité. Les expériences réalisées à des débits différents montrent que la réaction est contrôlée par le débit : on dissout plus de calcite sur une période donnée lorsque le débit de l'eau réactive injectée est plus faible.

Les expériences d'injection des eaux SW-45 (45% d'eau salée dans le mélange) montrent également une chute de la perméabilité, qui cette fois serait bien le résultat d'une précipitation de calcite ou de sels ($CaCl_2$ par exemple). En revanche les réactions sont faibles et les expériences pas assez longues pour pouvoir observer une quelconque précipitation sur lames minces ou images de tomographie RX.

Dans chacun des cas, l'indice de saturation par rapport à la calcite de l'eau injectée est calculé à l'aide de PHREEQC, en fonction des concentrations en Ca (analysée, très proche de celle voulue) et C (non analysée, que l'on prend égal à celle voulue), et du pH. Comme on ne fixe pas vraiment la pression de CO_2 il est possible qu'il y ait de légères différences, et que l'indice de saturation « réel » par rapport à la calcite en soit bien modifié. Aussi, toute comparaison du pouvoir de dissolution de calcite de l'eau injectée par rapport à son indice de saturation ne peut être établie avec certitude. Il faudrait pour cela par exemple mesurer l'alcalinité de l'eau injectée et des eaux en sortie lors de l'expérience.

En revanche il est possible de réaliser des expériences plus longues, afin de dissoudre plus de calcite et pouvoir observer des modifications de structure au microscope ou en microtomographie RX.

10.3. Modification de la microstructure lors d'expériences de dissolution de calcite : impact du déplacement de particules sur la perméabilité

Afin de vérifier l'hypothèse émise pour expliquer les expériences SW-15, c'est-à-dire la possibilité d'un réarrangement de la structure lors de la dissolution amenant à une chute de perméabilité, toute une série d'expériences complémentaires ont été réalisées. D'autres cas qui auraient pu expliquer la chute de la perméabilité lors de la dissolution de calcite ont également été testés. On a en effet essayé en premier lieu de déterminer tout ce qui pourrait venir du dispositif ou de l'échantillon et qui pourrait bloquer certains chemins percolants, faisant chuter la perméabilité. Par exemple le silicone qui entoure l'échantillon et qui se détériorerait au cours de l'expérience, ou bien encore des bactéries qui pourraient se développer au niveau de l'échantillon.

Pour tester ces différentes hypothèses il a été décidé de laisser de côté les mélanges eau douce – eau salée et de revenir à un système le plus simple possible avec de l'eau distillée, d'autant que l'eau distillée, plus réactive que les eaux SW-15 et SW-45, est supposée dissoudre plus amplement la roche (Noiriel, 2005). Deux de ces expériences réalisées sur des échantillons de Majorque sont présentées par la suite (E2 et T1). Dans le cas de T1, l'échantillon a été préalablement placé dans du formol, l'eau d'injection consistait en une eau milli-Q stérile et le banc avait été rincé avec un désinfectant microbiologique puis avec l'eau milli-Q stérile, afin d'étudier l'hypothèse du développement des bactéries.

Il a ensuite été décidé de forcer encore plus la dissolution en injectant du CO_2 dans la colonne réservoir. De nombreuses expériences d'injection d'eau enrichie en CO_2 dans des carbonates ont été réalisées sur d'autres bancs de percolation du laboratoire (Luquot, 2008 ; Luquot et Gouze, 2009), et les résultats montrent une dissolution de calcite avec augmentation significative de la perméabilité. Trois expériences de percolation d'eau milli-Q avec du CO_2 sur le banc expérimental DIAPOR sont présentées par la suite pour deux échantillons de Majorque (E3 et E13), dont un avec une analyse détaillée de la microstructure par microtomographie RX avant et après expérience (E13), et pour un échantillon de Lavoux (LDW).

10.3.1. Expériences de percolation d'eau distillée et CO_2

Les expériences seront nommées par la suite DW pour les expériences avec injection d'eau déionisée/milli-Q et DW+CO_2 pour les expériences d'injection en alternance d'eau déionisée et d'eau déionisée enrichie en CO_2.

- **Expérience E2 (Majorque, DW)**

L'expérience E2 a été réalisée sur un échantillon de Majorque de 94 m de profondeur. L'eau déionisée a été injectée à un débit de 10 cm^3/h pendant 304 h. Dès les premières heures, on observe une diminution importante de la perméabilité (figure 10.20).

Cette diminution confirme les observations faites pendant les expériences d'injection d'un mélange d'eau douce-eau salée mais le processus est beaucoup plus rapide. Pour un mélange eau douce-eau salée de 15%, nous avions pu calculer une diminution de perméabilité de 24 mD à 17 mD en 30 h alors qu'ici, la perméabilité diminue de 55 mD à 12 mD en 30h. Le fluide injecté ici étant plus acide et plus déséquilibré par rapport à la calcite, le mécanisme est accéléré.

On observe cependant dans cette expérience que la perméabilité ré-augmente entre t = 30 h et t = 150 h. Cette augmentation de perméabilité ne peut être expliquée par une augmentation du taux de dissolution de la calcite par une meilleure accessibilité aux surface de réaction par exemple car comme nous pouvons l'observer sur la figure 10.21, la concentration en Ca en sortie d'échantillon est constante tout au long de l'expérience. Si la diminution de la perméabilité pendant les premières heures est liée au transport de micro-grains de dolomite au sein de l'échantillon suite à la dissolution des macro-grains de calcite et donc l'augmentation local des diamètres de pore (comme évoqué lors des expériences d'injection d'une eau de mélange à 15%), alors l'augmentation de perméabilité constatée entre t = 30 h et t = 160 h peut être expliquée par un nouveau mouvement de ces micro-grains de dolomite suite à la dissolution des macro-grains de calcite qui engendre une augmentation locale du diamètre de pore qui laisse passer les micro-grains. Ce deuxième mécanisme permet alors de libérer les chemins d'écoulements et engendre une augmentation de la perméabilité. Ces différents mécanismes de dissolution des macro-grains de calcite et déplacement des micro-grains de dolomite est schématisé sur la figure 10.22.

Par la suite, la perméabilité chute à nouveau entre t = 210 h et t = 304 h. Cette seconde phase de diminution de la perméabilité peut également s'expliquer par l'engorgement des micro-grains de dolomite dans les macro-pores bloquant à nouveau l'écoulement. Il est important de noter que cette seconde chute de perméabilité est moins importante. On peut même penser que plus les macro-grains de calcite seront dissous au cours de l'expérience, moins les micro-grains de dolomite bloqueront l'écoulement. Ceci aurait pour conséquence à plus long terme une augmentation permanente de la perméabilité.

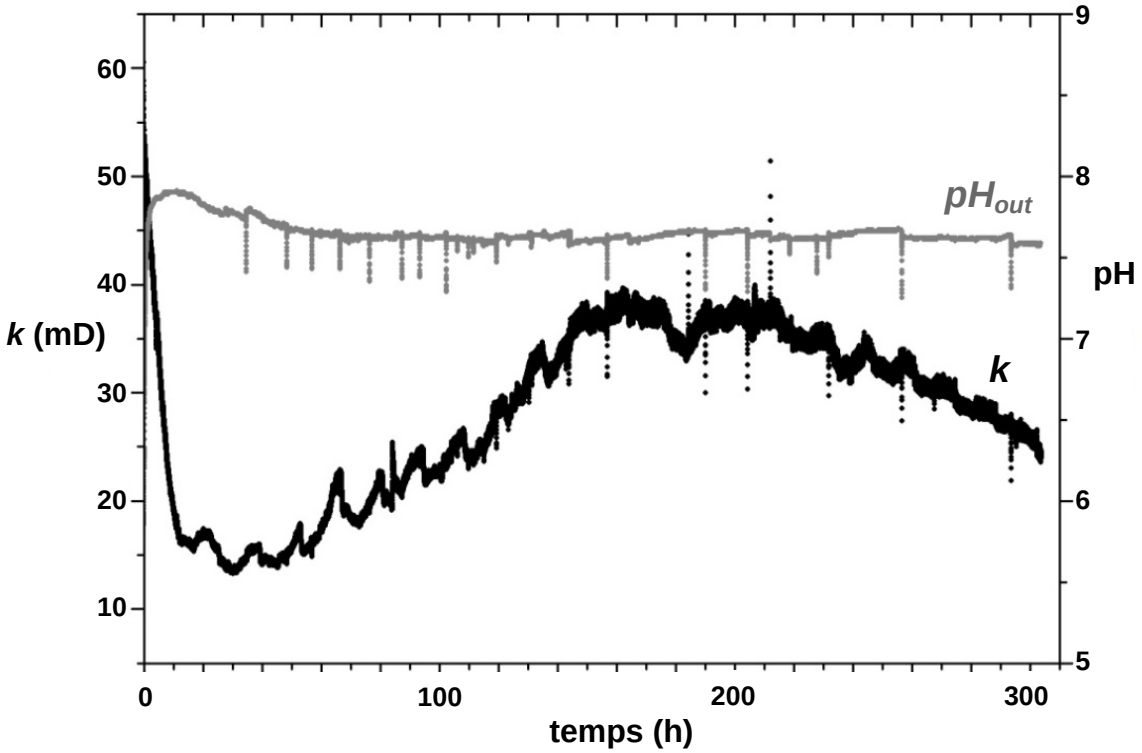


Figure 10.20. Evolution de la perméabilité (en mD) et du pH en sortie d'échantillon (pH_{out}) en fonction du temps d'injection d'eau déionisée (en h) avec un débit de 10 cm^3/h (expérience E2).

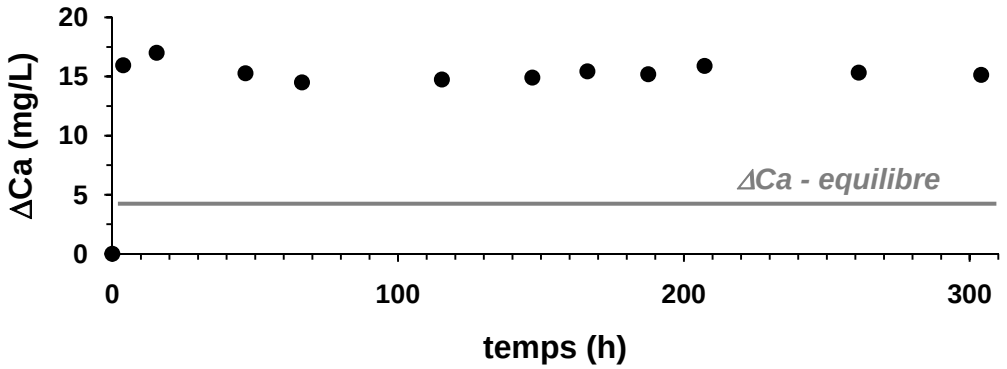


Figure 10.21. Evolution de $\Delta Ca = Ca_{out} - Ca_{in}$ (en mg/L) au cours de l'expérience L45.

Au cours de cette expérience, la concentration en Ca en sortie d'échantillon est constante tout au long de l'expérience, en revanche elle est supérieure à la concentration en équilibre thermodynamique. Ceci peut être dû au déplacement des micro-grains de dolomite et calcite dans le fluide à travers l'échantillon jusqu'à la sortie de celui-ci. En effet, pour chaque échantillon de fluide prélevé, une acidification est réalisée aussitôt afin de conserver les échantillons sans les filtrer au préalable. Si des micro-grains de dolomite ou/et calcite sont

transportés jusqu'à la sortie de l'échantillon, ils seront dissous dans le fluide prélevé lors de l'acidification à l'HCl. Ces résultats confirmeraient l'hypothèse de transport de particules au sein de l'échantillon pouvant modifier ponctuellement la perméabilité de celui-ci.

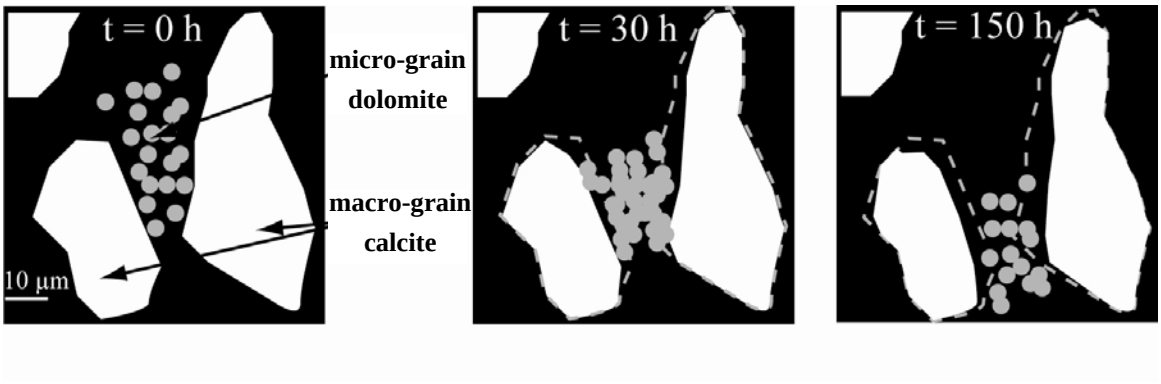


Figure 10.22. Schématisation du processus hypothétique de déplacement de micro-grains au sein du réseau microporeux.

Nous avons calculé que 42.6 mm^3 de calcite a été dissoute au cours de cette expérience, soit une augmentation de porosité de 3.7%.

- **Expérience T1 (Majorque, DW, stérile)**

L'expérience T1 a été également réalisée sur un échantillon de Majorque de 94 m de profondeur, préalablement placé plusieurs jours dans du formol. Pour cette expérience, de l'eau milli-Q stérile a été injectée à un débit de 10 cm^3/h pendant 295 h. Dès les premières heures, on observe une diminution importante de la perméabilité ($t < 30$ h) puis une stabilisation de la perméabilité ($t > 30$ h) (figure 10.23). Comme précédemment, cette diminution de perméabilité est probablement liée au déplacement des micro-grains de dolomite au sein de l'échantillon. Cette expérience permet d'exclure l'hypothèse de croissance microbienne à l'intérieur de l'échantillon qui viendrait « boucher » le réseau percolant. De plus en plus d'éléments laissent à penser que l'hypothèse du détachement-déplacement de micro-grains est la plus plausible.

De même que pour l'expérience E2, la concentration en Ca en sortie d'échantillon est constante tout au long de l'expérience et supérieure à la concentration d'équilibre thermodynamique (figure 10.24). Au cours de cette expérience, 45.1 mm^3 de calcite a été dissoute ce qui correspond à une augmentation de porosité de 3.9%.

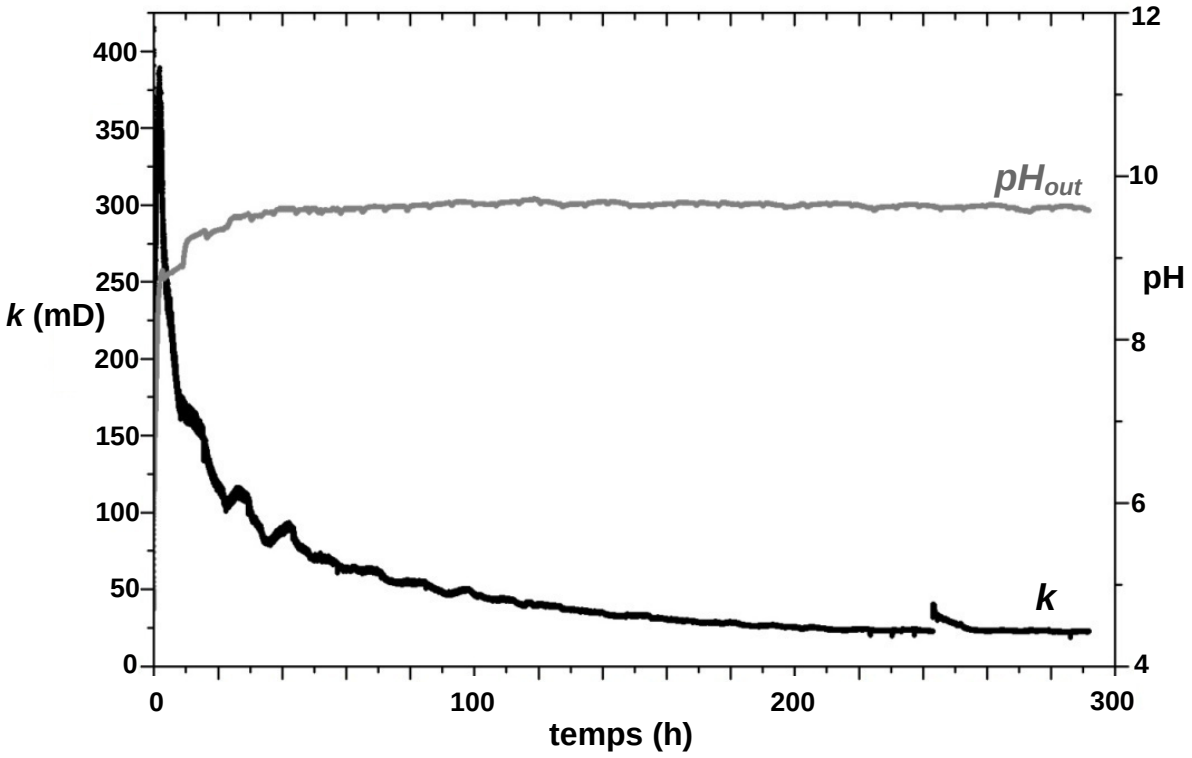


Figure 10.23. Evolution de la perméabilité (en mD) et du pH en sortie d'échantillon (pH_{out}) en fonction du temps d'injection d'eau milli-Q stérile (en h) avec un débit de 10 cm^3/h (expérience T1).

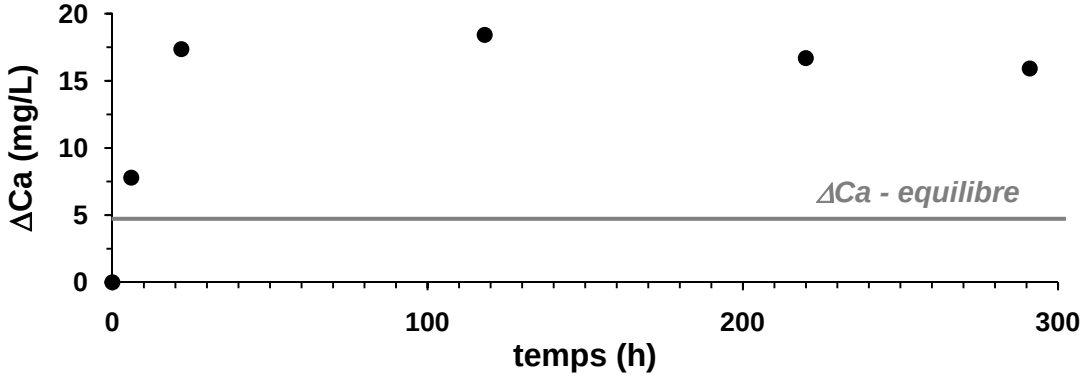


Figure 10.24. Evolution de $\Delta Ca = Ca_{out} - Ca_{in}$ (en mg/L) au cours de l'expérience T1.

- **Expérience LDW (Lavoux, DW+CO_2)**

Suite aux expériences E2 et T1 qui présentent les même résultats que ceux obtenus lors des expériences d'injection d'un mélange d'eau douce-eau salée à 15%, à savoir une dissolution continue et homogène des macro-grains de calcite accompagnée d'une diminution de perméabilité, nous avons réalisé des expériences de percolation d'une eau déionisée (DW) enrichie en CO2 (DW+CO_2) afin d'accentuer les mécanismes réactionnels. En ajoutant du CO2, l'eau injectée est plus agressive (pH_{in} = 4.7) et donc en plus fort déséquilibre thermodynamique par rapport à la calcite. Le débit d'injection est également de Q = 10 cm^3/h et cette première expérience est réalisée sur un échantillon de Lavoux.

Nous avons injecté une eau déionisée comme pour les expériences E2 et T1 pendant les 25 premières heures, pendant lesquelles nous avons observé une diminution de la perméabilité (figure 10.25), puis nous avons enrichi cette eau en CO_2 (3.6210^{-3} mol/L) pour 25 < t < 168 h. Au cours de l'injection de l'eau enrichie en CO_2, nous avons pu observer une augmentation rapide de la perméabilité. A la vue de ces variations de perméabilité, nous avons alors décidé de ré-injecter de l'eau déionisée sans ajout de CO_2 pour 168 < t < 350 h. Nous avons alors pu caractériser une nouvelle diminution de la perméabilité au cours de l'injection de l'eau déionisée. Cette diminution est toutefois beaucoup plus faible que celle observée dans les premières heures de l'expérience. Nous avons par la suite poursuivis l'expérience en injectant de nouveau l'eau enrichie en CO_2 et avons caractérisé une nouvelle augmentation de la perméabilité. Cette dernière augmentation est très importante et caractéristique de la formation de chemins préférentiels d'écoulement (Luquot and gouze, 2009).

Ces résultats sont en accord avec les précédents. En effet, l'injection ponctuelle de l'eau enrichie en CO_2, qui est plus agressive, dissout plus rapidement les macro-grains de calcite ce qui permet l'ouverture des chemins d'écoulement et le passage des micro-grains de calcite qui encombraient l'écoulement. Cette hypothèse est confirmée par les analyses de calcium en sortie de l'échantillon (figure 10.26) : en partant du principe que comme dans les expériences E2 et T1, on dissout les grains qui ont traversé l'échantillon lors de l'ajout d'HCl dans les prélèvements d'eau analysée, la concentration en calcium (qui est d'ailleurs constante pendant chaque phase) beaucoup plus forte lors de l'injection de CO_2 suggère qu'un nombre beaucoup plus important de particules ont pu être détachées et se déplacer dans l'échantillon lors de la percolation de l'eau enrichie en CO_2. Aussi Lorsque l'on ajoute du CO_2, on se situe en dessous de la concentration d'équilibre de sortie : l'eau beaucoup plus acide doit très certainement former un chemin préférentiel d'écoulement, comme suggéré auparavant. La figure 10.26 présente également les résultats pour le magnésium. On remarque également qu'il y a plus de magnésium en sortie de l'échantillon lorsque l'on ajoute du CO_2 à l'eau injectée, venant confirmer les hypothèses formulées auparavant.

Pour cette expérience, l'augmentation de la porosité est estimée à 8.5%, correspondant à une dissolution de 98 mm^3 de calcite.

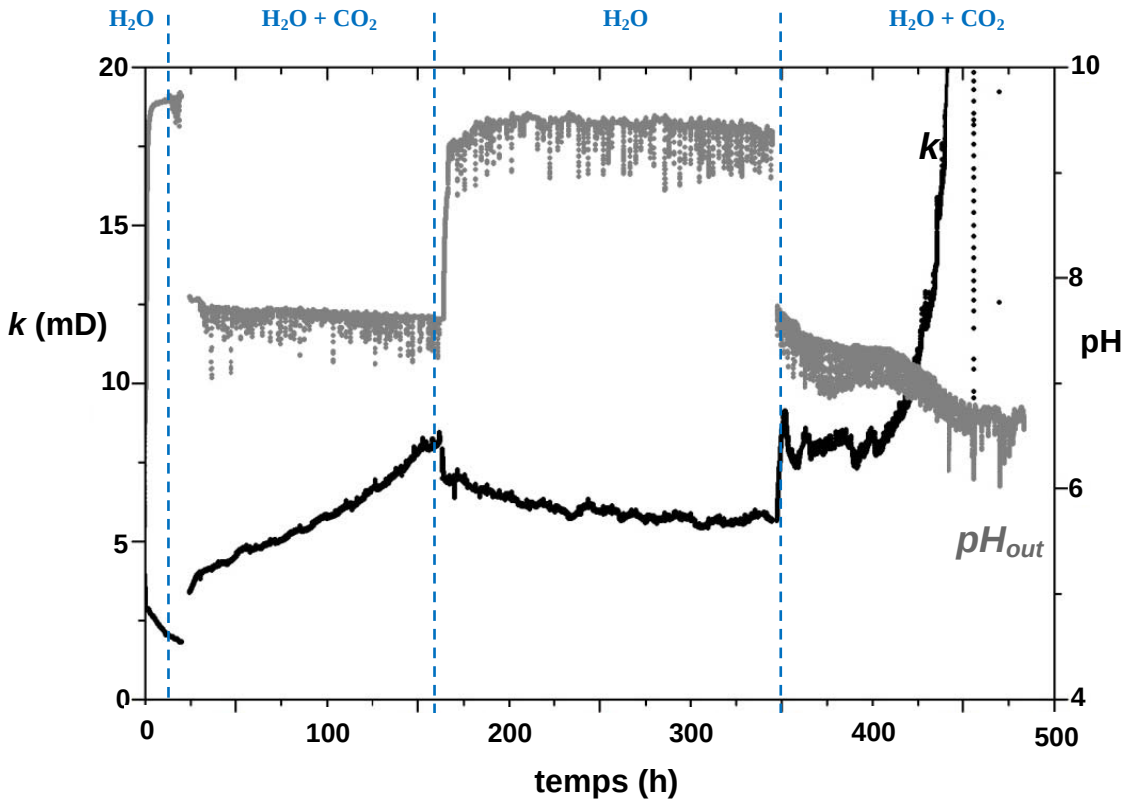


Figure 10.25. Evolution de la perméabilité (en mD) et du pH en sortie d'échantillon (pH_{out}) en fonction du temps d'injection (h) d'eau milli-Q alternée avec de l'eau milli-Q+CO_2 avec un débit de 10 cm^3/h (expérience LDW).

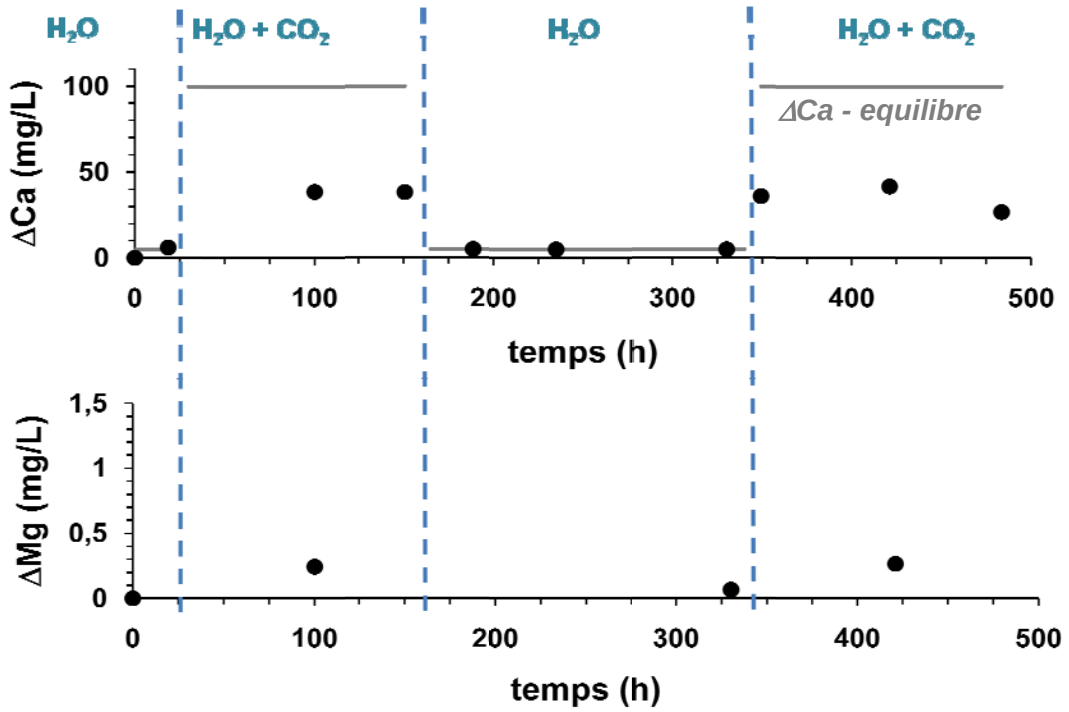


Figure 10.26. Evolution de ΔCa et ΔMg (en mg/L) au cours de l'expérience LDW.

- **Expérience E3 (Majorque, DW+CO_2)**

Nous avons réalisé une expérience d'injection cyclique d'eau déionisée et d'eau déionisée enrichie en CO2 (3.62 10^{-3} mol/L) dans les mêmes conditions que l'expérience LDW (Q = 10 cm^3/h, pH = 4.7) sur un échantillon de Majorque, l'échantillon E3.

On observe les mêmes variations de perméabilité que pour l'expérience LDW en fonction de l'eau injectée (figure 10.27). En effet, une diminution de la perméabilité est observée pendant l'injection de l'eau déionisée tandis que l'injection de l'eau enrichie en CO_2 entraine toujours une augmentation de perméabilité, même légère par moment. Les analyses chimiques de Ca et Mg sont aussi très similaires à celles de l'expérience LDW (figure 10.28).

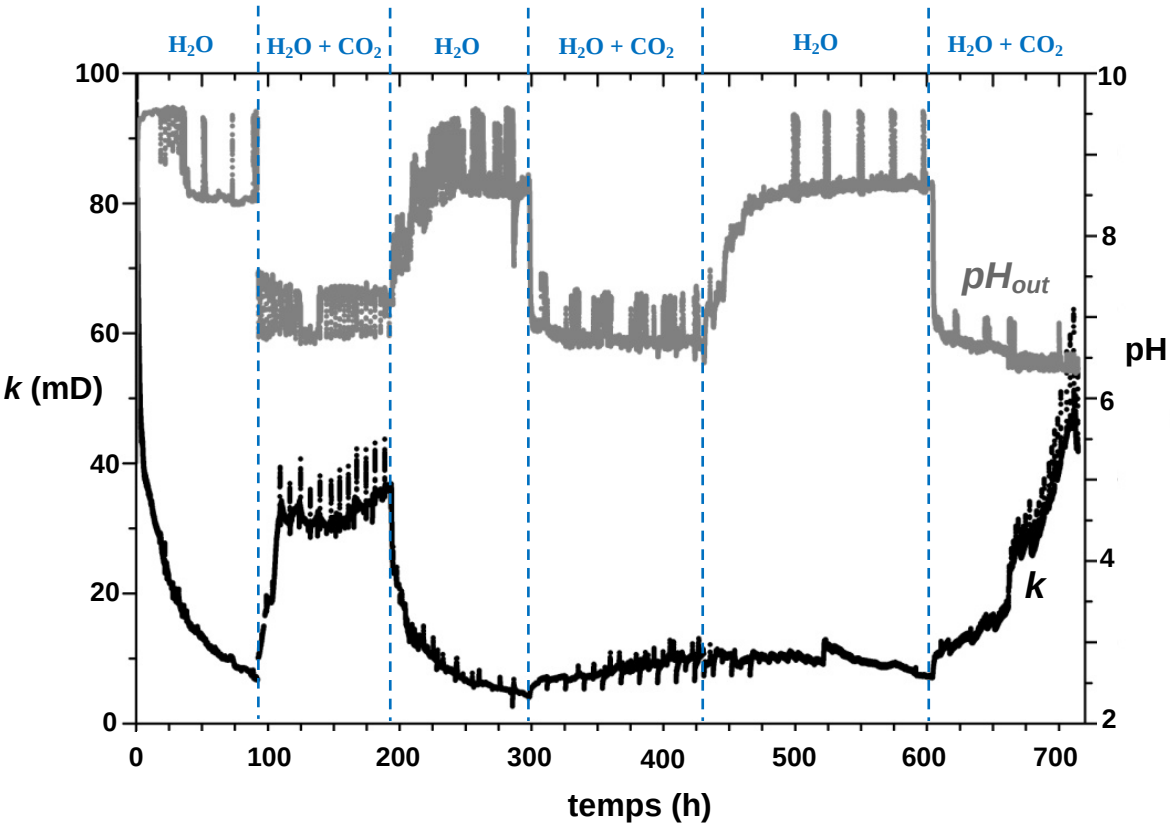


Figure 10.27. Evolution de la perméabilité (en mD) et du pH en sortie d'échantillon (pH_{out}) en fonction du temps d'injection (h) d'eau milli-Q alternée avec de l'eau milli-Q+CO_2 avec un débit de 10 cm^3/h (expérience E3).

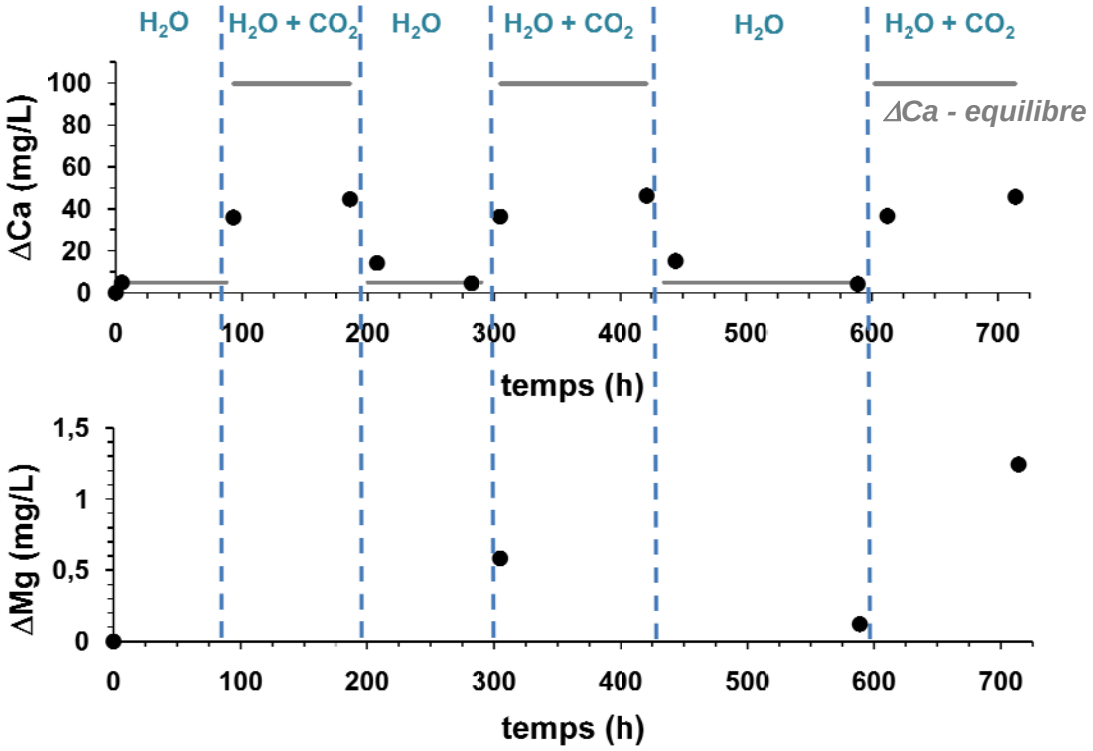


Figure 10.28. Evolution de ΔCa et ΔMg (en mg/L) au cours de l'expérience E3.

Lors de cette expérience, nous avons dissous 158 mm^3 de calcite, correspondant à une augmentation de la porosité est estimée à 13.8%. L'observation de la lame mince réalisée dans l'échantillon après l'expérience illustre bien la dissolution mis en évidence par les analyses chimiques (figure 10.29). La taille des macropores a fortement augmenté. Une phase microporeuse subsiste, qui consiste en des micro-grains de calcite magnésienne (sûrement la dolomite, qui n'a pas été dissoute et se « balade » dans le réseau poreux une fois détachée du squelette de calcite) mais aussi des micro-grains de calcite faiblement magnésienne (qui doivent venir de la dissolution de la matrice calcitique). On remarque également la présence d'éléments plus clairs encore bien présents (visible à droit de la lame mince) : ces éléments correspondent à des bioclastes constitués uniquement de calcite pure et qui sont fortement indurés. Cette observation suggère qu'ils sont plus difficilement attaqués et peuvent avoir eux aussi la liberté d'évoluer alors dans le réseau poreux.

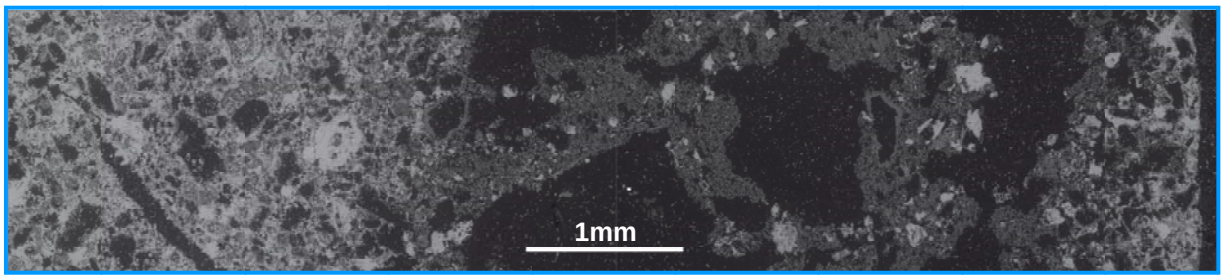


Figure 10.29. Observation au MEB-E d'une zone de la lame mince réalisée dans l'échantillon E3 après expérience.

- **. Expérience E13 (Majorque, DW+CO_2, XRMT)**

Une expérience similaire aux précédentes a été réalisé sur un échantillon de Majorque préalablement tomographié, afin de pouvoir caractériser la différence de structure causée par la percolation du fluide réactif. Les conditions sont identiques.

On note une diminution de la perméabilité, par paliers, lors de l'injection de l'eau milli-Q, et une augmentation de la perméabilité, également par paliers, lors de l'injection de l'eau milli-Q enrichie en CO_2 (figure 10.30).

Les analyses chimiques sont présentées figure 10.31 et vont dans le même sens que les précédentes : le calcium en sortie d'expérience est constant pour chaque phase (eau, puis eau+CO_2) est plus important dans le cas de l'eau enrichie en CO_2. Il y a également plus de magnésium en sortie avec cette dernière eau.

Cet échantillon a été tomographié à l'ESRF avant et après expérience. Les images et analyses sont détaillées dans le paragraphe suivant.

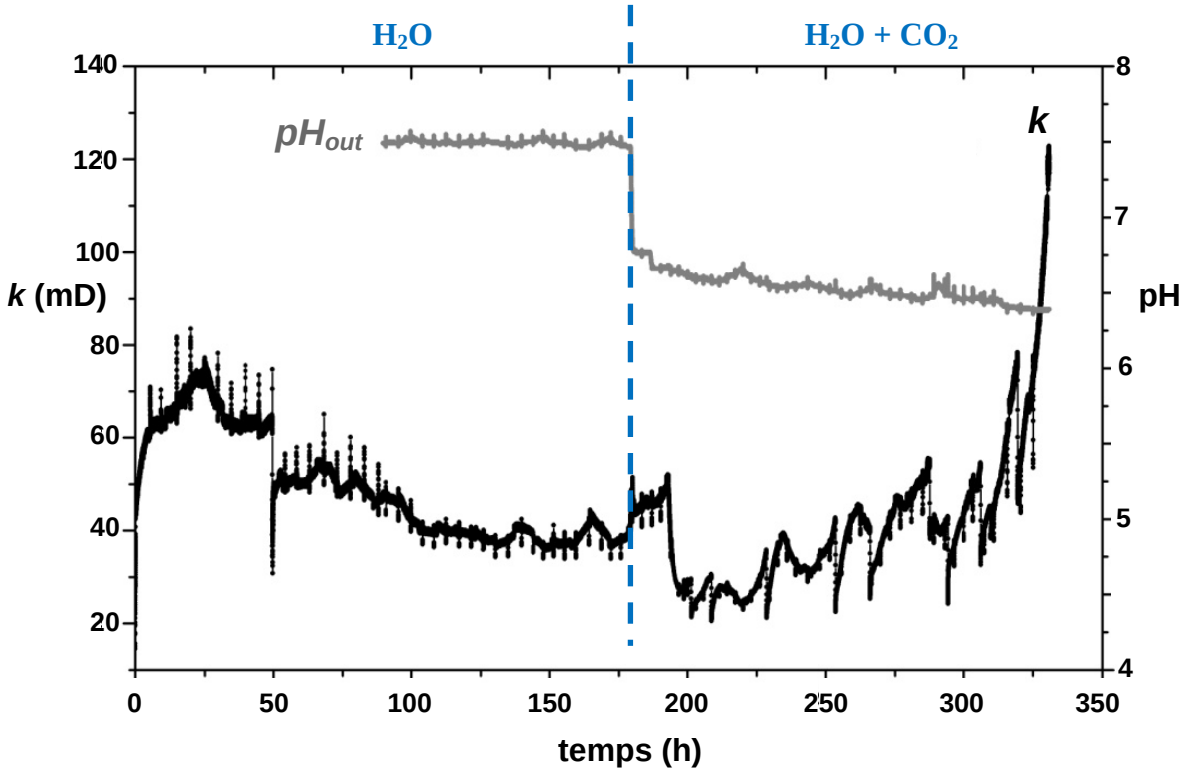


Figure 10.30. Evolution de la perméabilité (en mD) et du pH en sortie d'échantillon (pH_{out}) en fonction du temps (en h) d'injection d'eau milli-Q puis d'eau milli-Q + CO2 avec un débit de 10 cm^3/h (expérience E13).

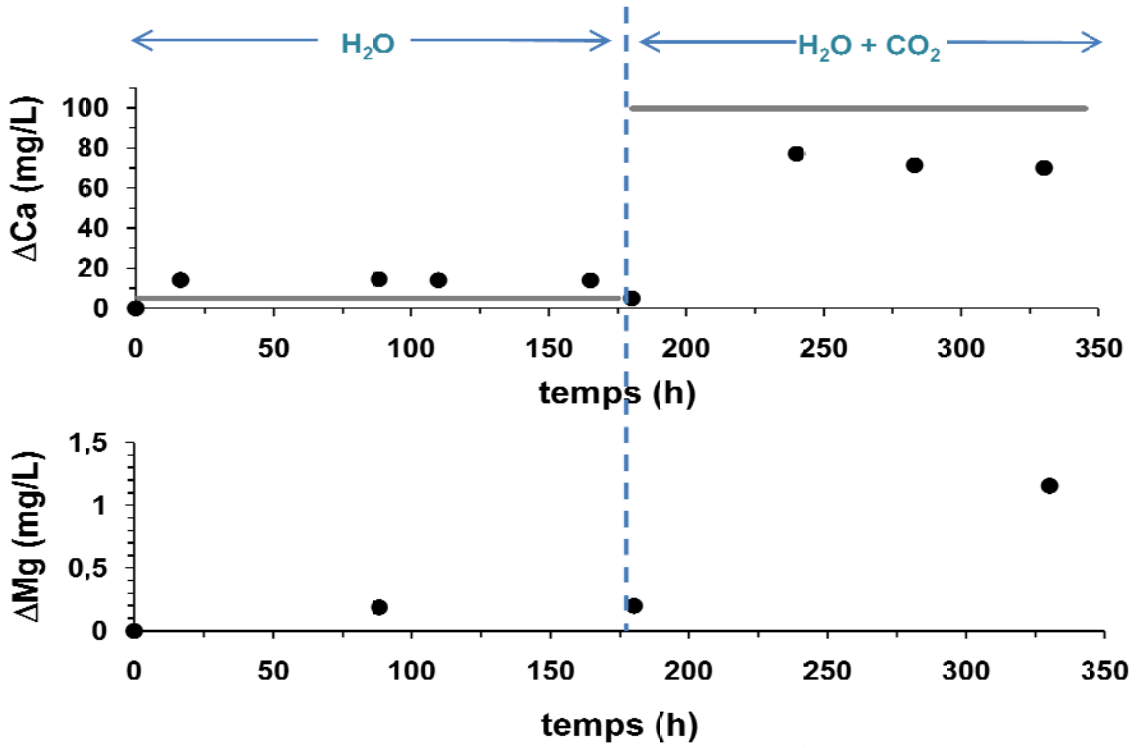


Figure 10.31. Evolution de ΔCa et ΔMg (en mg/L) au cours de l'expérience E13.

10.3.2. Mise en évidence du déplacement de particules par XRMT

L'échantillon E13 a été tomographié après l'expérience de percolation de l'eau milli-Q, suivie de l'eau milli-Q enrichie en CO_2 décrite précédemment. La caractérisation initiale de l'échantillon est présentée au début du chapitre. Les profils des fractions de chaque phase d'un bout à l'autre de l'échantillon sont disponibles figure 10.32.

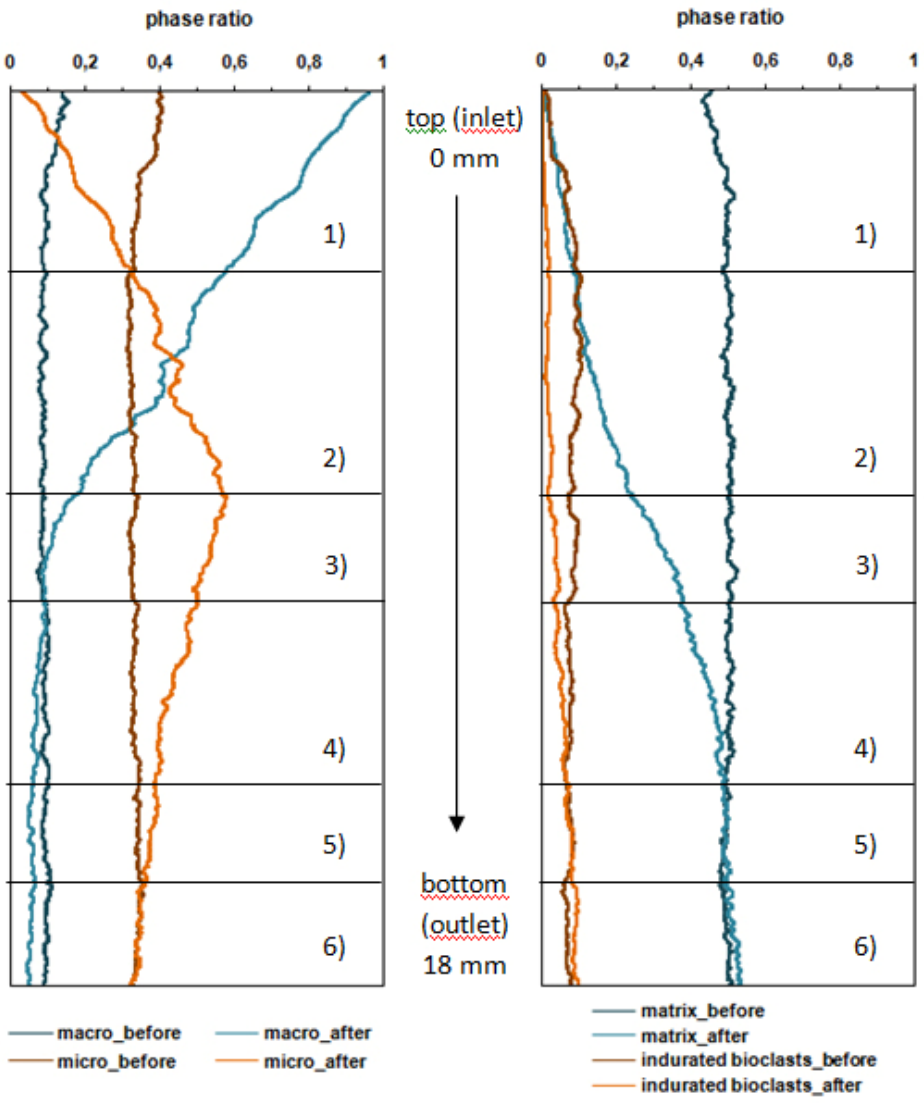


Figure 10.32. Profils depuis l'entrée (injection de fluide) jusqu'à la sortie de l'échantillon des phases identifiées en microtomographie RX avec une résolution de 5.06 microns : la phase macroporeuse, la phase microporeuse, la matrice et les éléments bioclastiques indurés, à chaque fois avant et après expérience.

On peut séparer l'échantillon en 6 zones :

1) La macroporosité à l'issue de l'expérience est largement supérieure à l'initiale, au détriment de la microporosité, de la matrice et des éléments indurés qui sont quasi-inexistant. Progressivement, la macroporosité diminue (en étant toujours supérieure à l'initiale) et la microporosité augmente quasiment identiquement jusqu'à rattraper sa valeur initiale.
2) La macroporosité continue à diminuer (en étant toujours supérieure à la valeur initiale) et la microporosité continue à augmenter de la même manière que la macroporosité diminue, mais cette fois la microporosité est plus importante qu'avant l'expérience. La fraction de matrice est toujours largement inférieure à la situation initiale mais augmente progressivement.
3) La microporosité est toujours supérieure à l'initiale mais diminue alors que la fraction de matrice augmente plus vite, bien qu'encore inférieure à la valeur de début. La macroporosité a retrouvé le même ratio qu'avant manip.
4) La macroporosité devient moins inférieure à la situation avant manip. La microporosité est toujours supérieure à l'initial mais se rapproche de son ratio de départ. Les fractions de matrice et éléments indurés augmentent jusqu'à rattraper leur valeur de départ.
5) Les fractions de matrice et ciments de calcite sont identiques avant et après manip., la macroporosité est toujours un peu inférieure à la valeur initiale mais n'évolue pas. La microporosité diminue encore jusqu'à avoir un ratio identique à celui avant manip.
6) La microporosité avant et après manip est identique, la fraction de macroporosité après manip. est inférieure et parallèlement la fraction de matrice et éléments indurés est supérieure.

On peut donc résumer l'expérience de la manière suivante : lors de la percolation du fluide, la matrice devient microporeuse (la phase matrice diminue et la phase microporeuse augmente) et la porosité de la phase microporeuse devient de la macroporosité. Certains éléments qui sont moins attaqués (éléments de calcite indurés, qui sont souvent des fossiles de bioclastes bien cimentés, et la partie de la phase microporeuse qui correspond à de la dolomite) sont détachés du squelette matriciel qui se dissout et sont emportés dans le réseau de percolation avec le fluide jusqu'à rencontrer un étranglement de taille inférieure à leur propre taille. L'échantillon étant beaucoup plus attaqué vers le haut, les éléments en question se retrouvent surtout vers la partie milieu-bas de l'échantillon, pour laquelle le passage du fluide n'a pas encore trop agrandi le réseau efficace à la percolation. En effet, la macroporosité est initialement connectée par la phase microporeuse. Dans le haut de l'échantillon, la microporosité devient de la macroporosité et le réseau de macroporosité devient très bien connecté, avec donc un diamètre hydraulique largement supérieur qu'initialement. En revanche à partir du milieu de l'échantillon, qui est beaucoup moins dissous, la macroporosité est encore connectée uniquement par la microporosité et les éléments qui ont pu traverser le haut de l'échantillon par le nouveau macro-réseau se retrouve piégés par la microporosité. Certains macropores deviennent des « poubelles » de matrice microporeuse.

La figure 10.33 présente des sections 2D (*slices*) de l'échantillon dans la première moitié de l'échantillon (à 0.6 ; 4.4 et 6 mm du top de l'échantillon où l'eau est injectée) avant et après expérience, permettant de visualiser les modifications de la structure qui vérifient les profils de porosité présentés figure 10.32. Sur la première ligne d'images, on voit que la plupart de la porosité est devenue de la macroporosité. Sur la deuxième ligne, on voit qu'une partie de la microporosité devient de la macroporosité (les macropores deviennent plus

grands) et que la macroporosité a tendance à devenir de la microporosité (zone a), et aussi que des éléments de tailles non négligeable , comme les bioclastes indurés, ont « disparu » (zone b) suite à une dissolution du squelette qui les maintenaient fixes. Un peu plus loin dans l'échantillon, on voit qu'un macropore de grande taille initialement (zone c) est rempli d'éléments (micro-grains) après expérience : le calcul des clusters percolants réalisés avant et après expérience identifie ce macropore comme un cluster isolé avant expérience. Après l'expérience, ce pore se retrouve inclus dans un réseau macroporeux connecté depuis le haut de l'échantillon et sur presque toute sa section. Les éléments déplacés dans la roche peuvent alors rejoindre ce pore, voir le bloquer si la taille critique d'étranglement à l'issue de ce pore est plus petite que la taille de la particule.

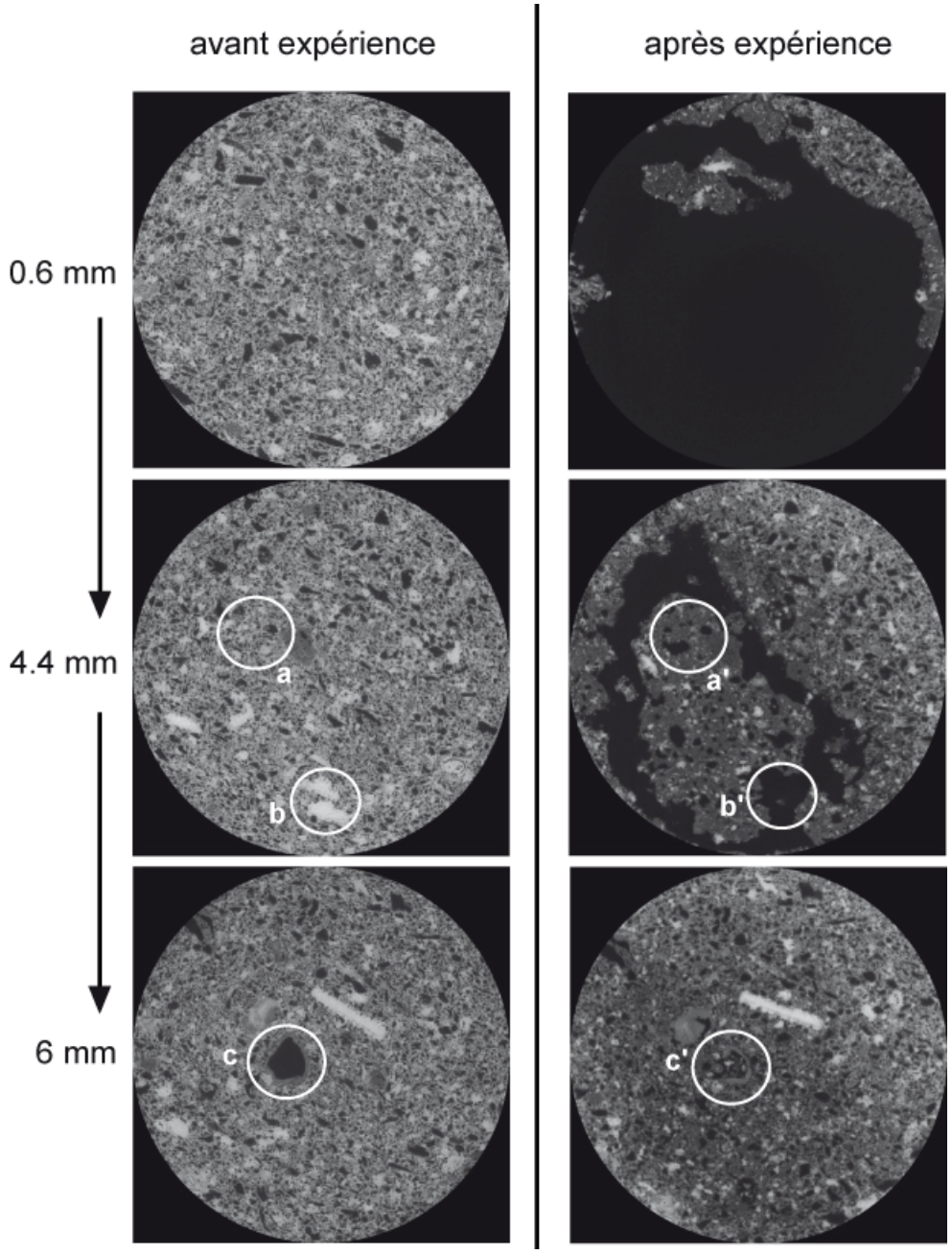


Figure 10.33. Exemple de 3 slices avant (gauche) et après (droite) expérience à 0.6, 4.4 et 6 mm du top de l'échantillon (total de 18 mm de long).

La figure 10.35 et le tableau 10.8 résument les caractéristiques géométriques et morphologiques de la structure avant et après expérience. Les résultats confirment les hypothèses émises dès l'expérience E4 : la taille des macropores augmente (figure 10.35.d)), et la phase microporeuse ainsi que les éléments indurés reste globalement stable en taille.

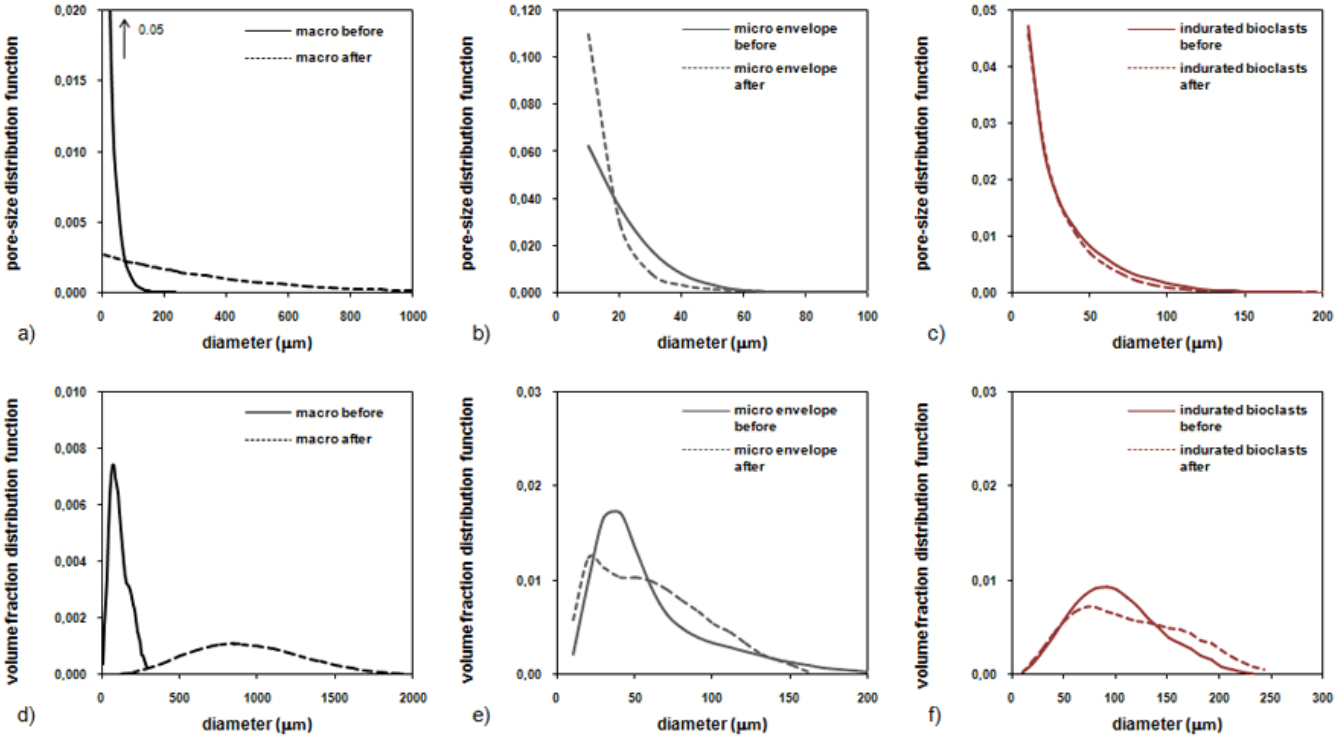


Figure 10.34. Fonction de distribution de taille et fraction de volume de la macroporosité(a) et d), en noir), de la phase microporeuse (b) et e), en gris) et des éléments bioclastiques indurés (c) et f), en rouge). La ligne pleine est la distribution avant et la ligne pointillée est la distribution après.

	d_{DOM} (µm)	l_C (µm)	S/V (mm^{-1})	B/V (mm^{-2})	E/V (mm^{-3})
macro avant	93	105	13.2	72.3	93.4
macro après	907	1365	15.3	30.5	-59.9
micro avant	39,3	43	60.4	26.7	-242
micro après	47,7	78	48.3	-112	48.1
bioclastes avant	88	226	14.3	95.9	93.5
bioclastes après	98	244	9.37	28.2	101

Tableau 10.8. Descripteurs de tailles et de forme des phases macroporeuse, microporeuse et des bioclastes indurés (d_{DOM}, diamètre moyen de la phase, l_C, longueur de corde moyenne de la phase, et S/V ; B/V ; E/V les fonctionnelles de Minkowski).

En conclusion, les réactions qui surviennent lors d'expériences de percolation d'eaux dans des carbonates sont assez complexes, et même après avoir essayé de limiter le système à un cas a priori simple (injection d'eau distillée), il s'avère que ce cas là est déjà très complexe. Cela vient principalement de la structure de la roche, très hétérogène, ou la matrice peut se dissoudre et engendrer le détachement de micro-grains en parallèle. Au final, la porosité supplémentaire liée à l'expérience vient à la fois de la dissolution de la calcite, mais aussi du déplacement de grains qui sortent de l'échantillon, et qui ne sont pas à proprement parler de la dissolution, mais dont la « disparition » engendre la même conséquence en terme de vide créé que s'ils avaient été dissous.

Conclusions et perspectives

L’intrusion saline dans les aquifères d’eau douce contribue à une diminution non négligeable des ressources en eau douce disponible sur la terre, la pollution de ces ressources par le sel les rendant impropres à la consommation ou à l’utilisation pour les activités humaines. L’eau étant un enjeu sanitaire, économique, social et écologique, la problématique d’intrusion d’eau de mer dans les réservoirs côtiers a très vite suscité l’intérêt général, y compris celui de la communauté scientifique. L’intérêt des scientifiques a été d’autant plus accentué qu’ils se sont retrouvés face à un phénomène extrêmement complexe et diversifié, dont l’étude est alors devenue un enjeu de taille.

Dans les réservoirs carbonatés, formations hétérogènes et chimiquement réactives, l’intrusion d’eau salée va engendrer des modifications de la structure, qui elles mêmes vont contrôler l’intrusion d’eau salée, et la modélisation de ce transport réactif n’est alors pas triviale. Les paramètres permettant de décrire complètement une intrusion d’eau saline ne sont pas faciles à déterminer et bien que les modèles soient constamment améliorés, ils ne permettent pas toujours de représenter correctement les observations de terrain. D’autre part, les carbonates sont des roches marquées par une forte hétérogénéité et l’influence de ces hétérogénéités sur les propriétés de transport de la roche est souvent décrite via des équations empiriques qui en fonction des cas représentent plus ou moins bien la réalité. Enfin les processus géochimiques dans les zones de mélange sont relativement bien détaillés de manière théorique, mais les observations de terrain sont extrêmement diverses et il n’existe que très peu d’expériences en laboratoire permettant de mieux comprendre les interactions eau-roche à l’interface eau douce – eau salée.

Cette thèse a pour objectif principale d’étudier le phénomène d’intrusion saline, en prenant l’exemple de la plateforme carbonatée de Llucmajor à Majorque (Espagne), afin de mieux appréhender les phénomènes importants dans l’évolution du biseau salé, notamment au travers de l’étude plus spécifiques des interactions eau-roche et modifications de structure induites par la présence d’un mélange d’eaux à l’interface eau douce – eau salée de cette intrusion saline. Pour cela, trois études ont été menées en parallèle :

- la mise en place d’un suivi de l’intrusion saline au niveau du site expérimental de Ses Sitjoles afin de caractériser la zone de mélange et d’étudier son évolution, d’un point de vue géophysique et hydrogéochimique.
- l’étude de l’influence de la structure des roches carbonatées sur les propriétés pétrophysiques et de transport mesurables, avec la caractérisation détaillée des microstructures caractérisée par microtomographie à rayons X.
- le développement d’un banc expérimental pour la réalisation d’expériences de percolation d’eau douce – eau salée dans des carbonates, afin d’étudier l’évolution de la structure de la roche lorsqu’elle est placée dans un contexte de zone de mélange.

- **Etude de l'intrusion saline au niveau du site expérimental de Ses Sitjoles.**

La caractérisation de l'intrusion saline par des mesures géophysiques en forage permet d'avoir une description plus fine sur la totalité d'un puits de l'évolution de la conductivité (et donc la salinité) du fluide qu'avec des analyses de conductivité ou salinité réalisées sur des prélèvements. L'acquisition de mesures en forage régulières permet d'avoir un bon suivi temporel de la salinisation de l'aquifère, à condition que l'outil soit bien calibré. Il est en effet souvent possible d'avoir des différences d'une année à l'autre liées à une calibration différente et non une réelle évolution de la grandeur mesurée. Il est alors recommandé de disposer de plusieurs moyens de mesurer cette grandeur afin de s'assurer de la représentativité des mesures. Bien qu'assez problématiques (batterie, dérive,..), les capteurs permanents dans un forage permettent d'avoir un regard beaucoup plus fin sur l'évolution temporelle de la grandeur enregistrée et peuvent s'avérer utiles surtout lorsque le site d'étude n'est pas à proximité et nécessite des déplacements coûteux.

Les analyses hydrogéochimiques sur le site expérimental de Ses Sitjoles ont identifié la présence de microorganismes, qui se manifeste par une anomalie de pH (acidification), ayant un rôle de catalyseur des réactions de dissolution dans la zone de mélange eau douce – eau salée. Une étude microbiologique a été initiée lors de la dernière mission de juillet 2011 et l'identification des bactéries prélevées à différents niveaux de la zone d'intrusion saline est actuellement en cours. La comparaison des analyses hydrogéochimiques (maximum de sous-saturation ou sursaturation des minéraux carbonatés) aux observations de la roche sur les images de paroi, lames minces ou images de tomographie-RX suggère un mouvement de la zone de mélange vers le haut, c'est-à-dire une progression de l'intrusion saline. Il serait intéressant d'enregistrer un nouveau log d'imagerie optique de paroi lors des missions de 2012 et de le comparer à celui enregistré juste après la foration en 2003 afin de voir s'il est possible qu'en cette période de temps on puisse voir des modifications de structure. Il serait également judicieux de faire analyser les éléments traces dans les eaux prélevées : il est possible de voir plus de variations sur ces éléments là.

Une des caractéristiques principales de cette intrusion saline est la large épaisseur de la zone de mélange, bien supérieure à la plupart des zones de mélange naturelles reportées dans la littérature et bien supérieure également à ce que prévoient les modèles lorsqu'ils sont appliqués à ce site là. Est-ce un problème hydrodynamique ? Un phénomène contrôlé par la biologie ? Afin de tester la première hypothèse et éliminer l'hypothèse d'écoulements verticaux dans le forage, des tests de diffusion pourraient être réalisés lors de la prochaine mission. Quand à la deuxième hypothèse, il est possible qu'on en sache plus une fois les micro-organismes présents dans la zone de mélange identifiés.

Il faudrait également étendre l'étude (conductivité, pH, composition du fluide) à l'ensemble des puits du site et à d'autre puits entre le site et la côte, afin de confirmer les hypothèses

formulées dans ce travail de thèse, mais aussi d'avoir un regard spatial sur l'intrusion saline dans l'aquifère carbonaté de la plateforme de Llucmajor.

- **Etude de l'influence des microstructures sur les propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques de la roche**

Certaines zones du réservoir carbonaté de Llucmajor caractérisé dans ses 100 premiers mètres au niveau de forages situés sur le site expérimental de Ses Sitjoles affichent un changement brutal de la porosité sur quelques centimètres seulement, ce qui engendre des variations rapides des propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques. D'une manière générale, le facteur de formation et la vitesse acoustique augmentent lors de la diminution de porosité et la perméabilité diminue, mais on note aussi de larges variations des propriétés des roches étudiées pour une même porosité et ne pouvant être décrites par les lois classiques de type Archie (électrique), Wyllie (acoustique) ou Kozeny-Carman (perméabilité). Notamment les roches ayant une porosité de type vacuolaire ou moldique présentent des valeurs supérieures de résistivité électrique, indice de cimentation et vitesse acoustique. Mais le type de porosité n'est pas suffisant pour expliquer les variations mesurées et nécessite d'étudier la géométrie et morphologie du milieu poreux à haute résolution. Les analyses des microstructures à l'aide de la microtomographie à rayons X (RX) montrent que des roches dont la porosité connectée est constituée de larges pores de forme simple (comme des vugs ou molds) ont des résistivités électriques, indices de cimentation, tortuosités et vitesses acoustiques largement supérieurs que pour des roches caractérisées par un réseau poreux complexe et sinueux formés de pores de petite taille. Les résultats montrent également que l'échantillon le plus poreux et moins résistif n'est pas forcément le plus perméable : les propriétés d'écoulement dépendent fortement de la taille critique du réseau percolant ; les propriétés électriques sont plus contrôlées par la surface totale accessible au transfert.

La méthodologie de caractérisation des microstructures par analyse d'images de microtomographie RX permet de décrire efficacement le milieu poreux, pour des objets supérieurs à 5 microns. Contrairement aux études sur lames minces, la microtomographie RX permettant de réaliser des calculs en 3D et d'étudier ainsi la connectivité des différentes phases au sein de l'échantillon ou de réaliser des calculs des tailles de pore moyennes. Il serait intéressant d'effectuer le même travail sur des échantillons de roche plus petits (permettant de réaliser des images de plus haute résolution) afin d'étudier les nano-structures et avoir un regard multi-échelle de l'influence des structure sur les propriétés pétrophysiques.

L'étude couplée pétrophysique/microtomographie RX a été réalisée sur une paléozone particulière située dans la zone vadose. L'étude pourrait être à présent étendue aux zones réactionnelles actuelles identifiées identifiées sur le site expérimental de Ses Sitjoles : à 70 m de profondeur (dissolution accentuée par la présence de micro-organismes), à 80 m de profondeur (dissolution engendrée par le mélange d'eau douce-eau salée) et entre 85 et 90 m profondeur (dolomitisation). Cette étude pourrait en effet permettre de caractériser finement la

microstructure de ces zones diagénétiques actuelles et l'évolution des propriétés pétrophysiques de la roche à ces différents niveaux du réservoir.

- **Etude expérimentale de percolation de mélanges d'eaux dans des carbonates**

Deux types de mélange d'eau douce et d'eau salée ont été testés expérimentalement sur le banc développé à cet effet (DIAPOR) : un mélange à 15% d'eau salée, qui théoriquement correspondant au ratio de mélange pour lequel on attend une sous-saturation maximale de la calcite, et un mélange à 45% d'eau salée, qui théoriquement est le ratio de mélange pour lequel le maximum de calcite se dissout.

Les expériences d'injection d'une eau correspondant à un mélange eau douce – eau salée avec 15% d'eau salée dans les échantillons de 9mm de diamètre et 18 mm de long de carbonates de Majorque et de Lavoux montrent une diminution de la perméabilité alors qu'on dissout de la calcite. La même diminution de perméabilité est mesurée lors d'une injection d'une eau correspondant à un mélange eau douce – eau salée avec 45% d'eau salée. En revanche les analyses chimiques de l'eau en sortir de ces expériences suggèrent une précipitation de calcite et/ou sels et non une dissolution, ce qui ne va pas dans le sens de la théorie qui prévoit le maximum de calcite dissoute pour ces mélanges-ci. En revanche il est difficile d'affirmer que l'eau réalisée ait exactement les mêmes caractéristiques que l'eau théorique. Pour cela il faudrait ajouter la mesure de l'alcalinité aux analyses chimiques et mesures du pH.

Les expériences d'injection d'eau distillée et d'eau distillée enrichie en CO_2, réalisées dans le but d'étudier cette diminution de perméabilité en faisant percoler dans les roches des fluides plus réactifs que les eaux SW-15 et SW-45, montrent également une diminution de la perméabilité au début des expériences, qui parfois réaugmente, puis rediminue. Dans le cas d'injection avec du CO_2, la perméabilité finit en général par augmenter de manière définitive sur la fin de l'expérience. L'ensemble de ces expériences mettent en évidence un processus bien particulier de déplacement de micro-grains de la roche à l'intérieur du réseau microporeux percolant lors de la dissolution des macro-grains de calcite. On remarque également que certains éléments plus indurés ne sont pas dissout, ou du moins plus faiblement et ont aussi la possibilité d'évoluer dans le milieu poreux si le squelette de roche qui les entoure est lui dissout. L'analyse de la microstructure par microtomographie RX vérifie cette hypothèse de déplacement de particules et permet de mieux décrire le phénomène. Les analyses chimiques suggèrent une précipitation des grains dissout qui se retrouvent dans la solution prélevée en sortie d'échantillon lors de l'acidification des échantillons après prélèvement. Il faudrait refaire une expérience en filtrant cette fois l'eau de sortie. Dans l'hypothèse où des micro-grains traversent l'échantillon entier, il serait alors possible d'identifier le type de grains transportés (calcite, dolomite ou les deux) et d'estimer leur taille moyenne, en observant les filtres au MEB-E. Une modélisation de la redistribution des micro-

grains à échelle microscopique (Stokes) une fois détaché du squelette va être réalisée prochainement.

Noiriel et al. (2009) montre qu'il est possible de suivre la dissolution de la sparite et de la micrite au cours de l'expérience de percolation en suivant la concentration d'éléments traces (Sr, Ba, B notamment) dans l'eau qui sort du dispositif expérimental. Il serait également intéressant dans la prochaine expérience d'analyser aussi ces éléments là dans l'eau prélevée en sortie d'échantillon.

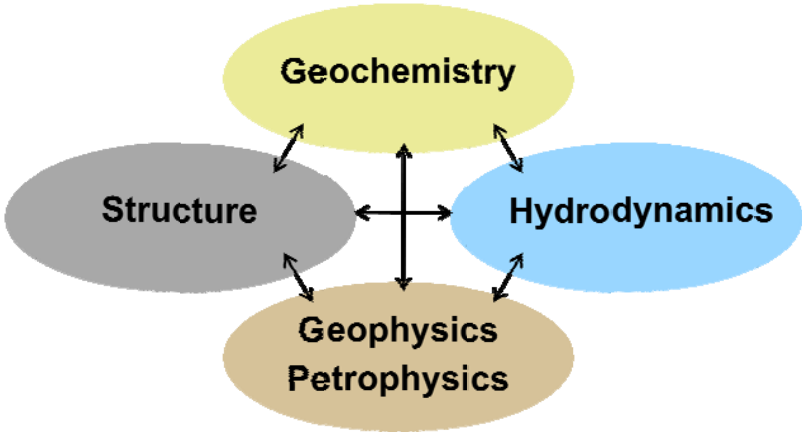
A plus long terme, une fois identifiés les micro-organismes présents dans la zone eau douce – eau salée au niveau du site expérimental de Ses Sitjoles à Majoque, il serait intéressant d'ajouter ces micro-organismes dans l'eau de percolation afin de pouvoir étudier l'impact de la présence de ce bactéries sur les processus d'interaction eau-roche, en comparaison avec les expériences réalisées avec des eaux synthétiques. Une fois les micro-organismes identifiés, il est également possible alors d'introduire les réactions biologiques qui lui sont propres dans des modèles de transport réactif.

Deux autres projets ont été initiés lors de la thèse et devraient être lancé prochainement :

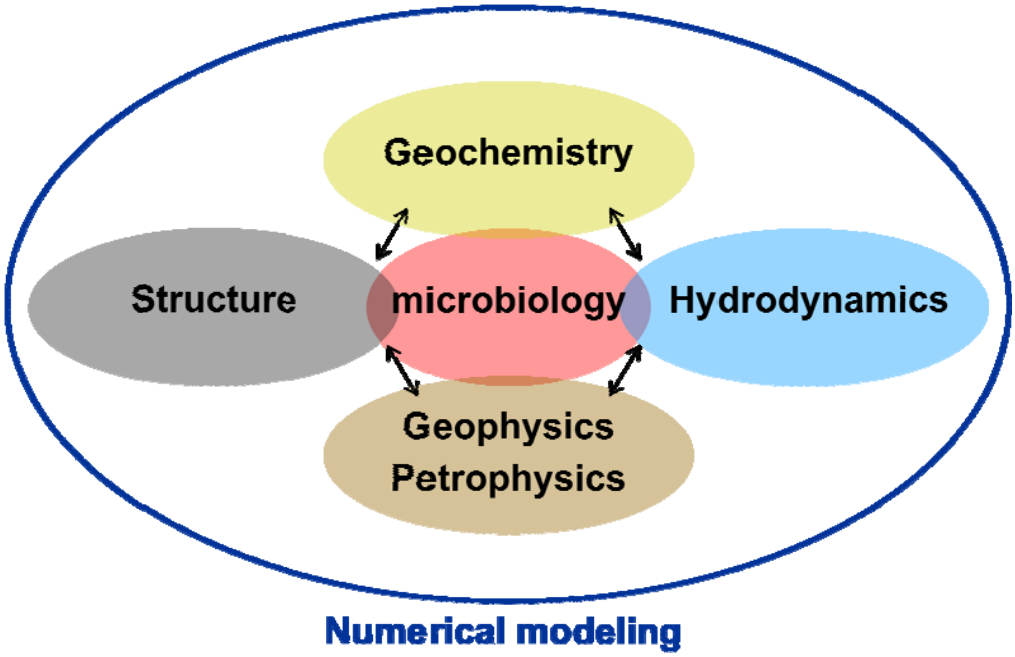
- le lancement des expériences DARLING. Ces expériences consistent en la création d'un biseau salé naturel dans des échantillons de roche résiné dans une cellule et dont chaque face est mise en contact avec un réservoir (de grande taille par rapport à l'échantillon), un d'eau douce et un d'eau salé. Le mélange d'eau s'effectue par diffusion à l'intérieur de l'échantillon, les cellules étant fermées une fois remplies. Plusieurs cellules ont été construites, l'intérêt étant de réaliser ces expériences sur des temps très longs.

- La réalisation de frittés de carbonates (avec AREVA). La réalisation même d'un fritté de carbonate est un challenge. En fonction du succès de ces frittés, il sera possible de tester les expériences sur un échantillon synthétique de structure bien plus simple qu'une roche carbonatée naturelle souvent extrêmement hétérogène et complexe, comme nous avons pu le voir précédemment.

En conclusion, si l'on veut comprendre et caractériser les mécanismes engendrés par une zone de mélange lors d'une intrusion saline dans un réservoir carbonaté côtier, ce travail de thèse a montré qu'il était nécessaire de conduire une étude pluridisciplinaire prenant en compte les propriétés géochimiques, structurales, géophysiques / pétrophysiques et hydrodynamiques de la roche, et multi-échelle, les différents processus n'intervenant pas tous à la même échelle.



Cette étude a aussi montré qu'il était nécessaire de prendre en compte les processus microbiologiques, afin de pouvoir éventuellement à terme pouvoir proposer un modèle numérique prédictif à l'échelle du réservoir.



Références

Abarca, E., J. Carrera, X. Sanchez-Vila, and M. Dentz, 2007a, Anisotropic dispersive Henry problem : *Advances in Water Resources*, v. 30, p. 913-926.

Abarca, E., J. Carrera, X. Sanchez-Vila, and C. I. Voss, 2007b, Quasi-horizontal circulation cells in 3D seawater intrusion: Journal of Hydrology, v. 339, p. 118-129.

Adler, P. M., 1992, Porous media: geometry and transports: eds Butterworth – Heinemann, 544 p.

Anselmetti, F. S. and G. P. Eberli, 1993, Controls on sonic velocity in carbonates: Pure and Applied Geophysics, v. 141, p. 287-323.

Anselmetti, F. S., and G. P. Eberli, 1997, Sonic velocity in carbonate sediments and rocks, Geophysical Development Series, v. 6, p. 53-74.

Anselmetti, F. S. and G. P. Eberli, 1999, The velocity-deviation log: a tool to predict pore type and permeability trends in carbonate drill holes from sonic and porosity or density logs: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 83, p. 450-466.

Anselmetti, F. S., G. A. von Salis, K. J. Cunningham and G. P. Eberli, 1997, Acoustic properties of Neogene carbonates and siliclastics from the subsurface of the Florida Keys: implications for seismic reflectivity: Marine Geology, v. 144, p. 9-31.

Arango, C., A. Marcuello, J. Ledo, P. Queralt, 2009, 3D magnetotelluric characterization of the geothermal anomaly in the Llucmajor aquifer system (Majorca, Spain), Journal of Applied Geophysics, v. 68, p. 479-488.

Archie, G. E., 1942, The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics: *Journal of Petroleum Technology*, v. 5, p. 1-8.

Archie, G. E., 1952, Classification of carbonate reservoir rocks and petrophysical considerations: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 36/2, p. 278-298.

Arfib, B., and G. de Marsily, 2004, Modeling the salinity of an inland coastal brakish karstic spring with a conduit-matrix model, *Water Resource Research*, v. 40, n° 11, W11,506.

Arns, C. H., M. A. Knackstedt, and K. R. Mecke, 2002, Characterising the morphology of disordered materials, *in K. R. Mecke, and D. Stoyan eds*., LNP 600, p. 37-74.

Baceta, J. I., V. P. Wright, and V. Pujalte, Palaeo-mixing zone karst features from Palaeocene carbonates of north Spain: criteria for recognizing a potentially widespread but rarely documented diaganetic system: *Sedimentary Geology*, vol. 139, p. 205-516.

Badon-Ghyben, W., 1888-1889, Nota in verband met de voorgenomen putboring nabij Amsterdam: *Tijdschrift van het Koninklijk Institut van Ingenieurs*, The Hague, 27p.

Bear, J., 1972, Dynamics of fluids in porous media: New-York, American Elsevier, 166p.

Berkowitz, B. O., O. Singurindy, and R. P. Lowell, 2003, Mixing-driven diagenesis and mineral deposition: CaCO3 precipitation in salt water-fresh-water mixing zones, *Geophysical Research Letters*, vol. 30, n° 5, 1253, doi:10.1029/2002GL016208,2003.

Black, W. H., H. R. Smith, and F. D. Patton, 1986, Multiple-level groundwater monitoring with the MP System, *in* Proceedings of the surface and borehole geophysical methods and groundwater instrumentation conference and exposition, Denver, CO, October 15-17, 1986, p. 41-61.

Blair, S. C., P. A. Berge, and J. G. Berryman, 1996, Using two-point correlation functions to characterize microgeometry and estimate permeabilities of sandstones and porous glass: *Journal of Geophysical Research*, v. 101, p. 20359-20375.

Bögli, A, 1964, Mischungskorrosion: ein Beitrag zum Verkastungsproblem: *Erkunde*, vol. 18, p. 83-92.

Bouri, S., and H. Ben Dhia, 2010, A thirty-year artificial recharge experiment in a coastal aquifer in an arid zone: The Teboulba aquifer system (Tunisian Sahel): *Comptes Rendus Geoscience*, v. 342, p. 60-74.

Brigaud, B., B. Vincent, C. Durlet, J. F. Deconinck, P. Blanc, and A. Trouiller, 2010, Acoustic properties of ancient shallow-marine carbonates: effects of depositional environments and diagenetic processes (Middle Jurassic, Paris Basin, France): Journal of Sedimentary Research, v. 80, p. 791-807.

Carman, P.C., 1937, Fluid flow through granular beds: *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 15, p. 150-166.

Carman, P. C., 1956, Flow of gases through porous media: London, *Butterworths*, 182p.

Casteleyn, L., P. Robion, C. David, P. Y. Collin, B. Menéndez, N. Fernandes, G. Desaubliaux, and C. Rigollet, 2010, An integrated study of the petrophysical properties of carbonate rocks from the "Oolithe Blanche" formation in the Paris Basin: *Tectonophysics*, doi: 10.1016/j.tecto.2010.09.031.

Chilingarian, G. V., S. J. Mazzullo, and H. H. Rieke, 1992, Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis, Part I (*Developments in Petroleum Science*): Amsterdam, Elsevier Science, 640 p.

Choquette, P. W., and L. C. Pray, 1970, Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates: *AAPG Bulletin*, v. 54, p. 207-244.

Clennell, B., 1997. Tortuosity: a guide through the maze, in M. A. Lovell and P. K. Harvey, eds., *Developments in Petrophysics*: Geological Society Special Publications 122, p. 299-344.

Coker, D. A., and S. Torquato, S., 1995, Extraction of morphological quantities from a digitized medium: *Journal of Applied Physics*, v. 77, p. 6087-6099.

Cooper, H. H. Jr., 1964, A hypothetis concerning the dynamic balance of fresh water and salt water in a coastal aquifer, Water-Supply paper 1613-C, U.S. Geological Survey.

Cornell, D., and D. L., 1953, Flow of gases through consolidated porous media: *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 45, p. 2145-2152.

Darcy, H., 1856, Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau, Victor Dalmont.

De Marsily, G., 1986, Quantitative hydrogeology-groundwater hydrology hydrology for engineers, Academic Press, New-York, 440 p.

Delay, F., G. Porel, and P. Sardini, 2002, Modelling diffusion in a heterogeneous rock matrix with a time-domain Lagrangian method and an inversion procedure: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 334, p. 967-973.

Deya Tortella, B., and D. Tirado, 2011, Hotel water consumption at a seasonal mass tourist destination. The case of the island of Mallorca: *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2568-2579.

Dullien, F. A. L., 1979, Porous media: fluid transport and pore structure: New-York, *Academic Press*, 396p.

Dullien, F. A. L., 1981, Wood's metal porosimetry and its relation to mercury porosimetry, *Powder technology*, v. 29, p. 109-116.

Embry, A. F., and J. E. Klovan, 1971, A late Denovian reef tract on Northeastern Banks island NWT: Canadian Petroleum Geology Bulletin, v. 19, p. 730-781.

Esteban, M., 1979, Significance of the upper Miocene reefs in the Western Mediterranean: *Paleography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 29, p. 169-188.

Focke, J.W., and D. Munn, 1987, Cementation exponents in Middle Eastern carbonate reservoirs: *Society of Petroleum Engineers Formation Evaluation*, v. 2, p. 155-167.

Gomis-Yagües, V., N., Boluda-Botella, and F. Ruiz-Bevia, 1997, Column displacement experiments to validate hydrogeochemical models of seawater intrusions: *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 29, p. 81-91.

Gomis-Yagües, V., N., Boluda-Botella, and F. Ruiz-Bevia, 2000, Gypsum precipitation/dissolution as an explanation of the decrease of sulphate concentration during seawater intrusion: *Journal of Hydrology*, vol. 228, p. 48-55.

Gonzales, L. A. and H. M. Ruiz, 1991, Diagenesis of middle tertiary carbonates in the Toa Baja well, Puerto Rico: *Geophysical Research Letters*, vol. 18, n° 3, p. 513-516.

Gouze, P., Y. Melean, T. Le Borgne, M. Dentz, and J. Carrera, 2008a, Non-Fickian dispersion in porous media explained by heterogeneous microscale matrix diffusion: *Water Resources Research*, v. 44, W11416, doi:10.1029/2007WR006690.

Gouze, P., T. Le Borgne, R. Leprovost, G. Lods, T. Poidras, and P. A. Pezard, 2008b, Non-Fickian dispersion in porous media:1, Multiscale measurements using single-well injection withdrawal tracer tests: *Water Resources Research*, v. 44, W06426, doi:10.1029/2007WR006278.

Gouze, P., R. Leprovost, T. Poidras, T. Le Borgne, G. Lods, and P. A. Pezard, 2009, CoFIS and TELog : New downhole tools for characterizing dispersion processes in aquifers by single-well injection-withdrawal tracer tests: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 341, p. 965-975.

Guéguen, Y., and V. Palciauskas, 1994, Introduction to the Physics of Rocks: New-Jersey, *Princeton University Press*, 392 p.

Guyon, E., J. P. hulin, and L. Petit, 2001, Hydrodynamique physique, EDP/CNRS, Paris, 674 p.

Hanshaw, B. B., and W. Back, 1980, Chemical mass-wasting of the northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution: *Geology*, vol. 8, p. 222-224

Hebert, V., 2011, Analyses multi-échelles de la structure d'un réservoir carbonaté littoral : exemple de la plateforme de Llucmajor (Majorque, Espagne) : *Ph.D thesis*, University of Montpellier 2, Montpellier, France.

Henry, H. R., 1964, Effects of dispersion on salt encroachment in coastal aquifers, Water-Supply Paper 1613-C, *U.S. Geological Survey*.

Herzberg, A., 1901, Die Wasserversorgung einiger Nordseebader: *J. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, München, 44, 815-819, 842-844.

Homand, F., and P. Dufaud, 2000, Manuel de mécaniques des roches, Tome 1, Fondements : Paris, *Ecole des Mines de Paris*, 270 p.

Jackson, P. D., R. D. Jarrard, C. J. Pigram, and J. M. Pearce, 1993, Resistivity / porosity / velocity relationships from downhole logs: an aid for evaluating pore morphology, in J. A. McKenzie, P. J. Davies, A. Palmer-Julson, et al., eds., *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, Scientific Results, v. 133, p. 661- 686.

Jaeggi, D., 2006, Multiscalar porosity structure of a Miocene reefal carbonate complex: *Ph.D thesis*, ETH, Zurich, Switzerland.

Katsube, T. J., B. S. Mudford, and M. E. Best, 1991, Petrophysical characteristics of shales from the Scotian Shelf: *Geophysics*, v. 56, p. 1681-1689.

Kent, M, R. Newnham, and S. Essex, 2002, Tourism and sustainable water supply in Mallorca: a geographical analysis: *Applied Geography*, v. 22, p. 351-374.

Kestin, J., H. E. Khalifa, and R. J. Correia, 1981, Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20-150 °C and the pressure range 0.1-35 MPa : *Journal of physical and chemical reference data*, v. 10, p. 71-87.

Kozeny, J., 1927, Über Kapillare Leitung des Wassers im Boden, *in Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wein*, v. 136, p. 127-306.

Lasaga, A. C., 1998, Kinetics theory in the earth sciences, Princeton University Press, New Jersey.

Le Guen, Y., 2006, Etude expérimentale du couplage chimie-mécanique lors de la percolation d'un fluide réactif dans des roches sous contrainte, dans le contexte de la séquestration géologique du CO_2 : *Ph.D thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

Le Guen, Y., F. Renard, R. Hellmann, E. Brosse, M. Collombet, D. Tisserant, and J. P. Gratier, 2007, Enhanced deformation of limestone ans sandstone in the presence of high pCO_2 fluids: Journal of Geophysical Research, v. 112, B0542, doi:10.1029/2006JB004637.

Lucia, F. J., 1983, Physical parameters estimated from visual descriptions of carbonate rocks: *Journal of Petroleum Technology*, v. 35, p. 629-637.

Lucia, F. J., 1995, Rock-fabric/petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization: *AAPG Bulletin*, v. 79, p. 1275-1300.

Lucia, F. J., 1999, Carbonate reservoir characterization: Springer-Verlag, Berlin, 226 p.

Luquot, L., 2008, Etude des processus réactionnels dans le cadre de l'injection de CO2 dans les réservoirs sédimentaires : quantification expérimentale des processus à l'échelle mésoscopique : *Ph.D thesis*, Université de Montpellier 2, Montpellier, France, 219 p.

Luquot, L., and P. Gouze, 2009, Experimental determination and permeability changes induced by injection of CO_2 into carbonate rocks: *Chemical Geology*, v. 265, p. 148-159.

Maliva, R. G., T. M. Missimer, C. W. Walker, E. S. Owosina, J. A. D. Dickson, A. E. Fallick, Carbonate diagenesis in a high transmissivity coastal aquifer, Biscayne Aquifer, southeastern Florida, USA: *Sedimentary Geology*, vol. 143, p. 287-301.

March, J. G., M. Gual, and F. Orozco, 2004, Experiences on greywater re-use for toilet flushing in a hotel (Mallorca Island, Spain): *Desalination*, v. 164, p. 241-247.

Maria Sube, Y., 2008, Structure et hétérogénéité d'une plateforme récifale Miocène (Majorque), implication pour les intrusions d'eau salée en zone côtière, *Ph.D thesis*, University of Montpellier 2, Montpellier, France.

Martys, N. S., S. Torquato, and D. P. Bentz, 1994, Universal scaling of fluid permeability for sphere packings: *Physical Review E*, v. 50, no. 1, p. 403-408.

Mecke, K. R., 2000, Additivity, convexity, and beyond: applications of Minkowski functionals in statistical physics: *Lecture Notes in Physics*, v. 554, p. 111-184.

Meijster, A., J. B. T. M. Roerdink, and W. H. Hesselink, 2000, A general algorithm for computing distance transforms in linear time: *Computational imaging and vision* (Mathematical morphology and its application to image and signal processing), v. 18, no. 8, p. 331-340.

Melim, L. A., H. Westphal, P. K. Swart, G. P. Eberli, A. Munnecke, 2002, Questioning carbonate diagenetic paradigms: evidence from the Neogene of the Bahamas: *Marine Geology*, vol. 185, p. 27-53.

Michielsen, K., and H. De Raedt, 2001, Integral-geometry morphological image analysis: *Physics Reports*, v. 347, p. 461-538.

Moore, C. H., 2001, Carbonate reservoirs, porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework, developments in sedimentology: Oxford, Elsevier, 444 p.

Morse, J. W., and R. S. Arvidson, 2002, The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals: Earth-Science Reviews, vol. 58, p. 51-84.

Mucci, A., and J. W. Morse, 1983, The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition: *Geochemica and Cosmochimica Acta*, vol. 47, p. 217-233.

Mucci, A., and J. W. Morse, 1984, The solubility of calcite in seawater solutions at various magnesium concentration, I=0.697m at 25 °C and one atmosphere total pressure: Geochimica and Cosmochimia Acta, vol. 48, p. 815-822.

Mylroie J. E. and J. L. Carew, 2003, Karst development on carbonate islands: *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*, v.1, no. 1, 21 p.

Ng, K., and B. Jones, 1995, Hydrogeochemistry of Grand Cayman, British West Indies: implications for carbonate diagenetic studies: *Journal of Hydrology*, vol. 164, p. 193-216.

Nimmo, J. R., 2004, Porosity and pore size distribution, *in* D. Hillel., eds., *Encyclopedia of soils in the environment*, v. 3, p. 295-303.

Noiriel, C., 2005, Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées : *Ph.D. thesis*, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Noiriel, C., L. Luquot, B. Madé, L. Raimbault, P. Gouze and J. van der Lee, 2009, Changes in reactive surface area during limestone dissolution: an experimental and modeling study: Chemical Geology, v. 265, p. 160-170.

Palciaukas, V., and P. Domenico, 1976, Solution chemistry, mass transfert, and the approach to chemical equilibrium in porous carbonate rocks and sediments: Geological Society of America Bulletin, v. 87, p. 207-214.

Parkhurst, D. L., and C. A. J. Appelo, 1999, User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, 99-4259, 312 p.

Pezard, P. A., S. Gautier, T. Le Borgne, B. legros, and J. L. Deltombe, 2009, MuSET : A multiparameter and high precision sensor for dwonhole spontaneous electrical potential measurements: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 341, p. 957-964.

Plummer, L. N., 1975, Mixing of sea water with calcium carbonate ground water: Geological Society of America Memoirs, vol. 142, p. 219-236.

Plummer, L. N., and E. Busenberg, 1982, The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O: *Geochemica and Cosmochemica Acta*, v. 46, p. 1011-1040.

Plummer, L. N., T. M. L. Wigley, and D. L. Parkhurst, 1978, The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO_2: *American Journal of Science*, vol. 278, p. 179-216.

Pokrovsky, O. S., S. V. Golubev, J. Schott, and A. Castillo, 2009, Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO_2: New constraints on CO2 sequestration in sedimentary basins: *Chemical Geology*, v. 265, p. 20-32.

Pomar, L. And W. C. Ward, 1999, Reservoir-scale heterogeneity in depositional packages and diagenetic patterns on a reef-rimmed platform, Upper Miocene, Mallorca, Spain: *AAPG Bulletin*, v. 83, no. 11, p. 1759-1773.

Pomar, L., W. C. Ward, and D. G. Green, 1996, Upper Miocene reef complex of the Llucmajor area, Mallorca, Spain: *SEPM Concepts in Sedimentology and Paleontology*, v. 5, p. 191-225.

Pool, M., and J. Carrera, 2011, A correction factor to account for mixing in Ghyben-Herzberg and critical pumping rate approximations of seawater intrusion in coastal aquifers : *Water Resour. Res.*, vol. 47, W05506, doi:10.1029/2010WR010256.

Pulido-Leboeuf, P., 2004, Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain): *Applied Geochemistry*, vol. 19, p. 1517-1527.

Purser, B. H., 1981, Sédimentation et diagenèse des carbonates néritiques récents. Tome 1 : éléments de la sédimentation et de la diagenèse, Ed. Technip, 388 p.

Renard, F, U. J. P. Gratier, P. Ortoleva, E. Brosse, and B. Bazin, 1998, Self-organization during reactive fluid flow in a porous medium: Geophysical Research Letters, v. 25, p. 385-388.

Rezaei, M. R., E. Sanz, E. Raeisi, C. Ayora, E. Vazquez-Sune, J. Carrera, 2005, Reactive transport modeling of calcite dissolution in the fresh-salt water mixing zone: Journal of Hydrology, vol. 311, p. 282-298.

Romanov, D., and W. Dreybrodt, 2006, Evolution of porosity in the saltwater-freshwater mixing zone of coastal carbonate aquifers: an alternative modelling approach: *Journal of Hydrology*, vol. 329, p. 661-673.

Runnels, D. D., 1969, Diagenesis, chemical sediments, and the mixing of natural waters: *Journal of Sedimentary Petrology*, vol. 39, p. 1188-1201.

Salem, H. S., and G. V. Chilingarian, 1999, The cementation factor for Archie's equation for shaly sandstone reservoirs: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 23, p. 83-93.

Sandford, W. E., and L. F. Konikow, 1989a, Porosity development in coastal carbonate aquifers: *Geology*, vol. 17, p. 249-252.

Sandford, W. E., and L. F. Konikow, 1989b, Simulation of calcite dissolution and porosity changes in saltwater mixing zones in coastal aquifers: *Water Resources Research*, vol. 25, n° 4, p. 655-667.

Sanz, E., C. Ayora, and J. Carrera, 2011, Calcite dissolution by mixing waters: geochemical modeling and flow-through experiments: *Geologica Acta*, vol. 9, p. 67-77.

Scheidegger, A. E., 1961, General theory of dispersion in porous media: *Journal of Geophysical Research*, v. 66, p. 3273-3278.

Schlumberger, 1972, Log interpretation, Vol. I: Principles: New York, *Schlumberger Limited*, 113 p.

Schlumberger, 1974, Log interpretation, Vol. II: Applications: New York, *Schlumberger Limited*, 116 p.

Singurindy, O., B. Berkowitz, and R. P. Lowell, 2004, Carbonate dissolution and precipitation in coastal environments: laboratory analysis and theoretical consideration: Water resources Research, vol. 40, W04401, doi: 10.1029/2003WR002651,2004.

Singurindy, O., B. Berkowitz, and R. P. Lowell, 2005, Correction to "Carbonate dissolution and precipitation in coastal environments: laboratory analysis and theoretical consideration": Water resources Research, vol. 41, W11701, doi: 10.1029/2005WR004433,2005.

Spirkovska, L., 1993, A summary of image segmentation Techniques, NASA Technical Memorandum 104022.

Smart, P. L., J. M. Dawans, and F. Whitaker, 1988, Carbonate dissolution in a modern mixing zone: *Nature*, vol. 335, p. 811-813.

Stauffer, D., and A. Aharony, 1994, Introduction to percolation theory: London, *Taylor and Francis*, 192 p.

Stoessel, R. K., W. C. Ward, B. H. Ford, and J. D. Schuffert, 1989, Water chemistry and CaCO3 dissolution in the saline part of an open-flow mixing zone, coastal Yucatan Peninsula, Mexico: *Geological Society of America Bulletin*, vol. 101, p. 159-169.

Stumm, W., 1992, Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, Wiley, New-York, 428 p.

Sundberg, K., 1932, Effects of impregnating waters on electrical conductivity of soils and rocks: *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical engineers*, v.97, p. 367–391.

Taborosi, D., J. W. Jenson, and J. E. Mylroie, Karst feature of Guam, Marinana Islands: *Micronesica*, vol. 38, p. 17-46.

Torquato, S., 2002, Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties: *Interdisciplinary applied mathematics*, v. 16, Springer-Verlag, New-York, 701 p.

Thompson, A. H., A. J. Katz, and C. E. Krohn, 1987, The microgeometry and transport properties of sedimentary rock: *Advances in Physics*, v. 36, no. 5, p. 625-694.

Valdés-Parada, F. J., M. L. Porter, and B. D. Wood, B. D., 2010, The role of tortuosity in upscaling: *Transport in Porous Media*, doi: 10.1007/s11242-010-9613-9.

Verwer, K., H. Braaksma, H., and J. A. M. Kenter, 2008, Acoustic properties of carbonates: effects of rock texture and implications for fluid substitution: *Geophysics*, v. 73, no. 2, p. B51-B65.

Verwer, K., G. P. Eberli, and R. J. Weger, 2011, Effects of pore structure on electrical resistivity in carbonates, *AAPG Bulletin*, v. 95, no. 2, p. 175-190.

Vogel, H. J., U. Weller, and S. Schlüter, 2010, Quantification of soil structure based on Minkowski functions: *Computers & Geosciences*, v. 36, p. 1236-1245.

Walsh, J. B., and W. F. Brace, 1984, Effect of pressure on porosity and the transport properties of rock: *Journal of Geophysical Research*, v. 89, p. 9425-9431.

Wang, Z., 2001, Fundamentals of seismic rock physics: Geophysics, v. 66, p. 398-412.

Weger, R. J., G. P. Eberli, G. T. Baechle, J. L. Massaferro, and Y., 2009, Quantification of pore structure and its effect on sonic velocity and permeability in carbonates: *AAPG Bulletin*, v. 93, no. 10, p. 1297-1317.

Wicks, C. M., and J. S. Herman, 1996, Regional hydrogeochemistry of a modern coastal mixing zone: *Water Resources Research*, vol. 32, n° 2, p. 401-407.

Wigley, T. M. L., and L. N. Plummer, 1976, Mixing of carbonate waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 40, p. 989-995.

Wilson, J. L., 1975, Carbonate facies in geologic history, Springer-Verlag, New York, 471 p.

Winsauer, W.O., H. M. Shearing, H.M., P. H. Masson, and M. Williams, 1952, Resistivity of brine saturated sands inrelation to pore geometry: *AAPG Bulletin*, v. 36, p. 253-277.

Whitaker, F. F., and P. Smart, 1997, Groundwater circulation and geochemistry of a karstifies bank-marginal fracture system, South Andros Island, Bahamas: *Journal of Hydrology*, vol. 197, p. 293-315.

Wyllie, M. R. J. and W. D. Rose, 1950, Some theoretical considerations related to quantitative evaluation of the physical evaluation of the physical characteristics of reservoir rocks from electric log data: *Journal of Petroleum Technology*, v. 2, p. 105-118.

Wyllie, M. R. J., A. R. Gregory, and L. W. Gardner, 1956, Elastic wave velocities in heterogeneous and porous media: *Geophysics*, v. 21, p. 41-70.

Wyllie, M. R. J., A. R. Gregory, and L. W. Gardner, 1958, An experimental investigation of factors affecting elastic wave velocities in porous media: *Geophysics*, v. 23, p. 459-493.

Annexes

A. Variabilité spatiale des propriétés électriques sur le site de Ses Sitjoles

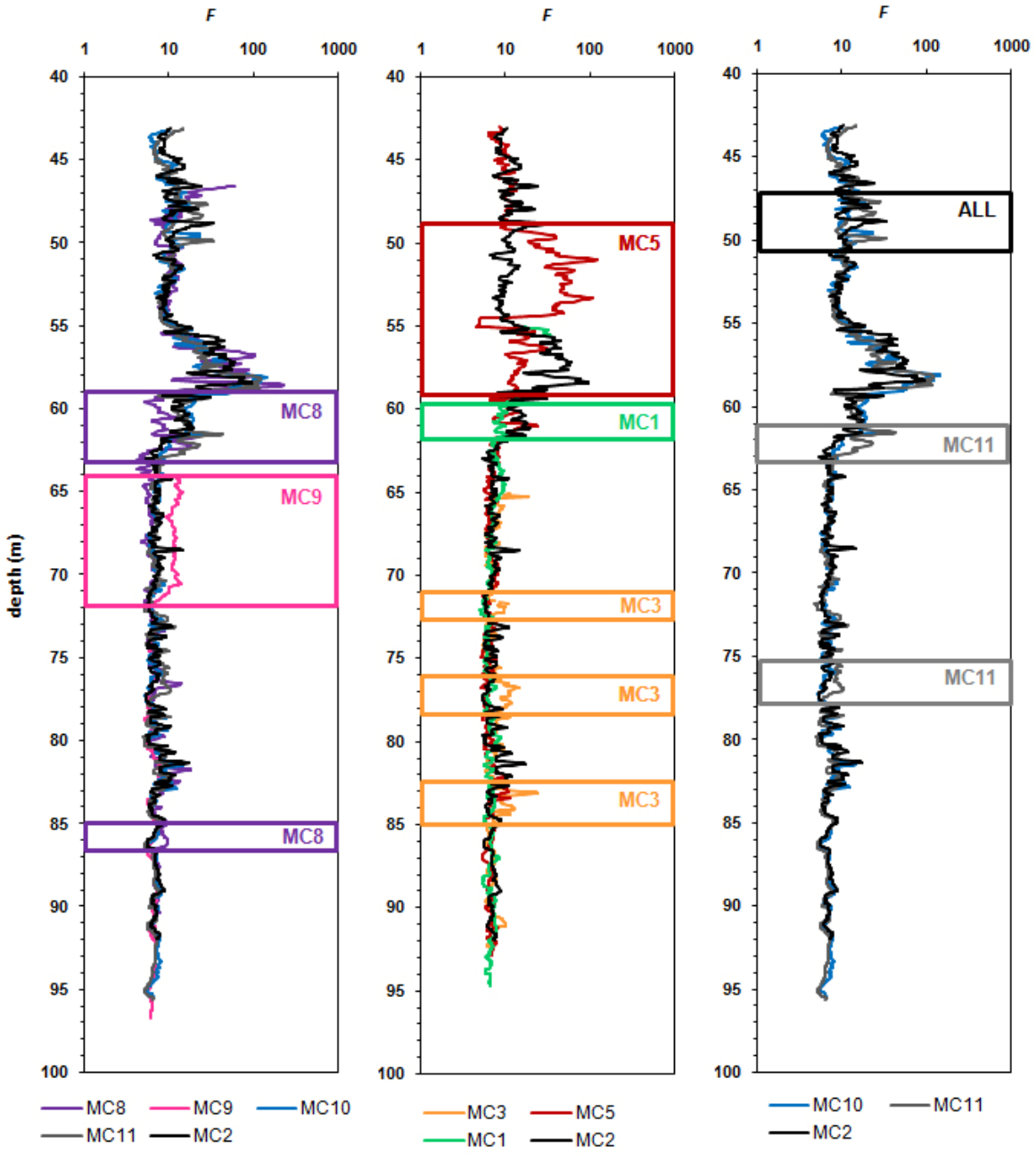


Figure A.1. Profils en fonction de la profondeur du facteur de formation dans la plupart des puits du site expérimental de Ses Sitjoles (comparé avec MC2).

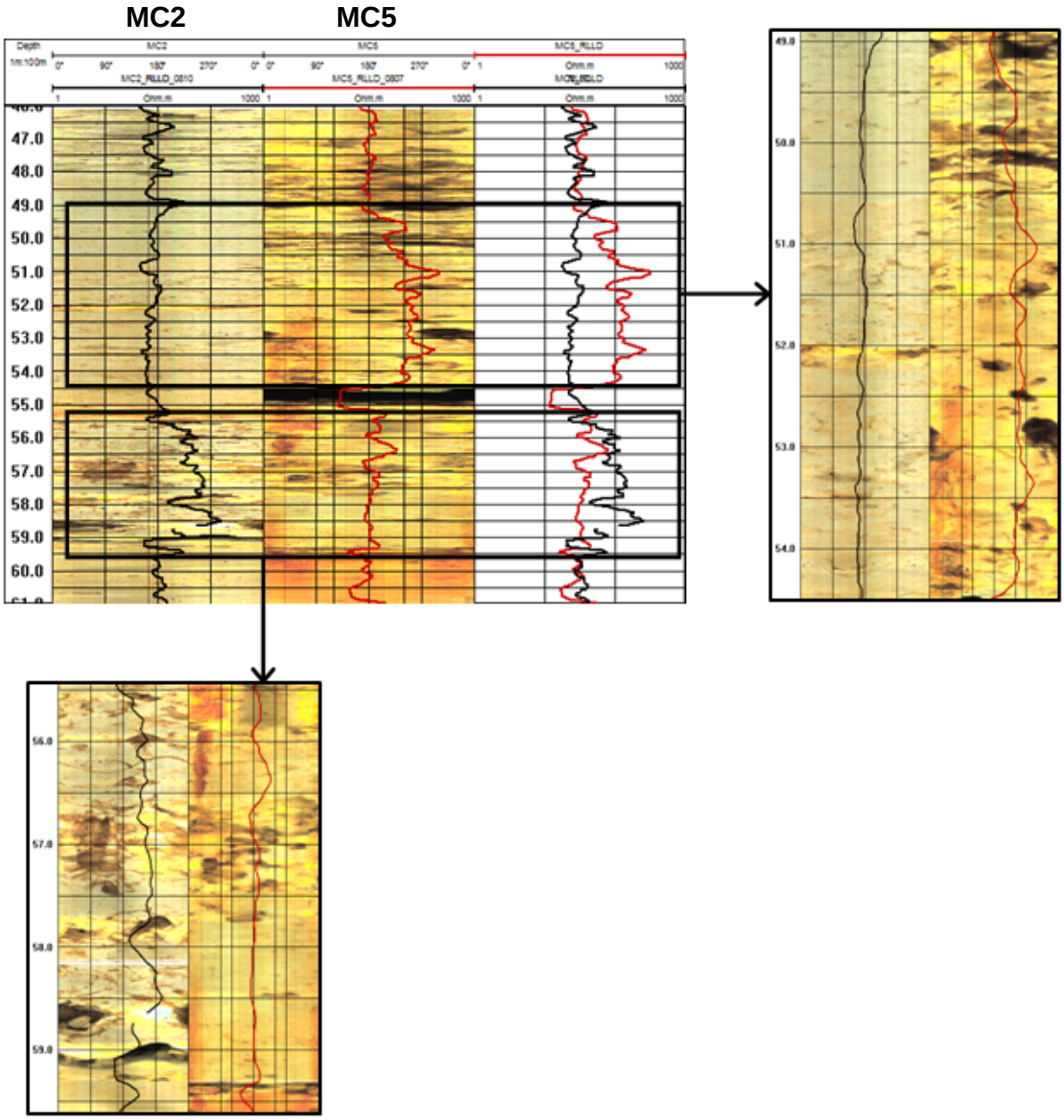


Figure A.2. Profils de résistivité électrique de la formation enregistrés avec l'outil DLL dans MC2 (courbe noire à gauche) et dans MC5 (courbe rouge à droite) en Ohm.m, superposés aux images optiques de paroi de puits (MC2 à gauche et MC5 à droite) : la présence d'une porosité moldique ou vacuolaire liée à des évènements de dissolution semble augmenter la résistivité du milieu.

B. Exemple de simulation géochimique réalisée avec PHREEQC

Exemple du calcul des caractéristiques chimiques de l'eau douce et de l'eau salée à partir de leur état de saturation respectif par rapport à la calcite et au CO_2 et des caractéristiques du mélange des deux eaux pour un mélange avec 15% d'eau salée :

- **Fichier d'entrée PHREEQC**

```
SOLUTION 1
    temp      25
    pH        7
    pe        4
    redox     pe
    units     mmol/kgw
    density   1
    Na        0
    Cl        0
    -water    1 # kg
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Calcite   0
    CO2(g)    -3.5
SAVE SOLUTION 1
END
```

eau douce

```
SOLUTION 2
    temp      25
    pH        7
    pe        4
    redox     pe
    units     mmol/kgw
    density   1
    Na        1000
    Cl        1000
    -water    1 # kg
EQUILIBRIUM_PHASES 2
    Calcite   0
    CO2(g)    -2
SAVE SOLUTION 2
END
```

eau salée

```
MIX 1
    1    0.85
    2    0.15
END
```

mélange 15%

- **Fichier de sortie PHREEQC**

```
Database file: C:\Program Files\USGS\Phreeqc Interactive 2.15.0\pitzer.dat

------------------
Reading data base.
------------------
```

```
      SOLUTION_MASTER_SPECIES
      SOLUTION_SPECIES
      PHASES
      PITZER
      EXCHANGE_MASTER_SPECIES
      EXCHANGE_SPECIES
      SURFACE_MASTER_SPECIES
      SURFACE_SPECIES
      END
------------------------------------
Reading input data for simulation 1.          (eau douce)
------------------------------------

      DATABASE C:\Program Files\USGS\Phreeqc Interactive 2.15.0\pitzer.dat
      SOLUTION 1
          temp      25
          pH        7
          pe        4
          redox     pe
          units     mmol/kgw
          density   1
          Na        0
          Cl        0
          water    1 # kg
      EQUILIBRIUM_PHASES 1
          Calcite   0 10
          CO2(g)    -3.5
      SAVE SOLUTION 1
      END
-------------------------------------------
Beginning of initial solution calculations.
-------------------------------------------

Initial solution 1.

-----------------------------Solution composition------------------------------

      Elements           Molality       Moles

      Pure water

----------------------------Description of solution----------------------------

                                       pH  =   7.000
                                       pe  =   4.000
                       Activity of water  =   1.000
                          Ionic strength  =  1.003e-007
                      Mass of water (kg)  =  1.000e+000
                Total alkalinity (eq/kg)  =  4.618e-010
                   Total carbon (mol/kg)  =  0.000e+000
                      Total CO2 (mol/kg)  =  0.000e+000
                     Temperature (deg C)  =  25.000
                 Electrical balance (eq)  = -4.618e-010
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|)  =  -0.23
                              Iterations  =   2
                        Gamma iterations  =   2
                     Osmotic coefficient  =   0.99988
                        Density of water  =   0.99706
                                 Total H  = 1.110124e+002
                                 Total O  = 5.550622e+001

----------------------------Distribution of species----------------------------

                                                          MacInnes   MacInnes
                                     MacInnes    Log       Log         Log
   Species                Molality    Activity  Molality  Activity     Gamma

   OH-                   1.005e-007  1.005e-007    -6.998    -6.998    -0.000
```

```
   H+                    1.000e-007  1.000e-007    -7.000    -7.000    -0.000
   H2O                   5.551e+001  1.000e+000     1.744    -0.000     0.000

-----------------------------Saturation indices------------------------------

       Phase               SI log IAP  log KT

       H2O(g)           -1.51   -0.00    1.51  H2O

-----------------------------------------
Beginning of batch-reaction calculations.
-----------------------------------------

Reaction step 1.

Using solution 1.
Using pure phase assemblage 1.

------------------------------Phase assemblage-------------------------------

                                                        Moles in assemblage
Phase                  SI log IAP  log KT      Initial       Final       Delta

Calcite              0.00   -8.41   -8.41   1.000e+001  9.999e+000 -5.295e-004
CO2(g)              -3.50   -4.97   -1.47   1.000e+001  9.999e+000 -5.218e-004

----------------------------Solution composition-----------------------------

       Elements           Molality       Moles

       C                1.051e-003  1.051e-003
       Ca               5.295e-004  5.295e-004

---------------------------Description of solution---------------------------

                                      pH  =   8.297      Charge balance
                                      pe  =   4.000      Adjusted to redox
equilibrium
                       Activity of water  =   1.000
                          Ionic strength  =  1.582e-003
                      Mass of water (kg)  =  1.000e+000
                 Total alkalinity (eq/kg)  =  1.059e-003
                      Total CO2 (mol/kg)  =  1.051e-003
                     Temperature (deg C)  =  25.000
                  Electrical balance (eq)  = -4.618e-010
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|)  =  -0.00
                              Iterations  =  16
                        Gamma iterations  =   4
                     Osmotic coefficient  =   0.97226
                        Density of water  =   0.99706
                                 Total H  = 1.110124e+002
                                 Total O  = 5.550885e+001

---------------------------Distribution of species---------------------------

                                                          MacInnes   MacInnes
                                     MacInnes    Log       Log         Log
   Species                 Molality    Activity  Molality  Activity     Gamma

   OH-                   2.096e-006  1.991e-006    -5.679    -5.701    -0.022
   H+                    5.284e-009  5.046e-009    -8.277    -8.297    -0.020
   H2O                   5.551e+001  1.000e+000     1.744    -0.000     0.000
C(4)            1.051e-003
   HCO3-                 1.024e-003  9.810e-004    -2.990    -3.008    -0.019
   CO2                   1.076e-005  1.077e-005    -4.968    -4.968     0.000
   CO3-2                 1.074e-005  8.902e-006    -4.969    -5.051    -0.082
   CaCO3                 5.560e-006  5.560e-006    -5.255    -5.255     0.000
Ca              5.295e-004
```

```
   Ca+2                  5.239e-004  4.409e-004    -3.281    -3.356    -0.075
   CaCO3                 5.560e-006  5.560e-006    -5.255    -5.255     0.000

------------------------------Saturation indices------------------------------

       Phase               SI log IAP  log KT

       Aragonite        -0.19   -8.41   -8.22  CaCO3
       Calcite           0.00   -8.41   -8.41  CaCO3
       CO2(g)           -3.50   -4.97   -1.47  CO2
       H2O(g)           -1.51   -0.00    1.51  H2O
       Portlandite      -9.57  -14.76   -5.19  Ca(OH)2

------------------
End of simulation.
------------------

-------------------------------------
Reading input data for simulation 2.
```

(eau salée)

```
-------------------------------------

       SOLUTION 2
           temp      25
           pH        7
           pe        4
           redox     pe
           units     mmol/kgw
           density   1
           Na        1000
           Cl        1000
           water    1 # kg
       EQUILIBRIUM_PHASES 2
           Calcite   0 10
           CO2(g)    -2
       SAVE SOLUTION 2
       END
-------------------------------------------
Beginning of initial solution calculations.
-------------------------------------------

Initial solution 2.

-----------------------------Solution composition------------------------------

       Elements           Molality       Moles

       Cl               1.000e+000  1.000e+000
       Na               1.000e+000  1.000e+000

----------------------------Description of solution----------------------------

                                        pH  =   7.000
                                        pe  =   4.000
                         Activity of water  =   0.967
                            Ionic strength  =  1.000e+000
                       Mass of water (kg)  =  1.000e+000
                  Total alkalinity (eq/kg)  =  7.092e-008
                     Total carbon (mol/kg)  =  0.000e+000
                        Total CO2 (mol/kg)  =  0.000e+000
                      Temperature (deg C)  =  25.000
                   Electrical balance (eq)  = -7.092e-008
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|)  =  -0.00
                              Iterations  =   6
                           Gamma iterations  =   4
                       Osmotic coefficient  =   0.93564
                          Density of water  =   0.99706
                                   Total H  = 1.110124e+002
                                   Total O  = 5.550622e+001
```

```
---------------------------Distribution of species---------------------------

                                                                MacInnes   MacInnes
                                        MacInnes    Log        Log         Log
   Species                 Molality    Activity  Molality  Activity     Gamma

   OH-                   1.765e-007  9.713e-008    -6.753    -7.013    -0.259
   H+                    1.056e-007  1.000e-007    -6.977    -7.000    -0.023
   H2O                   5.551e+001  9.669e-001     1.744    -0.015     0.000
Cl              1.000e+000
   Cl-                   1.000e+000  6.028e-001    -0.000    -0.220    -0.220
Na              1.000e+000
   Na+                   1.000e+000  7.115e-001    -0.000    -0.148    -0.148

-----------------------------Saturation indices------------------------------

       Phase               SI log IAP  log KT

       H2O(g)           -1.52   -0.01    1.51  H2O
       Halite           -1.94   -0.37    1.57  NaCl

-----------------------------------------
Beginning of batch-reaction calculations.
-----------------------------------------

Reaction step 1.

Using solution 2.
Using pure phase assemblage 2.

------------------------------Phase assemblage-------------------------------

                                                        Moles in assemblage
Phase                  SI log IAP  log KT      Initial       Final       Delta

Calcite             -0.00   -8.41   -8.41   1.000e+001  9.996e+000 -3.697e-003
CO2(g)              -2.00   -3.47   -1.47   1.000e+001  9.996e+000 -3.921e-003

----------------------------Solution composition-----------------------------

       Elements           Molality       Moles

       C                7.618e-003  7.618e-003
       Ca               3.697e-003  3.697e-003
       Cl               1.000e+000  1.000e+000
       Na               1.000e+000  1.000e+000

---------------------------Description of solution---------------------------

                                       pH  =   7.382      Charge balance
                                       pe  =   4.000      Adjusted to redox
equilibrium
                        Activity of water  =   0.967
                           Ionic strength  =  1.011e+000
                       Mass of water (kg)  =  9.999e-001
                 Total alkalinity (eq/kg)  =  7.395e-003
                       Total CO2 (mol/kg)  =  7.618e-003
                      Temperature (deg C)  =  25.000
                  Electrical balance (eq)  = -7.093e-008
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|)  =  -0.00
                               Iterations  =  16
                         Gamma iterations  =   4
                      Osmotic coefficient  =   0.93551
                         Density of water  =   0.99706
                                  Total H  = 1.110124e+002
                                  Total O  = 5.552515e+001
```

```
---------------------------Distribution of species---------------------------

                                                                MacInnes   MacInnes
                                        MacInnes    Log        Log         Log
   Species                 Molality    Activity  Molality  Activity     Gamma

   OH-                   4.296e-007  2.342e-007    -6.367    -6.630    -0.264
   H+                    4.380e-008  4.147e-008    -7.359    -7.382    -0.024
   H2O                   5.551e+001  9.667e-001     1.744    -0.015     0.000
C(4)            7.618e-003
   HCO3-                 7.280e-003  3.649e-003    -2.138    -2.438    -0.300
   CO2                   2.812e-004  3.405e-004    -3.551    -3.468     0.083
   CO3-2                 5.137e-005  4.029e-006    -4.289    -5.395    -1.106
   CaCO3                 5.560e-006  5.560e-006    -5.255    -5.255     0.000
Ca              3.697e-003
   Ca+2                  3.692e-003  9.741e-004    -2.433    -3.011    -0.579
   CaCO3                 5.560e-006  5.560e-006    -5.255    -5.255     0.000
Cl              1.000e+000
   Cl-                   1.000e+000  6.022e-001     0.000    -0.220    -0.220
Na              1.000e+000
   Na+                   1.000e+000  7.116e-001     0.000    -0.148    -0.148

-----------------------------Saturation indices------------------------------

      Phase               SI log IAP  log KT


      Aragonite        -0.19   -8.41   -8.22  CaCO3
      Calcite          -0.00   -8.41   -8.41  CaCO3
      CO2(g)           -2.00   -3.47   -1.47  CO2
      Gaylussite       -4.75  -14.17   -9.42  CaNa2(CO3)2:5H2O
      H2O(g)           -1.52   -0.01    1.51  H2O
      Halite           -1.94   -0.37    1.57  NaCl
      Nahcolite        -2.18  -12.92  -10.74  NaHCO3
      Natron           -5.01   -5.84   -0.82  Na2CO3:10H2O
      Pirssonite       -4.89  -14.13   -9.23  Na2Ca(CO3)2:2H2O
      Portlandite     -11.08  -16.27   -5.19  Ca(OH)2
      Trona            -7.26  -18.64  -11.38  Na3H(CO3)2:2H2O

------------------
End of simulation.
------------------

------------------------------------
Reading input data for simulation 3.
------------------------------------

      MIX 1
          1    0.85
          2    0.15
      END
-----------------------------------------
Beginning of batch-reaction calculations.
-----------------------------------------

Reaction step 1.

Using mix 1.

Mixture 1.

       8.500e-001 Solution 1    Solution after simulation 1.
       1.500e-001 Solution 2    Solution after simulation 2.

-----------------------------Solution composition-----------------------------

      Elements           Molality       Moles
```

(mélange eau douce-eau salée)

```
      C                2.036e-003  2.036e-003
      Ca               1.005e-003  1.005e-003
      Cl               1.500e-001  1.500e-001
      Na               1.500e-001  1.500e-001

----------------------------Description of solution----------------------------

                                      pH  =   7.811      Charge balance
                                      pe  =   4.000      Adjusted to redox
equilibrium
                       Activity of water  =   0.995
                          Ionic strength  =  1.530e-001
                      Mass of water (kg)  =  1.000e+000
                 Total alkalinity (eq/kg)  =  2.009e-003
                      Total CO2 (mol/kg)  =  2.036e-003
                     Temperature (deg C)  =  25.000
                  Electrical balance (eq)  = -1.104e-008
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|)  =  -0.00
                              Iterations  =  10
                        Gamma iterations  =   3
                     Osmotic coefficient  =   0.92519
                        Density of water  =   0.99706
                                 Total H  = 1.110124e+002
                                 Total O  = 5.551129e+001

----------------------------Distribution of species----------------------------

                                                          MacInnes   MacInnes
                                     MacInnes    Log       Log         Log
   Species                 Molality    Activity  Molality  Activity     Gamma

   OH-                   8.965e-007  6.475e-007    -6.047    -6.189    -0.141
   H+                    1.935e-008  1.544e-008    -7.713    -7.811    -0.098
   H2O                   5.551e+001  9.950e-001     1.744    -0.002     0.000
C(4)            2.036e-003
   HCO3-                 1.973e-003  1.388e-003    -2.705    -2.858    -0.153
   CO2                   4.551e-005  4.684e-005    -4.342    -4.329     0.013
   CO3-2                 1.559e-005  4.118e-006    -4.807    -5.385    -0.578
   CaCO3                 1.956e-006  1.956e-006    -5.709    -5.709     0.000
Ca              1.005e-003
   Ca+2                  1.003e-003  3.353e-004    -2.999    -3.475    -0.476
   CaCO3                 1.956e-006  1.956e-006    -5.709    -5.709     0.000
Cl              1.500e-001
   Cl-                   1.500e-001  1.104e-001    -0.824    -0.957    -0.133
Na              1.500e-001
   Na+                   1.500e-001  1.143e-001    -0.824    -0.942    -0.118

------------------------------Saturation indices------------------------------

      Phase               SI log IAP  log KT

      Aragonite        -0.64   -8.86   -8.22  CaCO3
      Calcite          -0.45   -8.86   -8.41  CaCO3
      CO2(g)           -2.86   -4.33   -1.47  CO2
      Gaylussite       -6.72  -16.14   -9.42  CaNa2(CO3)2:5H2O
      H2O(g)           -1.51   -0.00    1.51  H2O
      Halite           -3.47   -1.90    1.57  NaCl
      Nahcolite        -3.40  -14.14  -10.74  NaHCO3
      Natron           -6.47   -7.29   -0.82  Na2CO3:10H2O
      Pirssonite       -6.90  -16.13   -9.23  Na2Ca(CO3)2:2H2O
      Portlandite     -10.66  -15.85   -5.19  Ca(OH)2
      Trona           -10.03  -21.41  -11.38  Na3H(CO3)2:2H2O

------------------
End of simulation.
------------------

------------------------------------
```

```
Reading input data for simulation 4.
------------------------------------

-----------
End of run.
-----------
```

Résumé

Les processus d'interactions fluide-roche à l'interface eau douce-eau salée, dans les aquifères carbonatés côtiers soumis à une intrusion saline, sont une des causes du développement d'hétérogénéités dans la structure du milieu poreux. Les dissolutions et/ou précipitations engendrées par la présence de cette zone de mélange jouent un rôle déterminant pour les propriétés de transport du réservoir et donc l'évolution à long terme de l'intrusion d'eau salée. En prenant l'exemple de la plateforme carbonatée de Llucmajor au niveau du site expérimental de Ses Sitjoles (Sud-Est de Majorque, Espagne), un travail de caractérisation et d'observation i*n situ* à moyen terme de l'intrusion saline actuelle de ce réservoir permet de décrire son évolution temporelle et les processus biogéochimiques actifs dans la zone de mélange. L'influence de la microstructure du milieu poreux, caractérisée par microtomographie RX, sur les propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques est étudiée en laboratoire et des expériences de percolations d'eaux réactives (mélanges eau douce – eau salée et eau pure chargée en CO_2) sont réalisées afin d'étudier les modifications de ces microstructures lorsqu'elles sont soumises à des interactions eau – roche. La zone de mélange eau douce – eau salée rencontrée au niveau du site de Ses Sitjoles est large et peu sensible aux contraintes extérieures (climatologiques et anthropiques) et constitue un lieu d'activité microbiologique particulièrement actif. En laboratoire, on observe un fort contrôle des phénomènes de transport par la microporosité et des processus d'interactions eau – roche par la pCO_2. Dans le cas d'une percolation de fluides moyennement réactifs, les expériences mettent en évidence une dissolution de calcite accompagnée par une diminution de la perméabilité, liée à un réarrangement des micro-grains à l'intérieur du réseau microporeux.

Mots clés : intrusion d'eau saline, reservoirs carbonates, zone de mélange, suivi géophysique, caractérisation pétrophysique, microtomographie RX, experiences de percolation

Abstract

In coastal carbonate aquifers submitted to a saline intrusion, water – rock interactions processes at the interface between freshwater and saltwater are a cause for heterogeneities development within the porous media. The dissolutions and precipitations induced by the mixing zone play a major role in the transport properties of the reservoir and so in the long term evolution of the saltwater intrusion. The characterization and the *in situ* observation of a current saline intrusion in the Llucmajor carbonate platform at the experimental site of Ses Sitjoles (South-Easth of Mallorca Island, Spain), allowed to study the temporal evolution of the saltwater intrusion and the biogeochemical processes active in the mixing zone. The influence of microstructure, characterized using X-Ray microtomography, on the petrophysical and flow properties was investigated in laboratory and flow-through experiments were also conducted to study the modifications of the microstructures when submitted to water – rock interactions processes. The mixing zone at the Ses Sitjoles site appears as quite thick and not very sensitive to climate and anthropic stress and is proved to be the locus of active microbiological activity. Laboratory studies highlight a strong control of the microporosity on transport processes and of pCO_2 on water – rock interactions. The percolation experiments of slightly reactive waters reveal calcite dissolution together with a decrease in permeability due to a rearrangement of micro-grains within the microporous network.

Keywords : seawater intrusion, carbonate reservoir, mixing zone, geophysical monitoring, petrophysical characterization, XR microtomography, flow-through experiments