

Utilisation des isotopes stables du chlore pour le traçage des processus générés par l'injection de CO2 au sein d'un réservoir géologique

Isabelle Bernachot

▶ **To cite this version:**

Isabelle Bernachot. Utilisation des isotopes stables du chlore pour le traçage des processus générés par l'injection de CO2 au sein d'un réservoir géologique. Sciences de la Terre. Université Sorbonne Paris Cité, 2017. Français. ⟨NNT : 2017USPCC016⟩. ⟨tel-01787156⟩

HAL Id: tel-01787156

https://theses.hal.science/tel-01787156v1

Submitted on 7 May 2018

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

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



HAL Authorization

UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS CITÉ

Thèse préparée
à l'UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT
École doctorale STEP'UP – ED N°560
IPGP - Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables
IFPEN - Géosciences / GéoFluides et Roches

UTILISATION DES ISOTOPES STABLES DU CHLORE POUR LE TRAÇAGE DES PROCESSUS GENERES PAR L'INJECTION DE CO_2 AU SEIN D'UN RESERVOIR GEOLOGIQUE

par

Isabelle Bernachot

présentée et soutenue publiquement le
10 février 2017

Thèse de doctorat de Sciences de la Terre et de l'environnement
dirigée par Pierre Agrinier
& Magali Ader (Co-directrice) & Bruno Garcia (Promoteur, HDR)

devant un jury composé de :

Barbecot Florent Professeur (UQAM - Québec)	Rapporteur
Kloppmann Wolfram Ingénieur Chercheur - HDR (BRGM - Orléans)	Rapporteur
Benedetti Marc Professeur (IPGP – Paris)	Examinateur
Noiriel Catherine Assistant Professeur (Université de Toulouse)	Examinatrice
Agrinier Pierre Professeur (IPGP – Paris)	Directeur de thèse
Garcia Bruno Ingénieur de Recherche - HDR (IFPEN - Paris)	Promoteur de thèse

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chacun des membres de mon jury pour leurs remarques, leurs suggestions et pour le temps passé à l'évaluation de ce travail : son président, M. Marc Benedetti, mon examinatrice, Mme Catherine Noiriel, ainsi que mes deux rapporteurs, MM. Florent Barbecot et Wolfram Kloppmann.

Merci à mes encadrants, Pierre Agrinier, Magali Ader et Bruno Garcia de m'avoir fait confiance et de m'avoir accompagnée et soutenue tout au long de ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier Jean-Marc Lombard de m'avoir accueillie au sein du département *Géofluides et Roches* d'IFPEN, et Pierre Cartigny au laboratoire *Géochimie des Isotopes Stables* de l'IPGP.

Je souhaite également remercier Jean-Pierre Girard d'avoir participé à mes comités de thèse, ainsi que Marguerite Godard, Linda Luquot et Philippe Gouze pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire à Montpellier le temps de mes essais sur le banc ICARE1.

Cette thèse n'aurait pas pu se faire sans le coup de main précieux de Michel Chardin, qui a su faire preuve d'une extrême patience face aux nombreux montages-démontages de mes autoclaves ; de François Lamy, qui a su trouver une solution à tous mes petits problèmes techniques, logistiques, et autres ; de Gérard Bardoux, qui m'a patiemment formée à l'analyse des isotopes du chlore ; et enfin d'Agnès Michel et de Pierre Burckel, pour les analyses chromato et ICP-QMS.

Un grand merci à Yannick Peysson pour son aide et sa grande pédagogie. Merci à Elisabeth Rosenberg et Marie-Claude Lynch pour leur aide précieuse sur le scanner et le µscanner.

Je remercie également Christèle Legens et Delphine Vantelon de m'avoir donné l'opportunité de réaliser des mesures au Synchrotron SOLEIL.

And last, but not least, un grand merci à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, au bon déroulement de cette thèse, en apportant leur soutien et leur bonne humeur : la team *Géochimie* (Sonia, Hélène, Julien, Saïd, Hermann, Valérie, Virgile…), les nombreux anciens et nouveaux thésards et stagiaires et copains (Julia, Laura, Vincent, Xavier, Thomas, Matthieu, Camille, Virginie, Claire, Aurélien, Aurély, et plein d'autres, la liste est longue, pardonnez-moi si vous n'y êtes pas tous !), et l'équipe GIS (David, Malory, Pierre, Lambert, Guillaume…). Je pourrais en raconter des choses pour vous remercier tous pour tous les bons moments passés ensemble, mais la pudeur et la retenue que vous me connaissez font que je m'arrêterai là. Mais sachez que je chérirai toujours ces bons souvenirs !

Et puis un grand merci à mes parents et à ma sœur de m'avoir toujours encouragée et supportée tout au long de ce parcours universitaire qui fut relativement tortueux. Et évidemment, merci à Aurélie et Yolaine, collègues puis (m)amies, qui ont fortement influencé (sans le savoir au début) ma décision de me lancer dans cette aventure qu'est la thèse, et ont su apporter leur soutien inconditionnel tout au long de ces trois ans. Et enfin, merci à Pierre, pour tout. Ton aide, tes conseils, ta relecture, ta compréhension et ta patience infinie… en particulier les derniers mois de thèse. Merci d'avoir toujours cru en moi.

Contenu

Remerciements 3
INTRODUCTION GENERALE 8
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 10
1. Contexte de l'étude 10
1.1. Le stockage géologique du CO_2 10
1.2. Conséquences d'une injection de CO_2 12
1.3. Considérations théoriques 15
1.4. Interactions CO_2-eau-roche 20
2. État de l'art sur le chlore et ses isotopes 29
2.1. Le chlore, composant majoritaire des saumures 29
2.2. Mécanismes fractionnant les isotopes du chlore 31
3. Synthèse et justification de la démarche adoptée 35
Références bibliographiques 38
CHAPITRE 2 : MÉTHODES ANALYTIQUES 42
1. Analyses élémentaires 42
1.1. Chromatographie ionique 42
1.2. Spectrométrie de Masse Quadripolaire 43
1.3. Spectrométrie d'Emission Atomique 44
2. Procédure analytique pour les mesures de $\delta^{37}Cl$ 45
2.1. Transformation du chlore dissous en CH_3Cl gazeux 46
2.2. Mesures isotopiques 48
3. Les techniques de tomographie à rayon-X 50
3.1. Tomographie par rayons X (TRX) sur scanner médical 50
3.2. Microtomographie RX 52
Références bibliographiques 54
CHAPITRE 3 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA SOLUBILISATION DU CHLORE DANS LE CO_2 SUPERCRITIQUE 55
Introduction 55
4. Propriétés du CO_2 supercritique 56
4.1. Pouvoir solvant du CO_2 supercritique 57
4.2. Etudes expérimentales existantes 59
5. Méthode et protocole expérimental 60
5.1. Réacteur Parr 60
5.2. Protocole expérimental 60
5.3. Analyse des échantillons 63
6. Résultats et discussion 65
6.1. Aspects analytiques 68
6.2. Aspects expérimentaux 72
6.3. Comparaison des résultats avec les données de la littérature 73
6.4. Implications pour le stockage du CO_2 75
Conclusion 76
Références bibliographiques 78

CHAPITRE 4 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PERCOLATION ET DE LA DIFFUSION D'UNE SAUMURE REACTIVE AU SEIN D'UN MILIEU POREUX - IMPACT SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CHLORE 80
1. Expériences de percolation 81
1.1. Présentation du banc expérimental ICARE 1 81
1.2. Expériences précédentes réalisées avec le dispositif ICARE 84
1.3. Méthode expérimentale 85
1.4. Résultats et discussion 90
2. Expériences préliminaires en cellule de diffusion 98
2.1. Diffusion du chlore en milieu poreux saturé et fractionnement isotopique 99
2.2. Méthode expérimentale 105
2.3. Résultats préliminaires 109
2.4. Commentaires et perspectives 114
Conclusion 115
Références bibliographiques 117
CHAPITRE 5 : ETUDE DE L'IMPACT DE LA PRECIPITATION DE SEL SUR LE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU CHLORE AU COURS DU PROCESSUS DE DRYING OUT 119
Introduction 119
Article : Solute transport in porous media during drying: the chlorine isotopes point of view 123
1. Introduction 124
2. Experimental methods 126
2.1. Rock samples description 126
2.2. Experimental set up and methodology 126
3. Results 130
3.1. Water saturation evolution during drying 130
3.2. Salt efflorescence crust formation and ion distribution profile inside the porous medium by CT-scan 130
3.3. Chlorine content and isotopic composition profiles during drying 131
4. Discussion 136
4.1. Determination of chloride transport mechanisms from evaporation rate calculations 136
4.2. Origin of Cl-content and δ^{37}Cl profiles evolution during drying 139
4.3. Modeling approach 141
4.4. Results of Cl-isotopes transport modeling 142
5. Summary and conclusion 145
APPENDIX A: VALIDATION OF THE CHLORINE RECOVERY METHOD 146
APPENDIX B: RESOLUTION OF THE TRANSPORT EQUATION 147
6. Discussion complémentaires sur les résultats expérimentaux 149
6.1. Expériences complémentaires concernant la valeur δ^{37}Cl de la croûte de sel (efflorescence) 149
6.2. Profils de quantité de Cl vs profils de concentration en Cl 151
6.3. Question de la précipitation de sel au sein du milieu poreux 156
6.4. Discussion sur le modèle et ses limites 159
Conclusion et perspectives 164
Références bibliographiques 166

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 169
Étude expérimentale sur la solubilisation du chlore dans le CO_2 supercritique 169
Etude expérimentale de la percolation et de la diffusion d'une saumure réactive au sein d'un milieu poreux - impact sur la composition isotopique du chlore 170
Etude de l'impact de la précipitation de sel sur le fractionnement isotopique du chlore au cours du processus de « drying out » 171
Liste des figures 174
Liste des tableaux 177
ANNEXE : Analyses synchrotron 178
Résumé 190
Abstract 191

INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre du stockage géologique du CO_2 ou de la récupération assistée de pétrole (EOR-CO_2), l'injection de CO_2 dans un réservoir identifié à cet effet n'a rien d'un processus anodin : les impacts sur la roche hôte peuvent dégrader son injectivité et menacer l'intégrité du stockage et sa capacité de confinement. L'injection de CO_2, gaz non inerte, implique en effet des réactions géochimiques entre le CO_2, la saumure réactive mobile et la roche réservoir (souvent carbonatée) conduisant à des modifications de ses propriétés pétrophysiques (porosité et perméabilité), paramètres-clés en l'occurrence.

Autour du point d'injection, l'évaporation/solubilisation de l'eau *in situ* dans le CO_2 supercritique sec peut notamment provoquer un assèchement de la roche (phénomène dit de « *drying out* ») qui, en plus de menacer l'intégrité mécanique du forage, pourra être à l'origine d'une précipitation de sels dans les pores du réservoir, et par voie de conséquence, une réduction de sa porosité et de sa perméabilité préjudiciable à l'injectivité. La dissolution de quantités massives de CO_2 va également entraîner une acidification importante de la saumure, et conduire ainsi à des phénomènes de dissolution et de précipitation minérales pouvant aboutir à des modifications conséquentes des propriétés hydrodynamiques de la roche à plus ou moins long terme. Enfin, au toit du réservoir, des risques de fuite de CO_2 à travers la roche de couverture, par le biais d'imperfections préexistantes ou causées par la mobilité de la saumure réactive, peuvent porter préjudice à la viabilité du projet de stockage. Pouvoir appréhender ces différents phénomènes au cours d'une injection de CO_2 apparaît donc crucial quant à la réussite technique et économique du projet industriel.

On se propose ainsi dans ce travail de thèse de tester le potentiel du chlore, et en particulier ses isotopes stables, à tracer les processus générés par l'injection de CO_2 dans divers types de site de stockage géologique. L'espèce chlorure (Cl^-) est en effet le principal élément constitutif des saumures des réservoirs. De par son caractère conservatif (dans le sens où il ne participe pas ou très exceptionnellement à des réactions chimiques) le rapport de ces isotopes stables ($^{37}Cl/^{35}Cl$) peut être utilisé comme traceur naturel pour l'identification des sources ou des processus physiques affectant le transport de solutés. Un certain nombre de connaissances ont d'ores-et-déjà été établies quant aux phénomènes susceptibles d'en modifier les abondances isotopiques dans les milieux naturels (diffusion, filtration ionique, précipitation de sel, réactions d'oxydo-réduction). Cependant, lorsque ceux-ci ne demeurent pas à l'état de concept, peu de données sont disponibles à ce jour sur l'amplitude du fractionnement isotopique de l'élément, données qui ont été obtenues qui plus est dans des conditions très différentes de celles d'un réservoir cible du stockage géologique du CO_2. Différents travaux expérimentaux ont de ce fait été menés au cours de cette thèse afin d'identifier et de quantifier les processus qui pourraient intervenir cette fois-ci en contexte d'injection de CO_2.

Ce manuscrit s'articule autour de ces différentes études expérimentales. Le Chapitre 1 permet dans un premier temps d'introduire le contexte des travaux effectués. Le sujet portant sur l'utilisation des propriétés isotopiques du chlore, une part importante de ce chapitre est

également dévouée à la présentation des différents processus connus à l'heure actuelle pour être responsables d'une modification des rapports isotopiques du chlore, et justifiant les expériences menées. Les différents outils analytiques utilisés au cours de cette thèse sont présentés dans le Chapitre 2. Le Chapitre 3 traite des expériences en autoclaves sur le partitionnement du chlore entre les phases CO_2 et saumure, à l'origine du phénomène de « *drying out* » lors du procédé industriel d'injection. Le Chapitre 4 aborde lui les expériences préliminaires de percolation et de diffusion réalisées en vue d'étudier les modifications des propriétés hydrodynamiques d'une roche carbonatée et le fractionnement isotopique du chlore lors du transport en milieu poreux en présence de CO_2. Le Chapitre 5 porte sur les expériences de séchage de milieu poreux menées afin d'investiguer le fractionnement isotopique du chlore lors de l'évaporation d'une saumure et de la précipitation conséquente de sel. L'essentiel des résultats présentés dans ce chapitre et de leur discussion est présenté sous la forme d'un article soumis à *Chemical Geology*. Enfin, le dernier chapitre présente la synthèse des résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse ainsi que les perspectives de recherche sur l'utilisation des isotopes du chlore en contexte de stockage de CO_2.

CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Contexte de l'étude

1.1. Le stockage géologique du CO_2

Après la Chine et les États-Unis, la ratification de l'accord de Paris sur le climat en octobre 2016 par l'Inde, troisième émetteur mondial, est la preuve même de l'engagement accru des décideurs politiques dans la lutte contre l'augmentation de l'effet de serre qui, en contribuant au réchauffement excessif de la planète, menace son équilibre écologique. Un total de 62 pays représentant près de 52 % des émissions mondiales de gaz à effet de serre (GES) ont désormais ratifié l'accord, qui a ainsi franchi l'un des seuils fixés pour son entrée en vigueur. Cet événement s'inscrit dans la ligne directe de la 21ème conférence climat qui s'est tenue à Paris en décembre 2015, et qui a abouti à l'adoption d'un texte décisif sur les moyens à mettre en œuvre pour parvenir d'ici 2050 à une réduction des émissions mondiales de GES, et principalement de dioxyde de carbone, afin de limiter l'élévation de la température à 2°C par rapport à l'ère préindustrielle comme le recommandent les experts scientifiques (IPCC[1], 2014).

Face à l'urgence de la situation et dans un contexte économique mondial toujours dominé par les énergies carbonées, le Captage et le Stockage du CO_2 (CSC) constitue plus que jamais une solution prometteuse pour répondre à de tels objectifs. La technologie consiste à capter le CO_2 directement là où il est émis en grandes quantités (*e.g.* sites industriels de production d'électricité et de sidérurgie, cimenteries...), et à le transporter vers les lieux de stockage où il sera injecté dans les formations géologiques. De par leur capacité de stockage (grand volume poral disponible) et leur injectivité (liée à une perméabilité importante), les deux cibles principales pour la géoséquestration du CO_2 sont en l'occurrence les aquifères salins profonds et les gisements de gaz ou de pétrole, épuisés ou en cours d'exploitation, parfois en association avec un procédé de récupération assistée de pétrole (EOR pour *Enhanced Oil Recovery*).

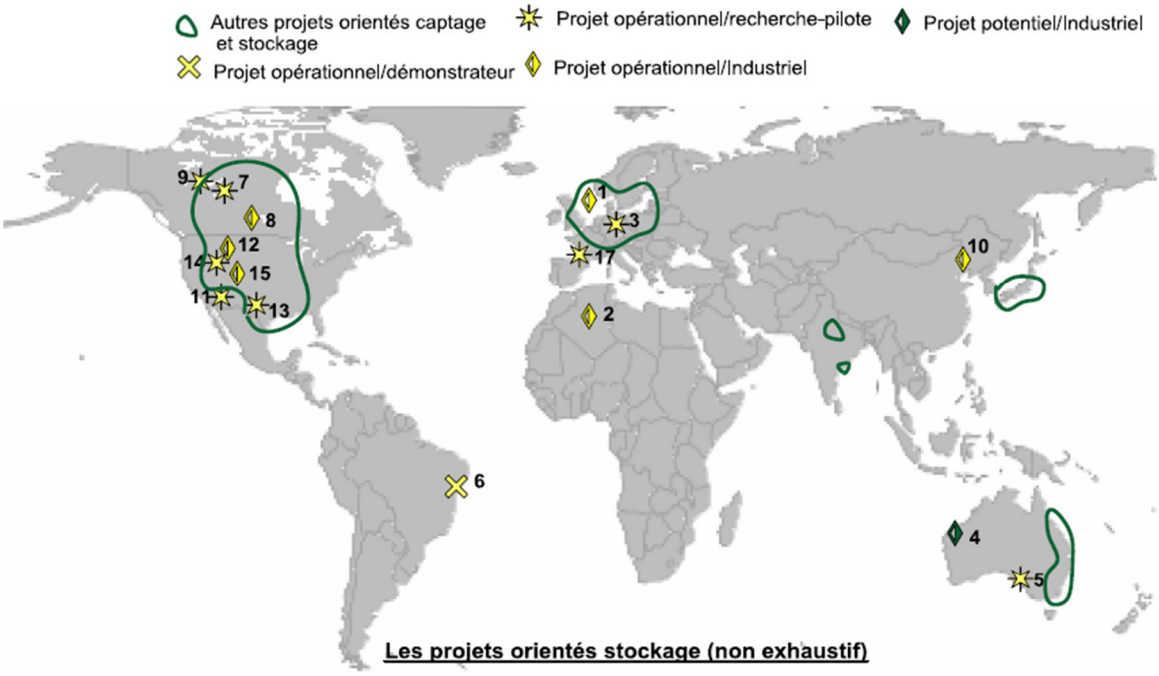
Le stockage du CO_2 associé à un procédé EOR s'avère en effet être une solution particulièrement intéressante d'un point de vue à la fois technique, économique et environnemental : le contexte géologique est connu des pétroliers, la capacité de rétention par la roche de couverture bien éprouvée puisque le piégeage des hydrocarbures s'est maintenu durant des millions d'années, et les infrastructures sont déjà opérationnelles. En plus du gain financier que représente la récupération de millions de barils de pétrole supplémentaires, ces conditions permettraient dès lors de contrebalancer les coûts que représentent le captage et le transport du CO_2 (Bachu *et al.*, 1999), à la différence des aquifères salins qui, malgré des

[1] Le *Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*

capacités de stockage nettement plus importantes, ne présentent qu'un faible attrait économique.

Dans le cadre du CSC à proprement dit, l'injection se fait en général dans des réservoirs à plus de 800 m de profondeur, là où les conditions de pression et de température sont telles que le CO_2 est maintenu à l'état liquide ou supercritique et occupe par la même occasion un volume minimal. Plusieurs mécanismes assurent alors son piégeage définitif et conditionnent de ce fait la viabilité de tout projet de stockage : le piégeage structural sous une roche de couverture très peu perméable ; le piégeage par capillarité ou résiduel dans les pores du réservoir ; le piégeage par solubilisation du CO_2 dans la saumure *in situ* du réservoir puis ionique sous forme de bicarbonates dissous ; et à plus long terme, le piégeage minéralogique suite à la précipitation de minéraux carbonatés (Bachu, 2008).

Il existe à l'heure actuelle une quinzaine de projets de stockage de CO_2 à grande échelle en fonctionnement dans le monde, et sept autres sont en cours de construction (Figure 1). L'ensemble de ces projets représentent une capacité totale de captage de CO_2 d'environ 40 Mt/an (source *globalccsinstitute.com*). Depuis 2014, le déploiement du CSC à l'international se poursuit toutefois sur un rythme ralenti : le nombre de projets de taille industrielle dans des phases avancées de déploiement ou en exploitation n'augmente que légèrement, et la quasi-totalité de ces projets s'appuie sur l'EOR-CO_2 pour atteindre un niveau de rentabilité suffisant. Si selon l'IPCC la nécessité de recourir au CSC pour réduire les émissions de GES ne fait pas de doute, les conditions de mise en œuvre, de sécurisation et de suivi des stockages massifs posent en effet des questions scientifiques, techniques, économiques et sociétales qui freinent un déploiement à court terme. Dans ce contexte, des solutions complémentaires sinon alternatives telles que la mise en place de stockages de petite taille près des sources d'émissions, en association par exemple avec une récupération d'énergie géothermique, sont actuellement à l'étude (projet ANR *CO_2-Dissolved*).



1) Sleipner, Norvège (1996):
Stockage: Aquifère salin
Quantité: 1 Mt/an (20 Mt au total)
2) In Salah, Algérie (2004):
Stock.:Champs pétrole/gaz
Quantité:1,2 Mt/an
3) Ketzin, Allemagne (2008):
Stock.: Aquifère salin
Quantité: 0,06 Mt au total
4) Gorgon, Australie (2013):
Stock.:Aquifère salin
Quantité: 3,3 Mt/an
5) Otway, Australie (2008):
Stock.:Aquifère salin
Quantité:0,05 Mt/an
6) Miranga, Bresil (2009):
Stock.:EOR
Quantité: 370 t/j

7) Pembina, Canada (2005):
Stock.: EOR
Quantité:0,05 Mt/an au total
8) Weyburn, Canada (2000):
Stock.: EOR
Quantité: 2,7-3,2 Mt/an
9) Zama, Canada (2006):
Stock.: EOR
Quantité: 0,067 Mt/an
10) Daqing oil field project, Chine (2008):
Stock.: EOR
Quantité: 3 Mt/an
11) Salt River, Etats-Unis (2009):
Stock.: Aquifère salin
Quantité: 0,002 Mt au total
12) Salt Creek, Etats-Unis (2004):
Stock.: EOR
Quantité: 27 Mt au total

13) Permian Basin-SACROC, Etats-Unis (2008):
Stock.: EOR
Quantité: 0,35 Mt au total
14) Entrada-Green River, Etats-Unis (2009):
Stock.: Aquifère salin
Quantité: 0,1 Mt au total
15) Entrada-La Veta, Etats-Unis (2008-2012):
Stock.: Aquifère salin
Quantité: 1 Mt/an (4 Mt au total)
16) K12-B (CRUST), Pays-Bas (2004)
Stock.: Champs de gaz
Quantité: 0,02 Mt/an
17) Lacq, France (2009)
Stock.: Champs de gaz
Capt.: Oxy
Quantité: 0,75 Mt/an
etc.

Figure 1 : Principaux projets CSC dans le monde (*in* Lions et Bouc, 2012).

1.2. Conséquences d'une injection de CO_2

Aussi, que ce soit dans le cadre du CSC ou de l'EOR-CO_2, l'injection de CO_2 dans un réservoir identifié à cet effet n'a rien d'un processus anodin : les impacts sur la roche hôte peuvent dégrader considérablement l'injectivité et l'intégrité du stockage. L'injection de CO_2, gaz non inerte, implique en effet des réactions géochimiques entre la saumure réactive mobile et la roche réservoir (souvent carbonatée) conduisant à des modifications de ses propriétés pétrophysiques (porosité et perméabilité). Les mécanismes ainsi capables de jouer sur une évolution de ces propriétés sont multiples et diffèrent notamment suivant l'éloignement par rapport au puits (Figure 2) :

- autour du point d'injection, l'évaporation/solubilisation de l'eau *in situ* du réservoir dans le CO_2 sec va provoquer un assèchement de la roche (dit *« drying out »*) qui, en plus de menacer l'intégrité mécanique du forage, peut entraîner une précipitation de sels dans

les pores du réservoir, et par voie de conséquence, une réduction de la porosité et au final de la perméabilité (André *et al.*, 2007) ;

- à la limite du panache, l'eau en place est repoussée par la pression générée par l'injection de CO_2 et par les écoulements régionaux lorsque ceux-ci existent. La dissolution de quantités massives de CO_2 va entraîner une acidification conséquente de la saumure, et les minéraux carbonatés vont de ce fait être dissous rapidement (Gaus *et al*, 2010), provoquant de cette manière une augmentation de porosité et de perméabilité du milieu poreux. *A contrario*, lorsque les conditions thermodynamiques sont favorables, des réactions de précipitation sont susceptibles de se produire à partir des ions mis en solution, et d'être à l'origine d'une cimentation partielle du réservoir. A noter également que le dépôt de particules fines libérées par l'altération des minéraux peut de la même manière aboutir à une chute drastique de perméabilité en bouchant l'entrée des pores ;
- plus loin dans le réservoir, le CO_2 est transporté exclusivement sous forme dissoute par convection, le déséquilibre géochimique est plus faible. Ce faible déséquilibre peut toutefois, sur le long terme, entraîner par des réactions de dissolution et/ou de précipitation minérales des modifications conséquentes des propriétés hydrodynamiques de la roche. Au toit du réservoir, les risques de fuite de CO_2 à travers la roche de couverture, par le biais d'imperfections préexistantes ou causées par la diffusion de la saumure réactive, peuvent porter préjudice à la viabilité du projet de stockage.

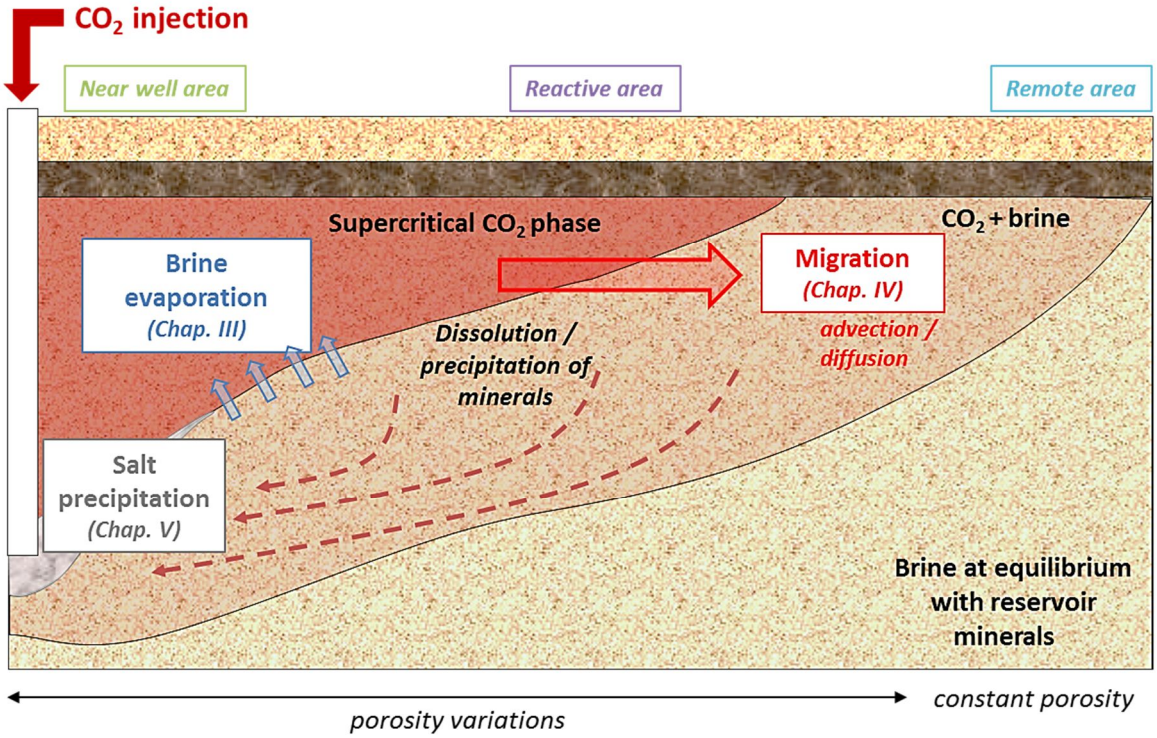


Figure 2 : Phénomènes attendus lors d'une injection de CO_2 supercritique en fonction de l'éloignement par rapport au puits (d'après André et al., 2007 ; Zinsmeister, 2013)

1.2.1. Monitoring d'un site de stockage au cours d'une injection de CO_2

Pouvoir détecter les modifications induites par ces différents processus physico-chimiques dès leurs premiers effets est crucial quant à la réussite technique et économique du procédé d'injection de CO_2. L'objectif est en effet de réussir l'injection dans un réservoir cible (10 à 50 m d'épaisseur), en maintenant de bonnes performances d'injectivité pendant une durée d'échelle industrielle (20 à 30 ans) et en préservant l'intégrité du système de stockage. L'injectivité, paramètre-clé en l'occurrence, décrit la quantité de CO_2 qu'il est possible d'injecter par unité de temps au sein de la formation géologique en restant bien en-deçà de la pression de fracturation. Celle-ci est directement dépendante des paramètres pétrophysiques de la roche ; une baisse de perméabilité provoquée par les phénomènes de dissolution-précipitation minérales notamment va ainsi considérablement altérer l'injectivité. Ces phénomènes pourront être à l'origine d'une fracturation de la roche hôte sous l'effet de la pression exercée, et auront pour conséquence d'augmenter l'injectivité par la création de chemins d'écoulements préférentiels dans le cas favorable, ou bien être la cause d'une fuite de CO_2 vers le formations sus-jacentes, menaçant de cette manière l'intégrité du stockage dans le cas le plus défavorable.

La surveillance ou « *monitoring* » d'un site de stockage a ainsi pour objectif de s'assurer du bon déroulement du procédé d'injection et de l'intégrité du stockage de CO_2. Diverses mesures peuvent être réalisées directement à l'aplomb des puits d'injection ou d'observation : pression (informations sur l'état de l'injectivité), débit, diagraphies (informations sur la présence de fractures, les états de contrainte, la porosité)..., mais les données obtenues restent limitées à l'environnement immédiat du puits. A plus grande échelle, les méthodes sismiques, électriques, électromagnétiques ou gravimétriques, déjà utilisées dans les secteurs pétroliers et gaziers, autorisent le suivi du panache de CO_2 injecté dans le sous-sol, la détection d'éventuelles fuites (Arts *et al.*, 2004) mais aussi la connaissance des caractéristiques du réservoir hôte modifiées par le stockage, en particulier dans le cas de la sismique réflexion (White *et al.*, 2004). La mise en œuvre de ces méthodes reste toutefois fortement tributaire de l'environnement géologique, qui s'avère déterminant vis-à-vis de leur précision et de leur résolution. Ces techniques ne fournissent également que des mesures indirectes et doivent donc faire l'objet d'une approche intégrée, ce qui rend les opérations d'autant plus coûteuses d'un point de vue de la mise en place sur le terrain et des moyens d'interprétation (Hoversten et Myer, 2000 ; Abou Akar *et al.*, 2005).

Employés également de manière routinière dans l'industrie pétrolière et gazière, les traceurs chimiques artificiels (*e.g.* SF_6, fréon, PFC[2]) permettent de comprendre le transport des espèces dans les réservoirs, et peuvent aussi servir à l'acquisition d'informations relatives aux propriétés physiques et chimiques d'un système (Myers *et al.*, 2013). Leur utilisation est cependant encore peu développée dans le cadre du CSC et reste limitée à l'échelle de sites pilotes. Dans ce contexte, les traceurs chimiques sont utilisés afin de suivre la migration du

[2] Hexafluorure de soufre, fréon et perfluorocarbone sont de puissants gaz à effet de serre

panache de CO_2 au sein de la formation hôte, et de détecter d'éventuelles fuites *via* des connexions hydrauliques avec les aquifères voisins (Abou Akar *et al.*, 2005) ; leur emploi permettrait également de compléter les informations obtenues par les méthodes géophysiques de par leur résolution (Myers *et al.*, 2013). Toutefois, leur comportement est encore assez mal connu au cours d'une injection de CO_2 : des interactions multiples peuvent avoir lieu avec le CO_2 gazeux ou supercritique (phénomènes de partitionnement), avec les fluides et la formation elle-même (phénomènes d'adsorption par exemple), ce qui rend l'interprétation des données de traçage difficile.

Les outils géochimiques (mesures de pH, conductivité, éléments majeurs et traces) et isotopiques naturels (δD, $\delta^{18}O$ de l'eau, du SO_4 ou du CO_2, $\delta^{13}C$, $^{87/86}Sr$) ont quant à eux pour objectifs l'identification des réactions chimiques et leur évolution au sein du réservoir après l'injection du CO_2, ainsi que la détection de fuites vers les aquifères adjacents. Le suivi géochimique des fluides *in situ* va notamment permettre d'identifier des processus de dissolutions minérales (Emberley *et al.*, 2005), voire même de précipitations de sels au cours du processus de *drying-out* (Kleinitz *et al.*, 2001). Cependant, de par la complexité des phénomènes d'interactions CO_2-eau-roche, il sera difficile d'en déduire de manière directe les impacts sur les propriétés intrinsèques de la roche hôte. Aussi, quelles que soient les techniques de monitoring employées, il s'avère nécessaire de disposer d'une ligne de base (ou état initial) avant le début de l'injection, et de comprendre le potentiel de résolution des différentes techniques et les implications sur le site spécifique.

1.3. Considérations théoriques

Comme il a été dit précédemment, l'injection de CO_2 au sein d'un réservoir géologique n'est pas sans conséquences : des phénomènes d'interactions entre le CO_2, la saumure *in situ* et les minéraux constitutifs de la roche vont avoir lieu et pouvoir aboutir à terme des modifications des propriétés pétrophysiques. Des processus complexes sont mis en jeu, qui sont tributaires à la fois des conditions thermodynamiques du milieu, des cinétiques réactionnelles, de l'écoulement des fluides et du transfert de matière entre les différents compartiments solide, liquide et gazeux/supercritique.

Il convient ainsi d'introduire les paramètres-clés caractérisant les réservoirs cibles du stockage géologique du CO_2, à savoir les notions de porosité et de perméabilité, ainsi que les définitions élémentaires nécessaires à la compréhension des écoulements en milieu poreux. Une part de cette étude bibliographique sera également consacrée aux interactions CO_2-eau-roche, ainsi qu'aux différents processus qui affectent le transport des éléments en solution et engendrent des modifications, souvent irréversibles, des propriétés hydrodynamiques du réservoir. Ces phénomènes ont fait l'objet d'un certains nombres d'études expérimentales et de simulations, et les différentes observations seront présentées de manière non exhaustives au cours de ce chapitre.

1.3.1. Transport en milieu poreux

On s'intéresse en premier lieu dans cette partie au milieu poreux géologique que constituent les réservoirs hôtes du stockage du CO_2, aux paramètres-clés qui les caractérisent ainsi qu'aux processus d'écoulement et de transport de solutés conservatifs.

Paramètres pétrophysiques

Porosité

Par définition, un milieu poreux est un matériel constitué par une matrice solide et des vides appelés pores. La porosité correspond à la fraction de volume vide occupant le milieu poreux :

$$\phi = \frac{V_{vide}}{V_{total}} \qquad (1.1)$$

Dans le cas du stockage de CO_2, on s'intéresse plus particulièrement à la porosité connectée, qui permet le passage d'un fluide et est liée à la perméabilité du milieu. En effet, à l'état initial, les pores du réservoir sont occupés par un fluide (en général une saumure) ; lors de l'injection, le CO_2 se substitue au moins partiellement à cette eau salée. C'est l'interconnexion des pores ainsi que les relations fluide-solide qui vont déterminer la capacité du fluide à circuler, c'est-à-dire la perméabilité du milieu poreux. Or la porosité évolue en fonction des réactions géochimiques entre la roche et les fluides, mais aussi des surpressions générées par l'injection de CO_2, induisant une évolution de la perméabilité.

Concernant la description de la géométrie du milieu poreux, on peut également rappeler la notion de surface spécifique : il s'agit d'une propriété géométrique importante du milieu poreux dans la mesure où elle définit l'interface totale fluide-roche d'un milieu normalisé par le volume de pore. Elle intervient de cette manière dans l'expression des relations entre la géométrie du milieu poreux et l'écoulement (forces de frottement entre le fluide et les parois), voire même dans la prise en compte des réactions cinétiquement limitées à la surface du solide (dissolution, sorption, …) dans le cas de la surface spécifique dite réactive.

La tortuosité τ : facteur géométrique, elle rend compte de la complexité des chemins de passage à travers le milieu poreux et est définie comme le rapport de la longueur effective parcourue par une espèce dans le matériau et de la distance la plus courte (ligne droite) séparant les deux mêmes points (Shen et Chen, 2007).

Perméabilité

La perméabilité dite intrinsèque d'un milieu poreux (k) est la propriété qu'a ce milieu à se laisser traverser par un fluide indépendamment de la nature de ce dernier. Elle est caractéristique du matériel en question, car liée à sa structure et à la porosité cinématique (connexion entre les pores). Cette définition est utilisée notamment lorsque le milieu est complètement saturé par un même fluide (système monophasique). La perméabilité intrinsèque est alors déduite de la loi de Darcy. Or en contexte de stockage de CO_2, le système

est parfois diphasique, ce qui est le cas notamment aux abords du puits, où la saumure coexiste avec le CO_2 gazeux/supercritique, faisant intervenir alors la notion de perméabilité effective, qui est fonction des phases considérées et de leur saturation respective au sein du milieu poreux.

Équations d'écoulement en milieu poreux

L'écoulement des fluides en milieu poreux repose sur la loi de Darcy (1856) établie initialement pour des milieux saturés en eau. Aussi, pour un fluide supposé newtonien et incompressible occupant la totalité du volume poral, la vitesse d'écoulement Q ($m^3.s^{-1}$) est proportionnelle au gradient de charge hydraulique $\frac{\Delta H}{L}$, suivant la loi de Darcy :

$$Q = KA\frac{\Delta H}{L} \qquad (1.\ 2\ )$$

où K est la conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité du milieu poreux ($m.s^{-1}$) et A la surface de la section étudiée (m^2). La charge hydraulique s'exprime de manière générale par :

$$H = \frac{p}{\rho g} + z \qquad (1.\ 3\ )$$

où p, g, ρ, et z représentent respectivement la pression (Pa), l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$), la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$) et la hauteur (m). Si on divise le débit Q par la section A, on obtient une vitesse v dite vitesse de Darcy correspondant à une vitesse fictive puisqu'elle suppose que toute la surface, y compris la matrice, participe à l'écoulement. La généralisation du flux darcéen ($m.s^{-1}$) dans un espace tridimensionnel s'écrit par conséquent :

$$\vec{v} = \frac{-K}{\mu}\left(\vec{\nabla}p - \rho\vec{g}\right) \qquad (1.4\ )$$

où K représente le tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m^2) et μ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s). Cette relation est valable dans le cas de systèmes saturés en un fluide unique (système monophasique), avec prise en compte de l'effet Klinkenberg dans le cas où le fluide en question est un gaz (Klinkenberg, 1941 ; Wu *et al.*, 1998).

En contexte de stockage de CO_2, où l'écoulement de deux phases doit parfois être considéré, ce qui est notamment le cas aux abords du puits d'injection (phase liquide représentée par la saumure et phase de CO_2 gazeux ou supercritique), la loi de Darcy-Muskat généralise la loi de Darcy aux systèmes multiphasiques en introduisant la notion de perméabilité relative de la manière suivante :

$$\vec{v}_\alpha = -K\frac{k_{r\alpha}(S_\alpha)}{\mu_\alpha}\left(\vec{\nabla}p_\alpha - \rho_\alpha\vec{g}\right); \alpha \in \{l, g\} \qquad (1.5\ )$$

où k_{r_α} représente la perméabilité relative de la phase α qui est fonction de la saturation du milieu poreux (cf modèles de courbes de perméabilités, Figure 3).

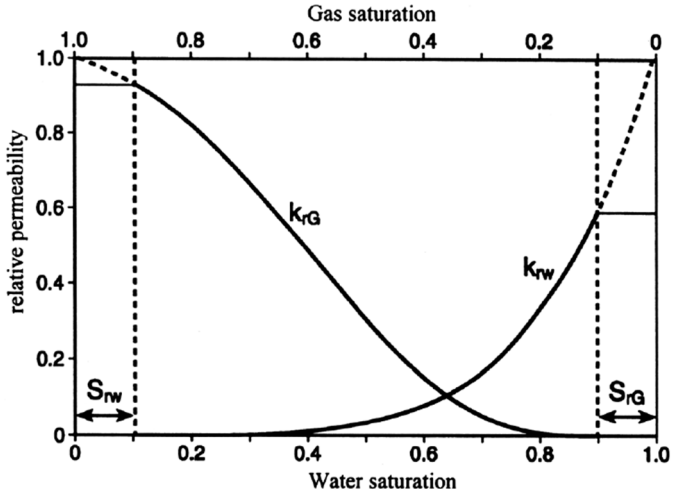


Figure 3 : Représentation schématique des variations des perméabilités relatives liquides (k_{rw}) et gazeuse (k_{rG}) avec la saturation en eau. S_{rw} et S_{rG} sont les saturations résiduelles du liquide et du gaz (Scanlon *et al.*, 2002)

On s'intéressera par la suite toutefois uniquement au transfert de solutés en phase fluide au sein du milieu poreux. On sait en effet que ce sont les mécanismes d'interaction entre le fluide chargé en CO_2 dissous et la roche qui vont être principalement à l'origine des phénomènes de précipitation/ dissolution minérale responsables des changements de porosité-perméabilité au cours d'un processus d'injection de CO_2.

Équation de transport de soluté conservatif

Trois mécanismes principaux régissent la migration des espèces en solution à travers le milieu poreux : l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion.

Le phénomène d'advection (ou convection) est le mécanisme dominant lorsque la vitesse du fluide est non nulle. Le déplacement d'une particule se fait selon le déplacement moyen de la masse d'eau, et le flux de matière est alors proportionnel à la vitesse du fluide. L'équation 1D à vitesse constante s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial t} = -v\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (1.6)$$

$\partial C/\partial t$ est la variation de concentration de l'élément (en mol.L^{-1}) au cours du temps.

La diffusion moléculaire est selon la définition de Crank (1956), est un processus par lequel la matière est transportée d'un endroit à un autre du système sous l'effet de mouvements moléculaires aléatoires. Le phénomène est notamment significatif quand la vitesse d'écoulement est faible ou nulle (*e.g.* roches de couverture, matériaux argileux ou loin de la zone d'injection du CO_2). L'équation de diffusion ci-dessous découle de la loi de Fick et permet d'obtenir la variation dans le temps du gradient de concentration :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.7)$$

avec D_m le coefficient de diffusion en eau libre en ($l^2.t^{-1}$). Le coefficient de diffusion dépend de la nature et de la taille de l'espèce diffusante, ainsi que de la viscosité du fluide suivant la relation de Stokes-Einstein :

$$D_{m,T} = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (1.8)$$

avec k la constante de Boltzmann ($1.3805.10^{-23}$ $J.K^{-1}$), T la température (K), μ viscosité du fluide ($0.891.10^{-3}$ $kg.m^{-1}.s$ à 25°C) et a le rayon de l'ion avec sa sphère d'hydratation (m). Pour les milieux poreux, le facteur géométrique (tortuosité τ) de la matrice est pris en compte afin de corriger le chemin parcouru par la particule. On définit ainsi un coefficient de diffusion effectif D_e d'après la relation de Kozeny-Childs (1969) :

$$D_e = D_{m,T}/\tau^2 \quad (1.9)$$

La dispersion est un processus mécanique dû aux différents parcours empruntés par les particules pour contourner les grains qui constituent le milieu poreux. Celles-ci vont être déplacées à des vitesses et dans des directions différentes, induisant de ce fait une dispersion dans le réservoir. Un traceur s'étalera ainsi longitudinalement en raison des différences de temps de parcours suivant les lignes de flux contournant les grains, et transversalement par rapport au front convectif suite au passage des particules d'une ligne de flux à une autre sous l'effet de la diffusion (Appelo et Postma, 2005). On définit de cette manière la dispersion longitudinale et la dispersion dite transversale, auxquelles correspondent les coefficients de dispersion définis par :

$$D_L = \alpha_L u \quad (1.10)$$
$$D_T = \alpha_T u \quad (1.11)$$

avec α_L la dispersivité longitudinale du milieu (L) et α_T la dispersivité transversale du milieu (L) dans les deux sens de l'écoulement (généralement $\alpha_L = 10 \times \alpha_T$). Dans la pratique, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique sont difficilement dissociables. Elles sont de fait généralement décrites par une équation de convection-diffusion macroscopique unique (généralisation de la loi de Fick), avec un coefficient de diffusion commun D ($D = D_m + \alpha_L u$) (Bear, 1972), appelé aussi coefficient de dispersion hydrodynamique. En considérant un flux unidirectionnel au sein d'un milieu poreux, l'équation de transport d'un soluté conservatif et non réactif s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.12)$$

La concentration *C* est ici une concentration macroscopique définie à une échelle bien supérieure à la taille de pore. Cette équation est valide à une échelle macroscopique où les variables (perméabilité et porosité) sont définies à l'échelle du VER, *i.e.* un volume minimum représentatif du milieu poreux sur lesquelles les valeurs ne fluctuent pas lors d'un changement d'échelle.

1.4. Interactions CO_2-eau-roche

L'injection de CO_2 supercritique au sein d'un réservoir va perturber de manière importante les équilibres géochimiques initialement en place entre la matrice rocheuse et la saumure présente dans le réservoir (Gaus *et al.*, 2008). Il s'agit ici de rappeler les propriétés du CO_2 supercritique, ainsi que les processus géochimiques mis en jeu dans les interactions CO_2-eau-roche et qui sont susceptibles d'aboutir au travers notamment de réactions de dissolution ou de précipitation à une modification de la structure du milieu poreux, et par conséquent de ses propriétés d'écoulement.

1.4.1. Le CO_2 supercritique

A l'état supercritique, soit dans des conditions au-delà de son point critique situé à 73.8 bar et de 31.1°C, le CO_2 possède des caractéristiques très particulières : il combine à la fois les propriétés d'un gaz et celles d'un liquide (Figure 4). Le fluide obtenu est caractérisé en raison de sa faible viscosité par une grande diffusivité se rapprochant de celle des gaz, et d'une densité élevée qui le dote d'une capacité de transport et d'extraction importante. La plupart des fluides supercritiques agissent en effet comme des solvants non polaires et présentent une grande affinité avec les lipides et les hydrocarbures notamment, mais une faible affinité avec les molécules polaires (Kauffman *et al.*, 2001 ; Rempel *et al.*, 2011). Toutefois, le pouvoir solvateur du CO_2 peut être accru par la solubilisation de l'eau dans la phase supercritique (Wai et Wang, 1997 ; Kersch *et al.*, 2004 ; Baltrusaitis et Grassian, 2010), favorisant ainsi par exemple l'extraction et le transfert de métaux (sous forme de complexes métalliques) vers des aquifères voisins (Rempel *et al.*, 2011).

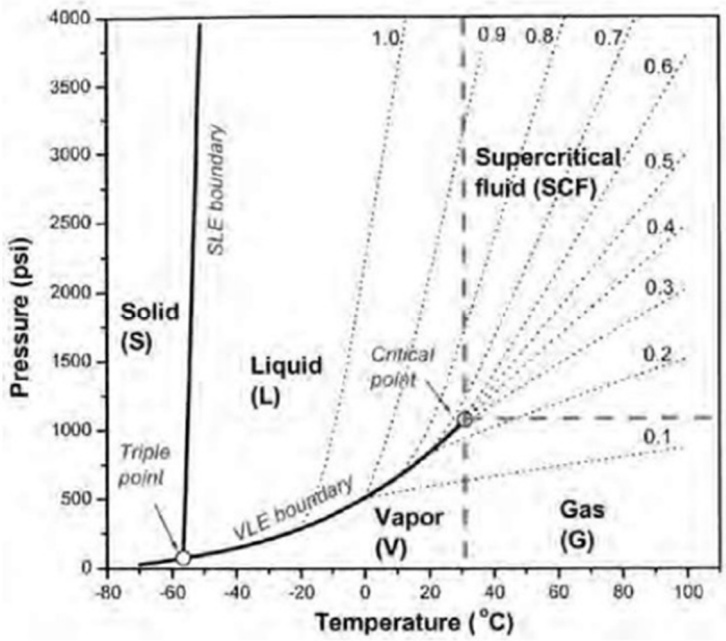


Figure 4 : Diagramme de phase du CO_2. Les pointillés correspondent aux lignes de densité constante ($g.cm^{-3}$). Au-delà du point critique, la courbe de transition vapeur-liquide (VLE) disparaît et l'état supercritique est observé

1.4.2. Solubilité mutuelle du CO_2 et de H_2O

L'injection de CO_2 supercritique au sein d'un réservoir aboutit à un système diphasique, les deux phases CO_2 et saumure étant partiellement immiscibles. Le CO_2, moins dense, va former un panache de gaz sec qui va se déplacer sous l'effet de la poussée d'Archimède et des écoulements régionaux.

A l'interface du panache de CO_2 supercritique et de l'eau du réservoir existe par ailleurs une zone d'échange où le CO_2 diffuse continuellement. La solubilité mutuelle du CO_2 et de H_2O va ainsi pouvoir affecter le processus d'injection de différentes manières : le CO_2 dissous dans la saumure va engendrer une acidification de l'eau et entraîner des réactions géochimiques entre les fluides et la matrice rocheuse (*cf* paragraphe suivant), tandis que la solubilisation/l'évaporation de H_2O dans le CO_2 (nommé par la suite phase riche en CO_2) va provoquer un assèchement de la roche et être potentiellement à l'origine d'une précipitation de sels, susceptible qui plus est de faire chuter drastiquement la perméabilité, et donc l'injectivité, en plus de menacer l'intégrité mécanique du forage (Hurter *et al.*, 2008). Ce phénomène dit de *drying out* est décrit plus en détail dans le Chapitre 4 qui lui est dédié.

La dissolution du CO_2 dans le fluide en présence est contrôlée par les conditions de pression et de température, ainsi que par la salinité du fluide en question. De manière générale, la solubilité du CO_2 augmente avec la pression et diminue avec la température et la salinité (effet de *« salting out »*). Un certain nombre de données de solubilité du CO_2 obtenues à partir de mesures expérimentales sont disponibles dans la littérature (Figure 5), pour les systèmes CO_2-H_2O et (*e.g.* Duan *et al.*, 1992 ; Bamberger *et al.*, 2000), et pour le système CO_2-H_2O-NaCl (*e.g.* Duan and Sun, 2003).

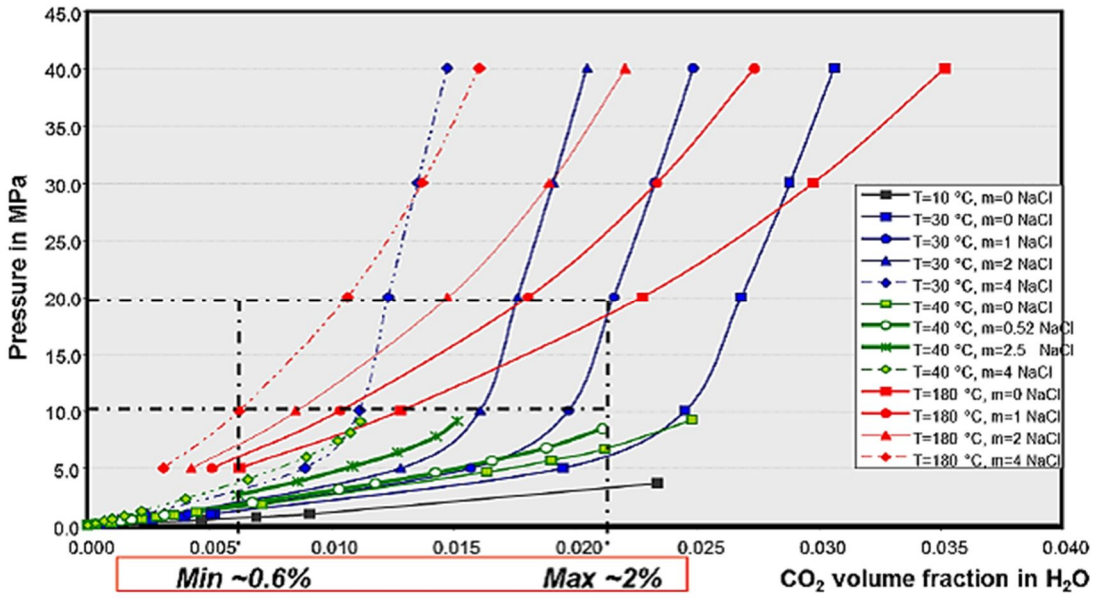


Figure 5 : Solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction de la température, de la pression et de la salinité (compilation de données expérimentales publiées (d'après Luquot et al., 2009)

H_2O n'est que très peu soluble dans le CO_2 supercritique. Toutefois, un flux continu de CO_2 injecté dans la formation géologique va pouvoir en extraire l'eau jusqu'à atteindre une saturation irréductible proche de zéro et provoquer de cette manière l'assèchement complet d'une région autour du puits d'injection (Hurter *et al.*, 2008). Contrairement à la solubilité du CO_2 dans l'eau, peu de données existent quant à celle de H_2O dans le CO_2. Spycher *et al.* (2003) ont notamment proposé une méthode de calcul basée sur des données expérimentales et permettant de connaître la composition des phases riche en CO_2 et riche en H_2O pour différentes pressions et températures (Figure 6). Spycher *et al.* (2005) puis Springer *et al.* (2012) ont par la suite développé la méthode pour le système CO_2-H_2O-NaCl.

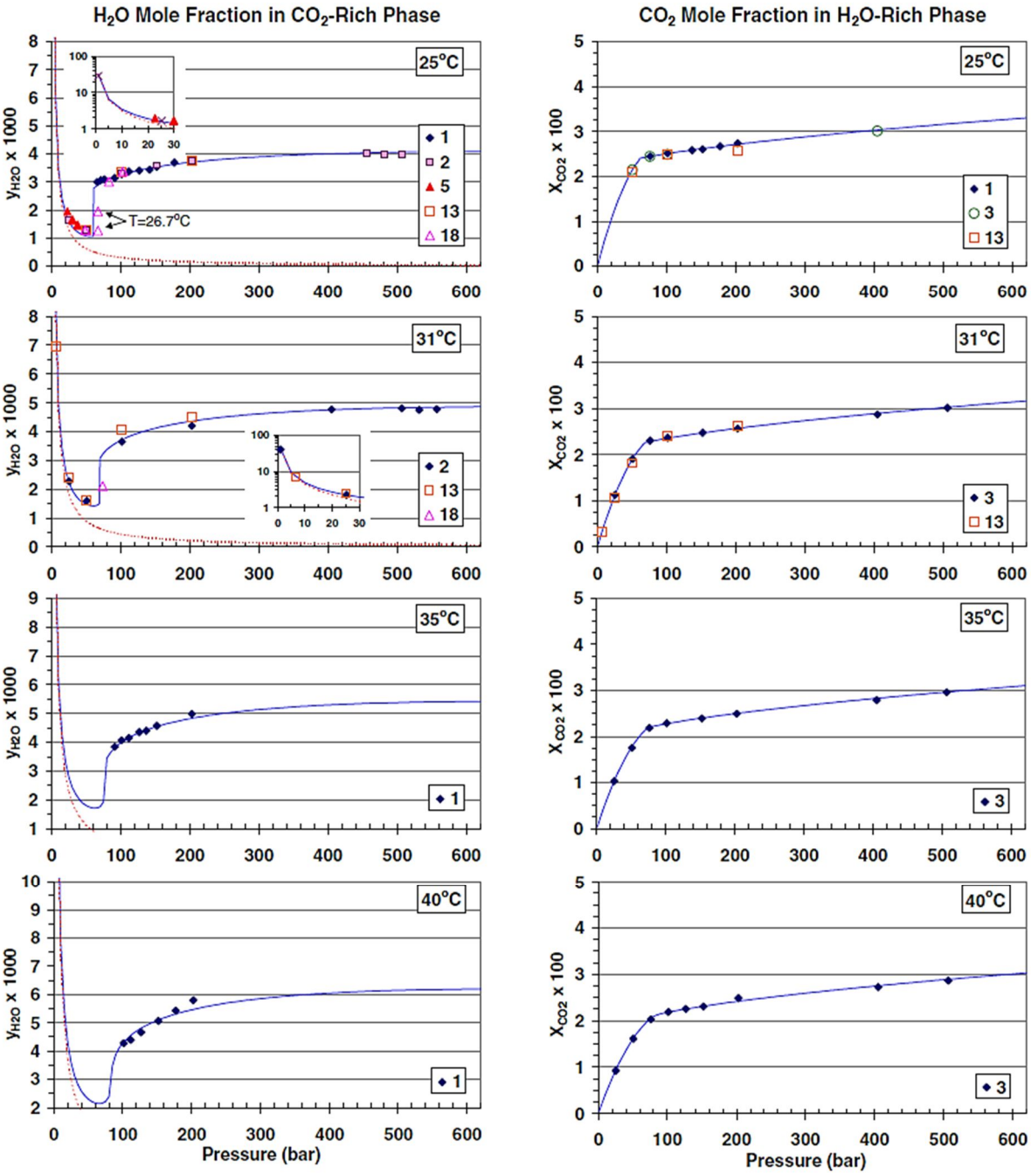


Figure 6 : Solubilités mutuelles d'H_2O et CO_2 à 25, 31, 35 et 40°C et des pressions jusqu'à 600 bar. Les symboles correspondent aux données expérimentales, et les lignes aux solubilités calculées à partir des équations d'état (Spycher *et al.*, 2005)

1.4.3. Acidification de la saumure

La dissolution du CO_2 dans H_2O va entraîner la libération d'ions H^+ et provoquer de cette manière l'acidification de la saumure du réservoir. Le CO_2 dissout s'associe en effet avec la molécule d'eau pour former de l'acide carbonique H_2CO_3 d'après les réactions :

$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)}$ (suivant la loi de Henry)

$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$

Or le $CO_{2(aq)}$ étant environ 600 fois plus abondant que l'acide carbonique à 25°C dans l'eau (Appelo et Postma, 2005), l'équation ci-après est utilisée par convention :

$CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3^*$

$K = \frac{(H_2CO_3^*)}{P_{CO_2}} = 10^{-1.5}$

avec $H_2CO_3 = CO_{2(aq)} + H_2CO_3$, et K le produit des activités des espèces à l'équilibre à 25°C (ou constante d'équilibre de la réaction) dans de l'eau pure. La dissociation de l'acide carbonique se fait en libérant deux protons et aboutit à la formation des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} :

$H_2CO_3^* \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$; $K_1 = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3^*)} = 10^{-6.3}$

$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$; $K_2 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} = 10^{-10.3}$

dans de l'eau pure à 25°C. Aussi, il a été calculé qu'une pression de CO_2 de 90 bar et une température de 40°C conduirait à un pH d'environ 3.16 pour la solution, soit une acidification massive du milieu. Dans ces conditions, d'importants phénomènes d'interaction peuvent survenir entre les fluides et les minéraux constitutifs du réservoir, au travers de réactions de dissolution et de précipitation.

1.4.4. Réactivité minérale

Durant la phase d'injection du CO_2, ce sont principalement les minéraux carbonatés qui vont être impactés, ainsi que les sulfates et les évaporites (Gaus et al, 2010), les cinétiques des réactions concernées permettant d'atteindre rapidement les équilibres géochimiques en jeu. Les réactions de dissolution des carbonates vont notamment avoir pour effet de tamponner le pH et de participer ainsi au « piégeage » du CO_2 dissout par la formation de bicarbonates et autres complexes associés (HCO_3^-, $CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $NaHCO_3^0$…) (Czernichowski-Lauriol *et al.*, 2006) :

$CO_{2(g)} + H_2O + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

Lorsque les conditions thermodynamiques le permettent, des réactions secondaires peuvent se

produire, telle que la précipitation de gypse ou d'anhydrite à partir des ions Ca^{2+} mis en solution suite à l'altération de minéraux carbonatés.

L'acidité de la saumure reste par la suite suffisante pour attaquer également les minéraux aluminosilicatés (argiles et feldspaths), et ce malgré l'effet tampon de la dissolution des minéraux carbonatés sur le pH. Dans les conditions de température d'un réservoir (30-90°C), les cinétiques réactionnelles sont cependant très lentes d'après les modèles réalisés par Audigane *et al.* (2007) à partir de données de cinétique connues. Ce sont notamment ces réactions entre les minéraux aluminosilicatés et le CO_2 dissout qui, en provoquant la précipitation de minéraux secondaires, assurent le piégeage minéralogique du CO_2 sur le long terme (Gaus *et al.*, 2010).

$$anortite + CO_2 + H_2O \leftrightarrow kaolinite + calcite$$

Aussi, malgré des conditions thermodynamiques favorables, l'impact des processus physico-chimiques va être déterminé en grande partie par les cinétiques réactionnelles. Pour certains minéraux tels que les carbonates et la plupart des sulfates, les cinétiques de dissolution et de précipitation sont relativement bien connues, les réactions étant suffisamment rapides – parfois quelques heures seulement à température ambiante – pour pouvoir être étudiées directement en laboratoire. Ces réactions impliquant les minéraux carbonatés et les sulfates sont de fait les plus importantes au cours de la phase d'injection, et vont par conséquent avoir un impact direct sur l'environnement proche puits.

1.4.5. Transport réactif et altération du milieu poreux

La migration d'un fluide réactif (saumure-CO_2 en l'occurrence) au sein d'un réservoir implique de fait des phénomènes d'interactions avec la matrice rocheuse pouvant aboutir à une modification de ses propriétés pétrophysiques. Il s'agit d'un processus complexe, car il prend en compte à la fois les cinétiques réactionnelles, l'écoulement du fluide et le transfert de matière entre les compartiments aqueux et solide. Aussi, les schémas d'altération vont pouvoir être très différents suivant la rapidité des réactions géochimiques et le régime d'écoulement qui peut être convectif ou bien fortement diffusif.

Équation du transport réactif

Les équations de transport d'un soluté réactif obéit à la loi de conservation de la masse et s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_p \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \qquad (1.13)$$

où C est la concentration de l'élément en solution et q est la concentration de l'élément dans la phase solide (mol.kg^{-1} d'eau). Les deux premiers termes correspondent aux transports advectif et dispersif, et le dernier est la variation de concentration d'un élément dans la phase

solide. Cette équation est appelée équation *ARD* (Advection-Réaction-Dispersion). Le terme q prend notamment en compte les notions de cinétiques réactionnelles précisées précédemment.

Différents auteurs (*e.g.* Daccord *et al.*, 1993b ; Békri *et al.*, 1997) ont démontré expérimentalement qu'il était possible d'observer différents schémas de dissolution au sein des échantillons de roche suivant les mécanismes régissant le transport de masse et la rapidité des réactions géochimiques en jeu. Deux nombres adimensionnels permettent de ce fait de déterminer différents types d'altération : les nombres de Péclet (*Pe*) et de Damköhler (*Da*). Le nombre de Péclet exprime notamment l'importance relative du transport par dispersion par rapport au transport par advection ; il peut être défini par :

$$Pe = \frac{ul}{D} \tag{1.14}$$

avec l la longueur caractéristique du transport (m) ; u la vitesse moyenne de l'écoulement ($m.s^{-1}$) et D le coefficient de dispersion du milieu poreux ($m^2.s^{-1}$). A cet effet, pour un nombre de Péclet faible (Pe <1), la dispersion est le processus dominant ; pour un nombre de Péclet grand devant 1 en revanche, le transport s'effectue majoritairement par convection. Le nombre de Damköhler représente quant à lui le rapport entre la vitesse de la réaction chimique impliquant un réactif et la vitesse du fluide transportant ce même réactif. Dans un milieu contrôlé par l'advection, celui-ci s'écrit :

$$Da = \frac{\alpha l}{u} \tag{1.15}$$

avec α le taux de la réaction (s^{-1}). Dans un cas où la diffusion domine, il est défini par :

$$Da' = \frac{\alpha l^2}{D} \tag{1.16}$$

Le nombre de Damköhler permet notamment de déterminer si la réaction est contrôlée par le transfert de masse (*Da* élevé) ou bien par la réaction de surface (*Da* faible).

Aussi, d'après Békri *et al.* (1997), pour un faible *PeDa*, la cinétique de la réaction est suffisamment faible pour que la diffusion des espèces chimiques homogénéise la solution. De cette manière, la dissolution du solide est uniforme quel que soit la vitesse d'écoulement (Figure 7), et les variations de perméabilité sont par conséquent faibles. Pour un grand *PeDa*, le transfert de masse devient cette fois-ci limitant : pour un *Pe* élevé, la dissolution aura lieu le long du chemin d'écoulement, autorisant ainsi la formation de *wormholes*. Ce régime favorise notamment d'importants changements de perméabilité. En revanche, pour un nombre de Péclet faible, on observera plutôt une dissolution compacte à l'entrée de l'échantillon de roche ou dans les cavités. La perméabilité sera de cette manière moins affectée.

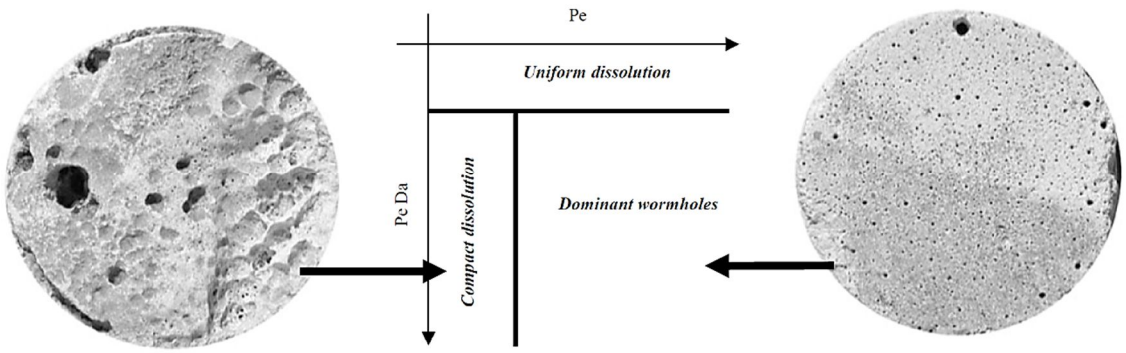


Figure **7** : Régimes de dissolution attendus en fonction des nombres de Péclet et Damköhler et figures d'altération correspondantes observées sur le calcaire de Lavoux (d'après Bazin *et al.*, 2001 ; Egermann *et al.*, 2006 ; et Zinsmeister, 2013)

Impact sur les propriétés de transport de la roche réservoir

La réussite technique et économique d'un projet de stockage de CO_2 reposant sur le maintien des propriétés d'injectivité et d'intégrité du site pendant sa durée de vie a mené à la réalisation de nombreuses études expérimentales durant ces dix dernières années afin d'étudier l'impact du CO_2 sur l'altération des propriétés d'écoulement d'une formation géologique. A cet effet, différents types de montages expérimentaux ont été réalisés dans le but de reproduire en laboratoire les processus rencontrés au sein d'un réservoir, depuis le puits d'injection de CO_2 jusqu'aux zones non-impactées.

Dans des conditions hydrodynamiques proches du puits d'injection, *i.e.* lorsqu'un débit est imposé au mélange saumure-CO_2 (expériences de *coreflooding*), une dissolution importante peut être généralement observée en entrée d'échantillon, entraînant de ce fait une augmentation de porosité non homogène le long du profil de la carotte (Figure 8). Ces réactions de dissolution peuvent être accompagnées d'une reprécipitation de minéraux carbonatés et d'une diminution de la perméabilité des échantillons (Noiriel *et al.*, 2007 ; Izgec *et al.*, 2008a). Au cours d'autres expériences du même type cependant, Noiriel *et al.* (2005) ont observé que cette hausse de porosité était accompagnée cette fois-ci d'une augmentation drastique de la perméabilité, indicatrice d'une altération hétérogène de type *wormholing*.

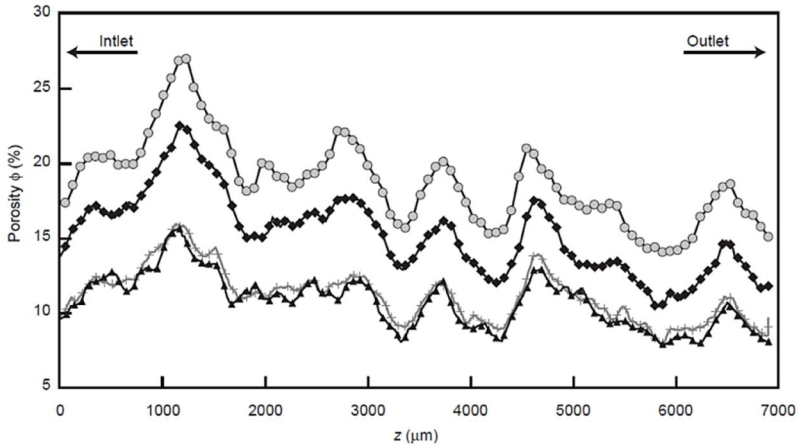


Figure 8 : Profils de porosité obtenus par microscanner : initial, après 1h24, 13h54 et 22h24 d'expérience (d'après Noiriel et al., 2005)

Des études expérimentales ont également été menées afin d'évaluer les changements de porosité et de perméabilité avec la distance par rapport au puits d'injection. Luquot *et al.* (2009) ont notamment réalisé différentes expériences de percolations à travers des carottes de carbonates naturels en conditions de réservoir (T=100°C et P=120 bar) en faisant varier la pCO_2 (de 100 bar à 7 bar) ainsi que le débit d'écoulement afin de simuler l'éloignement par rapport au point d'injection du CO_2. Les résultats ont montré une dissolution non-uniforme et très importante à proximité du puits où la pCO_2 est maximale du fait de la forte réactivité de la calcite en conditions très acides. Loin du puits en revanche (pCO_2 de 7 bar), une diminution de la porosité et de la perméabilité provoquée par la précipitation de calcite magnésienne a été observée. Ces observations ont été confirmées par Peuble *et al.* (2011) dans un tout autre contexte géologique, à savoir la séquestration du CO_2 dans des roches basiques et ultra-basiques. Là encore, à pCO_2 élevée une dissolution non uniforme a été observée associée à une forte hydratation du minéral alors qu'à pCO_2 faible, une précipitation de CO_2 sous forme de magnésite est largement observée.

En ce qui concerne les zones éloignées du puits, les différentes expériences ont montré que la diffusion du CO_2 peut aboutir à la détérioration de la structure du milieu poreux, et par conséquent à une augmentation de sa porosité. Auffray (2014), qui a réalisé des expériences en autoclaves sur des poudres ainsi qu'en cellule de diffusion sur des carottes de calcaires, a reporté une augmentation de porosité de l'ordre de 3 à 4% suite à la dissolution de calcite. Ces phénomènes de dissolution ont eu lieu préférentiellement au niveau des seuils de pores, entraînant de ce fait une homogénéisation du réseau poreux vers des structures plus tubulaires. Pour les échantillons de Sterpenich *et al.* (2009), la modification de la distribution de la taille des pores n'a entraîné qu'une faible augmentation de porosité (moins de 1%). Au cours de leurs expériences avec la méthode à l'acide retard, Nguyen *et al.* (2011) et Egermann *et al.* (2006) ont notamment noté l'absence de relation entre les variations de porosité et les variations de perméabilité. A l'inverse de la porosité, l'augmentation de perméabilité s'est en effet avérée très hétérogène, probablement à la suite de l'obstruction des seuils de pores provoquée par le déplacement de particules fines. Des résultats similaires avaient été également obtenus par Ross *et al.* (1982) avec des grès à ciment carbonaté.

Simulations numériques

Les modélisations des expériences en laboratoire, voire à une petite échelle de site (quelques mètres) permettent (i) de fournir des données fiables et de calibrer les modèles géochimiques et de transport de solutés, (ii) l'identification de processus physiques et chimiques spécifiques.

Les simulations numériques permettent ensuite d'extrapoler les données expérimentales à des échelles de temps et d'espace plus importants. Dans ces modèles, la perméabilité est généralement estimée à partir de relations porosité-perméabilité. Les variations de porosité sont auparavant calculées dans les codes de transport réactif (TOUGHREACT, Pruess, 2004 ; PHREEQC, Parkhurst et Appelo, 1999) en faisant la balance entre le volume libéré par les minéraux dissous et celui réoccupé par la précipitation d'autres minéraux. Différents modèles

permettent par la suite de calculer la perméabilité à partir de la porosité (*e.g.* équation de Kozeny-Carman ; Pape *et al.*, 1999 ; Pruess *et al.*, 2003) ; il n'existe pas en effet de relation universelle entre l'évolution de la porosité et de la perméabilité car celle-ci dépend de la manière dont les processus de dissolution / précipitation affectent l'espace poral.

Les simulations des interactions CO_2-eau-roche au cours d'une injection de CO_2 au sein d'un réservoir carbonaté réalisées par André *et al.* (2007) ont notamment montré une forte réactivité de l'eau saturée en CO_2. Les modèles prédisent ainsi une altération importante de la structure de la roche. D'autre part, les simulations ont également pu démontrer l'importance du phénomène de « *drying out* » aux abords d'un puits d'injection, phénomène qui peut potentiellement constituer un risque important de modification de porosité et par conséquent d'injectivité du puits.

Compte-tenu des enjeux que représentent le suivi d'une injection de CO_2 au sein d'un réservoir et les limites des techniques de monitoring actuelles (faible résolution spatiale et temporelle, coût…), la recherche de méthodes complémentaires plus simples à mettre en œuvre demeure indispensable. Les méthodes géochimiques basées sur l'analyse de fluides prélevés au niveau des forages (puits d'injection, de production ou d'observation) apparaissent ainsi comme une solution plus qu'intéressante dans le contexte en question.

2. État de l'art sur le chlore et ses isotopes

Dans le cadre de cette thèse, le suivi de l'évolution des propriétés pétrophysiques (porosité et perméabilité) d'un réservoir à l'aide de traceurs géochimiques est envisagé et ce, à partir du chlore, de par sa concentration mais également par l'évolution de sa composition isotopique. Cette approche géochimique est une nouvelle approche, complémentaire de ce qui est fait aujourd'hui par les méthodes classiques. L'objectif de ce travail de thèse est ainsi d'évaluer si et dans quelle mesure le chlore et ses isotopes permettent d'apporter des informations sur les propriétés de transport des roches réservoir.

2.1. Le chlore, composant majoritaire des saumures

Le chlore est un élément de la famille des halogènes et compte notamment parmi les principaux éléments constitutifs des eaux océaniques et des saumures dérivées de ces dernières (Eggenkamp et Coleman, 2009). Sous les conditions de pression et de température standards, le chlore est essentiellement présent sous forme soluble Cl^- dans une large gamme d'E_h-pH (Figure 9 ; Stumm et Morgan, 1981), et ne sera donc pas engagé dans des réactions acido-basique ou d'oxydo-réduction dans les contextes naturels ordinaires où ces types de réactions chimiques fractionnent beaucoup les isotopes des éléments légers (C, N, S, B, …). La nature chimique du chlore restera ainsi le « chlorure » ; on ne devrait en principe retrouver ni chlorates, ni hypochlorites, ni gaz dichlore car ces états d'oxydation ne sont pas rencontrés dans les conditions P-T, fugacité d'O_2, ... du problème posé.

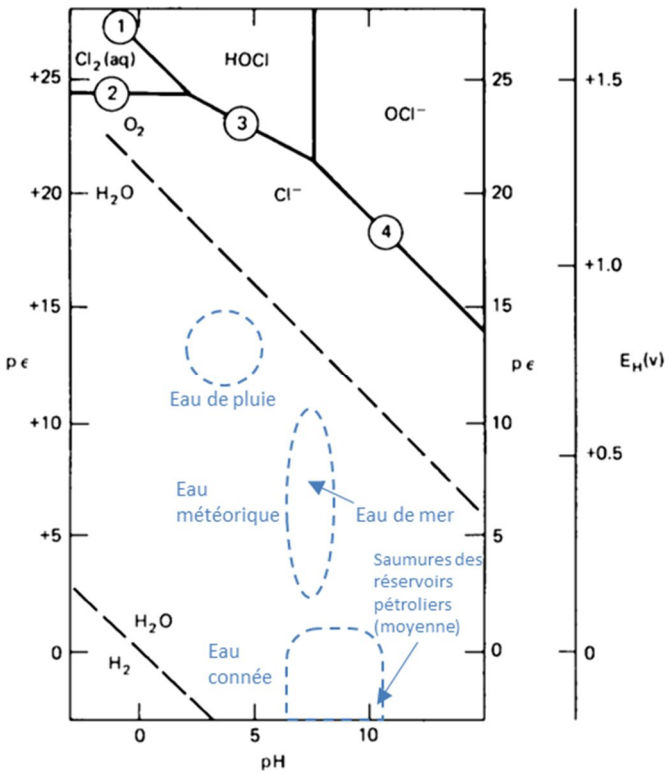


Figure 9 : Diagramme de stabilité du chlore à pression standard et 25°C (d'après Shelley, 1985 ; et Stumm et Morgan, 1996)

Le chlore a deux isotopes stables, ^{35}Cl et ^{37}Cl, présents dans les milieux naturels avec des abondances relatives de 75.78% et 24.22%, respectivement. Du fait de la différence de masse relative importante entre ces deux isotopes stables (5.7%), des fractionnements isotopiques mesurables sont rendus possibles. La composition isotopique du chlore est généralement exprimée sous la forme d'une variation du rapport isotopique, le $\delta^{37}Cl$, qui donne la déviation en pour mille par rapport au standard isotopique de l'élément, *i.e.* l'eau de mer (SMOC pour *Standard Mean Ocean Chloride* ; Kaufmann *et al.*,1984 ; Godon *et al.*, 2004) :

$$\delta^{37}Cl = \left(\frac{R_{sample} - R_{SMOC}}{R_{SMOC}}\right) \times 1000$$

où R_{sample} est le rapport isotopique $^{37}Cl/^{35}Cl$ de l'échantillon et R_{SMOC} est le rapport $^{37}Cl/^{35}Cl$ du standard SMOC ($\delta^{37}Cl_{SMOC}$ = 0‰ par définition).

Les variations de composition isotopique de chlore s'avèrent être faibles mais significatives dans les matériaux naturels, les $\delta^{37}Cl$ mesurés variant de -7.7‰ dans les chlorures des eaux porales des zones de subduction à environ 10‰ dans l'acide chlorhydrique (HCl) des gaz volcaniques (Figure 10). Ces grandes variations ne sont pas les conséquences de processus chimiques puisque le chlore est très peu réactif chimiquement, son degrés d'oxydation, -1, ne change pratiquement pas dans la nature.

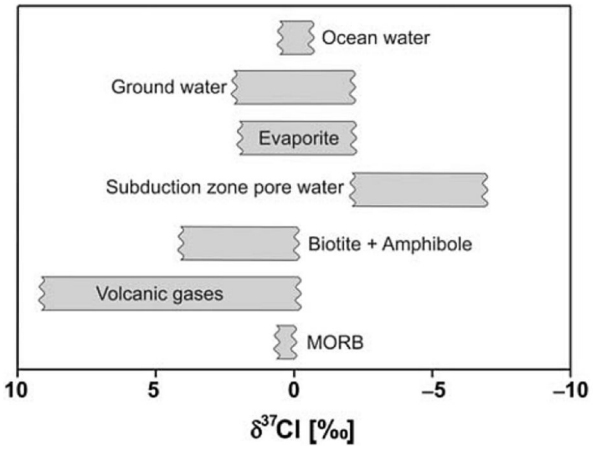


Figure 10 : Valeurs de $\delta^{37}Cl$ au sein des différents réservoirs géologiques (Hoefs, 2009)

Aussi, les principaux mécanismes identifiés comme responsables du fractionnement isotopique observé dans les milieux naturels (*e.g.* Kaufmann, 1984 ; Eggenkamp, 1994) sont des processus essentiellement d'ordre physique : il s'agit notamment du transport par diffusion et de filtration ionique. Dans une moindre mesure, des phénomènes « chimiques » tels que la précipitation de sels ou des changements de phase (gaz, liquide) notamment pour les systèmes volcaniques et hydrothermaux peuvent également intervenir sur le fractionnement isotopique du chlore.

2.2. Mécanismes fractionnant les isotopes du chlore

Les paragraphes qui suivent relèvent d'une étude bibliographique concernant les principaux mécanismes connus pour être responsables d'un fractionnement à l'origine des variations isotopiques du chlore observées dans les milieux naturels.

2.2.1. Changements de phase et de spéciation

Bien que considéré comme conservatif et non réactif, le chlore peut participer à des réactions géochimiques dans des environnements naturels particuliers : systèmes hydrothermaux, régions hyper-arides avec la présence de perchlorates (ClO_4) (Coleman *et al.*, 2003 ; Ader *et al.*, 2008), aquifères riches en matière organique où les chlorures ont très probablement pu participer à des réactions biologiques (Lollar *et al.*, 1993 ; Stotler *et al.*, 2010). Les calculs réalisés *ab initio* par Urey, (1947), Richet *et al.* (1977) et Schauble *et al.* (2003) ont permis de montrer que d'importants fractionnements isotopiques pouvaient être attendus lors des changements d'états *redox,* réactions susceptibles d'intervenir notamment dans les environnements cités précédemment. Il a été montré qu'en général, les isotopes lourds tendent à se concentrer dans les phases oxydées. Toutefois, si ces calculs *ab initio* permettent d'estimer le partitionnement à l'équilibre des deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl pour des espèces telles que HCl, Cl_2, ClO_2, ClO_4 (Schauble *et al.*, 2003), et plus récemment $Cl^-_{(aq)}$ (Czarnacki et Hałas, 2012), les résultats de ces différents travaux doivent encore être validés expérimentalement.

Le fractionnement isotopique du chlore entre les phases aqueuse et gazeuse a été particulièrement étudié dans le cadre de l'étude des compositions isotopiques des fluides hydrothermaux rencontrées au niveau des dorsales océaniques. Dans des saumures produites à hautes températures à partir de l'eau de mer et qui présentent des évolutions de la concentration en chlore d'un facteur 2, tant en dilution qu'en enrichissement, Bonifacie *et al.*, 2005 ne détectent aucun fractionnement isotopique significatif. Kaufmann (1989) et Schauble *et al.* (2003) ont notamment calculé à partir de données théoriques un facteur de fractionnement entre le $NaCl_0$ et le $HCl_{(g)}$ en système fermé de l'ordre de 0-1‰ pour des températures de 300-450°C. Magenheim *et al.* (1995) ont obtenu des valeurs similaires au cours d'expériences en laboratoire. Un fractionnement isotopique est également attendu entre le $NaCl_0$ et le $Cl_{2(g)}$ (~3‰) pour des températures cette fois-ci inférieures à 100°C (Kaufmann, 1989 ; Schauble *et al.*, 2003). Afin d'expliquer les larges gammes de $\delta^{37}Cl$ (-2 à +12‰) obtenues par Barnes *et al.* (2006) au sein des systèmes de fumeroles volcaniques, Sharp *et al.* (2010) ont réalisé différentes mesures de fractionnement isotopique entre le chlore aqueux et le $HCl_{(g)}$ en milieu acide. Les auteurs ont obtenus de grandes variations de $\delta^{37}Cl$, expliquant en partie les observations mentionnées précédemment. On notera toutefois que ces derniers résultats ont été obtenus pour des milieux extrêmes (acidité et hautes températures notamment) où d'autres processus ont également pu contribuer aux variations de compositions isotopiques mesurées. *A contrario*, Liebscher *et al.* (2006), qui ont réalisé des expériences d'évaporation pour un système H_2O-NaCl à 400°C-23/28 MPa et 450°C-42 MPa, n'ont observé qu'un très faible fractionnement isotopique du chlore entre les phases liquide et vapeur, avec une légère influence de la pression sur le phénomène.

2.2.2. Précipitation de sel

Un autre processus responsable du fractionnement isotopique du chlore est la précipitation de sel. Dès les années 60, Hoering et Parker (1961) ont tenté de mesurer les compositions isotopiques de différents minéraux évaporitiques sans pouvoir observer toutefois de variations significatives entre les échantillons. Ces mêmes auteurs ont également réalisé des expériences de précipitation de cristaux de NaCl et ont obtenu un facteur de fractionnement α ($\alpha = \left({}^{37}Cl/{}^{35}Cl\right)_{precipitate}/\left({}^{37}Cl/{}^{35}Cl\right)_{solution}$) de 1.0002±0.0003. Ils en avaient ainsi conclu à l'absence de fractionnement isotopique lors de la précipitation d'évaporites. Plus tard cependant, avec l'amélioration des techniques d'analyses isotopiques, Kaufmann *et al.* (1984, 1988) ont observés sur des échantillons de halite un enrichissement en isotope lourd ^{37}Cl par rapport à l'eau de mer. Les expériences de précipitation de sels à partir de solutions saturées réalisées par Eggenkamp *et al.* (1995), puis plus récemment Eggenkamp *et al.* (2015) ont montré qu'un fractionnement isotopique avait effectivement lieu entre la solution et le précipité, avec qui plus est des différences suivant la nature des sels précipités. A 22°C, le NaCl précipité est enrichi de +0.35‰ par rapport à la saumure résiduelle, tandis que le fractionnement pour les autres sels s'avère plus faible voire négative. Ces résultats ont été confirmés par d'autres études (Eastoe *et al.*, 1999 ; Luo *et al.*, 2012), et ont permis à différents auteurs d'utiliser le $\delta^{37}Cl$ pour tracer la formation de séries évaporitiques et discriminer l'origine des fluides dans les systèmes naturels (Eggenkamp *et al.*, 1995 ; Eastoe et *al.*, 1999 ; Eastoe *et al.*, 2007).

2.2.3. *Filtration ionique*

Un autre phénomène potentiellement responsable du fractionnement isotopique du chlore est la filtration ionique. Il s'agit d'un processus qui a lieu lorsqu'une solution saline est poussée en force à travers une membrane argileuse. De manière succincte, le fractionnement isotopique du chlore lié à ce phénomène peut être décrit comme le résultat des différences de mobilité entre les espèces ^{35}Cl et ^{37}Cl : les charges négatives de la membrane argileuse repoussent les espèces isotopiques à différentes vitesses dans le sens inverse du mouvement advectif de l'eau. L'espèce la plus mobile ^{35}Cl est repoussée plus loin de la membrane. Elle est donc moins susceptible de la traverser et est préférentiellement accumulée en amont de la membrane (Figure 11).

Le fractionnement isotopique du chlore a été observé en laboratoire au cours de l'écoulement d'une solution aqueuse à travers des disques d'argiles semi-perméables (*e.g.* Kaufmann *et al.*, 1984) et abordée par une modélisation théorique par Phillips et Bentley (1987). Les variations isotopiques de chlore dans les bassins sédimentaires profonds ont été également attribués à des phénomènes similaires pour expliquer les variations de $\delta^{37}Cl$. Godon *et al.* (2004) a notamment montré que l'appauvrissement en ^{37}Cl dans les fluides poraux des volcans de boue dans le complexe d'accrétion de la Barbade était dû aux processus de filtration ionique induits par la compaction des sédiments.

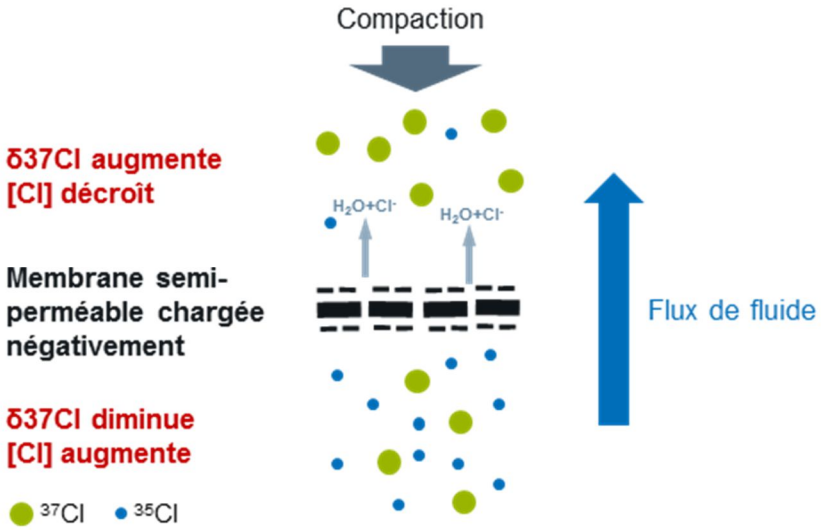


Figure 11 : Théorie de la filtration ionique de Phillips et Bentley (1987)

2.2.4. *Diffusion*

Bien que rarement observée dans les autres systèmes isotopiques car masquée par les réactions chimiques et les processus biologiques, la diffusion fractionne les isotopes stables comme observé à plusieurs reprises dans le cas des isotopes du chlore dans les fluides continentaux (*e.g.* Coleman *et al.*, 2001 ; Desaulniers *et al.*, 1986). Le processus en lui-même résulte d'une différence de mobilité entre l'isotope le plus léger ^{35}Cl et l'isotope lourd ^{37}Cl, ou

plus précisément entre les structures chimiques où sont engagés les différents isotopes (on doit tenir compte de la sphère d'hydratation).

Aussi, quelques études ont utilisé le chlore en tant que traceur des processus de transport de solutés dans les dépôts sédimentaires. En effet, à l'inverse de la diffusion, le transport par advection n'engendre pas de fractionnement isotopique. Eggenkamp *et al.* (1994) ont pu montrer de cette manière que les profils de concentration en chlore et les variations de $\delta^{37}Cl$ associées dans les eaux interstitielles de la baie de Kau en Indonésie étaient le résultat d'une diffusion de l'eau de mer contenue dans les sédiments récents. Afin d'étudier la faisabilité de site d'enfouissement de déchets nucléaires, Coleman *et al.* (2001) et Lavastre *et al.* (2005) ont plus récemment mesuré les profils de $\delta^{37}Cl$ en vue de tester les propriétés de confinement de la couche argileuse visée comme barrière imperméable. La composition isotopique du chlore a ici été utilisée pour investiguer les processus de transport à long terme capables de transporter des espèces chimiques au-delà de cette couche argileuse vers les formations alentours. Un des sites a montré une diffusion verticale du chlore depuis la couche argileuse vers les formations sus-jacentes, puis une dispersion de l'élément au sein de cette même formation par un transport advectif horizontal (Lavastre *et al.*, 2005). Le second site a montré quant à lui une histoire de 15 Ma d'un processus diffusif (Coleman *et al.*, 2001). Ces différents exemples montrent notamment l'intérêt d'une détermination juste et précise du facteur de fractionnement isotopique du chlore associé à la diffusion.

Ce facteur de fractionnement isotopique dû à la diffusion peut être estimé tout d'abord par analogie avec les gaz (loi de Graham), *i.e.* à partir de la racine carré du rapport de masse entre l'espèce contenant isotope léger et celle contenant l'isotope lourd ($\alpha = \sqrt{(M_H/M_L)}$). Cette approche nécessite toutefois de connaître le degré d'hydratation des éléments dissous, ce qui amène parfois à surestimer le fractionnement isotopique : pour le chlore en effet, en considérant un degré d'hydratation de 6 (Powell *et al.*, 1988), celui-ci serait de 1.0080, soit une valeur plus élevée que celles obtenues expérimentalement (*cf* ci-après ; Eggenkamp et Coleman, 2009).

Le facteur de fractionnement isotopique du chlore associé à la diffusion a par ailleurs été déterminé en laboratoire à partir des rapports de mobilité des isotopes en solution ($D_{^{35}Cl}$ / $D_{^{37}Cl}$) Ces ratios se sont avérés compris entre 1.00115 et 1.00207 dans une solution à 35 $g.L^{-1}$ (Madorsky et Strauss, 1948), 1.0009-1.0011 et 1.0013-1.0015 dans des solutions contenant 1 et 5.4 $g.L^{-1}$ de NaCl respectivement (Konstantinov et Bakulin, 1965). Ces résultats ont été toutefois obtenus alors que les précisions analytiques étaient encore limitées. Plus récemment, Eggenkamp et Coleman (2009) ont obtenus des ratios compris entre 1.00128 et 1.00192 à partir d'expériences de diffusion du chlore à travers un gel de polyacrylamide. Ces résultats se sont révélés être en accord avec les données théoriques sur la diffusion et le fractionnement isotopique du chlore calculés par Eggenkamp (1994) dans des cas de diffusion simple en eau libre. Aucun effet lié à la concentration en chlore n'a par ailleurs été observé ; en revanche, une très légère relation entre les fractionnements isotopiques et la température est suspectée par ces mêmes auteurs.

Le facteur de fractionnement isotopique du chlore peut également être obtenu en mesurant et en modélisant les profils de $\delta^{37}Cl$ en profondeur dans des systèmes naturels contrôlés par la diffusion. A cet effet, Desaulniers *et al.* (1986) ont reporté une baisse des concentrations en chlore dissous ainsi qu'une diminution du ratio $^{37}Cl/^{35}Cl$ dans des sédiments holocènes avec la distance à une couche salifère. Cette diminution de $^{37}Cl/^{35}Cl$ a été attribuée au fait que le coefficient de diffusion de ^{35}Cl était plus important que celui ^{37}Cl. Aussi, un facteur de fractionnement de 1.0012 permet de reproduire les profils de $\delta^{37}Cl$ observés. Une analyse de sensibilité a par ailleurs montré que le modèle était très dépendant de la valeur de ce facteur de fractionnement isotopique, de la vitesse d'écoulement de l'eau ainsi que du temps de diffusion. Dans d'autres conditions Beekman *et al.* (1992), Eggenkamp *et al.* (1994) et Groen *et al.* (2000) ont calculé en utilisant cette méthode d'ajustement des facteurs de fractionnement plus élevés (1.0023 à 1.0027) que ceux obtenus expérimentalement par Eggenkamp *et al.* (1994).

Cette analyse montre que la diffusion est un processus capable de fractionner les isotopes du chlore des chlorures dans le sens attendu par la théorie (le plus léger bouge plus vite que le plus lourd), cependant la dispersion des valeurs obtenues est surprenante. En principe, l'amplitude du fractionnement diffusif ne dépend pas beaucoup des conditions physiques (T et P, *cf* la loi de Graham) et devrait être assez constant. Ces variations d'amplitude des fractionnements illustrent probablement que le processus de diffusion ne serait pas le seul processus fractionnant dans ces études, ce qui n'est pas trop étonnant puisque elles ont été menées dans des contextes naturels complexes.

3. Synthèse et justification de la démarche adoptée

Face à l'urgence climatique, le stockage géologique de CO_2 s'avère être une solution de mitigation à court terme prometteuse pour diminuer significativement les émissions anthropiques de GES. Toutefois, le procédé industriel d'injection de CO_2 au sein d'une formation géologique n'est pas sans conséquences : des phénomènes d'interactions CO_2-saumure-roche sont susceptibles d'altérer l'injectivité et l'intégrité du stockage à plus ou moins long terme *via* des modifications ses propriétés hydrodynamiques. Le monitoring de site s'avère ainsi indispensable quant au bon déroulement et à la réussite du processus d'injection ; cependant, les moyens de monitoring actuels présentent différents inconvénients rendant difficiles leur mise en œuvre ou l'interprétation des données recueillies sur site. Aussi, nous proposons dans le cadre de cette thèse d'envisager l'utilisation du chlore, composant ubiquiste des saumures de réservoir, et plus particulièrement de ses isotopes, comme traceurs des processus physico-chimiques se produisant au cours d'une injection de CO_2. Les isotopes sont en effet déjà utilisés pour tracer des sources ou caractériser l'hydrodynamisme de systèmes naturels, sur la base des connaissances disponibles quant aux processus susceptibles d'en modifier les abondances.

Ce premier chapitre bibliographique a notamment permis de passer en revue de manière non exhaustive les principaux processus pouvant agir sur le fractionnement isotopique du chlore :

le changement de phase et de spéciation, la précipitation de sel, la filtration ionique, et le transport diffusif. Certains de ces processus peuvent par ailleurs intervenir en contexte de stockage de CO_2 : au niveau du puits d'injection, le phénomène de *drying out* peut notamment provoquer une précipitation de sels susceptible d'occasionner un fractionnement isotopique. Il se pose également la question de savoir si un fractionnement isotopique du chlore peut se produire lors de la solubilisation/évaporation de la saumure du réservoir dans le CO_2 supercritique. Cette idée provient du fait qu'un fractionnement est rendu possible lors du partitionnement du chlore entre deux phases (*e.g.* Schauble *et al.*, 2003 ; Liebscher *et al.*, 2006 ; Sharp *et al.*, 2010). Aucune étude n'a porté cependant sur la dissolution du chlore dans le CO_2 supercritique ; seules les études de Rempel *et al.* (2011) et de Zakirov *et al.* (2007) ont montré qu'un partitionnement du sodium entre le $NaCl_0$ ($D_{Na}^{V/L} = C_{Na}^{V}/C_{Na}^{L}$= 6.10^{-5} à 5.10^{-4}) ou solide et le CO_2 supercritique était envisageable. Enfin, lors de la migration du chlore, un fractionnement isotopique peut avoir lieu sous l'effet du transport diffusif dans le milieu poreux, dont la structure – et donc potentiellement les propriétés d'écoulements – est susceptible d'être altérée sous l'effet des interactions CO_2-H_2O-roche.

Différentes études expérimentales ont ainsi été menées afin de pouvoir décomposer les différents phénomènes pouvant agir sur le fractionnement isotopique du chlore en contexte de stockage de CO_2. Il s'agira à terme d'observer si l'évolution de ce signal isotopique du chlore dans les saumures (que l'on imagine par exemple prélevées dans un forage d'observation) permet de remonter aux variations des propriétés pétrophysiques d'un réservoir. Il a été pour cela décidé d'adopter dans le cadre de cette thèse une démarche essentiellement expérimentale et couplée à une démarche de modélisation numérique simple. Ont ainsi été définies afin d'étudier les différents processus cités précédemment :

- des expériences en autoclaves pour le fractionnement potentiel du chlore et entre la saumure et le CO_2 supercritique (Chapitre 3) ;
- des expériences préliminaires en cellule de percolation et de diffusion afin d'étudier le fractionnement isotopique du chlore lors de son transport dans un milieu poreux et les liens éventuels avec les variations de porosité-perméabilité (Chapitre 4) ;
- des expériences d'assèchement pour le fractionnement isotopique lors de la précipitation du sel (Chapitre 5).

Les principaux outils analytiques ayant servis au cours de ces différentes études expérimentales seront quant à eux présentés dans le Chapitre 2 suivant.

Il est également prévu d'étudier en complément les variations des concentrations des espèces telles que Mn, Sr, Zn et Ba. Le manganèse et le strontium (tous deux présents naturellement dans les carbonates à des concentrations relativement importantes) ont un intérêt tout particulier dans la mesure où à partir du suivi des concentrations en ces éléments, il est possible de suivre le taux de dissolution des carbonates au cours des expériences menées ainsi qu'un front de migration au sein des échantillons. Le zinc, ainsi que dans une moindre mesure le baryum, sont également des éléments qui nous intéressent particulièrement dans la mesure où ils sont présents dans les saumures géologiques ; c'est pourquoi les solutions synthétiques utilisées dans nos expériences sont spikées en zinc (Auffray, 2014). Une question posée également concerne l'impact que pourrait avoir ces espèces (Mn, Sr, Zn et Ba) sur le

comportement du chlore (variation de concentration, spéciation et fractionnement isotopique). Cette étude concernant les éléments métalliques a fait l'objet de mesures au Synchrotron Soleil, et les résultats préliminaires sont présentés en Annexe.

Références bibliographiques

Abou Akar, A., Audibert N., Audigane, P., Baranger, P., Bonijoly, D., Carnec, C., Czernichowski, I., Debeglia, Fabriol, H., Foerster, E., Gaus, I., Le Nindre, Y., Michel, K., Morin, D., Roy, S., Sanjuan, B., et Sayedi, D. (2005). Stockage géologique du CO_2 : analyse des risques, surveillance et mesures. Rapport BRGM RP-53830-FR, 109 p.

Ader, M., Chaudhuri, S., Coates, J. D., et Coleman, M. (2008). Microbial perchlorate reduction: A precise laboratory determination of the chlorine isotope fractionation and its possible biochemical basis. Earth and Planetary Science Letters, 269, pp. 604-612.

André, L., Audigane, P., Azaroual, M., et Menjoz, A. (2007). Numerical modelling of fluid–rock chemical interactions at the supercritical CO2-liquid interface during CO_2 injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). Energy Conversion and Management, 48, pp. 1782-1797.

Appelo, C. A. J., et Postma, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution. CRC press.

Arts, R., Eiken, O., Chadwick, A., Zweigel, P., Van der meer, L., et Zinszner, B. (2004). Monitoring of CO_2 injected at Sleipner using time-lapse seismic data. Energy, 29(9-10), pp. 1383-1392.

Audigane, P., Gaus, I., Czernichowski-Lauriol, I., Pruess, K., et Xu., T. (2007). Two-dimensional reactive transport modeling of CO_2 injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea. American Journal of Science, 207(7), pp. 974-1008.

Auffray, B. (2014). Impact du stockage de CO_2 dans les systèmes réservoirs carbonatés : interactions et transport d'éléments traces, effets sur les propriétés réservoirs. Thèse de doctorat en Sciences de la Terre, sous la direction d'Adrian Cérépi, Université Michel de Montaigne, Bordeaux, 347 p.

Bachu, S., Bonijoly., D., Brashaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., et Mathiassen, O. M. (2007). CO_2 storage capacity estimation: Methodology and gaps. International Journal of Greenhouse Gas Technology, I, pp. 430-443.

Bachu, S. (2008). CO_2 storage in geological media: Role, means, status and barrier to development. Progress in Energy and Combustion Science, 34(2), pp. 254-273.

Baltrusaitis, J., et Grassian, V.H. (2010). Carbonic acid formation from reaction of carbon dioxide and water coordinated to $Al(OH)_3$: A quantum chemical study. Journal of Physical Chemistry, 114(6), pp. 2350-2356.

Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G. (2000). High-pressure (vapor + liquid) equilibrium mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. The Journal of Supercritical Fluids, 17(2), pp. 97-110.

Barnes, J. D., et Sharp, Z. D. (2006). A chlorine isotope study of DSDP/ODP serpentinized ultramafic rocks: insights into the serpentinization process. Chemical Geology, 228, pp. 246-265.

Bazin, B. (2001). From matrix acidizing to acid fracturing: A laboratory evaluation of acid/rock interactions: Old Production & Facilities, 16(1), pp. 22-29.

Bear, J. (1972). Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier, 764 p.

Beekman, H. E., Appelo, C. A. J., Eggenkamp, H. G. M., et Kreulen, R. (1992). ^{37}Cl-^{35}Cl transport modelling in accumulating sediments of a former brackish lagoonal environment. 7th International Symposium Water-Rock Interaction, pp. 209-212.

Bekri, S., Thovert, J.-F., et Adler, P. M. (1997). Dissolution and deposition in fractures. Engineering Geology, 48, pp. 283-308.

Bonifacie, M., Charlou, J. L., Jendrzejewski, N., Agrinier, P., et Donval, J.P. (2005). Chlorine isotopic compositions of high temperature hydrothermal vent over tidge axes. Chemical Geology, 221, pp. 279-288.

Coleman M. L., Eggenkamp H. G. M. et Aranyossy J. F. (2001). Chlorine stable isotope characterisation of solute transport in mudrocks. ANDRA: Actes des Journées Scientifiques, pp. 155-175 (Chapter 10).

Coleman, M. (2004). Chlorine stable isotopes in sedimentary systems : does size matter? Water-Rock Interaction, Taylor & Francis Group, pp. 31-38.

Crank, J. (1956). The mathematics of diffusion. London, 347 p.

Czarnacki, M., et Halas, S. (2012). Ab initio calculation of sulfur fractionation factor or H_2S in aqua-gas system. Chemical Geology, 318-319, pp. 1-5.

Czernichowski-Lauriol, I., Rochelle, C., Gaus I., Azaroual, M., Pearce, J., et Durst, P. (2006). Geochemical interactions between CO_2, pore-waters and reservoir rocks. Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide, 65, pp. 157-174.

Daccord, G., Lietard, O. et Lenormand, R. (1993b). Chemical Dissolution of a Porous-Medium by a Reactive Fluid. 2: Convection vs Reaction, Behavior Diagram, Chemical Engineering Science, 48 (1), pp. 179-186.

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.

Desaulniers, D. E., Kaufmann, R. S., Cherry, J. A., et Bentley, H. W. (1986). ^{37}Cl-^{35}Cl variations in a diffusion-controlled groundwater system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(8), pp. 1757-1764.

Duan, Z., Moller, N., et Weare, J.H. (1992). An equation of state for the CH_4-CO_2-H_2O system: I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(7), pp. 2605-2617.

Duan, Z., et Sun, R. (2003). An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. Chemical Geology, 193, pp. 257-271.

Eastoe, C. J., Long, A., et Knauth, L. P. (1999). Stable chlorine isotopes in the Palo Duro Basin, Texas: evidence for preservation of Permian evaporite brines. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(9), pp. 1375-1382.

Eastoe, C. J., Pryt, T. M., Petrychenko, O. Y., et Geisler-Cussey, D. (2007). Stable chlorine isotopes in Phanerozoic evaporites. Applied Geochemistry, 22(3), pp. 575-588.

Egermann, P., Bemer, E., et Zinszner, B. (2006). An experimental investigation of the rock properties evolution associated to different levels of CO_2 injection like alteration processes. Paper SCA 2006-34, Proceeding of the International Symposium of the Society of Core Analysts, pp. 12-16.

Eggenkamp, H. G. M. (1994). $\delta^{37}Cl$, the geochemistry of chlorine isotopes. PhD thesis, Utrecht University. 150 p.

Eggenkamp, H. G. M., Middelburg, J. J., et Kreulen, R. (1994). Preferential diffusion of ^{35}Cl relative to ^{37}Cl in sediments of Kau Bay, Halmahera, Indonesia. Chemical Geology, 116, pp.317-325.

Eggenkamp, H. G. M., Kreulen, R., et Koster Van Groos, A. F. (1995). Chlorine stable isotope fractionation in evaporites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, pp. 5169-5175.

Eggenkamp, H. G. M, et Coleman, M. L. (2009). The effect of aqueous diffusion on the fractionation of chlorine and bromine stable isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, pp. 3539-3548.

Eggenkamp, H. G. M., Bonifacie, M., Ader, M., & Agrinier, P. (2016). Experimental determination of stable chlorine and bromine isotope fractionation during precipitation of salt from a saturated solution. Chemical Geology, 433, pp. 46-56.

Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Mayer, B., Gunter, W. D., et Perkins, E. H. (2005). Monitoring of fluid-rock interaction and CO_2 storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO_2-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. Applied Geochemistry, 20, pp. 1131-1157.

Gaus, I., Audigane, P., André, L., Lions, J., Jacquemet, N., Durst, P., Czernichowski-Lauriol, I., et Azaroual, M. (2008). Geochemical and solute transport modelling for CO_2 storage, what to expect from it? International Journal of Greenhous Gas Control, 2(4), pp. 605-625.

Gaus, I. (2010). Role and impact of CO_2-rock interactions during CO_2 storage in sedimentary rocks. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(1), pp. 73-89.

Godon, A. , Jendrzejewski, N., Eggenkamp, H. G. M., Banks, D. A., Ader, M., Coleman, M. L., et Pineau, F. (2004). A cross-calibration of chlorine isotopic measurements and suitability of seawater as the international reference material. Chemical Geology, 207(1-2), pp. 1-12.

Groen, J., Velstra, J., et Meesters, A. G. C. A. (2000). Salinization processes in paleowaters in coastal sediments from Suriname: evidence from $\delta^{37}Cl$ analysis and diffusion modelling. Journal of Hydrology, 234, pp. 1-20.

Hoefs, J. (2009). Stable Isotope Geochemistry. 6th Edition Berlin: Springer-Verlag.

Hoering, T. C., et Parker, P. L. (1961). The geochemistry of the stable isotopes of chlorine. Geochimica et Cosmochimica Acta, 23, pp.186-199.

Hoversten, G. M., et Myer, L. R. (2000). Monitoring of CO_2 sequestration using integrated geophysical and reservoir data. Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, pp. 305-310.

Hurter, S., Labregere, D., Berge, J., et Desitter, A. (2008). Impact of mutual solubility of H_2O and Co_2 on injection operations for geological storage of CO_2. International Conference of the Properties of Water and Steem, pp. 8-11.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H. et Akin, S. (2008a), CO_2 injection into saline carbonate aquifer formations. I: laboratory investigation, Transport in Porous Media, 72 (1), pp. 1-24.

Kauffman, J.F. (2001). Quadrupolar solvent effects on solvation and reactivity of solutes dissolved in supercritical CO_2. The Journal of Physical Chemistry, 105(14), pp. 3433-3443.

Kaufmann, R. S. (1989). Equilibrium Exchange Models for Chlorine Stable Isotope Fractionation in High Temperature Environments, Water–Rock Interaction Proceedings, 6, pp. 365-368.

Kaufmann, R. S., Long A., et Campbell D. J. (1988). Chlorine isotope distribution in formation waters, Texas and Louisiana. AAPG Bulletin, 72, pp. 839-844.

Kaufmann, R. S. (1984) Chlorine in Groundwater: Stable Isotope Distribution. Ph.D. Thesis, University of Arizona, Tucson, Arizona, USA.

Kersch C., Woerlee, G. F., et Witkamp, G. J. (2004). Supercritical fluid extraction of heavy metals from Fly Ash, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(1), pp. 190-196.

Kleinitz, W., Koehler, M., & Dietzsch, G. (2001, January). The precipitation of salt in gas producing wells. SPE European Formation Damage Conference. Society of Petroleum Engineers.

Klinkenberg, L.J. (1941). The permeability of porous media to liquids and gases. American Petroleum Institute, 14 p.

Konstantinov, B. P. , et Bakulin, E. A. (1965). Separation of chloride isotopes in aqueous solutions of lithium chloride, sodium chloride and hydrochloric acid. Russian Journal of Physical Chemistry, 39, pp. 315-318.

Lavastre, V., Jendrzejewski, N., Agrinier, P., Javoy, M. et Evrard, M. (2005). Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, pp. 4949-4961.

Liebscher, A., Barnes, J. D., et Sharp, Z. D. (2006). Chlorine isotope vapor–liquid fractionation during experimental fluid-phase separation at 400 °C/23 MPa to 450 °C/42 MPa, Chemical Geology, 234(3–4), pp. 340-345.

Sherwood Lollar, B., Frape, S. K., Fritz, P., Macko, S. A., Welhan, J. A., Blomqvist, R., et Lahermo, P. W. (1993). Evidence for bacterially generated hydrocarbon gas in Canadian shield and fennoscandian shield rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(23-24), pp. 5073-5085.

Lions, J., Bouc, O. (2012). Synthèse sur les impacts potentiels du stockage géologique du CO_2 sur les ressources en eau souterraines. Rapport final, ONEMA.

Luo, C., Xiao, Y., Ma, H., Ma, Y., Zhang, Y., et He, M. (2012). Stable isotope fractionation of chlorine during evaporation of brine from a saline lake. Chinese Science Bulletin, 57(15), 1833-1843.

Luqot, L., et Gouze, P. (2009). Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO_2 into carbonate rocks. Chemical Geology 265, pp. 148-159.

Madorsky, S. L., et Strauss, S. (1948). Concentration of isotopes of chlorine by the counter-current electromigration method. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 38, pp. 185-189.

Magenheim, A. J., Spivack, A. J., Michael, P. J., et Gieskes, J. M. (1995). Chlorine stable isotope composition of the oceanic crust: implications for Earth's distribution of chlorine. Earth Planetary Science Letters, 131, pp. 427-432.

Nguyen, M., Bemer, E., et L, Dormieux. (2011). Micromechanical modeling of carbonate geomechanical properties evolution during acid gas injection. 45th U.S. Rock Mechanics / Geomechanics Symposium.

Noiriel, C., Bernard, D., Gouze, P., et Thibault, X. (2005). Hydraulic Properties and Microgeometry Evolution Accompanying Limestone Dissolution by Acidic Water. Science And Technology, 60(1), pp. 177-192.

Noiriel, C., Made, B. et Gouze, P. (2007). Impact of coating development on the hydraulic et transport properties in argillaceous limestone fracture. Water Resources Research, 43 (9).

Pape, H., Clauser, C., et Iffland, J. (1999). Permeability prediction based on fractal porespace geometry. Geophysics, 64(5), pp.1447-1460.

Parkhurst, D. L. et Appelo, C. A. J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations.

Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Gouze, P. (2011). CO_2 geological storage in olivine rich basaltic aquifers : New insights from flow-through experiments. AGU Fall Meeting Abstracts, 1, p. 0961.

Phillips, F. M., et Bentley, H. W. (1987). Isotopic fractionation during ion filtration. I. Theory. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, pp. 683-695.

Powell, D. H., Barnes, A. C., Eaderby, J. E., Neilson, G. W. and Salmon, P. S. (1988). The hydration structure around chloride ions in aqueous solution. Faraday Discussion Chemical Society, 85, pp. 137-146.

Pruess, K., Xu, T., Apps, J., et Garcia, J. (2003). Numerical modeling of aquifer disposal of CO_2. SPE Exploration and Production Environmental Conference, pp. 49-60.

Pruess, K. (2004). Numerical simulations of CO_2 leakage from a geologic disposal reservoir including transitions from super- to subcritical conditions, and boiling of liquid CO_2. SPE Journal, 9(2), pp. 237-248.

Rempel, K. U., Liebscher, A., Heinrich, W., et Schettler, G. (2011). An experimental investigation of trace element dissolution in carbon dioxide: Applications to the geological storage of CO_2. Chemical Geology, 289(3–4), pp. 224-234.

Richet, P., Bottinga, Y., et Javoy, M. (1977). A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fraction among gaseous molecules. Annual Reviews of Earth and Planetary Science, 5, pp. 65-110.

Ross, G. D., Todd, A. C., Tweedie, J. A., et Will, A. G. (1982). The dissolution effects of CO_2-brine systems on the permeability of UK and North Sea calcareous Sandstones. SPE Symposium on Enhanced Oil Recovery.

Scanlon, B. R., Nicot, J. P., et Massmann, J. W. (2002). Soil gas movement in unsaturated systems. Soil Physics Companion, A. W. Warrick.

Schauble, H. P., Rossman, G. R., et Taylor, P. Jr. (2003). Theoretical estimates of equilibrium chlorine-isotope fractionations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(17), pp. 3267-3281.

Sharp, Z. D., Barnes, J. D., Fischer, T. P., et Halick, M. (2010). An experimental determination of chlorine isotope fractionation in acid systems and applications to volcanic fumaroles. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, pp. 264-273.

Shelley, R. C. (1985). Elements of Petroleum Geology. San Francisco, W.H. Freeman, 449 p.

Shen, L., et Chen, Z. (2007). Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. Chemical Engineering Science, 62(14), pp. 3748-3755.

Springer, R. D., Wang Z., Anderko, A., Wang, P., et Felmy, A. R. (2012). A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H_2O-rich to the CO_2-rich regions. Chemical Geology, 322-323, pp. 151-171.

Spycher, N., Pruess, K., Ennis-King, J. (2003). CO_2-H_2O mixtures in the geological sequestration of CO2. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(16), pp. 3015–3031.

Spycher, N., et Pruess, K. (2005). CO_2-H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2. II. Partitioning in chloride brines at 12-100 °C and up to 600 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(13), pp. 3309-3320.

Sterpenich, J., Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., et Grgic, D. (2009). Experimental ageing of oolitic limestones under CO_2 storage conditions. Chemical Geology, 265(1-2), pp. 99-112.

Stotler, R. L., Frape, S. K., et Shouakar-Stash, O. (2010). An isotopic survey of $\delta^{81}Br$ and $\delta^{37}Cl$ of dissolved halides in the Canadian and Fennoscandian Shields. Chemical Geology, 274(1-2), pp. 38-55.

Stumm, W., et Morgan, J. J. (1981). Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley, New York, 1022 p.

Stumm, W., et Morgan, J. J. (1996). Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley, New York, 780 p.

Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. Journal of the Chemical Society, pp. 562-581.

Wai, C. M., et Wang, S. (1997). Supercritical fluid extraction : metals as complexes. Journal of Chromatography A, 785(1), pp. 369-383.

White, D.J., Burrowes, G., Davis, T., Hajnal, Z., Hirsche, K., Hutcheon, I., Majer, E., Rostron, B. et Whittaker, S., 2004. Greenhouse gas sequestration in abandoned oil reservoirs: The International Energy Agency Weyburn pilot project. GSA today, 14(7), pp.4-11.

Wu, Y. S., et Pruess, K. (1998). Gas flow in porous media with Klinkenberg effects. Transport in Porous Media, 32(1), pp. 117-137.

Zakirov, I. V., Sretenskaja, N. G., Aranovich, L. Y., et Volchenkova, V. A. (2007). Solubility of NaCl in CO_2 at high pressure and temperature: first experimental measurements. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, pp. 4251-4255.

Zinsmeister, L. (2013). Étude de l'évolution hydromécanique d'un carbonate après altération chimique. Application des méthodes de corrélation d'images 2D et 3D à la mesure des champs locaux de déformation lors d'essais mécaniques à différentes échelles. Thèse de doctorat en Mécanique, sous la direction de Jean Raphanel, Ecole Polythechnique, Paris, 263 p.

CHAPITRE 2 : MÉTHODES ANALYTIQUES

Les méthodes de travail choisies dans le cadre de cette thèse impliquent à la fois à l'analyses des phases fluides (quantification des éléments et mesure de composition isotopique) et des phases solides (porosité, saturation, etc.). Je présenterai dans un premier temps les différentes méthodes de quantification du chlore et des autres éléments majeurs (Ca) et traces (Zn, Ba, Sr, Mn) utilisées au cours des différentes études expérimentales, ainsi que la procédure analytique de la mesure de la composition isotopique du chlore $\delta^{37}Cl$ par spectrométrie de masse double induction à source gazeuse (IRMS). Les techniques de tomographie à rayon-X (scanner médical et micro-tomographie) utilisées dans les expériences de percolation, de diffusion et de séchage ont permis d'investiguer par ailleurs les modifications des propriétés pétrophysiques des milieux poreux étudiés *via* des mesures de porosité pré- et post-expérience. Dans le cadre des expériences de séchage, cette méthode a également été employée pour le suivi l'évolution des saturations en fluides nécessaire à la compréhension du processus en question.

1. Analyses élémentaires

1.1. Chromatographie ionique

Pour la majeure partie des expériences, j'ai réalisé la quantification des ions chlorure par chromatographie ionique (ou HPLC pour *High Pressure Liquid Chromatography*). Il s'est avéré cependant qu'au cours des expériences en autoclaves sur le partitionnement du Cl entre la saumure et le CO_2 supercritique, les interférences liées aux ions carbonates et hydrogénocarbonates formés par la dissolution du CO_2 dans nos échantillons empêchaient une quantification précise des chlorures présents en faible quantité, voire même leur détection. Les analyses des échantillons en question ont été reprises par la suite par ICP-QMS (*Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry*).

1.1.1. Principe

La chromatographie ionique est une technique analytique basée sur la séparation des ions présents en solution par élution. L'échantillon à analyser (volume de 25 à 100 µL) est introduit en tête de colonne. La migration des espèces est ensuite assurée par l'éluant – acide ou basique suivant que l'on dose les cations ou les anions – qui est injecté par une pompe à un débit variant de 1 à quelques $mL.min^{-1}$. La séparation des différentes espèces se fait alors selon leur affinité pour la résine : suivant leur charge et leur taille, les ions vont en effet être plus ou moins retenus et donc voir leur vitesse de migration varier.

Les ions ainsi séparés sont détectés et quantifiés en sortie de colonne par conductimétrie ; l'amplitude du signal ainsi mesuré dépend de la conductivité équivalente de l'ion, de sa charge et de sa concentration. Un étalonnage préalable avec des solutions de concentrations connues permet de déterminer le temps de rétention des différents éléments. Une courbe de

calibration peut ainsi être établie, permettant alors de déterminer les concentrations dans nos échantillons de fluides.

1.1.2. Quantification du Cl

Dans ce travail de thèse, j'ai réalisé à l'IPGP les mesures de concentrations en Cl (ppm) par chromatographie anionique sur un appareil *Dionex DX-120* avec une colonne analytique *IonPac As9-HC* (éluent à 9.0 mM Na_2CO_3). La précision sur l'appareil est d'environ 4% et la limite de détection de 0.5 $\mu mol.L^{-1}$. Les calibrations ont été réalisées à partir de standards réalisés à partir d'une solution mère industrielle à 1000 $\mu g.mL^{-1}$ de Cl^- (*SCP Science*).

1.2. Spectrométrie de Masse Quadripolaire

1.2.1. Principe

L'ICP-QMS permet l'analyse de presque tous les éléments à l'état de trace voire même d'ultra-trace. Le principe de l'ICP-QMS est basé sur le couplage d'une torche à plasma d'argon capable d'ioniser la plupart des éléments du tableau périodique, avec un spectromètre de masse de type quadripolaire qui permet de séparer très rapidement les ions formés selon leur rapport masse sur charge (m/z) (Figure 12).

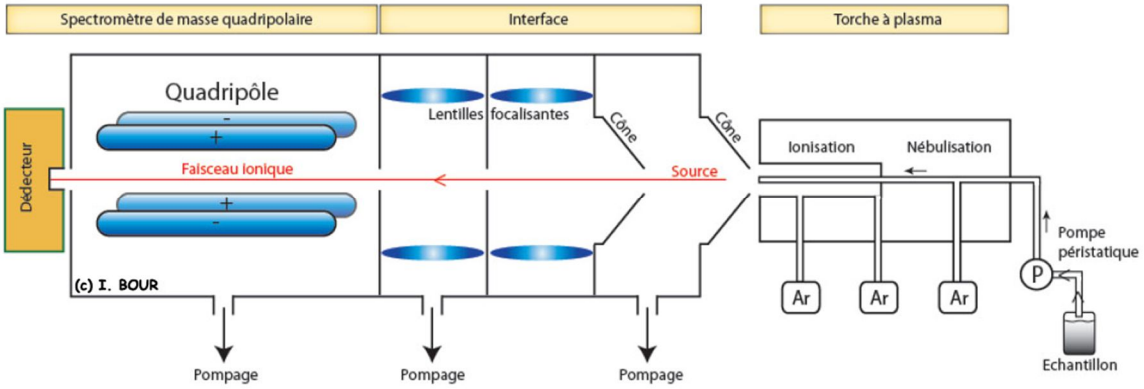


Figure 12 : Schéma descriptif du fonctionnement de l'ICP-QMS (d'après Bour, 2010)

Un passeur automatique introduit la solution à analyser dans une chambre de vaporisation *via* un nébuliseur qui la transforme à l'aide d'un flux d'argon en un aérosol constitué de microgouttelettes. L'aérosol est entraîné dans une torche à plasma d'argon à très haute température (6000-8000°K) afin d'ioniser les éléments. Après formation d'un faisceau d'ions *via* l'interface (cônes échantillonneur puis écrêteur) et le passage progressif vers un espace sous vide secondaire, la séparation des ions et des isotopes se fait à basse résolution (< 0,7 uma) selon leur rapport masse sur charge (m/z) par un Quadrupole. Les ions sont alors détectés par un multiplicateur d'électrons. La quantification des teneurs en éléments majeurs et/ou traces est obtenue après étalonnage de l'instrumentation (solutions standards connues ou certifiées).

1.2.2. Quantification du chlore

Pour les expériences réalisées en autoclave, le chlore dissous dans les pièges de KOH (dilution par 100 préalable) et les solutions de rinçage des tubes ont été quantifiés par ICP-QMS à l'IPGP sur un appareil *ICP-MS 7900 Agilent Technologies* (Figure 13). Bien que le chlore soit en général rarement analysé par ICP-QMS dans les échantillons faiblement concentrés du fait de son faible degré d'ionisation, différents tests de calibration réalisés à partir de standards ont montré qu'il était possible de détecter la présence de chlore jusqu'à 50 ppb (*cf* données présentées dans le Chapitre 3). Dans le cadre de nos expériences en autoclave, la technique a l'avantage de détecter le chlore présent en très faibles quantités et de ne pas être impactée par les interférences liées à la présence des ions carbonates et hydrogénocarbonates issus de la dissolution du CO_2 dans nos échantillons, contrairement aux mesures réalisées par chromatographie anionique.



Figure 13 : Appareil ICP-MS 7900 Agilent Technologies utilisé à l'IPGP

1.3. Spectrométrie d'Emission Atomique

1.3.1. Principe

L'ICP-AES *(Inductively Coupled Plasma Absorption Emission Spectroscopy)* est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel, dans la mesure où elle ne présente que très peu d'interférences, et fait preuve d'une grande stabilité et d'une bonne reproductibilité, et ne montre qu'un très faible bruit de fond (Rodier et al., 2009). Elle se caractérise également par une très grande sensibilité, jusqu'à la centaine de ppb.

L'analyse par ICP-AES mesure les émissions de lumière produites par la désexcitation des atomes excités ou ionisés, le rayonnement émis étant spécifique d'un élément donné et son

intensité proportionnelle à sa concentration. La méthode est basée à l'instar de l'ICP-QMS sur l'ionisation de l'échantillon par injection dans un plasma d'argon (ICP). Le passage de l'échantillon dans le plasma excite principalement les électrons des couches externes. Les rayonnements issus des réarrangements, des transitions entre couches externes, sont typiquement compris entre l'ultraviolet (170 nm) et la limite du visible (780 nm). Un système optique permet d'acquérir les spectres d'émission du plasma et le signal est ensuite traité pour l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis.

1.3.2. Analyses réalisées

Les éléments traces métalliques (Zn, Ba, Mn, Sr) présents dans les phases aqueuses prélevées dans les expériences en cellules de diffusion et de percolation ont été analysées au laboratoire de l'IFPEN Solaize sur un ICP-AES IRIS Advantage (Thermo Scientific). La calibration de l'appareil est effectuée de 0 à 1000 ppb pour chaque élément (Spex Certiprep, Stanmore, UK) en utilisant pour matrice une solution à 50 $g.L^{-1}$ NaCl (VWR, GRP Rectapur 99%) Le protocole d'analyse ainsi que la répétabilité des mesures pour des conditions de forte salinité ont été validées dans le cadre d'une thèse précédente portant sur le transfert des éléments traces en contexte de de stockage de CO_2 et également réalisée à l'IFPEN (Auffray, 2014). Un contrôle externe permet d'assurer la précision des mesures à 5%. Avant analyses, les solutions ont été au préalable filtrées et acidifiées à 0,2% à l'acide nitrique (60% HNO_3).

2. Procédure analytique pour les mesures de $\delta^{37}Cl$

Différentes méthodes de mesure des compositions isotopiques du chlore ont été développées à ce jour : spectrométrie de masse à thermo-ionisation, spectrométrie de masse à source plasma, et spectrométrie de masse à source gazeuse (en flux continu ou à double introduction ou *Dual-Inlet*). A l'IPGP – où j'ai effectué l'essentiel des analyses au cours de cette thèse – la méthode utilisée est la mesure sur spectromètre de masse double-introduction à source gazeuse. La composition isotopique d'un échantillon étant généralement exprimée par rapport à un standard, le système *Dual-Inlet* utilisé permet en l'occurrence la double introduction de l'échantillon sous forme gazeuse et d'un gaz standard (ou référence) ; ceux-ci sont de cette manière analysés alternativement et de façon répétée, ce qui permet d'obtenir une bonne statistique sur la mesure isotopique.

Cette méthode de mesure du $\delta^{37}Cl$ nécessite la transformation du chlore (qu'il soit initialement sous forme dissoute ou solide) en une forme gazeuse. Les compositions isotopiques du chlore sont mesurée sur la molécule de chlorure de méthyle (CH_3Cl), soit sur les masses 50 et 52 (CH_3Cl^{35} et CH_3Cl^{37}). La méthode de mesure en source gazeuse sur CH_3Cl a été décrite pour la première fois par Taylor et Grimsrud (1969), puis a été successivement améliorée par Kaufmann *et al.* (1984), Long *et al.* (1993), Eggenkamp (1994), et Godon *et al.* (2004). Ces améliorations ont permis à la fois d'augmenter la sensibilité sur la quantité de chlore mesurée, qui est passée d'environ 100 µmol à 10 µmol, et d'augmenter la reproductibilité externe sur la mesure, qui est passée elle de 0,24‰

(Kaufmann *et al.*, 1984) à 0,04‰ en 1σ (Godon *et al.*, 2004). Si à ce jour cette technique n'est pas la plus sensible (la méthode en flux continu l'est), elle n'en reste pas moins la plus précise.

La quantité de Cl^- minimum nécessaire pour une analyse isotopique est de 10 µmol. Toutefois, si l'échantillon le permet, on préférera travailler avec une quantité proche de 30 µmol, ce qui permet d'avoir une pression de gaz plus élevée lors des analyses sur le spectromètre de masse, et donc un signal plus stable. Ainsi, selon sa concentration en Cl^-, le volume de l'échantillon traité est adapté de manière à obtenir la quantité de chlore nécessaire. Le protocole décrit ici s'applique pour une quantité de chlore de 30 µmol.

2.1. Transformation du chlore dissous en CH_3Cl gazeux

La synthèse de CH_3Cl à partir de Cl^- dissous se déroule essentiellement selon 3 étapes : une première étape de précipitation des chlorures sous la forme de chlorure d'argent AgCl grâce à l'ajout de nitrate d'argent ($AgNO_3$) ; une seconde étape où une fois l'AgCl filtré et récupéré, ce dernier est « méthylé » à l'aide de CH_3I ; et enfin une troisième étape de purification du CH_3Cl par chromatographie gazeuse.

La première étape consiste à précipiter et récupérer l'intégralité du chlore dissous sous forme d'AgCl. Pour un volume d'échantillon traité inférieur à 10 mL, 4 mL d'une solution de KNO_3 1M et 2 mL d'une solution tampon de Na_2HPO_4-acide citrique (tampon *McIlvaine*) sont ajoutés au volume d'échantillon préparé. L'ajout de la solution de nitrate de potassium (KNO_3) sert à augmenter la force ionique de la solution, et favorise ainsi la précipitation de petits cristaux d'AgCl (Taylor and Grimsrud, 1969) plus réactifs lors de l'étape de méthylation. La solution tampon de Na_2HPO_4-acide citrique sert à fixer le pH aux alentours de 2.2. Le maintien de conditions acides dans la solution permet d'éviter la précipitation d'AgOH (précipité de couleur brune) lors de l'ajout du nitrate d'argent, et d'Ag_2S (Kaufmann et al., 1984) ou autres sels d'argent. Après ajout de KNO_3 et du tampon *McIlvaine*, la solution est chauffée sur une plaque chauffante à 80°C. Cette étape doit permettre le dégazage du CO_2 et éventuellement du H_2S dissous, mais doit être rapide afin de ne pas risquer de perdre du chlore sous forme HCl (Sharp *et al.*, 2010). On ajoute alors 1 mL de nitrate d'argent ($AgNO_3$) concentré à 0.2M ; le chlorure d'argent précipite quasi-instantanément selon la réaction :

$$AgNO_{3(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(précipité)} + NO^-_{3(aq)}$$

Le chlorure d'argent en suspension est alors filtré sur un filtre *Whatman* en fibre de verre (type GF/F, porosité de 0.7 µm). Le bécher comme l'unité de filtration sont rincés avec une solution d'acide nitrique diluée de manière à récupérer tous les cristaux d'AgCl. Le filtrat est ensuite placé à l'étuve (entre 80 et 90°C) afin d'évaporer l'eau résiduelle.

La seconde étape consiste en la méthylation d'AgCl pour former du chlorure de méthyle (CH_3Cl) par ajout d'iodure de méthyle (CH_3I). Après séchage en étuve du filtre portant les cristaux d'AgCl précipités, celui-ci est placé au fond d'un tube en Pyrex (diamètre intérieur de

10 mm). Le diamètre du tube est ensuite rétréci en son milieu sur une hauteur de 1 à 2 cm à l'aide d'un chalumeau afin de faciliter son scellage futur. Le tube est ensuite placé en pompage primaire sur la ligne de scellage (Figure 14), où dix tubes contenant des échantillons peuvent être traités à la fois.

Lorsque sur l'ensemble des tubes le vide est atteint, le pompage est arrêté et la ligne remplie d'azote à 1 bar. Les tubes sont ensuite retirés un à un et rapidement bouchés afin d'empêcher toute entrée d'air. Du fait de sa haute volatilité ainsi que de sa toxicité, le CH_3I (99%, *Sigma-Aldritch I8507*) est ajouté à hauteur de 55 µL en boîte à gants. Afin que la réaction de méthylation soit complète, la quantité de CH_3I ajoutée doit être en large excès par rapport à la quantité de AgCl présente dans le tube. Les tubes sont ensuite replacés sur la ligne de scellage/pompage, et trempés dans de l'azote liquide de manière à maintenir le CH_3I piégé. Le vide est alors à nouveau fait sur l'ensemble de la ligne puis les tubes sont scellés un à un au chalumeau au niveau de la restriction réalisée précédemment. Les tubes ainsi scellés sont placés dans une étuve à 80°C pour 48h, afin de laisser la réaction de méthylation du chlore se réaliser :

$$AgCl_{(s)} + CH_3I_{(aq)} \rightarrow CH_3Cl_{(g)} + CH_3I_{(g)} + AgI_{(s)}$$

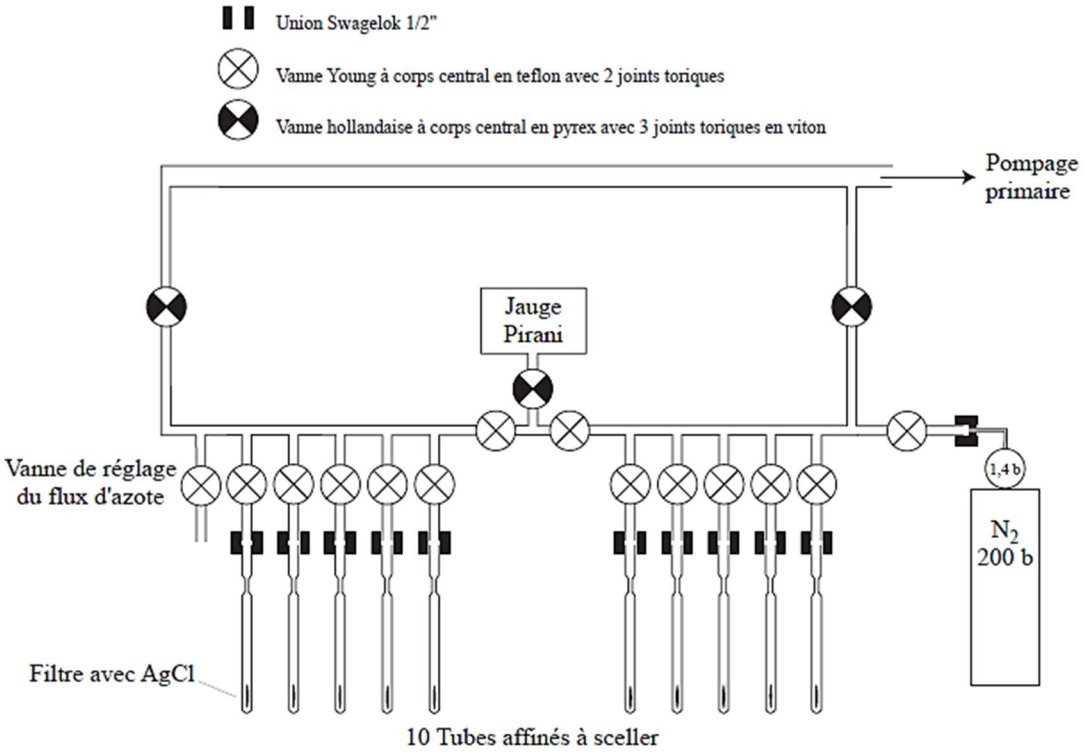


Figure 14 : Ligne de scellage des tubes de réaction, d'après Godon (2000)

La troisième étape consiste en la purification du CH_3Cl par chromatographie gazeuse. Les tubes obtenus lors de la dernière étape contiennent en effet essentiellement deux gaz, le chlorure de méthyle et l'iodure de méthyle en large excès, ainsi que des traces d'eau et d'air ; or l'analyse par spectrométrie de masse en *Dual-Inlet* à source gazeuse nécessite que le gaz introduit soit le plus pur possible. La purification du CH_3Cl s'effectue par une double

chromatographie gazeuse qui permet de séparer et d'éliminer le large excès de CH_3I sur la ligne présentée en Figure 15.

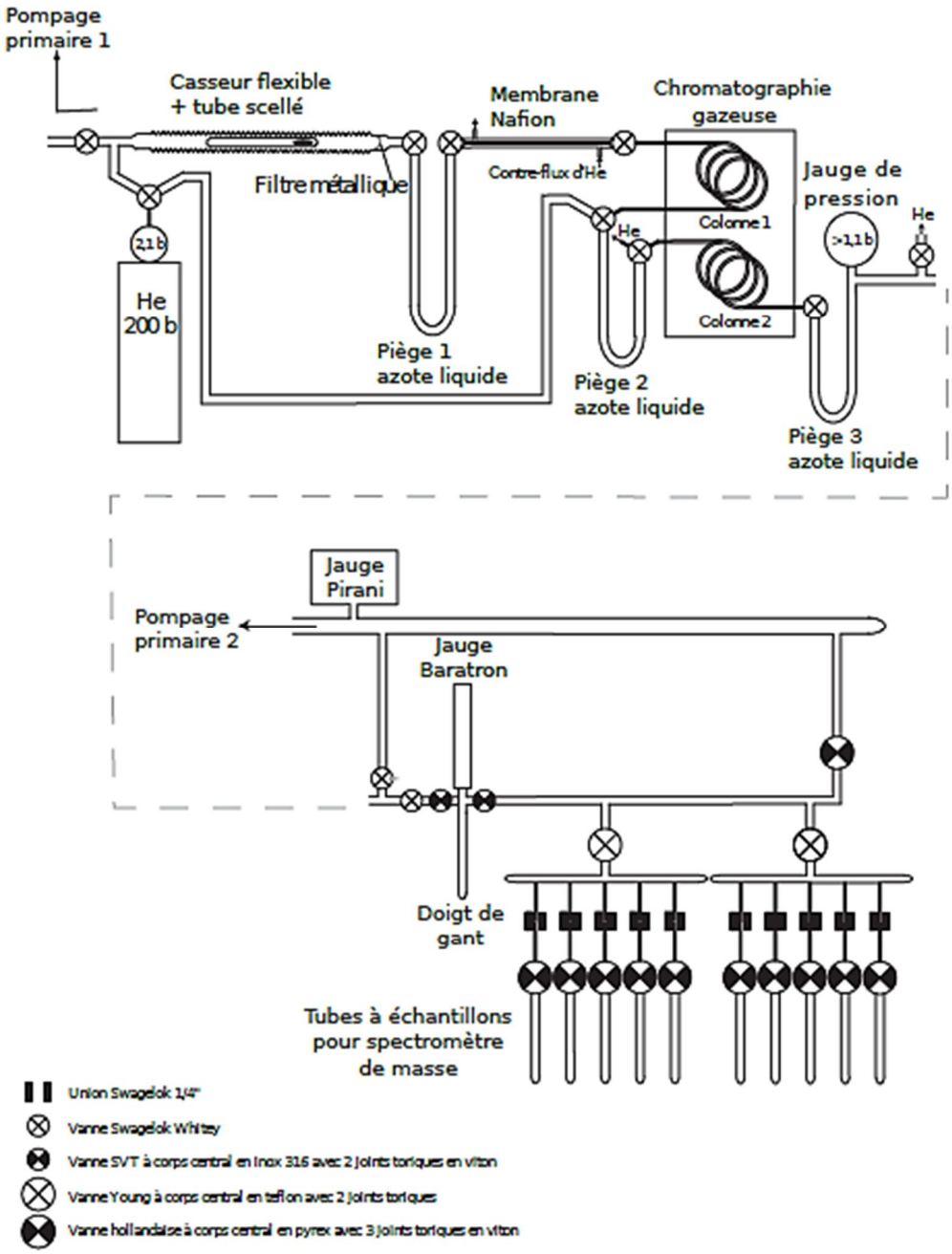


Figure 15 : Ligne de purification et de quantification du CH_3Cl (d'après Godon, 2000)

2.2. Mesures isotopiques

Les mesures des compositions isotopiques du chlore sont par la suite effectuées sur un spectromètre de masse double-introduction à source gazeuse *Finnigan Delta+XP*. Le système de double introduction *via* deux réservoirs variables permet de mesurer successivement et à pressions égales le gaz standard et un gaz de référence de composition isotopique connue. Au *LGIS*, une mesure isotopique consiste en dix mesures successives du couple

"échantillon/référence". Le bloc multi-collecteurs du spectromètre de masse permet la mesure simultanée des masses 50 et 52 des ions CH_3Cl^{35+} et CH_3Cl^{37+}, respectivement.

La double-introduction assure une mesure alternative du gaz échantillon et d'un de gaz référence qui n'est toutefois pas le SMOC lui-même. Le gaz de référence utilisé est en effet du CH_3Cl de synthèse, ce qui permet une meilleure reproductibilité des résultats de même qu'une comparaison plus aisée entre différentes journées de mesures. Le gaz référence est calibré précisément par rapport au SMOC, à raison en moyenne du passage de deux échantillons de SMOC (eau de mer) par journée d'analyse. Ceci permet d'une part de s'assurer de la stabilité du gaz référence, du spectromètre de masse, et d'autre part, comme l'échantillon de SMOC est préparé suivant la même procédure que les échantillons analysés, de s'assurer du bon déroulement des étapes de chimie préparatoires lors de la synthèse du CH_3Cl. La composition isotopique par rapport au SMOC est ainsi calculée selon :

$$\delta^{37}Cl_{ech/SMOC} = \delta^{37}Cl_{ech/ref\ labo} + \delta^{37}Cl_{ref\ labo/SMOC} + \left(10^{-3}\delta^{37}Cl_{ech/ref\ labo} * \delta^{37}Cl_{ref\ labo/SMOC}\right)$$

2.2.1. Reproductibilité des mesures de $\delta^{37}Cl$

La reproductibilité interne de l'appareil, qui traduit la stabilité du spectromètre de masse au cours de l'acquisition d'une donnée isotopique, est établie à partir du cycle d'acquisition des dix mesures successives d'un même couple échantillon/standard. L'écart-type obtenu sur le spectromètre utilisé au laboratoire est généralement inférieur à ±0,03‰.

La reproductibilité externe, *i.e.* la reproductibilité moyenne sur la mesure d'un échantillon préparé et mesuré plusieurs fois, permet quant à elle de donner une erreur moyenne sur la mesure isotopique. Elle est généralement calculée comme égale à l'écart-type sur un ensemble suffisamment grand de standards mesurés (eau de mer SSA2 dans notre cas). Sur la Figure 16 sont reportés les $\delta^{37}Cl$ mesurés sur les standards d'eau de mer en fonction du gaz de référence utilisé pour la double-introduction. L'erreur moyenne calculée s'avère proche de ± 0.05‰ (1σ).

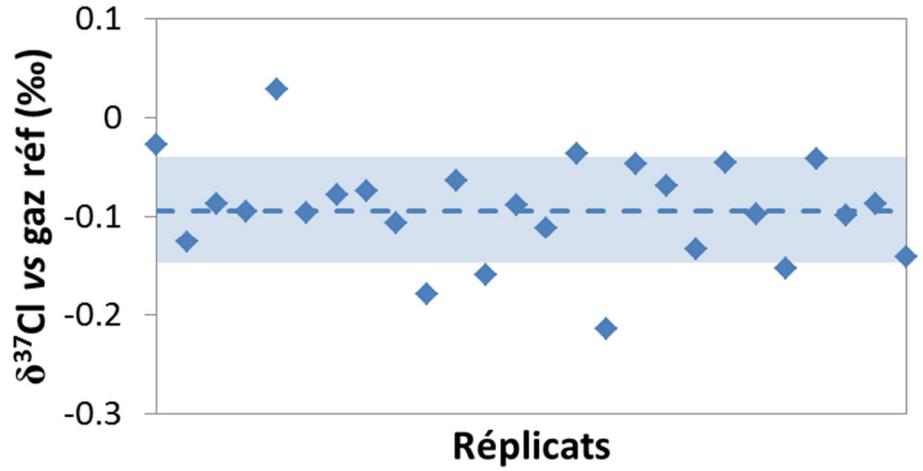


Figure 16 : Reproductibilité sur la mesure des standards d'eau de mer (SSA 2) analysés au cours de ce travail de thèse par rapport au gaz de référence utilisé au laboratoire. L'eau de mer est mesurée en moyenne à -0,09 ± 0,05‰. La zone colorée indique l'erreur en 1σ

3. Les techniques de tomographie à rayon-X

Les analyses par tomographie RX ont été réalisées sur les échantillons de milieux poreux utilisés dans les expériences de percolation, de diffusion et de séchage. Le choix de la technique est basé sur la taille de l'échantillon de roche étudié : l'évolution de la structure des échantillons des expériences de percolation (Ø 9 mm x 20 mm) a été investiguée par méthode microtomographique, tandis que les variations de porosité et de saturation pré- et post-expérience ont été analysées par scanner médical pour les expériences de diffusion (carotte de Ø 40 mm x 60 mm) et de séchage (plug de Ø 20 mm x 100 mm).

3.1. Tomographie par rayons X (TRX) sur scanner médical

L'analyse tomographie par rayon X (TRX ou CT scan en anglais) est l'une des méthodes les plus performantes pour caractériser la structure des échantillons de roche ainsi que leur état de saturation. Elle est non destructive, et permet donc d'étudier l'évolution des caractéristiques d'un milieu poreux au cours du temps (Bernard *et al.*, 2001, 2005).

Développée à l'origine pour une utilisation médicale par Hounsfield (1972), la technique est employée depuis les années 1980 dans de nombreux domaines en géologie, et tout particulièrement en ingénierie de réservoir. Elle est utilisée pour la description et l'analyse des roches (Honarpour *et al.,* 1986), avec des applications notamment dans l'étude des fractures et des hétérogénéités, des mesures de densité et de porosité, dans la visualisation des fluides en déplacement (ségrégation gravitaire, digitations visqueuses, etc.), et dans l'analyse des contraintes et de l'endommagement des roches (Dautriat et al., 2009). Une revue détaillée des différentes applications aux matériaux géologiques peut être trouvée dans Mees *et al.* (2003).

Principe de la mesure par TRX

Le scanner utilisé à l'IFPEN est un scanner médical *General Electrics GE Fxi* (Figure 17). L'obtention de l'image est basée sur la mesure d'une série de profils d'atténuation résultant de la traversée d'une même coupe d'un échantillon selon différents angles de rotation. Pendant une acquisition, un faisceau X *fan-beam* de 1 mm d'épaisseur et un ensemble de détecteur tournent de façon synchrone autour de l'échantillon de roche (Figure 18). La quantité mesurée sur chaque élément du détecteur est exprimée par l'équation suivante (loi de Beer-Lambert) :

$$\frac{I}{I_0} = exp(-\mu' x) \qquad (2.1)$$

où I_0 et I sont respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise par l'échantillon d'épaisseur x. Le coefficient d'atténuation linéique μ' (cm^{-1}) est dépendant de la densité ρ du corps traversé, de son numéro atomique Z et de l'énergie du rayon incident E (en keV). Par rétroprojection de l'ensemble de ces mesures, une cartographie 2D des coefficients d'atténuation est reconstruite dans la coupe analysée. Dans l'image ainsi obtenue, chaque voxel de dimension 0.12 x 0.12 x 1 mm a un niveau de gris qui est fonction de la densité et du numéro atomique moyen de l'élément de volume qu'il représente (un signal élevé représenté par un niveau de blanc indiquera une forte absorption donc une densité et/ou un numéro atomique moyen élevé). Les valeurs d'atténuation sont exprimées en CT (unités Hounsfield, HU) par rapport au coefficient d'atténuation de l'eau suivant :

$$CT = \frac{\mu' - \mu'_{eau}}{\mu'_{eau}} \times 1000 \qquad (2.2)$$

où μ'_{eau} est le coefficient d'atténuation linéique de l'eau et μ' celui de l'élément analysé.



Figure 17 : Scanner médical de l'IFPEN

L'analyse d'une carotte se fait par tranche par translation de la table du scanner. On obtient ainsi une série d'images (une image par 1 mm avec une résolution de 0.12 mm selon X et Y) indexées par la position de la tranche. Par segmentation, le niveau de gris moyen peut être extrait dans la région d'intérêt caractéristique du milieu poreux. La répétabilité de la mesure d'un CT moyen par tranche est de ±2 HU.

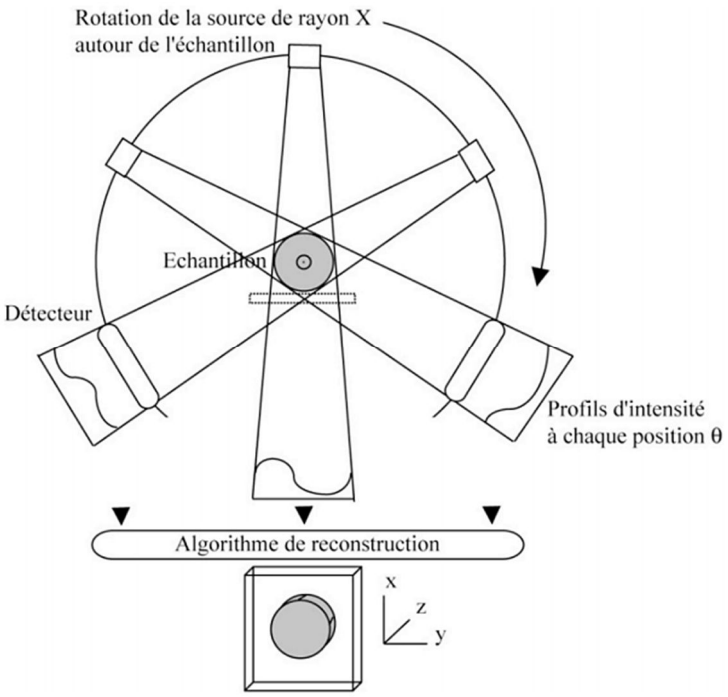


Figure 18 : Principe de la tomodensitométrie assistée par ordinateur (d'après Wellington et Vinegar, 1987 ; modifié de Dautriat, 2009)

Estimation de la porosité d'un échantillon

La porosité d'un échantillon se déduit directement d'une corrélation linéaire entre la porosité et la densité radiologique (CT). La droite de régression a été établie au préalable sur les milieux poreux de référence de même composition (calcite ou grès), de porosité connue et analysés dans les mêmes conditions opératoires. Une comparaison des échantillons avant et après altération permettra entre autre d'identifier les zones dans lesquelles structures et porosité peuvent être plus fortement affectées.

3.2. Microtomographie RX

La microtomographie RX repose sur le même principe que la tomographie scanner, la grande différence résidant cependant dans la résolution spatiale atteinte par ce type de technique (3 µm pour un échantillon de 5 mm de diamètre). Le microtomographe de laboratoire utilisé à l'IFPEN est un modèle *Nanotom* développé par *PHOENIX X-RAY*. La source de rayon X est générée par le bombardement d'électrons d'un fil de tungstène. Les électrons sont accélérés dans un tube par une tension accélératrice maximale de 180 keV et avec une puissance de 15 W. Le faisceau de forme conique va ainsi traverser l'échantillon et couvrir l'ensemble du capteur de 2304 x 2304 pixels. L'échantillon repose sur un dispositif qui permet une rotation à 360° avec un incrément de moins de 0,1° (Figure 19). Le temps d'acquisition d'un volume entier est de l'ordre de 2 à 3h.

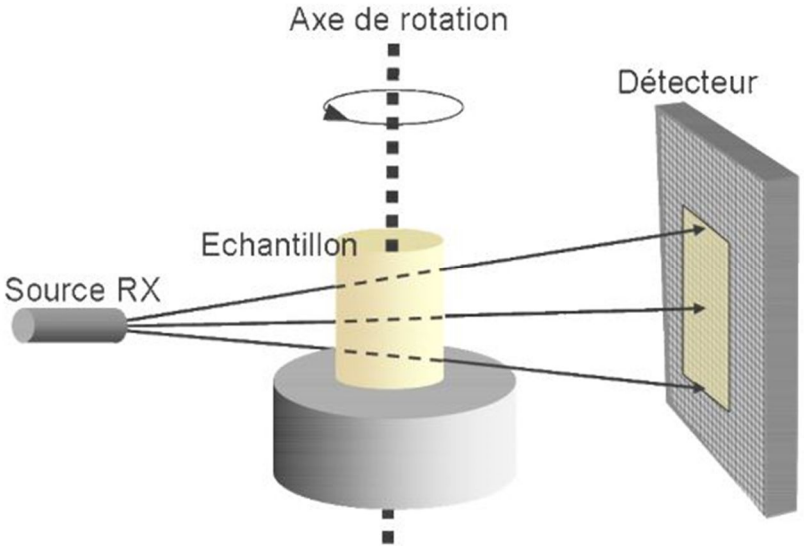


Figure 19 : Schéma de principe du microtomographe à rayons X. L'échantillon à analyser est placé sur un support qui effectue une rotation à 360°. Le détecteur analyse l'intensité des rayons X émis par la source et ayant traversé l'échantillon (d'après Jobard, 2012)

Méthode de reconstruction d'un volume 3D

L'étape de reconstruction permet de passer de *n* projections 2D (2304 x 2304) à un volume 3D de dimensions *n* x 2304 x 2304 exprimé en variation de μ'. Cette opération est effectuée par le logiciel PHOENIX™, qui utilise l'algorithme de conversion de Feldkamp (Fedkamp *et al.*, 1984) qui est spécifiquement adapté à la reconstruction d'images obtenues par un faisceau conique. Cette technique permet une description de la répartition spatiale des phases solides et poreuses au sein de l'échantillon.

Références bibliographiques

Auffray, B. (2014). Impact du stockage de CO_2 dans les systèmes réservoirs carbonatés : interactions et transport d'éléments traces, effets sur les propriétés réservoirs. Thèse de doctorat en Sciences de la Terre, Université Michel de Montaigne, Bordeaux, 347 p.

Bernard, D., Gendron, D., Heintz, J.M., Bordère, S. and Etourneau, J., (2005). First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography. Acta Materialia, 53(1), pp.121-128.

Bernard, D. (2005). 3d quantification of pore scale geometrical changes using synchrotron computed. Oil & Gas Science and Technology, 60(5), pp.747-762.

Bour, I. (2010). Histoire thermique des massifs ardennais et bohémien : Conséquences sur la dynamique de l'Europe de l'Ouest au méso-cénozoïque. Thèse de Doctorat en Sciences de la Terre, Université Paris-Sud, Orsay.

Dautriat, J. (2009). Comportement hydro-mecanique de roches réservoir sous contraintes : Relations entre évolution de perméabilité et échelles des mécanismes d'endommagement. Thèse de doctorat en Mécanique, Ecole Polytechnique X, 302 p.

Dautriat, J., Gland, N. F., Youssef, S., Rosenberg, E., Bekri, S., et Vizika-kavvadias, O. (2009). Stress-dependent directional permeabilities of two analog reservoir rocks: a prospective study on contribution of µ-tomography and pore network models. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 12(2), pp. 297-310.

Eggenkamp, H. G. M. (1994). $\delta^{37}Cl$, the geochemistry of chlorine isotopes. PhD thesis, Utrecht University. 150 p.

Feldkamp, L. A., Davis, L. C., et Kress, J. W. (1984). Practical cone-beam algorithm. JOSA A, 1(6), pp. 612-619.

Godon, A. (2000). La subduction des Petites Antilles : apports de la géochimie isotopique du chlore. Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris Diderot.

Godon, A. , Jendrzejewski, N., Eggenkamp, H. G. M., Banks, D. A., Ader, M., Coleman, M. L., et Pineau, F. (2004). A cross-calibration of chlorine isotopic measurements and suitability of seawater as the international reference material. Chemical Geology, 207(1-2), pp. 1-12.

Honarpour, M. M., Koederitz, F., et Herbert, A. (1986). Relative permeability of petroleum reservoirs. CRC Press Inc.

Hounsfield, N. (1972). A method of and apparatus for examination of a body part by radiation such as X-ray or Gamma radiation. British Patent 1283915.

Jobard, E. (2013). Modélisation expérimentale du stockage géologique du CO_2 : étude particulière des interfaces entre ciment de puits, roche réservoir et roche couverture. Thèse de doctorat en Géosciences, Université de Lorraine, Vandœuvre lès Nancy.

Kaufmann, R. S. (1984). Chlorine in Groundwater: Stable Isotope Distribution. Ph.D. Thesis, University of Arizona, Tucson, Arizona, USA.

Long, A., Kaufmann, R. S., Martin, J. G., Wirt, L., et Finley, J. B. (1993). High-precision measurement of chlorine stable isotope ratios. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(12), pp. 2907-2912.

Mees, F., Swennen, R., Van Geet, M., et Jacobs, P. (2003). Applications of X-ray computed tomography in the geosciences. Geological Society, London, Special Publications, 215(1), pp. 1-6.

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., et Brunet, R. (2009). L'analyse de l'eau, 9e éd.: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod.

Sharp, Z. D., Barnes, J. D., Fischer, T. P., et Halick, M. (2010). An experimental determination of chlorine isotope fractionation in acid systems and applications to volcanic fumaroles. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, pp. 264-273.

Taylor, J. W., et Grimsrud, E. P. (1969). Chlorine isotopic ratios by negative ion mass spectrometry. Analytical Chemistry, 41(6), pp. 805-810.

Wellington, S. L., et Vinegar, H. J. (1987). X-ray computerized tomography. Journal of Petroleum Technology, 39(08), pp. 885-898.

CHAPITRE 3 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA SOLUBILISATION DU CHLORE DANS LE CO_2 SUPERCRITIQUE

Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous nous intéressons à un premier processus que nous avons identifié comme potentiellement à l'origine d'une modification des abondances des isotopes du chlore, à savoir le partitionnement de l'élément entre la saumure *in situ* et le CO_2 supercritique injecté au sein du réservoir géologique.

L'ion chlorure Cl^- est traditionnellement considéré comme un élément conservatif car *a priori* non réactif chimiquement, d'où l'idée originelle de cette thèse d'utiliser ses isotopes stables comme un outil utile à développer dans le cadre du stockage géologique du CO_2. Il s'avère toutefois que dans ce contexte, des réactions impliquant des changements de phases sont susceptibles d'occasionner un fractionnement isotopique : outre le phénomène de précipitation de sel provoqué par l'assèchement du milieu poreux (et qui sera traité dans un des chapitres suivants), on se pose ici la question d'un éventuel effet d'un partitionnement entre la saumure dans laquelle le Cl est initialement dissous et le CO_2 supercritique injecté. Dans l'optique d'une utilisation des isotopes de Cl en tant que traceurs, il convient effectivement d'identifier (et de quantifier dans l'idéal) les processus pouvant modifier les abondances isotopiques du Cl au sein d'une formation soumise à une injection de CO_2.

Injecté sous sa forme supercritique, le CO_2 s'avère un excellent solvant pour les matières organiques tels que les hydrocarbures (dans le cas des réservoirs pétroliers par exemple, Zuddas *et al.*, 2014), mais aussi pour les minéraux (Jaquemet, 2006 ; Régnault, 2008). Un fluide supercritique partage en effet à la fois les propriétés d'un liquide et celles d'un gaz : à l'instar des gaz, il présente une faible viscosité et une grande diffusivité lui facilitant notamment sa pénétration dans les milieux poreux, tandis qu'il possède une densité et un pouvoir solvant proches de ceux d'un liquide. De par son caractère apolaire, le CO_2 supercritique se comporte cependant comme un mauvais solvant pour les espèces ioniques tels que les sels et les métaux (Morgenstern *et al.*, 1996). Il apparaît toutefois que la dissolution de l'eau augmente considérablement le pouvoir solvant du CO_2 vis-à-vis de ces espèces (Wai et Wang, 1997 ; Kersh *et al.*, 2004 ; Baltrusaitis et Grassian, 2010). Des interactions sont par ailleurs possibles avec les métaux lorsque ceux-ci sont sous forme de complexes (chlorés notamment) suite à la neutralisation des charges, ce qui pose notamment la question de leur mobilisation et de leur transfert au sein des formations géologiques lors d'une injection de CO_2 (Rempel *et al.*, 2011). Aussi, si à l'heure actuelle la solubilité des espèces organiques est bien documentée – la technologie d'extraction au CO_2 supercritique étant largement répandue dans l'industrie chimique –, la réactivité du CO_2 supercritique vis-à-vis des autres espèces, et donc du chlore en ce qui nous concerne, reste encore assez mal connue.

Dans le cadre de notre étude, on se pose ainsi la question de la solubilité de Cl dans le CO_2 supercritique en contexte de stockage, et de l'éventualité d'un fractionnement isotopique associé. Les rares expériences impliquant NaCl (solide ou dissous) et du CO_{2sc} (*e.g.* Zakirov et al., 2007 ; Rempel et al., 2011) ont montré que certains éléments tels que NaCl (solide ou dissous) pouvaient être solubilisés dans le CO_2 supercritique. Dans ces études cependant, seules les quantités de Na dissoutes dans la phase supercritique ont été mesurées, mais ces résultats laissent à penser que le Cl peut être de la même manière mobilisé par le CO_2. Des questions restent toutefois en suspens quant à la spéciation de Cl lors du partitionnement entre les phases aqueuse et supercritique. En fonction de cette spéciation en effet, des fractionnements isotopiques peuvent être envisagés. On sait notamment à partir d'études théoriques basées des calculs *ab initio,* que certaines réactions chimiques impliquant des changements de phases sont susceptibles d'occasionner des fractionnements isotopiques plus ou moins importants (Urey, 1947 ; Richet *et al*., 1977 ; Schauble *et al.*, 2003 ; Czarnacki et Hałas, 2012). Ces résultats ont été confirmés par des travaux expérimentaux (Hoering et Parker, 1961 ; Sharp *et al.*, 2010 ; Giunta, 2015) qui restent toutefois encore peu nombreux. Or en ce qui concerne notre cas, très peu d'informations sont disponibles dans la littérature à notre connaissance concernant le partitionnement du Cl entre le CO_2 supercritique et l'eau, tant d'un point de vue quantitatif que de celui de la spéciation, et encore moins sur un éventuel fractionnement isotopique associé.

Dans ce travail de thèse, nous avons donc réalisé des expériences en autoclave en vue d'étudier le partitionnement du chlore entre une saumure et le CO_2 supercritique dans des conditions P-T représentatives d'un site de stockage. Il s'agit en effet de savoir si le Cl peut être « solubilisé » en quantités significatives, de manière à impacter la composition isotopique d'une eau de formation en conditions de stockage de CO_2.

1. Propriétés du CO_2 supercritique

Le CO_2 est en général injecté dans les réservoirs géologiques à plus de 800 m de profondeur afin qu'il se retrouve à l'état supercritique et occupe le moins de volume possible, permettant de cette manière d'augmenter les capacités de stockage ainsi que sa pénétration dans le milieu poreux. A ces profondeurs, les conditions de pression et de températures correspondent en effet à des conditions situées au-delà du point critique du CO_2 (31,06°C et 73,82 bar) (Figure 20).

Le CO_2 à l'état de fluide supercritique possède les propriétés d'un solvant : il va pouvoir solubiliser des espèces organiques, telles que les hydrocarbures dans le cas des réservoirs pétroliers, mais aussi inorganiques, et être ainsi à l'origine par exemple du vieillissement précoce des puits d'injection en interagissant avec les ciments des puits. Si pendant longtemps les problématiques liées à l'injection de CO_2 se sont portées sur le CO_2 dissous dans les eaux de formation (acidification du milieu), des études plus récentes ont montré que le CO_2 supercritique anhydre ou légèrement saturé en eau pouvait réagir avec les minéraux (Jaquemet *et al.*, 2005 ; Régnault *et al.*, 2009 ; Kwak *et al.*, 2010, 2011), mais aussi mobiliser le sodium et les métaux présents initialement dans les eaux de formation (Rempel *et al.*, 2011).

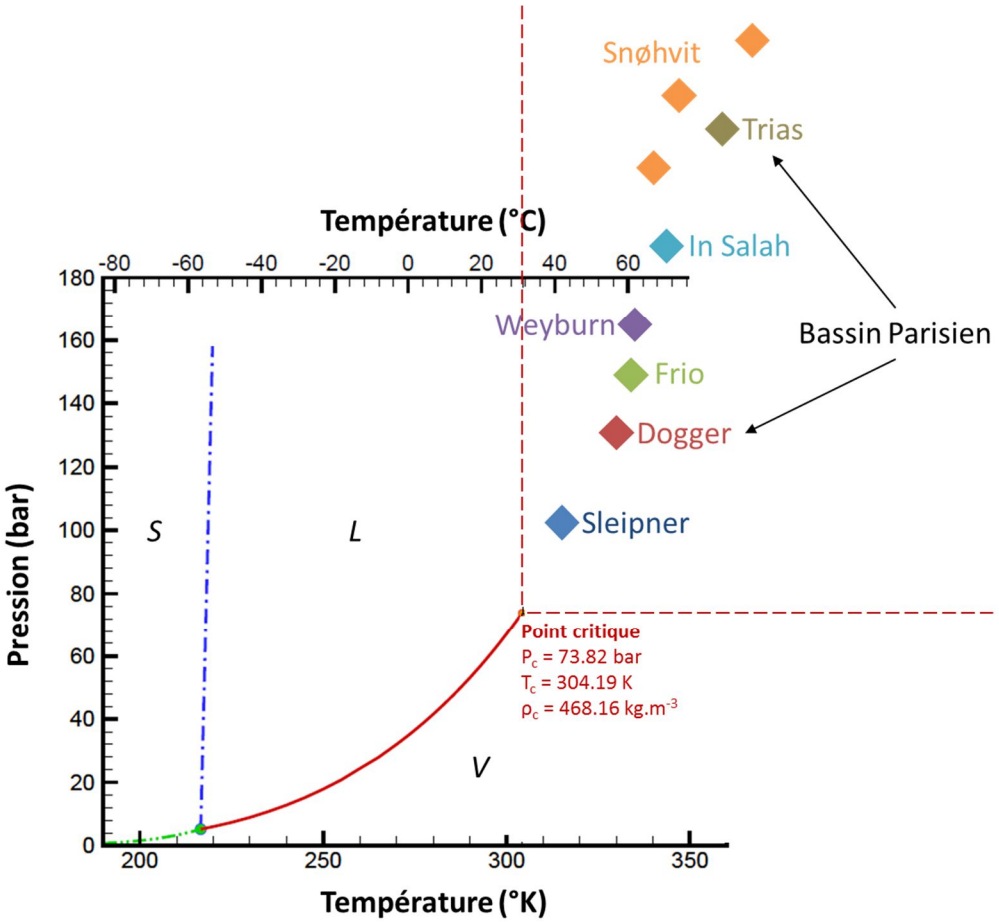


Figure 20 : Diagramme P-T du CO_2 pur et indication des conditions de réservoir des principaux sites de stockage (modifié d'après Garcia, 2003)

1.1. Pouvoir solvant du CO_2 supercritique

Le processus au cours duquel une molécule (ou un groupe de molécules) est transférée vers la phase supercritique peut être présenté à la fois comme une vaporisation, puisque la molécule en question passe d'une phase condensée vers une phase plus expansée (le solvant supercritique), mais aussi comme une dissolution car une interaction soluté-solvant apparaît (Carvalho *et al.*, 2005).

La solubilité d'un composant dans un solvant va ainsi être fonction de trois paramètres principaux qui sont : i) la tension de vapeur du soluté (qui augmente avec la température), ii) la nature des interactions entre le solvant et le soluté, et enfin iii) la densité du fluide supercritique, qui va dépendre des conditions de pression et de température du milieu. De fait, pour des densités faibles, la pression partielle de la substance condensée (le soluté) dans la phase gazeuse ou supercritique sera limitée par sa pression de vapeur saturante. En revanche, pour des densités proches de celles d'un liquide, les interactions responsables de la dissolution du soluté dans le fluide supercritique seront cette fois-ci favorisées. La Figure 21 montre l'évolution de la densité du CO_2 en fonction des conditions P-T : celle-ci augmente avec la pression à température constante, et diminue avec la température à pression constante. Elle

sera de ce fait importante pour des pressions élevées et une température proche de la température critique (Figure 21).

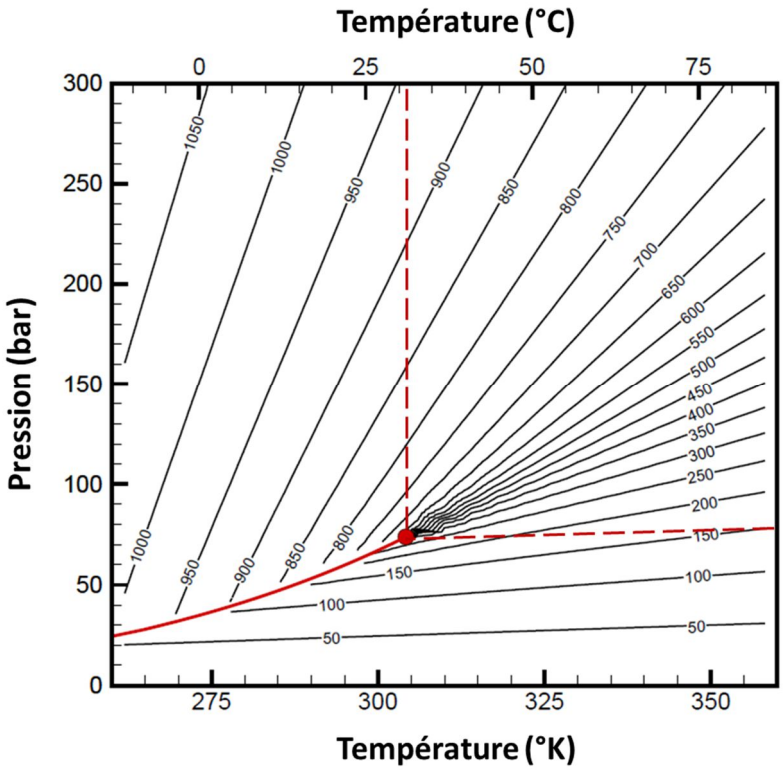


Figure 21 : Densité du CO_2 ($kg.m^{-3}$) en fonction de P et T calculée à partir des corrélations d'Altunin (1975) (modifié d'après Garcia, 2003). Le point rouge correspond au point critique du CO_2. Les tiretés délimitent le domaine supercritique

L'effet d'un solvant va également dépendre de sa polarité. La molécule de CO_2 est linéaire et ne possède donc pas de moment dipolaire; le CO_2 est ainsi considéré comme un solvant apolaire et s'avérera plutôt inefficace pour les composés polaires et les espèces ioniques (Moriyoshi *et al.*, 1993 ; Morgenstern *et al.*, 1996). La molécule de CO_2 présente toutefois un moment quadripolaire dû aux distributions des charges négatives de l'oxygène et des charges positives du carbone, lui permettant de se comporter comme un acide ou une base de Lewis et de participer ainsi à la formation de liaisons hydrogène avec les solutés (Kauffmann et al., 2001 ; Raveendran et Wallen, 2002). Les interactions CO_2-soluté ainsi générées demeurent cependant faibles, les interactions quadripolaires diminuant plus rapidement avec la distance que leurs équivalents dipolaires.

L'eau est également connue pour augmenter le pouvoir solvant du CO_2 supercritique du fait de la nature polaire des molécules qui a tendance à favoriser les interactions électriques entre le solvant et le soluté (Wai et Wang, 1997 ; Kersch *et al.*, 2004 ; Baltrusaitis et Grassian, 2010). Toutefois, si une abondante littérature est disponible sur la solubilité du CO_2 dans l'eau pure (*e.g.* Wiebe et Gaddy, 1940 ; Takenouchi et Kennedy, 1964) et dans le mélange H_2O-NaCl (*e.g.* Ellis et Golding, 1963 ; Takenouchi et Kennedy, 1965 ; Rumpf *et al.,* 1994), peu d'études portent sur la solubilité de H_2O dans le CO_2. Ce n'est qu'assez récemment que différents auteurs se sont attachés à déterminer les solubilités mutuelles du CO_2 et de H_2O (Spycher *et al.*, 2003, 2005 ; Springer *et al.*, 2012). Malgré la faible dissolution de l'eau dans

la phase CO_2 – de l'ordre de 0.2-0.3 mol% dans les conditions P-T d'un stockage géologique notamment – il s'avère que la présence d'H_2O tend à augmenter la solubilisation des éléments dans la phase riche en CO_2 (Anovitz *et al.*, 2004 ; Rempel *et al.*, 2011).

1.2. Etudes expérimentales existantes

La seule étude disponible à notre connaissance concernant le partitionnement d'éléments inorganiques entre le CO_2 et l'eau en conditions de pression et de température représentatives d'un stockage géologique est celle de Rempel *et al.* (2011). Dans cette étude, les auteurs ont réalisé des expériences en autoclave consistant à mettre en présence du CO_2 supercritique et une saumure NaCl de concentration en Fe, Cu et Zn connue, à une température de 60°C et à des pressions allant de 65 à 160 bar, et ce afin d'investiguer la solubilité des métaux et du Na dans la phase supercritique. Le but de leurs travaux était d'évaluer si le degré de partitionnement et les concentrations en métaux dissous dans le panache de CO_2 pouvaient être à l'origine d'une redistribution de ces éléments en quantités non négligeables dans les réservoirs. Les coefficients de partage entre la saumure et le CO_2 ($D^{CO_2/sln} = C^{CO_2}/C^{\text{sln}}$) calculés se sont avérés compris entre $4\ 10^{-6}$ et $1\ 10^{-3}$ pour les métaux et entre 6×10^{-5} et 5×10^{-4} pour le Na. Les concentrations en Na mesurées dans le CO_2 (jusqu'à 39 $mg.kg^{-1}$) ont par ailleurs montré une corrélation positive avec la densité du CO_2 dans les expériences.

D'autres études expérimentales portant cette fois-ci sur la solubilité de NaCl solide dans le CO_2 supercritique ont été réalisées par Zakirov *et al.* (2007) à des pressions et des températures très élevées (300 à 700 bar, 350°C à 400°C) afin d'investiguer le comportement du système binaire NaCl-CO_2 en contexte de zones de subduction. Les résultats indiquent une augmentation de la solubilité de NaCl avec la température et la pression, solubilité qui s'avère être quatre à cinq fois plus élevée que la pression de vapeur saturante dans les mêmes conditions de *P* et *T*. Dans ces études, là encore, seules les concentrations en Na dans la phase CO_2 ont été mesurées, et la corrélation positive entre quantités de Na dissoutes et densité du CO_2 a été là encore retrouvée. Les auteurs en avaient conclu que le sodium était dissous dans la phase supercritique sous forme de complexes $NaCl^0$ entourés de sphères de solvatation composées de molécules de CO_2 ($NaCl.mCO_2$).

Pour des densités de CO_2 similaires, les concentrations mesurées par Zakirov *et al.* (2007) (de $1,7\ 10^{-5}$ à 1,6 $mg.kg^{-1}$) se sont avérées faibles en comparaison des valeurs obtenues par Rempel *et al.* (2011), et ce malgré les températures élevées censées favoriser la volatilité des éléments. Cette différence a été notamment imputée à la présence d'eau dissoute dans le CO_2 supercritique dans les expériences de Rempel *et al.* (2011). Deux hypothèses ont été avancées afin d'expliquer ces observations: soit les complexes $NaCl^0$ interagissent avec les molécules d'eau en plus d'interagir avec le CO_2 ($NaCl.nH_2O.mCO_2$), soit il s'agit simplement de l'effet de augmentation de la polarisation des molécules de CO_2 – et donc de son pouvoir solvant – en raison de la présence de H_2O.

2. Méthode et protocole expérimental

2.1. Réacteur Parr

Les expériences sont réalisées dans un réacteur agité sous pression (*Parr*) mis à disposition à l'IFPEN, et constitué d'un réservoir en hastelloy de 250 mL disposant d'une entrée pour l'introduction du gaz, et de deux sorties pour les prélèvements des phases gazeuse et liquide. Le réacteur permet d'atteindre des conditions de pression allant jusqu'à 350 bar et des températures maximales de 250°C. L'ensemble du montage comprend un système chauffage électrique avec contrôle automatique de la température. La température est mesurée par deux sondes placées dans le réservoir, une pour la phase liquide et l'autre pour la phase gazeuse (précision de ±0.2°C). Le réacteur est muni d'un manomètre et d'un capteur de pression (précision de ±0.2 bar). La partie non chauffée du système (capteur de pression et dispositif de prélèvement) présente un volume total d'environ 5 mL.

Avant le lancement des expériences, le système (autoclave et seau en platine) est mis en chauffe à 160°C pendant environ deux jours avec de l'eau Milli-Q acidifiée à l'acide nitrique afin d'assurer le nettoyage de l'ensemble des éléments qui le composent.

2.2. Protocole expérimental

Une solution saline à 100 $g.L^{-1}$ de NaCl est préparée en ajoutant du sel cristallin NaCl industriel (Puratronic®, pureté de 99.9995%) à un volume d'eau Milli-Q (18.2 MΩ). La saumure (100 mL) est ensuite placée dans le réservoir de l'autoclave, et le système est mis en chauffe jusqu'à la température désirée (40°C dans notre cas). Le CO_2 est injecté avec les vannes d'entrée et de sortie ouvertes de manière à effectuer un balayage de l'intérieur du réservoir pendant une dizaine de minutes afin de chasser l'air du système. Après ce balayage, la vanne de sortie est fermée et le volume restant de l'autoclave (soit 150 mL) est rempli par le CO_2 jusqu'à la pression désirée. Le système d'agitation est ensuite mis en route et laissé en marche toute la durée de l'expérience.

Les prélèvements sont réalisés après 24h afin de s'assurer que le système est bien à l'équilibre, et ce en dépit du fait que la pression se stabilise relativement rapidement après l'injection du CO_2 (environ deux heures), et que les réactions de partitionnement liquide-vapeur sont connues pour avoir des cinétiques très rapides (quelques minutes à quelques heures, Bischoff *et al.*, 1986 ; Pokrovski *et al.*, 2005). Les expériences se déroulent en effet à des conditions de pression et température relativement faibles en comparaison des études citées, et les cinétiques sont par conséquent plus lentes.

Deux protocoles de prélèvement ont été testés dans le cadre de nos expériences en autoclave : i) un premier système de prélèvement avec bullage direct du CO_2 dans le piège de KOH (soit un système similaire à celui employé par Rempel *et al.*, 2011) ; et ii) un second système comprenant un volume de détente du CO_2 permettant de contrôler le volume prélevé, combiné à un système de double piège de KOH sous vide.

Le CO_2 et la saumure ont été échantillonnés par paire au cours des expériences *via* les sorties de prélèvement dédiées, à des pressions et des températures données. Après une purge de la ligne pour éviter toute contamination d'un échantillon précédent, environ 1 à 2 mL de saumure sont extraits du réservoir de l'autoclave dans un flacon en verre dans lequel le vide a été fait au préalable.

Pour une première série d'expériences, le CO_2 est transféré directement depuis l'autoclave *via* la vanne V2 dans le piège de KOH 2M (Figure 22) contenant 15 mL de solution, soit le volume nécessaire pour dissoudre environ 1 g de CO_2, suivant la réaction : $CO_2 + 2OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$, et d'après les calculs de solubilité du CO_2 (116 $g.L^{-1}$) réalisés sur *Arxim*. Le tube de prélèvement est plongé jusqu'au fond de l'éprouvette contenant la solution de KOH afin de dissoudre un maximum de CO_2 au cours du bullage, bullage qui est réalisé durant environ une demi-heure à faible débit. Le tube de prélèvement plongeant dans le piège de KOH est ensuite rincé avec 5 à 10 mL d'eau Milli-Q qui sont récupérés dans un flacon en verre à part afin d'analyser tout dépôt éventuel.

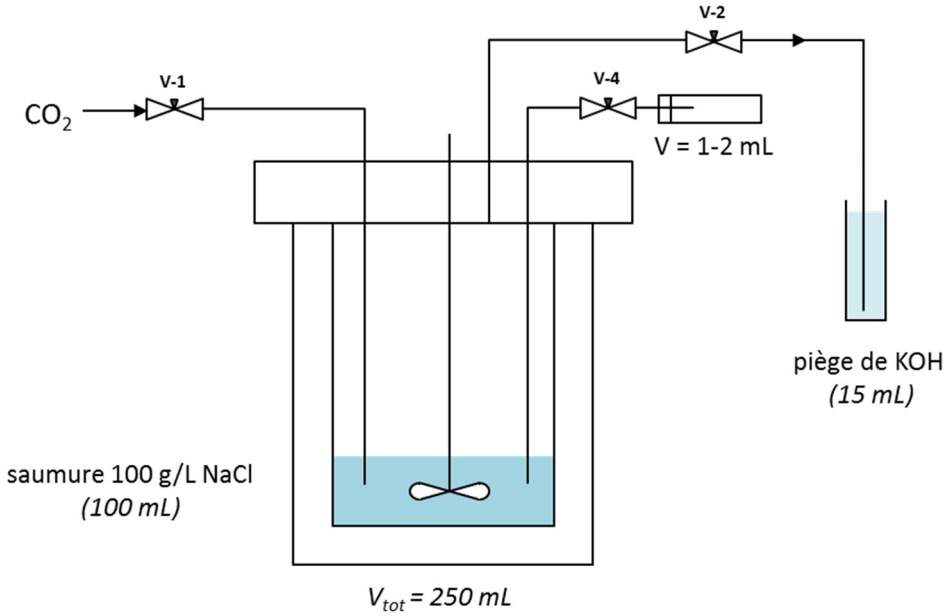


Figure 22 : Schéma du montage expérimental comprenant l'autoclave utilisée dans les expériences ainsi que le second système de prélèvement de la saumure et du CO_2 (sans le volume de détente du gaz)

Pour une seconde série d'expériences (réalisées selon le même protocole opératoire que précédemment), une procédure de prélèvement différente de la précédente a été testée. Suivant cette nouvelle méthode, le CO_2 supercritique est d'abord détendu dans un volume connu (5,48 mL), avec les vannes V-2 ouverte et V-3 fermée durant deux minutes (Figure 23 et Figure 24). La vanneV-2 est ensuite fermée et la vanne V-3 ouverte afin de récupérer le CO_2 contenu dans le volume de détente par bullage dans une solution de KOH 2M. Environ 45 mL de KOH 2M sont ici nécessaires pour dissoudre environ 4 g de CO_2 (soit la quantité de CO_2 maximale récupérable calculée à partir du volume de détente, pour les conditions de P-T investiguées). Un léger excès de KOH permet de s'assurer de la dissolution optimale du CO_2 dans le piège ainsi que d'éviter la précipitation de K_2CO_3. Le tube contenant le KOH est placé

dans une bouteille en verre de 1 L dans laquelle le vide a été fait au préalable durant quelque minute, jusqu'au dégazage complet de la solution. Environ 50 mL de KOH 2M ont été également introduits dans le fond de la bouteille afin de récupérer le CO_2 qui n'aurait éventuellement pas été dissous dans le premier piège de KOH. Le piégeage complet du CO_2 issu du volume de détente peut nécessiter 1 à 3 heures (fin du bullage). La ligne de prélèvement constituée du volume de détente et du tube d'échantillonnage est ensuite rincée, et l'eau Mill-Q récupérée de la même manière que précédemment.

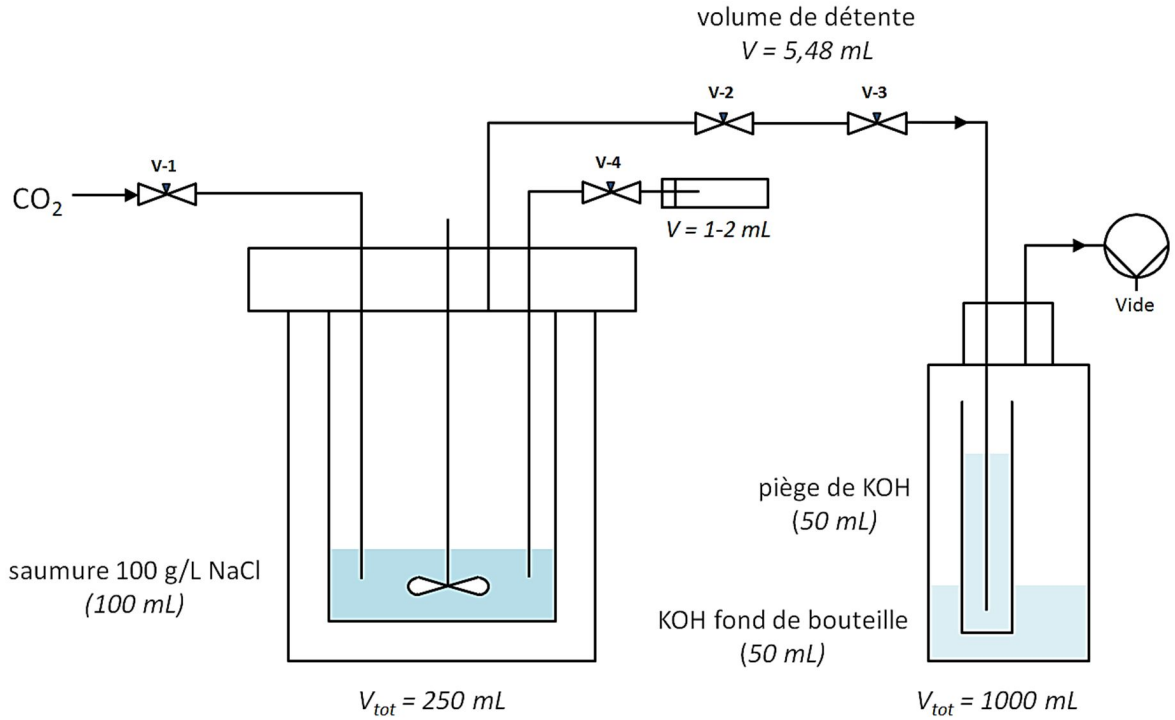


Figure 23 : Schéma du montage expérimental comprenant l'autoclave utilisée dans les expériences ainsi que le premier système de prélèvement de la saumure et du CO_2



Figure 24 : Photo du montage expérimental (réacteur Parr), à gauche et zoom sur le système de piège au KOH, à droite.

2.3. Analyse des échantillons

2.3.1. Par chromatographie anionique

Les mesures de concentrations en chlore (ppm) des différents échantillons ont été réalisées par chromatographie anionique à l'IPGP sur un appareil *Dionex DX-120* avec une colonne analytique *IonPac As9-HC* (éluent à 9.0 mM Na_2CO_3).

Les échantillons de saumure initiale et prélevée dans l'autoclave au cours des expériences ont été dilués par 2000 avant d'être analysés. Les solutions de rinçage ont en revanche été passées sans dilution préalable. Pour ces échantillons *a priori* faiblement concentrés en Cl, une calibration a été effectuée avec des standards à 0.01 ppm, 0.05 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm et 1 ppm de Cl. Ces derniers ont été préparés à partir d'une solution mère industrielle à 1000 ppm de Cl. Les données et la courbe de calibration sont présentées ci-dessous (Tableau 1 et Figure 25).

Tableau 1 : Données de calibration pour les analyses par chromatographie ionique

Ech.	Conc. réf (ppm)	Temps de rétention (min)	Hauteur du pic (µS)	Aire (µS*min)
Std_0.01	0,01	7,45	0,024	0,136
Std_0.05	0,05	7,45	0,119	0,645
Std_0.1	0,1	7,45	0,225	1,191
Std_0.5	0,5	7,35	1,226	6,778
Std_1	1	7,45	2,716	15,269

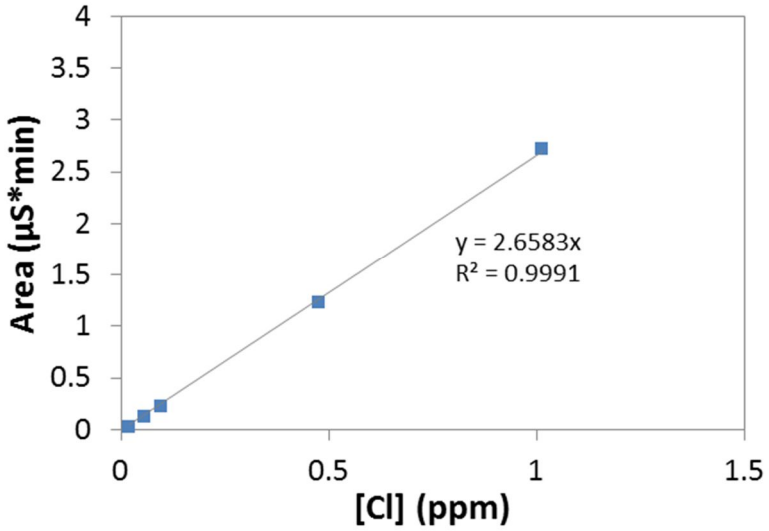


Figure 25 : Courbe de calibration utilisée pour les analyses par chromatographie ionique

Les pièges de KOH ont été dilués par 10 avant analyse afin d'éviter une saturation trop importante de la colonne. Il s'est avéré cependant que les chromatogrammes de ces échantillons ne permettaient pas de détecter une éventuelle présence de chlore, et encore moins de le quantifier, et ce en raison de l'apparition de pics étalés et recouvrant un potentiel signal de l'élément (voir le détail dans le §Résultats). Il a donc été décidé de ré-analyser ces

échantillons par ICP-QMS, et ce malgré le fait que cette technique soit en général considérée peu adaptée aux mesures de Cl en raison du faible degré d'ionisation de l'élément Cl. Après des tests de calibration, il s'est avéré que le Cl pouvait être détecté avec une précision suffisante jusqu'à la quarantaine de ppb.

2.3.2. Par ICP-QMS

L'étalonnage pour les analyses ICP-QMS a été réalisé à partir de standards allant de 5 à 150 ppb de Cl dans une matrice de KOH à 0,02 M (Tableau 2).

Tableau 2 : Données de calibration pour les analyses par ICP-QMS et corrections réalisées

Ech.	Conc. réf (ppb)	Nb coups	%RSD	Nb coups corr.
blanc	0	110	14,6	0
StdCl 5	5	137	3,1	27
StdCl 10	10	140	2,7	29
StdCl 50	50	168	6,8	57
StdCl 100	100	229	6,8	118
StdCl 150	150	289	7,3	179

Une correction de la droite de calibration a été réalisée à partir d'un blanc passé en même temps que la série des standards. Pour chaque échantillon, le blanc (qui présente un certain nombre de coups) a été soustrait, et les concentrations en Cl des pièges de KOH analysés recalculées à partir de la courbe de calibration nouvellement obtenue (Figure 26). Avant analyses, les échantillons de KOH (initialement 2M) ont été dilués par 100 afin d'éviter l'obstruction des cônes de l'appareil situés entre l'ICP et le spectromètre de masse. Aussi, en raison des faibles concentrations détectées, un blanc a été analysé entre chaque échantillon afin de s'assurer de la stabilité des mesures. Malgré tout, du fait des quantités importantes de KOH nécessaires au piégeage du CO_2 et des dilutions supplémentaires requises pour les analyses (due à la molalité élevée des solutions), les concentrations en Cl se sont avérées en deçà de la limite de détection de l'appareil pour une grande partie des échantillons. Pour les expériences dans lesquelles le Cl a été détecté dans les solutions de rinçage, il est toutefois probable que du Cl soit présent également dans les pièges de KOH en question. L'incertitude sur la mesure (limite haute) a été estimée pour ces échantillons en multipliant la limite analytique par le facteur de dilution. Les valeurs entre parenthèses reportées dans les tableaux des résultats des analyses (Tableau 3 et Tableau 4) représentent ainsi les concentrations en Cl maximales possibles dans les expériences pour lesquels le Cl n'a pas pu être détecté dans les pièges de KOH.

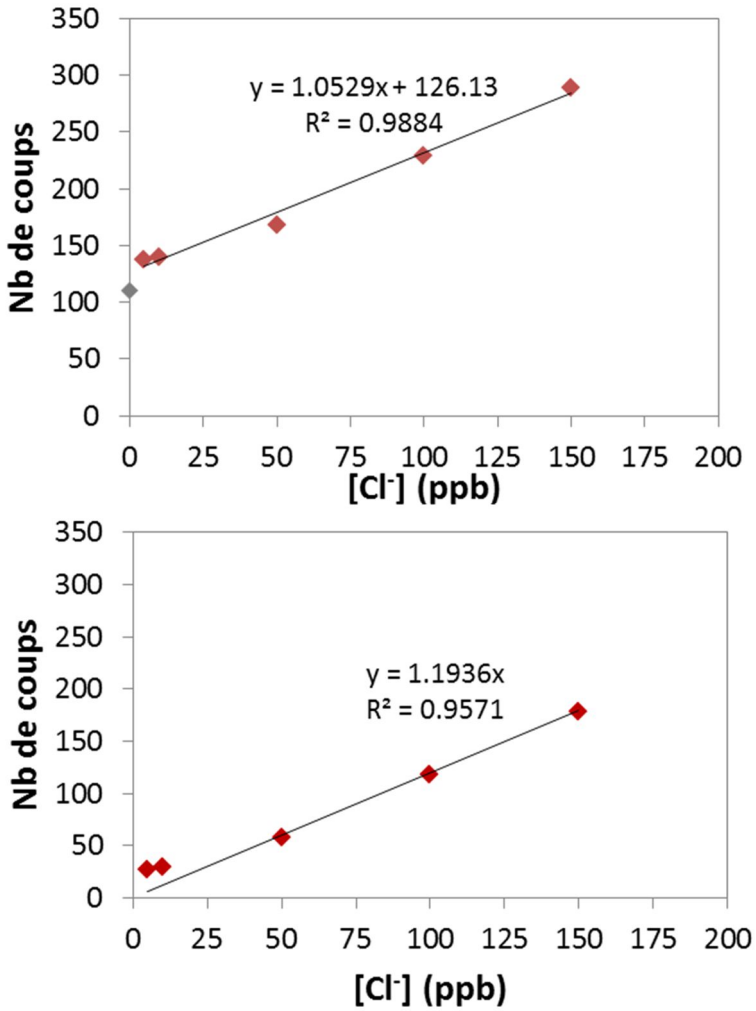


Figure 26 : Courbe de calibration initiale *(en haut)* et recalculée après soustraction du blanc *(en bas)* utilisées pour les analyses par ICP-QMS. Les points rouges et gris correspondent aux standards et au blanc réalisés à partir d'une matrice KOH, respectivement.

Pour chaque expérience, la quantité de CO_2 prélevée est déterminée à partir de la différence de masse des pièges de KOH après et avant bullage du CO_2. La quantité totale de Cl dissoute dans le CO_2 (exprimée en $mg.kg^{-1}$ de CO_2) a été estimée à partir des quantités de Cl mesurées dans les solutions de rinçage et dans les pièges de KOH. Le coefficient de partitionnement entre la saumure et la phase CO_2 (contenant également de l'eau) est par la suite calculé comme le ratio des concentrations : $D^{CO_2/brine} = C^{CO_2}/C^{\text{brine}}$.

Les densités du CO_2 correspondant aux conditions expérimentales investiguées ont été estimées à partir du modèle de Duan and Sun (2003) (*http://models.kl-edi.ac.cn/models/co2/*).

3. Résultats et discussion

Les expériences ont été réalisées à la même température (60°C) et à différentes conditions de pression (de 30 bar à 140 bar) afin d'étudier l'influence de la densité du CO_2 sur le partitionnement du Cl entre la saumure et le gaz/fluide supercritique. Ces valeurs de pression correspondent aux pressions enregistrées avant le prélèvement des échantillons de saumure et de CO_2. Les densités de CO_2 calculées pour ces conditions de P et T sont comprises entre 0,06

et 0,76 g.cm^{-3} (Duan et Sun, 2003). Les quantités de CO_2 prélevées varient entre 0,6 g et 0,7 g pour le premier système de prélèvement, dit « direct », et entre 0,6 g et 2,7 g avec le second système composé du volume de détente (5,48 mL).

Les résultats des analyses des solutions d'eau Milli-Q de rinçage (par HPLC) et des pièges de KOH (par ICP-QMS) sont présentés dans les Tableau 3 et Tableau 4 correspondant chacun aux deux méthodes de prélèvement testées (sans et avec le volume de détente, respectivement). Les incertitudes indiquées dans les tableaux ont été estimées à partir de la méthode de Monte Carlo, en prenant en compte l'erreur sur chaque paramètre. Pour les expériences où le chlore a été mesuré dans les solutions de rinçage mais n'a pas pu être détecté dans les pièges de KOH, l'incertitude sur les quantités de Cl maximales dissoutes dans la phase CO_2 a été estimée à partir de la limite de détection analytique. Les concentrations en Cl dissous dans le CO_2 varient de 0 à 89 ± 23 mg.kg^{-1}. Les différences de concentration des saumures après et avant expérience se situent quant à elles dans la gamme de l'erreur analytique de la chromatographie anionique (±4%). Les coefficients de partitionnement obtenus pour les différentes expériences $D^{CO2/liq}$ sont compris entre 7 10^{-5} et 1 10^{-3}.

Tableau 3 : Résultats des analyses des pièges de KOH (par ICP-QMS) et des solutions d'eau Milli-Q de rinçage (par HPLC) récupérés suivant la méthode de prélèvement direct. L'incertitude pour les mesures réalisées par chromatographie ionique sur les eaux de rinçage est de 5%. L'erreur sur les mesures ICP-MS est exprimée en 1σ. Les propriétés du CO_2 correspondant aux conditions expérimentales ainsi que le coefficient de partitionnement $D^{CO2/liq}$ sont également indiqués.

Exp.	P (bar)	ρ_{CO2} (g.cm^{-3})	Qté CO_2 (g)	Eau de rinçage			Piège KOH			Cl (mg/kg)	$D^{CO2/liq}$
				Masse (g)	[Cl$^-$] (ppm)	Qté Cl$^-$ (µg)	Masse (g)	[Cl$^-$] (ppm)	Qté Cl$^-$ (µg)		
O1	71	0,20	0,70	9,41	0,1	1,1	11,45	3 ± 1	36 ± 11	51 ± 16	5×10^{-4}
O2	84,5	0,33	0,60	9,87	0,3	2,9	10,78	1,9 ± 0,7	20 ± 7	41 ± 15	4×10^{-4}
O3	85	0,34	0,57	8,19	0,1	0,4	10,84	1,9 ± 1	22 ± 10	39 ± 16	4×10^{-4}
O4	90,5	0,55	0,63	9,47	0,2	1,8	10,79	3,2 ± 1,1	37 ± 12	61 ± 17	6×10^{-4}
O5	130	0,75	0,57	7,36	0,3	2,4	10,87	2,9 ± 0,3	34 ± 3	63 ± 5	6×10^{-4}

Tableau 4 : Résultats des analyses des pièges de KOH (par ICP-QMS) et des solutions d'eau Milli-Q de rinçage (par HPLC) récupérés suivant la méthode de prélèvement impliquant l'utilisation d'un volume de détente du CO_2. L'incertitude pour les mesures réalisées par chromatographie ionique sur les eaux de rinçage est de 5%. L'erreur sur les mesures ICP-MS est exprimée en 1σ. Les propriétés du CO_2 correspondant aux conditions expérimentales ainsi que le coefficient de partitionnement $D^{CO2/liq}$ sont également indiqués.

Exp.	P (bar)	ρ_{CO2} (g.cm^{-3})	Qté CO_2 (g)	Eau de rinçage			Piège KOH			Cl (mg.kg^{-1})	$D^{CO2/liq}$
				Masse (g)	[Cl^-] (ppm)	Qté Cl^- (µg)	Masse (g)	[Cl^-] (ppm)	Qté Cl^- (µg)		
G1	30	0,06	0,57	10,21	0,0	0,0	53,94	0,0	0,0	0	0
G2	60	0,15	0,74	10,32	0,0	0,0	54,04	0,0	0,0	0	0
G33	85	0,36	1,67	6,13	0,4	2,3	55,27	*<0,5*	*(55)* [a]	2 *(34)*	7×10^{-5}
G32	88	0,42	1,88	5,49	0,3	1,8	54,34	*<0,5*	*(54)*	1 *(29)*	6×10^{-5}
G31	90	0,51	1,80	6,40	0,7	4,6	55,02	*<0,5*	*(55)*	3 *(33)*	7×10^{-5}
G6	110	0,69	2,62	15,56	0,3	5,0	53,53	*<0,5*	*(53)*	2 *(22)*	8×10^{-5}
G7	112	0,70	2,57	10,48	0,6	6,3	55,91	1,5 ± 0,4	68 ± 22	26 ± 20	3×10^{-4}
G8	120	0,72	2,65	10,29	0,7	6,8	55,9	*<1*	*(56)*	3 *(24)*	2×10^{-4}
G9	140	0,76	2,30	15,87	0,6	8,8	52,53	4,2 ± 1,1	224 ± 56	89 ± 23	1×10^{-3}

[a] Les nombres entre parenthèses représentent les concentrations en Cl maximales qui peuvent être dissoutes dans le CO_2 (limite haute)

Les concentrations en Cl mesurées dans le CO_2 (estimée à partir des solutions de rinçage et des pièges de KOH) sont représentées en fonction de la densité du CO_2 en Figure 27.

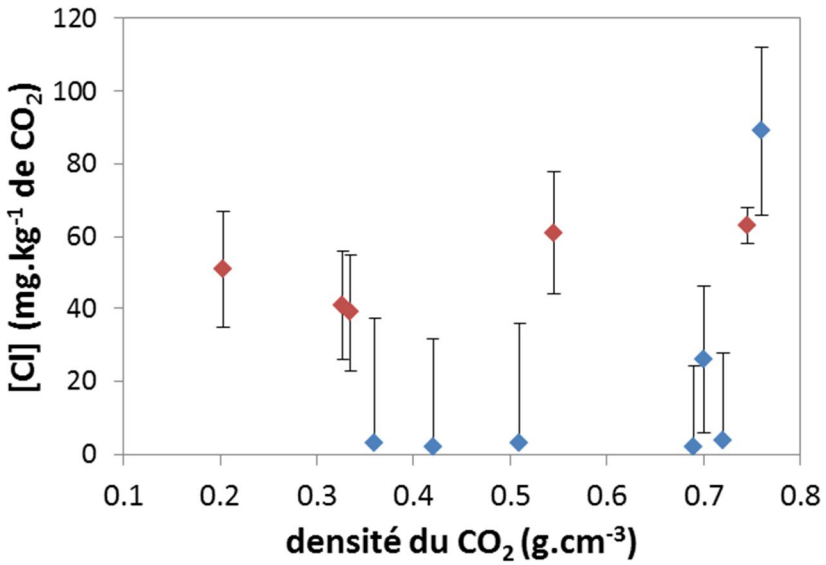


Figure 27 : Concentrations en Cl dans le CO_2 représentées en fonction de la densité du CO_2 calculée à partir des conditions de P et T des expériences. Les points rouges correspondent aux expériences dont les échantillons de CO_2 ont été prélevés par transfert direct dans les pièges de KOH, tandis que les points bleus correspondent aux expériences dont les échantillons ont été prélevés à partir d'un système comprenant le volume de détente de 5,48 mL

L'analyse du chlore en très faible quantité s'est avérée problématique à différents égards dans le cadre de ces expériences ; aussi, il convient de se pencher sur les différents biais analytiques et expérimentaux potentiels avant toute interprétation des résultats. Au cours de cette étude expérimentale, certains échantillons contenant des quantités en chlore anormalement élevées ont par ailleurs dus être écartés, en raison de la suspicion de contaminations ou autres erreurs expérimentales.

3.1. Aspects analytiques

3.1.1. Analyses par HPLC

Les concentrations en Cl des solutions de rinçage des tubes de prélèvements ont pu être déterminées directement par chromatographie anionique. Cette présence de chlore peut être attribuée à des phénomènes de condensation dans la ligne d'échantillonnage (volume de détente et tube) suite à la diminution de la pression et de la température à des conditions ambiantes ; une partie du chlore a ainsi pu être déposée dans le système, avant l'arrivée du CO_2 dans le piège de KOH (Takenouchi et Kennedy, 1964 ; Rempel *et al.*, 2011).

En ce qui concerne les pièges de KOH en revanche, il s'est avéré impossible de détecter une éventuelle présence de Cl du fait de la présence de pics étalés sur les chromatogrammes au niveau du temps de sortie du Cl (Figure 28), estimé à 7,45 min d'après la calibration réalisée au préalable.

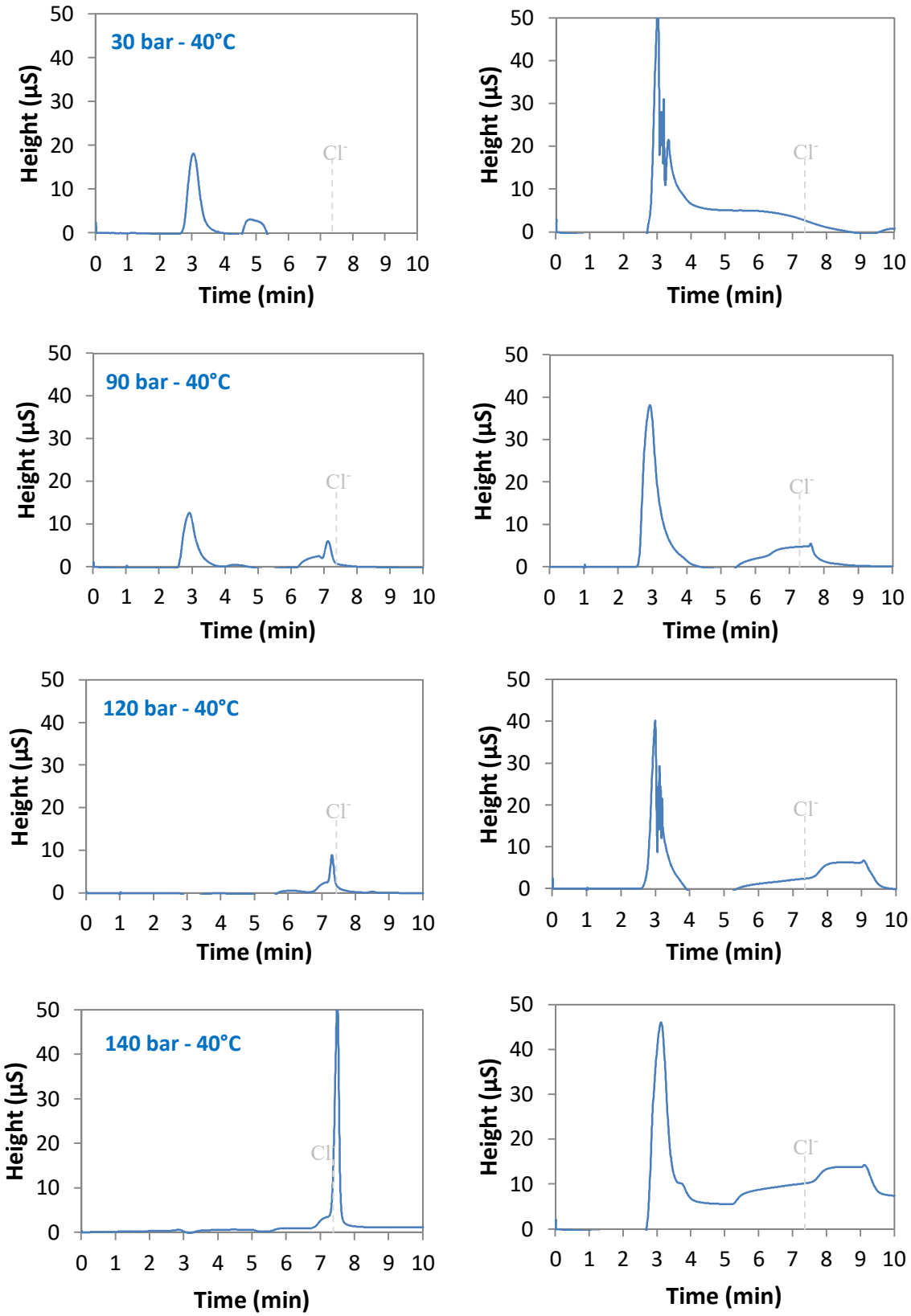


Figure 28 : Chromatogrammes des solutions de rinçage *(à gauche)* et des pièges de KOH (dilués dix fois) *(à droite)* issus des différentes expériences réalisées en autoclave. Le temps de rétention du Cl a été déterminé à 7,45 min au cours de la calibration réalisée au préalable

Les chromatogrammes présentent en effet un aspect inhabituel dont l'origine est assez difficile à déterminer avec certitude. Le premier pic observé aux alentours de 3-4 min correspond lui aux espèces non retenues par la colonne et qui sont entraînées avec l'éluant. Les solutions de KOH sont en effet très concentrées (2 M), et ces mêmes pics se retrouvent sur les chromatogrammes de la solution de potasse initiale préparée à partir des pastilles industrielles diluées dans l'eau Milli-Q (Figure 29). Le fait que ces pics peuvent être également retrouvés dans les solutions de rinçage est dû à la présence de résidus de KOH, les tubes plongeant directement dans les pièges en question.

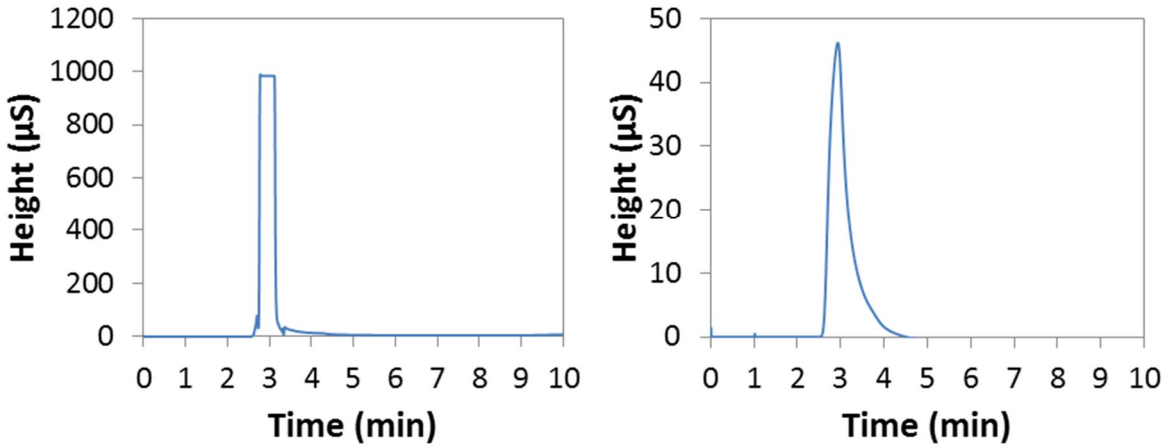


Figure 29 : Chromatogrammes de la solution de KOH 2 M initiale non diluée (à gauche) et diluée par 10 (à droite)

Les interférences liées à la présence d'ions carbonates et hydrogénocarbonates formés par la dissolution du CO_2 dans nos échantillons pourraient par ailleurs expliquer la formation de pics étalés sur les chromatogrammes. Cet effet est notamment connu pour réduire et élargir les pics de chlore (Weis, 1985 ; Novic *et al.*, 2005), ce qui expliquerait la forme desdits pics sur les chromatogrammes des échantillons d'eau Milli-Q ayant servi au rinçage des tubes de prélèvement du CO_2. En ce qui concerne les pièges de KOH, d'importantes quantités de CO_2 ont été dissoutes sous forme de carbonates et d'hydrogénocarbonates ; or, malgré l'utilisation d'un éluant carbonaté et d'un supresseur, le CO_2 ainsi dissous peut se manifester sous forme de pic et affecter la résolution et la quantification des éléments d'intérêts (par chevauchement des pics par exemple) (Novic *et al.*, 2005 ; Srinivasan *et al.*, 2006). Afin de vérifier que ces pics sont bien imputables à un phénomène d'interférence des carbonates, des analyses ont été réalisées sur un premier échantillon d'eau Milli-Q dans lequel nous avons fait buller du CO_2 durant 30 min à 20°C, et un second échantillon dans lequel du $NaHCO_3$ a été dissous à hauteur de 1 $g.L^{-1}$. Les chromatogrammes montrent bien l'apparition d'un pic de forme asymétrique vers 7 min dans le premier cas, et d'un pic plus étalé dans le second cas (Figure 30), qui présente qui plus est un aspect fortement similaire aux chromatogrammes obtenus pour les pièges de KOH. Comme on peut le voir, le pic étalé apparaît au niveau des temps de rétention de Cl ; il devient ainsi impossible de distinguer la présence d'un éventuel pic de Cl si les concentrations en Cl sont faibles.

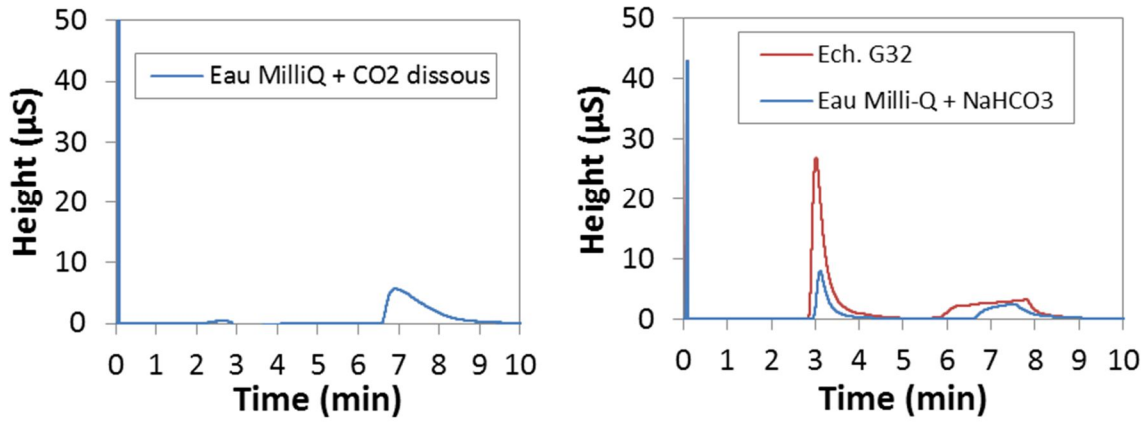


Figure 30 : Chromatogrammes des échantillons d'eau Milli-Q en présence de CO_2 dissous *(à gauche)* et d'eau Milli-Q en présence de $NaHCO_3$ dissous *(à droite)*

Une solution envisagée pour éliminer ces interférences a été d'acidifier les échantillons avant anlyse afin de neutraliser les charges des ions carbonates et hydrogénocarbonates. Des tests ont ainsi été réalisés avec différents acides (acétique, nitrique et sulfurique) ; si l'HNO_3 a semblé être le plus adapté, une quantité imporante d'acide s'avère cependant nécessaire (volume 1/1) afin d'abaisser le pH de 10 – soit le pH initial de la soluion de KOH dans lequel a été piégé du CO_2 – à un minimum de 4 unités. Malgré la réduction du pic attribué aux ions hydrogénocarbonate, le chevauchement ne permet encore pas de distinguer et de quantifier de manière optimale le chlore dans nos échantillons.

3.1.2. Analyses par ICP-QMS

De ce fait, il a été décidé de procéder à l'analyses des pièges de KOH par ICP-QMS (après dilution par 100) afin de s'affranchir de ces problèmes d'interférence des carbonates. Les tests de calibration de l'appareil réalisés à partir de standards préparés dans une matrice KOH 0,02 M ont en effet montré qu'il était possible de détecter le chlore jusqu'à des concentrations de l'odre de la quarantaine de ppb.

Pour les expériences avec le système de prélèvement dit « direct », *i.e.* dans lequelles le CO_2 a été transféré dans les pièges de KOH sans détente préalable, les concentrations en chlore ont pu être mesurées dans ces solutions (de 1,9 à 3 ppm), avec des incertitudes qui peuvent représenter toutefois jusqu'à 40% de la valeur.

En ce qui concerne les expériences dans lesquelles le CO_2 a été prélevé avec détente préalable, les concentrations en Cl dans les pièges de KOH n'ont pu cependant être déterminées que pour deux échantillons (G7 - 112 bar et G9 - 140 bar), et ce avec une incertitude qui peut atteindre jusqu'à 40% (1σ) de la concentration mesurée. Ces incertitudes sont d'autant plus élevées que les concentrations sont faibles, car le nombre de coups mesurés par l'appareil tend à se rapprocher du bruit de fond du blanc. La calibration s'est en effet avérée problématique pour des concentrations en chlore inférieures à 50 ppb au vu des valeurs obtenues pour les standards à 5 et 10 ppb (*cf* courbes de calibration Figure 26). Hormis pour

les deux premières expériences à 30 bar et 60 bar (60°C), où aucune trace de Cl n'a été détectée ni dans les solutions de rinçage ni dans les échantillons de KOH, les concentrations en Cl peuvent ainsi être comprises entre 0 et 0,50 ppm pour les pièges de KOH analysés. Le fait que pour une majorité d'échantillons la concentration en Cl n'a pas pu être déterminée provient en majeure partie de la dilution importante due à la grande quantité de KOH utilisée pour piéger le CO_2 et pour les dilution requises pour les analyses. Les pièges en question contiennent en effet 50 mL de KOH – volume qui a été déterminé pour dissoudre environ 4 g de CO_2. De ce fait, il devient très difficile d'y détecter une éventuelle trace de Cl dissoute initialement dans le CO_2 supercritique dans l'autoclave.

3.2. Aspects expérimentaux

Le second système de prélèvement avec le volume de détente a notamment permis de piéger une quantité de CO_2 plus importante qu'avec le premier système utilisé. Les masses de CO_2 dissoutes dans les pièges de KOH varient en effet entre 0,6 et 2,7 g avec le montage comprenant le volume en question, mais demeurent comprises entre 0,6 et 0,7 g lors du transfert direct du CO_2 vers les pièges, transfert réalisé durant une demi-heure pour les différentes expériences. Pour le système avec volume de détente en revanche, le temps de transfert du CO_2 depuis le volume de détente vers les pièges s'est avéré très variable – jusqu'à trois heures pour atteindre la fin du bullage, en particulier pour les pressions les plus élevées. Avec ce système en effet, la quantité de CO_2 transférée vers les pièges de KOH est fonction de la quantité de CO_2 récupérée dans le volume de détente (5,48 mL) lors de la réalisation de l'équilibre avec le CO_2 dans l'autoclave (vanne V3 vers le piège de KOH fermée). La quantité de CO_2 présente dans ce volume (et transférée ensuite vers les pièges de KOH) va ainsi dépendre des conditions de P et de T qui vont définir la densité du CO_2. Il s'est avéré cependant que les quantités de CO_2 récupérées dans les pièges de KOH étaient plus faibles que les quantités théoriques dans le volume de détente. Une partie du CO_2 n'a ainsi pas été piégée, comme le suggère notamment la légère augmentation de masse de la solution de KOH placée dans le fond de la bouteille (jusqu'à 0,1 g) (*cf* Figure 23). Cette deuxième solution ou piège de KOH montre par ailleurs des traces de dissolution du CO_2 lors des analyses par chromatographie anionique. Aucune trace de chlore n'a pu cependant être détectée, en raison encore une fois des grandes quantités de solution de potasse utilisée.

Aussi, malgré le fait que dans le deuxième set d'expériences, des quantités de CO_2 plus importantes ont pu être dissoutes dans les pièges de KOH (et donc potentiellement plus de Cl) le facteur de dilution reste important pour cette seconde méthode d'échantillonnage. Il s'avère également que davantage de Cl a été retenu dans les tubes de prélèvements en comparaison de la méthode dite directe. Le volume de la ligne de prélèvement est en effet plus important dans le système avec détente du CO_2 (tube et volume de détente), et des phénomènes de dépôt du Cl ont pu ainsi être favorisés. On observe également que ces quantités de Cl retrouvées dans les solutions de rinçage des tubes sont corrélées positivement avec la pression de CO_2 de nos expériences, probablement en raison d'une dissolution plus importante d'eau dans la phase riche en CO_2. Cette eau initialement dissoute dans le CO_2 aura ainsi pu condenser en amont

des pièges de KOH lors de la détente, et favoriser de cette manière le dépôt du chlore dans les tubes de prélèvement.

3.3. Comparaison des résultats avec les données de la littérature

Rempel *et al.* (2011) ont mené des expériences en autoclave similaires sur la solubilité dans le CO_2 supercritique d'éléments initialement dissous dans les saumures, et ce afin d'étudier la mobilisation des métaux au cours d'une injection de CO_2 au sein d'un réservoir cible du stockage. Les données de partitionnement ainsi disponibles concernent cependant le sodium (en plus des éléments métalliques Fe, Zn et Cu), et non le chlore ; ces valeurs peuvent toutefois donner des informations concernant les ordres de grandeurs. Il convient de noter par ailleurs que les incertitudes sur les valeurs obtenues par Rempel *et al.* (2011) sont également élevées. Les mêmes difficultés expérimentales et analytiques ont été également observées par les auteurs, notamment concernant le problème de détection de l'élément dans les pièges de KOH, et le dépôt de sodium dans les tubes de prélèvement.

Les concentrations en Na dans la phase CO_2 obtenues par Rempel *et al.* (2011) sont comprises entre 0,4 à 39 $mg.kg^{-1}$ pour des conditions expérimentales à 60°C de 65 à 160 bar, soit des valeurs comprises dans les mêmes gammes que celles obtenues dans nos expériences. Le coefficient de partitionnement entre le CO_2 supercritique et la saumure sont similaires pour les deux éléments (Figure 32). Rempel *et al.* (2011) ont constaté par ailleurs une corrélation positive de la solubilité de Na avec la densité du CO_2, corrélation que, si elle existe, nous n'avons pas pu dégager compte-tenu des incertitudes existantes sur nos résultats (discutées en détails dans les paragraphes précédents), hormis éventuellement pour les densités minimales et maximales investiguées. Rempel *et al.* (2011) ont mesuré des quantités comprises entre 6×10^{-6} et 5×10^{-4} pour Na, soit des valeurs légèrement inférieures aux nôtres, et ce malgré une température expérimentale plus élevée. Un élément d'explication peut être recherché du côté du rapport H_2O/CO_2 (entre 5 et 10) au sein de l'autoclave, qui est deux à quatre fois plus important dans nos expériences. La question de la salinité peut également être posée (250 $g.L^{-1}$ *vs* 100 $g.L^{-1}$ dans nos expériences), bien qu'elle ne paraît a priori ne pas avoir n'influence significative, du moins sur la quantité d'eau solubilisée dans le CO_2 (Figure 31 ; Springer *et al.*, 2012).

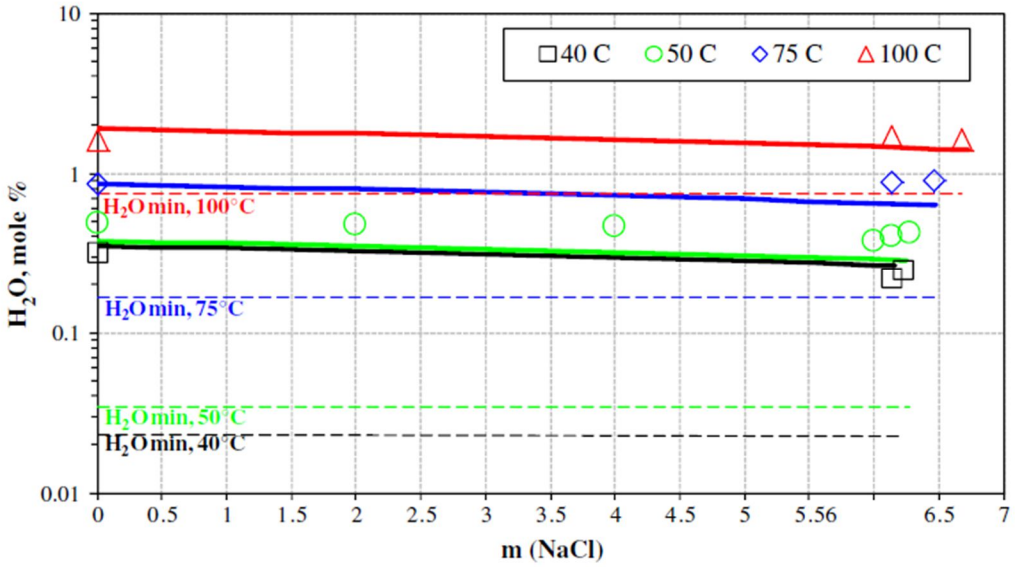


Figure 31 : Comparaison des prédictions des modèles avec les données expérimentales obtenues par Springer *et al.* (2012) sur la solubilité de l'eau dans le CO_2 dans le système NaCl-CO_2-H_2O, en fonction de la molalité de NaCl dans l'eau à 90 bar. Les symboles correspondent aux données expérimentales, et les lignes la solubilité de H_2O obtenue à partir des modèles (les lignes pointillées représentées correspondent à la concentration minimale en H_2O requise pour la transformation de la forstérite en nesquehonite ; d'après Springer *et al.*, 2012)

A l'instar de Rempel *et al.* (2011), les quantités en éléments dissous dans la phase CO_2 dans nos expériences sont bien plus importantes que celles mesurées par Zakirov *et al.* (2007), qui ont étudié la solubilité du NaCl solide en l'absence d'eau cette fois-ci, et ce malgré les températures très élevées favorables à la volatilité des éléments (350-400°C) et pour des densités de CO_2 équivalentes (correspondant à des pressions de 300 à 670 bar) (Figure 32). Cette différence a été attribuée à la présence de H_2O (Rempel *et al.*, 2011), qui, comme indiqué en préambule de ce chapitre, a pour effet d'augmenter considérablement la dissolution des éléments dans le CO_2, en raison de la nature polaire des molécules de H_2O qui favorise notamment les interactions entre le soluté et le solvant (Wai et Wang, 1997 ; Liu *et al.*, 2001 ; Kersh *et al.*, 2004 ; Baltrusaitis et Grassian, 2010). Selon ces mêmes auteurs, le sodium est dissous dans le CO_2 sous forme de complexes $NaCl^0$ associés à une sphère de solvatation composée de molécules de CO_2 ($NaCl.mCO_2$) (Zakirov *et al.*, 2007), ou bien de molécules de CO_2 et de H_2O ($NaCl.nH_2O.mCO_2$) en présence d'eau (Rempel *et al.*, 2011). Aussi, il aurait été intéressant de pouvoir mesurer dans nos expériences à la fois les concentrations en Cl et en Na, pour tenter de vérifier ces hypothèses. D'importants signes de contamination (expérimentale et/ou analytique) en sodium ont cependant été détectés dans les échantillons analysés, rendant impossible toute tentative de corrélation entre concentrations en Cl et en Na dissous dans le CO_2. Des calculs réalisés sous *Arxim* pour les différentes conditions de pression et température investiguées dans nos expériences (30-140 bar et 40°C) permettent d'obtenir une première information concernant la spéciation de Na et Cl en phase aqueuse. Les résultats des différentes simulations ont montré que : i) le pH de la saumure à l'équilibre avec le CO_2 est d'environ 3 unités, et ii) les éléments sont présents principalement sous leurs formes ioniques Cl^- et Na^+ (1,51 $mol.L^{-1}$), suivis des espèces $NaCl^0$ (0,14 $mol.L^{-1}$) puis HCl ($0{,}11\times10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) en ce qui concerne le chlore (en très faible quantité cependant). Puisque seuls les complexes peuvent être solubilisés dans le CO_2 supercritique (du fait de la

neutralisation des charges, Morgenstern *et al.*, 1996), on peut *a priori* avancer que l'espèce $NaCl^0$ sera solubilisée majoritairement dans le CO_2, espèce qui ne représente cependant qu'une faible proportion du Cl dissous dans les saumures.

Enfin, compte-tenu des faibles quantités de Cl présentes dans nos différents échantillons, aucune mesure isotopique n'a pu être réalisée au cours de cette étude. Cependant, si fractionnement isotopique il y a, on peut d'ores-et-déjà imaginer que celui-ci aura un impact négligeable sur la composition de la saumure, au vu des concentrations en Cl mesurées dans la phase CO_2.

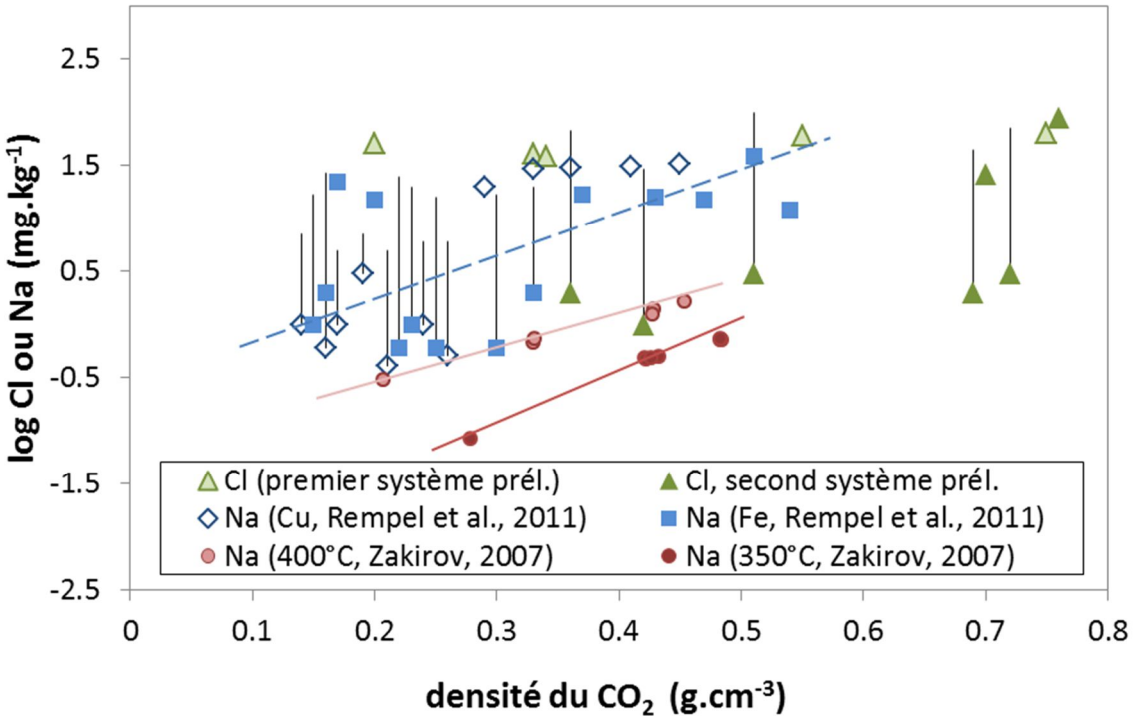


Figure 32 : Comparaison des concentrations en chlore dans la phase riche en CO_2 obtenues avec les deux systèmes de prélèvement (cette étude) avec les résultats obtenus pour le sodium par Zakirov *et al.* (2007) et Rempel *et al.*, (2011). Les concentrations sont représentées en fonction de la densité du CO_2. Les lignes tracées indiquent la corrélation obtenue entre les concentrations en Na et la densité du CO_2 (modifié d'après Rempel *et al.*, 2011)

3.4. Implications pour le stockage du CO_2

Dans le cadre d'une application de ces résultats à un contexte de stockage géologique du CO_2, un certains nombres de paramètres doivent être pris en compte. Il conviendra notamment de s'attacher à définir la relation entre le partitionnement de l'élément entre les deux phases (CO_2 et saumure) et la densité du CO_2, qui est fonction elle des conditions de pression et de température du réservoir. Dans notre étude en effet, du fait des incertitudes analytiques, la corrélation entre et la solubilité du chlore n'a pas pu être définie de la même manière que ce que Rempel *et al.* (2011) avait pu observer pour le sodium. La température peut également avoir un effet sur la volatilité des éléments, et ainsi augmenter leur solubilité dans le CO_2. Cet effet pourrait notamment être facilement étudié en reproduisant les mêmes expériences à différentes températures par exemple.

Un des autres paramètres à prendre également en compte lorsque l'on s'intéresse à l'application de ces données expérimentales à un site de stockage, concerne la présence d'autres espèces dissoutes dans les eaux de formation, qui vont potentiellement avoir un impact sur la spéciation des éléments d'intérêt. En fonction des espèces présentes (et notamment des métaux) ainsi que des conditions de pH – qui va être dépendant lui de la pCO_2 injectée mais également de l'effet tampon lié à la dissolution des carbonates dans les réservoirs –, différents complexes vont être formés, en particulier avec le Cl ($NaCl^0$, HCl, $CaCl_2$, $ZnCl_2$…). Ces phénomènes vont ainsi potentiellement avoir un impact sur les quantités solubilisées dans le CO_2. On se posera là encore la question d'un éventuel effet sur le fractionnement isotopique du chlore ; il sera cependant peu probable que les eaux de formation voient leur composition isotopique changer compte-tenu encore une fois des très faibles quantités solubilisées que nous estimons expérimentalement dans cette étude. En effet, en prenant comme exemple le site de Sleipner, la quantité de chlore solubilisée dans le CO_2 supercritique représentera moins de 0,01% du chlore contenu dans la saumure (formation d'Utsira, volume poral de $6{,}6\times10^8$ m^3 et 4,3 Mt de CO_2 injecté, Chadwivk *et al.*, 2004), et les modifications de composition isotopique seront ainsi minimes.

Conclusion

Dans ce premier travail expérimental, nous avons réalisé des expériences en autoclave afin d'étudier le partitionnement du chlore entre le CO_2 supercritique et une saumure dans des conditions de P-T représentatives d'un réservoir cible d'un stockage géologique. Le CO_2 supercritique est en effet connu pour ses capacités de solvant ; cependant, si la solubilité des espèces organiques est très bien documentée, peu d'études existent à ce jour concernant la solubilité des espèces ioniques, et encore moins concernant le chlore.

Nous avons ainsi réalisé des expériences en autoclaves consistant à mettre en présence une saumure NaCl (100 $g.L^{-1}$) avec du CO_2 supercritique. Des échantillons des différentes phases ont été prélevés par paire afin d'estimer le partitionnement du chlore. D'importantes contraintes analytiques sont apparues, et ce en raison de la présence de CO_2 dissous dans nos échantillons qui interfèrent dans les analyses par chromatographie ionique, mais également à cause des très faibles quantités de chlore dissoutes dans le CO_2 supercritique. Des incertitudes persistent sur ces résultats, notamment en ce qui concerne les quantités maximales solubilisables dans le CO_2 supercritique. Deux protocoles de prélèvement ont été testés afin de tenter d'améliorer la précision des résultats ; il s'avère que le montage expérimental peut encore être amélioré, notamment en dimensionnant au mieux les pièges de CO_2 (quantité de KOH utilisé dans les pièges), ainsi qu'en réduisant à son stricte minimum la ligne de prélèvement, et ce afin d'éviter au maximum à les phénomènes de condensation et de dépôt de chlore lors de la détente du gaz lors des prélèvements de CO_2.

Nos données ont été comparées avec les résultats de Rempel *et al.* (2011) qui ont réalisé des expériences similaires, résultats qui concernent cependant l'élément sodium. Nos résultats se sont avérés être dans la même gamme que ceux obtenus dans leur étude (solubilité et

coefficient de partitionnement $D^{CO2/liq}$). Si pour le sodium une corrélation positive avec la densité du CO_2 a pu être observée par Rempel *et al.* (2011), cette relation n'a pas pu être confirmée pour le chlore d'après nos résultats en raison des incertitudes sur nos mesures. Toutefois, pour les faibles densités correspondant à l'état gazeux, aucune trace de chlore n'a pu être détectée ni dans les pièges de KOH, ni dans les eaux de rinçage des tubings dans nos expériences. Pour les plus fortes densités en revanche, les quantités de chlore solubilisées dans le CO_2 supercritique apparaissent plus importantes, à l'instar de Rempel *et al.* (2011). Zakirov *et al.* (2007) et Rempel *et al.* (2011) suggèrent que le sodium (et donc également le Cl) est solubilisé dans le CO_2 supercritique sous forme de $NaCl^0$. Les calculs de spéciations réalisés sous *Arxim* montrent notamment qu'il s'agit de l'espèce neutre (et donc solubilisable dans le CO_2) majoritaire en solution, suivie de loin par HCl.

Au vu des quantités de chlore récupérées dans nos échantillons cependant, aucune mesure isotopique n'a pu être réalisée concernant la question d'un potentiel fractionnement isotopique occasionné par le changement de phase lors du partitionnement de l'élément entre la saumure et le CO_2 supercritique. Il est tout de même possible d'avancer l'hypothèse que si fractionnement il y a, compte-tenu des faibles quantités de Cl dissoutes dans le CO_2 (comme mesuré dans le cadre de cette étude), et ce quel que soit l'amplitude du fractionnement associé, les variations de compositions isotopiques de la saumure sont infimes.

Références bibliographiques

Altunin, V. V. (1975). Thermophysical properties of carbon dioxide.

Anovitz, L. M., Labotka, T. C., Blencoe, J. G., et Horita, J. (2004). Experimental determination of the activity-composition relations and phase equilibria of H_2O-CO_2-NaCl fluids at 500 C, 500 bars. Geochimica et cosmochimica acta, 68(17), pp. 3557-3567.

Baltrusaitis, J., et Grassian, V.H. (2010). Carbonic acid formation from reaction of carbon dioxide and water coordinated to $Al(OH)_3$: A quantum chemical study. Journal of Physical Chemistry, 114(6), pp. 2350-2356.

Bischoff, J. L., Rosenbauer, R. J., et Pitzer, K. S. (1986). The system NaCl-H_2O: relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquid-halite from 300 to 500 C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(7), pp. 1437-1444.

Carvalho, R. N., Moura, L. S., Rosa, P. T., et Meireles, M. A. A. (2005). Supercritical fluid extraction from rosemary (Rosmarinus officinalis): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. The Journal of Supercritical Fluids, 35(3), pp. 197-204.

Chadwick, R. A., Zweigel, P., Gregersen, U., Kirby, G. A., Holloway, S., et Johannessen, P. N. (2004). Geological reservoir characterization of a CO_2 storage site: the Utsira Sand, Sleipner, northern North Sea. Energy, 29(9), pp. 1371-1381.

Czarnacki, M., et Halas, S. (2012). Ab initio calculation of sulfur fractionation factor or H_2S in aqua-gas system. Chemical Geology, 318-319, pp. 1-5.

Duan, Z., et Sun, R. (2003). An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. Chemical Geology, 193, pp. 257-271.

Ellis, A. J., et Golding, R. M. (1963). The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions. American Journal of Science, 261(1), pp. 47-60.

Garcia, J. E. (2003). Fluid dynamics of carbon dioxide disposal into saline aquifers. Lawrence Berkeley National Laboratory.

Giunta, T. (2015). Contraintes sur la géochimie isotopique du Chlore et du Brome dans les eaux de sub-surface. Thèse de doctorat, IPGP.

Hoering, T. C., et Parker, P. L. (1961). The geochemistry of the stable isotopes of chlorine. Geochimica et Cosmochimica Acta, 23, pp.186-199.

Jacquemet, N., Pironon, J., et Caroli, E. (2005). A new experimental procedure for simulation of H2S+ CO2 geological storage. Application to well cement aging. Oil & gas science and technology, 60(1), pp. 193-203.

Kauffman, J.F. (2001). Quadrupolar solvent effects on solvation and reactivity of solutes dissolved in supercritical CO_2. The Journal of Physical Chemistry, 105(14), pp. 3433-3443.

Kersch C., Woerlee, G. F., et Witkamp, G. J. (2004). Supercritical fluid extraction of heavy metals from Fly Ash, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(1), pp. 190-196.

Kwak, J. H., Hu, J. Z., Hoyt, D. W., Sears, J. A., Wang, C., Rosso, K. M., et Felmy, A. R. (2010). Metal carbonation of forsterite in supercritical CO_2 and H_2O using solid state ^{29}Si, ^{13}C NMR spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry C, 114(9), pp. 4126-4134.

Liu, J., Wang, W., et Li, G. (2001). A new strategy for supercritical fluid extraction of copper ions. Talanta, 53(6), pp. 1149-1154.

Novič, M., Lečnik, B., Hudnik, V., & Pihlar, B. (1997). Carbonate interferences by ion chromatographic determination of anions in mineral waters. Journal of Chromatography A, 764(2), pp. 249-256.

Morgenstern, D. A., LeLacheur, R. M., Morita, D. K., Borkowsky, S. L., Feng, S., Brown, G. H., et Tumas, W. (1996). Supercritical carbon dioxide as a substitute solvent for chemical synthesis and catalysis. In ACS Symposium Series (Vol. 626, pp. 131-151).

Moriyoshi, T., Kita, T., et Uosaki, Y. (1993). Static relative permittivity of carbon dioxide and nitrous oxide up to 30 MPa. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 97(4), pp. 589-596.

Pokrovski, G. S., Roux, J., et Harrichoury, J. C. (2005). Fluid density control on vapor-liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. Geology, 33(8), pp. 657-660.

Raveendran, P., et Wallen, S. L. (2002). Cooperative C–H---O Hydrogen Bonding in CO_2-Lewis Base Complexes: Implications for Solvation in Supercritical CO_2. Journal of the American Chemical Society, 124(42), pp. 12590-12599.

Regnault, O. (2008). Etude de la réactivité de minéraux purs en présence de CO_2 supercritique: mesure de la cinétique de carbonatation de la portlandite. Thèse de Doctoral en Géosciences, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Regnault, O., Lagneau, V., et Schneider, H. (2009). Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO_2. Chemical Geology, 265(1), pp. 113-121.

Rempel, K. U., Liebscher, A., Heinrich, W., et Schettler, G. (2011). An experimental investigation of trace element dissolution in carbon dioxide: Applications to the geological storage of CO2. Chemical Geology, 289(3–4), pp. 224-234.

Richet, P., Bottinga, Y., et Javoy, M. (1977). A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fraction among gaseous molecules. Annual Reviews of Earth and Planetary Science, 5, pp. 65-110.

Rumpf, B., Nicolaisen, H., Öcal, C., et Maurer, G. (1994). Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: experimental results and correlation. Journal of solution chemistry, 23(3), pp. 431-448.

Schauble, H. P., Rossman, G. R., et Taylor, P. Jr. (2003). Theoretical estimates of equilibrium chlorine-isotope fractionations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(17), pp. 3267-3281.

Sharp, Z. D., Barnes, J. D., Fischer, T. P., et Halick, M. (2010). An experimental determination of chlorine isotope fractionation in acid systems and applications to volcanic fumaroles. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, pp. 264-273.

Springer, R. D., Wang Z., Anderko, A., Wang, P., et Felmy, A. R. (2012). A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H2O-rich to the CO2-rich regions. Chemical Geology, 322-323, pp. 151-171.

Spycher, N., Pruess, K., Ennis-King, J. (2003). CO_2-H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(16), pp. 3015–3031.

Spycher, N., et Pruess, K. (2005). CO_2-H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2. II. Partitioning in chloride brines at 12-100 °C and up to 600 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(13), pp. 3309-3320.

Srinivasan, K., Lin, R., Saini, S., Pohl, C. (2006). Coping with Dissolved Carbon Dioxide Gas in Suppressed Ion Chromatography. PITTCON Presentation, Dionex Corporation, Sunnyvale, USA.

Takenouchi, S., et Kennedy, G. C. (1964). The binary system H_2O-CO2 at high temperatures and pressures. American Journal of Science, 262(9), pp. 1055-1074.

Takenouchi, S., et Kennedy, G. C. (1965). The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. American journal of science, 263(5), pp. 445-454.

Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. Journal of the Chemical Society, pp. 562-581.

Wai, C. M., et Wang, S. (1997). Supercritical fluid extraction: metals as complexes. Journal of Chromatography A, 785(1), pp. 369-383.

Weiss, J. (1995). Ion Chromatography. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2nd ed., 1995, 91 p.

Wiebe, R., et Gaddy, V. L. (1940). The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40 and at pressures to 500 atmospheres. critical phenomena. Journal of the American Chemical Society, 62(4), pp. 815-817.

Zakirov, I. V., Sretenskaja, N. G., Aranovich, L. Y., et Volchenkova, V. A. (2007). Solubility of NaCl in CO_2 at high pressure and temperature: first experimental measurements. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, pp. 4251-4255.

Zuddas, P., Rillard, J., Charoenjit, K., et Toulhoat, P. (2014). Limiting the risk inherent to geological CO_2 storage: The importance of predicting inorganic and organic chemical species behavior under supercritical CO_2 fluid conditions. Greenhouse Gases: Science and Technology, 4(2), pp. 200-209.

CHAPITRE 4 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PERCOLATION ET DE LA DIFFUSION D'UNE SAUMURE REACTIVE AU SEIN D'UN MILIEU POREUX - IMPACT SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CHLORE

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des études expérimentales préliminaires réalisées dans le cadre de l'étude du fractionnement isotopique du chlore au cours de la migration d'une saumure par percolation ou par diffusion à travers un milieu poreux représentatif d'un réservoir géologique.

A la limite du panache de CO_2 supercritique, la saumure *in situ* est en effet repoussée par la pression générée par l'injection du CO_2 et par les écoulements régionaux lorsque ceux-ci existent. La dissolution de quantités massives de CO_2 va entraîner une acidification conséquente de la saumure, et les minéraux carbonatés être de ce fait dissous rapidement (Gaus *et al*, 2010), provoquant de cette manière une augmentation de porosité et de perméabilité du milieu poreux. Lorsque les conditions thermodynamiques sont favorables cependant, des réactions de précipitation peuvent également se produire à partir des ions mis en solution, et être ainsi à l'origine d'une cimentation partielle du réservoir. Le CO_2 est par la suite transporté exclusivement sous forme dissoute par advection puis diffusion vers les zones éloignées du puits d'injection, où le déséquilibre géochimique sera plus faible. Ce faible déséquilibre pourra toutefois, sur le long terme, entraîner par des réactions de dissolution et/ou de précipitation minérales des modifications conséquentes des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux.

Il s'agit ainsi à travers l'approche expérimentale adoptée d'observer les relations entre l'altération des propriétés pétrophysiques (porosité et perméabilité) de la roche en présence d'un fluide réactif – en l'occurrence une saumure saturée en CO_2 dissous – et les variations éventuelles de composition isotopique du chlore suite à des phénomènes de fractionnement isotopique induits par le transport, et notamment par la diffusion. Le transport de solutés est en effet considéré comme une combinaison entre advection et diffusion. Si l'advection est définie comme un type de transport conservatif – l'ensemble fluide et solutés se déplace sous l'effet d'un gradient de pression – et ne saurait par conséquent fractionner des rapports isotopiques des espèces dissoutes, la diffusion peut être quant à elle à l'origine de large fractionnements isotopiques au cours du transport. Celle-ci est en effet générée par des gradients de concentration au sein du liquide même, soit des processus contrôlés cinétiquement du fait de la dépendance à la masse des espèces dissoutes. Aussi, si au cours d'une injection de CO_2 le transport de matière sera essentiellement dominé par l'advection (en particulier dans la zone proche puits), il convient de déconvoluer les deux composantes de ce transport afin de caractériser au mieux les processus occasionnés par une injection de CO_2. Le processus de diffusion pourra par ailleurs devenir le mécanisme dominant lorsque les vitesses de déplacement du fluide deviennent faibles voire nulles (dans les zones les plus éloignées du point d'injection, voire même dans le cas du *caprock* au toit du réservoir).

Le *workflow* expérimental des expériences de percolation ainsi que celui des expériences de diffusion présentées dans ce chapitre, passe ainsi par une caractérisation précise du milieu poreux avant et après altération, et par l'étude de l'évolution des compositions géochimiques et isotopiques des fluides. D'autres traceurs géochimiques (intrinsèques au milieu poreux et externes) ont également été suivis pour aider à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

1. Expériences de percolation

Les expériences de percolation présentées ici ont été réalisées en collaboration avec l'Université de Montpellier avec la participation de Marguerite Godard, Philippe Gouze, Linda Luquot et Richard Leprovost.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, notamment lors de l'injection de CO_2 dans les réservoirs de stockage, les expériences ont été réalisées sur un dispositif expérimental développé à l'Université de Montpellier (ICARE 1) et qui permet de procéder à des expériences de percolation réactive. Le fluide injecté à travers des échantillons naturels de roches sédimentaires est en effet mis à l'équilibre avec une phase de CO_2 gazeux ou supercritique grâce à un dispositif de pompes particulier, décrit ci-après. Le banc ICARE 1 permet ainsi de travailler dans des de pression et de température analogues à celles d'un réservoir (possibilité de monter jusqu'à 200°C et 200 bar).

Deux types d'expériences ont été lancées dans le cadre des expériences de percolation : une première (Px-1) à pression de CO_2 constante (P_{CO2} = 90 bar) et à une température de 40°C, pour reproduire le cas d'une injection au sein d'un réservoir ; et une seconde (Px-2) à différents paliers de pression entre 0 et 30 bar de CO_2 (paliers de 5 bars), toujours à une température de 40°C, afin de simuler cette fois-ci des conditions rencontrées dans une zone éloignée du puits d'injection, voire au niveau d'un aquifère secondaire (arrivée progressive du fluide chargé en CO_2).

1.1. Présentation du banc expérimental ICARE 1

Le banc expérimental ICARE 1 est un banc de percolation haute température et haute pression (HT, HP) développé à l'Université de Montpellier. Les descriptions du dispositif expérimental présentées ci-après (Figure 33) sont extraites de la thèse de Luquot (2009).

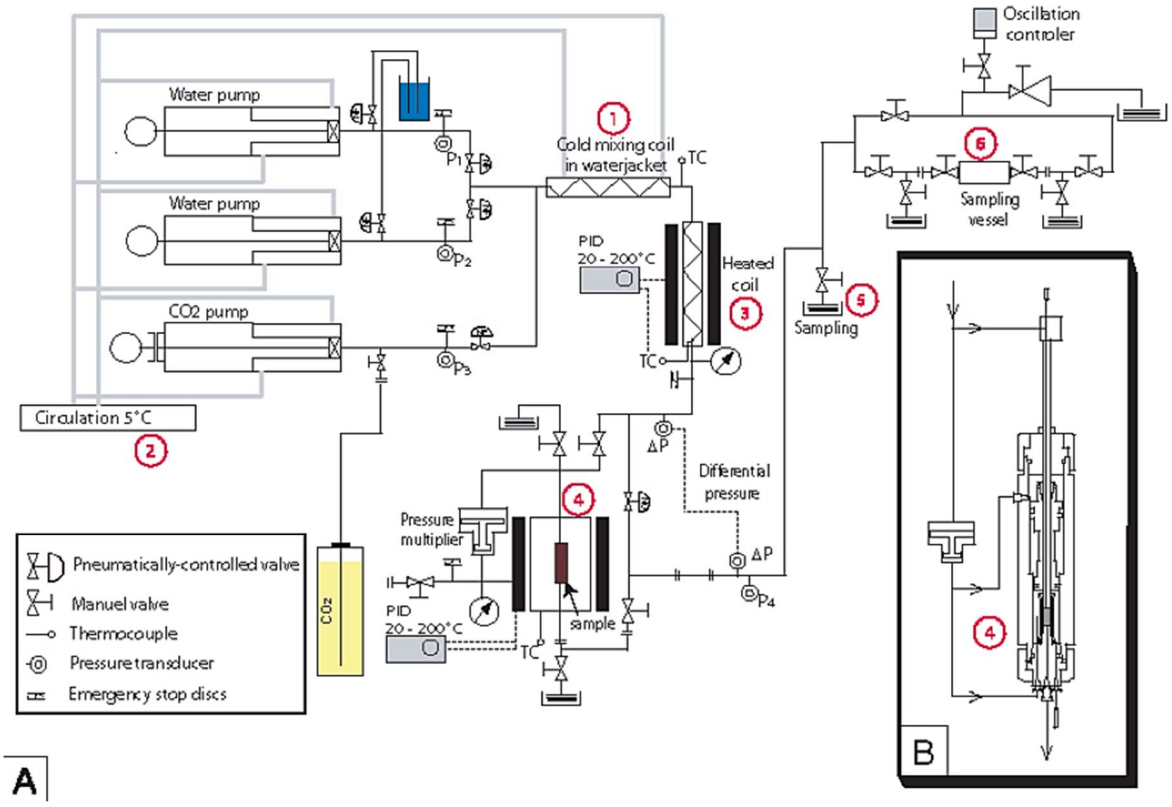


Figure 33: A) Schéma du dispositif expérimental ICARE 1 ; B) Schéma détaillé de la cellule de percolation couplée au multiplicateur de pression (Luquot, 2009)

L'appareillage en question est composé de trois pompes à piston motorisées de 25 cm^3 chacune, deux d'entre elles étant destinées à la solution aqueuse et la troisième au CO_2 liquide. Le circuit en sortie de pompes est composé d'un serpentin long de 10 m servant de mélangeur à froid pour l'eau et le CO_2 liquide (1) ; l'ensemble pompes-serpentin est muni d'un circuit de refroidissement (2) permettant de maintenir une température constante de 5°C. Une fois le CO_2 dissout dans le solvant, le mélange traverse un deuxième serpentin (3) long de 7 m régulé en température par un régulateur PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée). A la sortie de celui-ci, le liquide est alors dans les conditions de température et de pression de l'expérience. Le processus de mélange permet d'obtenir un fluide fortement chargé en CO_2 dans les conditions de pression et de température supercritique sans que celui-ci ne passe par ce domaine comme expliqué dans le diagramme de phase présenté ci-dessous (Figure 34) :

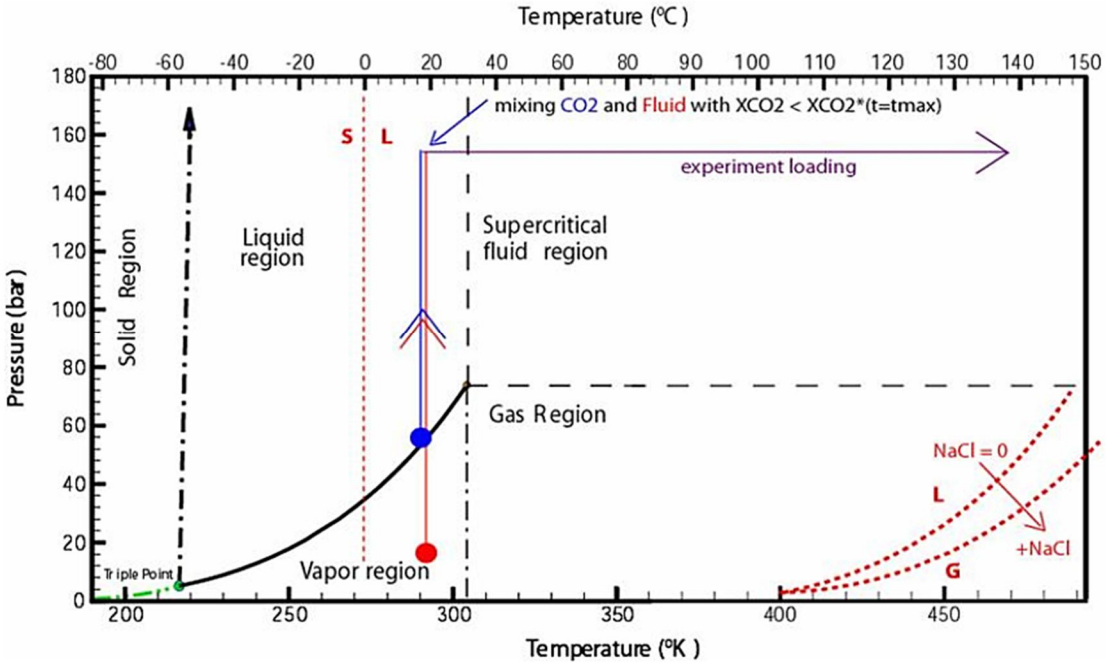


Figure 34 : Diagramme P-T illustrant le protocole de mélange CO_2-saumure

Une fois le mélange réalisé, la solution aqueuse percole alors dans l'échantillon poreux situé dans la cellule de confinement thermostatée (4). Le prélèvement du fluide en question se fait à pression atmosphérique en sortie du banc expérimental à l'aide d'une micro-vanne pointeau (5) ou dans les conditions de pression de l'expérience (6). Le banc expérimental est d'autre part composé de multiples capteurs de pression et de température en différents points stratégiques ainsi que d'un multiplicateur de pression nécessaire au confinement de l'échantillon percolé. Le multiplicateur a pour rôle de fournir à un circuit annexe une pression toujours 10% supérieure à la pression d'injection. Ce circuit annexe alimente deux volumes « morts » de la cellule de confinement enveloppant l'échantillon d'une part (confinement radial) et au-dessus du piston d'injection d'autre part (confinement axial). Un capteur différentiel permet de mesurer en continu la variation de pression ΔP entre l'amont et l'aval de l'échantillon. Une vue d'ensemble et détaillée du dispositif expérimental est présentée en Figure 35.

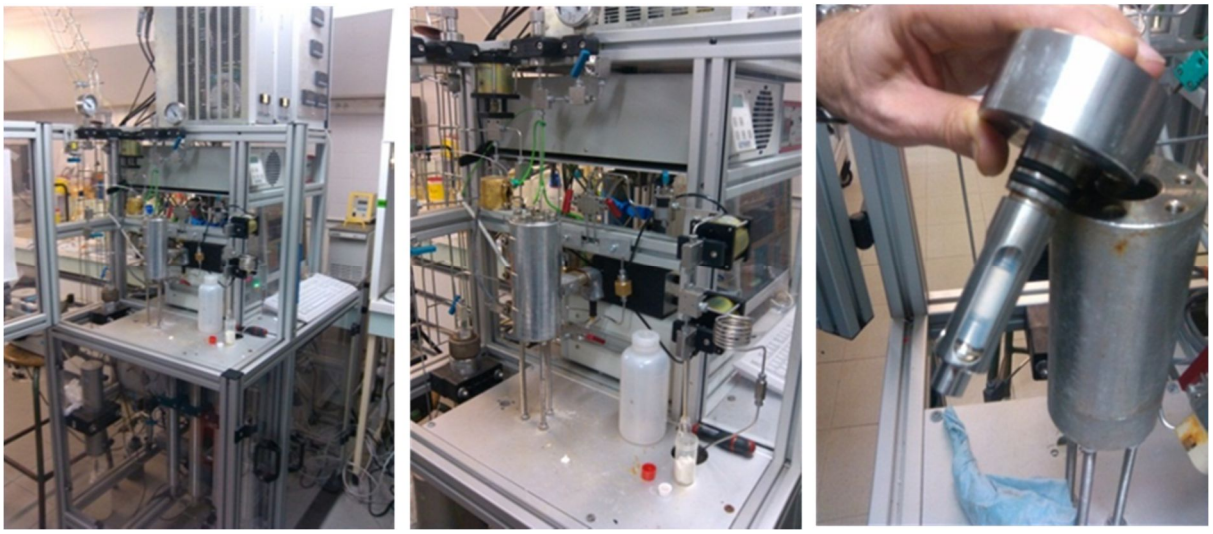


Figure 35 : A gauche : vue d'ensemble du banc ICARE 1 ; au centre : cellule de confinement de l'échantillon et dispositif de prélèvement des échantillons liquides en sortie de cellule ; à droite : positionnement de l'échantillon étudié (9 mm x 20 mm) dans la cellule de confinement

L'injection de fluide se fait à débit constant via les trois pompes à piston. Deux d'entre elles fonctionnent en alternance afin d'injecter le fluide en continu. Le remplissage des pompes et la vidange dans le circuit sont assurés grâce à des électrovannes. Le dispositif permet de réaliser des expériences avec différentes pressions partielles de CO_2 tel que $P_{CO2} < P_{totale}$. Il est possible d'injecter la solution saline saturée en CO_2 à des débits pouvant aller de 0.1 $mL.min^{-1}$ à 1.5 $mL.min^{-1}$, ce qui correspond à des perméabilités maximales et minimales de 200 mD et 0.2 mD. Le système d'acquisition et de pilotage a été développé sous *LabView* et permet le contrôle du banc expérimental que ce soit au niveau de l'injection (vitesse d'injection, fraction de CO_2 injectée), de la prise de mesures et de l'enregistrement des paramètres (température, pression, ΔP).

1.2. Expériences précédentes réalisées avec le dispositif ICARE

Les différentes expériences menées notamment par Luquot *et al.* (2009 ; 2014) sur banc de percolation ont été réalisées dans le but de caractériser le transport et les variations des paramètres structuraux d'une roche réservoir au cours de l'injection d'une saumure riche en CO_2. Les conditions utilisées dans les différentes études ont été choisies pour reproduire les conditions acides *in situ* dans des réservoirs carbonatés ou silicatés, et ce en faisant varier les P_{CO2} et les débits d'injection de la saumure en vue d'obtenir une description détaillées des processus de transfert de masse qui sont attendus proches du puits d'injection (forte P_{CO2} et débit important) et à des distances de plus en plus éloignées du puits (faible P_{CO2} et faible débit). Ayant nous-mêmes travaillé au cours de notre travail de thèse sur des carbonates, nous nous limiterons ainsi à une présentation non exhaustive des résultats obtenus par Luquot *et al.* (2009 ; 2014) concernant ce même type de roche.

Luquot *et al.* (2009) ont notamment réalisé des expériences de percolation réactive à travers des échantillons de calcaire de Mondeville (Bassin de Paris) de porosité initiale comprise entre 6,8 et 7,1%, et de perméabilité initiale comprise entre 35 et 180 mD. Ces expériences ont été menées dans des conditions d'un site de stockage (100°C et 120 bar), à des pressions

de CO_2 et des débits variables (7,5 à 100 bar, et 36 à 68,4 $cm^3.h^{-1}$) afin de simuler l'éloignement au puits d'injection (P_{CO2} et débit décroissants). Des phénomènes de dissolution plus ou moins important ont pu être observés au cours des différents essais, de même que des phénomènes de précipitation pour les pressions de CO_2 les plus faibles. L'étude approfondie de ces expériences a permis de mettre en évidence l'importance de ces processus de dissolution/précipitation minérales sur l'évolution de la perméabilité, et ce à partir du suivi continu des différents paramètres *via* des mesures de débit, le suivi géochimique (concentrations en Ca et Mg) et les observations par microtomographie RX. Luquot *et al.* (2009) ont notamment observé que suivant l'agressivité du fluide, le débit d'injection ainsi que l'hétérogénéité du milieu poreux, la relation reliant la perméabilité à la porosité variait de manière importante pour un même type de roche. Ces observations revêtent une importance primordiale en particulier dans les modèles, où la relation perméabilité-porosité (k-ϕ) est couramment décrite par la loi de Kozeny-Carman (Dullien 1992 ; Pape *et al.,* 1999).

Une seconde série d'expérience réalisée sur un autre type de calcaire (porosité de 14% et perméabilité de 0.25 mD), toujours dans les mêmes conditions de réservoir, a été menée cette fois-ci à débit constant (5 $cm^3.h^{-1}$) afin d'investiguer l'effet de la P_{CO2} (de 0,34 à 34 bar, soit des conditions pH variant de 5,4 à 3,5). Là encore, la plus forte augmentation de perméabilité a été mesurée pour les plus fortes P_{CO2}, en lien avec une dissolution localisée, tandis que pour les plus faibles P_{CO2}, la dissolution est apparue plus homogène. Les analyses combinées de la géométrie du réseau poreux et des mesures macroscopiques ont montré que cette P_{CO2} régule les changements de tortuosité durant la dissolution. Il est ainsi apparu que la tortuosité ne varie pas sensiblement pour les fortes P_{CO2} en raison de la formation de *wormhole*, alors qu'il s'agit du paramètre principal contrôlant l'évolution de la perméabilité durant les expériences à plus faibles P_{CO2} (dissolution homogène).

1.3. Méthode expérimentale

Les échantillons utilisés dans nos deux expériences Px-1 et Px-2 sont des carottes de carbonate de Lavoux de diamètre de 9 mm et de longueur de 20 mm. Ces dimensions nous ont permis d'utiliser la microtomographie RX pour obtenir une image 3D du réseau poral, comme prévu dans le *workflow* expérimental décrit ci-dessous (Figure 36). L'imagerie 3D des échantillons permet ainsi de connaître la porosité des échantillons avant chaque expérience et de vérifier à cette occasion leur homogénéité, mais également d'investiguer l'état de la structure poreuse après expérience.

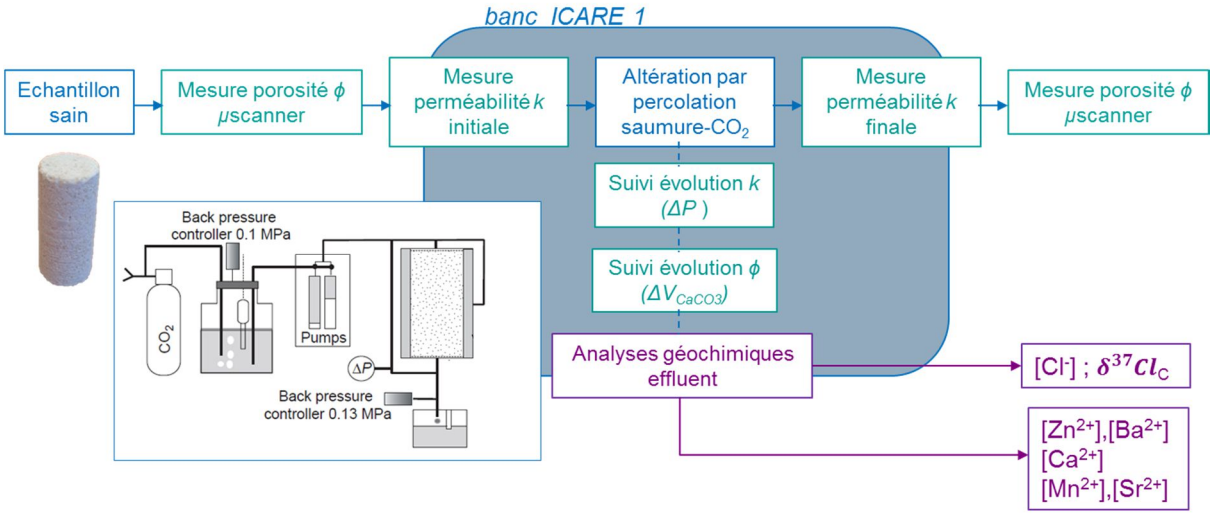


Figure 36 : Workflow expérimental établi pour les expériences de percolation

1.3.1. Roche étudiée

L'objectif étant de caractériser les conséquences de l'injection de CO_2 dans les réservoirs carbonatés, nous avons orienté nos recherches vers des échantillons de carbonates ayant une perméabilité et une porosité initiales compatibles avec les dispositifs. Les expériences ont ainsi porté sur du calcaire de Lavoux, roche dont l'homogénéité microstructurale nous assurait une bonne reproductibilité pour nos différentes études expérimentales (percolation mais aussi diffusion). Le carbonate de Lavoux est par ailleurs très étudié à IFPEN, et de nombreuses données concernant ses caractéristiques sont ainsi disponibles (*e.g.* Bemer et Lombard, 2010 ; Fleury *et al.*, 2007 ; Radilla *et al.*, 2010). Les données présentées ci-après sont une compilation des analyses effectuées au cours d'études précédentes (*e.g.* Zinsmeister, 2013 ; Auffray, 2014) sur les mêmes carbonates que ceux qui sont utilisés au cours de nos expériences. Ces données permettent d'avoir une caractérisation initiale bien précise du système étudié.

Les blocs de carbonates proviennent de la région de Poitiers, au sud-ouest du Bassin Parisien. Le calcaire de Lavoux appartient à la formation du Dogger et doit son caractère oolithique à son origine récifale. Les différentes observations par microscopie optique et MEB (Figure 37) (Zinmeister, 2012 ; Auffray, 2014) ont montré que la roche est constituée d'oolithes de 200 à 400 µm prises dans un ciment matriciel. Des cristaux automorphes de quartz peuvent également être observés. Les analyses par DRX réalisées par Auffray (2014) ont en effet montré que le carbonate de Lavoux était constitué à près de 95% de calcite et de 5% de quartz, tandis que des analyses EDX réalisées en complément des observations MEB mettent en évidence la présence d'autres éléments comme le Fe, Mg et Al. Les résultats Rock-Eval ont permis quant à eux de conclure à l'absence de matière organique.

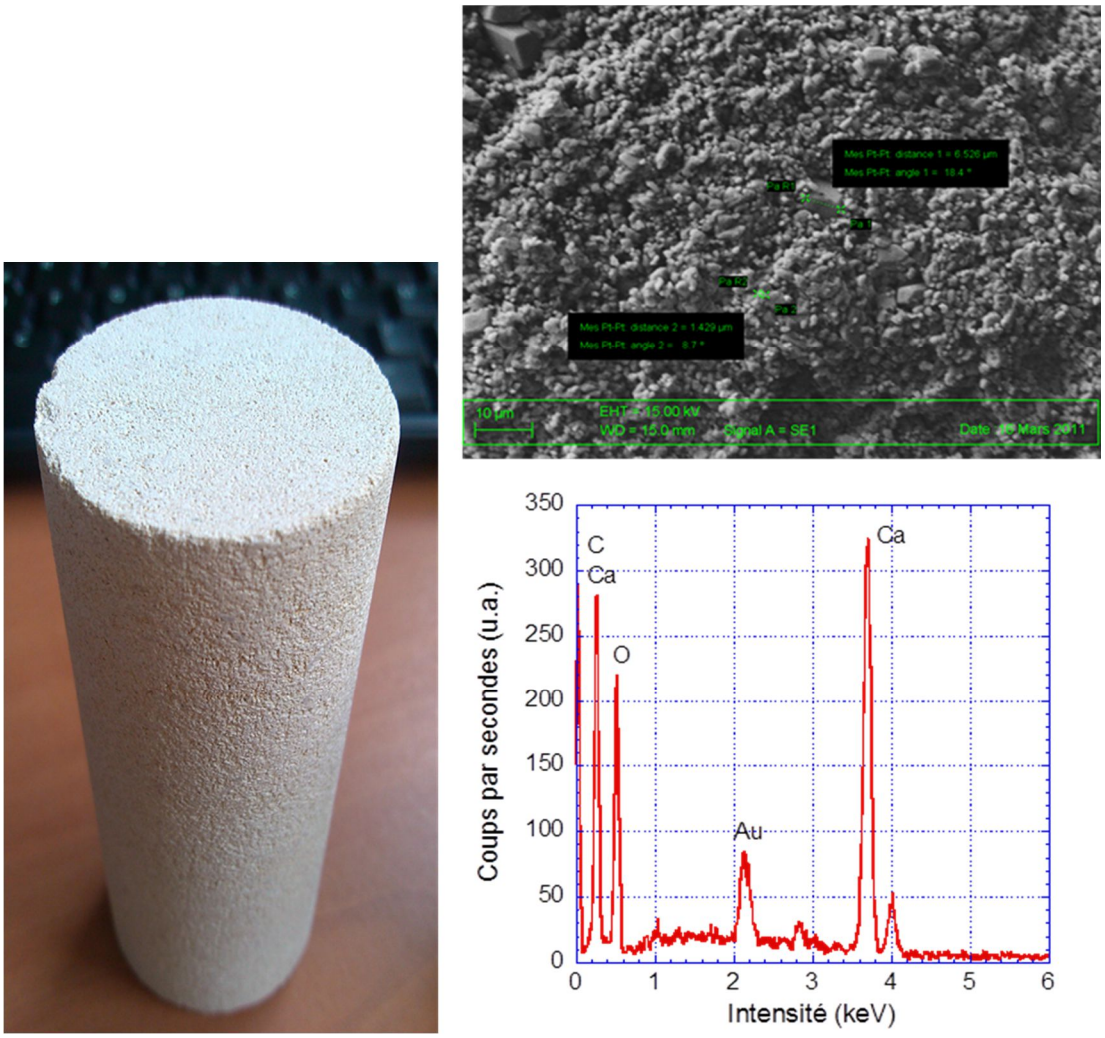


Figure 37 : A gauche : aspect d'une carotte de carbonate de Lavoux. En haut à droite : surface oolithique observée au MEB. En bas à droite : analyse EDX de la zone observée

Les teneurs en éléments trace du calcaire de Lavoux ont été également analysées par ICP-MS par Auffray (2014) après attaque à l'acide suivant la méthode décrite par Le Pape *et al.* (2012). Les résultats de ces analyses sont présentées dans le tableau qui suit :

Tableau 5 : Teneurs en éléments traces des carbonates de Lavoux mesurées par ICP-MS (erreur analytique de 5%)

Eléments	*Lavoux (ppm)*
V	5.75
Cr	9.32
Mn	33.41
Fe	1347.64
Co	0.77
Ni	5.23
Cu	1.27
Zn	30.34
As	1.26
Se	1.77
Sr	160.56
Ag	0.02
Cd	0.41
Sb	0.05
Ba	2.23
Pb	0.43

Les échantillons issus du même bloc de Lavoux ont montré une porosité connectée d'environ 25%, d'après différentes mesures réalisées par mesure de porosité à l'eau (ce travail de thèse) ou par injection de mercure (Auffray, 2014). Cette dernière technique a notamment montré une distribution bimodale de la porosité avec des pores de taille comprise entre 0.002 µm < r < 2 µm et entre 2 µm < r < 50 µm. Les mesures de perméabilité indiquent en général une perméabilité comprise entre 90 et 120 mD (*e.g.* Zinsmeister, 2013).

1.3.2. Solutions utilisées dans les expériences

Pour les deux expériences, les solutions percolantes (eau utilisée pour les mesures de perméabilité et saumure pour les expériences à proprement dites) ont été réalisées pour être à l'équilibre avec le minéral. Elles ont été préparées en mettant dans 5 litres d'eau déionisée de la poudre de carbonate de Lavoux. La roche a été broyée le plus finement possible et ajoutée en quantités supérieures à celle requise pour la saturation. Après environ une semaine d'équilibration, la solution est ensuite filtrée avant d'être injectée dans le réservoir. La saumure NaCl enrichie en Zn et Ba (10^{-5} mol.L^{-1}) a été préparée à partir de cette eau équilibrée avec le carbonate en y a ajoutant du sel NaCl cristallin industriel *Puratronic*® (pureté de 99.9999%) et à partir de solutions mères à 50 ppm de zinc et de baryum.

1.3.3. Lancement des expériences de percolation

La préparation du banc expérimental nécessite un peu plus d'une journée, sans compter les étapes de rinçage du banc. L'échantillon est tout d'abord placé dans la cellule de percolation, puis les trois pompes du dispositif sont vidées et placées en butée. Le vide est alors fait dans l'ensemble du dispositif (cellule de percolation, pompes, multiplicateur de pression, serpentins,…). Une fois le vide atteint, le dispositif est rempli d'eau à l'équilibre et l'échantillon est saturé avec cette même eau. L'ensemble du banc expérimental est alors monté lentement sous pression (P_{totale} de 120 bar) ainsi que le confinement via le multiplicateur de pression. Une fois la pression d'expérience atteinte, le serpentin et la cellule

de percolation sont chauffés jusqu'à la température d'expérience souhaitée. La pression du circuit est régulée pendant la chauffe pour être maintenue à pression d'expérience. A cette étape, l'injection de l'eau à l'équilibre est enclenchée et le différentiel de pression mesuré pour différents débits appliqués afin de procéder à une mesure de perméabilité initiale (*cf* description de la méthode au paragraphe suivant).

Une fois l'acquisition terminée, les deux pompes à eau sont cette fois-ci remplies avec la saumure à 100 g/L de NaCl, tandis que la troisième pompe consacrée au CO_2 est remplie lentement à froid de CO_2 liquide. L'injection de la saumure chargée en CO_2 est alors enclenchée. Le fluide percolé est échantillonné en vue d'être analysés par la suite par AAS (teneurs en Ca), ICP-MS (teneurs en Mn, Sr, Zn et Ba), chromatographie anionique et spectrométrie de masse pour les concentrations en Cl^- et mesures des compostions isotopiques.

Après chaque expérience, les échantillons solides percolés sont récupérés et une nouvelle fois microtomographié afin de mesurer l'évolution des propriétés structurales après altération.

1.3.4. Suivi des grandeurs macroscopiques : k et ϕ

L'évolution de la perméabilité et de la porosité d'un milieu poreux peut être attribuée aux processus de dissolution ou de précipitations minérales générées par les interactions CO_2-eau-roche. Ces phénomènes sont étudiés ici à travers les mesures de variation de perméabilité (à partir de la mesure des différentiels de pression) et de porosité de l'évolution à partir cette fois-ci des mesures de concentration en Ca dans l'effluent ainsi que par l'analyse des images tomographique par rayon X. De par la nature non destructive de la microtomographie RX, l'impact des réactions géochimiques tout au long de l'échantillon poreux et les changements morphologiques associés peuvent être observés. Il est donc possible de cette manière d'étudier l'action des réactions chimiques sur les modifications structurales et les variations de porosité et perméabilité.

Les mesures de perméabilités initiale et finale ont été réalisées par la méthode des mesures de pression différentielle à débit constant (Figure 38). La différence de pression créé par l'écoulement du fluide à travers l'échantillon est enregistré par un capteur placé entre l'amont et l'aval de l'échantillon. On impose alors une succession de débits croissants puis décroissants. La valeur moyenne de la différence de pression pour un débit donné est alors déterminée et permet ensuite d'extraire la pente de la droite $Q/\Delta P$ permettant de calculer la perméabilité de l'échantillon suivant la relation de Darcy. Les effets de salinité et de température sur la viscosité du fluide sont pris en compte à partir des corrélations de Kestin *et al.* (1981).

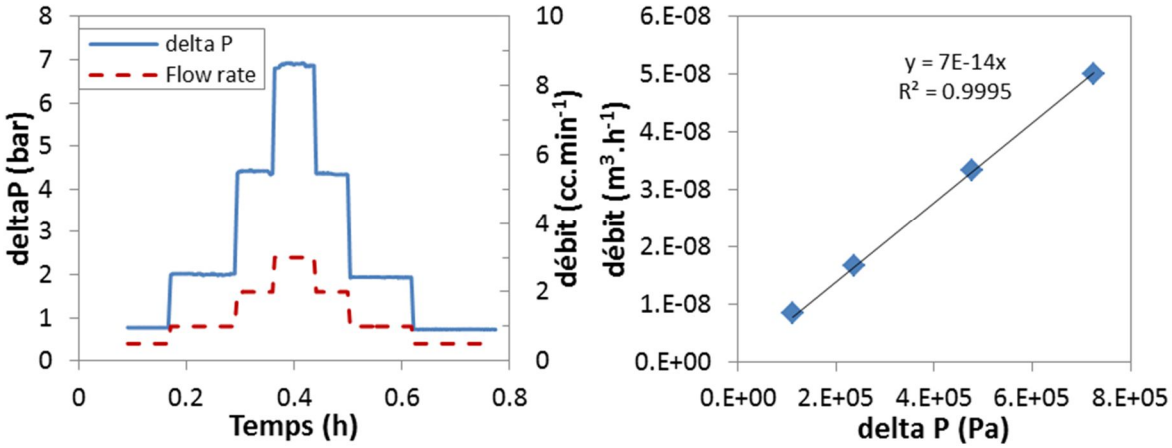


Figure 38 : Mesure type de perméabilité par la méthode des débits constants (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 cc.min^{-1}). A gauche : exemple d'une mesure des différentiels de pression sur un des échantillon de Lavoux étudié (Px-2) à 120 bar de confinement. A droite : résultat du traitement des données de ΔP pour le calcul de la pente de la droite Q/ΔP servant au calcul de la perméabilité

Les variations de perméabilité *k(t)* sont également mesurées tout au long de l'expérience de percolation via la mesure de la pression différentielle entre l'entrée et la sortie de l'échantillon percolé.

La porosité est mesurée *via* l'imagerie tomographique avant et après chaque expérience. La variation de porosité au cours du temps $\phi(t)$ est obtenue également par l'analyse chimique du fluide percolé. En effet, étant donné que les échantillons étudiés sont composés essentiellement de calcite, il est possible de calculer le volume de carbonate de calcium dissous (V_{CaCO3}) de la manière suivante :

$$V_{CaCO_3} = \frac{\Delta Ca.\, Q.\, \Delta t.\, M_{CaCO_3}}{M_{Ca} \cdot \rho_{CaCO_3}} \qquad (4.1)$$

avec ΔCa la concentration en Ca^{2+} dans la solution en sortie (ppm), Q le débit (cm^3.min^{-1}) Δt l'intervalle de temps (min), M la masse molaire (g.mol^{-1}) et ρ_{CaCO_3} la masse volumique du carbonate de calcium (2.7 g.cm^{-3}). La porosité macroscopique de l'échantillon est alors obtenue pour chaque temps t par la relation :

$$\phi = \phi_0 + 100 \times \frac{V_{CaCO_3}}{V} \qquad (4.2)$$

avec ϕ_0 la porosité initiale.

1.4. Résultats et discussion

Les résultats présentés par la suite correspondent ainsi aux deux expériences de percolation réalisées à des P_{CO2} différentes afin de représenter les conditions représentatives de la zone proche du puits (90 bar, Px-1) et des zones plus éloignées du point d'injection, simulée à

partir de la mise en place d'un palier de pression (de 0 à 30 bar, Px-2). Le débit d'injection est identique dans les deux cas (5 cc.min^{-1}), et ce afin de visualiser au mieux l'effet de la P_{CO2} sur les évolutions du milieu poreux, mais également afin d'avoir un débit permettant de mesurer des delta P (et donc l'évolution de la porosité) dans les conditions expérimentales utilisées. L'expérience Px-1 s'est déroulée sur environ deux heures avant que la percée de CO_2 ne se produise, tandis que l'expérience Px-2 a duré elle environ quatre heures.

Les expériences de percolations réalisées ont montré d'importants phénomènes de dissolution au cours de la percolation de la saumure réactive, visibles notamment au travers des variations de porosité et de perméabilité des échantillons, ainsi que des évolutions des teneurs en éléments dissous des effluents.

La Figure 39 montre les reconstructions 3D de la porosité engendrée par la percolation de la saumure réactive pour les deux expériences et obtenues à partir des acquisitions microtomographiques sur les échantillons. Sur ces images, l'altération du milieu poreux par dissolution des minéraux est bien mise en évidence.

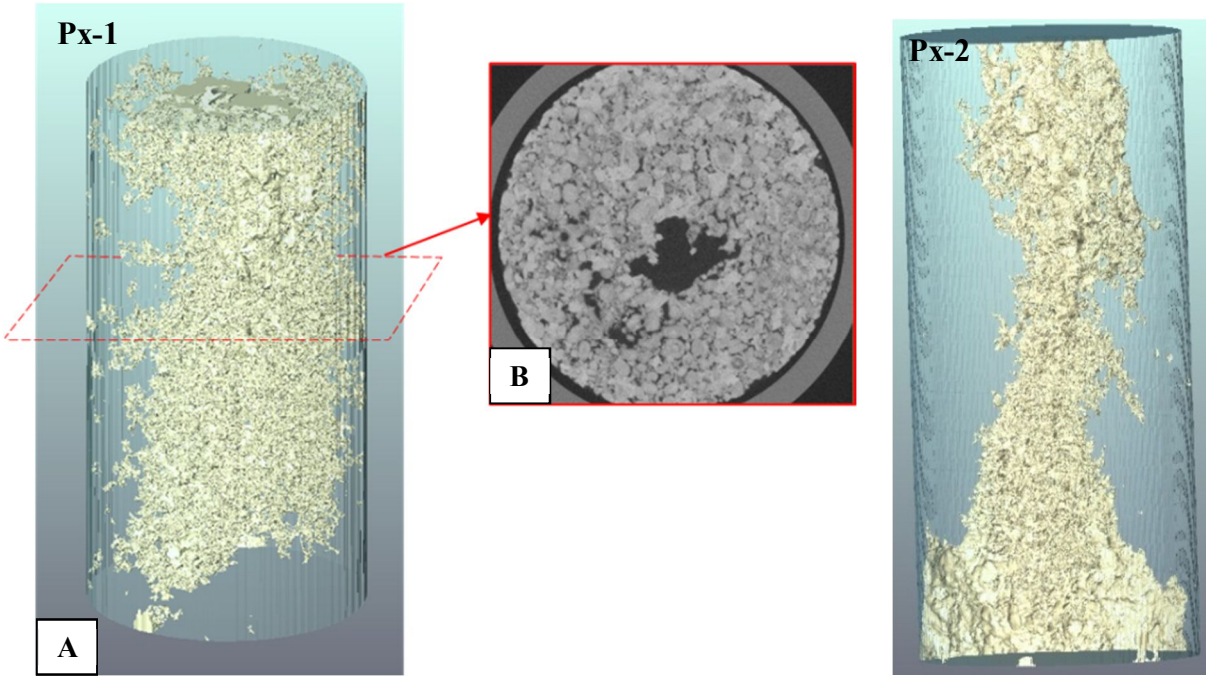


Figure 39 : à gauche : (A) reconstruction 3D de la porosité engendrée par la percolation du fluide réactif (saumure-CO_2) à pCO_2 90 bar - 40°C, et (B) image acquise au microscanner ayant servi à la reconstruction du volume 3D ; le wormhole principal est bien visible en niveau de gris foncé. A droite : reconstruction 3D de l'échantillon de l'expérience Px-2 (chemin préférentiel beaucoup moins ramifié que pour l'expérience Px-1)

1.4.1. Bilans chimiques

Le temps $t = 0$ indiqué sur les différentes figures présentées par la suite correspond au temps où la saumure riche en CO_2 commence à percoler dans l'échantillon. L'évolution temporelle des variations de concentration est exprimée en $\Delta C_i(t) = C_i(t)_{out} - C_i(t)_{in}$ où i correspond à l'espèce considérée.

Les deux expériences montrent un processus de dissolution, avec un $\Delta Ca(t)>0$ (Figure 40), et les réactions de dissolution se déroulent loin de l'équilibre géochimique. Pour Px-1, on observe en début d'expérience une augmentation de la concentration en Ca en sortie d'échantillon suivie d'une stabilisation puis d'une baisse de concentration. Ces variations peuvent être expliquées par un phénomène de dissolution de la calcite lors de l'arrivée de la saumure réactive, qui tend ensuite à diminuer du fait de la réduction de la surface réactive disponible. On observe en effet sur les reconstructions 3D (Figure 39) de l'échantillon la formation d'un chemin de dissolution préférentiel de taille importante. De ce fait, les molécules réactives auront beaucoup plus de chemin à parcourir notamment par diffusion pour atteindre les sites réactifs. Pour l'expérience Px-2, les concentrations en Ca indiquent une dissolution beaucoup plus progressive des minéraux du milieu poreux, avec une augmentation plus importante après deux heures d'expériences, qui coïncide avec des P_{CO2} plus importante (atteinte du palier de 20 bar). Ce relargage de Ca tend ensuite à diminuer en fin d'expérience, probablement en raison là aussi d'une diminution de surface réactive, comme cela avait été observé pour Px-1. Un chemin préférentiel s'est également formé, qui s'avère cependant beaucoup moins ramifié que dans le cas précédent, offrant de cette manière moins de surface réactive disponible à la dissolution.

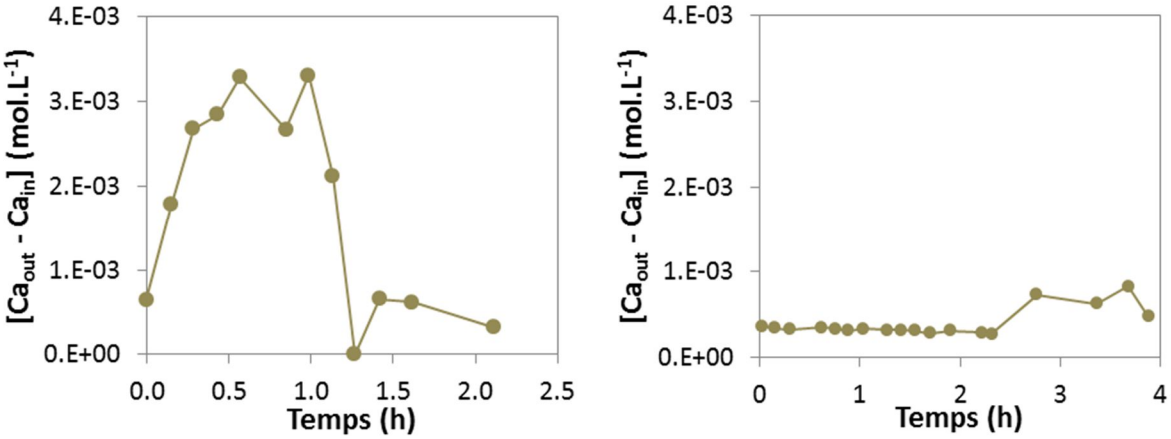


Figure 40 : Evolution des concentrations en Ca au cours des expériences Px-1 (P_{CO2} de 90 bar) (à gauche) et Px-2 (P_{CO2} de 0 à 30 bar) (à droite)

En ce qui concerne les traceurs intrinsèques du carbonate étudié, à savoir le Mn et le Sr (Figure 41), là encore, les évolutions des concentrations de ces deux éléments indiquent un phénomène de dissolution du milieu poreux. L'évolution des concentrations en Sr (jusqu'à environ 9×10^{-6} mol.L^{-1}) semble parfaitement corrélée avec celle du calcium, et paraît donc refléter les modifications des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux.

Pour l'expérience Px-1, le Mn apparaît en revanche très peu relargué en comparaison (jusqu'à 3×10^{-6} mol.L^{-1}), et ce en tenant compte du fait qu'il est présent initialement en quantité moindre dans la matrice carbonatée (33 ppm contre 161 ppm pour le Sr). Le Mn est principalement libéré lors d'un pic apparaissant après une heure de percolation et correspondant à la percée de CO_2. Pour l'expérience Px-2, là encore, très peu voire quasiment pas de Mn est libéré lors du passage de la saumure réactive. Afin de tenter d'expliquer ces

observations, il faudrait notamment connaître la distribution de l'élément dans la matrice carbonatée (présence plutôt dans les grains que dans le ciment qui serait davantage soumis à la dissolution par exemple). D'autres pistes peuvent également être recherchées du côté de Auffray *et al.* (2016) qui ont réalisé des expériences d'altération de carbonates de Lavoux, en batch cette fois-ci. Ceux-ci avaient notamment noté un phénomène de sorption du Mn, qui s'est avéré qui plus est plus important pour les expériences à 60 et 90 bar que pour une expérience réalisée à 30 bar de CO_2. La comparaison directe des résultats reste cependant délicate, étant donné les différences de conditions expérimentales (débit imposé dans notre cas).

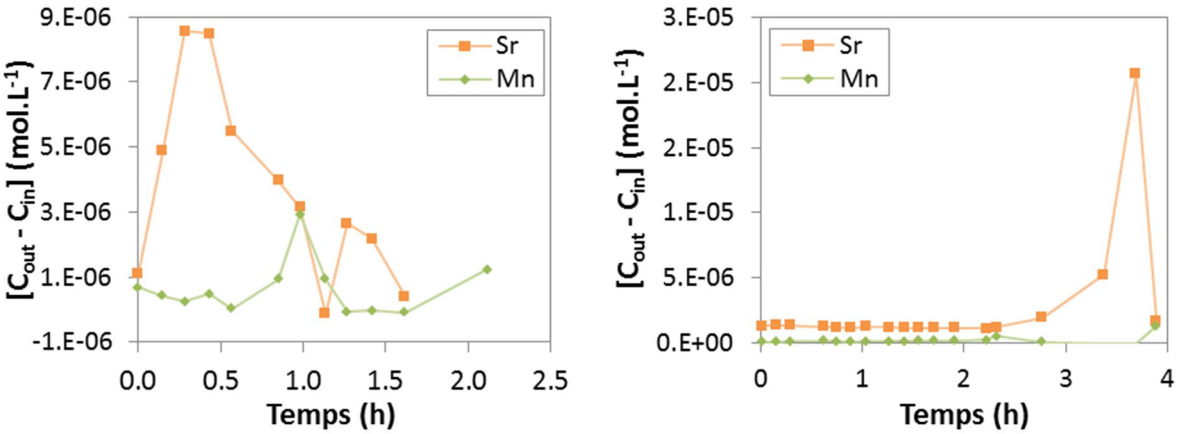


Figure 41 : Evolution des concentrations en Sr et Mn au cours des expériences Px-1 (P_{CO2} de 90 bar) (à gauche) et Px-2 (P_{CO2} de 0 à 30 bar) (à droite)

Concernant maintenant les traceurs externes, *i.e.* ajoutés initialement dans la saumure percolante à hauteur de 10^{-5} mol.L^{-1} (Figure 42), on observe pour le Ba que l'élément apparaît relativement peu impacté par la réactivité du système. En effet, le bilan entrée et sortie est quasiment nul, montrant ainsi le caractère conservatif du Ba au cours de la percolation de la saumure chargée en CO_2 dans le milieu poreux. Un léger effet de rétention peut être éventuellement observé dans l'expérience Px-1.

Dans le cas de l'élément Zn en revanche, celui-ci paraît être en quasi-totalité retenu dans le milieu poreux dans l'expérience Px-2 (0 à 30 bar de P_{CO2}). Ces observations (si l'on écarte toute erreur expérimentale ou analytique) indiquerait que le Zn est soumis à des phénomènes de sorption importants au cours de la migration du fluide dans le milieu poreux, et ce malgré le phénomène de dissolution observé. Dans l'expérience Px-1 réalisé avec une pression de CO_2 de 90 bar, l'évolution des concentrations en Zn apparaît plus instable. Là encore, un phénomène de rétention du Zn peut-être observé (ΔZn négatif), mais également une libération de Zn en solution (ΔZn de $+5\times10^{-6}$ mol.L^{-1}) qui peut-être corrélée au pic de Mn et de Ca observée à t = 1h et corrélée à la percée de CO_2. Aussi, à l'instar du Mn, des questions restent en suspens quant au comportement du Zn au cours de la migration d'une saumure réactive. Les différentes données indiquent en effet un processus de dissolution de la roche dominant sous l'effet de l'agressivité du milieu. De même, d'après des calculs de spéciation réalisés sous *Arxim*, il apparaît que l'on demeure loin de la saturation vis-à-vis de minéraux contenant

l'élément en question. Le Zn serait ainsi potentiellement soumis à d'importants phénomènes de sorption dans nos expériences (si l'on exclut bien encore une fois tout problème analytique voire même expérimental).

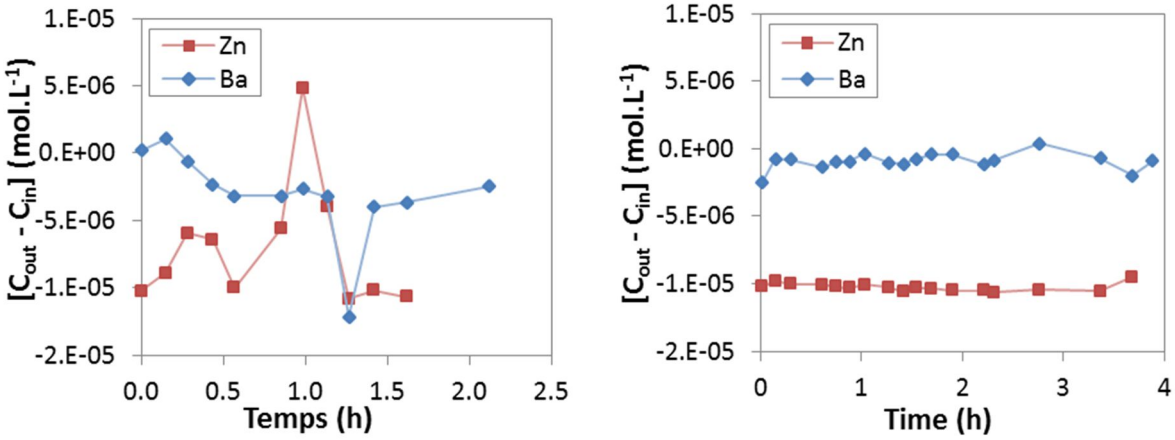


Figure 42 : Evolution des concentrations en Zn et Ba au cours des expériences Px-1 (P_{CO2} de 90 bar) (à gauche) et Px-2 (P_{CO2} de 0 à 30 bar) (à droite)

Les concentrations en chlore ont également été mesurées pour les deux expériences et se sont avérées constantes et égales à celles de la saumure entrante dans le système. Nous avons par ailleurs mesuré les compositions isotopiques de l'élément dans les effluents au cours du temps, et ce afin de vérifier l'absence de fractionnement isotopique au cours d'un transport dominé par l'advection. En effet, s'il est connu que le processus de transport de soluté ne fractionne pas les isotopes, il nous était important de mesurer ces données dans un contexte représentatif d'un stockage de CO_2, où d'importantes modifications des propriétés du milieu poreux peuvent être observées. On observe ainsi Figure 43 l'absence de variations de composition isotopique des effluents par rapport à la saumure initiale.

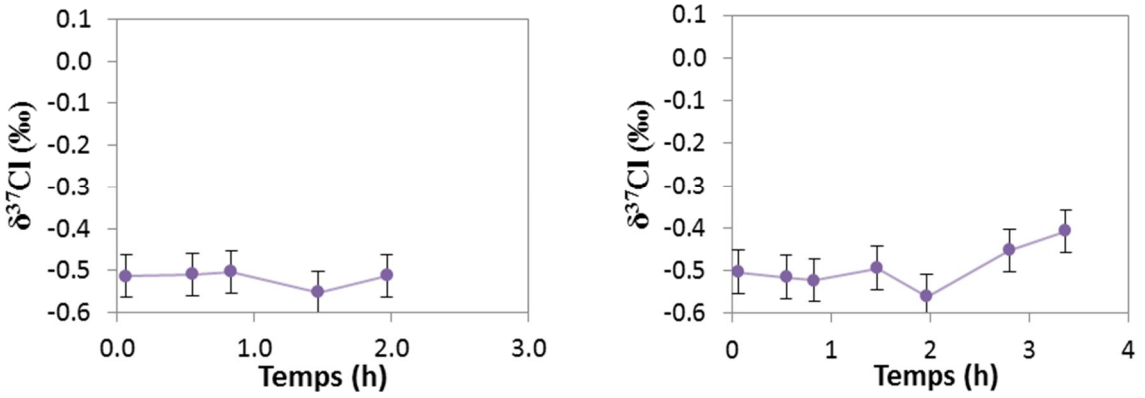


Figure 43 : Evolution des $\delta^{37}Cl$ au cours des expériences Px-1 (P_{CO2} de 90 bar) (à gauche) et Px-2 (P_{CO2} de 0 à 30 bar) (à droite)

1.4.2. Evolution des paramètres de transport

Comme nous l'avons vu précédemment, d'importants phénomènes de dissolution ont pu être mis en évidence *via* les évolutions de concentrations en Ca et les reconstitutions 3D des structures des milieux poreux soumis à l'altération.

La Figure 44 montre l'évolution de la porosité au cours du temps ($\phi(t)$) calculée à partir des concentrations en Ca mesurées en sortie d'échantillon au cours de la percolation et d'après les équations (4.1) et (4.2). L'évolution de la porosité s'avère plus rapide et plus importante pour l'expérience Px-1 menée avec une pression de 90 bar de CO_2. Celle-ci augmente en effet de 26% à 33% après une heure – soit le moment où la percée de CO_2 se produit –, puis atteint un palier après lequel elle semble continuer de croître mais très faiblement. L'évolution de la porosité dans l'expérience Px-2 qui est menée à des pressions de CO_2 beaucoup plus faibles est cette fois-ci moins importante et plus progressive (25% à 28%), montrant ainsi l'impact de la P_{CO2} sur l'évolution du paramètre au cours de la percolation.

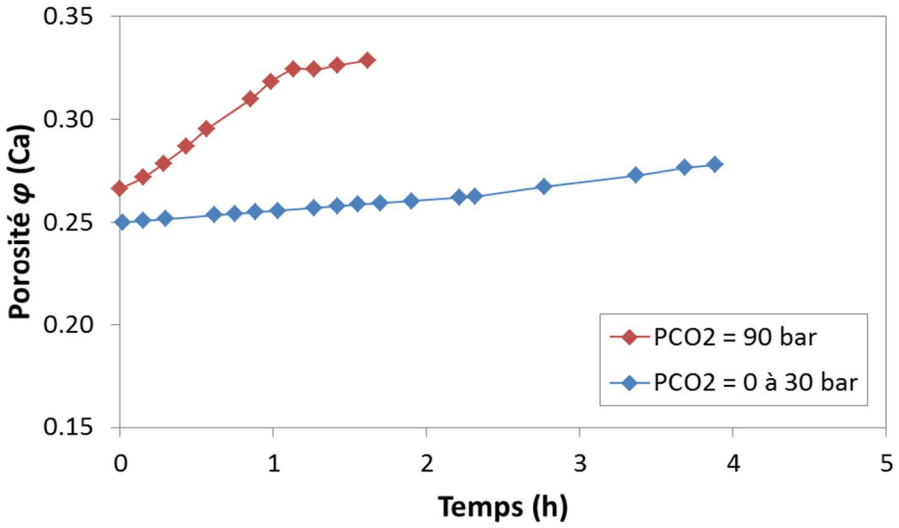


Figure 44 : Evolution de la porosité estimée à partir des mesures de concentrations en Ca au cours du temps pour expériences à P_{CO2} de 90 bar et P_{CO2} de 0 à 30 bar

La perméabilité k a quant à elle été suivie partir des mesures de différentiels de pression en entrée et sortie d'échantillon au cours des expériences. On observe au cours du temps une augmentation générale de la perméabilité pour les deux expériences. L'expérience Px-1 à 90 bar de CO_2 montre une augmentation importante et très rapide de la perméabilité (de 97 mD à plus de 300 mD en moins d'une heure). L'augmentation de la perméabilité est en revanche plus progressive pour l'expérience Px-2 (paliers de pression jusqu'à 30 bar de CO_2). A l'instar de ce qui a pu être observé pour l'évolution des porosités, on note ainsi une différence de comportement en fonction de l'acidité de la solution percolante, correspondant notamment au contrôle attendu du déséquilibre géochimique sur la cinétique de réaction. Ce processus a par ailleurs été observé par Luquot *et al.* (2009 ; 2014) qui avaient réalisé des expériences de percolation à différentes pressions partielles de CO_2 sur d'autres types de carbonates.

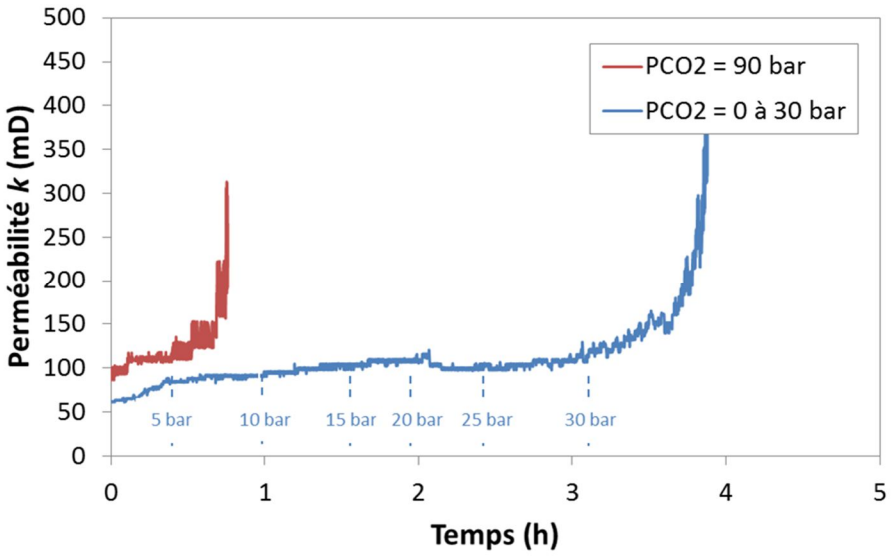


Figure 45 : Evolution de la perméabilité au cours du temps pour les expériences à P_{CO2} de 90 bar et P_{CO2} de 0 à 30 bar

1.4.3. Variation de la structure poreuse et influence de la P_{CO2}

Sur la Figure 46 sont représentés les profils de porosité des échantillons Px-1 et Px-2 obtenus par microtomographie avant et après percolation de la saumure enrichie en CO_2, et permettent ainsi de rendre compte de l'évolution de la structure poreuse des échantillons suite à l'altération. Les porosités moyennes initiales estimées à partir des mesures microtomographiques sont de 26 ± 1% pour Px-1, et de 25 ± 1% pour Px-2. Les profils acquis sur les deux carottes avant les expériences de percolation montrent que cette porosité initiale est homogène dans les deux cas.

Après percolation de la saumure réactive, l'évolution de la porosité s'avère homogène dans l'échantillon Px-1. La porosité moyenne calculée après expérience est de 33 ± 1% (soit une porosité équivalente à celle calculée par balance de masse du calcium). Cette évolution homogène de porosité est à mettre notamment en lien avec le chemin de dissolution préférentiel (ou *wormhole*) et ses nombreuses ramifications observés le long de l'échantillon (Figure 39). Pour l'échantillon Px-2, on note également la formation d'un chemin de dissolution préférentiel au sein de la carotte, mais présentant beaucoup moins de ramifications que dans le premier cas. L'augmentation de porosité est moins élevée (30 ± 3%) mais également moins homogène que pour Px-1 : celle-ci s'avère plus importante vers la face supérieure (qui correspond à la face d'entrée du fluide percolant), et a tendance à diminuer vers le centre de l'échantillon (la porosité observée à la base de Px-2 est ici le fait d'une dégradation mécanique de l'échantillon lors du démontage de la cellule).

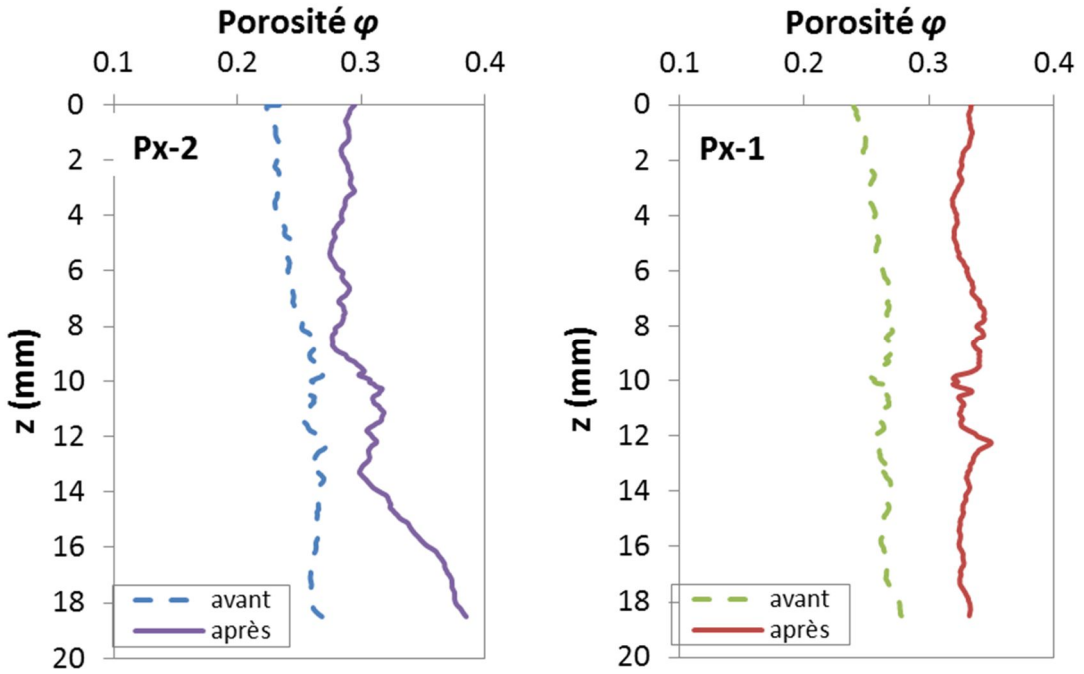


Figure 46 : Evolution des profils de porosité des échantillons Px-1 (à gauche) et Px-2 (à droite) suite à la percolation de la saumure enrichie en CO_2 obtenus à partir des acquisitions microscanner

Les processus de dissolution paraissent ainsi différer suivant la P_{CO2} et donc l'acidité de la saumure injectée. Les deux expériences ont en effet été réalisées sur des échantillons de roches aux propriétés identiques, avec le même débit. Aussi, comme énoncé dans le Chapitre 1 de ce manuscrit de thèse, le régime d'altération d'un milieu poreux dépend des temps caractéristiques de transport et de réaction. Suivant les schémas d'altération décrits par Daccord *et al.* (1993), pour une P_{CO2} faible on observera une dissolution plutôt uniforme et la formation d'un chemin préférentiel très marqué (altération limitée par la cinétique de réaction), tandis que pour les P_{CO2} plus fortes, d'importantes ramifications générées à partir d'un chemin préférentiel principal vont pouvoir être observées (cinétiques de réaction et de transport du même ordre de grandeur). Nos observations concordent avec cette description et sont également en accord avec le modèle cinétique proposé par Palandri et Kharaka (2004) selon lequel l'acidité et la P_{CO2} agissent comme des catalyseurs de réactions. Pour les cas où la P_{CO2} est élevée, la cinétique de réaction sera ainsi plus proche de la cinétique de transport que dans les expériences à faible P_{CO2} et résultera en des schémas d'altération différents.

Il apparaît également que la P_{CO2} a un impact direct sur la relation porosité-perméabilité au cours de l'altération su milieu poreux. Nous avons ainsi représenté en Figure 47 les variations de perméabilité k en fonction de la porosité ϕ. La relation k-ϕ représentée ici ($k = \phi^n$) montre qu'il semble y avoir une relation entre la P_{CO2} et le coefficient n sur ces données. Le facteur n est en effet beaucoup plus élevé dans l'expérience Px-1 ($\approx$ 23) que pour l'expérience Px-2 ($\approx$7.6). Ce même impact de la P_{CO2} avait été observé chez Luquot *et al.* (2009 ; 2014). Cependant, aucune relation évidente n'avait pu être observée entre ce facteur n et la P_{CO2} au vu de la variabilité des coefficients observés. Cela indique que la structure initiale du milieu poreux (connectivité des pores, constrictivité, ou la distribution de la taille des pores) joue un rôle important sur le facteur n en question.

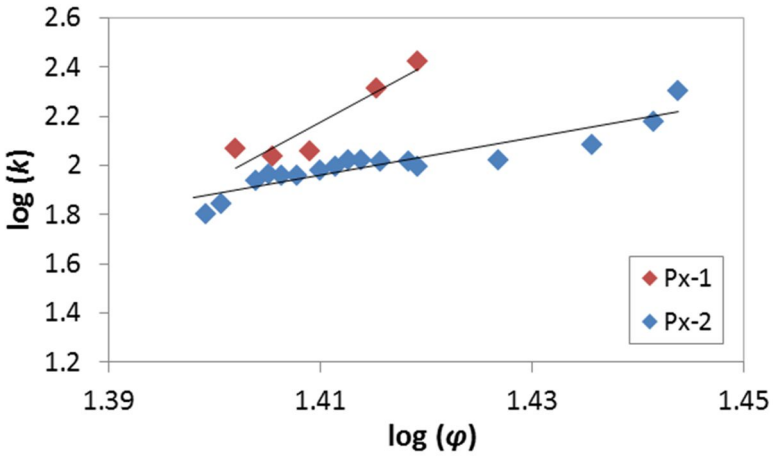


Figure 47 : Relation porosité-perméabilité pour les deux expériences Px-1 et Px-2. L'exposant n de la loi de puissance est de 23 pour l'expérience Px-1 et de 7,6 pour l'expérience Px-2

A travers ces expériences, nous avons ainsi pu caractériser les changements des propriétés hydrodynamiques d'une roche carbonatée représentative d'un réservoir, ainsi que le comportement des différentes espèces chimiques d'intérêt au cours de la percolation d'une saumure réactive. Les conditions expérimentales correspondent en l'occurrence à ce qui pourrait se produire dans des zones plus ou moins éloignées du puits d'injection de CO_2.

2. Expériences préliminaires en cellule de diffusion

Nous nous intéressons dans cette partie au processus de diffusion en milieu poreux, processus de transport qui, contrairement à l'advection, est connu pour fractionner les isotopes du chlore. Si au cours d'une injection de CO_2 au sein d'un réservoir le transport de solutés est dominé essentiellement par l'advection (du moins jusqu'à une certaine distance du puits), il convient de s'attarder également sur la seconde composante de ce transport, à savoir la diffusion en milieu poreux saturé – qui pourra à son tour devenir le processus dominant en dans les zones les plus éloignées du puits et en phase post-injection, ou bien lorsque l'on s'intéresse aux roches de couverture par exemple.

L'objectif des expériences réalisées en cellule de diffusion à l'IFPEN est double : on s'intéresse en effet aux modifications des propriétés pétrophysiques du milieu poreux suite à la migration d'un fluide réactif par diffusion, ainsi qu'au comportement du chlore et de ses isotopes comme traceurs de ces phénomènes à travers le suivi de l'évolution du coefficient de diffusion effectif et du $\delta^{37}Cl$.

Nous présenterons de manière non exhaustive le processus de diffusion et le fractionnement associé, les différentes questions qui restent en suspens, les expériences de Thomas Giunta en cellule de diffusion et enfin nos expériences et les résultats des expériences préliminaires.

2.1. Diffusion du chlore en milieu poreux saturé et fractionnement isotopique

2.1.1. Diffusion chimique

Suivant la définition de Crank (1956), la diffusion est le processus selon lequel la matière est transportée d'une part à l'autre d'un système sous l'effet de mouvements moléculaires aléatoires ou browniens. Elle a pour effet l'homogénéisation spatiale d'une espèce, et répond, macroscopiquement, à un gradient de potentiel chimique. Ce transfert de matière est décrit par la loi de Fick, qui relie le flux de matière au gradient de concentration (*cf* Chapitre 1 pour le détail des équations).

Dans un liquide, le déplacement d'une espèce est caractérisé par son coefficient de diffusion D (exprimé en $l^2.t^{-1}$) qui est fonction *grosso modo* de la masse de cette espèce ainsi que des forces de friction et des interactions avec le solvant. On définit pour chaque espèce un terme de diffusion dit en eau libre, D_m, qui correspond à la diffusion de l'espèce dans un volume d'eau liquide homogène infini, par opposition à la diffusion dans une eau piégée dans un milieu poreux. Ces coefficients de diffusion en eau libre sont de l'ordre de 10^{-9} m².s^{-1}. Dans le Tableau 6 sont par ailleurs présentés les coefficients de diffusion en eau libre à 25°C de certaines espèces ioniques. Un point remarquable concerne l'absence de lien direct entre la masse d'un élément et son coefficient de diffusion. Une explication peut être recherchée du côté du concept de sphère d'hydratation ; aussi, plus une espèce sera hydratée, plus sa masse sera importante, de même que son rayon (Bhattacharyya et Bagchi, 2000).

Tableau 6 : Coefficients de diffusion en eau libre d'espèces ioniques à 25°C. Les coefficients sont exprimés en m^2.s^{-1} et les masses molaires atomiques en unité de masse atomique (uma) (modifié d'après Giunta, 2015)

Cation	Masse (uma)	D_m (10^{-9} m².s^{-1})	Anion	Masse (uma)	D_m (10^{-9} m².s^{-1})
H^+	1	9,31	OH^-	17	5,28
Li^+	7	1,03	F^-	19	1,47
Na^+	23	1,33	Cl^-	35	2,03
K^+	39	1,96	Br^-	80	2,08
Rb^+	85	2,07	I^-	127	2,05
Cs^+	133	2,06	NO_3^-	62	1,90
Ca^{2+}	40	0,79	SO_4^{2-}	96	1,06
Mg^{2+}	24	0,71	CO_3^{2-}	60	0,92

2.1.2. Notion de sphère d'hydratation

Un élément dissous dans l'eau se retrouve en effet entouré d'une sphère de solvatation, ou sphère d'hydratation lorsque le solvant est H_2O, du fait de la mise place d'interactions soluté-solvant. Dans cette sphère d'hydratation, les molécules d'H_2O sont orientées et directement liées à l'espèce dissoute, et ne s'échangent par conséquent pas ou que très lentement avec le reste de la solution. Le nombre de molécules d'eau présentes dans cette sphère d'hydratation (qui s'avère extrêmement difficile à estimer), détermine le degré d'hydratation d'une espèce, et varie en fonction de la taille et de la charge de l'espèce en question, mais également selon sa concentration en solution (Mancinelli et al., 2007).

Si le degré d'hydratation a longtemps été considéré comme un paramètre important dans l'explication des comportements diffusifs de différentes espèces dans l'eau, de récentes études (Bourg et Sposito, 2007 ; 2008) tendent désormais à le minorer (Giunta, 2015). Bourg et Sposito (2007 ; 2008) et Bourg *et al.* (2010) suggèrent en effet que le degré de dépendance à la masse lors de la diffusion d'une espèce serait plutôt fonction : *i)* du rayon de l'espèce ; et *ii)* de la force de l'interaction soluté-solvant incarnée par le temps de résidence moyen des molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation. Nous proposons au lecteur de se référer à Giunta (2015) qui analyse plus en détail ces propositions.

2.1.3. Fractionnement isotopique induit par la diffusion

La dépendance à la masse lors de la diffusion apparaît dès lors plus évidente lorsque l'on s'intéresse non plus à deux espèces différentes, mais à deux isotopes d'une même espèce, pour lesquels le degré de solvatation est identique, tout comme les forces de friction exercées par le solvant sur le soluté. Deux isotopes d'une même espèce vont ainsi présenter des coefficients de diffusion distincts du fait de leur différence de masse, ce qui va avoir pour conséquence de fractionner les abondances relatives des isotopes d'une espèce diffusante. La diffusion est de ce fait considérée comme processus de fractionnement dit cinétique.

Pour deux isotopes d'une même espèce possédant ainsi chacun un coefficient de diffusion propre (D_l pour le léger, et D_L pour le lourd), le fractionnement isotopique est exprimé suivant $\alpha = D_l/D_L$ (et donc $\alpha = D_{^{35}Cl}/D_{^{37}Cl}$ dans le cas du chlore). L'isotope léger étant toujours celui qui diffuse le plus rapidement, les valeurs de α sont par conséquent toujours supérieures à 1. Ainsi, au cours de la diffusion, la zone concentrée en un élément donné tendra à s'enrichir en isotope lourd, moins mobile, tandis que la zone diluée aura tendance elle à s'enrichir en isotope léger, sous l'effet du gradient de concentration existant entre lesdites zones.

2.1.4. Diffusion en milieu poreux

Pour les milieux poreux, le facteur géométrique (tortuosité τ) de la matrice est pris en compte afin de corriger le chemin parcouru par la particule – qui n'est ainsi plus rectiligne comme il pourrait l'être en eau libre. On définit alors un coefficient de diffusion effectif ou apparent D_e d'après la relation de Kozeny-Childs (1969) : $D_e = D_m/\tau^2$. Le facteur de tortuosité hydraulique τ est alors obtenu suivant cette relation à partir des mesures expérimentales de D_e.

Aussi, du fait de son caractère conservatif, de nombreuses études ont utilisé le chlore et ses isotopes afin d'identifier et quantifier les processus de diffusion dans des systèmes naturels – milieux poreux donc – (Desaulniers et al., 1986 ; Eggenkamp *et al.*, 1994 ; Groen *et al.*, 2000 ; Lavastre *et al.*, 2005 ; Beekman *et al.*, 2011 ; Rebeix *et al.*, 2014). Dans ces études, le couplage des concentrations et des δ^{37}Cl a permis d'identifier les phénomènes de transport de solutés et notamment de contraindre la diffusion (temps, coefficient de diffusion, facteur α). Cependant, les fractionnements isotopiques observés pour le chlore dans les milieux naturels étudiés montrent une grande variabilité (1,0012 à 1,0027, Tableau 7), et s'avèrent plus grands que ceux obtenus expérimentalement en eau libre, et qui se situent eux autour de 1,0015 (Madorsky et Strauss, 1948 ; Konstantinov et Bakulin, 1965; Richter et *al.*, 2006 ; Eggenkamp et Coleman, 2009).

Or en ce qui concerne le fractionnement isotopique, la valeur α, qui traduit la mobilité relative des isotopes, devrait rester inchangée que l'on soit dans le cas d'un processus de diffusion en eau libre ou bien au sein d'un milieu poreux saturé. En effet, dans un milieu poreux, les coefficients de diffusion effectifs des deux isotopes sont *a priori* à moduler d'un terme identique de tortuosité, qui s'annule dans l'expression du α (Giunta, 2015). Eggenkamp et Coleman (2009) proposent ainsi plusieurs hypothèses pour expliquer les différences entre les facteurs α déterminés : celles-ci seraient liées à une mauvaise modélisation des compositions isotopiques ou à une mauvaise estimation des conditions aux limites (concentration et composition isotopique initiale des fluides en jeu) ; ou bien même reflèteraient des comportements diffusifs différents suivant les lithologies, voire des processus autres que la diffusion mais interprétés comme tel. Il est à noter également que ces valeurs α expérimentales ont été obtenues en eau libre.

Tableau 7 : Coefficients de diffusion et facteurs de fractionnement isotopique observés dans les milieux naturels

Référence	T (°C)	$[Cl^-]$ ($mmol.L^{-1}$)	D_{eff} (10^{-9} $m^2.s^{-1}$)	$\alpha_{35Cl/37Cl}$
Desaulniers et al. (1986)	5	1-10	0.60	1.0012
Eggenkamp et al. (1994)	25	410-540	1.31	1.0023
Groen et al. (2000)	25	7-30	0.70	1.0027
Lavastre et al. (2005)	30	0-30	0.76	1.0022
Beekman et al., (2011)	10	70-300	0.84	1.0017

Aussi, au vu de cette grande variabilité de mobilité relative des isotopes, une part importante de la thèse de Giunta (2015) a été focalisée sur la caractérisation de la diffusion des isotopes du chlore (ainsi que du brome) dans les milieux poreux saturés, et ce afin de mieux contraindre le processus en question au sein des environnements naturels. Les objectifs du travail expérimental réalisé étaient alors multiples ; il s'agissait en effet de : *i)* vérifier que la diffusion dans un milieu poreux peut être décrite aussi simplement que la diffusion en eau libre mais modulée d'un facteur de tortuosité ; *ii)* vérifier que le facteur de fractionnement lors de la diffusion dans un milieu poreux n'est pas impacté par la géométrie des pores ou des effets de surface et qu'il s'exprime de la même manière qu'en eau libre ; *iii)* tester l'influence de la concentration sur le fractionnement isotopique, *via* par exemple un rôle sur les sphères d'hydratation.

Si nous nous référons dans ce chapitre autant à la thèse de Giunta (2015), c'est qu'y figure un travail important concernant ce processus de diffusion ; il s'agit en effet des premières études expérimentales menées sur la diffusion des isotopes du chlore en milieu poreux, les expériences de diffusion ayant été menées jusqu'alors en eau libre (Madorsky et Strauss, 1948 ; Konstantinov et Bakulin, 1965; Richter et *al.*, 2006 ; Eggenkamp et Coleman, 2009).

2.1.5. Etudes expérimentales réalisées en milieu poreux

Les expériences menées par Giunta (2015) ont été réalisées dans une cellule de diffusion développée à l'IPGP et consistant en deux réservoirs – l'un dit « amont » contenant la solution avec l'espèce diffusante, en l'occurrence le Cl, et le second dit « aval » – séparés par

le milieu poreux étudié (un échantillon de roche en l'occurrence). Un échantillonnage régulier de ces deux réservoirs a permis le suivi du mélange par diffusion au cours du temps ainsi que la quantification précise des fractionnements isotopiques induits.

La cellule utilisée par Giunta (2015) (Figure 48) était constituée de deux flacons pyrex d'une contenance de 500 mL reliées avec un tube en silicone contenant un disque de milieu poreux de 38 mm de diamètre et d'épaisseur variant de 6 à 12 mm. Deux types de roches représentatives de réservoirs ont été utilisés au cours des différentes expériences, à savoir un grès de Fontainebleau et un carbonate de Lavoux. Le réservoir amont a été rempli avec une solution de KCl (1 à 2M), tandis que le réservoir aval contenait suivant les expériences une solution d'eau Milli-Q ou bien de KNO_3.

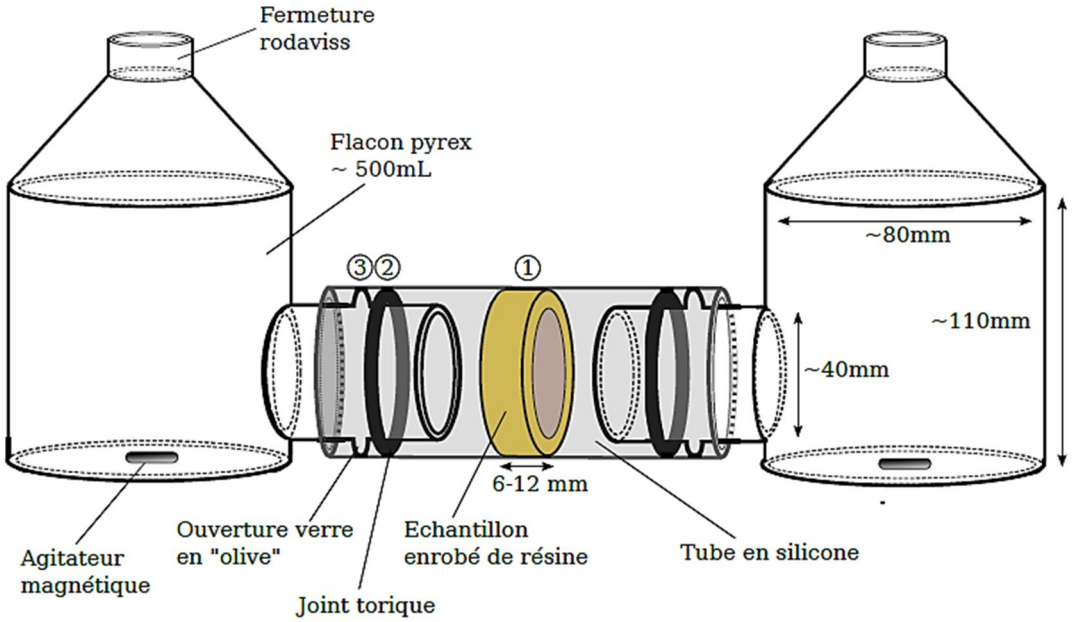


Figure 48 : Schéma de la cellule de diffusion à deux réservoirs développée et utilisée par Giunta (2015)

Pour les expériences de diffusion réalisées sur les grès, aucun fractionnement isotopique n'avait pu être mesuré, et les coefficients de diffusion effectifs D_e déterminés pour modéliser l'évolution des concentrations se sont avérés plus grands que les coefficients de diffusion en eau libre (D_m). Ces résultats suggéraient un transport du chlore non dominé par la diffusion, l'absence de fractionnement isotopique allant également dans le sens de cette hypothèse.

Dans les expériences réalisées avec le carbonate de Lavoux (soit le même type de roche que celui utilisé dans nos expériences) et une solution de KCl dans le réservoir amont et de l'eau Milli-Q dans le réservoir aval, la tortuosité hydraulique τ (1,86 ±0,10) estimée à partir de D_e s'est avérée égale à la tortuosité électrique mesurée sur la roche, indiquant cette fois-ci une dominante diffusive du transport de soluté. Le fractionnement isotopique mesuré attestait également de cette dominante diffusive : le réservoir amont s'est en effet montré enrichi en isotope lourd au cours du temps, tandis que des valeurs de $\delta^{37}Cl$ exclusivement négatives ont été mesurées dans le réservoir aval (Figure 49). Les facteurs de fractionnement α calculés se sont toutefois avérés légèrement inférieurs ou comparables à ceux obtenus par Eggenkamp et Coleman (2009) en eau libre, indiquant une composante advective du transport – composante

qui elle ne fractionne pas les isotopes comme abordé précédemment. Aussi, dans les expériences suivantes, une solution de KNO_3 a été utilisée dans les réservoirs avals afin d'obtenir des densités similaires de part et d'autre du milieu poreux, et s'affranchir de ces mouvements advectifs (liés à des courants gravitaires) à l'origine d'une surestimation du coefficient de diffusion effectif apparent (et donc d'une sous-estimation de τ) et du faible fractionnement isotopique observé.

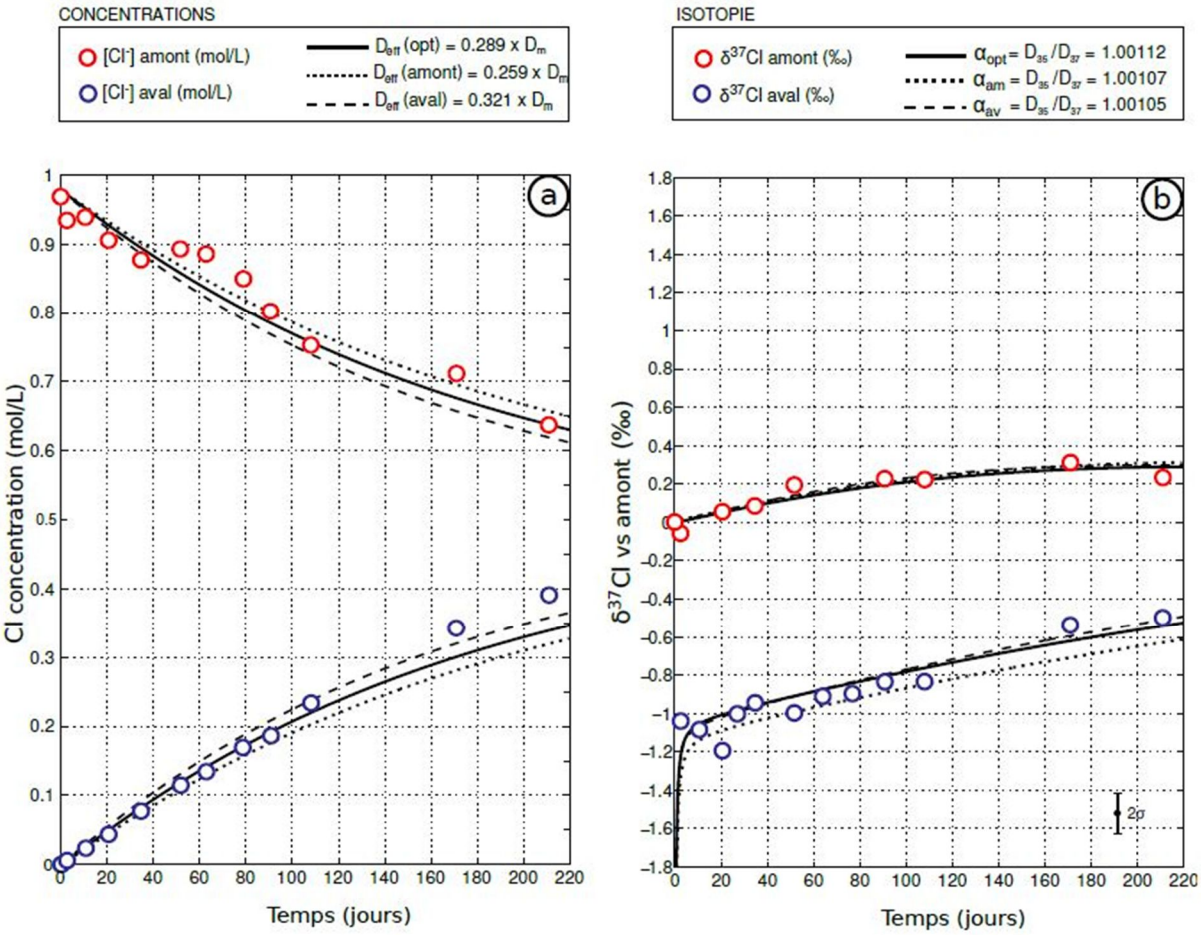


Figure 49 : Expérience réalisée par Giunta (2015) en cellule de diffusion à l'IPGP sur une carotte de Lavoux, avec le réservoir amont rempli d'une saumure KCl 1M et aval rempli d'eau Milli-Q. a) Evolution des concentrations et b) des $\delta^{37}Cl$ en fonction du temps dans les réservoirs amont (en rouge) et aval (en bleu). L'incertitude sur les mesures est inférieure aux dimensions du symbole (Giunta, 2015)

L'utilisation des compositions isotopiques a ainsi permis d'identifier dans certaines des expériences une composante advective dans le transport du Cl qui n'était pas identifiable sur la seule base des concentrations. Cette composante advective liée au gradient de densité entre les réservoirs, a notamment contribué à diminuer en apparence la valeur du fractionnement isotopique du chlore lors de la diffusion. Avec ce travail expérimental, Giunta (2015) a également montré que la diffusion au sein d'un milieu poreux de deux isotopes était correctement décrite par l'utilisation de leur coefficient de diffusion respectif en eau libre, modulé du facteur de tortuosité τ. Le facteur de fractionnement isotopique α demeure ainsi inchangé par rapport au facteur en eau libre. Aucun effet lié à la concentration, ni à la géométrie ou à la surface du milieu poreux sur ce facteur α n'a en revanche été mis évidence ; aussi, toujours d'après Giunta (2015), d'autres pistes peuvent être envisagées afin d'expliquer

les variabilités de α mesurés dans les systèmes naturels. Celles-ci concernent notamment la question des accès aux pores les plus petits, les effets de capillarité ou des charges de surface qui pourraient influer sur le fractionnement *via* des effets sur les sphères d'hydratation. Une dernière piste proposée implique le rôle de la pression qui, selon certains auteurs (Neilson, 1979 ; Jancso *et al.*, 1984; Bounds, 1985), tend à réduire le nombre ou le temps de résidence des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des espèces dissoutes, ce qui aurait pour effet d'augmenter de rapport relatif des masses de deux isotopes, et d'augmenter par conséquent le fractionnement isotopique lors de la diffusion (Giunta, 2015).

Sur ces bases théoriques et expérimentales, nous avons ainsi voulu dans notre travail de thèse investiguer les effets d'une altération du milieu poreux lors de la migration d'un fluide réactif (fluide en présence de CO_2 dissous) sur le coefficient de diffusion et le fractionnement isotopique du chlore. Si les modifications des propriétés du réseau poreux *via* des phénomènes de dissolution/précipitation minérales vont pouvoir impacter le coefficient de diffusion effectif apparent et nous permettre de remonter à des variations de tortuosité du milieu poreux, nous ne connaissons pas les effets que pourraient avoir les phénomènes impliqués sur le fractionnement isotopique du chlore – phénomènes tels que la pression donc, les modifications des accès aux pores, des charges de surface, voire même la compétition des molécules pour les sphères d'hydratation entre les espèces CO_2 dissoutes et les autres espèces en solution (Jafari Raad *et al.*, 2015) par exemple.

Nous avons ainsi réalisé des expériences en cellule de diffusion agitée basée sur le même principe que celles de Giunta (2015), à la différence cette fois-ci que nous avons travaillé sous pression de CO_2. A l'instar des expériences de percolation présentées dans les paragraphes précédents, le *workflow* expérimental est basé une caractérisation précise du milieu poreux (un carbonate de Lavoux en l'occurrence) avant et après altération, et par l'étude de l'évolution des concentrations et des compositions isotopiques (Figure 50). Nous nous sommes également intéressés au comportement des éléments traces au cours de cette expérience de diffusion, en vue notamment de comparer nos résultats avec ceux de Auffray (2014).

Les résultats présentés par la suite ne constituent cependant que des résultats préliminaires. Du fait des nombreux problèmes expérimentaux rencontrés (fuites récurrentes, panne de pompe, etc.), une seule expérience a pu être lancée et menée à terme dans le cadre de cette thèse. Nous avons tout de même tenu à présenter ce travail expérimental car constitue une base de réflexion pour des études futures et nécessaires concernant le sujet abordé.

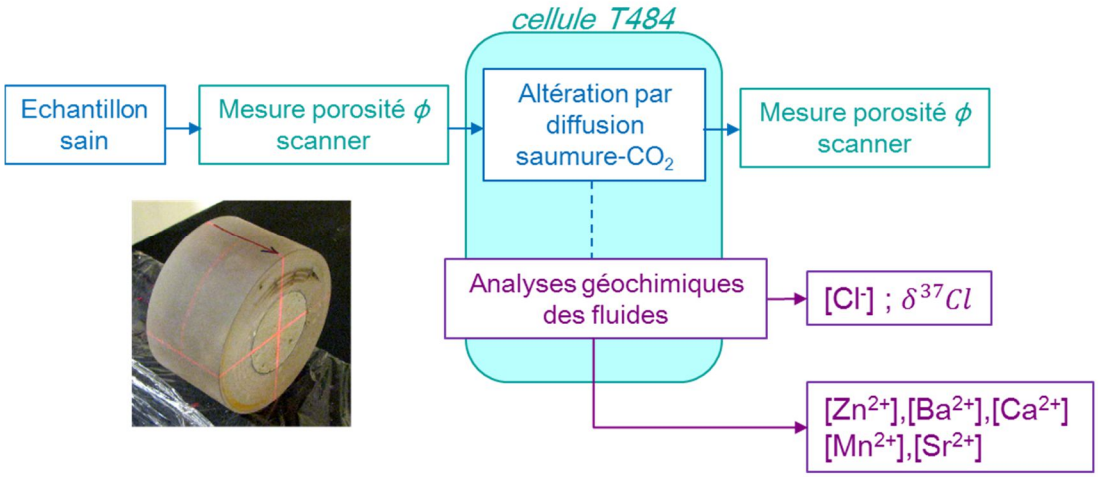


Figure 50 : Workflow expérimental établi pour les expériences en cellule de diffusion

2.2. Méthode expérimentale

2.2.1. Cellule de diffusion T484

Les expériences en cellule de diffusion sont réalisées à l'IFPEN sur la cellule T484 (Figure 51) développée ces dernières années autour de la problématique de la diffusion des éléments traces en conditions de stockage de CO_2. La cellule en question a été conçue pour supporter des pressions jusqu'à 90 bar ; un dispositif de chauffage est également disponible afin d'effectuer les expériences en conditions de température contrôlée avec une température maximale de 50°C. Le système comprend la cellule de diffusion en elle-même, composée de réservoirs situés de part et d'autre de l'échantillon de milieu poreux (réservoirs amont et aval) et d'un volume d'environ 300 mL chacune, ainsi que d'un panneau supportant les dispositifs de mise en pression et d'homogénéisation des concentrations des solutions activés par des pompes d'agitation de chaque côté de la cellule.

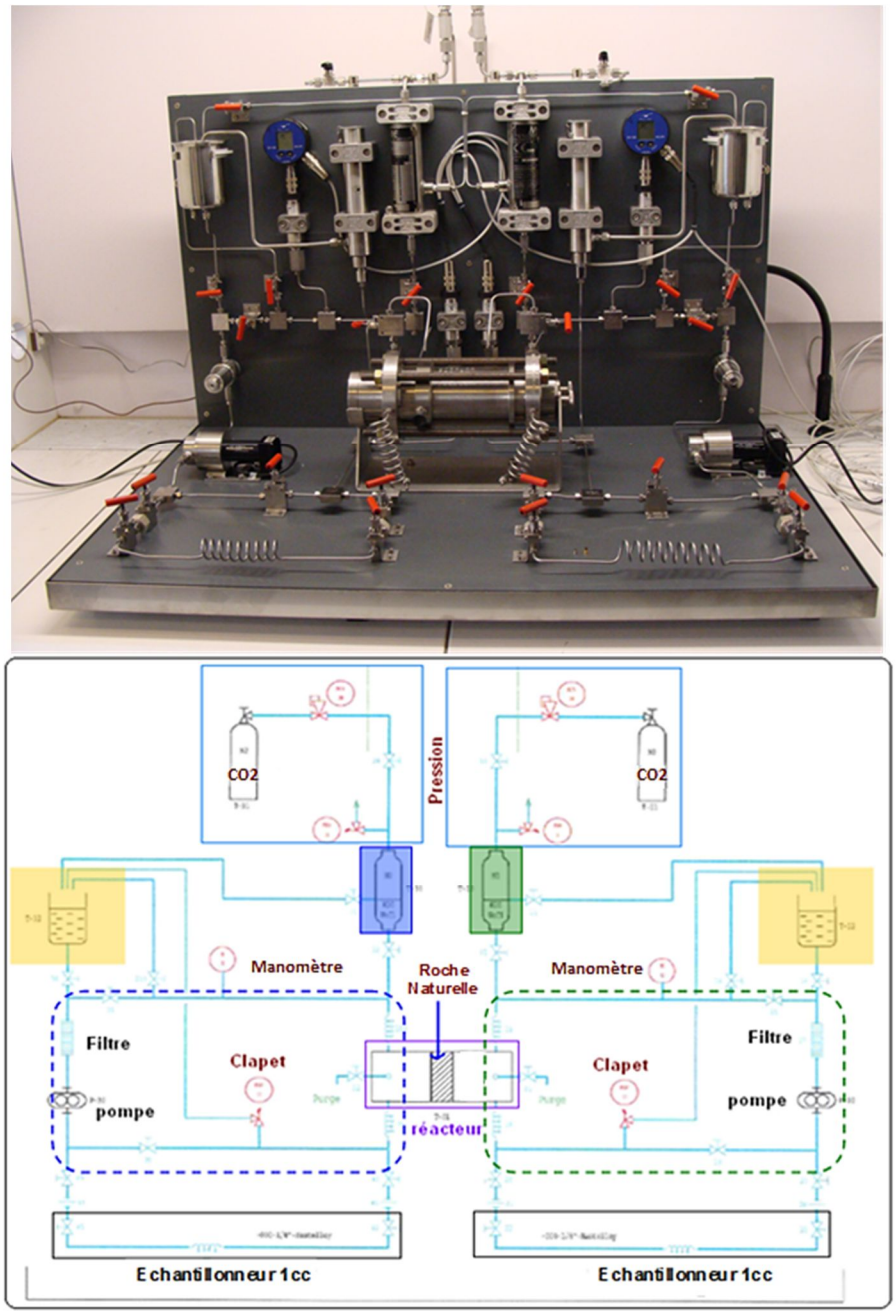


Figure 51 : Photo de la cellule de diffusion T484 et PID

2.2.2. Préparation de l'échantillon de milieu poreux

Nous avons travaillé encore une fois sur une carotte de carbonate de Lavoux prélevée dans un bloc de roche homogène, perpendiculairement à la stratification. Les dimensions initiales de la carotte utilisée pour les expériences de diffusion sont de 40 mm de diamètre et 65 mm de longueur. L'échantillon de roche est alors enduit d'une première couche de résine à durcissement rapide (Araldite 2013). Lorsque celle-ci est sèche, la carotte est ensuite positionnée au centre d'un moule cylindrique de dimensions similaires à la celle de diffusion. Une seconde résine epoxy (Araldite 2020) est coulée délicatement afin d'éviter la formation de bulles, jusqu'à recouvrir la face supérieure de l'échantillon. L'ensemble moule et

échantillon est ensuite placé sous une cloche à vide afin d'ôter toute bulle éventuellement formée lors de la manipulation, et ce avant la prise définitive de la résine. La première couche de résine appliquée évite ainsi à la seconde résine, plus visqueuse, de pénétrer dans le milieu poreux. Après prise complète de la résine epoxy, l'échantillon est démoulé et envoyé à usiner afin d'ajuster les dimensions (carotte + époxy, Figure 52) de manière précise à la taille de la cellule, soit 79.8 mm de diamètre sur 60 mm de longueur.

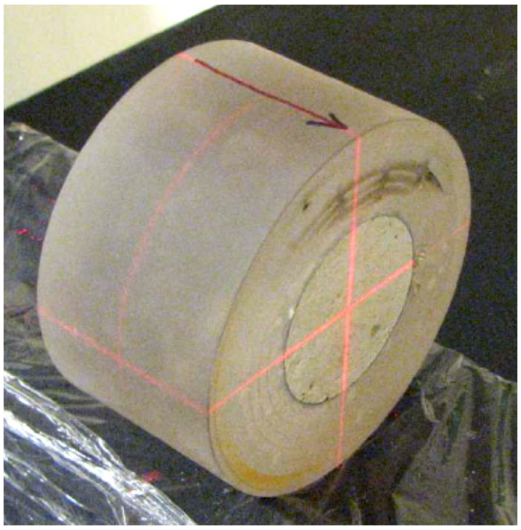


Figure 52 : Echantillon après usinage et marqué pour le premier passage au scanner (la flèche indique la face côté réservoir « amont »)

2.2.3. Saturation de l'échantillon

L'échantillon est conservé en étuve à 50°C (durant au moins 48 h) avant utilisation afin d'évaporer toute trace d'eau résiduelle dans sa porosité. Avant le lancement des expériences de diffusion, l'échantillon est saturé sous vide durant une nuit avec une solution d'eau Milli-Q pré-équilibrée durant une semaine avec du carbonate de Lavoux broyé en poudre.

2.2.4. Préparation des solutions

L'objectif est ici d'étudier la diffusion du chlore et de certains éléments traces (Zn et également Ba) à travers un échantillon de roche. Pour ce faire, le réservoir gauche ou de la cellule de diffusion est rempli avec une saumure NaCl enrichie en métaux (Zn et Ba) (réservoir amont), et le réservoir de droite avec de l'eau Milli-Q saturée au préalable avec le carbonate étudié (réservoir aval).

La saumure à 150 g/L de NaCl enrichie en métaux à hauteur de 10^{-5} mol.L^{-1} est réalisée à partir de solutions mères à 50 ppm de zinc et de baryum et du sel NaCl industriel pur à 99.9999% (*Puratronic*®) dissout dans de l'eau Milli-Q.

2.2.5. Montage expérimental

Avant le lancement de l'expérience à proprement parlé, l'ensemble du dispositif est rincé durant une semaine en faisant circuler de l'eau Milli-Q saturée à 30 bar de CO_2 environ.

La carotte préalablement saturée est par la suite insérée dans la cellule de diffusion. Le réservoir de gauche est alors rempli avec la saumure à 150 g/L de NaCl enrichie en Zn et en Ba, et celui de droite l'eau Milli-Q saturée avec le carbonate. Lorsque le système est complètement saturé en phase liquide (réservoirs et dispositifs d'homogénéisation des solutions), la mise en pression du système avec le CO_2 est réalisée très progressivement jusqu'à la valeur désirée, ce qui peut prendre jusqu'à une journée entière. L'expérience débute réellement une fois les pressions équilibrées. Le principe de la cellule de diffusion est présenté en Figure 53.

L'acquisition des paramètres physiques au cours du temps se fait à l'aide de différents capteurs de température et de pression mis en place sur le panneau. Ces informations ainsi que le débit des pompes d'agitation sont visualisées en direct à l'aide d'une interface graphique sur ordinateur.

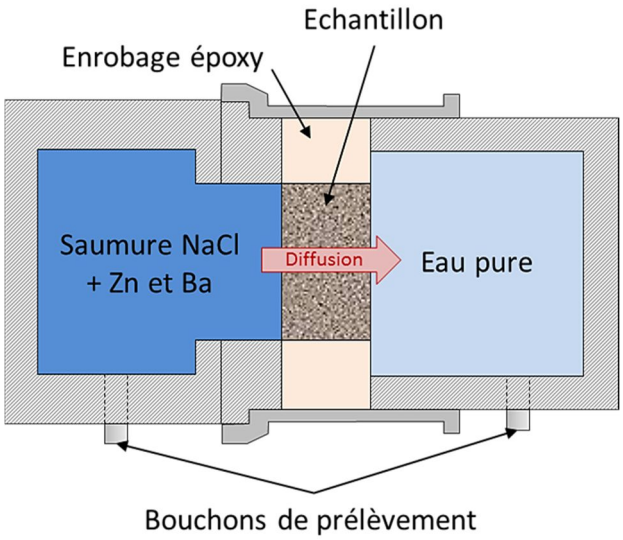


Figure 53: Schéma de principe de la cellule de diffusion de l'IFPEN

2.2.6. Prélèvements des échantillons liquides

Le suivi du comportement des différents traceurs étudiés au cours des expériences de diffusion se fait à partir de l'échantillonnage régulier des phases liquides de part et d'autre de la cellule à partir des circuits de prélèvement prévus à cet effet. Les prélèvements se font une fois le maintien de la pression assuré par la remise en route du système d'alimentation en CO_2. Cette étape s'avère primordiale notamment pour éviter tout effet de « *flush* » advectif au sein de l'échantillon de roche qui serait dû à un delta pression.

Avant chaque échantillonnage, une purge d'environ 1 mL dans le circuit de prélèvement est effectuée afin d'éviter toute contamination par des échantillonnages précédents. Les prélèvements destinés aux analyses des concentrations en chlore et des compositions isotopiques (2 mL) sont réalisées dans des flacons en verre. Les quantités de liquide échantillonnées sont estimées par pesée du flacon avant et après prélèvement. Pour les analyses des métaux en solution (Zn, Ba, Mn, Sr), des échantillons d'environ 5 mL sont

extraits dans des flacons *Nalgene*® de 25 mL. Les volumes prélevés sont alors dilués deux fois dans l'eau Milli-Q et acidifiés à 0.2% à l'acide nitrique (60% HNO_3). En fin d'expérience, 2 mL de saumure sont également prélevés dans chaque autoclave pour les mesures de calcium libéré en solution. Ces échantillons sont ensuite dilués 100 fois dans de l'eau pure acidifiée à l'acide pour les analyses.

Les analyses en éléments traces ont été réalisés par ICP-AES à l'IFPEN au laboratoire Physique et Analyses de Solaize. Les concentrations en Cl^- ont été mesurées par HPLC à l'IPGP sur un appareil *Dionex DX-120* (colonne analytique *IonPac As9-HC* et éluent à 9.0 mM Na_2CO_3). Tous les échantillons destinés aux analyses chromatographiques sont préalablement dilués par pesée, avec des facteurs de dilution de 100 pour les échantillons du réservoir aval et par 2000 pour les échantillons du réservoir amont. L'incertitude sur les mesures de concentration sont de ±5%.

Les valeurs de $\delta^{37}Cl$ sont mesurées sur les molécules CH_3Cl en Dual Inlet IRMS à source gazeuse Delta+XP, selon la méthode développée et décrite par Kaufmann *et al.* (1984) (*cf* Chapitre Méthodes analytiques). La composition isotopique du chlore est exprimée en pour mille par rapport au standard eau de mer (SMOC pour *Standard Mean Ocean Chloride* ; Kaufmann *et al.*, 1984 ; Godon *et al.*, 2004) :

$$\delta^{37}Cl = \left(\frac{R_{sample} - R_{SMOC}}{R_{SMOC}}\right) \times 1000$$

où R_{sample} est le rapport isotopique $^{37}Cl/^{35}Cl$ de l'échantillon et R_{SMOC} est le rapport $^{37}Cl/^{35}Cl$ du standard SMOC ($\delta^{37}Cl_{SMOC}$ = 0‰ par définition).

2.2.7. Suivi de l'évolution de la porosité

L'échantillon a été passé au scanner avant et après expérience afin d'étudier l'évolution des profils de porosité sous l'effet des interactions CO_2-fluides-carbonate. L'échantillon est passé à l'état sec puis saturé au scanner avant l'expérience afin d'acquérir les profils de porosité initiaux. Après l'expérience de diffusion, l'échantillon est retiré de la cellule et est immergé dans la solution utilisée durant l'expérience pour être emmené jusqu'au scanner. Avant analyse, l'échantillon est sorti de la solution et est immédiatement recouvert de film étirable afin d'éviter d'assécher l'échantillon et de provoquer une précipitation de sel au sein même de la roche, qui pourrait notamment être interprété comme une baisse de porosité sur les profils radiologiques.

2.3. Résultats préliminaires

Il s'agit ici avec cette première expérience de diffusion d'étudier l'altération d'un échantillon de carbonate de Lavoux lors de la migration d'une saumure réactive. Les surfaces de l'échantillon en fin d'expérience montrent bien une altération des surfaces suite à la mise en

présence de fluides (saumure dans le réservoir gauche, eau pure initialement dans le réservoir de droite) chargés en CO_2 (Figure 54).



Figure 54: Etat de la surface de l'échantillon après 20 jours d'expérience en cellule de diffusion à 90 bar de CO_2 (à gauche, surface du côté du réservoir rempli avec la saumure ; à droite, surface du côté du réservoir rempli initialement avec de l'eau pure).

Le montage expérimental ne permettant pas de mesure de pH directe dans les réservoirs, un calcul a été réalisé sous *Arxim* pour avoir une idée des conditions dans lesquelles se déroulent l'expérience ; ainsi, pour une pression de 90 bar de CO_2 à température ambiante, le pH calculé est d'environ 3 unités, soient des conditions très agressives pour le carbonate. D'importants phénomènes de dissolution de minéraux sont alors attendus, avec un impact possible sur les propriétés pétrophysiques de l'échantillon (porosité et perméabilité).

2.3.1. Evolution de la porosité

L'échantillon a été passé au scanner avant et après expérience. Les analyses ont montré une translation du profil CT pour l'échantillon (Figure 55). Le nombre de coups étant inversement proportionnel à la porosité, les profils CT indiquent une augmentation de porosité de l'échantillon après altération en cellule de diffusion. Après calcul, cette augmentation de porosité est au maximum de 3% (vers les extrémités, pour une porosité initiale d'environ 23%). L'apparence des profils CT suggèrent également la présence de fronts de dissolution se propageant depuis les surfaces en contact avec les fluides chargés en CO_2 des réservoirs situés de part et d'autre de l'échantillon.

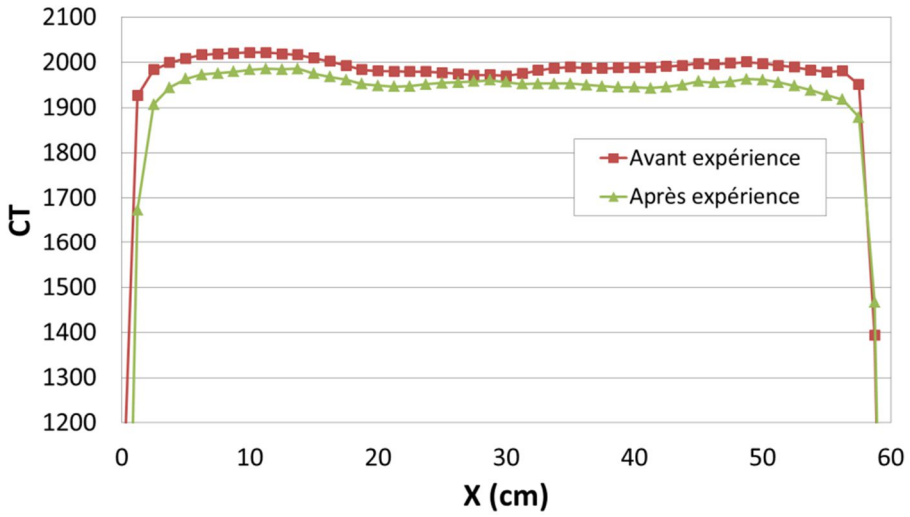


Figure 55 : Profils CT obtenus au scanner médical pour la carotte à l'état initial (en rouge), et la carotte après altération par diffusion (en vert).

2.3.2. Analyses géochimiques des fluides

En ce qui concerne les analyses géochimiques des fluides prélevés, l'augmentation en concentration de Ca, Mn et Sr dans les deux réservoirs indiquent bien une dissolution des carbonates (
Tableau 8). Les quantités de calcium ont été mesurées en fin d'expérience, et semblent être deux fois plus élevées dans le réservoir gauche.

Tableau 8: Résultats des analyses en éléments traces (Mn, Sr, Ba, Zn par ICP-AES) et en calcium (AAS) des échantillons liquides prélevés au cours du temps dans les réservoirs gauche et droit de la cellule de diffusion

	Mn	Sr	Ba	Zn	Ca
	(10^{-6} mol.L^{-1})				(10^{-2} mol/L^{-1})
Réservoir amont					
Initial	0	0	8.96	9.17	0
1 jour	-	-	-	-	-
5 jours	8.60 ± 0.36	3.04	5.94 ± 0.22	5.58	-
11 jours	12.51 ± 0.36	3.18	6.25 ± 0.22	5.25	-
20 jours	15.61 ± 0.54	3.35	6.73 ± 0.22	<0.76	2.86
Réservoir aval					
Initial	0	0	0	0	0
1 day	-	-	-	-	-
5 jours	6.72 ± 0.18	3.98	2.24 ± 0.07	<0.76	-
11 jours	8.49 ± 0.36	4.43	2.83 ± 0.07	<0.76	-
20 jours	11.12 ± 0.36	5.68	4.61 ± 0.46	<0.76	1.49

Les concentrations en Mn montrent de la même manière une augmentation croissante des deux côtés de la cellule (Figure 56**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les concentrations en Sr augmentent quant à elles de manière moins importante. La dissolution n'apparaît ainsi pas homogène, les rapports Mn/Sr molaires de la roche et des concentrations en solution ne correspondant pas :

le rapport Mn/Sr de la roche est en effet de 0.33, tandis qu'il est de l'ordre 4.7 et 2 en fin d'expérience (soit 20 jours) dans les solutions des réservoirs amont et aval, respectivement.

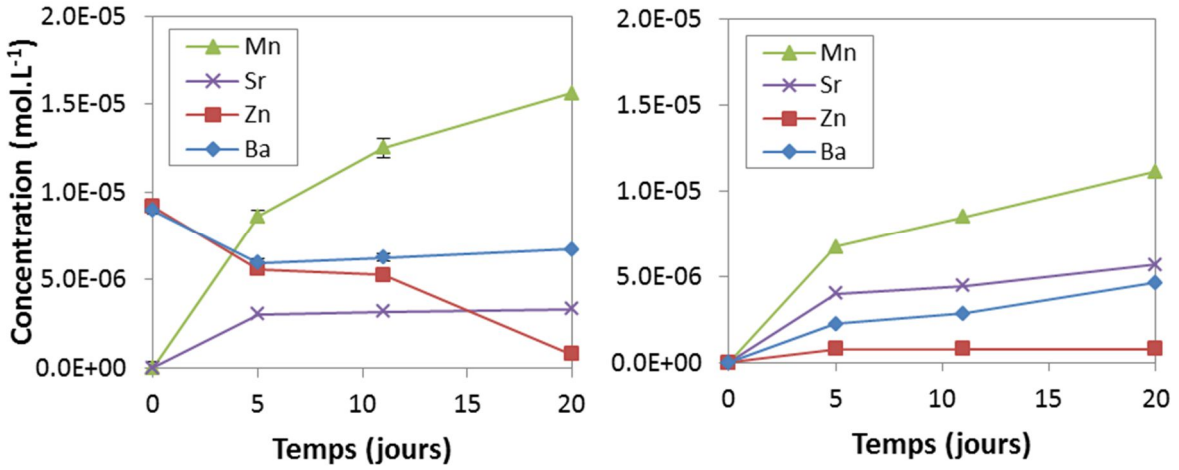


Figure 56 : Evolution des concentrations en éléments traces (Mn, Sr, Zn et Ba) dans les réservoirs amont (à gauche) et aval (à droite) de la cellule de diffusion

Le Zn et le Ba sont présents initialement dans le réservoir amont (saumure spykée à 10^{-5} mol.L^{-1}). Ces enrichissements ont été réalisés afin d'étudier le comportement du Zn et du Ba relargués par la dissolution des carbonates en contexte de stockage de CO_2, étudié précédemment dans le cadre de la thèse de Auffray (2014). Pour le Zn, on constate une diminution des concentrations dans le réservoir amont, ce qui montre bien un phénomène de migration du Zn par diffusion du côté enrichi en Zn vers le réservoir d'eau pure. Dans le réservoir aval cependant, aucune trace de Zn n'a pu être mesurée (limite de détection de l'appareil). Cet effet est lié à l'adsorption du Zn sur la matrice du carbonate et correspondent aux résultats obtenus par Auffray (2014). Contrairement au Zn, les quantités de Ba semblent diminuer dans le réservoir amont et augmenter dans le réservoir aval. En prenant comme hypothèses que les quantités de Ba mises en solution lors de la dissolution du carbonate respectent les ratios Ba/Mn ou Ba/Sr initiaux de la roche, ces dernières restent infimes en comparaison des concentrations mesurées dans les deux réservoirs. On peut ainsi avancer que les évolutions des concentrations en Ba mesurées sont bien le fait d'une migration diffusive de l'élément. A la différence du Zn, le Ba ne semble pas ici impliqué dans d'éventuels phénomènes de sorption sur les surfaces du carbonate étudié.

En ce qui concerne le chlore, il apparaît que dans nos expériences, les concentrations en Cl décroissent de 1,6 à 1,3 mol.L^{-1} dans le réservoir amont et augmentent de 0 à 0,2 mol.L^{-1} dans le réservoir aval (Tableau 9), indiquant ainsi un transfert du chlore d'un réservoir à l'autre à travers le milieu poreux. Ce qui a été « perdu » dans le réservoir amont, c'est-à-dire 1,633-1,320 = 0,313 mol.L^{-1} correspond à peu près à ce qui a été obtenu dans le réservoir aval (0,211 mol.L^{-1}) après 20 jours. Ce premier résultat est très encourageant mais montre qu'en ce qui concerne le chlore, la diffusion se trouve être très lente, l'équilibre n'ayant pas été atteint, contrairement au baryum dont les concentrations sont proches de l'équilibre. Cette expérience nécessite d'être bien évidemment réalisée à nouveau afin de vérifier l'exactitude de ces

premiers résultats. La durée de cette première expérience a été limitée à 20 jours, temps estimé suffisant en premier lieu pour des éléments tels que le Ba dans les expériences antérieures réalisées par Auffray (2014) dans le cadre de sa thèse sur le transport des éléments traces en milieu carbonatés. L'expérience a dû être arrêtée malgré le fait que l'équilibre n'ait pas été atteint pour le chlore, et afin de respecter les délais impartis pour un run synchrotron programmé à la suite des expériences (*cf* Annexes analyses synchrotron) nécessitant le démontage complet de la cellule.

Tableau 9: Résultats des analyses de concentration en Cl^- et de $\delta^{37}Cl$ des échantillons liquides prélevés au cours du temps dans les réservoirs amont et aval de la cellule de diffusion

	Cl^- ($mol.L^{-1}$)	$\delta^{37}Cl$ (‰)
Réservoir amont		
Initial	1.633	-0.668 ± 0.003
1 jour	1.702	-0.593 ± 0.004
5 jours	1.333	-0.659 ± 0.005
11 jours	1.224	-0.552 ± 0.005
20 jours	1.320	-0.506 ± 0.016
Réservoir aval		
Initial	0	-
1 day	0.138	-0.363 ± 0,007
5 jours	0.167	-0.637 ± 0.007
11 jours	0.176	-0.634 ± 0.005
20 jours	0.211	-0.656 ± 0.008

Concernant les analyses isotopiques du chlore, les résultats ne montrent pas de fractionnement isotopique évident (Figure 57), hormis peut-être un léger enrichissement en isotope léger ^{35}Cl du côté amont de la cellule, et un faible enrichissement en isotope lourd ^{37}Cl du côté aval (ce qui seraient en complète contradiction avec ce que l'on attend du fractionnement isotopique lors de la migration diffusive du chlore, à savoir un « déplacement » plus rapide du ^{35}Cl par rapport au ^{37}Cl, plus lourd et donc moins mobile). D'importantes questions se posent ainsi sur nos résultats expérimentaux et les observations réalisées. Nous avons en effet rencontré au cours de cette expérience (et sur d'autres réalisées par la suite, qui n'ont pas pu être menées à terme) des problèmes de fuites mais aussi des problèmes concernant le maintien d'une pression identique des deux côtés de la cellule de diffusion. En effet, les vannes reliées au surpresseur connecté à la bouteille de CO_2 sont maintenues ouvertes lors des prélèvements afin de maintenir une pression équivalente dans les deux réservoirs ; or il s'avère que ce maintien de pression est difficile à obtenir, et des phénomènes advectifs générés sous l'effet de gradients de pression ont pu impacter le signal isotopique des solutions.

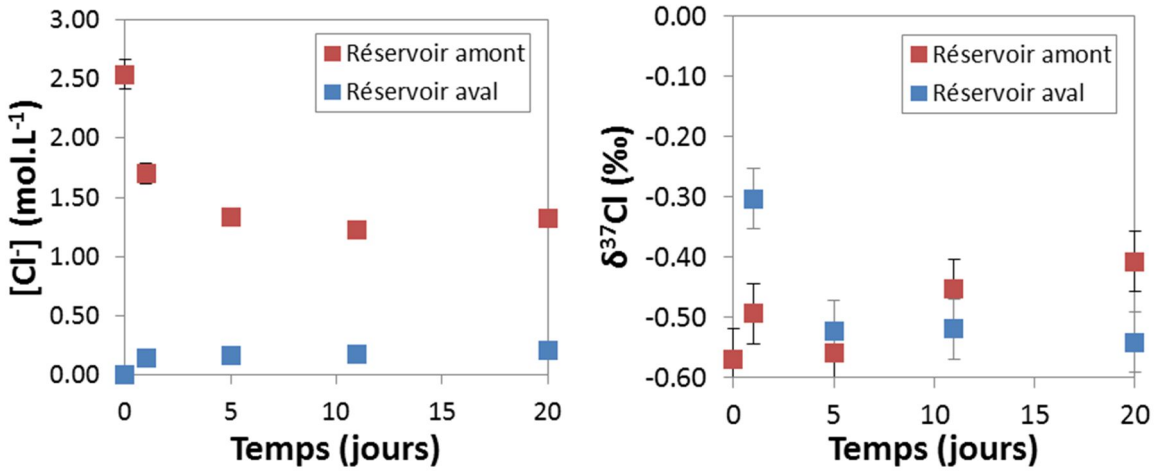


Figure 57 : Evolution des concentrations en chlore (à gauche) et des compositions isotopiques (à droite) dans les réservoirs amont et aval de la cellule de diffusion (en rouge et bleu, respectivement)

2.4. Commentaires et perspectives

Il s'agit désormais de relancer de nouvelles expériences en adoptant le même *workflow* expérimental définit en début de chapitre, à savoir un suivi des concentrations des espèces (Cl, Ca, Mn, Sr, Zn et Ba) en solution ainsi que de la composition isotopique du chlore au cours du temps, de même que des mesures de porosité et de perméabilité avant et après expérience. Au vu des temps de diffusion observés pour le Cl (l'équilibre ne semble pas avoir été atteint au bout des 20 jours d'expérience), il est prévu de travailler sur des échantillons moins épais, et en adoptant des durées d'expérience plus longues.

A partir des analyses des prélèvements, des bilans de masse des éléments en solution doivent par ailleurs être réalisés afin de déceler d'éventuels problèmes expérimentaux. On n'explique pas ici en effet les grandes différences constatées entre les évolutions de concentration du Ba et du Cl, traceurs qui se veulent à priori conservatifs. Le comportement desdits éléments observés à partir de ces premières expériences se révèlent d'autant plus contradictoire : le coefficient de diffusion du Cl en eau libre disponible dans la littérature (à salinité équivalente à celle de l'eau de mer, Li et Gregory, 1974) s'avère être plus élevé que celui du Ba ($20{,}3\times10^{-6}$ $cm^2.s^{-1}$ et 8.48×10^{-6} $cm^2.s^{-1}$, respectivement). On n'explique pas ici non plus le comportement isotopique du chlore lors de la migration diffusive de l'élément : les résultats suggèrent dans notre cas que le ^{37}Cl s'est avéré plus « mobile » que le ^{35}Cl ; un phénomène a probablement ici pris le pas sur le processus de diffusion. Il reste ainsi encore de nombreuses incertitudes sur ces premiers résultats ; c'est pourquoi de nouvelles expériences doivent être relancées afin d'obtenir de nouvelles données qui pourront à terme nous permettre d'expliquer les différents phénomènes observés.

La question d'un travail dans des conditions de salinité aussi élevée peut également se poser concernant ces expériences de diffusion ; des phénomènes d'advection peuvent en effet se produire en raison des différences de salinité de part et d'autre de l'échantillon (phénomènes osmotiques). Se pose également la question de l'apparition de phénomènes

densitaires de type biseau salé provoqués par les différences de densités entre les deux solutions impliquées dans le processus de diffusion. On rappelle à cet effet que la concentration de 100 g/L de NaCl avait en effet été initialement choisie en prévision des analyses isotopiques du chlore (qui requièrent on le rappelle une concentration minimale de Cl^- de 30 µL par échantillon). Il peut ainsi être envisagé de travailler à des salinités plus faibles (de l'ordre par exemple de 60 g/L) voire même d'utiliser un sel différent dans le réservoir collecteur des ions chlorure.

Conclusion

Les expériences de percolations réalisées à Montpellier sur le banc ICARE1 ont permis de reproduire des conditions d'altérations similaires à ce qui pourrait être observé à proximité d'un puits d'injection (P_{CO2} élevée) et dans les zones les plus éloignées du puits (P_{CO2} faible). Ces expériences ont permis d'apporter des données sur les mécanismes réactionnels entre une saumure saturée en CO_2 et une roche homogène carbonatée, le calcaire du Lavoux. Des différences de comportement ont été observées concernant les éléments traces investigués. Si le Sr a montré un comportement en accord avec le processus de dissolution du milieu poreux, celui du Mn s'est avéré lui plus problématique. Il en est également de même pour le Zn, qui a montré une forte propension à la sorption. Il serait ainsi dans notre intérêt d'investiguer plus en détail les phénomènes d'adsorption au niveau des surfaces du milieu poreux, de même que la répartition des éléments dans la matrice carbonatée, mais aussi leur spéciation avant et après altération. Aussi, afin de mieux comprendre les processus agissant à la surface du minéral étudié, deux projets ont été déposés afin de réaliser des analyses synchrotron, un premier concernant les traceurs intrinsèques du milieu poreux (*i.e.* Mn et Sr), et un second pour les traceurs externes (*i.e.* Zn et Ba). Par ailleurs, aucun fractionnement isotopique n'a été mesuré pour le chlore au cours de ces expériences, vérifiant ainsi le fait qu'au cours du transport advectif, les compositions en isotopes demeurent inchangées. Enfin, ces expériences ont permis caractériser les modifications des propriétés de transport du milieu poreux suite à la percolation d'un fluide réactif. Les résultats ont notamment démontré le rôle de la P_{CO2} sur l'altération de la structure du milieu poreux, mais également sur la relation liant au premier abord la porosité et la perméabilité.

Des expériences préliminaires en cellule de diffusion ont permis d'apporter des premières informations concernant en particulier l'évolution des paramètres du milieu poreux lors de l'altération résultante des interactions saumure-CO_2-roche. Ces informations sont primordiales pour pouvoir caractériser à terme l'ensemble des processus affectant le transport des solutés au cours d'une injection de CO_2. Néanmoins, du fait des difficultés expérimentales rencontrées, les expériences n'ont pas pu aboutir à des résultats concluant concernant le fractionnement isotopique du chlore comme expliqué précédemment. Ces informations restent au demeurant cruciales car la diffusion demeure un processus important concernant les variations isotopiques du chlore. Ces expériences permettraient notamment de répondre à certaines questions qui restent encore en suspens, notamment concernant un effet éventuel de

la pression sur le processus de fractionnement isotopique, mais aussi concernant les variations des propriétés du milieu poreux (tortuosité, accès aux pores, charges de surface, etc.).

Références bibliographiques

Auffray, B. (2014). Impact du stockage de CO_2 dans les systèmes réservoirs carbonatés : interactions et transport d'éléments traces, effets sur les propriétés réservoirs. Thèse de doctorat en Sciences de la Terre, sous la direction d'Adrian Cérépi, Université Michel de Montaigne, Bordeaux, 347 p.

Beekman, H. E., Eggenkamp, H. G. M., et Appelo, C. A. J. (2011). An integrated modelling approach to reconstruct complex solute transport mechanisms–Cl and δ^{37}Cl in pore water of sediments from a former brackish lagoon in The Netherlands. Applied geochemistry, 26(3), pp. 257-268.

Bemer, E., et Lombard, J. M. (2010). From Injectivity to Integrity Studies of CO_2 Geological Storage. *Oil and Gas Science and Technology Revue de l'Institut Français du Pétrole*. *65*(3), pp. 445-459.

Bhattacharyya, S. et Bagchi, B. (2000). Power law mass dependence of diffusion : a mode coupling theory analysis. Physical Review E, 61(4) :3850.

Bounds, D. (1985). A molecular dynamics study of the structure of water around the ions li+, na+, k+, ca++, ni++ and cl. Molecular Physics, 54(6), pp. 1335–1355.

Bourg, I. C. et Sposito, G. (2007). Molecular dynamics simulations of kinetic isotope fractionation during the diffusion of ionic species in liquid water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(23) : pp. 5583–5589.

Bourg, I. C. et Sposito, G. (2008). Isotopic fractionation of noble gases by diffusion in liquid water: Molecular dynamics simulations and hydrologic applications. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(9) : pp. 2237–2247.

Crank, J. (1956). The mathematics of diffusion. London, 347 p.

Daccord, G., Lenormand, R., et Lietard, O. (1993). Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid—I. Model for the "wormholing" phenomenon. *Chemical Engineering Science*, *48*(1), pp. 169-178.

Desaulniers, D. E., Kaufmann, R. S., Cherry, J. A., et Bentley, H. W. (1986). 37Cl-35Cl variations in a diffusion-controlled groundwater system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(8), pp. 1757-1764.

Dullien, F. A. (2012). *Porous media: fluid transport and pore structure*. Academic press.

Eggenkamp, H. G. M., Middelburg, J. J., et Kreulen, R. (1994). Preferential diffusion of ^{35}Cl relative to ^{37}Cl in sediments of Kau Bay, Halmahera, Indonesia. Chemical Geology, 116, pp.317-325.

Eggenkamp, H.G.M, et Coleman, M.L. (2009). The effect of aqueous diffusion on the fractionation of chlorine and bromine stable isotopes. Geochimica Cosmochimica Acta, 73, pp. 3539-3548.

Fleury M., Berne P., Bildstein O., Broseta D., Lagneau V.,Lescanne M., Le Nindre Y.-M., Pironon J., Pichery T., Vidal O. (2007). The Geocarbone Integrity program: Evaluating Sealing Efficiency of Cap-Rocks for CO2 storage, *poster presented at the First French-German Symposium on Geological Storage of CO_2*. Postdam, Germany.

Gaus, I. (2010). Role and impact of CO_2-rock interactions during CO_2 storage in sedimentary rocks. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(1), pp. 73-89.

Giunta, T. (2015). Contraintes sur la géochimie isotopique du Chlore et du Brome dans les eaux de sub-surface. Thèse de doctorat, IPGP.

Groen, J., Velstra, J., et Meesters, A. G. C. A. (2000). Salinization processes in paleowaters in coastal sediments from Suriname: evidence from δ37Cl analysis and diffusion modelling. Journal of Hydrology, 234, pp. 1-20.

Jancso, G., Heinzinger, K., and Radnai, T. (1984). The effect of pressure on the hydration shell of ions. Chemical physics letters, 110(2), pp. 196–200.

Kestin, J., Ezzat Khalifa, H., Correia, R.J. (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. J Phys Chem Ref Data 1981, (*10)* pp. 71–87.

Lavastre, V., Jendrzejewski, N., Agrinier, P., Javoy, M. et Evrard, M. (2005). Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): 35Cl and 37Cl evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, pp. 4949-4961.

Le Pape, P., Ayrault, S., et Quantin, C. (2012). Multivariate analysis of trace metal geochemistry in the water column of the urban Orge River, France. Journal of Hydrology, 472-473, pp. 99-110.

Li, Y. H., et Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-see sediments. Geochemica et. Cosmochimica Acta, 38, i03-7.

Luqot, L., et Gouze, P. (2009). Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO_2 into carbonate rocks. Chemical Geology 265, pp. 148-159.

Luquot, L., et Gouze, P. (2009). Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO_2 into carbonate rocks. *Chemical Geology*, *265*(1), pp. 148-159.

Luquot, L., Rodriguez, O., & Gouze, P. (2014). Experimental characterization of porosity structure and transport property changes in limestone undergoing different dissolution regimes. *Transport in porous media*, *101*(3), pp. 507-532.

Mancinelli, R., Botti, A., Bruni, F., Ricci, M., et Soper, A. (2007). Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker. The Journal of Physical Chemistry B, 111(48), pp. 13570–13577.

Neilson, G. (1979). The effect of pressure on anionic hydration. Chemical Physics Letters, 68(2), pp. 247–250.

Palandri, J. L. et Kharaka, Y. K., (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, U.S. Geological Survey, pp. 2004-1068.

Pape, H., Clauser, C., & Iffland, J. (1999). Permeability prediction based on fractal pore-space geometry. *Geophysics*, *64*(5), 1447-1460.

Radilla, G., Kacem, M., Lombard, J. M., and Fourar, M. (2010). Transport Properties of Lavoux Limestone at Various Stages of CO2 -Like Acid-Rock Alteration. *Oil and Gas Science and Technology – Revue de l'Institut Français du Pétrole. 65*(4), p. 557-563.

Rebeix, R., Le Gal La Salle, C., Jean-Baptiste, P., Lavastre, V., Fourré, E., Bensenouci, F., Matray, J., Landrein, P., Shouakar-Stash, O., et Frape, S. (2014). Chlorine transport processes through a 2000m aquifer/aquitard system. Marine and Petroleum Geology, 53, pp. 102–116.

Richter, F. M., Mendybaev, R. A., Christensen, J. N., Hutcheon, I. D., Williams, R. W., Sturchio, N. C., et Beloso, A. D. (2006). Kinetic isotopic fractionation during diffusion of ionic species in water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(2), pp. 277-289.

Zinsmeister, L. (2013). Étude de l'évolution hydromécanique d'un carbonate après altération chimique. Application des méthodes de corrélation d'images 2D et 3D à la mesure des champs locaux de déformation lors d'essais mécaniques à différentes échelles. Thèse de doctorat en Géomécanique, Ecole Polytechnique, Massy-Palaiseau.

CHAPITRE 5 : ETUDE DE L'IMPACT DE LA PRECIPITATION DE SEL SUR LE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU CHLORE AU COURS DU PROCESSUS DE DRYING OUT

Introduction

On s'intéresse dans cette partie à un second processus susceptible d'occasionner un fractionnement isotopique du chlore, à savoir la précipitation de sel au sein d'un milieu poreux engendrée par l'évaporation de la saumure au contact du panache de CO_2 – ou de tout autre gaz lors d'opérations de production ou de stockage de gaz naturel en milieu géologique. Les résultats du travail expérimental réalisé dans le cadre de cette thèse sont majoritairement reportés sous la forme d'un article (soumis à *Chemical Geology* le 02/09/16).

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés au partitionnement du chlore entre phases lors de l'évaporation (ou solubilisation) de la saumure dans le CO_2 supercritique. Or, ce phénomène d'évaporation va également avoir pour effet d'augmenter la concentration en soluté, et ainsi conduire à la précipitation de sel dans les pores du réservoir. Ce dépôt de sel provoqué par l'assèchement du milieu poreux va pouvoir être à l'origine d'une altération des propriétés pétrophysiques de la roche, mais aussi de son intégrité physique suite aux contraintes exercées par la cristallisation de sel. Ce phénomène dit de « *drying out* » est particulièrement suivi depuis quelques années (*e.g.* André *et al.*, 2014 et références incluses) car constitue une menace majeure pour l'injectivité d'un forage et donc pour la réussite technique et économique d'un procédé d'injection de CO_2 (ou de tout autre gaz) à part entière. Sur site, le phénomène en question a notamment pu être observé au cours de l'injection de gaz sec au sein de réservoirs d'hydrocarbures (*e.g.* Kleinitz *et al.*, 2003 ; et Vandeweijer *et al.*, 2011), à travers une chute de pression dans les puits d'injection ou d'une baisse de productivité au niveau des puits de production.

Si l'effet du partitionnement entre phases liquide et gazeuse/supercritique sur le fractionnement isotopique du chlore n'a pas pu être mis en évidence lors des études présentées dans le chapitre précédent, la précipitation de sel, elle, est connue pour fractionner les isotopes chlore. Les études du fractionnement à l'équilibre entre un sel et sa solution saturée ont en effet été menées à l'origine pour expliquer les variations isotopiques observées dans les dépôts évaporitiques (Eggenkamp et al., 1995 ; Xiao et al., 1997, 2000). Les facteurs de fractionnement y ont été déterminés à partir d'expériences consistant à faire évaporer une solution saline à l'air libre et à récupérer le sel précipité (Eggenkamp *et al.*, 1995, 2016 ; Luo *et al.*, 2014). Les résultats ont montré qu'au cours de la précipitation de halite (NaCl), les isotopes du chlore se répartissent différemment entre les phases : la phase solide s'enrichit en isotope lourd, tandis que la phase aqueuse se retrouve enrichie en isotope léger (Eastoe *et al.*, 1999 ; Eggenkamp *et al.*, 1995, 2016 ; Luo *et al.*, 2012 ; 2014). Eggenkamp *et al.* (1995), et plus récemment Eggenkamp *et al.* (2016), ont ainsi observé que le sel précipité se retrouvait enrichi de 0.26 ± 0.07‰ à 0.35 ± 0.08‰ par rapport à la solution résiduelle. Un modèle simple de distillation de Rayleigh en système ouvert permet d'estimer la composition

isotopique d'une saumure résiduelle et du sel précipité en fonction du degré d'évaporation et de la proportion de chlore précipité.

Dans le cas qui nous intéresse, c'est à dire la précipitation de sel au cours de l'assèchement d'un milieu poreux saturé en saumure, les processus de transport de soluté jouent un rôle primordial et sont susceptibles par ailleurs de fractionner les isotopes du chlore. En effet, lors de l'évaporation depuis un milieu poreux, l'eau est transportée vers l'interface eau/gaz par capillarité. Le front de séchage ne pénètre dans le milieu poreux qu'à partir du moment où la saturation en eau est suffisante pour que la connectivité hydraulique soit maintenue. Les sels dissous sont ainsi transportés *via* ces écoulements capillaires vers la surface d'évaporation où ils s'accumulent et précipitent à la surface sous forme d'efflorescence ou bien au sein même du milieu poreux (subflorescence). Un gradient de concentration se met alors en place, et le phénomène de rétrodiffusion tend à homogénéiser la concentration dans le milieu poreux. Aussi, d'un point de vue isotopique, si le transport par advection ne fractionne pas les isotopes du chlore, le processus de diffusion lui le fait (*e.g.* Eggenkamp et Coleman, 2009 ; Giunta, 2015, et références incluses).

Ce cas « simple » de séchage a été largement étudié et théorisé puisqu'il concerne de nombreuses problématiques liées à la détérioration des milieux poreux suite à la cristallisation de sel (dégradation des bâtiments, processus de salinisation des sols…). De nombreuses études (*e.g.* Ben Nasrallah *et al.*, 1991 ; Huinink *et al.*, 2002 ; Pel *et al.*, 2002 ; Sghaier *et al.*, 2007 ; Guglielmini *et al.*, 2008) se sont ainsi focalisées sur le transport des solutés pour comprendre le processus de précipitation de sel dans le cas de l'assèchement d'un milieu poreux. Les résultats ont mis en évidence l'importance d'un paramètre adimensionnel, le nombre de Péclet effectif, représentant le ratio entre les flux advectif et diffusif, et défini par $Pe = \xi L/(\rho\phi D_e)$ où ξ est le taux d'évaporation, L la taille de la section asséchée, ϕ la porosité, ρ la densité du liquide, et D_e le coefficient de diffusion effectif du sel dans le milieu poreux (voir l'article pour plus de détails). Pour des nombres de Péclet inférieurs à 1, la diffusion chimique est le processus de transport dominant et la concentration en ions est quasiment uniforme dans le milieu poreux, tandis que pour des nombres de Péclet plus grands, l'advection devient plus importante et les solutés s'accumulent vers l'interface où s'effectue l'évaporation (Guglielmini *et al.*, 2008, et références incluses). La précipitation de sel se produit dès lors que la limite de solubilité est atteinte. Des mesures de profils de concentrations ioniques par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) (*e.g.* Pel *et al.*, 2003 ; Peysson *et al.*, 2011) et plus récemment des observations par tomographie à rayons X (*e.g.* Shokri *et al.*, 2014) ont notamment permis de valider ces théories.

Le phénomène d'assèchement lié à une injection de CO_2 (ou autre gaz) diffère toutefois du cas simple décrit précédemment, dit assèchement diffusif ou séchage statique (définition que l'on préférera afin d'éviter l'emploi du terme diffusif). En effet, le mode décrit ci-avant est dominé par la diffusion de la vapeur d'eau : un gradient de concentration en vapeur d'eau se forme entre l'extérieur et l'intérieur du milieu poreux et crée le moteur de l'évacuation de la vapeur. En contexte de stockage de CO_2, c'est le flux de gaz injecté qui va être le mode de transport de la vapeur d'eau (transfert advectif). D'un point de vue mécanistique, l'injection

massive de gaz sec dans un réservoir va ainsi entraîner une évaporation continue de la saumure autour du puits en même temps que son déplacement (diphasique) par effet piston, conduisant de cette manière à une baisse irréductible de la saturation liquide du milieu poreux (Pruess et Garcia, 2002). Ces phénomènes vont être à l'origine d'une augmentation des concentrations en solutés qui vont pouvoir à terme précipiter, avec pour conséquence donc une réduction de la porosité et de la perméabilité de la roche. Ce processus d'assèchement ainsi que la précipitation de sel associée sont également fortement influencés par les phénomènes capillaires – à l'instar du mode de séchage dit statique – responsables d'un entraînement de la saumure en direction du puits d'injection, *i.e.* dans le sens inverse de l'écoulement initial (Figure 1). Les modélisations numériques ont montré que ces écoulements capillaires pouvaient être à l'origine d'une accumulation importante de sel au niveau de la zone proche du puits d'injection, et les dépôts ainsi fortement localisés pouvaient être responsables d'un bouchage complet de la porosité, et donc d'une altération complète de perméabilité (André *et al.*, 2014).

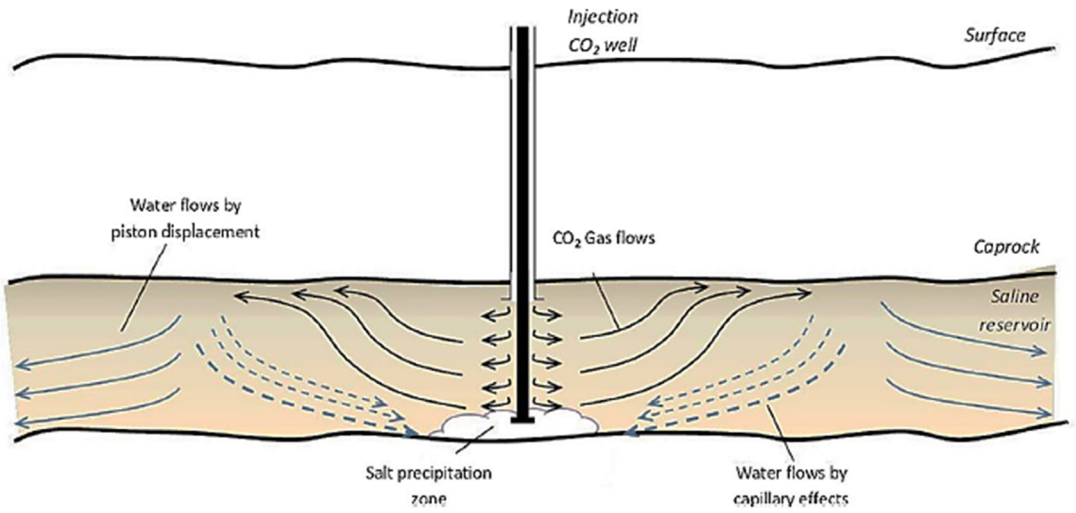


Figure 58 : Modèle conceptuel des principaux flux au sein d'un réservoir homogène durant l'injection de CO_2 supercritique (d'après André *et al.*, 2014)

Ces résultats numériques ont été confortés en laboratoire par des expériences d'injection de gaz sec au travers d'une carotte de roche (Peysson et *al.*, 2013 ; Roels *et al.*, 2015). Peysson *et al.* (2010, 2013) ont notamment observé qu'aussi bien dans le mode de séchage statique que dans le mode dynamique, les mêmes mécanismes de transport de solutés étaient responsables de l'accumulation de sel vers la surface d'évaporation ou d'injection de gaz, à l'origine d'une altération de perméabilité. Le nombre de Péclet reste alors pertinent pour déterminer l'intensité de la localisation des sels pour peu que le taux d'assèchement soit réécrit pour le mode convectif (Peysson *et al.*, 2011).

Aussi, en ce qui concerne l'étude du fractionnement isotopique du chlore au cours de l'assèchement d'un milieu poreux, nous avons donc décidé de reproduire les expériences de séchage de Peysson *et al.* (2010) en conditions dites statiques (et donc sans injection de gaz). Ce mode de séchage est en effet plus simple à mettre en œuvre, et a l'avantage de permettre des calculs de bilan de masse, dans la mesure où le sel reste dans le système (contrairement au séchage convectif, où le sel est en partie évacué par déplacement diphasique au cours de l'injection du gaz). L'ensemble de la méthodologie, des résultats obtenus et de la discussion relative à cette étude a fait l'objet d'un article soumis à *Chemical Geology* et reproduit ci-après.

A la suite de cet article, nous reviendrons sur les points suivants que nous avons jugés nécessaire de détailler, à savoir :

- la question de l'évolution du $\delta^{37}Cl$ de la croûte de sel au cours du séchage ;
- la question du calcul des concentrations en chlore dans l'eau porale ;
- la question de la précipitation de sel au sein même du milieu poreux (et son impact éventuel sur le fractionnement isotopique du chlore), et l'apport des analyses scanner ;
- et enfin la discussion du modèle, des tests de sensibilité des différents paramètres, ainsi que de ses limites.

Article : Solute transport in porous media during drying: the chlorine isotopes point of view

I Bernachot[1,2,*], B Garcia[1], M Ader[2], Y Peysson[1], E Rosenberg[3], G Bardoux[2] and P Agrinier[2]

[1] *IFPEN, Geosciences Division, GeoFluids and Rocks Department, 1-4 avenue Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison*

[2] *Institut de Physique du Globe de Paris, Equipe Géochimie Isotopes Stables, Sorbonne Paris Cité, UMR 7154 CNRS, F-75238 Paris, France*

[3] *IFPEN, Physics and Analysis Division, 1-4 avenue Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison*

Abstract

Drying-out phenomena during injection of dry gas (CO_2, CH_4, H_2, …) in geological reservoirs can be damaging for industrial processes as it can alter the transport properties and the injectivity of a reservoir due to salt precipitation. The distribution of salt precipitate, which may result in clogging of the formation, depends on two competing transport processes. Brine capillary-driven flows, which provide a continuous supply of dissolved salt toward the drying zone, and molecular diffusion, which tends to rehomogenize dissolved salt concentrations. In this study, we experimentally investigated the possibility that chlorine isotopes could be used as a geochemical tool to constrain the interplay of salt precipitation and solute transports process in drying saline porous media. Drying experiments were carried out on Lavoux carbonate plugs initially saturated with a 100 g/L NaCl brine and dried in an oven at controlled temperature (60°C) with vapour evacuation. Cl-content and $\delta^{37}Cl$ profiles along the length of the plugs were obtained for different evaporation stages (S_w=1; S_w=0.82; S_w=0.68). The results show a clear Cl-ion redistribution during drying, with Cl-accumulation near the plug evaporative surface together with the growth of salt efflorescence on the surface. A "u"-shaped profile of $\delta^{37}Cl$ values is observed in the drying porous media. After thirty hours of drying, salt crystals as well as the upper and lower parts of the plug present higher isotope ratios than the initial brine, while the center of the plug presents lower ratios. These experimental results suggest, as predicted by previous experimental and theorical studies, that ^{35}Cl and ^{37}Cl are transported without fractionation by upward capillary flow to the evaporative surface, where salt precipitation occurs with a small preference for the heavier isotope. The resulting concentration gradient drives backward diffusion. Because ^{35}Cl moves faster than ^{37}Cl by diffusion this leads to more negative $\delta^{37}Cl$ towards the center of the plug. Cl-isotopes transport modelling results suggest that backward advection may also have occurred, as indicated by a relatively high effective diffusion coefficient and a low Cl-isotope fractionation factor. This study provides new insights regarding the use of Cl-isotopes to characterize drying of porous media.

1. Introduction

Water evaporation from saline porous media is of major concern in many cases such as soils salinization (*e.g.* Scanlon *et al.*, 1997; Nachshon *et al.*, 2011), preservation of building materials (Scherer, 1999; Gupta *et al.*, 2014) and CO_2 geological sequestration (Pruess and Garcia, 2002). In geological storage context, injection of dry CO_2 can lead to complete water desaturation of the near wellbore region by evaporation of the formation water into the CO_2 phase (Pruess and Müller, 2009). This dry-out can precipitate salts from the solute initially dissolved in the brine, which may lead to gas injectivity impairment by reducing formation porosity and permeability, thereby threatening the viability of the industrial process (Peysson *et al.*, 2010; Ott *et al.*, 2015) as reported for gas production wells in reservoirs of high salinity brine in Northern Germany (TDS from 150 to 340 g/L, Kleinitz *et al.*, 2001; Kleinitz *et al.*, 2003).

Because of the limited number of field-scale CO_2 sequestration projects, the behavior of salt precipitation during CO_2 injection have mostly been investigated through experimental and numerical studies. Several experiments of gas injection on cores under controlled drying conditions have shown that salt precipitation in the pore network can induce severe porosity and permeability reduction (Bacci *et al.*, 2011; Peysson, 2012; Peysson *et al.*, 2014; Roels *et al.*, 2014). Numerical simulation of CO_2 storage in saline aquifers has also been used to assess the extension of the drying zone in the near wellbore region and to estimate the amount and distribution of salt precipitated (André *et al.*, 2014; Giorgis *et al.*, 2007; Pruess and Müller, 2009; Zeidouni *et al.*, 2009). For example, André *et al.* (2014) have shown that salt can be deposited within a radius up to a dozen meters around the well with significant consequences on porosity and permeability of the geological formation, depending on various parameters such as brine salinity, reservoir structure but also gas injection rate. In these studies, the mechanisms affecting desiccation of porous media are usually described as follows: when dry supercritical CO_2 is injected in an initially saturated porous medium, the brine is displaced away from the injection zone resulting in a drying front moving into the medium, while the residual trapped water evaporates precipitating salts in the dry zone. These processes are counter-balanced by capillary flows initiated by the water saturation gradient, which transport the brine toward dryer zones. This results in a continuous advective flow of dissolved salt, which precipitates in the near wellbore zone as water is evaporated by the ongoing injection of CO_2 (Giorgis *et al.*, 2007; André *et al.*, 2014). Salt precipitation can therefore be substantial not only in high salinity reservoirs but also in lower salinity reservoirs due to salt accumulation (Pruess and Müller, 2009). Several studies have shown that the amount and distribution of precipitated salt depends on brine salinity, water transfer into the CO_2 phase and solute transport. For example, Ott *et al.* (2011) have identified a gas injection velocity threshold above which salt precipitates homogeneously inside the porous medium, whereas for lower velocities, capillary-induced back flow of the remaining brine transports solutes towards the injection zone, where salt eventually precipitates. More recently, Peysson *et al.* (2014) and André *et al.* (2014) have highlighted the importance of the evaporation rate on salt distribution. Indeed, when evaporation rate is low, solutes accumulate close to the injection point but capillary fluxes are weak so that backward diffusion tends to homogenize their

distribution throughout the porous medium. When the evaporation rate is high, solutes are transported by massive capillary flows towards the gas injection zone where they locally precipitate when saturation concentration is reached as diffusive flows are weaker.

These observations are similar to the processes described in studies focusing on solute transport in "static" evaporating systems (without gas injection), such as soils or building materials for example, where salt was found to precipitate preferably at or in a region near the surface of the porous material in contact with air (Huinink *et al.*, 2002; Sghaier *et al.*, 2007; Guglielmini *et al.*, 2008; Shokri *et al.*, 2010). In several studies, models based on the advection-diffusion equation have been applied to understand solute transport within porous structures. They have shown that under common evaporative conditions, convective capillary flows can induce greater concentration at the surface of the porous medium where salt can precipitate when solubility is reached (Eloukabi *et al.*, 2011). Non-destructive techniques such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR) (Pel *et al.*, 2000; Faure and Coussot, 2010; Peysson *et al.*, 2011b) and imaging techniques, such as neutron radiography (Shokri *et al.*, 2008) and synchrotron X-ray tomography (Shokri, 2014), have been used to investigate the spatial liquid, solute and salt distributions in porous media during evaporation.

Drying behavior of porous media has therefore been well conceptualized through a large number of experimental studies and numerical models. Relying on this knowledge, it can be considered using tracers as indicators of drying process in natural systems. In this study, we investigate experimentally the possibility that chlorine isotopes could be used as a geochemical tracer to constrain dynamics of solute transports and salt precipitation during desiccation of porous media, with further application to CO_2 industrial storage. Chlorine, occurring as chloride, is indeed widely assumed to be un-reactive in surface and subsurface aqueous environments, and $\delta^{37}Cl$ is already used as a tracer of solute transport, especially diffusion (Desaulniers *et al.*, 1986; Eggenkamp and Coleman, 2009; Beekman *et al.*, 2011) and salt precipitation (Eggenkamp *et al.*, 1995; Eastoe *et al.*, 1999; Luo *et al.*, 2014; Eggenkamp *et al.*, 2016) so that it is well designed for characterising complex solute transport processes in drying porous media. Diffusion in aqueous systems is known to fractionate chlorine isotopes by up to 2‰, while advection produces no isotopic fractionation (*e.g.* Eggenkamp and Coleman, 2009). Chlorine isotopes have thus been used in several studies to characterise the hydrodynamics in natural systems (*e.g.* Coleman *et al.*,2001; Lavastre *et al.*, 2005; Beekman *et al.*, 2011). As to salt precipitation, a few experimental studies investigated equilibrium fractionation between salts and their saturated solutions (Eggenkamp *et al.*, 1995; Luo *et al.*, 2012; 2014; Eggenkamp *et al.*, 2016). But to our knowledge, the complexity of the interplay between solute transport and salt precipitation remains to be investigated.

As the same solute transport mechanisms are implied when water evaporates in the air by vapor diffusion or in the injected dry gas (Peysson *et al.*, 2011a), experiments consisting in drying brine saturated carbonate plugs in controlled conditions were carried out in the present study. Different saturation stages were investigated in order to assess chloride content and isotopic profiles inside the plug samples during drying. The results show a clear evolution of chloride distribution and stable isotope composition inside the plug during water evaporation.

A simplified numerical model was used to identify the respective influences of transport processes (advection and diffusion) and salt precipitation in the observed variations. The first order consistency between analytical results and modeling suggests that indeed chlorine isotopes have high potential for the tracing of hydrodynamics in drying porous media. Provided that more detailed solute transport models can be performed to take into account the complexity of the processes occurring during evaporation from porous media, chlorine isotopes can be very efficient tracers of salt precipitation during dry gas (CO_2, CH_4, H_2, …) industrial injection.

2. Experimental methods

2.1. Rock samples description

Samples of Lavoux carbonate were used in this study to represent a reservoir rock for gas storage. Lavoux carbonate is a Callovian (Middle Jurassic) white oolithic limestone from Paris Basin, France. It was selected for these experiments because of its particularity of being homogeneous and mostly composed of calcite (99%) (Auffray *et al.,* 2016). Previous High Pressure Mercury Injection (HPMI) analyses have shown that Lavoux carbonate samples appear to have dual porosity (macro- and microporosity) and dual pore throat size distribution, with peaks at 0.26 µm and 10 µm (*e.g.* Grgic, 2011). Permeability is about 100 mD.

The experiments were performed on four cylindrical plugs (Lx-1 to Lx-4) of diameter 2 cm and length 10 cm cored from a same quarry block in the direction perpendicular to the horizontal bedding of the material. Sample porosity was comprised between 23% and 26%, as measured by water content at saturation (Table 1). As our plugs were extracted from the same homogeneous block, we assume here that they share the same petrophysical properties.

Table 1: Porosity measured by weight of dry and 100 g.L^{-1} NaCl brine-saturated samples ($\phi = \frac{M_{sat} - M_{dry}}{\rho \times V_{tot}}$)

Sample	Dry mass (g)	Saturated mass (g)	$M_{sat} - M_{dry}$ (g)	Calculated porosity
Lx-1	61.61	69.89	8.28	0.23
Lx-2	61.76	70.10	8.34	0.25
Lx-3	61.93	70.45	8.52	0.26
Lx-4	61.71	69.90	8.19	0.25

2.2. Experimental set up and methodology

2.2.1. Experiment dedicated to measurements of water saturation evolution and ion distribution profile by imagery

A first evaporation experiment was dedicated to the acquisition of the drying rate as well as liquid saturation and ion (irrespectively of their salt or solute speciation) distribution profiles by X-Ray Computed Tomography (CT). For this experiment, the first carbonate plug (Lx-1) was initially dried in an oven at 60°C for at least 24h to completely remove any residual pore

solution. The plug was scanned dry, then fully saturated with a 100 g.L^{-1} NaCl brine prepared with Puratronic® NaCl salt (99.99% purity) dissolved in Milli-Q® water. The saturated sample was scanned and then all surfaces were covered with aluminum foil except for the top surface which was left open to the air for water evaporation. The plug was placed vertically in an oven and dried at the temperature of 60±2 °C and with vapor evacuation. The water saturation (S_w) evolution over time (Figure 1) was obtained by regular measurements of the mass loss due to water extraction from the sample (precision of ± 10^{-5} g), and was calculated as follows:

$$S_w = \frac{M_{(t)} - M_{dry}}{M_{sat} - M_{dry}} \quad (1)$$

where $M(t)$ is the plug mass at time t, M_{dry} is the initial mass of the dry plug, and M_{sat} is the mass of the plug just after brine saturation. The experiment was stopped after about thirty hours of drying, when significant changes were no longer observed but with water content staying relatively high. The sample was rescanned to map brine saturation and ion distribution within it.

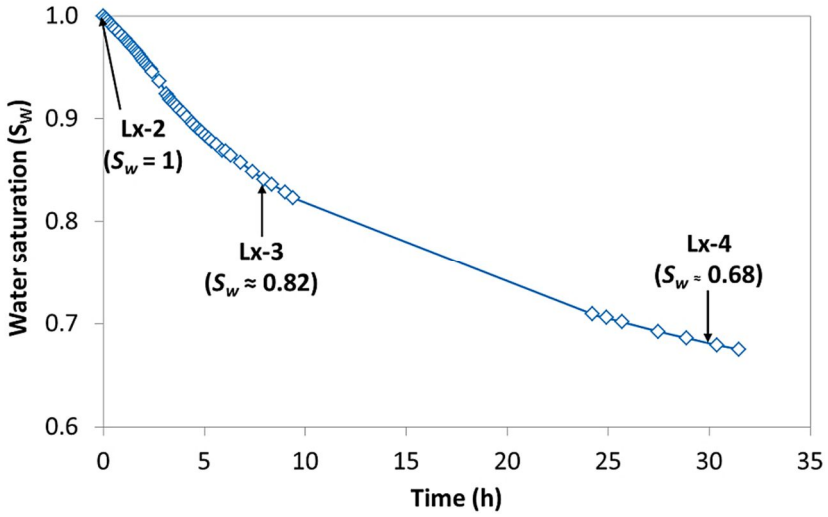


Figure 1: Water saturation (S_w) *versus* time during drying of Lx-1 sample at 60°C. Based on this Lx-1 drying profile, three other experiments corresponding to different saturation levels, S_w = 1, S_w ≈ 0.82 and S_w ≈ 0.68, were performed on Lx-2, Lx-3 and Lx-4, respectively.

CT scan measurements were performed at IFPEN on a GEHC Discovery Dual Energy 64 slices. As a method of investigation based on X-ray absorption, CT maps the distribution of the attenuation coefficients of the plug over an entire transverse section, where higher material density and higher atomic numbers result in higher attenuation of incident X-rays (Duliu, 1999). The basis of CT scanning is X-ray radiography: an X-ray beam is generated by a source in rotation around the sample and a detector records the transmission. The result is a stack of 2D images of 512 × 512 pixels, each pixel of images representing the X-Ray attenuation in the volume element. The X-Ray tube of the CT scanner was operated at a voltage of 140 kV and a current of 160 mA. A DETL filter was used for the reconstruction of the images, and image analysis was performed using ImageJ software (*imagej.nih.gov/ij*). CT-

scans produce images consisting of voxels with a Hounsfield Unit (HU), with a higher HU corresponding to a higher density. For more quantitative information, CT-profiles were obtained by averaging the CT-values over the plug cross section every 0.625 mm along the axis of the plug (Figure 4). On a dry plug sample, CT variation along x can be related with porosity variation (a plain cylinder will have identical absorption along x). CT-scan measurement is sensitive to water saturation but also to brine salinity, which may not be uniform along the length of the plug during evaporation because of local water content variations and solute transport (Shokri *et al.*, 2014). With our system, estimation of precipitated salt quantity in the porous structure was therefore not possible. Indeed, when salt is precipitated out of the brine, the system has two solids (rock matrix and solid salt) and two fluid phases (brine and gas), which makes the usual methods to calculate phase saturations inapplicable without additional knowledge on accurate brine composition distribution (Grattoni *et al.*, 2009).

2.2.2. Experiments dedicated to the study of Cl-content and isotope composition during drying

Based on the drying profile obtained from the first experiment (Figure 1), three other experiments were performed on Lx-2, Lx-3 and Lx-4, using the same saturation and the same drying procedure. To access the evolution of chloride concentration and isotope ratio during drying, the experiments were stopped at different drying stages, *i.e.* full brine saturation (S_w=1, initial state), intermediate (S_w≈0.82, t=7h) and advanced drying (S_w≈0.68, t=30h), respectively. After carefully recovering and weighing the salt crystals precipitated as an efflorescence crust on the evaporative surfaces, each plug was sliced into six equal parts (1.6±0.1 cm high) along the main fluid flow direction induced by the drying process (bottom to top, slices F to A) in order to determine chlorine content (Cl-content) and δ^{37}Cl profiles along the plug. Each plug slice was submerged in 4-5 mL of Milli-Q® water and centrifuged for 20 min in a Beckman Coulter Avanti® J-30I Centrifuge at a speed of 4000 rpm to release the pore fluids and dissolve halite crystals (NaCl) if any. Two more extraction cycles were performed to ensure full recovery of chlorine. Furthermore, to confirm complete chlorine recovery, the Lx-3 plug slices were crushed, and immerged again in 4 mL pure water and centrifuged twice. As a precaution, the supernatant fluids were then passed through 0.45 µm Whatman GD/X^{TM} Syringe Filters (see Appendix A regarding the validation of the chlorine recovery method). The complete experimental procedure from saturation/drying to chlorine extraction process is illustrated in Figure 2.

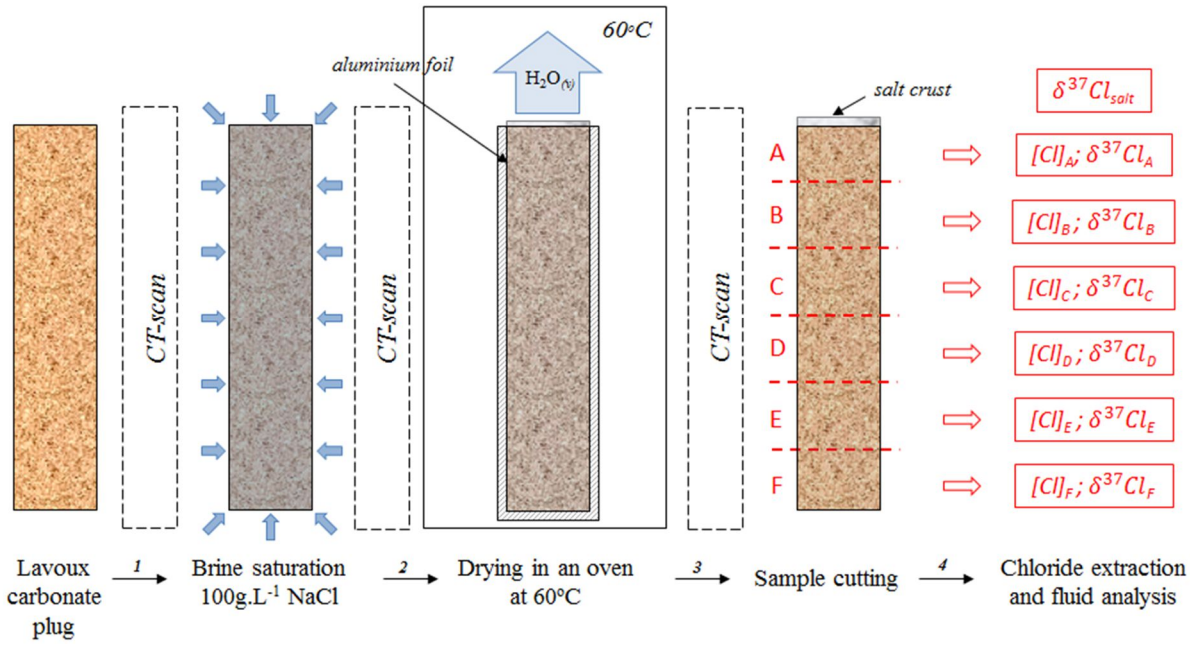


Figure 2: Experimental procedure: 1) Saturation of the sample with brine; 2) Drying of the plug at 60°C with water evaporation occurring only through the upper surface of the plug left open to the air; 3) Cutting of the plug in six equal parts after collecting the salt crust; 4) Extraction of chloride from the samples to measure chloride content and $\delta^{37}Cl$.

Chloride concentrations in the extraction fluids were measured by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) at the Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) using a Dionex DX-120 ion chromatograph (precision of ≈4%, detection limit of 0.5 µmol.L^{-1}) with an IonPac As9-HC analytical column (9.0 mM Na_2CO_3 eluent). Calibrations were performed with mass dilutions of a 1000 µg.mL^{-1} chloride reference solution (SCP Science). Cl-contents for each plug slice were calculated from the measured chloride concentrations and volumes of extraction fluids.

For stable isotope measurements at IPGP, chloride was extracted directly from the extraction fluids, whereas salt crystals from efflorescence crusts were dissolved in distilled water for subsequent isotope analyses. Then chloride in solution was converted into CH_3Cl gas following the method derived from Eggenkamp *et al.* (1994) and briefly described hereafter: chloride was first precipitated as AgCl by adding $AgNO_3$ to the sample in presence of 1M KNO_3 and Na_2HPO_4-citric acid buffer (McIlvain buffer) to create optimal conditions for the reaction (pH of 2.2 and high ionic strength). Precipitated crystals of AgCl were immediately recovered by filtration on a 0.7 µm Whatman GF/F^{TM} glass fiber filter and then dried overnight in an oven at 80°C. The dried filter was placed in a glass tube with excess CH_3I and sealed under vacuum to produce CH_3Cl by reaction at 80°C during 48 hours. The produced CH_3Cl was then purified from excess CH_3I with gas chromatograph fitted with Porapak Q columns. The CH_3Cl was quantified with a pressure gauge and collected in sample tube for Cl isotope analysis. Chlorine isotope composition measurements, as described in Godon *et al.* (2004) and Bonifacie *et al.* (2005), were performed using gas source isotope ratio mass spectrometry (Thermo Finnigan Delta + XP) on chloromethane gas and reported as $\delta^{37}Cl$ values vs. SMOC as shown in Eq. (2):

$$\delta^{37}Cl_{sample/SMOC} = \left(\frac{R_{sample}}{R_{SMOC}} - 1\right) \times 1000 \quad (2)$$

where R_{sample} is the $^{37}Cl/^{35}Cl$-ratio of the fluid sample and R_{SMOC} is the $^{37}Cl/^{35}Cl$-ratio of the standard. Samples of the seawater standard Atlantic 2 (SSA2) were analyzed for $\delta^{37}Cl$ on a daily basis before and after each batch of six to seven samples, which allowed us to check any instrumental drift during the day. In the course of this project, 21 SSA2 samples were run and the standard deviation was ±0.05‰ (1σ).

3. Results

3.1. Water saturation evolution during drying

The water saturation evolution with time was estimated from the evaporative water losses monitored during the drying experiment performed on Lx-1 plug (Figure 1). As shown on Figure 1, the water saturation declines rapidly during the first three hours of the experiment and then progressively decreases more slowly, so that after thirty hours of drying (when the experiment was stopped), water saturation had only reached the value of ~0.67 and was still decreasing but very slightly. This saturation profile was used to select drying times for the experiments dedicated to the study of chlorides.

3.2. Salt efflorescence crust formation and ion distribution profile inside the porous medium by CT-scan

After about ninety minutes of drying, precipitation of salt was observed at the evaporative surface (top) of the sample. Salt crystals continued to grow at the surface until forming a millimetric thick salt efflorescence crust of about 0.112 g (≈15% of total salt) after thirty hours of drying (Figure 3).



Figure 3: Salt crust efflorescence observed at the evaporative surface of the carbonate plug.

To assess the ion distribution (irrespectively of their solute or salt speciation) inside the porous medium after drying, CT scanning was performed on the plug Lx-1 before and after the experiment. The CT profiles displayed in Figure 4 were obtained by averaging CT values over the plug cross section every 0.625 mm along the axis of the plug (CT*(x)*). The first CT-profile was acquired on the dry sample before the saturation/drying procedure and thus represents the average porosity profile variability along the long plug axis. A second CT-scanning was performed on the sample just after brine saturation (S_w=1) and shows a homogeneous liquid filling of the sample indicated by a CT-profile parallel to the first one, albeit with higher CT-values. After drying (S_w≈0.67), the CT signals decrease homogeneously throughout the porous medium, except for the region near the evaporative surface.

Assuming no carbonate dissolution and precipitation, the observed X-ray attenuation variations before and after experiment are only due to absorption variations related to water saturation and/or ion accumulation.

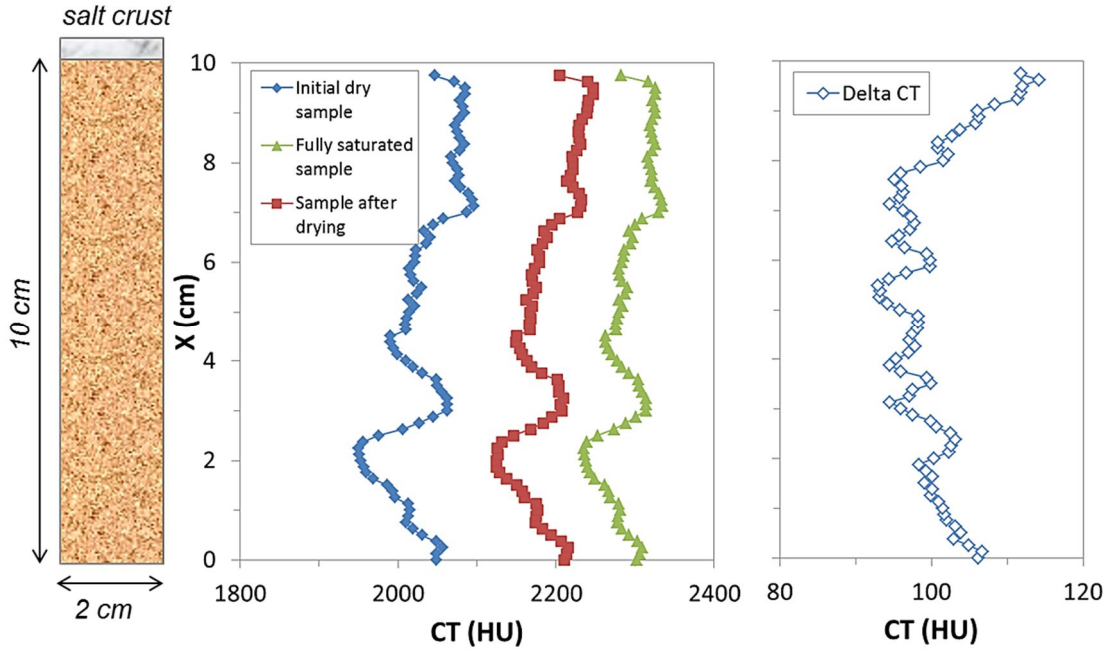


Figure 4: Left: CT profiles obtained initially (before and after brine saturation, blue and green profiles, respectively) and at the end of the experiment after 30h of drying (red profile). Right: difference of the two profiles (Delta CT = $CT_{after\ drying} - CT_{before\ drying}$) showing ion distribution (dissolved and precipitated forms) inside the plug sample.

To visualize the difference of absorption after and before drying, Delta CT values were also calculated with the results displayed on Figure 4. Absorption difference indicated by Delta CT calculations appears to increase at the top of the plug suggesting an ion accumulation inside the sample (water saturation is supposed to decrease in this part), particularly near the evaporative surface where salt efflorescence has precipitated. At the bottom of the plug, the same trend can also be observed. However, at this surface, no evidence of salt crystals precipitation was observed. From these CT scan results, it cannot be deduced whether salt has precipitated inside the porous medium. Some salt crystals might have precipitated in the sample pores, but because the liquid saturation is still high and seems to be distributed homogeneously throughout the sample (see *4.1*), we assume that salt precipitates, if present, is in minor proportions compared to solutes.

3.3. Chlorine content and isotopic composition profiles during drying

In Table 2 we display the numerical results obtained on the fluids extracted by three successive centrifugation cycles for each slide of the plugs Lx-2, Lx-3 and Lx-4, as well as the total Cl-content and isotope composition per slice calculated by mass and isotope balance of these three extractions. To validate our extraction procedure, a test of complete chlorine recovery was conducted on Lx-3 samples after crushing and two more extraction cycles (see

Appendix A and comments inside). The standard deviation of each calculated value was determined from the individual uncertainties of the analytical results using a Monte Carlo simulation approach (Anderson, 1976).

Table 2: Chloride content (Cl, µmol) and $\delta^{37}Cl$ (‰) values obtained on the fluids from the successive extraction steps for each slide (A to F) of the plugs Lx-2, Lx-3 and Lx-4. Total chlorine content (Cl-content) and isotope composition per slice were calculated by mass and isotope balance of the different extractions steps ($\delta^{37}Cl_{tot} \cdot m_{Cltot} = \sum_1^N \delta^{37}Cl_i \cdot m_{Cli}$).

Sample	Step 1		Step 2		Step 3		Step 4		Step 5		Mass Balance Steps 1 + 2 + 3			Mass Balance Steps 1 + 2 + 3 + 4		
	Cl (µmol)	$\delta^{37}Cl$	Cl (µmol)	$\delta^{37}Cl$	Cl (µmol)	$\delta^{37}Cl$	Cl (µmol)	$\delta^{37}Cl$	Cl (µmol)	$\delta^{37}Cl$	Cl (µmol)	$\delta^{37}Cl$	1σ	Cl (µmol)	$\delta^{37}Cl$	1σ
	±20%	±0.05‰	±20%	±0.05‰	±20%	±0.05‰	±20%	±0.05‰	±20%	±0.05‰						
Lx-2 (S_w = 1)																
Initial brine : $\delta^{37}Cl$ = -0.12 ± 0.05‰																
A	1650	-0.05	519	-0.08	187	-0.06	-	-	-	-	2356	-0.06	±0.04	-	-	-
B	1273	-0.07	325	-0.07	111	-0.08	-	-	-	-	1709	-0.07	±0.04	-	-	-
C	1180	-0.06	289	-0.10	79	-0.07	-	-	-	-	1548	-0.07	±0.04	-	-	-
D	1151	-0.09	275	-0.09	65	-0.09	-	-	-	-	1491	-0.09	±0.04	-	-	-
E	1073	-0.07	285	-0.11	71	-0.08	-	-	-	-	1428	-0.08	±0.04	-	-	-
F	1297	-0.08	466	-0.12	97	-0.09	-	-	-	-	1860	-0.09	±0.04	-	-	-
Lx-3 (S_w = 0.82)																
Initial brine : $\delta^{37}Cl$ = 0.23 ± 0.05‰																
Salt crust (0.086 g) : $\delta^{37}Cl$ = 0.05 ± 0.01‰																
A	1841	0.49	631	0.57	193	0.56	39	0.32	41	-	2665	0.51	±0.06	2704	0.51	±0.06
B	903	0.24	283	0.33	115	0.28	29	0.33	28	-	1301	0.29	±0.05	1330	0.26	±0.05
C	939	0.18	314	0.30	95	0.43	27	0.41	31	-	1348	0.21	±0.06	1375	0.23	±0.06
D	651	0.14	335	0.25	116	0.24	39	0.29	34	-	1102	0.18	±0.05	1141	0.19	±0.05
E	792	0.15	354	0.17	151	0.26	27	0.31	31	-	1297	0.18	±0.05	1324	0.17	±0.05
F	1351	0.48	273	0.44	99	0.54	20	0.56	-	-	1724	0.49	±0.05	1744	0.48	±0.05
Lx-4 (S_w = 0.68)																
Initial brine : $\delta^{37}Cl$ = -0.12 ± 0.05‰																
Salt crust (0.102 g) : $\delta^{37}Cl$ = 0.26 ± 0.01‰																
A	1935	0.04	297	0.04	93	0.03	-	-	-	-	2325	0.04	±0.07	-	-	-
B	666	-0.45	146	-0.41	51	-0.48	-	-	-	-	863	-0.46	±0.07	-	-	-
C	564	-0.41	121	-0.38	43	-0.29	-	-	-	-	727	-0.39	±0.06	-	-	-
D	546	-0.33	118	-0.26	39	-0.25	-	-	-	-	702	-0.32	±0.11	-	-	-
E	703	-0.37	154	-0.32	56	-0.32	-	-	-	-	913	-0.36	±0.08	-	-	-
F	2387	-0.09	558	-0.04	275	-0.07	-	-	-	-	3220	-0.08	±0.07	-	-	-

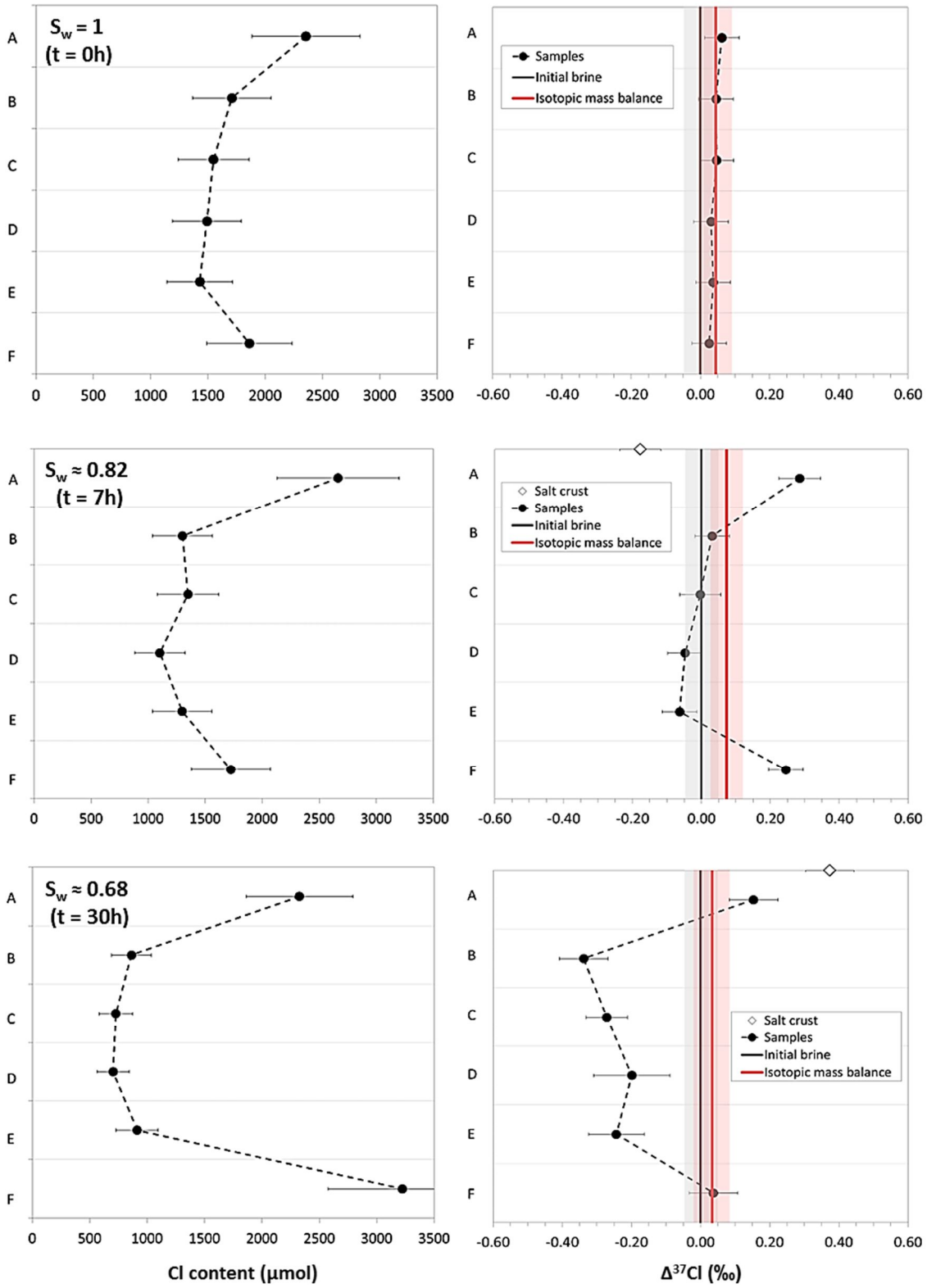


Figure 5: Left: Chlorine content in each plug slice. Right: $\delta^{37}Cl$ for each slide (black circles) and for the salt precipitated at the top of the plug (at the extreme surface, white circle). These values are expressed as the difference between the isotope composition of each slices and that of the saturation fluid ($\Delta^{37}Cl = \delta^{37}Cl_{slice} - \delta^{37}Cl_{sat}$). The black line corresponds to the $\Delta^{37}Cl$ value of the initial NaCl brine used to saturate the carbonate.

Figure 5 depicts calculated total Cl-content and isotope composition profiles along each plug sample. Because the isotope composition of the NaCl brine varied from one experiment to the other, the isotopic compositions are expressed as the difference between the isotope composition of each slices and that of the initial brine ($\Delta^{37}Cl = \delta^{37}Cl_{slice} - \delta^{37}Cl_{initial\text{-}brine}$), thus enabling a more direct comparison between the experimental results. Concerning the Lx-2 sample, which represents the initial state (t=0; S_w=1), the total Cl-content for each slice (1428 µmol to 2356 µmol) is within error (≈20%) rather homogeneous along the plug, except for slight enrichments at the top (slice A) and the bottom (slice F), which may be due to an edge effect during the brine saturation procedure. Nonetheless, $\delta^{37}Cl$ values are constant for all the slices of the plug and similar to the isotopic composition of the initial brine ($\Delta^{37}Cl = 0 \pm 0.05‰$), within error (Figure 5).

For the early drying stage represented by plug Lx-3 (t=7h; S_w=0.82), after seven hours of drying, the Cl-content increases at the top of the plug (from 1102 µmol up to to 2665 µmol in slice A) and at the base of the plug (1724 µmol, slice F). At the same time, the isotopic compositions appear to follow the same variations as the Cl-contents, initiating a "u"-shaped profile: $\Delta^{37}Cl$ varies between -0.06‰ and +0.03‰ in the middle of the plug (slices E to B) to +0.25‰ and +0.29‰ at the top and base (slices F and A). The similarity of the trends observed at both ends of the plug for both Cl-content and isotopic composition suggests that evaporation also occurred at the base of the sample, despite the surface sealing. Although it cannot be proven here it is likely that evaporation also occurred along the plug cylindrical surface. The isotope composition of the salt efflorescence on the top surface of the plug Lx-3 was also analyzed. About 0.086 g of solid salt was recovered, and its $\Delta^{37}Cl$ is of -0.18‰ (Figure 5).

For the most advanced drying stage corresponding to experiment Lx-4 (t=30h; S_w=0.68), the "u"-shaped trend initiated before is even more pronounced. Indeed, Cl-contents vary from 702 µmol in the middle (slice D) to 2325 µmol and 3220 µmol at the top and the base of the plug, respectively. Cl isotope compositions deviate more strongly from the initial brine composition, with higher $\Delta^{37}Cl$ values at the top and the bottom of the sample ($\Delta^{37}Cl$ of +0.15‰ and +0.04‰, respectively), and lower $\Delta^{37}Cl$ values in the middle part (down to -0.34‰). For this last experiment, about 0.102 g of salt crystals was recovered on the evaporative surface, with a $\Delta^{37}Cl$ of +0.37‰ (Figure 5).

In our experiments, the total Cl-content (sum of Cl-contents in the plug slices and in the salt crust) and its isotopic composition should be identical to that of the saturation fluid to prove that these experiments behave as closed systems with respect to chloride. The validity of our data can therefore be assessed by calculating the chloride isotope and mass balance according to:

$$\delta^{37}Cl_{tot} \cdot m_{Cltot} = \sum_{A}^{F} \delta^{37}Cl \cdot m_{Cl} + \delta^{37}Cl_{salt} \cdot m_{Clsalt} \quad (3)$$

with

$$m_{Cltot} = \sum_{A}^{F} m_{Cl} + m_{Clsalt} \quad (4)$$

The results are displayed in Figure 5 together with their uncertainties. They are within error consistent with the Cl isotopic composition of the initial brines used to saturate the different plugs. This indicates that no chloride was lost or gained during the experiments or the analysis process, and that the isotope analyses are accurate within measurement uncertainty. Both Cl-content and δ^{37}Cl variations between the three evaporation experiments can thus be described as the results of the redistribution of chloride by solute transport in the porous media and salt precipitation.

4. Discussion

Drying of porous media has been extensively studied recently (see references in Shokri *et al.*, 2014). Some experiments were conducted to measure the kinetics of drying rate, and techniques like nuclear magnetic resonance (NMR) (*e.g.* Pel *et al.*, 2001) and X-ray computed tomography (*e.g.* Nachshon *et al.*, 2001) were used to measure the spatial ions distributions in the porous media. Numerical models have been developed in order to predict the evolution of ions distribution during evaporation from porous media. Knowledge on drying processes will be considered in the following discussion in order to explain variations of Cl-amount and isotopic composition observed in our drying experiments. Indeed, solute transport (advection and diffusion) and salt precipitation resulting from evaporation of the initial brine saturated porous media are expected to modify chlorine concentration and chlorine stable isotopes signatures in our experiments.

4.1. Determination of chloride transport mechanisms from evaporation rate calculations

Water evaporation from homogeneous porous media is usually described in three stages (*e.g.* Van Brakel, 1980) as follows: the first stage is characterized by a high and quasi-constant evaporation rate (defined as $\xi = -\frac{1}{A}\frac{dM}{dt}$ where A (m²) is the surface area and M (kg) the water mass loss) which persists as long as the liquid in the porous medium is transported to the evaporative surface by capillary flow; the second stage, the falling rate period, begins when water transport is too low to sustain this drying rate and evaporation becomes limited by the liquid flow through the porous medium; and the third stage is defined by a drying front receding into the porous medium and a very low drying rate. However, when working under saline conditions as it is the case in our experiments, solute accumulation at the evaporative surface can greatly affect evaporation rates by lowering the vapor pressure and if it reaches salt saturation by the development of a salt crust that acts as a barrier to evaporation, while water content can still support hydraulic continuity (Nachshon *et al.*, 2011, and references therein).

The evaporation rate of plug Lx-1 was determined from the rate of water mass loss recorded during drying. The computed evaporation rate is plotted *versus* the average liquid saturation in Figure 6. We also represented in the same figure the drying rates for experiments performed by Peysson *et al.* (2011a) using the same experimental methodology. These experiments were carried out on the same Lavoux carbonates at 60 °C with pure water, and at 58 °C with 30 $g.L^{-1}$ and 120 $g.L^{-1}$ KCl solutions. During the first part of all experiments, we observe a quasi-constant drying rate regime in the range of 1 $kg.m^{-2}.h^{-1}$. After that, the drying rate decreases to 0.1 $kg.m^{-2}.h^{-1}$ for all experiments except for the one with pure water. The transition between the quasi-constant drying rate and the decreasing drying rate regimes takes place at different water saturation levels depending on the initial salt concentration of the saturation fluid. The first quasi-constant rate period is mainly controlled by external conditions of the water vapor evacuation, and the drying rate is equal to the water vapor diffusion rate at the interface. During this phase, capillary flows are strong enough to transport water to the drying interface and vapor pressure is the limiting factor. In our experiment, the formation of a salt crust barrier decreases the permeability of the porous medium near the interface. The water flow is then reduced, which causes the drying rate to decrease. Figure 6 clearly shows that the decreasing drying rate period starts at different water saturation levels depending on the solutes concentration. For the experiment performed by Peysson *et al.* (2011a) with 30 $g.L^{-1}$ of KCl solution, the decreasing rate period starts for $S_w \approx 0.3$-0.4, while the saturation level is 0.8-0.9 for the experiments with 120 $g.L^{-1}$ KCl and 100 $g.L^{-1}$ of NaCl. With pure water, no decrease of the evaporation rate was observed for this range of saturation. Liquid continuity and capillary flow driving brine to the evaporative surface can be assumed as being maintained throughout our drying experiments as water saturation hardly drops below ≈0.67 even after more than thirty hours of drying. The propagation of a dry zone within slowly drying porous media is expected only during the final stage of drying (Van Brakel, 1980; Pel, 1995; Coussot, 2000).

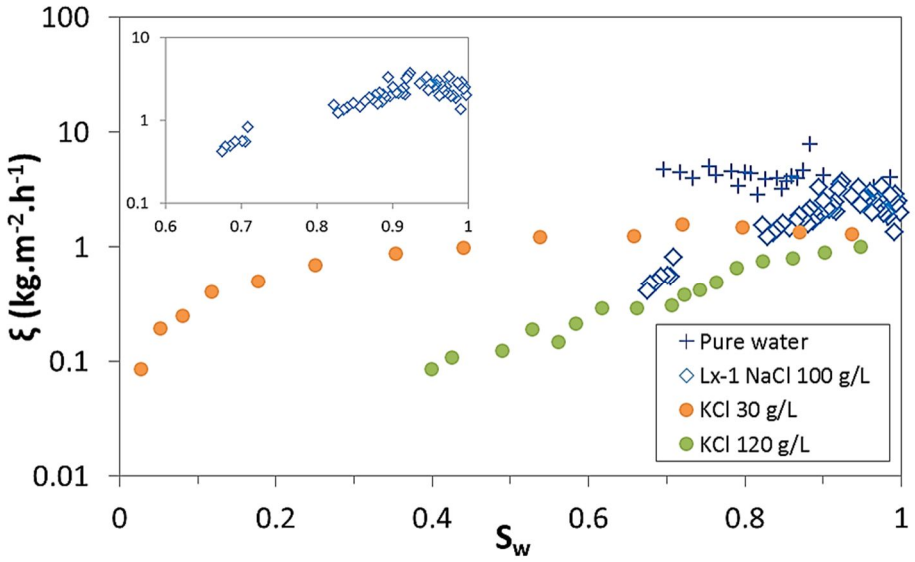


Figure 6: Drying rate ξ in function of water saturation calculated for the experiments realized in this work with pure water (cross) and with a 100 g.L^{-1}NaCl brine (blue diamonds), and for the experiments realized by Peysson *et al.* (2011) with 30 g.L^{-1} KCl (orange circles) and 120 g.L^{-1} KCl brines (green circles).

Development and growth of salt efflorescence at the free surface of the plug was observed very early in our experiments. According to previous works, growth of salt crystals outside the sample indicates that advective transport by capillary flow has induced sufficient dissolved salt accumulation near the evaporative surface (Huinink *et al.*, 2002; Sghaier *et al.*, 2007; Eloukabi *et al.*, 2014). Solutes distribution in drying porous media results from the competition between advective transport, which tends to accumulate solutes close to the surface where they precipitate when evaporation is sufficient to reach solubility limit, and transport by diffusion, which tends to homogenize solute concentrations inside the porous media (Eloukabi *et al.*, 2014). The relative importance of advective to diffusive transport is characterized by the Peclet number (Huinink *et al.*, 2002; Guglielmini *et al.*, 2008) defined from the evaporation rate ξ as $Pe = \frac{L\xi}{\rho\phi D_e}$, where L (m) is taken as the height of the sample, ρ (g.m^{-3}) is the density of the liquid, ϕ is the porosity and D_e is the solute effective diffusion coefficient, taken at 2.6 10^{-9} m².s^{-1} as a first approximation, which corresponds to the Cl self-diffusion coefficient (Li and Gregory, 1974). In experiment Lx-1, $Pe \approx 35$ for the early drying stage, a value larger than one, confirming that capillary advective flow must be the main transport process as suspected from solute accumulation near the surface and the observed early salt precipitation (see Shokri *et al.*, 2014 and references therein). In the beginning of the experiment, backward diffusion is too slow to homogenize the Cl-concentration. As the experiment proceeds, the drying rate declines, and Pe falls below a value of ~6 after about fifteen hours of drying, which indicates that advective transport has decreased in favor of diffusive transport.

Solute accumulation within the porous medium has also been evidenced with the CT scan performed on the plug Lx-1 after and before drying, which showed a greater ion density close to the evaporative surface where a salt crust has developed (Delta CT, Figure 4).

However, distinction between dissolved and precipitated salt inside the porous medium is not possible here. With the NaCl solubility limit equal to 370 $g.L^{-1}$ at 60 °C, an average water saturation of S_w=0.27 is needed to induce precipitation, which corresponds to a much lower value than the minimum mean water saturation reached in our experiments (S_w = 0.67). Because liquid saturation is expected to decrease uniformly inside the porous structure during the drying process (see Peysson *et al.*, 2011a and references therein), only minor salt precipitation can be expected in the porosity of our plug samples, except maybe in a small region near the evaporative surface. CT profiles also suggest a solute accumulation at the base of the sample, which can be the result of water evaporation through the plug bottom surface in spite of the sealing. As water vapor could not escape as easily as at the free surface, vapor saturation may have been reached rapidly preventing any salt precipitation on this surface.

4.2. Origin of Cl-content and δ^{37}Cl profiles evolution during drying

Solute transport processes (advection and diffusion) during drying experiments have been characterized based on the evaporation rate and Peclet number calculations, and have proved to be in good agreement with the CT scan observations and the efflorescence formation at the top surface of the plugs. Chloride redistribution in terms of mass and isotopic composition obtained from chlorine extraction can now be discussed in the light of these processes.

The comparison of Cl-amounts between the initial state (S_w=1) and the different evaporation stages studied here shows a progressive enrichment in Cl in the upper and lower parts of the plugs and a depletion in Cl in the center of the plugs as saturation decreases. These results corroborate the observations made from the CT-scan profiles, where higher ion densities were identified at the top and the base of the porous medium, which were attributed to solute accumulation by advective transport driven by water evaporation (unintended at the bottom face).

During drying, the isotope compositions measured in the different plug slices deviate increasingly from the value of the initial brine. We observe enrichment of the heavy isotope ^{37}Cl close to the evaporative surfaces at the top and at the bottom of the plug. This feature may be due to the fact that ^{35}Cl and ^{37}Cl are transported to the evaporative surfaces of the plug by advection without fractionation, while as evaporation proceeds ^{35}Cl is preferentially removed due to backward diffusion into the porous medium. Indeed, capillary driven flow generated by water evaporation leads to chloride accumulation near the evaporative surfaces of the porous medium. As indicated by the early salt precipitation on the top surface, a high concentration gradient is rapidly set up. In the fluids reaching the salt crust, the chloride concentration is fixed by the solubility of NaCl in water (370 $g.L^{-1}$ at 60 °C, ~6.33 $mol.L^{-1}$), a value considerably higher than that of the brine used to saturate the plug (100 $g.L^{-1}$, ~1.71 $mol.L^{-1}$). This Cl-concentration difference leads to ion transport by Fick diffusion in the opposite direction of the advective flow. At first approximation, according to Fick's second law, the diffusion length $L = \sqrt{D_e t_{max}}$ may extend over several centimeters in our porous

samples after about thirty hours of drying (t_{max}), assuming an effective diffusion coefficient D_e in the range of ~ 10^9.m^2.s^{-1}, *i.e.* common values for chlorine in porous medium (Eggenkamp and Coleman, 2009). While there is no fractionation associated with transport by advection *sensu stricto*, diffusion is known to be responsible for chlorine isotope fractionation as ^{35}Cl moves faster than ^{37}Cl (*e.g.* Eggenkamp and Coleman, 2009; and references therein). This isotope fractionation has been observed both in experimental (Eggenkamp and Coleman, 2009; Giunta, 2015) and natural conditions (Desaulniers *et al.*, 1986; Eggenkamp *et al.*, 1994; Coleman *et al.*, 2001; Lavastre *et al.*, 2005; Beekman *et al.*, 2011), and several diffusion coefficients as well as fractionation factor between the two isotopes were determined in these studies (see summary in Eggenkamp *et al.*, 2014). Published values of the diffusion fractionation factor, reported as $\alpha^{35/37}=D_{35Cl}/D_{37Cl}$, with D the chloride diffusion coefficient, were estimated in the range of 1.0012-1.0037 in natural systems (Desaulniers *et al.*, 1986; Kaufmann *et al.*, 1988; Beekman *et al.*, 1992; Eggenkamp *et al.*, 1994; Eggenkamp *et al.*, 1997; Groen *et al.*, 2000; Hendry *et al.*, 2000; Hesse *et al.*, 2000). Eggenkamp and Coleman (2009) obtained experimentally a value of 1.00165 ± 0.00014 at 54 °C. Giunta (2015) who conducted diffusion experiments on the same type of Lavoux carbonate determined fractionation factors of 1.00152±0.00010 and 1.00143±0.00006.

During salt precipitation, chlorine isotopes are fractionated between the solid phase (precipitated salt) and the aqueous phase (residual fluid). NaCl (halite) is enriched in the ^{37}Cl isotope, whereas the fluid phase is enriched in the ^{35}Cl (Eggenkamp *et al.*, 1995; Luo *et al.*, 2012, 2014; Eggenkamp *et al.*, 2016), with a fractionation factor $\alpha_{NaCl\text{-}Clsol}$ estimated at 1.00035 ± 0.00008 (Eggenkamp *et al.*, 2016) at 22 °C. The change of δ^{37}Cl of a brine that progressively precipitates NaCl can be estimated using a Rayleigh fractionation model (Eggenkamp *et al.*, 1995): evaporation of an initial brine with δ^{37}Cl of 0.0‰ would generate NaCl crystals with δ^{37}Cl values ranging from 0.3 to -0.2‰, while δ^{37}Cl values of the residual brine would range from 0.0 to -0.5‰. In our experiments, the δ^{37}Cl value of the salt crust measured at the intermediate drying stage (Δ^{37}Cl = -0.18‰) indicates an unexpected ^{37}Cl-depletion in the precipitated salt compared to the initial brine, while for the most advanced drying stage corresponding to experiment Lx-4 (t = 30h; S_w = 0.68), the salt crust has a higher isotope ratio than the initial brine. This evolution demands to change the ^{35}Cl *versus* ^{37}Cl contents of the salt crust as the drying occurs. Our best interpretation for the ^{37}Cl-depleted salt crust of the intermediate stage is that during the first hours of drying, salt crystals precipitated in the pores located very close to the evaporative surface. The residual fluids depleted in ^{37}Cl due to this precipitation, once transferred out of the porous medium and evaporated would precipitate as a salt efflorescence recording this ^{37}Cl-depletion. As evaporation proceeds, the brine is transported to the surface where it evaporates, and it could have been expected that the precipitated salt will have the same isotopic composition as the initial brine. Here, diffusion may explain the high isotope ratio measured in the salt crust after thirty hours of drying: because the lighter isotope diffuses more rapidly back to the porous medium, the salt crust tends to be enriched in ^{37}Cl while the fluid in the plug sample is

enriched in ^{35}Cl, explaining both the positive $\delta^{37}Cl$ in the salt crust and the observed $\delta^{37}Cl$ "u"-shape profiles inside the plug sample (Figure 7).

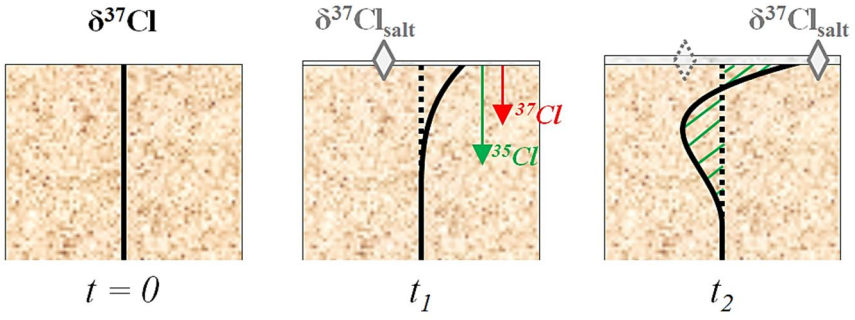


Figure 7: Proposed scenario to explain the Cl-isotopic composition of the salt crust and the brine. At t_1, the Cl-isotopic composition of the salt crust suggests that the early salt precipitation in the porous media must have occured leading to negative $\delta^{37}Cl$ values in the residual fluid later transported to the surface where its solute content precipitated as a salt crust. As evaporation proceeds (t_2), because the lighter isotope diffuse more rapidly back to the porous medium, the salt crust tends to be enriched in ^{37}Cl while the fluid in the plug sample is enriched in ^{35}Cl, which explains both the positive $\delta^{37}Cl$ in the salt crust and the observed $\delta^{37}Cl$ "u"-shape profiles inside the plug sample.

4.3. Modeling approach

Models of transport phenomena based on the competition between convection and diffusion are commonly used to predict the evolution of solutes distribution inside a porous medium during drying (see Guglielmini *et al.*, 2008, and references therein). In this study, we used the same transport modeling approach, incorporating Cl-isotope fractionation to simulate both Cl-content and $\delta^{37}Cl$ evolutions.

To validate our hypothesis on the scenario leading to the observed Cl-amount and $\delta^{37}Cl$ profiles in our drying experiments, a one-dimensional finite difference model (forward in time and central in space) was developed, considering a Cl-advective flow toward an evaporative surface, salt precipitation at this surface and backward Cl-diffusion in the porous medium. This model is based on the following advection-diffusion equation (Bear, 1972):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_{fluid} \frac{\partial C}{\partial x} \qquad (5)$$

where C is the Cl-concentration ($mol.m^{-3}$), v_{fluid} ($m.s^{-1}$) the average fluid velocity in the x-direction, x (m) the distance along the vertical Cl-concentration gradient, and t the time (s^{-1}). Eq. (4) is normally used to represent the spatial and temporal distribution of a non-reactive solute under conditions of isothermal and saturated porous media. As a consequence, two main features of our experiments are not reproduced by the model: the fact that water saturation evolves during drying and the fact that evaporation also occurred along all the plug surfaces (although with lower intensity) in spite of the aluminum foil cover. Because of the complex dynamic of the drying process in our experiments, the objective is not to simulate

precisely our data, but to get a general understanding of the phenomena affecting Cl-content and isotopic composition evolution during evaporation.

In our model, the Cl-ions are transported with water towards the evaporative surface ($x = 0$) by advection with a velocity v_{fluid} derived from drying rates calculations. At this surface, the amount of the Cl-ions transferred out of the porous medium and forming the salt crust is calculated by mass balance between the initial total Cl-content and the total Cl-content estimated at each time step. A constant Cl-concentration of 6.33 mol.L^{-1} corresponding to the NaCl solubility limit is set at $x = 0$ ($t > 0$, first boundary condition) to allow back-diffusion from the remaining fluid, with the δ^{37}Cl value calculated using the fractionation factor $\square_{NaCl\text{-}Clsol,}$ and the brine in the porous medium. This back-diffusion transport into the plug is characterized by the effective diffusion coefficient D_e estimated by resolving Eq. (4). As evaporation proceeds, the decrease of the advective flow (indicated by the previous Peclet number calculations) is considered by affecting an attenuation coefficient to the fluid velocity v_{fluid}, while keeping the Cl-advective flux greater than the Cl-diffusive flux in order to maintain the growth of the salt crust during the drying process (second boundary condition). The initial brine concentration and isotopic composition are fixed at $C_{x,0}$ = 1.71 mol.L^{-1} and δ^{37}Cl = 0‰ throughout the plug sample ($0 < x \leq 10$ cm), respectively.

Eq. (4) is solved numerically for each Cl-isotope and the δ^{37}Cl is then calculated from Eq. (1) (Eggenkamp and Coleman, 2009), and the Cl-concentration curve is obtained by adding $^{35}Cl_{x,t}$ and $^{37}Cl_{x,t}$ (Lavastre *et al.*, 2005).

4.4. Results of Cl-isotopes transport modeling

The objective of this study was to find the most plausible combination of an effective diffusion coefficient D_e and a diffusive fractionation factor $\alpha^{35/37}$ to reproduce the general trends observed for Cl-concentration and δ^{37}Cl profile evolution in our experiments. Under the defined initial and boundary conditions, and for a drying period of about thirty hours, the coefficient D_e was assessed as 1.2 10^{-9} m².s^{-1} and the fitted fractionation factor $\alpha^{35/37}$ as 1.0012 (Figure 8).

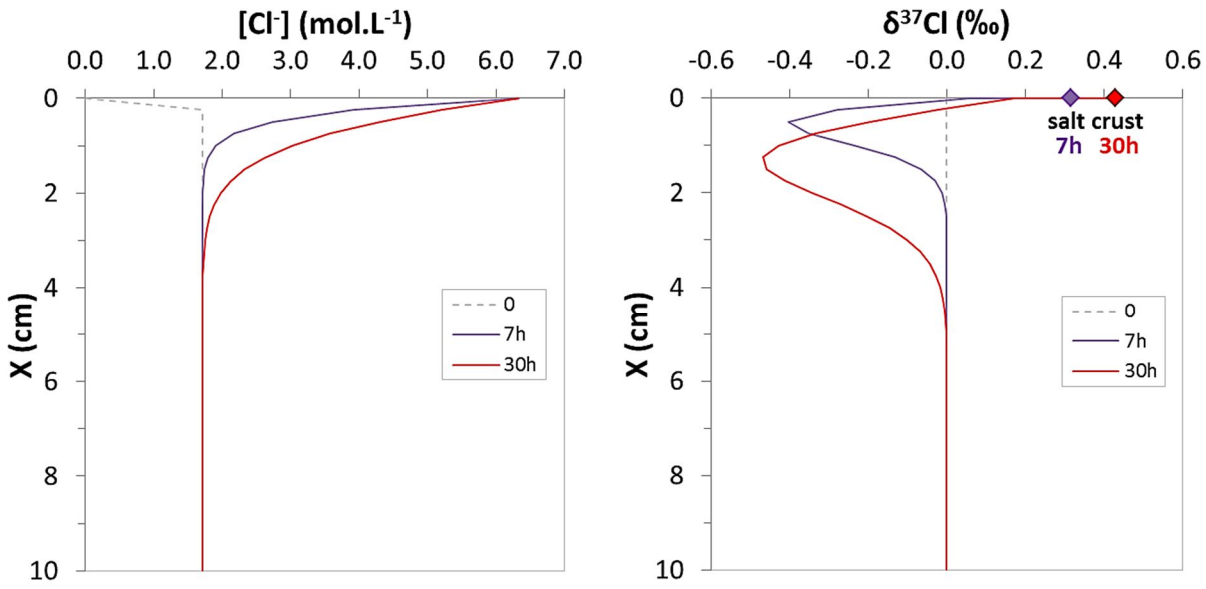


Figure 8: Result of the model of Cl-isotopes transport during evaporation from the top surface of a saturated saline porous medium. The model is represented for D_e=1.2 10^{-9} m².s^{-1}, $\alpha^{35/37}$=1.0012, $C_{x,0}$= 1.71 mol.L^{-1}, $\delta^{37}Cl_{x,0}$=0‰, $C_{0,t}$=6.33 mol.L^{-1}, $\alpha_{NaCl\text{-}Clsol}$=1.00026.

Figure 8 displays the model results for the time evolution of the Cl-concentration and the δ^{37}Cl profiles in the porous medium. A constant concentration of 6.33 mol.L^{-1} was set at the evaporative surface (x = 0, t > 0) from the moment when salt start to precipitate at the evaporative surface, in order to reproduce the concentration gradient between the saturated residual fluid and the brine in the rest of the sample. Model results show a narrow early Cl-concentration peak due to Cl^- advective transport toward the surface, followed by a broadening of the peak up to ~3cm inside the porous medium resulting from backward diffusion as evaporation proceeds. The precipitation of salt at the evaporative surface leads to δ^{37}Cl values increasing up to +0.40‰ after thirty hours of drying with the use of a fractionation factor associated to NaCl precipitation $\alpha_{NaCl\text{-}Clsol}$ of 1.00035 (Eggenkamp *et al.*, 2016). As ^{35}Cl from the residual solution diffuses back into the plug faster than ^{37}Cl, the "u"-shape profile depth of negative δ^{37}Cl values extends for several centimeters downwards in the porous medium during drying, and shows a minimum δ^{37}Cl value of -0.46‰ at 1.4 cm after 30h.

Although it was not possible to reproduce the exact slope of the curves and values of Cl-content and δ^{37}Cl, our transport and precipitation model has captured the overall trend of the experimental Cl-isotopes distribution profiles. In both experiments and simulation, the salt crust resulting from Cl-accumulation at the evaporative surface appears to be depleted in the lighter isotope ^{35}Cl with respect to the brine within several hours of drying. This depletion in the lighter isotope can be explained by the Cl-isotope counter back-diffusion fed by the generated Cl-concentration gradient between the residual solution at the surface (with a δ^{37}Cl value calculated using the fractionation factor $\alpha_{NaCl\text{-}Clsol}$) and the brine in the porous medium. However, the negative δ^{37}Cl of the salt crust observed in our experiments at the intermediate drying stage is not explained here, probably because it would require salt precipitation in the

porous media which is not accounted for in our model. We also modeled the "u"-shaped profiles of negative $\delta^{37}Cl$ values that were observed in our experiments and resulting from the diffusive transport of Cl-isotopes, but at lesser depths in the models.

The effective diffusion coefficient D_e is particularly determining for the depth of the $\delta^{37}Cl$ "u"-shape, which can extend in our simulation to ~1.5 cm. The best-fitted coefficient appears to be sufficient to oppose the advective flow, and is in the range of values reported in the literature for various porous systems (Eggenkamp and Coleman, 2009, and references therein). However, D_e used in our model is much higher than the value calculated from the definition of the diffusion coefficient given by $D_e = \frac{D_0}{\tau^2}$ (Ullman and Aller, 1982), where D_0 is the temperature-corrected diffusion coefficient of the species in free water (Li and Gregory, 1974) and τ the tortuosity factor of the porous medium. The tortuosity factor determined from D_e of our model ($\tau = 1.47$) is in the same range but lower than the reported tortuosity values for Lavoux carbonates estimated from resistivity measurements (τ = 1.86, Giunta, 2015). These results suggest that some advective transport could have occurred together with the backward diffusion process inside the porous medium, leading to an overestimation of the effective diffusion coefficient. This effect could have also reduced the isotopic fractionation due to diffusion, as chlorine isotopes are not fractionated when transported by advection. The diffusive fractionation factor $\alpha^{35/37}$ which determines the amplitude of the $\delta^{37}Cl$ "u"-shape, is found to be at the lower end of the range given by previous studies based on natural and experimental data (*e.g.* Desaulniers *et al.*, 1986; Eggenkamp *et al.*, 1994; Lavastre *et al.*, 2005; Eggenkamp and Coleman, 2009; Beekman *et al.*, 2011; Giunta, 2015).

Two important effects were neglected in the model developed here. These are the effect of the change in saturation on Cl-concentration calculations and on the effective coefficient D_e as drying proceeds (Eloukabi *et al.*, 2014; Shokri *et al.*, 2014). The saturation effect might have however been limited, as water saturation is still high and is expected to distribute homogeneously in the porous medium. We also simplified our model by not considering the evaporation process at the bottom and cylindrical surfaces of the samples, which has obviously impacted the Cl-amount and $\delta^{37}Cl$ profiles in our experiments. At last, our model cannot account for pore-scale events during the drying process, namely preferential liquid transport and salt deposition in systems with larger and finer pores (*e.g.* Shokri *et al.*, 2014), as it is the case with the Lavoux carbonates.

Nonetheless, these first modeling results showed that Cl-isotopes are of significant interest to assess hydrodynamic phenomena occuring in evaporative porous media. Indeed, if a back-diffusion process was suggested by the Cl-concentration gradient measured in our experiments, $\delta^{37}Cl$ data helped to better constrain this transport process. Other phenomena could also have occurred, like backward advective flow, as suggested by the relatively low effective diffusion coefficient D_e and diffusive fractionation factor $\alpha^{35/37}$ values derived from our model.

5. Summary and conclusion

In this paper, we showed that drying of porous media leads to the redistribution of Cl-isotopes. Chloride extraction has confirmed what was theoretically expected and observed in other studies by imaging techniques (CT-scan, NMR), most notably a transport of Cl^- towards the evaporation surface, where it accumulates and precipitates forming a salt efflorescence. Peclet number calculations from drying rates gave information about Cl-transport mechanisms in the drying porous media. With P_e values greater than one, advection due to upward capillary flows was identified as the main transport process responsible for an increase in solute concentration and salt precipitation at the top of the sample. As a result of the induced concentration gradient, backward diffusion transports Cl^- back in the porous media. Because diffusion fractionates chlorine isotopes, $\delta^{37}Cl$ variations are generated in the parts of the carbonate plug where the chloride concentration gradient exists.

A model was used to simulate transport of Cl-isotopes considering salt precipitation at the top surface of the porous medium, as well as the fractionation effects of diffusive transport and precipitation on Cl-isotopes ($\alpha^{35/37}$ and$\square\square_{NaCl\text{-}Clsol}$, respectively). The modeling results appeared to be in good agreement with the Cl-content and $\delta^{37}Cl$ profiles evolution in the drying saline porous media. Modeling shows that diffusive transport can explain both the positive $\square^{37}Cl$ values of the salt crust and the "u"-shape $\square^{37}Cl$ profile in the porous medium with positive $\square^{37}Cl$ values at the top and bottom of the plug and negative $\square^{37}Cl$ values in its center. It was found that Cl-isotopic data helped to constrain hydrodynamic processes occurring during drying: the estimated effective diffusion coefficient D_e of 1.2 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ and diffusive fractionation factor $\alpha^{35/37}$ of 1.0012 suggested that backward advective transport may have occurred together with diffusion. However, due to the complex drying dynamics and the simplifications made in the model, it was not possible to reproduce perfectly the evolution within the plug of the Cl-content and $\delta^{37}Cl$ value. The evolution of the saturation with time was not considered here in our model, while it may have affected both Cl-concentration calculations and accurate estimation of the diffusion coefficient D_e. Nevertheless, our results suggest that Cl-isotopes are of great interest to assess drying processes in saline porous media, although the limitation of the presented model precludes precise quantification. Indeed, depending on gas injection rate and effective evaporation rates, the balance of solute transport by advective capillary flows and diffusion, which controls salt distribution, may change in the reservoir. This study demonstrates that $\delta^{37}Cl$ can be envisaged as a powerful indicator of solute transport processes, salt precipitation and hence porosity and permeability alterations during industrial gas injection operations.

Aknowledgements

The authors wish to thank Mary-Claude Lynch and Fanny Lutz for help with X-Ray tomography acquisitions. We also would like to thank Hans Eggenkamp for his comments which greatly improved this paper.

APPENDIX A: VALIDATION OF THE CHLORINE RECOVERY METHOD

The different plug slices were normally submitted to three extraction cycles. However, to validate the extraction procedure, a test of complete chloride recovery was conducted on Lx-3 samples after crushing and two more extraction cycles.

The results obtained on the fluids extracted by five successive centrifugation steps of the slices of the plugs Lx-3 are displayed in Table 1. Chromatographic analyses of chloride amount extracted for Lx-3 plug slices have shown that we recovered 96 ± 2% of total chlorine after the first three extraction cycles (Figure A.1). The first extraction yields concerning the chloride concentrations ranging from 651 to 1841 µmol represent 65 ± 8% of the total chloride. The second and third extractions gave 273-631 µmol (23 ± 4%) and 95-193 µmol (8 ± 2%), respectively, while the fourth and fifth extractions correspond to 20-41µmol (2 ± 1% each).

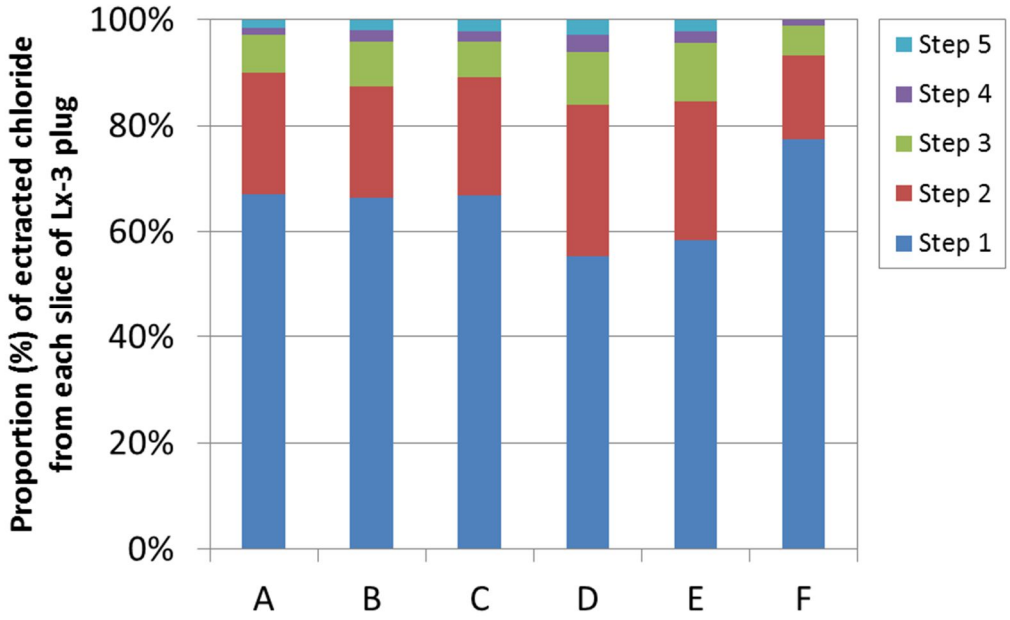


Figure A.2: Histogram of chloride contents recovered after centrifugation from each slice of Lx-3 carbonate plug

Isotopic analyses were carried out on the samples from the four first centrifugation steps – solutions from the fifth extraction were not analyzed because of the low volumes of fluid recovered. As shown in Figure A.2, due to the small Cl amounts recovered from the fourth centrifugation cycle, calculation of the total $\delta^{37}Cl$ by mass balance for steps "1+2+3" for each

slice of the plug are identical within errors to the steps "1+2+3+4". The $\delta^{37}Cl$ value of chlorine extracted by the three first centrifugation steps is thus representative of the total isotopic ratio calculated for each slice of the plug. Based on these results, we thus consider that quantitative chloride extraction is achieved after three extraction cycles ("1+2+3").

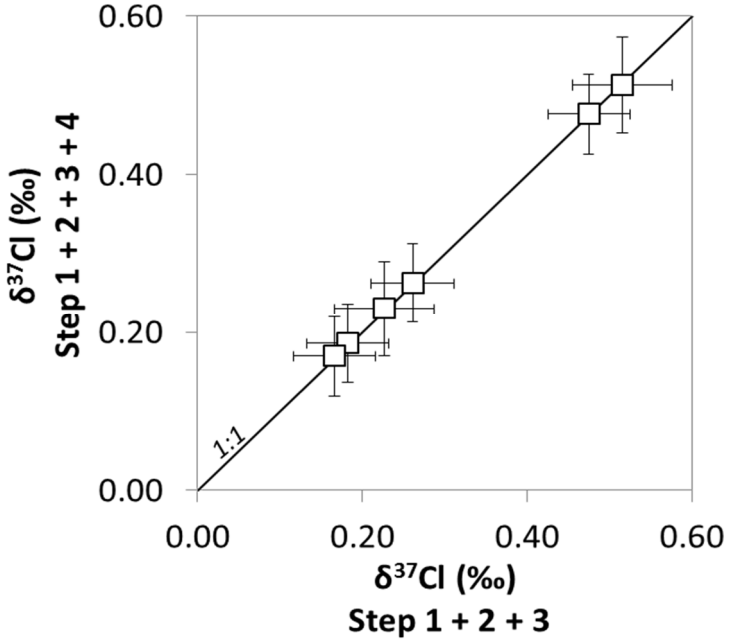


Figure A.2: Comparison of $\delta^{37}Cl$ (‰) calculated by mass balance for the six slices coming from Lx-3. $\delta^{37}Cl(x)$ was calculated by mass balance with $\delta^{37}Cl$ measured from extraction "1+2+3", whereas $\delta^{37}Cl(y)$ is the mass balance from extraction "1+2+3+4".

APPENDIX B: RESOLUTION OF THE TRANSPORT EQUATION

A one-dimensional finite difference model (forward in time and central in space) was constructed to simulate concentration distribution of chloride and chloride. The transport Eq. (3) was discretized as follow:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{t} \; ; \; \frac{\partial\, ^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_i^{j+1} - 2C_i^j + C_i^j}{x^2} \; ; \; \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{i+1}^j - C_{i-1}^j}{x} \qquad (B.1)$$

The explicit finite difference scheme is:

$$C_i^{j+1} = SC_{i+1}^j + (1 - R + 2S)C_i^j + (R + S)C_{i-1}^j \qquad (B.2)$$

with:

$$S = \frac{D_e \Delta t}{\Delta x^2} \qquad (B.3)$$

and

$$R = \frac{v_{fluid} \Delta t}{\Delta x} \qquad (B.4)$$

and where x is the distance to the evaporative surface. Time (Δt) and space (Δx) steps must respect von Neumann stability criteria:

$$1 - R + 2S \geq 0 \qquad (B.5)$$

so:

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{-v_{fluid}\Delta x + 2D_e} \qquad (B.6)$$

The initial solution concentration C_0 is fixed at the initial solution concentration throughout the sample (1.71 mol.L^{-1} at $0<x\leq10$). Two boundary conditions were applied: i) a constant chloride concentration set by NaCl solubility (6.33 mol.L^{-1}) at x=0 and for t>0; and ii) the chloride advective flux is maintained greater than chloride diffusive flux in order to have the growth of the salt efflorescence during the experiment. The Eq. (B2) is written separately for transport of ^{35}Cl and ^{37}Cl. The δ^{37}Cl is then deduced from Equation 1 and the chloride concentration curve is obtained by adding $^{35}C_{x,t}$ and $^{37}C_{x,t}$ as following:

$$[Cl]_t = [^{35}Cl]_t + [^{37}Cl]_t \qquad (B.7)$$

6. Discussion complémentaires sur les résultats expérimentaux

6.1. Expériences complémentaires concernant la valeur $\delta^{37}Cl$ de la croûte de sel (efflorescence)

Des questions restent en suspens quant aux valeurs négatives en $\delta^{37}Cl$ mesurées dans la croûte de sel récupérée dans l'expérience correspondant à sept heures de séchage (voir article). En effet, cette valeur négative va à l'encontre de ce qui a été mesuré expérimentalement par Eggenkamp *et al.* (1995 ; 2016) et Luo *et al.* (2012 ; 2014) [sur des expériences qui pour rappel n'impliquaient pas de milieux poreux] et de ce que nous avons observé après 30 h de séchage, à savoir un enrichissement en isotope le plus lourd dans le sel précipité. Cet appauvrissement observé dans notre expérience au temps intermédiaire a été expliqué dans l'article par le fait que durant les premières heures de séchage, des cristaux de sel ont pu précipiter au sein du milieu poreux juste sous la surface d'évaporation, formant de ce fait une couche interne de sel enrichi en isotopes lourds. La saumure résiduelle extraite vers la surface d'évaporation se retrouve dès lors appauvrie en isotopes lourds, ce qui expliquerait ainsi la valeur $\delta^{37}Cl$ du sel précipité (efflorescence). En fin d'expérience en revanche, le sel précipité en surface présente une composition isotopique qui a pu être expliquée par l'effet combiné du fractionnement isotopique lié aux processus de précipitation et de rétrodiffusion.

Afin de tester la reproductibilité des données, et notamment de tenter d'expliquer la valeur négative de la croûte obtenue après sept heures de séchage, de nouvelles expériences ont été réalisées sur des carottes de Lavoux. Ces expériences ont consisté à sécher une première carotte (Lx-5) de carbonate identique à ceux des expériences décrites dans l'article. La composition isotopique de la saumure initiale ayant servi à saturer le milieu poreux a été analysée, et les cristaux de sels précipités au niveau de la surface d'évaporation ont été grattés et récupérés à différents temps de séchage, pesés et leur composition isotopique analysée. Une seconde carotte a été mise à sécher dans les mêmes conditions en vue de mesurer la composition isotopique de l'efflorescence en toute fin d'expérience.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 10 qui suit. L'évolution de la saturation en eau a été suivie par pesée régulière de l'échantillon. Au bout de 32h de séchage, la saturation en eau de la carotte Lx-5 est descendue jusqu'à 0.55, tandis que pour la carotte Lx-6, elle est de 0.63, soit une valeur de S_w équivalente à celles des expériences réalisées précédemment. Cette différence peut être liée au fait que la couche de sel est grattée régulièrement pour la Carotte Lx-5, et celle-ci agit donc moins comme une barrière à l'évaporation, comme ce fut le cas pour les autres expériences.

Tableau 10 : Résultats du suivi de l'évolution de la composition isotopique du sel précipité au niveau de la surface d'évaporation des carottes Lx-5 et Lx-6. La valeur de $\delta^{37}Cl$ au temps t = 0h correspond à la composition de la saumure ayant servi à saturer les échantillons. Les incertitudes de $\delta^{37}Cl$ sont égales à ±0.05‰.

Echantillon	Durée (h)	Masse éch. (g)	S_w	Masse sel (g)	$\delta^{37}Cl$ (‰)
Lx-5	0	71.4723	1.00	-	-0.06
	4	70.8493	0.92	0.0292	0.04
	7	70.1389	0.83	0.0196	0.22
	9	69.7334	0.78	0.0065	0.27
	24	68.9307	0.68	0.0329	0.25
	32	67.8126	0.55	0.0163	0.19
Lx-6	0	70.2038	1.00	-	-0.06
	32	67.3312	0.63	0.1095	0.26

L'évolution du $\delta^{37}Cl$ du sel précipité est illustrée en Figure 59. La composition isotopique initiale (-0.06 ± 0.05‰) de la saumure ayant servi à saturer les échantillons Lx-5 et Lx-6 est indiquée au temps t = 0h. Après quatre heures de séchage, la composition isotopique du sel est de 0.04 ± 0.05‰ puis augmente jusqu'à une valeur de 0.22 ± 0.05‰ après 7 h de séchage et reste constante jusqu'à 32h, soit la fin du séchage soit de l'ordre de 0.2 ± 0.05‰ (en tenant compte des barres d'erreur/incertitudes sur les analyses). Pour l'échantillon Lx-6 où le sel précipité n'est récupéré qu'en fin d'expérience, la valeur de $\delta^{37}Cl$ est similaire à celle obtenue pour l'expérience avec l'échantillon Lx-5 après un temps de séchage équivalent.

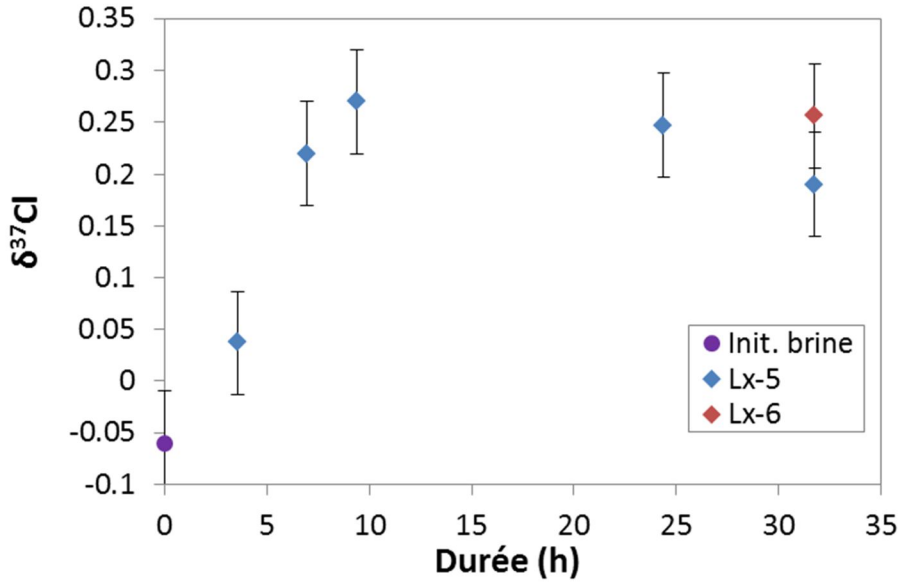


Figure 59 : Evolution en fonction du temps de la composition isotopique du sel précipité au niveau des surfaces d'évaporation (efflorescences) des carottes Lx-5 (en bleu) et Lx-6 (en rouge). Les points à t = 0h correspondent au $\delta^{37}Cl$ de la saumure ayant servi à saturer les deux échantillons de carbonate.

Les cristaux de sel se développent au cours du séchage, indiquant un transport de la saumure vers cette surface. Ce développement d'efflorescence ne bloque pas l'évaporation dans un

premier temps, même si elle a tendance à la ralentir. Ceci est rendu possible par la structure poreuse de l'efflorescence, et sa croissance persiste tant que celle-ci est connectée hydrauliquement à la solution aqueuse dans la carotte (voir Eloukabi *et al.*, 2014, et les références qui y figurent). Les efflorescences sont en effet poreuses et « pompent » par capillarité la solution transportée dans le milieu poreux sous-jacent (Sghaier et Prat, 2009 ; Veiran-Tissoires *et al.*, 2012). Les efflorescences croissent grâce au dépôt de sel qui a lieu préférentiellement dans les régions supérieures (de l'efflorescence) où l'évaporation est la plus importante. Les efflorescences sont vues par certains auteurs (*e.g.* Sghaier et Prat, 2009 ; Veiran-Tissoires *et al.*, 2012 ; Eloukabi *et al.*, 2014) comme des structures poreuses isolées saturées en solution aqueuse et grandissant sous l'effet de la précipitation en sel à la surface externe de ces structures, où l'évaporation a lieu. Leur croissance s'arrête lorsque l'efflorescence cesse d'être connectée hydrauliquement avec la solution aqueuse dans le milieu poreux.

Du fait que la couche de sel est grattée régulièrement lors de l'expérience menée avec la carotte Lx-5, les conditions expérimentales diffèrent légèrement des expériences précédentes (présentées dans l'article). De plus, aucune donnée n'a été acquise concernant la composition isotopique du Cl au sein du milieu poreux lui-même au cours du séchage. La comparaison de leurs résultats ne peut donc pas se faire idéale. Néanmoins, il est très intéressant de noter l'évolution de la signature isotopique du chlore au cours de cette expérience de séchage qui passe de $\delta^{37}Cl = 0.04 \pm 0.05‰$ après 4 h de séchage (valeur équivalente aux incertitudes près à celle de la saumure utilisée) à une valeur de $\delta^{37}Cl = 0.22 \pm 0.05‰$ après 7 h de séchage, pour rester à peu près constante jusqu'à la fin de l'expérience, après 32h de séchage. Ainsi, même si la valeur négative du $\delta^{37}Cl$ pour le sel n'a pas été reproduite ici au cours de cette expérience par rapport à l'expérience présentée dans l'article, il a été mis en évidence le fait que la composition isotopique du sel évolue au fur et à mesure du séchage du milieux poreux depuis des valeurs « basses » proches de la composition de la saumure ayant servi à saturer le milieu poreux, vers des valeurs plus élevées, signe d'un enrichissement de la couche de sel en isotope le plus lourd au cours du temps. D'une certaine manière, ces résultats concernant la signature isotopique évolutive/cinétique du sel précipité reflètent bien toute la complexité des mécanismes mis en jeu lors du séchage d'un milieu poreux.

6.2. Profils de quantité de Cl vs profils de concentration en Cl

Dans l'article soumis, il a été choisi de représenter les profils de quantités en chlore, et non de concentration. Dans un premier temps en effet, nous avons choisi de travailler sur les quantités en Cl afin de s'affranchir des erreurs liées aux calculs de concentration du fait d'importantes incertitudes sur certaines mesures (incertitudes sur la taille des tronçons, volumes récupérés, porosité, saturation…).

Pour rappel, le chlore présent dans l'eau interstitielle de notre milieu poreux après séchage a été récupéré après découpage des carottes en plusieurs morceaux de même taille, morceaux installés ensuite dans des tubes à centrifugeuse avec des billes de verre placées dans le fond

des tubes (Figure 60). Suite à cette étape de centrifugation, le protocole présenté et détaillé dans l'article a été suivi pour extraire le chlore.

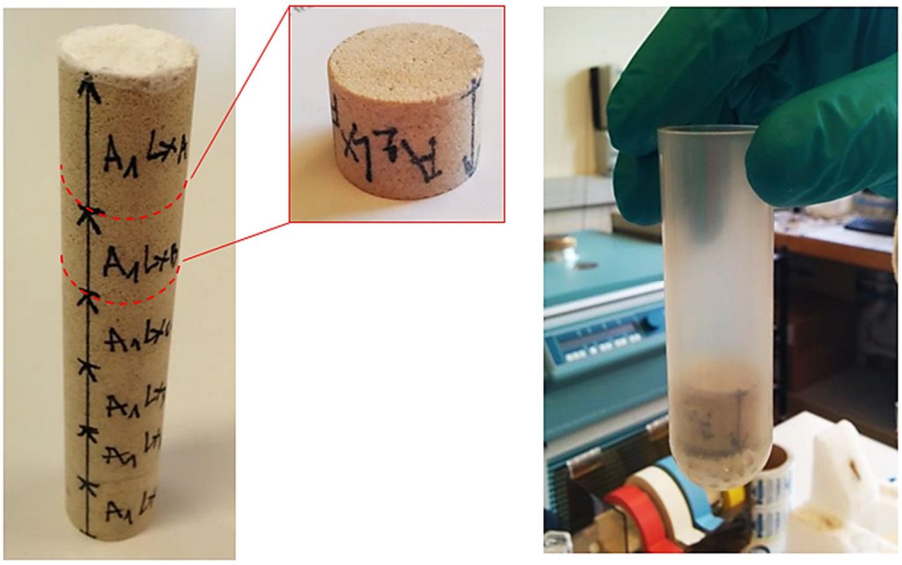


Figure 60 : Photos d'une carotte après séchage et d'un tronçon avant passage à la centrifugeuse

Les analyses de concentration de chlore ont été réalisées en chromatographie liquide haute performance (HPLC Dionex DX-120, colonne IonPac As9-HC avec éluant Na_2CO_3 9.0 mM) avec une précision sur la concentration en Cl de l'ordre de 4% avec une détection limite de l'ordre de 0,5 ppm. Avant chaque analyse d'échantillon ou de série d'échantillons, une calibration et un étalonnage a été réalisé à partir d'une solution référencée SCP Science à 1000 ppm. Afin de s'assurer de la récupération complète du Cl (dissous et éventuellement sous forme de précipité), des tests d'extraction totale du Cl ont été réalisés sur l'échantillon Lx-3 (*cf* Annexe A de l'article). La Figure 61 ci-après montre bien qu'après les trois premières étapes de centrifugation, la quasi-totalité du Cl a été récupérée. Les étapes 4 et 5, qui correspondent aux dernières étapes de centrifugation après broyage des tronçons de carbonate et récupération des lixiviats, ne permettent de récupérer qu'une très faible proportion du Cl restant dans le milieu poreux, et ces dernières étapes impliquant le broyage des échantillons n'ont donc pas été reproduites. En effet, les faibles quantités de Cl récupérées lors de ces dernières étapes n'impactent quasiment pas le $\delta^{37}Cl$ de chaque tronçon (A à F) calculé par bilan de masse à partir des solutions récupérées après chaque étape de centrifugation.

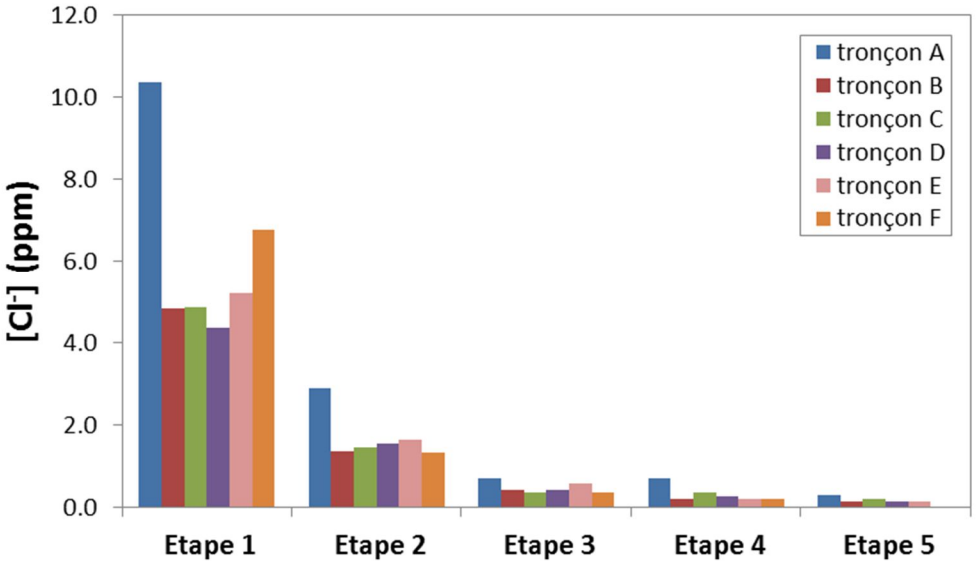


Figure 61 : Concentration en Cl des fluides récupérés après les différentes étapes de centrifugation décrites dans la publication pour les six tronçons découpés en taille égale (A à F) à partir d'une carotte après expérience de séchage. Pour les étapes 4 et 5, les échantillons ont été broyés au préalable

En ce qui concerne les mesures de composition isotopique, celles-ci ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse Thermo Finnigan Delta + XP après avoir suivi le protocole opératoire de préparation des échantillons décrit brièvement dans la publication et plus en détails dans l'annexe « techniques analytiques ». Afin de s'assurer de la bonne préparation de ces échantillons et de détecter toute dérive de mesure, la reproductibilité externe, qui permet de donner une erreur moyenne sur la mesure isotopique, a été estimée sur un standard d'eau de mer Atlantic 2 (SSA2) préparé en même temps que le reste des échantillons et selon le même protocole au cours de différentes sessions d'IRMS (soit un échantillon SSA2 le matin et le soir chaque jour d'analyse). 21 analyses de SSA2 ont été effectuées au total. Après avoir écarté les analyses pour lesquelles le rendement en Cl est considéré comme insatisfaisant (rendement au-delà de 15% de la valeur cible égale à 100%) ou n'a pas été reproduit, l'erreur moyenne calculée sur l'ensemble des standards d'eau de mer est de moins de ±0.05‰ (en 1σ) (Figure 62).

-

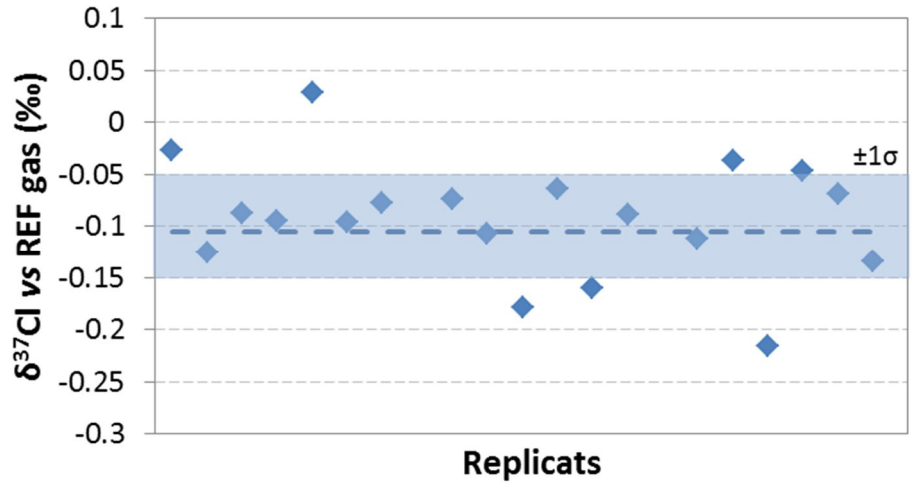


Figure 62 : Reproductibilité de la mesure des standards d'eau de mer (SSA2) analysés au cours de cette étude par rapport au gaz de référence utilisé au laboratoire. La moyenne est mesurée à -0,104‰ (ligne pointillée bleue). L'écart-type obtenu à partir de l'ensemble de ces mesures est de 0,05‰ (en 1σ, zone colorée).

Aussi, en tenant compte des incertitudes de mesure et d'analyse, le bilan de masse en termes de quantité de Cl (et de $\delta^{37}Cl$) sur l'ensemble d'une carotte s'avère satisfaisant, et ce pour les trois échantillons (Lx-2, S_w = 1 ; Lx-3, S_w 0.82 ; Lx-4, S_w = 0.68). En revanche, lorsque l'on tente d'exprimer nos quantités en Cl (µmol) en concentration ($mol.L^{-1}$), des incertitudes persistent quant aux variations de concentration. En ce qui concerne les quantités de Cl mesurées (Figure 63), il a été observé pour la carotte Lx-2 (S_w = 1) que les quantités de Cl était relativement homogène dans l'échantillon, et équivalente à la quantité de Cl théorique après saturation avec la saumure à 100 $g.L^{-1}$ de NaCl, avec toutefois un léger enrichissement aux extrémités, probablement en raison d'une saturation légèrement hétérogène du milieu poreux. Au cours du séchage, nous avons vu que les quantités de Cl mesurées augmentaient aux extrémités des échantillons, tandis qu'elles diminuent au sein même du milieu poreux (échantillons Lx-3 et Lx-4), et ceci du fait du transport du Cl en solution vers les surfaces évaporatives. Le même type de profil de quantité en sel avait été obtenu par Nachson *et al.* (2011) par le moyen de la tomographie RX au cours de l'assèchement d'un échantillon de grès.

Les concentrations (également représentées en Figure 63) ont été calculées à partir des quantités de Cl mesurées pour chaque tronçon rapportées au volume poral et à la saturation en eau de l'échantillon. Les incertitudes ont été estimées à partir de la méthode de Monte Carlo, en prenant en compte l'erreur sur chaque paramètre (précision sur la concentration mesurée, volume du tronçon, porosité, saturation en eau). On constate que les concentrations calculées ont tendance à diminuer au cours du séchage bien que l'on ait pu s'attendre à les voir augmenter en raison de la diminution de la saturation en eau. Ceci démontre que le transfert par capillarité du Cl vers la surface et hors du milieu poreux (sous forme d'efflorescence) est très important, mais également que d'autres paramètres restent encore mal estimés. Ces incertitudes sont en effet élevées, et sont en grande partie liées au fait que l'on fait l'hypothèse d'une porosité et une saturation moyenne sur l'ensemble de la carotte pour nos calculs.

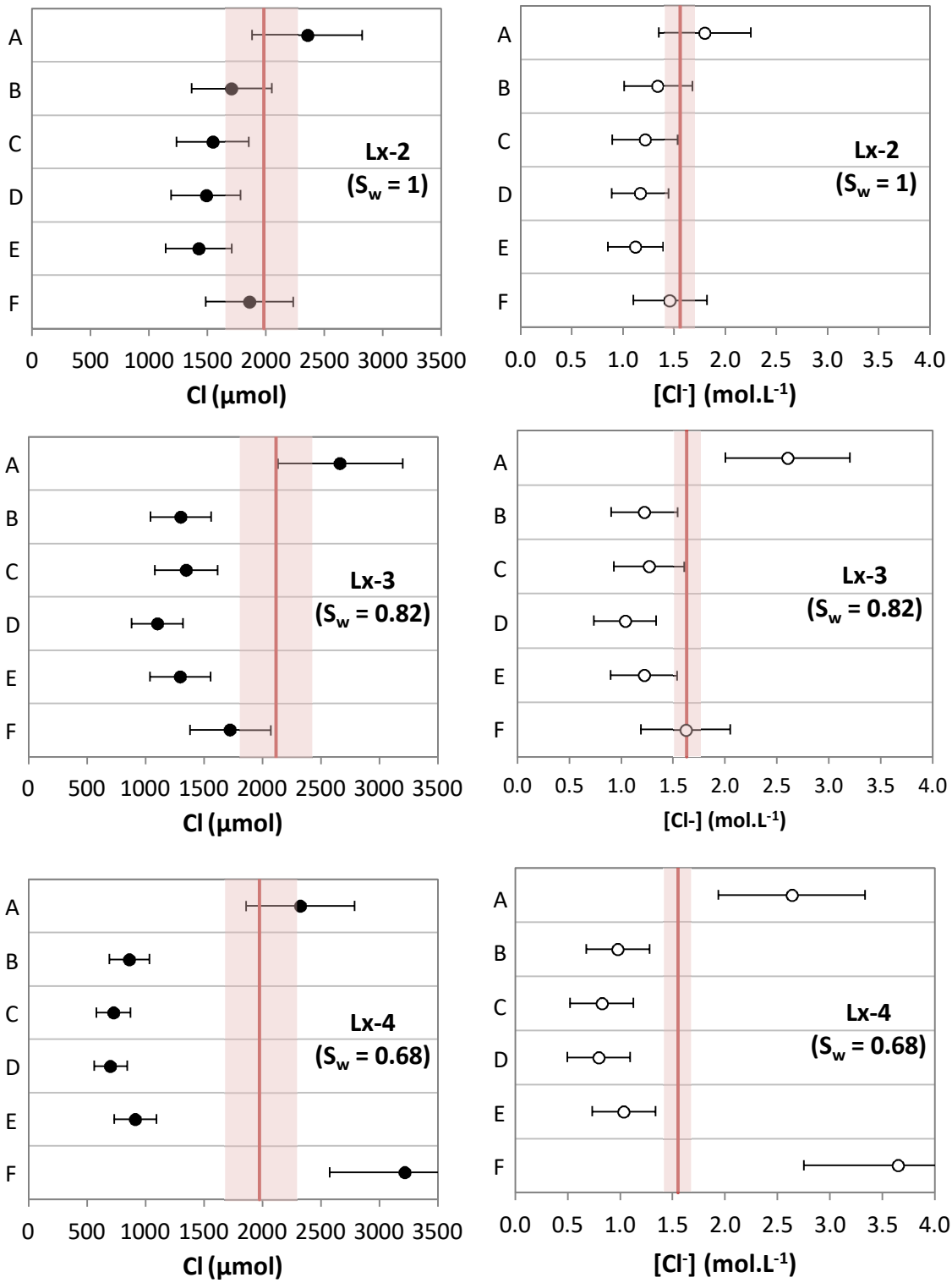


Figure 63 : A gauche : quantités en Cl en µmol mesurées pour chaque tronçon de carotte (points noirs) et quantités initiales calculées à partir de la concentration de la saumure ayant servi à saturer l'échantillon (trait rouge). A droite, concentrations en mol.L^{-1} calculées à partir des quantités de Cl mesurées. La concentration initiale de la saumure est désignée par le trait rouge

6.3. Question de la précipitation de sel au sein du milieu poreux

Afin d'investiguer l'existence d'une éventuelle précipitation de sel au sein du milieu poreux, des mesures scanner ont été réalisées sur une même carotte: i) initialement sec ; ii) saturé à 100% en saumure à 100 $g.L^{-1}$ de NaCl ; et iii) partiellement saturé (après séchage). Les trois profils d'atténuation extraits des images scanner correspondant aux différents états de l'échantillon Lx-1 sont présentés dans l'article. Les profils CT correspondant à l'état initial (sec) et à l'état 100% saturé sont apparus parallèles, indiquant une saturation homogène du milieu poreux. En revanche, lorsque l'on superpose les profils de l'échantillon initialement sec et de l'échantillon partiellement saturé (après séchage donc, Figure 64), on observe un léger écart entre la partie centrale de la carotte et ses extrémités, les valeurs de CT apparaissant un peu plus élevées aux extrémités. Le gradient commence à environ 2 cm du bord et est maximum au niveau de la surface d'évaporation où il atteint +20 unités Hounsfield (précision de ±1 CT).

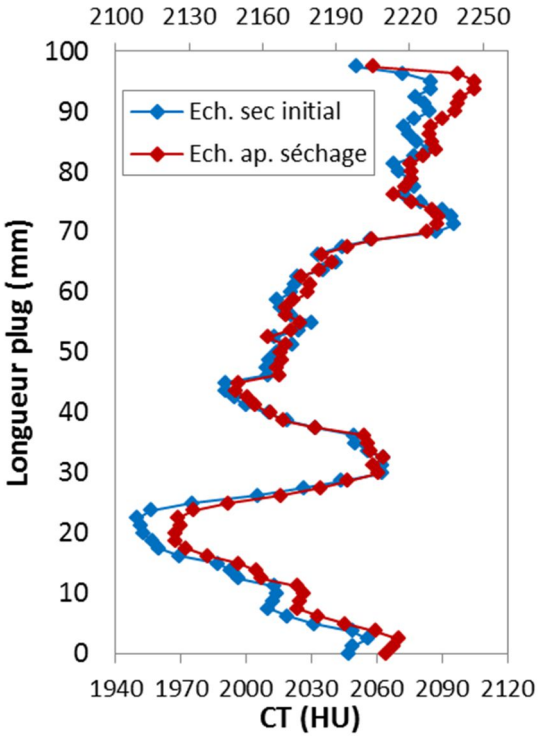


Figure 64 : Recalage des profils CT « sec » et « partiellement saturé » (échelles différentes) le long de la carotte Lx 1, la surface d'évaporation est située en haut.

Le fait que la forme des profils CT soient superposables dans la partie interne de la carotte indique une diminution homogène de l'absorption au cours du séchage (les valeurs de CT diminuent par rapport à l'état saturé à 100%). Le delta CT de +20 UH observé aux extrémités correspond à une absorption plus importante, et donc à une densité plus élevée.

Des questions restent ainsi en suspens quant à la nature de ces variations de profil. Les valeurs d'absorption élevées indiquent une augmentation de densité du matériau traversé ; aussi, si l'on écarte l'idée d'une saturation plus importante aux extrémités de la carotte, deux phénomènes pourraient en être responsables : une augmentation de la densité de la phase

liquide suite au transport de solutés, ou bien la précipitation de sel solide au sein même du milieu poreux. Les étapes d'extraction du Cl ont en effet permis d'observer une accumulation de l'élément dans la partie supérieure de l'échantillon (sous la surface d'évaporation), mais également vers la base, probablement en raison d'un défaut d'étanchéité. En rapportant les quantités de Cl mesurées en concentrations, les valeurs obtenues pour les différents états de saturation (S_w de 0.82 et 0.68) restent largement inférieures à la limite de solubilité de NaCl, soit 6.33 mol.L^{-1}, seuil qui serait atteint pour une saturation en eau d'environ égale à 0.33. Or dans nos expériences, la saturation moyenne minimale obtenue en fin d'expérience reste largement supérieure à cette dernière valeur, en considérant que la saturation reste homogène le long de l'échantillon, et on peut ainsi s'attendre à une faible proportion de sel précipité au sein de notre milieu poreux.

Afin de tenter d'expliquer ce delta CT de +20 UH entre les profils CT, deux hypothèses vont être développées :

1) on considérera dans un premier temps qu'il n'y a pas de précipitation au sein du milieu poreux, et l'objectif sera donc de traduire l'évolution du signal scanner comme une évolution de la concentration en soluté ;
2) on considèrera dans un second temps une concentration en soluté constante cette fois-ci, avec pour objectif de traduire le signal du scanner comme une précipitation de sel au sein du milieu poreux afin de déterminer la quantité de sel solide au sein du milieu poreux.

On rappelle que la tomographie RX est basée sur l'absorption des rayons X, qui est déterminée par le coefficient d'atténuation linéaire (μ) spécifique au matériau traversé (voir partie techniques analytiques). Quelles que soient les deux hypothèses proposées, on considèrera pour la suite que la saturation est homogène dans l'ensemble de l'échantillon (≈60% d'après les calculs), ce qui est une hypothèse a priori acceptable, d'après les observations de Peysson *et al.* (2011).

Habituellement, la saturation en eau peut être calculée en appliquant tranche par tranche la formule d'interpolation linéaire entre les deux profils de référence (état sec initial et état saturé) :

$$S_w = \frac{CT_{exp} - CT_{sec}}{CT_{sat} - CT_{sec}} \qquad (5.1)$$

avec CT_{exp}, CT_{sec}, et CT_{sat} les valeur de CT de la carotte après séchage, initialement sec et saturé à 100%, respectivement. Toutefois, durant le séchage, la concentration en saumure varie (en raison de la diminution de la saturation et du transport des ions). De même, lorsque du sel précipite à partir de la saumure dans le milieu poreux, le système se compose dès lors de deux phases solides (roche et sel) et deux phases fluides (saumure et gaz). De ce fait, la plupart des méthodes utilisées pour calculer les saturations deviennent inapplicables sans connaissance approfondie de la distribution de la composition de la saumure. Aussi, seule une estimation moyenne de la saturation en eau peut être calculée à partir de nos données, et ce en considérant que la composition de la saumure reste homogène le long de l'échantillon, en première approximation. La valeur S_w obtenue à partir de l'équation précédente est de ≈0.60, contre une saturation estimée par pesée de 0.66.

Nous avons utilisé des courbes de calibration pour déterminer l'énergie de la source CT (*i.e.* hv_{eff} = 72 keV), afin de déterminer les coefficients d'absorption massique nécessaires aux calculs de saturation. A partir de ces données, nous utilisons les tables NIST (XCOM, *http://physics.nist.gov/*) et recalculons les CT en unités Hounsfield pour une énergie équivalente à celle du faisceau X de 72 keV, suivant la formule (Figure 65 et Tableau 11) :

$$CT = 1000 \times \frac{\mu_{ech}\rho_{ech} - \mu_{eau}\rho_{eau}}{\mu_{eau}\rho_{eau}} \qquad (5.2)$$

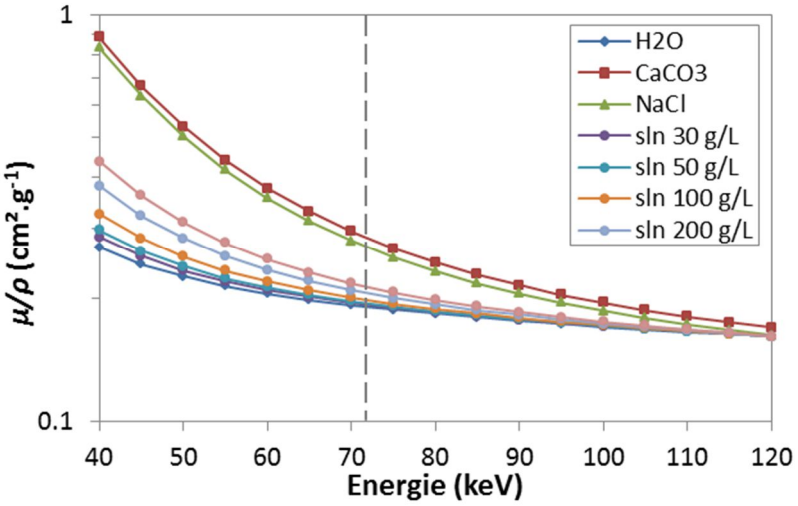


Figure 65 : Coefficients d'atténuation massique de différents solides et solutions salines. La ligne pointillée verticale indique l'énergie effective calibrée qui a été utilisée pour les calculs (72 keV)

Tableau 11 : Valeurs de CT (UH) correspondant aux différentes phases, calculées à partir des données μ/ρ de la littérature pour une énergie de 72 keV, et des densités

Phase	μ/ρ à 72 keV ($cm^2.g^{-1}$)	ρ ($g.cm^{-3}$)	*CT* (UH)
H_2O	0.19	1.00	0
Solution NaCl			
30 g.L⁻¹	0.19	1.02	31
50 g.L⁻¹	0.19	1.03	53
100 g.L⁻¹	0.20	1.07	112
200 g.L⁻¹	0.21	1.13	223
300 g.L⁻¹	0.21	1.19	335
Calcite	0.28	2.70	3082
NaCl solide	0.27	2.20	2087

En faisant dans un premier cas l'hypothèse d'une augmentation de la concentration de la solution en NaCl, on peut écrire :

$$CT_{ap\ séchage} = CT_{calcite}(1-\phi) + CT_{air}\phi(1-S) + CT_{saumure}\phi S \qquad (5.3)$$

Dans l'hypothèse où un dépôt de sel occupe une fraction volumique x, on peut écrire :

$$CT_{ap\ séchage} = CT_{calcite}(1-\phi) + CT_{air}(\phi - x)(1-S) + CT_{100g/L}(\phi - x)S + CT_{NaCl}x \quad (5.4)$$

On trouve à partir de ces calculs que la différence de 20 unités CT observée entre les profils peut être obtenue dans les deux cas suivants :

- lorsque la concentration de la saumure atteint environ 200 g.L^{-1} (ou 3,41 mol.L^{-1}) de NaCl vers l'extrémité de la carotte;
- ou bien lorsque que le sel précipite, la fraction solide occupe jusqu'à 3% de la porosité, toujours vers cette même extrémité.
-

Ces résultats sont cohérents avec l'accumulation des ions chlorures observées à partir des extractions réalisées sur les différents carottes. Par ailleurs, ils permettent également de conforter notre scénario selon lequel le Cl est transporté vers la surface évaporative durant toute la durée des expériences de séchage. En effet, si du sel a pu précipiter dans les pores de nos échantillons de carbonate, celui-ci n'occupera *a priori* qu'une faible fraction de la porosité.

6.4. Discussion sur le modèle et ses limites

Afin d'appréhender le processus de séchage et les effets des différents processus sur le fractionnement isotopique du Cl, un modèle a été réalisé, basé sur l'équation d'advection diffusion en milieu saturé. Ainsi, en tenant compte des coefficients de diffusion et facteurs de fractionnement équivalents à ceux disponibles dans la littérature, nous avons pu reproduire les données obtenues expérimentalement et apporter des éléments de justification du scénario adopté concernant l'évolution de la concentration en chlore et de sa composition isotopique. La diffusion ainsi que la précipitation de sel ont toutes deux été considérées pour reproduire et expliquer les résultats de la composante fractionnement.

On le rappelle, dans ce modèle, les ions chlorures sont transportés vers la surface d'évaporation par advection. Le Cl « sortant » précipite selon un facteur de fractionnement pris dans a littérature (+0.35‰, Eggenkamp *et al.*, 2016). La concentration au niveau de cette surface est imposée à 6.33 mol.L^{-1}, soit la limite de solubilité de la halite (NaCl), ce qui autorise le phénomène de rétrodiffusion depuis la surface d'évaporation vers l'intérieur du milieu poreux. On considère en effet que la couche de sel est connectée hydrauliquement avec la saumure au sein du milieu poreux (celle-ci continue en effet de croître au cours du séchage). Les paramètres et conditions définies sont : la concentration initiale de la saumure fixée à C_0 = 1.71 mol.L^{-1} dans le milieu poreux et à 0 g.L^{-1} au niveau de la surface d'évaporation à t = 0h, ainsi que la vitesse d'advection du fluide qui est déterminée à partir des calculs de taux de séchage. L'advection est maintenue toujours supérieure à la diffusion afin de perpétuer la formation de la couche de sel ; pour ce faire, un facteur multiplicatif a été affecté à la vitesse d'advection afin de représenter la diminution du nombre de Péclet au cours du séchage (baisse des taux d'évaporation). Des simplifications ont par ailleurs été réalisées dans ce modèle, comme la non prise en compte de l'évolution de la saturation au cours de l'expérience. De plus, le modèle ainsi déterminé est celui d'un milieu semi-infini, ce

qui nous a notamment empêché de reconstituer les profils de concentration en Cl expérimentaux le long du milieu poreux. Malgré ces limitations, il a été possible de reproduire les profils de $\delta^{37}Cl$ au cours du séchage.

Les paramètres ajustés dans ce modèle sont le coefficient de diffusion efficace D_e et le facteur de fractionnement lié à la diffusion $\alpha^{35/57}$. Ces paramètres vont notamment conditionner l'allure des profils de $\delta^{37}Cl$, en particulier l'amplitude et la profondeur du « *v* » du profil, de même que la valeur de la croûte de sel (Figure 66).

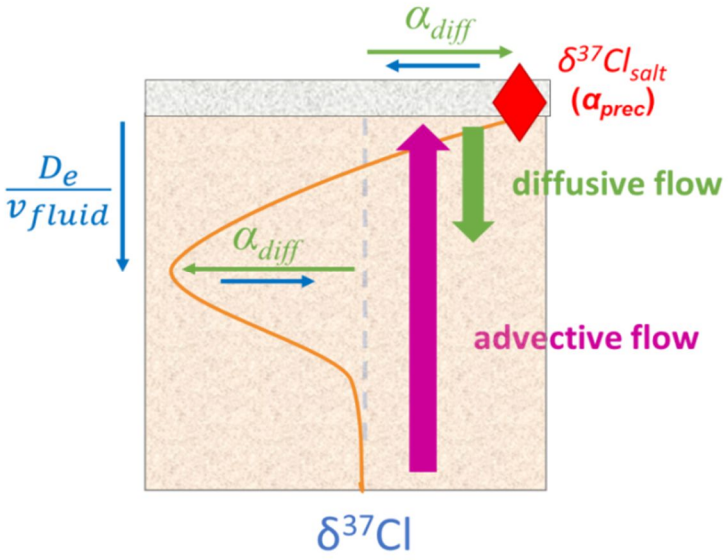


Figure 66 : Schéma représentatif du modèle établi pour les processus mis en évidence dans l'expérience. Sont également représentés sur ce schéma l'influence des différents paramètres sur les profils de $\delta^{37}Cl$

Le coefficient de diffusion doit être suffisamment important pour permettre aux isotopes du chlore de rétrodiffuser vers l'intérieur du milieu poreux malgré un phénomène advectif orienté quant à lui vers la surface d'évaporation (transport advectif qui lui ne fractionne pas les isotopes contrairement au transport par diffusion). Il dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels figurent : la concentration, la température, le parcours emprunté par les espèces et exprimé à travers le paramètre de tortuosité τ, ainsi que le niveau de saturation qui va jouer notamment sur la connectivité des pores dans le milieu poreux non-saturé (Nicolaï et Grundwald, 2008 ; Shokri, 2014) – et qui donc n'a pas été pris en compte ici.

Il convient par ailleurs de rappeler la notion de co-diffusion d'espèces ioniques et de coefficient de diffusion moléculaire. Dans nos expériences en effet, l'utilisation d'une saumure NaCl impose de coupler la diffusion de l'ion Cl^- avec celle de l'ion Na^+. Une solution ionique est constituée d'espèces cationiques et d'espèces anioniques, elle satisfait par définition l'électro-neutralité du milieu. Afin que cette électro-neutralité soit conservée lors de la diffusion, les espèces qui ont des mobilités propres différentes (incarnées par leurs coefficients d'auto-diffusion), vont adapter leurs coefficients de diffusion respectifs de sorte qu'à tout moment les gradients de concentrations d'espèces anioniques et cationiques soient localement identiques. Dans le cas simple d'un couple anion + cation qui diffuse dans l'eau, on définira alors un coefficient de diffusion moléculaire (D_m) valable pour les deux espèces.

Ce coefficient sera fonction des coefficients d'auto-diffusion en eau libre ainsi que des charges respectives des deux espèces. En prenant le cas du Na et du Cl, l'équation de Nernst-Planck donne un coefficient moyen (Robinson et Stokes, 1959) :

$$D_m = \frac{|z_{Na}|+|z_{Cl}|}{|z_{Na}|/D_{Na}+|z_{Cl}|/D_{Cl}} \quad (5.5)$$

avec D_{Cl} et D_{Na} les coefficients d'autodiffusion de Na et Cl, et $|z_{Cl}|$ et $|z_{Na}|$ les valeurs absolues des charges de Na et Cl.

Les différentes valeurs de D_e et α disponibles pour le chlore dans la littérature sont représentées dans le Tableau 12 qui suit. Ces valeurs ont été obtenues à la fois dans le cadre de mesures expérimentales en eau libre et en milieux poreux, et à partir d'observations en milieux naturels.

Tableau 12 : Coefficients de diffusion et facteurs de fractionnement isotopique issus de la littérature (les erreurs statistiques ne sont pas toujours mentionnées dans les publications)

Référence	T (°C)	$[Cl^-]$ ($mmol.L^{-1}$)	D_{eff} (10^{-9} $m^2.s^{-1}$)	$\alpha_{35Cl/37Cl}$
Experimental				
- *en eau libre*				
Richter et al. (2006)	75			1.00143 ± 0.00040 (1σ)
Eggenkamp et Coleman (2009)	2	0.5-500	0.74	1.00128 ± 0.00017 (1σ)
	21	20-500	1. 13	1.00166 ± 0.00018 (1σ)
	54	4-280	2.67	1.00165 ± 0.00014 (1σ)
	80	4-620	3.51	1.00192 ± 0.00015 (1σ)
- *en milieu poreux (Lavoux)*				
Giunta (2015)	22	0-1000	0.49	1.00152 ± 0.00010 (1σ)
	22	0-1000	0.41	1.00143 ± 0.00006 (1σ)
Observations en milieux naturels				
Desaulniers et al. (1986)	5	1-10	0.60	1.0012
Eggenkamp et al. (1994)	25	410-540	1.31	1.0023
Groen et al. (2000)	25	7-30	0.70	1.0027
Lavastre et al. (2005)	30	0-30	0.76	1.0022
Beekman et al., (2011)	10	70-300	0.84	1.0017

Le facteur de fractionnement α, qui traduit quant à lui la mobilité relative de ^{35}Cl et ^{37}Cl d'un même élément dans un fluide, montre notamment une grande variabilité dans les milieux naturels (1.0012 à 1.0027), bien qu'elle devrait être la même aussi bien dans un fluide libre que dans un milieu poreux saturé. Eggenkamp et Coleman (2009) suggèrent que cette large gamme de α pourrait être due soit à une mauvaise modélisation des compositions isotopiques (celles-ci sont systématiquement modélisées indépendamment des données de concentrations), soit à une mauvaise estimation des conditions aux limites (concentration et composition isotopique initiale des fluides en jeu), ou bien au fait même d'une différence dans les comportements diffusifs suivant les milieux étudiés, voire à des processus autres que la diffusion mais interprétés comme tel. Dans ses expériences en cellule de diffusion sur des milieux poreux (des carbonates de Lavoux en l'occurrence), Giunta (2015) avait par ailleurs expliqué la variation des facteurs de fractionnement et des coefficients de diffusion par une

composante advective générée par des différences de densité entre les solutions des deux réservoirs.

Dans le modèle utilisé, le coefficient D_e et le facteur de fractionnement α ont été choisis pour représenter au mieux la profondeur et l'amplitude du « *v* » des profils de $\delta^{37}Cl$ expérimentaux dans la partie supérieure de la carotte, ainsi que la composition isotopique du sel précipité au niveau de la surface où se produit l'évaporation. Dans la Figure 67 qui suit est représentée une sélection de profils obtenus pour différents couples D_e et α choisis parmi les gammes disponibles dans la littérature (D_e compris entre 1,4 et 0,4, et α entre 1,0012 et 1,0015), et ce afin de tester la sensibilité du modèle vis-à-vis de ces deux paramètres.

Le coefficient de diffusion s'avère être un paramètre essentiel quant à la rétrodiffusion du chlore et de ses isotopes. Plus D_e est grand, plus le « *v* » du profil de $\delta^{37}Cl$ se retrouve à des profondeurs plus importantes dans la carotte, et présente un aspect plus étalé. Le paramètre α, qui représente la différence relative des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl va quant à lui impacter l'amplitude de ce « *v* » : plus cette différence sera élevée, plus l'isotope le plus léger rétrodiffusera rapidement par rapport à son homologue le plus lourd dans le milieu poreux, et sera à l'origine des valeurs négatives constatées. Ce facteur de fractionnement va également être déterminant pour la composition isotopique du sel précipité en surface (le fractionnement isotopique lié à la précipitation est fixé) : plus le fractionnement généré par le processus de diffusion sera important, plus le sel en question aura une composition enrichie en isotope lourd, du fait de la rétrodiffusion plus rapide des éléments les plus légers. De ce fait, la détermination du couple coefficient de diffusion/facteur de fractionnement s'avère primordiale pour représenter au mieux nos profils de $\delta^{37}Cl$.

Des questions peuvent également se poser quant à l'utilisation de différents coefficients de diffusion au cours de la modélisation des expériences de séchage ; on s'est en effet attacher ici à reproduire les temps de séchage les plus longs (30 h) en négligeant les temps intermédiaires, en particulier en raison des valeurs négatives de la croûte de sel formée au niveau de la surface d'évaporation, voir proches de la composition isotopique initiale de la saumure, obtenues pour les temps intermédiaires. Or ces différents tests laissent à penser que ces étapes intermédiaires pourraient être modélisées en utilisant des coefficients différents, et notamment plus faibles au début du processus de séchage, ce qui permettrait de reproduire des valeurs de $\delta^{37}Cl$ du sel précipité similaires aux résultats expérimentaux.

Les valeurs obtenues dans le cadre de notre étude (D_e = 1,2 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ et α = 1,0008) sont comprises dans la gamme des valeurs disponibles dans la littérature ; le coefficient de diffusion est cependant plus élevé que celles obtenues par Giunta *et al.* (2015) lorsque corrigé de la température et de la tortuosité, tandis que le facteur de fractionnement est lui plus faible. D'autres processus doivent ainsi se superposer au phénomène de rétrodiffusion, processus qui augmenterait la vitesse de déplacement des ions, mais en homogénéisant les compositions isotopiques (comme le ferait notamment le processus d'advection par exemple).

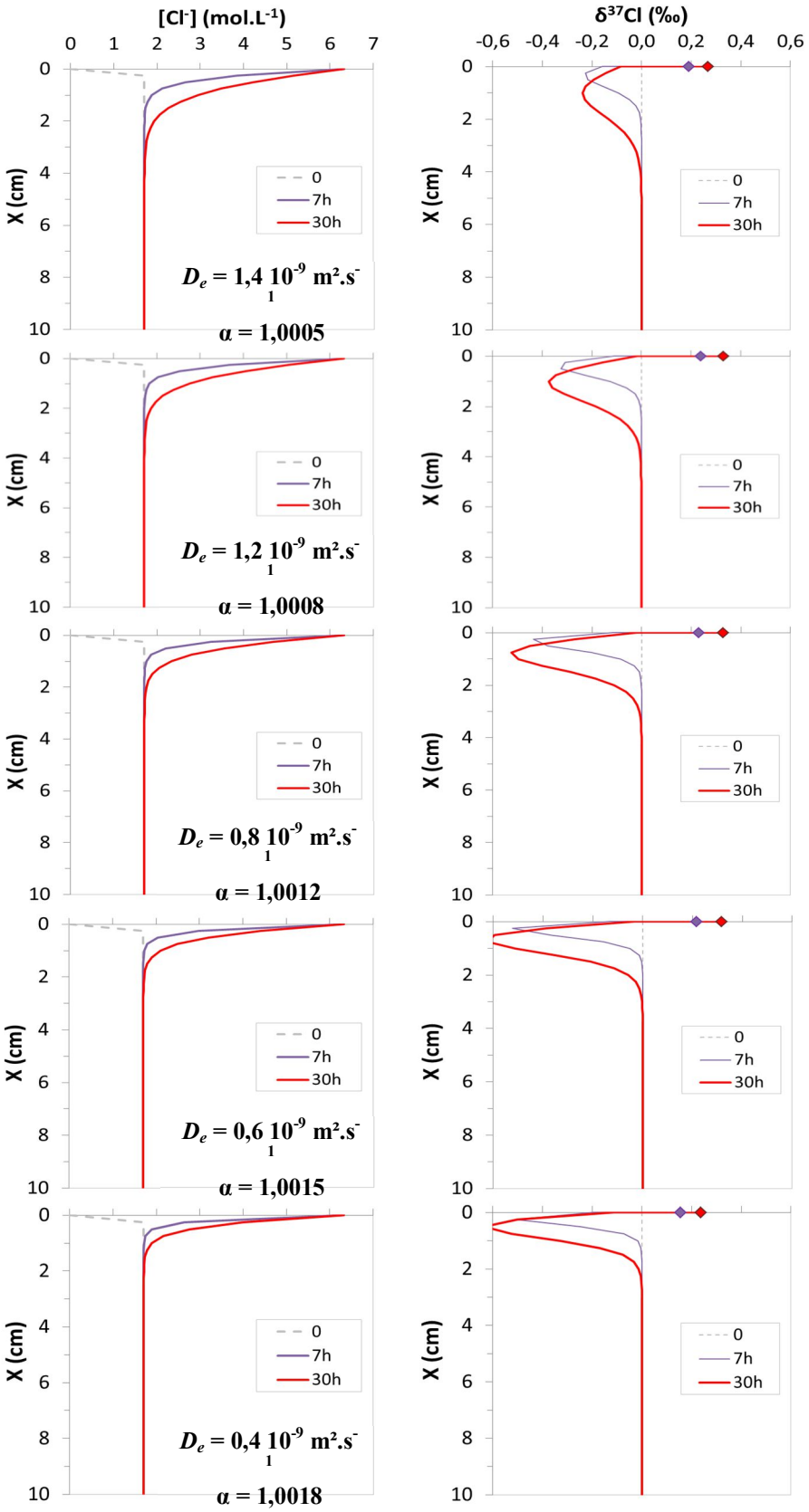


Figure 67 : Tests de sensibilité du modèle réalisés à partir de valeurs de D_e et de α compris dans les gammes de valeurs issues de la littérature

Conclusion et perspectives

Dans le cadre de notre étude sur l'utilisation des isotopes du chlore comme outils potentiels du stockage géologique du CO_2, nous avons identifié le phénomène de *drying out* comme un processus pouvant être à l'origine d'un fractionnement isotopique du chlore.

Les expériences de séchage que nous avons réalisées constituent une étape initiale quant à l'étude du processus en question. En effet, si des données existent concernant le fractionnement des isotopes du chlore au cours de la précipitation de sel, celles-ci ont été obtenues par évaporation de solutions saturées à l'air libre. Les expériences présentées ont permis d'intégrer les phénomènes inhérents au séchage et à la précipitation de sel en milieu poreux, à savoir le transport des ions en solution par advection et par rétrodiffusion. Aussi, si ce premier processus de transport ne fractionne pas les isotopes du chlore (comme il a été vérifié dans le chapitre précédent), le second (la diffusion donc) le fait.

A travers ces expériences, nous avons ainsi montré que le séchage d'un échantillon de roche saturé en saumure pouvait être à l'origine d'une redistribution des isotopes du chlore au sein même du milieu poreux. Les procédures d'extraction du l'élément ont confirmé ce qui était théoriquement attendu et avait déjà été observé dans des études antérieures par des techniques d'imagerie (scanner, RMN), soit le transport des ions vers la surface d'évaporation, où ils précipitent sous forme d'efflorescence, accompagné d'un processus de rétrodiffusion généré par l'établissement d'un gradient de concentration dans le milieu poreux. Le nombre de Péclet calculé à partir des taux d'évaporation a également permis de caractériser ces mécanismes de transport du chlore au cours du processus : le transport advectif est dominant durant les premières heures, puis diminue au profit du phénomène de rétrodiffusion tandis que le séchage se poursuit, qui s'est ainsi avéré être à l'origine de variations de composition isotopique de la saumure dans le milieu poreux.

Un modèle simple basé sur l'équation d'advection-diffusion et prenant en compte différents processus de fractionnement isotopiques identifiés à partir des expériences réalisées (précipitation de sel et diffusion) a permis de reproduire les principales tendances des profils de concentrations en Cl et de $\delta^{37}Cl$ expérimentaux. Ces résultats ont montré que le phénomène de rétro-diffusion permet d'expliquer à la fois la valeur de $\delta^{37}Cl$ positive de la croûte de sel ainsi que le profil en « *v* » du $\delta^{37}Cl$au sein des échantillons de roche. Les données de compositions isotopiques ont ainsi permis de contraindre les processus hydrodynamiques au cours du séchage.

Des incertitudes persistent cependant concernant certains résultats : la valeur de la croûte de sel (négative, qui va à l'encontre des études précédentes) ne s'est pas avérée reproductible pour l'expérience de séchage intermédiaire, mais a permis de valider les résultats obtenus pour le séchage le plus avancé. Ensuite, le modèle ne permet pas en l'état de reproduire plus exactement l'évolution des profils de concentration en chlore ; certains paramètres pouvant avoir un impact non négligeable sur le coefficient de diffusion notamment et dans les calculs de concentration, n'ont pas été pris en compte. Ces paramètres concernent en particulier la diminution de saturation en eau au cours du séchage, de même que l'effet d'une éventuelle

précipitation de sel au sein même du milieu poreux pouvant affecter le parcours des solutés. Le modèle reste ainsi assez simple, et démontre la limite de nos connaissances sur les différents paramètres et processus intervenant au cours du séchage en milieu poreux. L'utilisation d'un coefficient de diffusion et du facteur de fractionnement permettrait notamment de mieux définir le processus, à condition toutefois de réussir à réaliser des modèles plus affinés, prenant en compte l'évolution de saturation et de porosité du milieu poreux ainsi qu'une composante de rétro-advection.

Nous nous sommes ainsi attachés avec cette étude expérimentale à montrer l'impact du phénomène d'assèchement sur la signature isotopique du chlore, pour un cas relativement simple de séchage. Les résultats obtenus ont ainsi montré que les isotopes du chlore présentent un intérêt dans l'étude de l'assèchement de milieux poreux saturés en saumure, bien que le modèle présenté en l'état empêche toute quantification. Ces résultats ont notamment été obtenus pour un cas de séchage dit statique ; il reste ainsi encore à tester le cas d'un séchage généré par une injection de gaz sec sur le processus en question (impact sur les taux d'évaporation, écoulements, distribution des sels précipités…) avant de pouvoir envisager une utilisation des isotopes du chlore comme indicateur des processus de transport de soluté, de précipitation de sel ou voire même de modifications de propriétés pétrophysiques au cours d'une opération d'injection de CO_2.

Références bibliographiques

Anderson G. M. (1976), Error propagation by the Monte Carlo method in geochemical calculations Geochimica et Cosmochimica Acta, 40, pp. 1533–1538.

Andre, L., Peysson, Y., et Azaroual, M. (2014). Well injectivity during CO_2 storage operations in deep saline aquifers–Part 2: Numerical simulations of drying, salt deposit mechanisms and role of capillary forces. International Journal of Greenhouse Gas Control, 22, pp. 301-312.

Auffray, B., Garcia, B., Lienemann, C. P., Sorbier, L., et Cerepi, A. (2016). Zn (II), Mn (II) and Sr (II) Behavior in a Natural Carbonate Reservoir System. Part II: Impact of Geological CO_2 Storage Conditions. Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles, 71(4), p. 48.

Bacci, G., Korre, A., et Durucan, S. (2011). Experimental investigation into salt precipitation during CO 2 injection in saline aquifers. Energy Procedia, 4, pp. 4450-4456.

Bear, J. (1972). Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier, 764 p.

Beekman, H. E., Appelo, C. A. J., Eggenkamp, H. G. M., et Kreulen, R. (1992). 37Cl-35Cl transport modelling in accumulating sediments of a former brackish lagoonal environment. 7th International Symposium Water-Rock Interaction, pp. 209-212.

Beekman, H. E., Eggenkamp, H. G. M., et Appelo, C. A. J. (2011). An integrated modelling approach to reconstruct complex solute transport mechanisms–Cl and $\delta^{37}Cl$ in pore water of sediments from a former brackish lagoon in The Netherlands. Applied geochemistry, 26(3), pp. 257-268.

Nasrallah, S. B., Damak, O., Dhia, H. B., et Arnaud, G. (1991). Transfert de soluté au cours du séchage convectif. International Journal of Heat and Mass Transfer, 34(4), pp. 911-917.

Bonifacie, M., Charlou, J. L., Jendrzejewski, N., Agrinier, P., et Donval, J.P. (2005). Chlorine isotopic compositions of high temperature hydrothermal vent over tidge axes. Chemical Geology, 221, pp. 279-288.

Coleman M. L., Eggenkamp H. G. M. et Aranyossy J. F. (2001). Chlorine stable isotope characterisation of solute transport in mudrocks. ANDRA: Actes des Journées Scientifiques, pp. 155-175 (Chapter 10).

Coussot, P. (2000). Scaling approach of the convective drying of a porous medium. The European physical journal B-condensed matter and complex systems, 15(3), pp. 557-566.

Desaulniers, D. E., Kaufmann, R. S., Cherry, J. A., et Bentley, H. W. (1986). 37Cl-35Cl variations in a diffusion-controlled groundwater system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(8), pp. 1757-1764.

Duliu, O. G. (1999). Computer axial tomography in geosciences: an overview.Earth-Science Reviews, 48(4), pp. 265-281.

Eastoe, C. J., Long, A., et Knauth, L. P. (1999). Stable chlorine isotopes in the Palo Duro Basin, Texas: evidence for preservation of Permian evaporite brines. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(9), pp. 1375-1382.

Eggenkamp, H. G. M., Middelburg, J. J., et Kreulen, R. (1994). Preferential diffusion of ^{35}Cl relative to ^{37}Cl in sediments of Kau Bay, Halmahera, Indonesia. Chemical Geology, 116, pp.317-325.

Eggenkamp, H. G. M., Kreulen, R., et Koster Van Groos, A. F. (1995). Chlorine stable isotope fractionation in evaporites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, pp. 5169-5175.

Eggenkamp H. G. M., Pouya A., et Coleman M. L. (1997) Can diffusion and shale compaction be causes of chlorine isotope fractionation in basinal brines? Geofluid. Conference Extended Abstract, pp. 322–325.

Eggenkamp, H.G.M, et Coleman, M.L. (2009). The effect of aqueous diffusion on the fractionation of chlorine and bromine stable isotopes. Geochimica Cosmochimica Acta, 73, pp. 3539-3548.

Eggenkamp, H. (2014). The geochemistry of stable chlorine and bromine isotopes. Berlin: Springer.

Eggenkamp, H. G. M., Bonifacie, M., Ader, M., et Agrinier, P. (2016). Experimental determination of stable chlorine and bromine isotope fractionation during precipitation of salt from a saturated solution. Chemical Geology, 433, pp. 46-56.

Eloukabi, H., Sghaier, N., Prat, M., et Ben Nassrallah, S. (2011). Drying experiments in a hydrophobic model porous medium in the presence of a dissolved salt. Chemical Engineering & Technology, 34(7), pp. 1085-1094.

Eloukabi, H., Sghaier, N., Nasrallah, S. B., et Prat, M. (2013). Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media: The crusty–patchy efflorescence transition. International Journal of Heat and Mass Transfer, 56(1), pp. 80-93.

Faure, P., et Coussot, P. (2010). Drying of a model soil. Physical Review E, 82(3), 036303.

Giorgis, T., Carpita, M., et Battistelli, A. (2007). 2D modeling of salt precipitation during the injection of dry CO 2 in a depleted gas reservoir. Energy Conversion and Management, 48(6), pp. 1816-1826.

Giunta, T. (2015). Contraintes sur la géochimie isotopique du Chlore et du Brome dans les eaux de sub-surface. Thèse de doctorat, IPGP.

Godon, A. , Jendrzejewski, N., Eggenkamp, H. G. M., Banks, D. A., Ader, M., Coleman, M. L., et Pineau, F. (2004). A cross-calibration of chlorine isotopic measurements and suitability of seawater as the international reference material. Chemical Geology, 207(1-2), pp. 1-12.

Grattoni, C., Guise, P., Phillips, G., Fisher, Q., et Knipe, R. (2009). Evaluation of water evaporation and salt precipitation due to flow in gas reservoirs. International Symposium of the Society of Core Analysts, pp. 27-30.

Grgic, D. (2011). Influence of CO_2 on the long-term chemomechanical behavior of an oolitic limestone. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 116(B7).

Groen, J., Velstra, J., et Meesters, A. G. C. A. (2000). Salinization processes in paleowaters in coastal sediments from Suriname: evidence from δ37Cl analysis and diffusion modelling. Journal of Hydrology, 234, pp. 1-20.

Guglielmini, L., Gontcharov, A., Aldykiewicz Jr, A. J., et Stone, H. A. (2008). Drying of salt solutions in porous materials: intermediate-time dynamics and efflorescence. Physics of Fluids, 20(7), 077101.

Gupta, S., Huinink, H. P., Prat, M., Pel, L., et Kopinga, K. (2014). Paradoxical drying of a fired-clay brick due to salt crystallization. Chemical Engineering Science, 109, pp. 204-211.

Hendry, M. J., Wassenaar, L. I., et Kotzer, T. (2000). Chloride and chlorine isotopes (36Cl and δ^{37}Cl) as tracers of solute migration in a thick, clay-rich aquitard system. Water Resources Research, 36(1), pp. 285-296.

Hesse, R., Frape, S. K., Egeberg, P. K., et Matsumoto, R. (2000). 12. Stable isotope studies (Cl, O, and H) of interstitial waters from site 997, Blake Ridge gas hydrate field, West Atlantic1. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific results, 164, pp. 129-137.

Huinink, H. P., Pel, L., et Michels, M. A. J. (2002). How ions distribute in a drying porous medium: A simple model. Physics of Fluids, 14(4), p. 1389.

Kaufmann, R. S., Long A., et Campbell D. J. (1988). Chlorine isotope distribution in formation waters, Texas and Louisiana. AAPG Bulletin, 72, pp. 839-844.

Kleinitz, W., Koehler, M., et Dietzsch, G. (2001, January). The precipitation of salt in gas producing wells. SPE European Formation Damage Conference. Society of Petroleum Engineers.

Kleinitz, W., Dietzsch, G., et Köhler, M. (2003). Halite scale formation in gas-producing wells. Chemical Engineering Research and Design, 81(3), 352-358.

Lavastre, V., Jendrzejewski, N., Agrinier, P., Javoy, M. et Evrard, M. (2005). Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): 35Cl and 37Cl evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, pp. 4949-4961.

Li, Y. H., et Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-see sediments" Geochemica et. Cosmochimica Acta, 38, i03-7.

Luo, C., Xiao, Y., Ma, H., Ma, Y., Zhang, Y., et He, M. (2012). Stable isotope fractionation of chlorine during evaporation of brine from a saline lake. Chinese Science Bulletin, 57(15), pp. 1833-1843.

Luo, C., Xiao, Y., Wen, H., Ma, H., Ma, Y., Zhang, Y., et He, M. (2014). Stable isotope fractionation of chlorine during the precipitation of single chloride minerals. Applied Geochemistry, 47, pp. 141-149.

Nachshon, U., Shahraeeni, E., Or, D., Dragila, M., et Weisbrod, N. (2011). Infrared thermography of evaporative fluxes and dynamics of salt deposition on heterogeneous porous surfaces. Water Resources Research, 47(12).

Nicolai, A. (2008). Modeling and numerical simulation of salt transport and phase transitions in unsaturated porous building materials. ProQuest.

Ott, H., de Kloe, K., Marcelis, F., et Makurat, A. (2011). Injection of supercritical CO_2 in brine saturated sandstone: pattern formation during salt precipitation. Energy Procedia, 4, pp. 4425-4432.

Ott, H., Roels, S. M., et De Kloe, K. (2015). Salt precipitation due to supercritical gas injection: I. Capillary-driven flow in unimodal sandstone. International Journal of Greenhouse Gas Control, 43, pp. 247-255.

Pel, L. (1995). Moisture transport in porous building materials, Ph.D. thesis, T.U.Eindhoven, The Netherlands.

Pel, L., Kopinga, K., et Kaasschieter, E. F. (2000). Saline absorption in calcium-silicate brick observed by NMR scanning. Journal of Physics D: Applied Physics, 33(11), p. 1380.

Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K., Rijniers, L. A., et Kaasschieter, E. F. (2001). Ion transport in porous media studied by NMR. Magnetic resonance imaging, 19(3), pp. 549-550.

Pel, L., Huinink, H., et Kopinga, K. (2002). Ion transport and crystallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance. Applied physics letters, 81(15), pp. 2893-2895.

Pel, L., Huinink, H., et Kopinga, K. (2003). Salt transport and crystallization in porous building materials. Magnetic resonance imaging, 21(3), pp. 317-320.

Peysson, Y., Bazin, B., Magnier, C., Kohler, E., et Youssef, S. (2011). Permeability alteration due to salt precipitation driven by drying in the context of CO_2 injection. Energy Procedia, 4, pp. 4387-4394.

Peysson, Y., Fleury, M., et Blázquez-Pascual, V. (2011). Drying rate measurements in convection-and diffusion-driven conditions on a shaly sandstone using nuclear magnetic resonance. Transport in porous media, 90(3), pp. 1001-1016.

Peysson, Y. (2012). Permeability alteration induced by drying of brines in porous media. The European Physical Journal Applied Physics, 60(2), p. 24206.

Peysson, Y., Andre, L., & Azaroual, M. (2014). Well injectivity during CO_2 storage operations in deep saline aquifers—Part 1: Experimental investigation of drying effects, salt precipitation and capillary forces. international journal of Greenhouse Gas Control, 22, pp. 291-300.

Pruess, K., et Garcia, J. (2002). Multiphase flow dynamics during CO_2 disposal into saline aquifers. Environmental Geology, 42(2-3), pp. 282-295.

Pruess, K., et Müller, N. (2009). Formation dry-out from CO2 injection into saline aquifers: 1. Effects of solids precipitation and their mitigation. Water Resources Research, 45(3).

Richter, F. M., Mendybaev, R. A., Christensen, J. N., Hutcheon, I. D., Williams, R. W., Sturchio, N. C., et Beloso, A. D. (2006). Kinetic isotopic fractionation during diffusion of ionic species in water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(2), pp. 277-289.

Robinson, R. A. R. A., et Stokes, R. H. (1959). Electrolyte solutions: the measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes, No. 04, QD561, R6 1959.

Roels, S. M., Ott, H., et Zitha, P. L. (2014). µ-CT analysis and numerical simulation of drying effects of CO 2 injection into brine-saturated porous media.International Journal of Greenhouse Gas Control, 27, pp. 146-154.

Scanlon, B. R., Tyler, S. W., et Wierenga, P. J. (1997). Hydrologic issues in arid, unsaturated systems and implications for contaminant transport. Reviews of Geophysics, 35(4), pp. 461-490.

Scherer, G. W. (1999). Crystallization in pores. Cement and Concrete research,29(8), pp. 1347-1358.

Sghaier, N., Prat, M., et Nasrallah, S. B. (2007). On ions transport during drying in a porous medium. Transport in porous media, 67(2), pp.243-274.

Sghaier, N., et Prat, M. (2009). Effect of efflorescence formation on drying kinetics of porous media. Transport in Porous Media, 80(3), pp. 441-454.

Shokri, N., Lehmann P., Vontobel P., et Or D. (2008). Drying front and water content dynamics during evaporation from sand delineated by neutron radiography. Water Resources Research, 44(6).

Shokri, N., Lehmann, P., et Or, D. (2010). Evaporation from layered porous media. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 115(B6).

Shokri, N. (2014). Pore-scale dynamics of salt transport and distribution in drying porous media. Physics of Fluids, 26(1), p. 012106.

Ullman, W. J., et Aller, R. C. (1982). Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. Limnology and Oceanography, 27(3), pp. 552-556.

Van Brakel, J. (1980). Mass transfer in convective drying.

Vandeweijer, V., van der Meer, B., Hofstee, C., Mulders, F., D'Hoore, D., et Graven, H. (2011). Monitoring the CO_2 injection site: K12-B. Energy Procedia, 4, pp. 5471-5478.

Veran-Tissoires, S., Marcoux, M., & Prat, M. (2012). Discrete salt crystallization at the surface of a porous medium. Physical review letters, 108(5), 054502.

Zeidouni, M., Pooladi-Darvish, M., et Keith, D. (2009). Analytical solution to evaluate salt precipitation during CO_2 injection in saline aquifers. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3(5), pp. 600-611.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le stockage géologique du CO_2 constitue une solution prometteuse pour répondre à moyen terme à l'objectif de réduction des émissions de gaz à effet de serre dans le cadre de la lutte contre le changement climatique. Cependant, l'injection de CO_2 au sein d'un réservoir géologique perturbe les équilibres géochimiques initialement en place entre la roche et la saumure présente dans la formation. Les interactions CO_2-fluide-roche engendrées peuvent alors être à l'origine de modifications des propriétés pétrophysiques du réservoir et de la roche de couverture, et entraîner une dégradation de l'injectivité et de l'intégrité du stockage. Un monitoring de ces modifications au niveau d'un site d'injection, encore inaccessibles aujourd'hui par les techniques « classiques », semble donc primordial pour assurer la qualité et la sécurité du stockage, en adaptant par exemple les conditions d'injection, et si besoin est, en lançant des actions de remédiation.

Aussi, nous avons proposé dans le cadre de cette thèse d'envisager l'utilisation du chlore, composant ubiquiste des saumures de réservoir, et plus particulièrement de ses isotopes, comme traceurs des processus physico-chimiques se produisant au cours d'une injection de CO_2 (évaporation de la saumure dans le CO_2 supercritique, migration d'une saumure réactive, et précipitation de sel). Il s'agit à terme d'observer si l'évolution de ce signal isotopique du chlore dans les saumures (que l'on imagine par exemple prélevées dans un forage d'observation) permet d'identifier ces processus mais également de détecter certaines variations de propriétés pétrophysiques d'un réservoir.

Dans cette optique, nous avons mené différents travaux expérimentaux afin d'étudier les effets des processus identifiés comme pouvant agir sur le fractionnement isotopique du chlore en contexte de stockage de CO_2. Ce travail de thèse a ainsi nécessité la mise au point et l'utilisation de différentes méthodologies analytiques et expérimentales :

- des expériences en autoclaves pour étudier le fractionnement potentiel du chlore entre la saumure et le CO_2 supercritique ;
- des expériences en cellule de percolation et de diffusion afin d'étudier le fractionnement isotopique du chlore lors de son transport dans un milieu poreux et les liens éventuels avec les variations de porosité-perméabilité ;
- et enfin des expériences d'assèchement pour le fractionnement isotopique entraîné par les processus de transports de soluté induits par la précipitation de sel.

Étude expérimentale sur la solubilisation du chlore dans le CO_2 supercritique

Une partie des travaux réalisés au cours de cette thèse a porté sur l'étude du partitionnement du chlore entre la saumure dans laquelle il est initialement dissous et le CO_2 injecté dans la formation géologique. Le CO_2 supercritique est en effet connu pour son pouvoir solvant ; aussi, si aucune donnée n'est disponible à l'heure actuelle concernant la solubilisation du

chlore, des études récentes ont montré que des éléments tels que les métaux et le sodium pouvaient être mobilisés dans le panache de CO_2 injecté vers des zones plus éloignées dans le réservoir voire même dans des formations adjacentes (Rempel *et al.*, 2011). D'autre part, le changement de phase est connu pour être capable de fractionner les isotopes du chlore. Il s'agissait ainsi à travers cette première étude de savoir si le chlore pouvait être solubilisé en quantités significatives dans la phase CO_2 supercritique, et modifier la composition isotopique d'une eau de formation.

Nous avons donc réalisé des expériences en autoclaves consistant à exposer une saumure à un ciel de CO_2 en conditions représentatives d'un stockage géologique (température de 40°C et pression variant de 30 à 140 bar). D'importantes contraintes expérimentales et analytiques sont apparues, nous obligeant à adapter et tester différents protocoles de prélèvement de la phase riche en CO_2. Malgré ces difficultés expérimentales, nous avons pu déterminer un coefficient de partitionnement $D^{CO_2/brine}$ du chlore entre la saumure et le CO_2, coefficient indiquant par ailleurs que la solubilisation de l'élément était fonction de la densité du CO_2 en présence, du moins pour les densités minimales et maximales investiguées. Nos observations s'avèrent par ailleurs en accord avec les observations réalisées par Zakirov *et al.* (2007) et Rempel *et al.* (2011) sur la solubilisation du sodium dans le CO_2 supercritique.

Les quantités de chlore ainsi solubilisées dans le CO_2 supercritique sont très faibles, et aucune mesure isotopique n'a par conséquent pu être effectuée. Au vu de ces résultats expérimentaux, il est toutefois possible d'avancer l'hypothèse que dans le cas d'un éventuel fractionnement isotopique induit par le partitionnement entre phases, l'impact sur le signal isotopique du chlore dans la saumure sera imperceptible, et ce du fait que le chlore restera principalement concentré dans la phase liquide.

Etude expérimentale de la percolation et de la diffusion d'une saumure réactive au sein d'un milieu poreux - impact sur la composition isotopique du chlore

Nous nous sommes par la suite intéressés au transport du chlore et de ses isotopes au sein d'un réservoir soumis à une injection de CO_2 à travers des expériences de percolation et de diffusion d'une saumure réactive. Ces expériences ont été réalisées afin de reproduire au mieux les différentes régions du réservoir, depuis la zone proche-puits où le transport par advection domine, vers les zones les plus éloignées du puits, où la diffusion devient le processus dominant.

La démarche adoptée s'est appuyée sur une combinaison de montages expérimentaux (banc de percolation et cellule de diffusion), de techniques d'imagerie (scanner et microtomographie) et d'analyses géochimiques et isotopiques. Les expériences de percolation réalisées à l'Université de Montpellier (équipe *Transfert en Milieu Poreux*) sur le banc ICARE1 ont permis en premier lieu de caractériser les modifications des propriétés de transport d'une roche carbonatée suite à la percolation d'un fluide réactif. Les résultats ont permis de conclure à un rôle prépondérant de la pression partielle de CO_2 sur les schémas de

dissolution du milieu poreux. Une loi mathématique de type puissance reliant la perméabilité à la porosité a également pu être obtenue, avec là encore une influence notable de la P_{CO2} sur l'exposant défini dans cette loi. Concernant les espèces en solution investiguées (Zn, Ba, Sr et Mn), des différences de comportement ont été observées, certains de ces éléments montrant une forte rétention au cours de la migration dans le milieu poreux. Afin de déterminer les processus à l'origine de ces comportements (adsorption, spéciation, etc.), des analyses synchrotron ont été par la suite envisagées (*cf* Annexe). Aucun fractionnement isotopique n'a été par ailleurs mesuré pour le chlore au cours de ces expériences de percolation, vérifiant ainsi le fait qu'au cours du transport advectif, les compositions en isotopes demeurent inchangées.

Du fait des problèmes expérimentaux rencontrés au cours des expériences en cellule de diffusion, il ne nous a malheureusement pas été possible de rendre compte du comportement des isotopes du chlore au cours du processus de diffusion en conditions de réservoir, alors qu'il s'agit ici du processus le plus à même de produire un large fractionnement isotopique. Il a été toutefois possible à partir d'une expérience menée à son terme d'observer une légère augmentation de la porosité de la roche au cours de la migration diffusive d'un fluide riche en CO_2. Ces informations sont primordiales pour pouvoir caractériser à terme l'ensemble des processus affectant le transport des solutés au cours d'une injection de CO_2. De nouvelles expériences doivent être menées, en s'assurant d'un maintien rigoureux de la pression dans les réservoirs situés de chaque côté de la cellule de diffusion, et ce dans le but d'éviter tout effet advectif indésirable. Le protocole d'échantillonnage doit par ailleurs être adapté afin de s'assurer d'une bonne homogénéisation des réservoirs et pouvoir mesurer de manière optimale les variations de composition isotopique au cours de la diffusion du chlore d'un compartiment à l'autre de la cellule. Il peut être également envisagé d'utiliser des solutions de densités comparables dans chacun des réservoirs (*e.g.* KCl et KNO_3) pour éviter d'éventuels effets gravitaires et donc d'une possible composante advective dans le transport des éléments chimiques dissouts. Ces expériences restent primordiales car permettraient d'apporter des éléments de réponse en ce qui concerne un effet éventuel de la pression sur le processus de fractionnement isotopique, mais aussi concernant les variations des propriétés du milieu poreux (tortuosité, accès aux pores, charges de surface, etc.).

Etude de l'impact de la précipitation de sel sur le fractionnement isotopique du chlore au cours du processus de « drying out »

Un troisième processus identifié comme potentiellement à l'origine d'un fractionnement isotopique du chlore concerne le phénomène de *drying out.* Ce phénomène provoqué par l'évaporation de la saumure dans le panache de CO_2 supercritique peut conduire à l'assèchement complet du milieu poreux ainsi qu'à la précipitation de sel dans les pores du réservoir.

Des études expérimentales de séchage de milieux poreux saturés en saumure ont été menées afin d'étudier le fractionnement isotopique induit. En effet, si la précipitation de sel est

connue pour fractionner les isotopes du chlore, nous avons voulu ici étudier l'action combinée de cette précipitation de sel et des phénomènes de transport induits par le séchage en milieu poreux. *Via* l'utilisation encore une fois de la combinaison de techniques d'imagerie (scanner) et de mesures géochimiques (concentrations et $\delta^{37}Cl$), nous avons ainsi pu mettre en évidence dans le cas d'un séchage simple (sans injection de gaz) la précipitation d'une croûte de sel associée à un processus de transport advectif du chlore au cours de l'évaporation, mais aussi la présence d'un processus de rétrodiffusion généré par un gradient de concentration entre la surface évaporative où s'accumulent les ions dissous et l'intérieur du milieu poreux. Un modèle simple basé sur l'équation d'advection-diffusion et prenant en compte les processus de fractionnement isotopique du chlore (diffusion et précipitation de sel) ont permis de reproduire les profils expérimentaux de concentration en Cl et de $\delta^{37}Cl$. Les coefficients de diffusion D_e et le facteur de fractionnement α_{diff} ont également permis d'identifier un processus rétro-advectif se surimposant à la rétrodiffusion du chlore au cours du séchage. Les travaux futurs à envisager devront être réalisés cette fois-ci dans le cas d'un séchage avec injection de gaz, soit des conditions davantage représentatives d'un réservoir. En effet, les processus de transport vont être fortement dépendants du débit de gaz injecté, et ainsi avoir une influence sur la répartition des dépôts de sel dans le milieu poreux et sur le fractionnement isotopique du chlore, qui pourront être plus ou moins important en fonction du processus de diffusion généré dans ces conditions.

Nous avons ainsi au cours de ce travail de thèse séparé les différents processus générés par une injection de CO_2 afin d'étudier les effets de chacun sur le comportement du chlore et de ses isotopes. Si certains de ces processus semblent ne pas avoir d'impact notable sur la composition isotopique du chlore (en l'occurrence la solubilisation de la saumure dans le panache de CO_2 supercritique), d'autres sont susceptibles d'occasionner des variations de composition isotopique du chlore non négligeables et doivent être de ce fait mieux contraints (*drying out* et diffusion). En ce qui concerne l'application à un site de stockage de CO_2, différentes conclusions peuvent être avancées au vu des résultats de ces travaux de thèse : si le processus de *drying out* occasionne des variations de la composition isotopique du chlore en solution, des observations plus simples permettent cependant de détecter le phénomène au cours d'une injection de gaz, *via* notamment des augmentations de pression ; il s'avère toutefois utile de quantifier l'impact de ce processus sur les variations de composition isotopique, et ce en vue d'utiliser les isotopes du chlore plutôt comme traceurs de la diffusion réactive du CO_2 dans les régions les plus éloignées du puits au cours d'une injection, ou bien au cours de la phase post-injection. Une autre piste envisageable concerne également la migration diffusive à travers le *caprock* du réservoir, où les isotopes du chlore pourraient être utilisés comme indicateurs de modifications des propriétés de transport (ou de confinement) de la roche en question.

Liste des figures

Figure 1 : Principaux projets CSC dans le monde (*in* Lions and Bouc, 2012). 12

Figure 2 : Phénomènes attendus lors d'une injection de CO_2 supercritique en fonction de l'éloignement par rapport au puits (d'après André et al., 2007 ; Zinsmeister, 2013) 13

Figure 3 : Représentation schématique des variations des perméabilités relatives liquides (k_{rw}) et gazeuse (k_{rG}) avec la saturation en eau. S_{rw} et S_{rG} sont les saturations résiduelles du liquide et du gaz (Scanlon *et al.*, 2002)..18

Figure 4 : Diagramme de phase du CO_2. Les pointillés correspondent aux lignes de densité constante ($g.cm^{-3}$). Au-delà du point critique, la courbe de transition vapeur-liquide (VLE) disparaît et l'état supercritique est observé 21

Figure 5 : Solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction de la température, de la pression et de la salinité (compilation de données expérimentales publiées (d'après Luquot et al., 2009)....22

Figure 6 : Solubilités mutuelles d'H_2O et CO_2 à 25, 31, 35 et 40°C et des pressions jusqu'à 600 bar. Les symboles correspondent aux données expérimentales, et les lignes aux solubilités calculées à partir des équations d'état (Spycher *et al.*, 2005) 23

Figure 7 : Régimes de dissolution attendus en fonction des nombres de Péclet et Damköhler et figures d'altération correspondantes observées sur le calcaire de Lavoux (d'après Bazin *et al.*, 2001 ; Egermann *et al.*, 2006 ; et Zinsmeister, 2013) 27

Figure 8 : Profils de porosité obtenus par microscanner : initial, après 1h24, 13h54 et 22h24 d'expérience (d'après Noiriel et al., 2005)....27

Figure 9 : Diagramme de stabilité du chlore à pression standard et 25°C (d'après Shelley, 1985 ; et Stumm et Morgan, 1996)....30

Figure 10 : Valeurs de $\delta^{37}Cl$ au sein des différents réservoirs géologiques (Hoefs, 2009)....31

Figure 11 : Théorie de la filtration ionique de Phillips et Bentley (1987)....33

Figure 12 : Schéma descriptif du fonctionnement de l'ICP-QMS (d'après Bour, 2010)....43

Figure 13 : Appareil ICP-MS 7900 Agilent Technologies utilisé à l'IPGP 44

Figure 14 : Ligne de scellage des tubes de réaction, d'après Godon (2000) 47

Figure 15 : Ligne de purification et de quantification du CH_3Cl (d'après Godon, 2000) 48

Figure 16 : Reproductibilité sur la mesure des standards d'eau de mer (SSA 2) analysés au cours de ce travail de thèse par rapport au gaz de référence utilisé au laboratoire. L'eau de mer est mesurée en moyenne à -0,09 ± 0,05‰. La zone colorée indique l'erreur en 1σ....50

Figure 17 : Scanner médical de l'IFPEN 51

Figure 18 : Principe de la tomodensitométrie assistée par ordinateur (d'après Wellington et Vinegar, 1987 ; modifié de Dautriat, 2009)....52

Figure 19 : Schéma de principe du microtomographe à rayons X. L'échantillon à analyser est placé sur un support qui effectue une rotation à 360°. Le détecteur analyse l'intensité des rayons X émis par la source et ayant traversé l'échantillon (d'après Jobard, 2012)....53

Figure 20 : Diagramme P-T du CO_2 pur et indication des conditions de réservoir des principaux sites de stockage (modifié d'après Garcia, 2003) 57

Figure 21 : Densité du CO_2 ($kg.m^{-3}$) en fonction de P et T calculée à partir des corrélations d'Altunin (1975) (modifié d'après Garcia, 2003). Le point rouge correspond au point critique du CO_2. Les tiretés délimitent le domaine supercritique....58

Figure 22 : Schéma du montage expérimental comprenant l'autoclave utilisée dans les expériences ainsi que le second système de prélèvement de la saumure et du CO_2 (sans le volume de détente du gaz)....61

Figure 23 : Schéma du montage expérimental comprenant l'autoclave utilisée dans les expériences ainsi que le premier système de prélèvement de la saumure et du CO_2 62

Figure 24 : Photo du montage expérimental (réacteur Parr), à gauche et zoom sur le système de piège au KOH, à droite. 62

Figure 25 : Courbe de calibration utilisée pour les analyses par chromatographie ionique....63

Figure 26 : Courbe de calibration initiale *(en haut)* et recalculée après soustraction du blanc *(en bas)* utilisées pour les analyses par ICP-QMS. Les points rouges et gris correspondent aux standards et au blanc réalisés à partir d'une matrice KOH, respectivement. 65

Figure 27 : Concentrations en Cl dans le CO_2 représentées en fonction de la densité du CO_2 calculée à partir des conditions de P et T des expériences. Les points rouges correspondent aux expériences dont les échantillons de CO_2 ont été prélevés par transfert direct dans les pièges de KOH, tandis que les points bleus correspondent aux expériences dont les échantillons ont été prélevés à partir d'un système comprenant le volume de détente de 5,48 mL 67

Figure 28 : Chromatogrammes des solutions de rinçage *(à gauche)* et des pièges de KOH (dilués dix fois) *(à droite)* issus des différentes expériences réalisées en autoclave. Le temps de rétention du Cl a été déterminé à 7,45 min au cours de la calibration réalisée au préalable 69

Figure 29 : Chromatogrammes de la solution de KOH 2 M initiale non diluée (à gauche) et diluée par 10 (à droite) 70

Figure 30 : Chromatogrammes des échantillons d'eau Milli-Q en présence de CO_2 dissous *(à gauche)* et d'eau Milli-Q en présence de $NaHCO_3$ dissous *(à droite)* 71

Figure 31 : Comparaison des prédictions des modèles avec les données expérimentales obtenues par Springer *et al.* (2012) sur la solubilité de l'eau dans le CO_2 dans le système NaCl-CO_2-H_2O, en fonction de la molalité de NaCl dans l'eau à 90 bar. Les symboles correspondent aux données expérimentales, et les lignes la solubilité de H_2O obtenue à partir des modèles (les lignes pointillées représentées correspondent à la concentration minimale en H_2O requise pour la transformation de la forstérite en nesquehonite ; d'après Springer *et al.*, 2012) 74

Figure 32 : Comparaison des concentrations en chlore dans la phase riche en CO_2 obtenues avec les deux systèmes de prélèvement (cette étude) avec les résultats obtenus pour le sodium par Zakirov *et al.* (2007) et Rempel *et al.*, (2011). Les concentrations sont représentées en fonction de la densité du CO_2. Les lignes tracées indiquent la corrélation obtenue entre les concentrations en Na et la densité du CO_2 (modifié d'après Rempel *et al.*, 2011) 75

Figure 33: A) Schéma du dispositif expérimental ICARE 1 ; B) Schéma détaillé de la cellule de percolation couplée au multiplicateur de pression (Luquot, 2009) 82

Figure 34 : Diagramme P-T illustrant le protocole de mélange CO_2-saumure 83

Figure 35 : A gauche : vue d'ensemble du banc ICARE 1 ; au centre : cellule de confinement de l'échantillon et dispositif de prélèvement des échantillons liquides en sortie de cellule ; à droite : positionnement de l'échantillon étudié (9 mm x 20 mm) dans la cellule de confinement 84

Figure 36 : Workflow expérimental établi pour les expériences de percolation 86

Figure 37 : A gauche : aspect d'une carotte de carbonate de Lavoux. En haut à droite : surface oolithique observée au MEB. En bas à droite : analyse EDX de la zone observée 87

Figure 38 : Mesure type de perméabilité par la méthode des débits constants (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 $cc.min^{-1}$). A gauche : exemple d'une mesure des différentiels de pression sur un des échantillon de Lavoux étudié (Px-2) à 120 bar de confinement. A droite : résultat du traitement des données de ΔP pour le calcul de la pente de la droite $Q/\Delta P$ servant au calcul de la perméabilité 90

Figure 39 : à gauche : (A) reconstruction 3D de la porosité engendrée par la percolation du fluide réactif (saumure-CO_2) à pCO_2 90 bar - 40°C, et (B) image acquise au microscanner ayant servi à la reconstruction du volume 3D ; le wormhole principal est bien visible en niveau de gris foncé. A droite : reconstruction 3D de l'échantillon de l'expérience Px-2 (chemin préférentiel beaucoup moins ramifié que pour l'expérience Px-1) .. 91

Figure 40 : Evolution des concentrations en Ca au cours des experiences Px-1 (PCO2 de 90 bar) (à gauche) et Px-2 (PCO2 de 0 à 30 bar) (à droite) 92

Figure 41 : Evolution des concentrations en Sr et Mn au cours des experiences Px-1 (PCO2 de 90 bar) (à gauche) et Px-2 (PCO2 de 0 à 30 bar) (à droite) 93

Figure 42 : Evolution des concentrations en Zn et Ba au cours des experiences Px-1 (PCO2 de 90 bar) (à gauche) et Px-2 (PCO2 de 0 à 30 bar) (à droite) 94

Figure 43 : Evolution des $\delta^{37}Cl$ au cours des experiences Px-1 (P_{CO2} de 90 bar) (à gauche) et Px-2 (P_{CO2} de 0 à 30 bar) (à droite) 94

Figure 44 : Evolution de la porosité estimée à partir des mesures de concentrations en Ca au cours du temps pour experiences à P_{CO2} de 90 bar et P_{CO2} de 0 à 30 bar 95

Figure 45 : Evolution de la perméabilité au cours du temps pour les expériences à P_{CO2} de 90 bar et P_{CO2} de 0 à 30 bar 96

Figure 46 : Evolution des profils de porosité des échantillons Px-1 (à gauche) et Px-2 (à droite) suite à la percolation de la saumure enrichie en CO_2 obtenus à partir des acquisitions microscanner 97

Figure 47 : Relation porosité-perméabilité pour les deux expériences Px-1 et Px-2. L'exposant n de la loi de puissance est de 23 pour l'expérience Px-1 et de 7,6 pour l'expérience Px-2 98

Figure 48 : Schéma de la cellule de diffusion à deux réservoirs développée et utilisée par Giunta (2015) 102

Figure 49 : Expérience réalisée par Giunta (2015) en cellule de diffusion à l'IPGP sur une carotte de Lavoux, avec le réservoir amont rempli d'une saumure KCl 1M et aval rempli d'eau Milli-Q. a) Evolution des concentrations et b) des $\delta^{37}Cl$ en fonction du temps dans les réservoirs amont (en rouge) et aval (en bleu). L'incertitude sur les mesures est inférieure aux dimensions du symbole (Giunta, 2015) 103

Figure 50 : Workflow expérimental établi pour les expériences en cellule de diffusion 105

Figure 51 : Photo de la cellule de diffusion T484 et PID 106

Figure 52 : Echantillon après usinage et marqué pour le premier passage au scanner (la flèche indique la face côté réservoir « amont ») 107

Figure 53: Schéma de principe de la cellule de diffusion de l'IFPEN 108

Figure 54: Etat de la surface de l'échantillon après 20 jours d'expérience en cellule de diffusion à 90 bar de CO_2 (à gauche, surface du côté du réservoir rempli avec la saumure ; à droite, surface du côté du réservoir rempli initialement avec de l'eau pure). 110

Figure 55 : Profils CT obtenus au scanner médical pour la carotte à l'état initial (en rouge), et la carotte après altération par diffusion (en vert). 111

Figure 56 : Evolution des concentrations en éléments traces (Mn, Sr, Zn et Ba) dans les réservoirs amont (à gauche) et aval (à droite) de la cellule de diffusion 112

Figure 57 : Evolution des concentrations en chlore (à gauche) et des compositions isotopiques (à droite) dans les réservoirs amont et aval de la cellule de diffusion (en rouge et bleu, respectivement) 114

- Figure 58 : Modèle conceptuel des principaux flux au sein d'un réservoir homogène durant l'injection de CO_2 supercritique (d'après André *et al.*, 2013) 121

Figure 59 : Evolution en fonction du temps de la composition isotopique du sel précipité au niveau des surfaces d'évaporation (efflorescences) des carottes Lx-5 (en bleu) et Lx-6 (en rouge). Les points à t = 0h correspondent au $\delta^{37}Cl$ de la saumure ayant servi à saturer les deux échantillons de carbonate. 150

Figure 60 : Photos d'une carotte après séchage et d'un tronçon avant passage à la centrifugeuse 152

Figure 61 : Concentration en Cl des fluides récupérés après les différentes étapes de centrifugation décrites dans la publication pour les six tronçons découpés en taille égale (A à F) à partir d'une carotte après expérience de séchage. Pour les étapes 4 et 5, les échantillons ont été broyés au préalable 153

Figure 62 : Reproductibilité de la mesure des standards d'eau de mer (SSA2) analysés au cours de cette étude par rapport au gaz de référence utilisé au laboratoire. La moyenne est mesurée à -0,104‰ (ligne pointillée bleue). L'écart-type obtenu à partir de l'ensemble de ces mesures est de 0,05‰ (en 1σ, zone colorée). 154

Figure 63 : A gauche : quantités en Cl en µmol mesurées pour chaque tronçon de carotte (points noirs) et quantités initiales calculées à partir de la concentration de la saumure ayant servi à saturer l'échantillon (trait rouge). A droite, concentrations en $mol.L^{-1}$ calculées à partir des quantités de Cl mesurées. La concentration initiale de la saumure est désignée par le trait rouge 155

Figure 64 : Recalage des profils CT « sec » et « partiellement saturé » (échelles différentes) le long de la carotte Lx 1, la surface d'évaporation est située en haut. 156

Figure 65 : Coefficients d'atténuation massique de différents solides et solutions salines. La ligne pointillée verticale indique l'énergie effective calibrée qui a été utilisée pour les calculs (72 keV) 158

Figure 67 : Schéma représentatif du modèle établi pour les processus mis en évidence dans l'expérience. Sont également représentés sur ce schéma l'influence des différents paramètres sur les profils de $\delta^{37}Cl$ 160

Figure 68 : Tests de sensibilité du modèle réalisés à partir de valeurs de D_e et de α compris dans les gammes de valeurs issues de la littérature 163

Liste des tableaux

Tableau 1 : Données de calibration pour les analyses par chromatographie ionique 63

Tableau 2 : Données de calibration pour les analyses par ICP-QMS et corrections réalisées 64

Tableau 3 : Résultats des analyses des pièges de KOH (par ICP-QMS) et des solutions d'eau Milli-Q de rinçage (par HPLC) récupérés suivant la méthode de prélèvement direct. L'incertitude pour les mesures réalisées par chromatographie ionique sur les eaux de rinçage est de 5%. L'erreur sur les mesures ICP-MS est exprimée en 1σ. Les propriétés du CO_2 correspondant aux conditions expérimentales ainsi que le coefficient de partitionnement $D^{CO2/liq}$ sont également indiqués. 66

Tableau 4 : Résultats des analyses des pièges de KOH (par ICP-QMS) et des solutions d'eau Milli-Q de rinçage (par HPLC) récupérés suivant la méthode de prélèvement impliquant l'utilisation d'un volume de détente du CO_2. L'incertitude pour les mesures réalisées par chromatographie ionique sur les eaux de rinçage est de 5%. L'erreur sur les mesures ICP-MS est exprimée en 1σ. Les propriétés du CO_2 correspondant aux conditions expérimentales ainsi que le coefficient de partitionnement $D^{CO2/liq}$ sont également indiqués. 67

Tableau 3 : Teneurs en éléments traces des carbonates de Lavoux mesurées par ICP-MS (erreur analytique de 5%) 88

Tableau 6 : Coefficients de diffusion en eau libre d'espèces ioniques à 25°C. Les coefficients sont exprimés en $m^2.s^{-1}$ et les masses molaires atomiques en unité de masse atomique (uma) (modifié d'après Giunta, 2015) 99

Tableau 7 : Coefficients de diffusion et facteurs de fractionnement isotopique observés dans les milieux naturels 101

Tableau 8: Résultats des analyses en éléments traces (Mn, Sr, Ba, Zn par ICP-AES) et en calcium (AAS) des échantillons liquides prélevés au cours du temps dans les réservoirs gauche et droit de la cellule de diffusion 111

Tableau 9: Résultats des analyses de concentration en Cl^- et de $\delta^{37}Cl$ des échantillons liquides prélevés au cours du temps dans les réservoirs amont et aval de la cellule de diffusion 113

Tableau 10 : Résultats du suivi de l'évolution de la composition isotopique du sel précipité au niveau de la surface d'évaporation des carottes Lx-5 et Lx-6. La valeur de $\delta^{37}Cl$ au temps t = 0h correspond à la composition de la saumure ayant servi à saturer les échantillons. Les incertitudes de $\delta^{37}Cl$ sont égales à ±0.05‰. 150

Tableau 11 : Valeurs de CT (UH) correspondant aux différentes phases, calculées à partir des données μ/ρ de la littérature pour une énergie de 72 keV, et des densités 158

Tableau 12 : Coefficients de diffusion et facteurs de fractionnement isotopique issus de la littérature (les erreurs statistiques ne sont pas toujours mentionnées dans les publications) 161

ANNEXE : Analyses synchrotron

Dans cette annexe sont présentés les proposals soumis et acceptés, ainsi que les résultats préliminaires acquis au cours du run au synchrotron SOLEIL (ligne LUCIA) de juin 2014 dans le cadre de l'étude de la caractérisation des interactions du manganèse et d'un réservoir carbonaté en contexte de stockage géologique de CO_2. Un second proposal déposé en vue de compléter ces premiers résultats est également présenté dans cette annexe.

Les proposals synchrotron ont été déposés initialement dans le cadre de la thèse de Auffray (2014) portant sur l'étude de la mobilisation d'éléments traces suite à une injection de CO_2 dans un réservoir est présenté, et ce afin d'apporter des éléments de réponse quant aux comportements de certains éléments (Zn et Mn) lors des expériences d'altération de carbonates en batch. Il s'agit en effet d'étudier les processus se produisant au niveau de l'interface calcite-liquide à l'origine des variations de concentrations observées pour les deux éléments au cours des expériences réalisées, et notamment les phénomènes d'adsorption.

Nous présenterons dans un premier temps le proposal déposé et accepté suite auquel nous avons reproduits les expériences d'altération en autoclaves de carottes de carbonates dans des conditions de P et T représentatives d'un stockage de CO_2. Les résultats obtenus concernant les analyses géochimiques seront brièvement présentés, de même que les mesures syncrotron réalisées sur la ligne LUCIA.

Proposal 20131064
(Standard)

Scientific general part	
Title	Combining data from µ-XRF and µ-XAS analyses to characterize zinc interaction with natural carbonate reservoir, in a context of CO2 geological storage.
Keywords	µ-XRF, µ-XAS, CO2 geological storage, carbonate reservoirs, metallic trace elements.
Research Area	Petroleum exploration

Proposers description			
	Name	**Institute**	**City**
MP	Dr. Christele LEGENS	Inst. Français du Pétrole	Vernaison
	Dr. Bruno GARCIA	Inst. Français du Pétrole	Rueil Malmaison Cedex
	Dr. Delphine VANTELON	Synchrotron SOLEIL	Gif Sur Yvette Cedex
	Mr. Baptiste AUFFRAY	Inst. Français du Pétrole	Rueil Malmaison Cedex

Beamlines/Branches Requirements Choice 1	
Requested Beamline/Branch	LUCIA
Beamline/Branch responsible contacted	Dr. Delphine VANTELON
Experimental station or type of techniques	LUCIA
Experimental station responsible contacted	Dr. Delphine VANTELON
Electron beam requirements	8 bunch mode
Photons energy range requested	4-8 keV
Spot size requested	3x3 (H x V microns²)
Number of Shifts (8h) Required	12

Beamlines/Branches Requirements Choice 2	
Requested Beamline/Branch	DiffAbs-6 circles diffractometer
Beamline/Branch responsible contacted	Dr. Solenn REGUER
Experimental station or type of techniques	A.7-X-Ray Diffraction and X-Ray Absorption and Fluorescence Spectroscopies
Experimental station responsible contacted	Dr. Dominique THIAUDIERE
Electron beam requirements	8 bunch mode
Photons energy range requested	8-15 keV
Spot size requested	10x10 (H x V microns²)
Number of Shifts (8h) Required	12

Other Experiment Requirements	
Unacceptable dates	No
Prefering starting time	No
Peer Review Committee	PRC6: Ancient materials / Environment and Earth
Second Peer Review Committee required	No
Chemistry lab. 1 required	Yes
Chemistry lab. 2 (with restricted access) required	No
Surfaces lab. required	No
Biology lab. 1 requiered	No
Biology lab. 2 (with restricted access) requiered	No
High pressure lab. requiered	No
Ancient materials preparation room (with restricted access) required	No

Experiment Context
Reasons of the need of the Synchrotron Radiation
X-ray absorption spectroscopy is well adapted to the structural characterization of diluted elements in several geological matrices. A combined approach with micro X-ray fluorescence and X-ray absorption spectroscopy allow to analyse both chemical composition and speciation of trace elements in rocks thin sections. Because it implies the use of a tunable X-ray source and a microbeam, synchrotron radiation is required for µ-XAS and µ-XRF analysis. Using

Experiment Context	
these combined techniques, we want to characterize zinc sorption and manganese dissolution in natural reservoir carbonates in a context of CO2 geological storage.	
Previous Synchrotron Radiation experiment	Yes
... where?	SOLEIL
Synchrotron Radiation already used project	No
Already submitted proposal	No

Proposal framework	
Is the proposal supported by any contract?	No
Is the proposal in collaboration with an industrial group?	No
Is the proposal a significant part of PhD thesis?	Yes
Do you request European support (TNA program)?	No

Abstract

The geological storage has been recognized as having a significant potential for mitigating increases of atmospheric CO2. Supercritical or dense-phase CO2 is injected into permeable/porous layers in the deep subsurface. Injection of carbon dioxide into an aquifer leads to acidification of the aquifer and to chemical interactions between CO2 as ionic forms and the reservoir rock. Consequently, dissolution, mobilization and re-precipitation of metals and other rock-forming elements occurs.
This study aims to understand the metallic trace elements behaviour (specially Mn and Zn) in a CO2 geological storage context to keep them confined or to extract them for a post-valorisation. We plan to use the XRF and XAS microprobes of the LUCIA and DIFFABS beamlines at the Mn, Zn K edges. The main objective is to determine the impact of the adsorption of these metals on the structure of the calcite after metals-water-calcite exposure at CO2 supercritical conditions.

Description - page 1 -

Combining data from µ-XRF and µ-XAS analyses to characterize zinc interaction with natural carbonate reservoir, in a context of CO_2 geological storage.

Background:

Of all the greenhouse gases, CO_2 is the most important, being responsible for about two-thirds of the enhanced greenhouse effect (e.g. 1, 2). The geological storage has been recognized as having a significant potential for mitigating its increasing concentration in the atmosphere (e.g. 3, 4, 5). Supercritical or dense-phase CO_2 is injected into porous layers in the subsurface. This leads to chemical interactions between the CO_2 as ionic forms (dissolved CO_2 in brine) and reservoir rock which can be a carbonate one (mainly made of calcite in this case), which may in turn result into the dissolution, mobilization and re-precipitation of metals and other rock-forming elements. As shown by studies of natural and synthetic brines, the introduction of CO_2 causes the brine pH to decrease, concurrently increasing its ability to leach metals from the aquifer rocks (6, 7, 8).

In addition to this metal leaching, sorption is an important process that can bind and sequester metals and other aqueous contaminant ions. The effectiveness of sorption reactions in binding an ion is determined by a number of variables including (i) pH, (ii) the charge on the mineral surface as a function of pH, (iii) the type of sorption complex formed, (iv) the competition between different ions for the same types of reactive surface sites, (v) the presence of organic and/or inorganic ligands that can inhibit or enhance sorption of a metal ion, and (vi) the presence of surface coatings such as biofilms that may block reactive sites and/or create new sorption sites.

Several studies have been performed to better understand the metal sorption reactions. The calcite-water interface is one of the most intensively studied mineral-water interfacial processes. Traditional methods for studying aqueous ion adsorption rely mostly on solution concentration measurements on batch powder samples. These methods address the issue of adsorption through their dependence on solution thermodynamics, but they are unable to probe adsorption in relation to mineral surface structures. The structural dependence of ion incorporation in calcite and other minerals is a well-accepted concept that is explained quantitatively, for example, in the case of Mn^{2+} in calcite (9, 10).

Goal of this study:

All the previous studies have been performed at environmental conditions but never in conditions representative to geological sequestration. Our goal, here, is to identify how the metals (Mn and Zn especially) will interact with a porous media surface, quantify the partitioning and speciation of those elements between the aqueous and the solid phase, and identify the impact of these metals on the porous media structure at CO_2 geological storage conditions. Moreover, we want to quantify how much metal stays trapped in the porous media, in which form and their impact on the porous media structure, porosity. Even if several studies demonstrated the importance of the grain size, nature and shape on colloids sorption contribution for metal retention (11, 12), we can consider that, for our objective, two families of colloids exist. One that will flow through the porous media (thus metal mobile fraction, along with ions) and one that will not be able to flow due to its size and that will stay inside the rock sample (thus metal trapped fraction, along with metal adsorbed on the porous media surface, co-precipitated or precipitated as a new mineralogical phase). In both cases, quantity and nature of metal retention could be obtained without bias and also information on the impact of these adsorption/precipitation on the porous media/porosity structure evolution (Figure 1 and 2).

Such results could help us to better understand the mobility of divalent cations in geological storage conditions and thus to discuss the safety of such a project regarding the mobilization of potential pollutants from the underground up to the subsurface.

Preliminary results:

Preliminary experiments were performed on two natural carbonates (Lavoux and St-Emilion) in batch reactors with powder samples (mean granulometry about 40 µm) and plugs (length 13 mm, diameter 10 mm). These experiments were performed at 40 °C, with a saline solution equal to 100 g/L NaCl, in presence of CO_2 partial pressures of $10^{-3.5}$, 30, 60 and 90 bar and initial Zn concentration in solution ranging from 10^{-6} to 10^{-4} M (13). Initial trace elements concentrations in these two natural carbonates were analysed and show a concentration of zinc equal to ~30 and ~15 ppm for Lavoux and St-emilion carbonate respectively and, for Mn, a concentration equal to 30 and 300 ppm respectively. ICP-OES analysis were carried out on liquid phase to follow the concentration evolution in time. Mn (and Sr, data not shown) concentration were used to quantify the dissolution of the solid phase. Other metallic species were also followed to understand their behaviour regarding pressure conditions, especially Zn. For $pCO_2 = 10^{-3.5}$ bar experiments, we obtained adsorption curves matching a Freundlich model (14, Figure 3) and a clear uptake of Zn at the grains edge thanks to microprobe analyses (Figure 4, left). Indeed, the grains show a mean zinc content of about 200 ppm on boarders (Figure 4, left) and locally up to 1,600 ppm. Depending on CO_2 storage partial pressure conditions (30, 60 and 90 bar) and the natural carbonate implied, we observed several metal concentration behaviours (Figure 5).

Nevertheless, an increasing metal content was observed on the powders and plugs, of the same magnitude as in the atmospheric experiments, sufficient to be analyzed (Figure 4, right).

Experimental method:

Experiments on cores samples in a diffusion/advection cell developed at IFPEN are currently performed and should allow us to better understand the behaviour of metal elements transport/sorption/precipitation in the system gas-rock-liquid under CO_2 supercritical state. This original cell was designed to resist the harsh experimental conditions of supercritical carbon dioxide mixed with high salinity fluids containing trace metals

On the DIFFABS (for the Zn K edge) and LUCIA (for the Mn K edge) beamlines, we plan to characterize *ex situ* four thin sections (5x5 mm²) taken from different parts of each rock cores (Lavoux and St Emilion carbonates). These rock cores will be analysed after one month spent in the diffusion/advection cell described above. First, using µ-XRF, we plan to map each sections to localize trace elements and more particularly, Zn and Mn. Then, based on elemental associations obtained from µ-XRF mapping, µ-XRD patterns and Mn- and Zn-K edge EXAFS spectra will be collected on selected representative regions in the thin section.

Expected results:

Measurements should help to highlight how trace metal elements behave in such conditions, comparable to CO_2 geological storage conditions. The diffusion/advection of metals elements from fluids across the core sample, should go along with others phenomena like dissolution, sorption or precipitation. As the sorption of metals on carbonates is greatly dependent of the carbonates porous structure and also of their crystalline structure and composition, by using µ-XRF combined with µ-XAS and µ-XRD experiments, we expect to better understand the speciation of these metal traces elements in/on carbonates rocks exposed to CO_2 in geological storage conditions and determine the chemical bounds which rely Zn to carbonate surfaces in this system. It could also allow us to inquire about a potential spatial repartition of the different speciations of the elements involved, relying on the difference between the two initial solutions present. All the results obtained from these characterizations will be compared to macroscopic ones (geochemical and petrophysical properties of rocks) to discuss the storage/releasing potential of a rock regarding such trace metals.

Such results could help us to better understand the mobility of divalent cations in geological storage conditions and thus to discuss the safety of such a project regarding the mobilization of potential pollutants from the underground up to the subsurface.

Beam time requested justification:

We want to characterize Mn and Zn K-edges (respectively 6539 and 9659 eV) on 2 x 4 thin sections of 5x5 mm² using a 3 µm-microbeam on LUCIA and a 10 µm-microbeam on DIFFABS. It is expected that areas containing the trace elements of interest are micro-aggregates (~5 to 50 µm). Then, µ-XRD is needed to record diagrams of homogeneous phases and µ-XAS will be used to precise the speciation of Zn and Mn in these crystalline or amorphous phases.

As the manganese is known to be radiation sensitive, we plan to work with the 8 bunch mode. XRF mapping will be carried out with monochromatic incident energies above K-edges of Mn and Zn using the 4-elements silicon drift detector. Once the areas of interest will be identified, XAS data will be recorded in fluorescence mode. XRD data will be recorded on the same points with monochromatic incident energies above the edges. We can assume that we will have to record about 8 XAS data sets on every thin section. In addition, to analyse the XANES data, we will need to characterize references/standards that we will realize from experiments of sorption of Zinc at calcite surface at atmospheric conditions (experiments well-known and certified)

In total, **24 shifts** are requested to perform our experiments and to set up the beamlines optics and the position of samples between Mn and Zn K-edges: **12 shifts** on the DIFFABS beamline and **12 shifts** the LUCIA beamline.

References:

[1] IPCC (Intergovernmental panel on climate change). Climate change 2007: The physical science basis. Fourth assessment report, IPCC Secretariat, Geneva, Switzerland, 2007. [2] Bryant, Climate process and change. Cambridge, UK: Cambridge University Press (1997). [3] Holloway, Energy Convers. Mgmt 38 (SS), S193-S198 (1997). [4] Holloway, Energy Convers. Mgmt 38 (SS), S241-S245 (1997). [5] Garcia *et al.*, Oil & Gas Sci. Tech. – Rev IFP Energies nouvelles (2012), 67, 341-353. [6] Hitcheon, Aquifer Disposal of Carbon Dioxide: Hydrodynamic and Mineral Trapping - Proof of Concept. Geoscience Publishing Ltd., Sherwood Park, Alberta, Canada (1996). [7] Kharaka *et al.*, Geology 34, 577–580 (2006). [8] Kharaka *et al.*, Appl. Geochem. 24, 1106–1112 (2009). [9] Schijf and Zoll, J. of Col. and Int. Science 361, 137-147 (2011). [10] M.J. Bedzyk, L. Cheng. X. X-ray Standing Wave Studies of Minerals and Mineral Surfaces: Principles and Applications. [11] Stone and Droppo, Env. Pol. 93, 353-362 (1996). [12] Lead *et al*., Geochim. and Cosmochi. Acta, 63, 11, 1661-1670 (1999). [13] Auffray *et al.*, in preparation. [14] Limousin *et al.*, Appl. Geochem. 22, 249-275 (2007).

Attachment: Figure 1

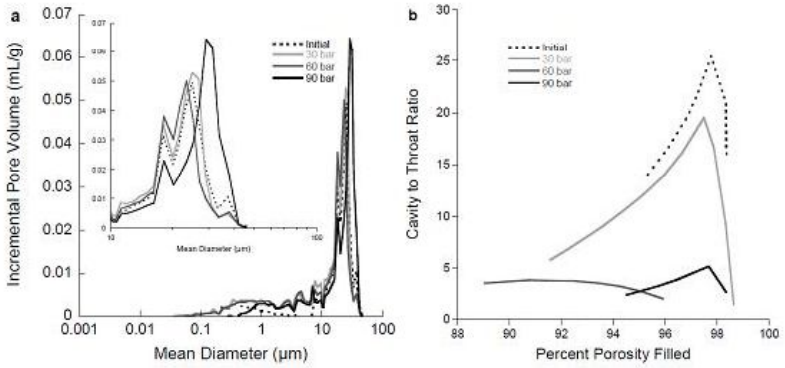


Figure 1: Lavoux carbonate mercury injection data comparison for initial carbonate, and reacted powder at 30, 60, and 90 bar of CO_2. a Incremental pore volume in function of the mean pore diameter. A zoom of the 10-100 µm range is added on this figure. b - Cavity to throat ratio evolution with respect to porosity filling.

Attachment: Figure 2

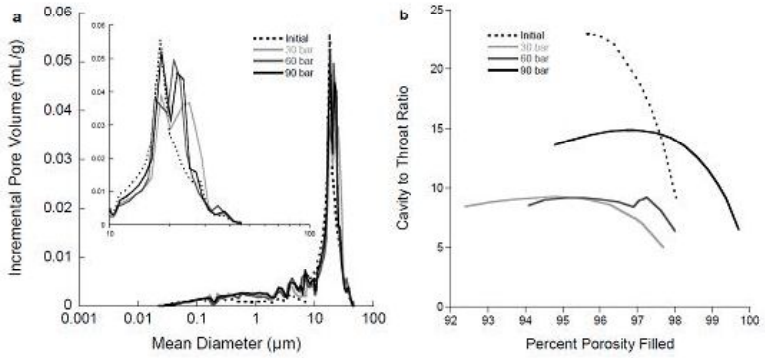


Figure 2: St-Emilion carbonate mercury injection data comparison for initial carbonate, and reacted powder at 30, 60, and 90 bar of CO_2. a - Incremental pore volume in function of the mean pore diameter. A zoom of the 10-100 µm range is added on this figure. b - Cavity to throat ratio evolution with respect to porosity filling.

Attachment: Figure 3

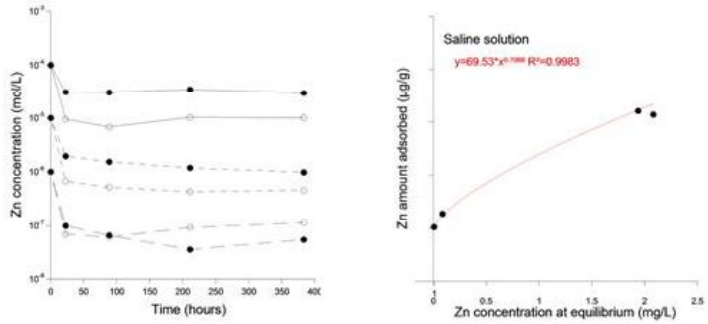


Figure 3: (left) Zinc concentration (mol/L) evolution as a function of time (hours) for experiments performed with the St-Emilion carbonate at (i) an initial zinc concentration equal to 10^{-4} M (full line) in saline solution (black circles) and in aqueous solution (white circles), (ii) at an initial zinc concentration equal to 10^{-5}M (dotted line) in saline solution (black circles) and in aqueous solution (white circles), (iii) at an initial zinc concentration equal to 10^{-6}M (dashed line) in saline solution (black circles) and in aqueous solution (white circles).
(right) Freundlich sorption isotherms for the St-Emilion air pressure experiments, in saline solution.

Attachment: Figure 4

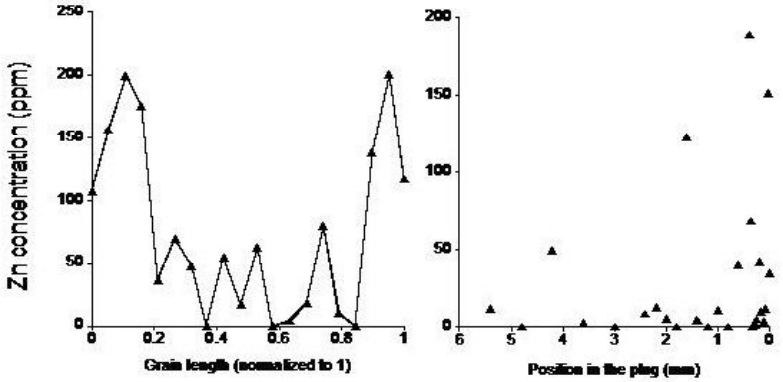


Figure 4: Zn content in ppm, (left) across a carbonate grain length (size normalized to 1 for a mean 40 µm diameter grain), (right) from the entrance surface (position 0) to the interior of the plug.

Attachment: Figure 5

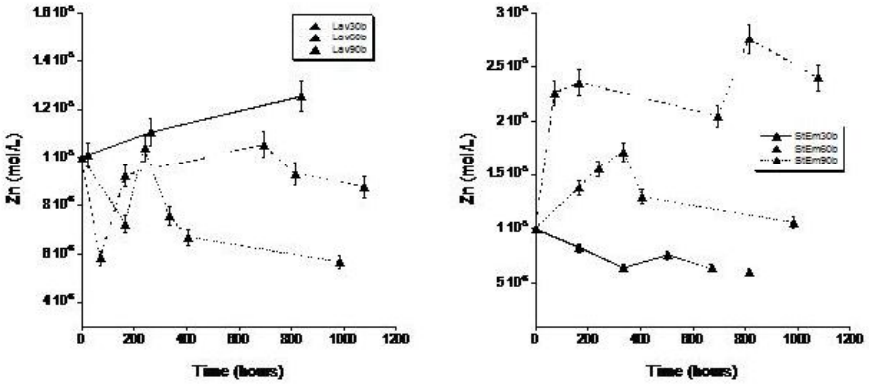


Figure 5: Zn concentration evolution as a function of time for experiment performed with the Lavoux (left) and the St-Emilion (right) carbonates for several pressures conditions (30,60 and 90 bar of pCO_2) at an initial zinc concentration equal to 10^{-5} M in saline solution.

Other sample (gas, chemical, solids) : Calcite	
If no data sheet is available give detailed information about samples and chemical substances to be used in the experiment	
Name	Calcite
Is the sample	a bulk
Mass (in g)	8
Volume (in cm3)	n/a
Mole [mole]	n/a
Concentration	n/a
Packaging temperature [°C]	25
Packaging pressure [bar]	1
Safety aspects	
Is the sample toxic?	No
Is the sample explosive?	No
Is the sample inflammable?	No
Is the sample carcinogenic?	No
Is the sample harmfull (noxious)?	No
Is the sample irritant?	No
Is the sample pollutant?	No
Is the product corrosive?	No
Does the sample present any risk to human health?	No
Does the sample present any risk to environment?	No
Is there any danger associated with the reception, the use or the disposal of a sample?	No
Is the sample prepared outside SOLEIL?	Yes

Other sample (gas, chemical, solids) : Calcite	
Is the sample manipulated at SOLEIL?	Yes
After the experiment the sample will be?	Removed by the user

Protocole expérimental

Nous avons travaillé sur des échantillons de carbonates du Lavoux et de Saint-Emilion dont la composition est représentée en Table 1. Pour ce faire, sept plugs de 10 mm de diamètre et 12 mm de longueur ont été préparés pour chaque type de roche (soit quatorze échantillons au total). Les échantillons sont polis en surface au papier de verre et marqués (nom et orientation), puis placés en étuve à 40°C durant une nuit entière. Une première pesée des plugs est réalisée après séchage. Ceux-ci sont ensuite recouverts de ruban de téflon afin de n'avoir que la face supérieure en contact avec la solution durant les expériences (Figure 1). Les plugs ainsi préparés sont insérés dans des tubes en téflon solide pour assurer l'étanchéité et la stabilité du dispositif une fois dans l'autoclave. Les échantillons sont conservés à l'étuve à 40°C jusqu'au lancement de l'expérience. Une saumure à 100 g/L de NaCl enrichie en métaux à hauteur de 10^{-5} mol.L^{-1} est réalisée à partir de solutions mères à 50 ppm de zinc et de baryum. La solution saline en elle-même est préparée avec du sel NaCl industriel pur à 99.9999% (Puratronic®) dissout dans de l'eau Milli-Q.

Table 1 : Teneur en éléments traces des carbonates de Lavoux et Saint-Emilion par analyse ICP-MS (incertitude analytique de 5%)

Element	Lavoux (ppm)	St Emilion (ppm)
^{51}V	5.745	30.976
^{52}Cr	9.320	13.578
^{55}Mn	33.406	282.805
^{56}Fe	1347.638	3981.646
^{59}Co	0.765	1.607
^{60}Ni	5.230	6.247
^{61}Ni	6.365	7.105
^{63}Cu	1.270	4.923
^{64}Zn	29.001	16.622
^{66}Zn	30.341	17.326
^{75}As	1.255	9.420
^{78}Se	1.770	0.929
^{88}Sr	160.555	180.905
^{107}Ag	0.020	0.041
^{111}Cd	0.410	0.888
^{121}Sb	0.050	0.241
^{137}Ba	2.230	35.965
^{138}Ba	2.500	36.299
^{207}Pb	0.425	5.087
^{208}Pb	0.440	5.015

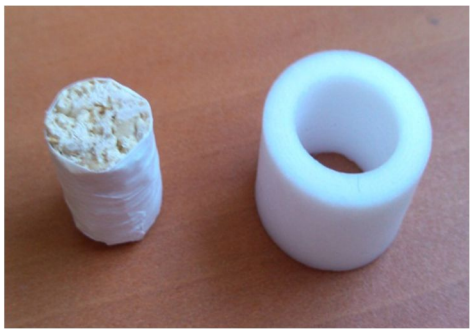


Figure 1 : Plug de carbonate de Saint-Emilion et support en téflon

Lancement de l'expérience

Les plugs téflonnés sont placés dans deux autoclaves différents : un premier pour les sept échantillons de Lavoux, et un second pour les sept échantillons de Saint-Emilion. La saumure préparée au préalable est ensuite ajoutée à hauteur de 220 mL au sein de chaque réservoir (soit environ 60 g/L de sorbant pour le Lavoux et de 50 g/L pour le Saint-Emilion). Une fois les réservoirs scellés, un vide est réalisé pendant une à deux minutes, suivi d'un balayage au CO_2 (grade N48, pureté de 99.998%) durant deux minutes afin de chasser l'air présent dans les autoclaves. La pression est ensuite ajustée à environ 70 bar, et la température réglée à 40°C. La pression n'est fixée à la valeur souhaitée, soit 90 bar de CO_2, qu'une fois les conditions de P-T stabilisées afin de pallier les effets de la température sur l'augmentation de la pression. L'expérience est prévue pour une durée totale de 20 jours.

Prélèvements liquides

Les échantillons solides et liquides sont prélevés au bout de 7h, 2j, 5j, 9j et 20j. Les prélèvements liquides destinés aux analyses du chlore (2 mL) sont réalisés à l'aide d'une seringue montée sur une première vanne dans des flacons en verre de 10 mL sous vide. Avant chaque échantillonnage, une purge d'environ 0.5-1 mL de liquide est effectuée afin d'éviter toute contamination du prélèvement précédent. Les quantités de liquide échantillonnées sont estimées par pesée du flacon avant et après prélèvement. Des prélèvements supplémentaires de la saumure sont prévus pour les analyses des métaux traces en solution (Zn, Ba, Mn, Sr). Des échantillons d'environ 5 mL sont extraits au niveau d'un second préleveur muni d'un système de filtration composé d'un fritté en titane de 10 µm à l'intérieur de l'autoclave et d'un filtre de 0.2 µm en sortie de vanne. Les volumes prélevés sont dilués deux fois dans le l'eau Milli-Q et acidifiés à 0.2% à l'acide nitrique. En fin d'expérience, 2 mL de saumure sont également prélevés dans chaque autoclave pour les mesures de calcium libéré en solution. Les échantillons sont dilués 100 fois dans de l'eau pure acidifiée à l'acide nitrique.

Prélèvement des échantillons solides

A chaque temps indiqué, un à deux plugs (pour les durées 7h et 2j) sont retirés des réacteurs Parr. Avant leur ouverture, les réservoirs sont sortis des autoclaves afin de faire baisser la

température, la vanne étant ouverte pour faire chuter la pression. L'opération en question prend environ 1h. Une fois les échantillons récupérés, les réservoirs sont refermés, et la procédure de montée en pression et en température est alors la même que précédemment. Les plugs ainsi récupérés sont ensuite mis à sécher en étuve à 40°C durant une nuit, puis de nouveau pesés afin d'obtenir les variations de masse après interaction saumure-roche-CO_2.

Principe de la Spectroscopie d'absorption des Rayons-X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) es une technique qui permet de déterminer la spéciation d'un élément cible (atome absorbeur) présent dans l'échantillon solide, liquide ou gazeux, en renseignant sur son environnement atomique (distance, nature et nombre des plus proches voisins), et sur son degré d'oxydation. On rappellera ici les principes généraux, des informations plus exhaustives pouvant être trouvées dans de nombreux ouvrages (e.g. Fontaine et al, 1989) et dans les documents spécifiques à la ligne LUCIA utilisée dans le cadre de cette thèse (Flank et al., 2006).

La XAS est basée sur l'excitation des électrons de niveau de cœur (K ou L) d'un atome provoquée par l'absorption d'un photon d'énergie *hv* (avec *h* la constante de Plank et *v* la fréquence du photon). Le principe consiste à mesurer le coefficient d'absorption des RX (μ) en fonction de l'énergie du rayonnement incident (*cf* paragraphes précédents et loi de Beer-Lambert). Pour des systèmes où l'élément cible est présent en faible concentration, le mode de détection utilisée est la fluorescence X, la fluorescence étant proportionnelle à l'absorption. L'intensité de la fluorescence émise s'exprime suivant l'équation :

$$\frac{I_f}{I_0} = \varepsilon_f (1 - e^{-\mu x}) \qquad \text{(A.1)}$$

où ε_f est le rendement de fluorescence et I_f l'intensité émise par fluorescence.

Les structures du spectre d'absorption $\mu(E)$ (Figure 2) traduisent les différents processus physiques qui se produisent lors de l'excitation des électrons de cœur (électron 1s pour le seuil K). Deux parties peuvent être distinguées sur un spectre :
- une région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), qui regroupe le préseuil et la région du seuil, et qui s'étend jusqu'à environ 50 eV après le saut d'absorption ;
- une région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) qui correspond aux oscillations dites lointaines, et qui peut s'étendre jusqu'à 1000 ou 2000 eV au-delà du seuil.

La région XANES renseigne sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique (symétrie et degré d'oxydation). Aussi, lors d'une acquisition, le balayage en énergie (E = *hv*, énergie du photon incident) est effectué au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement. Dans la région du préseuil, l'énergie du photon incident reste inférieur à l'énergie d'ionisation E_0 (niveau de Fermi), mais est suffisante pour permettre à l'électron de transiter vers les premiers niveaux vides ou partiellement remplis. Cette transition se traduit par le préseuil. Lorsque l'énergie du photon augmente - sans dépasser E_0 -, une brusque augmentation du coefficient d'absorption est

observée, qui correspond au seuil. L'électron passe de son état fondamental à un état électronique excité juste en dessous du niveau de Fermi. Enfin, lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure à E_0 surviennent les transitions vers les états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen élevé : les phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants deviennent prépondérants.

La région EXAFS correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Le libre parcours moyen est alors plus faible et le photoélectron éjecté est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. L'onde associée est retrodiffusée par les atomes voisins et interfère avec l'onde émergente. Ces interférences sont à l'origine des oscillations EXAFS qui renseignent sur la nature, la distance et le nombre des plus proches voisins de l'atome absorbeur.

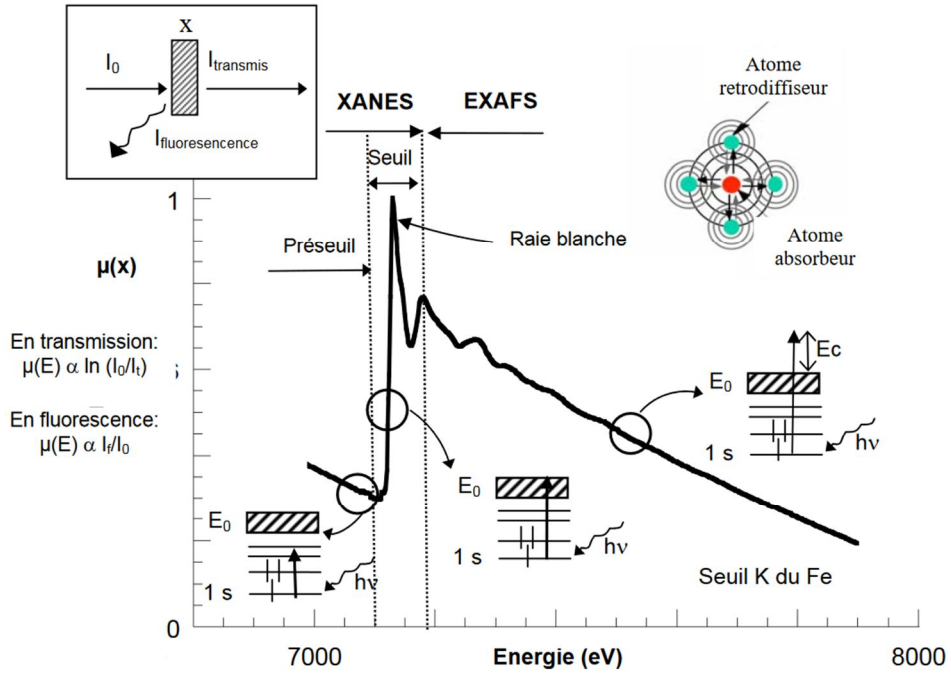


Figure 2 : Exemple de spectre d'absorption (d'après Chaurand, 2006)

Interprétation des spectres XANES

L'analyse des spectres XANES s'accompagne d'une étape préalable de traitement :
- soustraction du fond continu d'absorption (μ_0), obtenue en extrapolant linéairement l'avant seuil. La contribution au spectre d'absorption total de l'absorption des autres éléments de la matrice et/ou des autres seuils de l'élément étudié, est ainsi éliminée.
- normalisation de l'absorbance μ par rapport au saut d'absorption du seuil ($\Delta\mu$), ce qui correspond à normaliser le signal par rapport à la quantité d'atomes absorbeurs présents.
Il faut également vérifier la calibration de l'énergie incidente. Pour cela, l'absorption d'une feuille métallique de l'élément étudié est mesuré : l'énergie du seuil E_0 doit toujours être

identique à la valeur théorique. Cette calibration permet de s'affranchir d'un éventuel décalage en énergie d'origine expérimentale, au cours d'une série de mesure ou bien pour pouvoir comparer deux séries entre elles (mesurées ou non sur le même appareil).

Interprétation des oscillations EXAFS

L'enregistrement du spectre d'absorption $\mu(E)$ ne donne pas accès directement au spectre EXAFS. Une étape préalable d'extraction du signal en plusieurs étapes est nécessaire.

Après soustraction de μ_0 et normalisation par rapport à $\Delta\mu$, l'absorption atomique (μ_1), qui correspond à l'absorption de l'atome central considéré comme isolé et donc sans oscillation après seuil, est déterminée à l'aide de polynômes de différents degrés afin d'isoler la partie oscillante (Figure 3, a). La fonction d'onde $\chi(k)$ du signal EXAFS est alors obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k)-\mu_1(k)}{\mu(k)-\mu_0(k)} \qquad \text{(A.2)}$$

Le numérateur a pour fonction d'extraire les oscillations EXAFS de la variation générale de l'absorption de l'échantillon et le dénominateur a une fonction de normalisation de l'intensité du signal. Une fois les oscillations isolées et normalisées, on obtient le spectre EXAFS $\chi(k)$, exprimé en fonction du vecteur d'onde k, qui correspond à la somme des contributions de toutes les paires atomiques (Figure 3, b). Afin de « visualiser » chacune des contributions, on réalise une transformée de Fourier (TF) qui permet de passer de l'espace réciproque (en Å-1) à l'espace réel (Å). On obtient ainsi une pseudo fonction de distribution radiale (FDR) (module de la partie réelle de la TF), qui représente la probabilité de rencontrer un atome rétrodiffuseur à une distance donnée. La FDR présente plusieurs pics centrés à des distances R'_i de l'atome central (décalées de 0.3-0.4 Å par rapport aux distances réelles, $R'_i = R_i + \Delta R$) dont l'amplitude est grossièrement proportionnelle au nombre de voisins N_i .

Des combinaisons linéaires entre les spectres EXAFS peuvent ensuite être réalisées afin de comparer le spectre EXAFS d'un échantillon à ceux de composés de référence de structure connue, et ainsi d'estimer qualitativement l'environnement atomique de l'atome cible dans l'échantillon. Il s'agit d'une première approche simple et rapide à mettre à œuvre mais elle est toutefois relativement peu précise et nécessite l'acquisition d'une base de spectres de référence la plus exhaustive possible pour pouvoir être utilisable. Des simulations numériques sont généralement utilisées afin de pouvoir identifier plus précisément le nombre, la nature et la distance des atomes voisins de l'atome absorbeur. Cette méthode ne sera pas présentée ici, car n'ayant pas été appliquée dans le cadre de cette thèse.

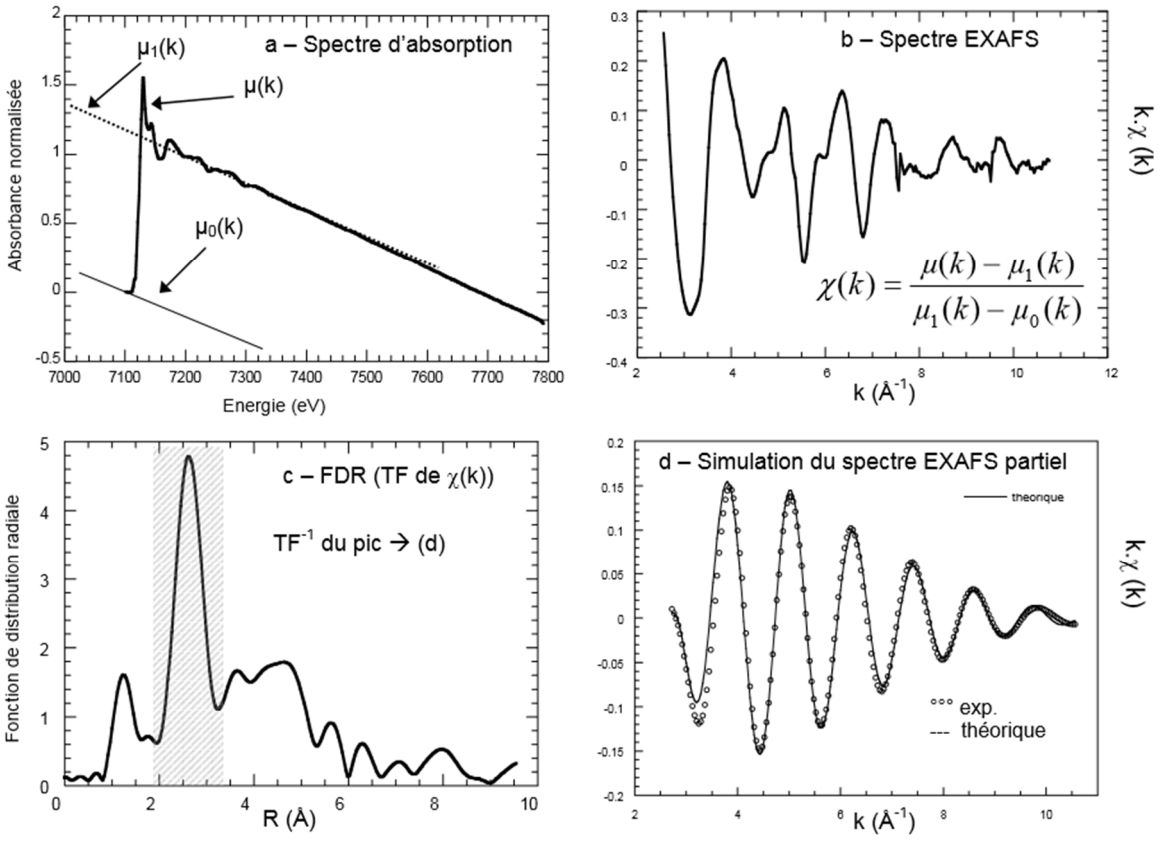


Figure 3 : Spectres d'adsorption acquis et méthodes de traitement des signaux

Mise en œuvre analytique

La mesure du coefficient d'absorption nécessite un flux de photons incident important, dont l'énergie peut varier de manière continue sur un grand domaine énergétique : celle-ci est donc le plus souvent réalisée avec un rayonnement synchrotron. Les mesures réalisées dans le cadre de cette thèse ont été faites au synchrotron SOLEIL (Plateau de Saclay) sur la ligne LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption).

La ligne LUCIA est dédiée à des expériences de μXAS et de micro-fluorescence (μXRF) dans le domaine des rayons X dits "tendres" (0.8-8 kev). Elle permet d'appliquer ces deux techniques non destructives à la mesure d'échantillons hétérogènes, de réaliser des cartographies élémentaires à l'échelle du spot de photons (2 x 2 μm^2), et de décrire l'environnement local autour de ces éléments.

Un faisceau monochromatique est envoyé sur un échantillon placé sur une platine de translation X-Z. Des cartes de μXRF sont tout d'abord réalisées (éventuellement à différentes énergies de faisceau incident, tirant profit du faisceau monochromatique accordable). Les informations obtenues permettent de déterminer la localisation des éléments, leur abondance relative, ainsi que les autres éléments auxquels ils sont éventuellement associés. Les régions d'intérêt peuvent ensuite être sélectionnées afin de les analyser par XAS (*synchrotron-soleil.fr*).

Les deux techniques de µXRF et µXAS peuvent être combinées avec d'autres microtechniques, comme la spectroscopie Raman, pour donner des informations complémentaires sur l'échantillon. La gamme d'énergie offerte par LUCIA correspond aux meilleures performances de SOLEIL en termes de brillance. Elle permet des expériences de XAS au seuil K des éléments depuis le sodium (Na) jusqu'au Fer (Fe) et au seuil L du Nickel (Ni) au Gadolinium (Gd) ainsi qu'au seuil M des terres rares et des actinides.

La ligne de lumière dédiée à l'acquisition de spectres d'absorption X est composée (Figure Figure) : (i) d'un monochromateur qui permet de sélectionner une longueur d'onde dans le spectre continu du rayonnement synchrotron ; (ii) d'un ou plusieurs miroirs qui rejettent les longueurs d'ondes harmoniques ; (iii) de fentes verticales et horizontales pour contraindre la taille du faisceau ; (iiii) et enfin de détecteurs d'intensité des faisceaux incident (I_0) et transmis (I_t), et de fluorescence (I_f).

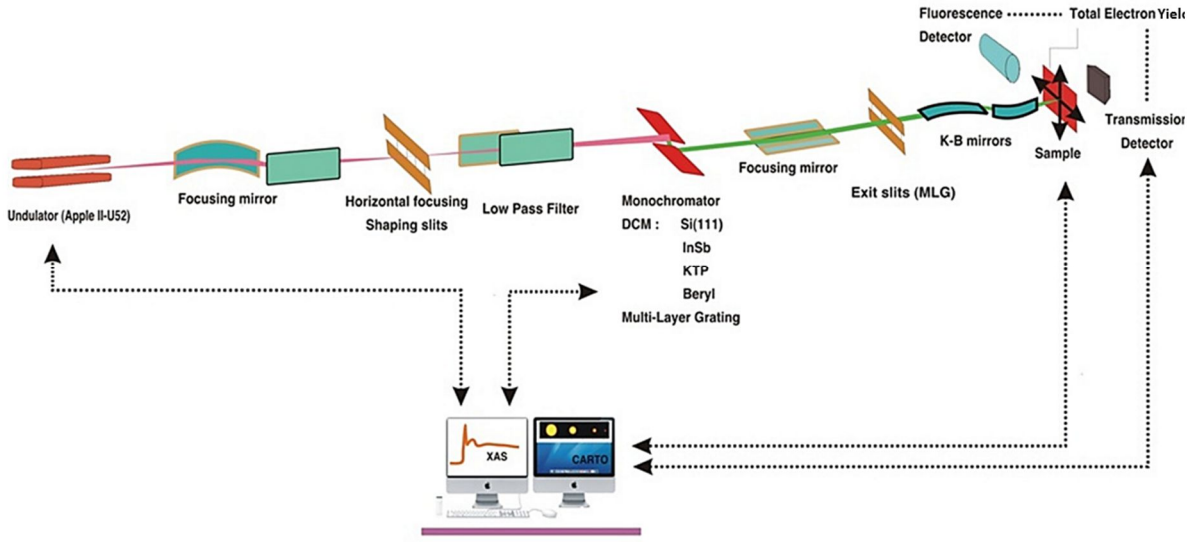


Figure 4 : Schéma du principe de fonctionnement de la ligne LUCIA (Synchrotron Soleil)

Résultats préliminaires

Sur la Figure 5 sont représentées les photos des échantillons de roche prélevés au cours de l'expérience d'altération en batch. L'évolution de la surface exposée à la saumure réactive est clairement visible sur ces images.



Figure 5 : Etat des échantillons solides (Lavoux en haut, St-Emilion en bas) après différents temps d'altération en autoclave en présence d'une saumure et en conditions P-T de réservoir

Les échantillons solides ont également été pesés avant et après altération afin de réaliser un bilan de masse (Table 2). La perte en masse mesurée indique clairement un processus de dissolution de nos roches carbonatées sous l'effet des conditions acides du mélange CO_2-saumure.

Table 2 : Evolution de la masse des plugs au cours des interactions saumure-carbonate-CO_2

	Init. mass	Final mass	Variation	Mass loss	Ca^{2+} eq.
	(g)			(%)	($mol.L^{-1}$)
Lavoux plugs					
7 hours	1.8239	1.8168	-0.0071	0.39	
7 hours	1.9566	1.9596	0.0031	-0.16	
2 days	1.9279	1.8671	-0.0608	3.15	
2 days	1.9020	1.8553	-0.0466	2.45	
5 days	1.9316	1.8174	-0.1141	5.91	
9 days	1.8882	1.7253	-0.1629	8.68	
20 days	1.9725	1.7666	-0.2059	10.44	
Total	*13.4027*	*12.8084*	*-0.5944*		*5.94E-03*
St-Emilion plugs					
7 hours	1.5359	1.5307	-0.0052	0.34	
7 hours	1.4899	1.46422	-0.0257	1.73	
2 days	1.5195	1.46973	-0.0498	3.28	
2 days	1.7210	1.75629	0.0353	-2.05	
5 days	1.7498	1.66469	-0.0851	4.86	
9 days	1.5379	1.3993	-0.1386	9.01	
20 days	1.6181	1.4615	-0.1566	9.68	
Total	*11.1721*	*10.74643*	*-0.42567*		*4.26E-03*

L'évolution des concentrations en solutions ont également été suivies au cours du temps par des prélèvements successifs de la phase liquid. Les résultats sont presents Table 3.

Table 3 : Evolution de la composition géochimique de la saumure au cours des interactions saumure-carbonate-CO_2

	Mn	Sr	Ba	Zn	Ca
	(10^{-6} mol.L^{-1})				(10^{-2} mol.L^{-1})
Lavoux					
Initial	0	0	8.96 ± 0.66	9.17	-
7 hours	-	-	-	-	-
2 days	-	-	-	-	-
5 days	2.55	5.93	9.60 ± 0.36	11.91 ± 0.46	-
9 days	2.15	5.84	7.60 ± 0.29	7.83 ± 0.31	-
20 days	2.45	5.84	6.87 ± 0.15	9.06 ± 0.31	2.72 ± 0.25
St-Emilion					
Initial	0	0	8.96 ± 0.66	9.17	-
7 hours	-	-	-	-	-
2 days	-	-	-	-	-
5 days	9.07 ± 0.36	5.26	7.66 ± 0.29	8.46 ± 0.31	-
9 days	10.52 ± 0.36	5.94	7.15 ± 0.29	8.54 ± 0.15	-
20 days	17.01 ± 0.36	6.22	6.80 ± 0.15	8.33 ± 0.15	2.21± 0.26

La Figure 6 montre l'évolution des concentrations en Mn, Sr, Zn et Ba au cours des expériences en autoclaves pour les deux carbonates. En ce qui concerne le Lavoux, les concentrations en Zn et en Ba (initialement présent en solution) semblent augmenter durant la première centaine d'heure d'expérience, en raison de la dissolution des échantillons de roche, mais tant à diminuer durant le reste de l'expérience. Pour le carbonate de St-Emilion, les concentrations en les deux éléments diminuent légèrement et progressivement au cours des expériences, ce qui laisse à penser que des processus de sorption sur les surface des échantillons de roche sont à l'œuvre. Les concentrations en Sr et en Mn, qui sont des éléments consitutifs de nos deux carbonates augmentent au cours de l'altération des échantillons, et atteignent un plateau dans le cas du Lavoux, tandis que ces concentrations augmentent dans le cas de St-Emilion. Les concentrations en Mn augmentent très largement dans ce deuxième cas, en raison notamment des teneurs initiales élevées dans la matrice carbonatée (280 ppm contre 33 ppm dans le cas du Lavoux).

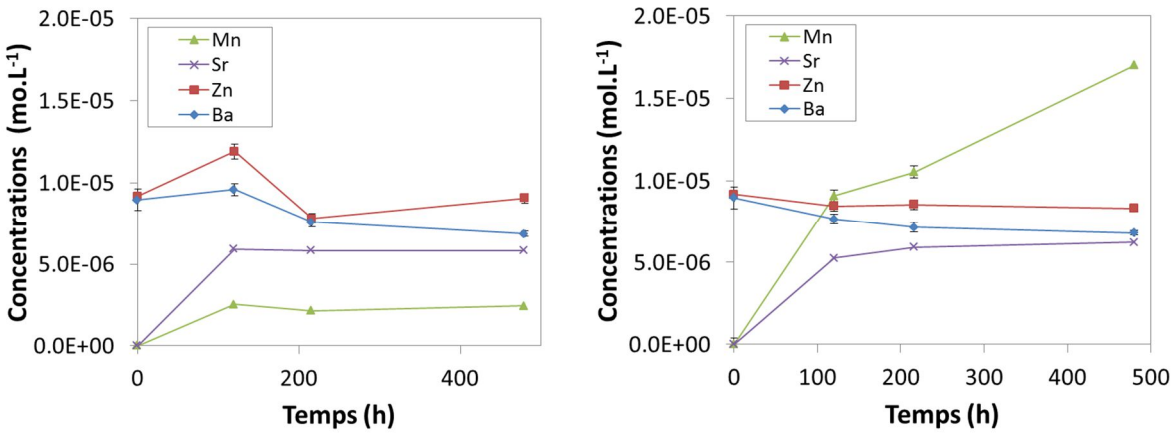


Figure 6 : Evolutions des concentrations en Mn, Sr, Zn et Ba au cours des expériences en autoclaves sur les carbonates de Lavoux (à gauche) et de St-Emilion (à droite)

Dans les parties qui suivent sont présentées les données obtenues au cours des analyses synchrotron sur la ligne LUCIA de Soleil (Orsay).

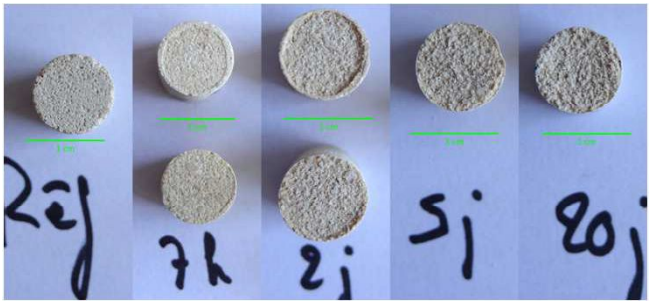
Expériences synchrotron

du 10 au 16 juin 2014

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Echantillons analysés

- Expérience en réacteur PARR
  - Choix des échantillons : 1 (ou 2 ?) réf + 2 temps altérés extrêmes (7h et 20j)
    - Quid de l'état des surfaces (aspérités, surfaces non planes, « creux » formé lors de l'altération)
    - Cartographie sur surface / profils (découpe à prévoir)
      - Lavoux :



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Echantillons analysés

- Expérience en réacteur PARR
  - Choix des échantillons : 1 (ou 2 ?) réf + 2 temps altérés extrêmes (7h et 20j)
    - Quid de l'état des surfaces (aspérités, surfaces non planes, « creux » formé lors de l'altération)
    - Cartographie sur surface / profils (découpe à prévoir)
      - Saint-Emilion :

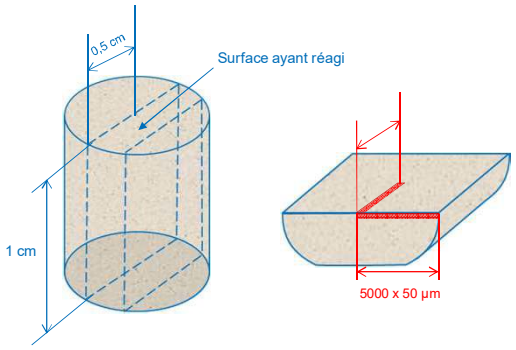


© 2013 - IFP Energies nouvelles

Echantillons analysés

- Expérience en réacteur PARR

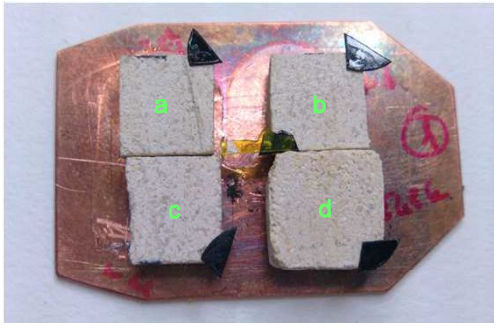
Echantillons	Temps
LAVOUX	
L1	7h
L7	7h
L2	2j
L6	2j
L3	5j
L5	9j
L4	20j
ST-EMILION	
S1	7h
S3	7h
S4	2j
S5	2j
S2	5j
S7	9j
S8	20j



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Calcaire du Lavoux

- **Porte-échantillons n°1 :**

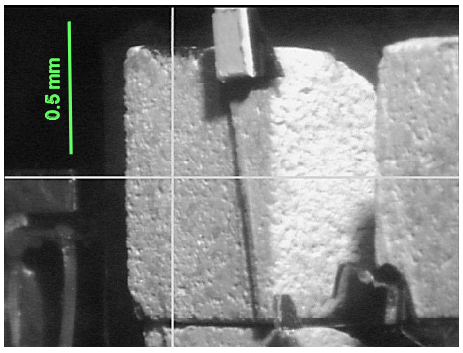


a. **Lavoux_ref (non-altéré)**
b. **Lavoux_1 (7h d'altération)**
c. **Lavoux_4 (20j d'altération)**
d. **Lavoux_T484_G (20j d'altération)**

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_ref : non altéré

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**



Echantillon Lavoux_ref en place (incliné de 40°)
La ligne horizontale indique le profil étudié

Mono energy : 6560 eV Harmonic : 21

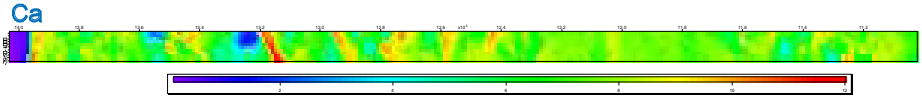
Horizontal center position : 12526
Horizontal width : 3000
Horizontal step : 10
Vertical center position : -3992
Vertical width : 100
Vertical step : 10
Acquisition time (sec) : 5
Sample depth : -1436.6
Sample angle : Alpha = 39.997
Sample angle : Beta = 90
Start_ROI, End_ROI, Tag
ROI #1 : 1206 , 1250 , Mn
ROI #2 : 765 , 810 , Ca
ROI #3 : 1110 , 1150 , Cr

© 2013 - IFP Energies nouvelles

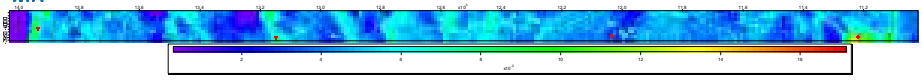
Lavoux_ref : non altéré

- Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :

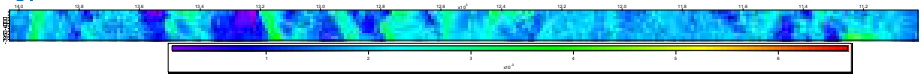
Ca



Mn



Cr

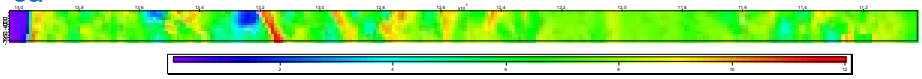


© 2013 - IFP Energies nouvelles

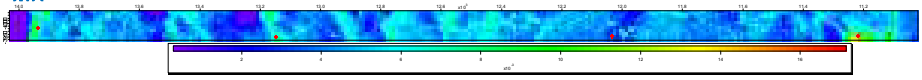
Lavoux_ref : non altéré

- Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :

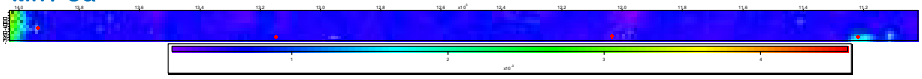
Ca



Mn



Mn / Ca

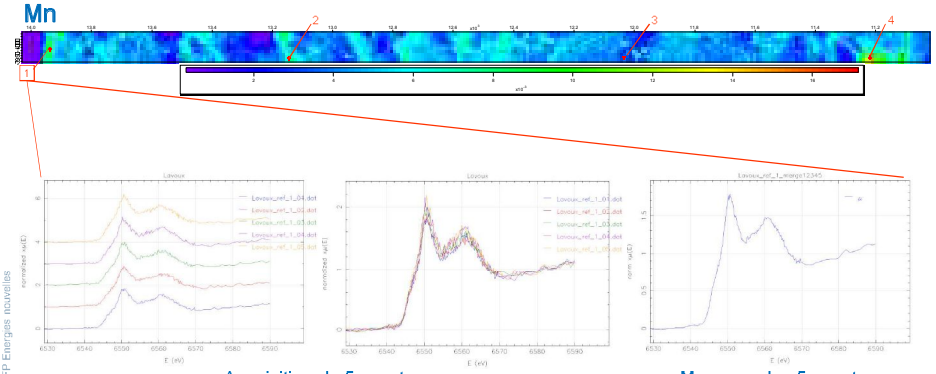


© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

Lavoux_ref : Point 1

- Lavoux_ref - Point 1 : spectres XANES



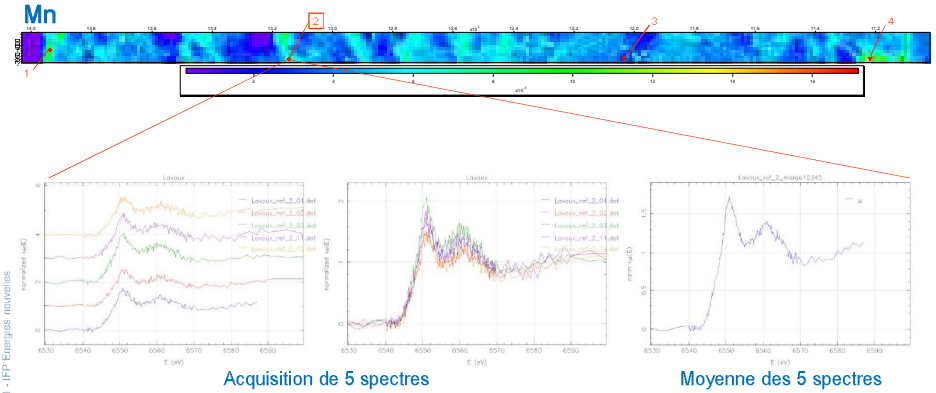
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_ref : Point 2

- Lavoux_ref - Point 2 : spectres XANES



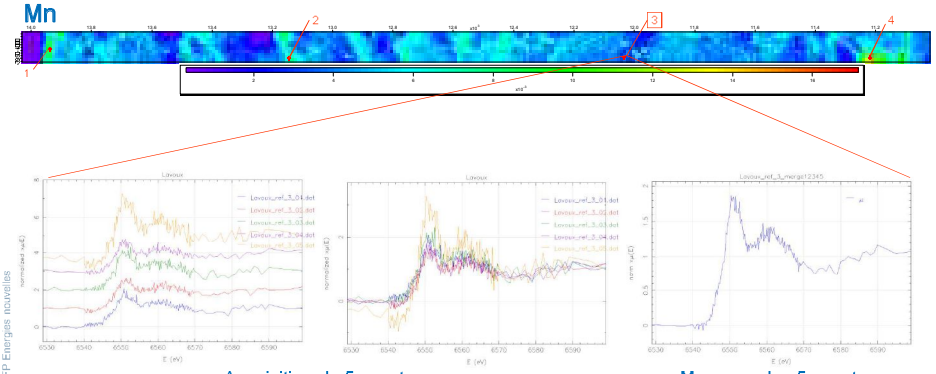
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_ref : Point 3

- Lavoux_ref - Point 3 : spectres XANES



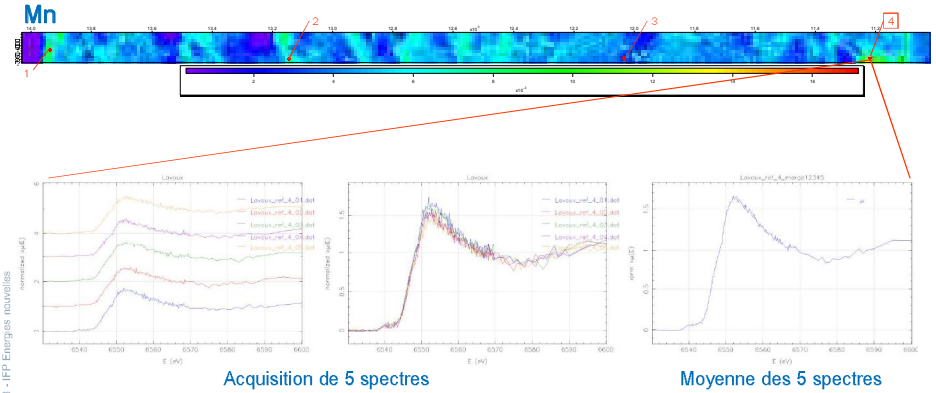
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_ref : Point 4

- Lavoux_ref - Point 4 : spectres XANES



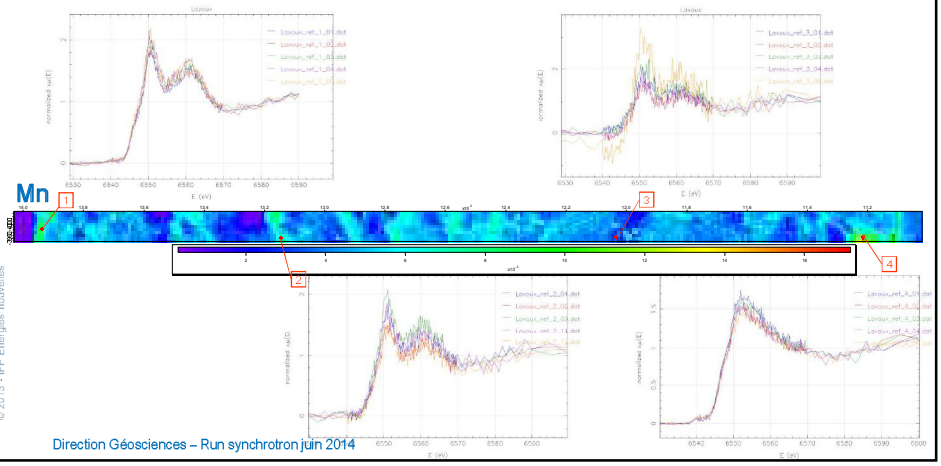
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_ref : Points 1 à 4

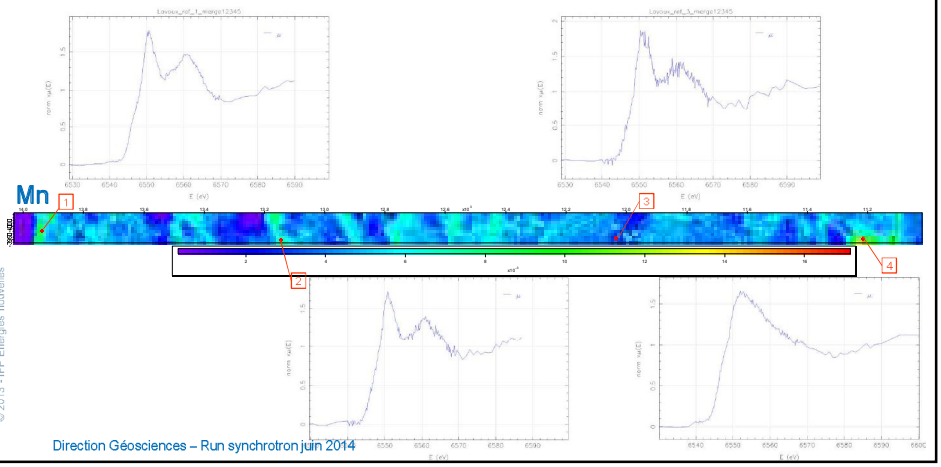
- Lavoux_ref - Point 1 à 4 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_ref : Points 1 à 4

- Lavoux ref - Point 1 à 4 : spectres XANES

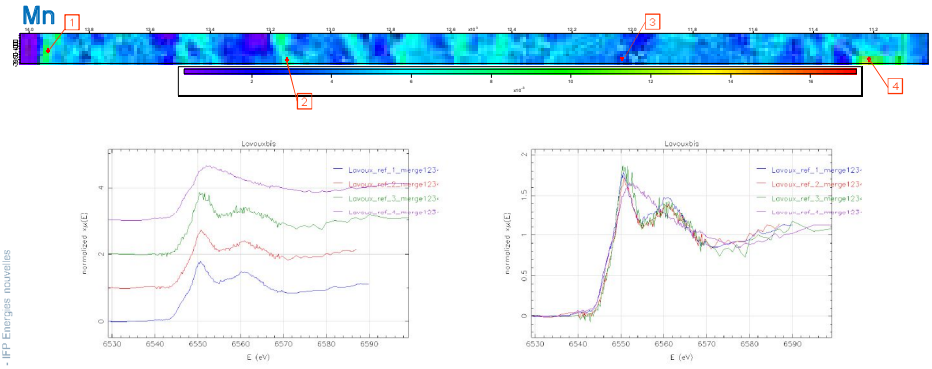


© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

Lavoux_ref : Points 1 à 4

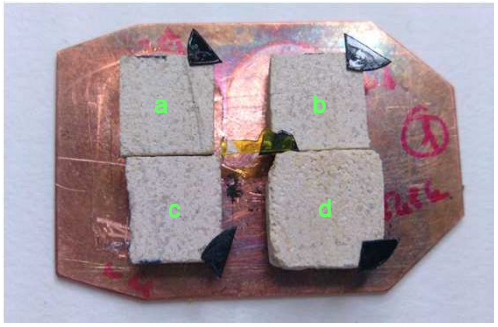
- Lavoux_ref - Point 1 à 4 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Calcaire du Lavoux

- Porte-échantillons n°1 :

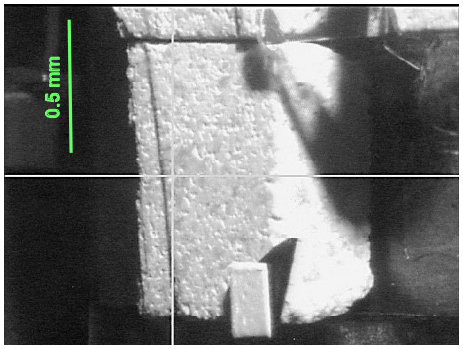


a. Lavoux_ref (non-altéré)
b. Lavoux_1 (7h d'altération)
c. Lavoux_4 (20j d'altération)
d. Lavoux_T484_G (20j d'altération)

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**



Echantillon Lavoux_4 en place (incliné de 40°)
La ligne horizontale indique le profil étudié

Mono energy : 6560 eV Harmonic : 21

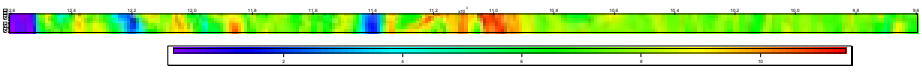
Horizontal center position : 11100
Horizontal width : 3000
Horizontal step : 10
Vertical center position : 6034.9
Vertical width : 60
Vertical step : 10
Acquisition time (sec) : 5
Sample depth : -1436.6
Sample angle : Alpha = 39.997
Sample angle : Beta = 90
Start_ROI, End_ROI, Tag
ROI #1 : 1206 , 1250 , Mn
ROI #2 : 765 , 810 , Ca
ROI #3 : 1110 , 1150 , Cr

© 2013 - IFP Energies nouvelles

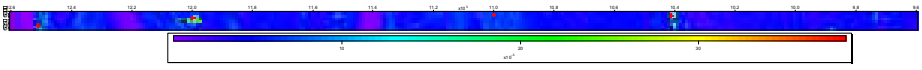
Lavoux_4 : 20j d'altération

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**

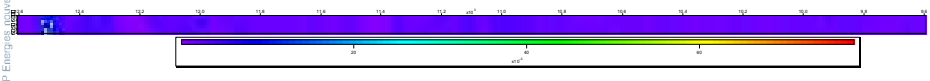
Ca



Mn



Cr



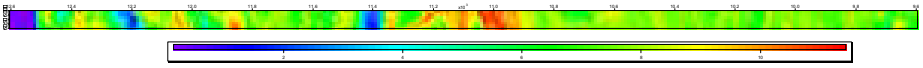
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

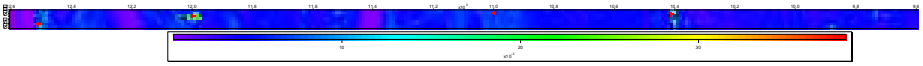
Lavoux_4 : 20j d'altération

- Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :

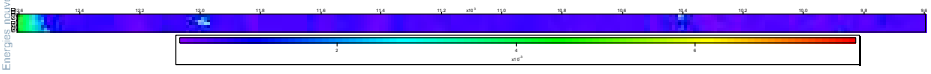
Ca



Mn



Mn / Ca

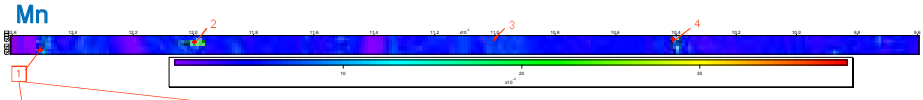


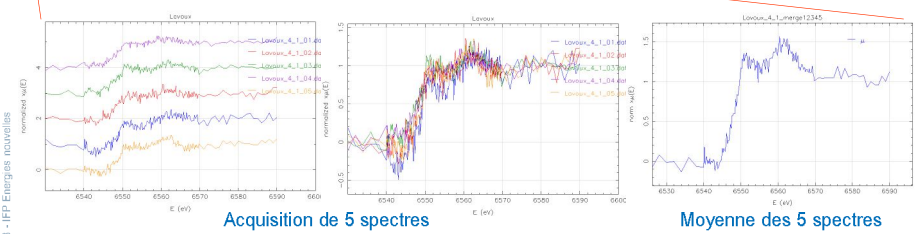
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

- Lavoux_4 - Point 1 : spectres XANES

Mn





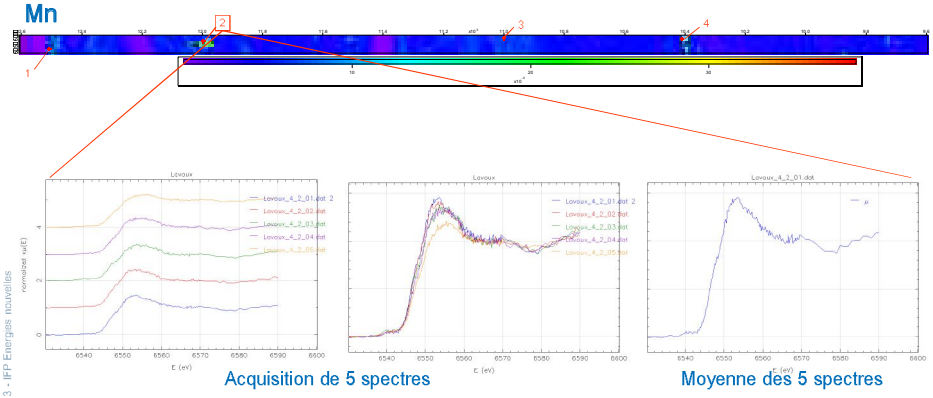
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

- Lavoux_4 - Point 2 : spectres XANES



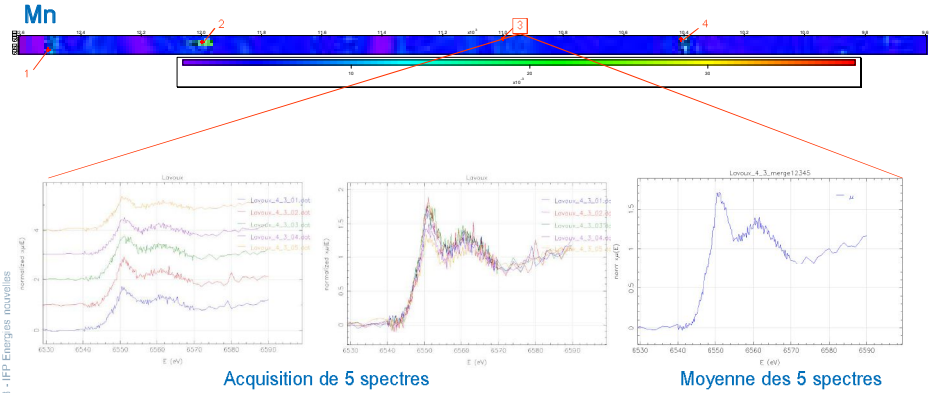
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : Point 3

- Lavoux_4 - Point 3 : spectres XANES



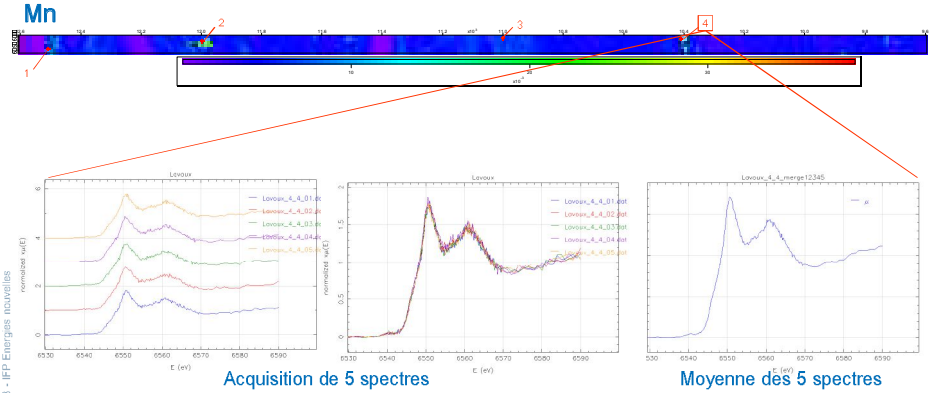
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

- Lavoux_4 - Point 4 : spectres XANES



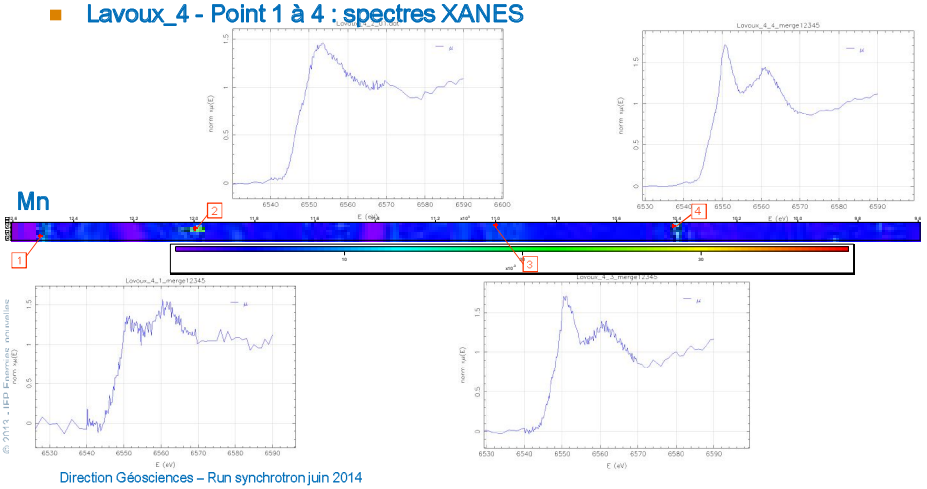
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

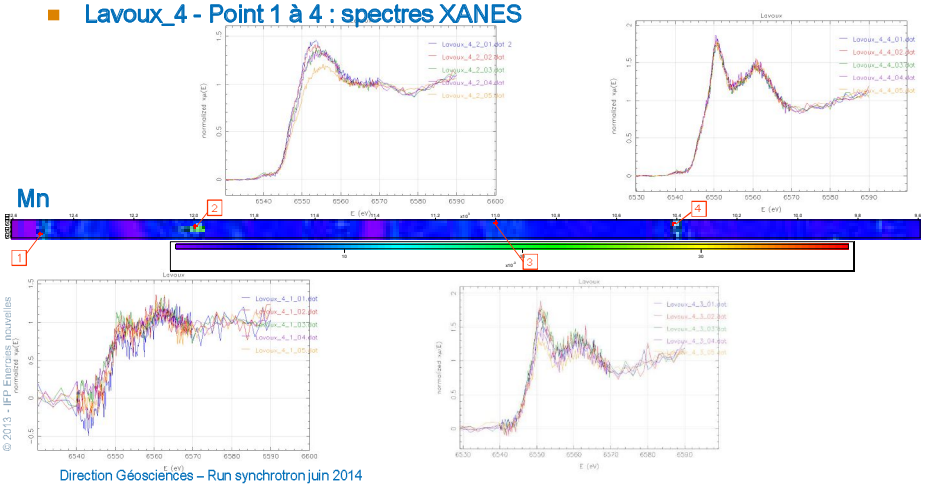
- Lavoux_4 - Point 1 à 4 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

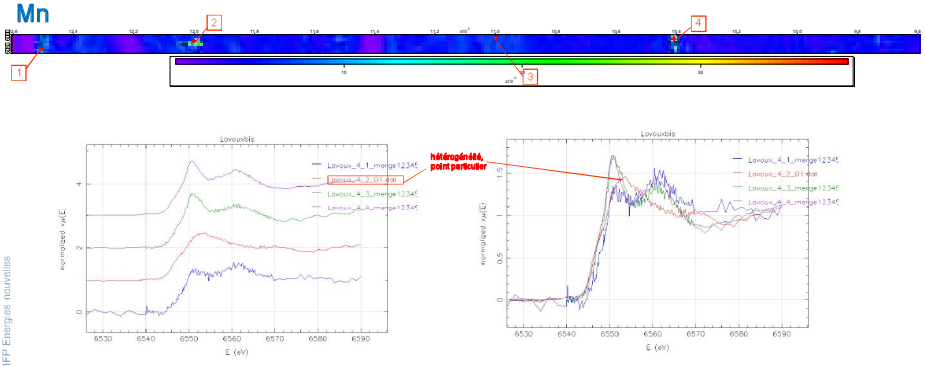
- Lavoux_4 - Point 1 à 4 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

- Lavoux_4 - Point 1 à 4 : spectres XANES

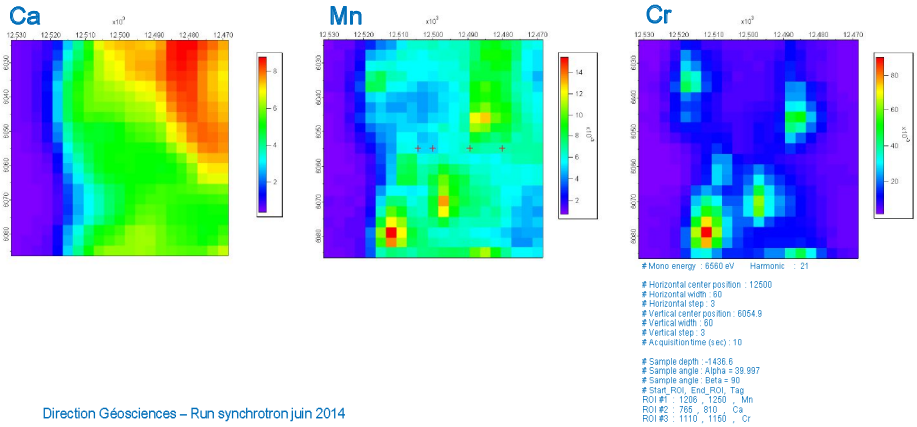


© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

Lavoux_4 : 20j d'altération

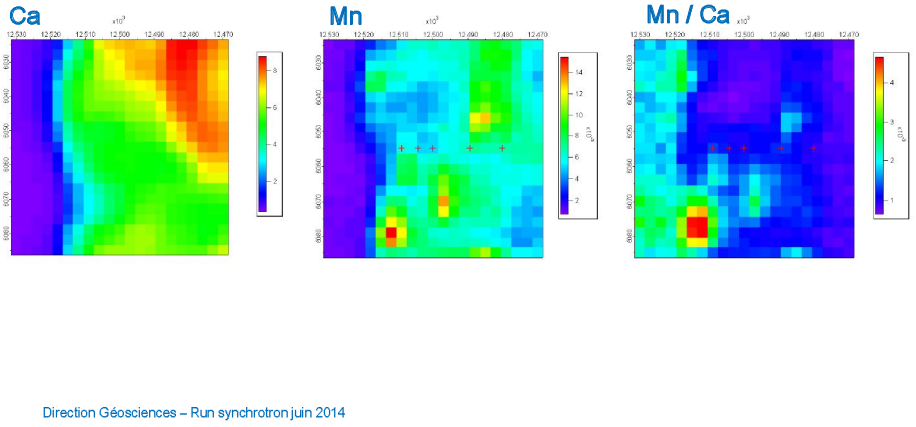
- Lavoux_4 - Point 1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération



© 2013 - IFP Energies

Lavoux_4 : 20j d'altération

- Lavoux_4 - Point 1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

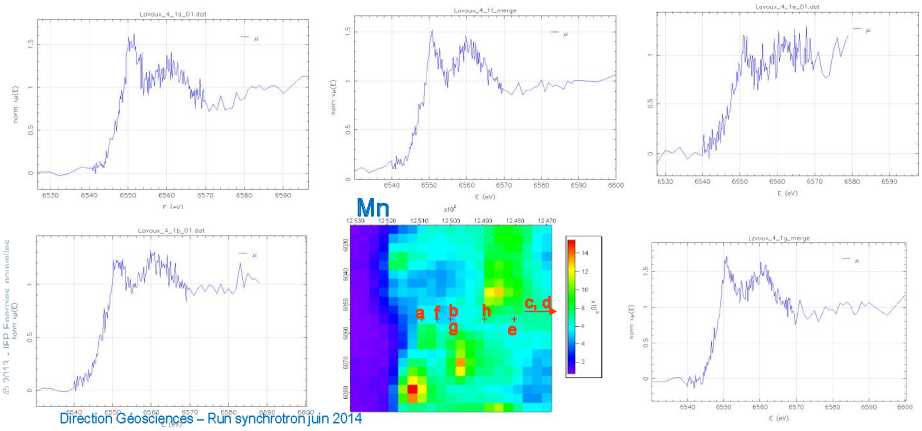


© 2013 - IFP Energies

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

Lavoux_4 : 20j d'altération

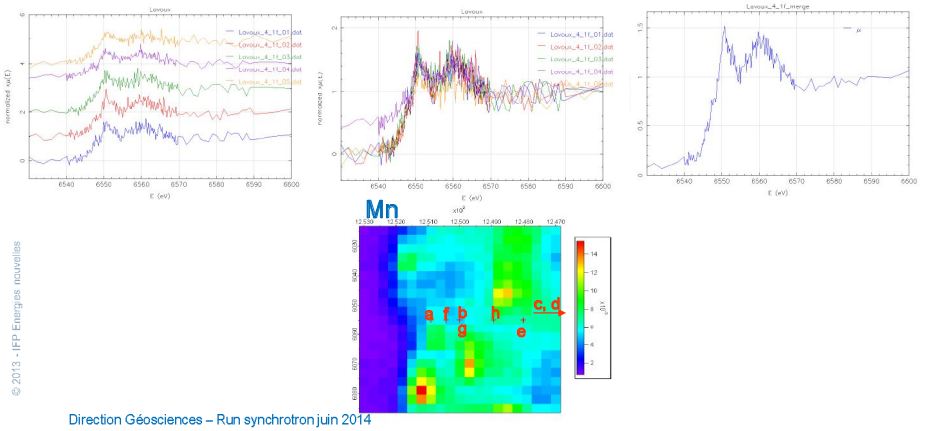
- Lavoux_4 - Point 1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

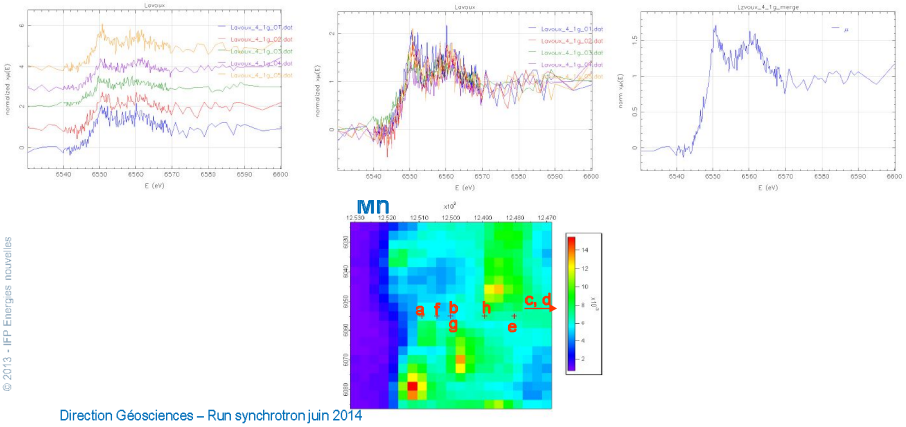
- Lavoux_4 - Point 1_f : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

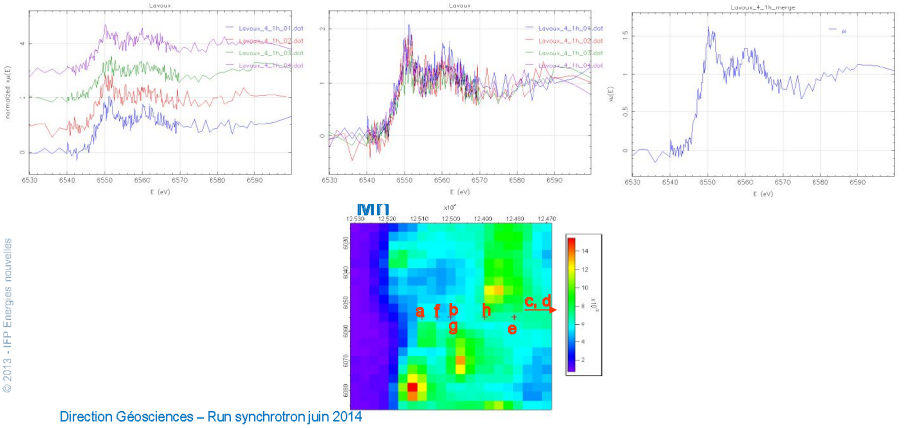
- Lavoux_4 - Point 1_g : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

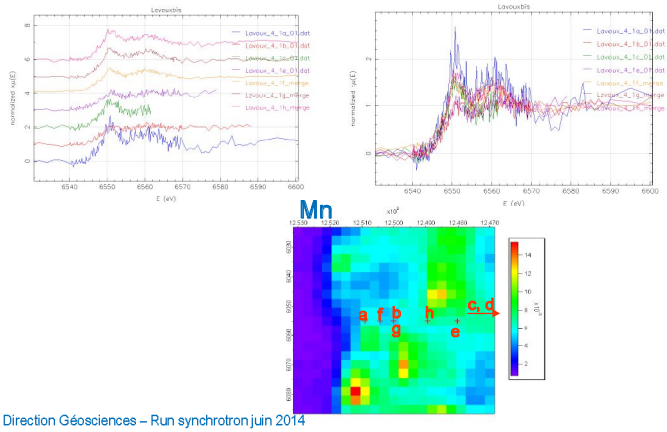
- Lavoux_4 - Point 1_h : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_4 : 20j d'altération

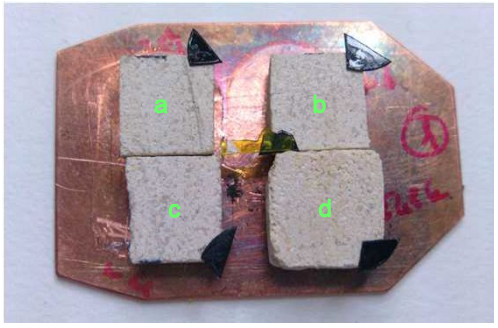
- Lavoux_4 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Calcaire du Lavoux

- Porte-échantillons n°1 :

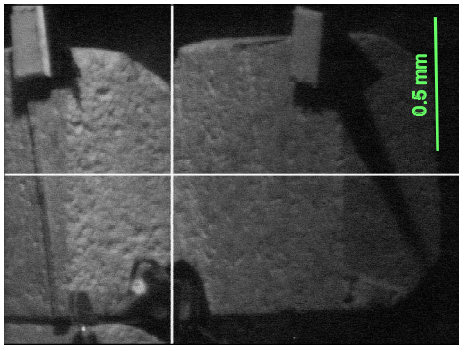


a. Lavoux_ref (non-altéré)
b. Lavoux_1 (7h d'altération)
c. Lavoux_4 (20j d'altération)
d. Lavoux_T484_G (20j d'altération)

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_1 : 7h d'altération

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**



Mono energy : 6560 eV Harmonic : 21
#
#
Horizontal center position : -1500
Horizontal width : 3000
Horizontal step : 10
Vertical center position : -4342.9
Vertical width : 100
Vertical step : 10
Acquisition time (sec) : 5
Sample depth : -1436.6
Sample angle : Alpha = 39.997
Sample angle : Beta = 90
Start_ROI, End_ROI, Tag
ROI #1 : 1206 , 1250 , Mn
ROI #2 : 765 , 810 , Ca
ROI #3 : 1110 , 1150 , Cr

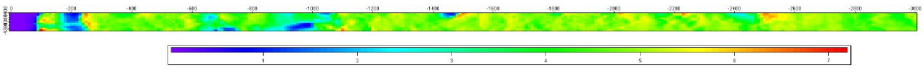
Echantillon Lavoux_1 en place (incliné de 40°)
La ligne horizontale indique le profil étudié

© 2013 - IFP Energies nouvelles

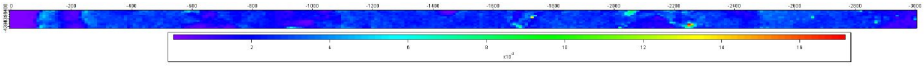
Lavoux_1 : 7h d'altération

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**

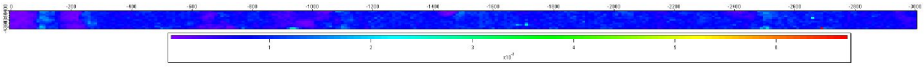
Ca



Mn



Cr



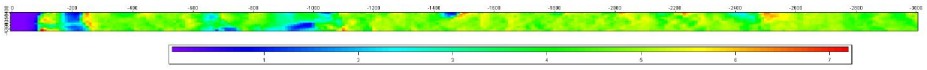
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

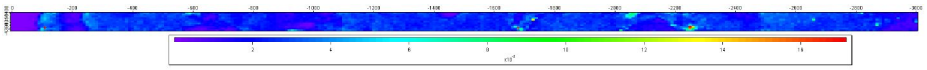
Lavoux_1 : 7h d'altération

- Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :

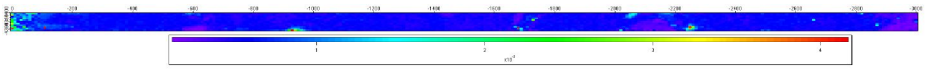
Ca



Mn



Mn / Ca

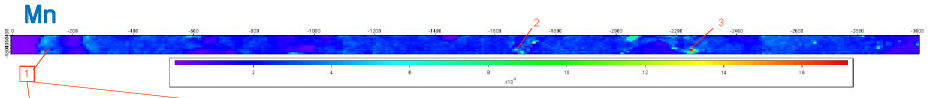


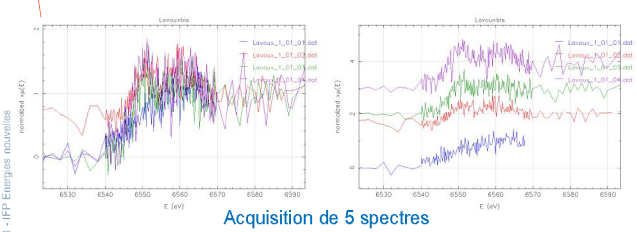
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_1 : 7h d'altération

- Lavoux_1- Point 1 : spectres XANES

Mn





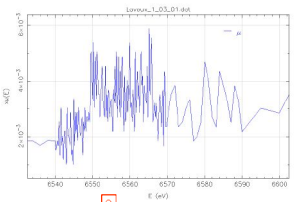
Acquisition de 5 spectres

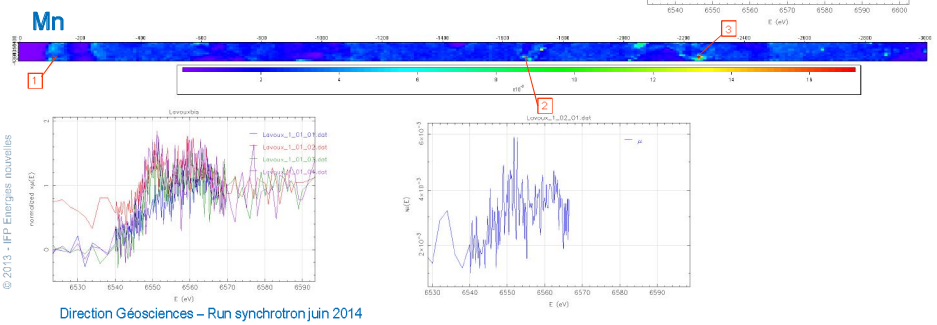
Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Lavoux_1 : 7h d'altération

- Lavoux_1- Point 1 à 3 : spectres XANES





© 2013 - IFP Energies nouvelles

Calcaire de Saint-Emilion

- Porte-échantillons n°2 :

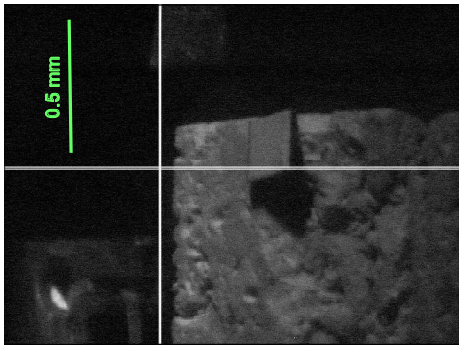


a. Sem_ref (non-altéré)
b. Sem_1 (7h d'altération)
c. Lavoux_5 (9j d'altération)
d. Sem_8 (20j d'altération)

© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**



Echantillon St-Emilion_ref en place (incliné de 40°)

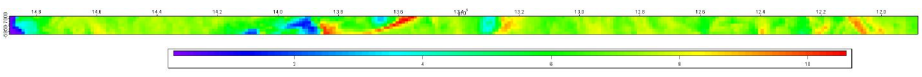
Mono energy : 6560 eV Harmonic : 21
#
#
Horizontal center position : 13384
Horizontal width : 3000
Horizontal step : 10
Vertical center position : -6975.9
Vertical width : 60
Vertical step : 10
Acquisition time (sec) : 5
Sample depth : -1436.6
Sample angle : Alpha = 39.997
Sample angle : Beta = 90
Start_ROI, End_ROI, Tag
ROI #1 : 1206 , 1250 , Mn
ROI #2 : 765 , 810 , Ca
ROI #3 : 1110 , 1150 , Cr

© 2013 - IFP Energies nouvelles

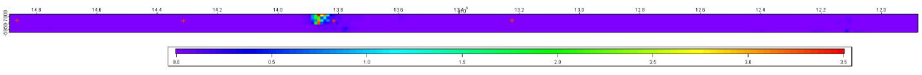
St-Emilion : non altéré

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**

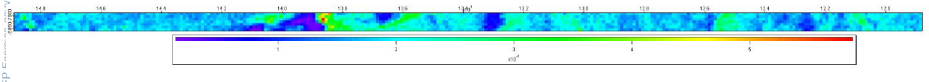
Ca



Mn



Cr

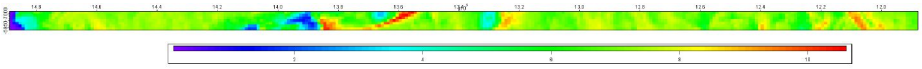


© 2013 - IFP Energies nouvelles

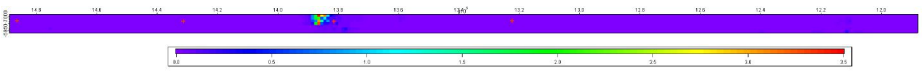
St-Emilion : non altéré

- Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :

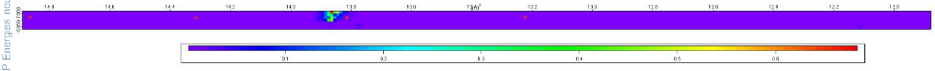
Ca



Mn



Mn / Ca

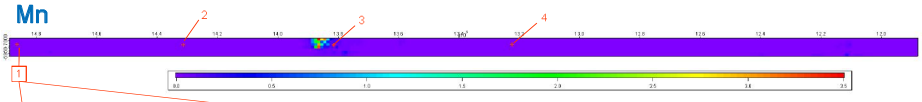


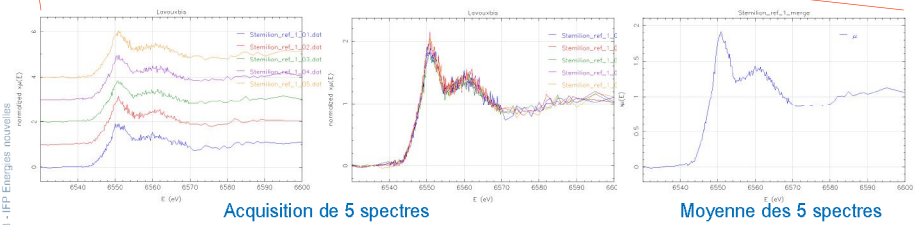
© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

- St-Emilion_ref- Point 1 : spectres XANES

Mn





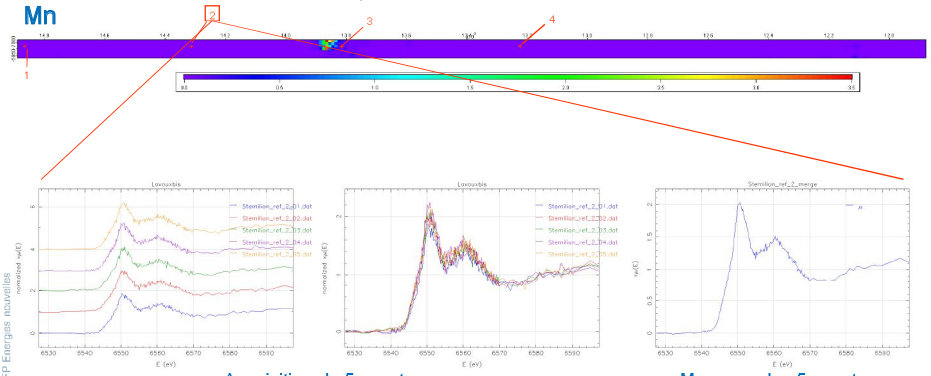
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

- St-Emilion_ref- Point 2 : spectres XANES



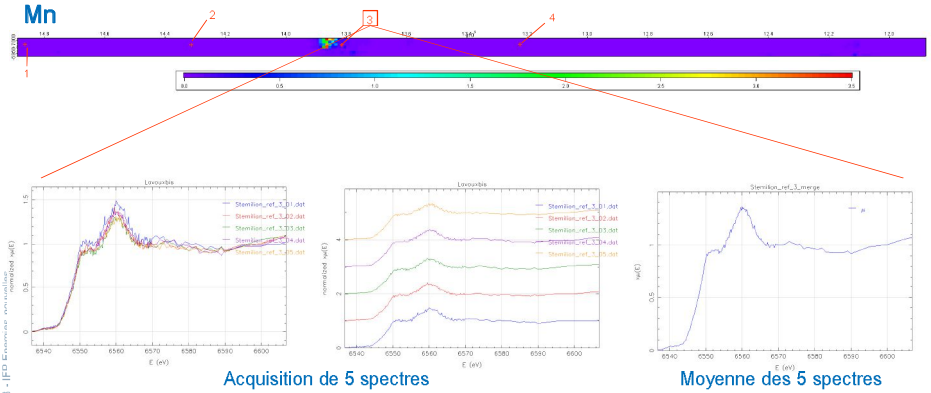
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

- St Emilion_ref- Point 3 : spectres XANES



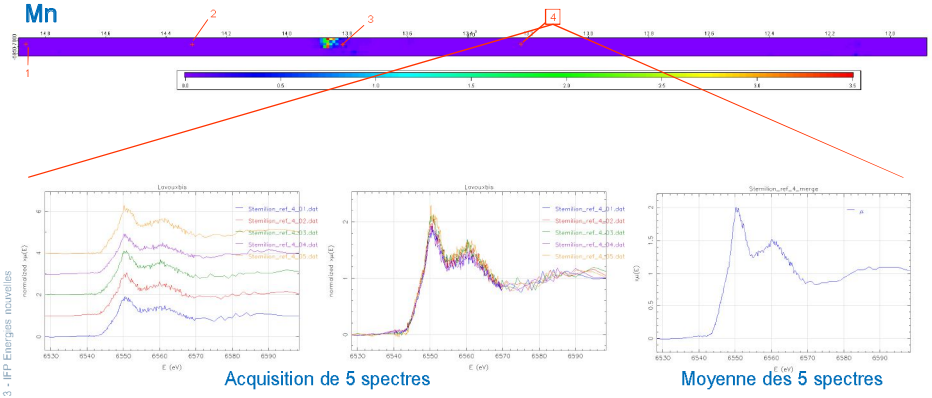
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

- St-Emilion_ref- Point 4 : spectres XANES



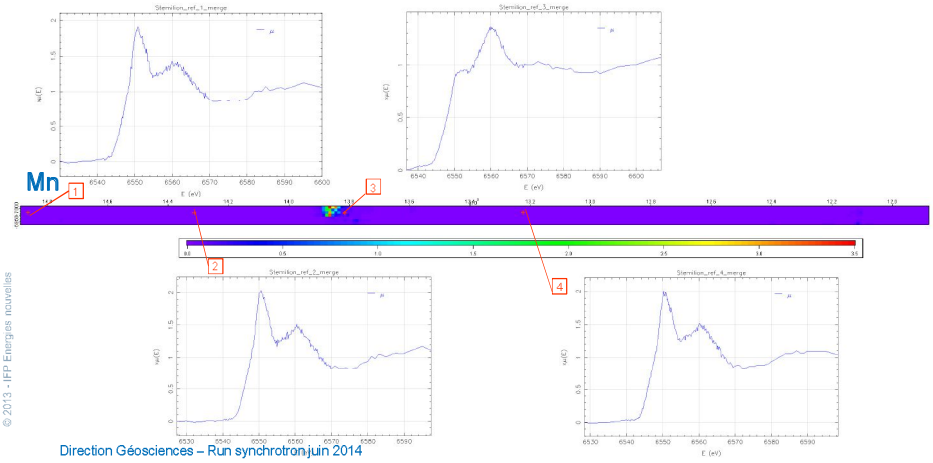
Acquisition de 5 spectres

Moyenne des 5 spectres

© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

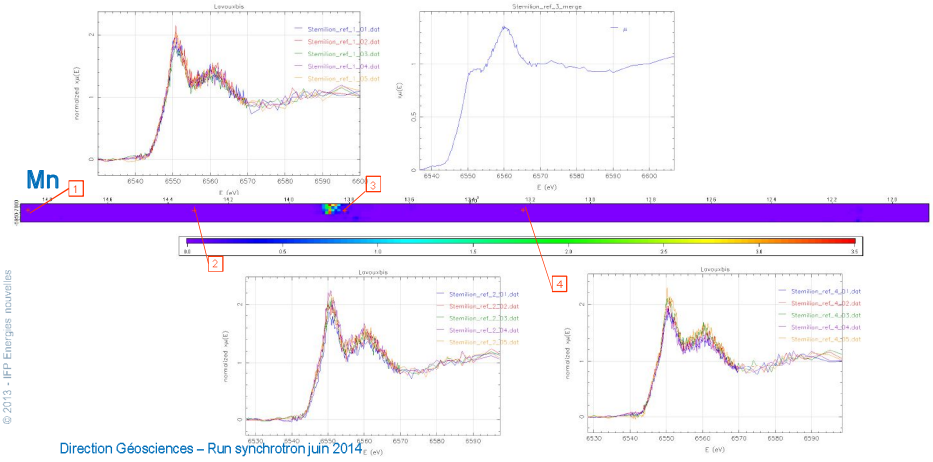
- St-Emilion_ref- Point 1 à 4 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

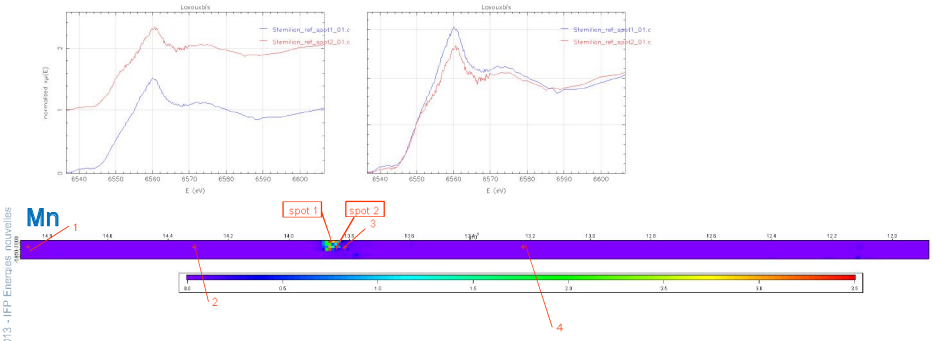
- St-Emilion_ref- Point 1 à 4 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

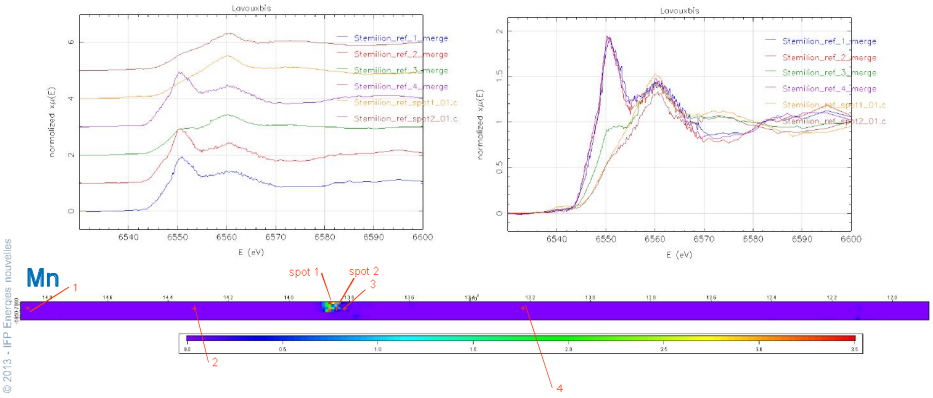
- St-Emilion_ref- spot 1 et 4 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_ref : non altéré

- St-Emilion_ref : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Calcaire de Saint-Emilion

- Porte-échantillons n°2 :

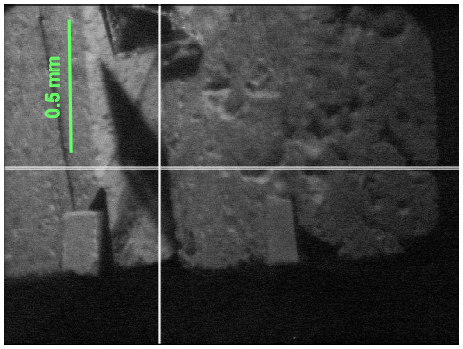


a. Sem_ref (non-altéré)
b. Sem_1 (7h d'altération)
c. Lavoux_5 (9j d'altération)
d. Sem_8 (20j d'altération)

© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_8 : 20j d'altération

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**



Echantillon St-Emilion_8 en place (incliné de 40°)

Mono energy : 6560 eV Harmonic : 21

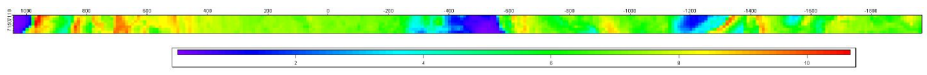
Horizontal center position : -462.9
Horizontal width : 3000
Horizontal step : 10
Vertical center position : 7144.3
Vertical width : 60
Vertical step : 10
Acquisition time (sec) : 5
Sample depth : -1436.6
Sample angle : Alpha = 39.997
Sample angle : Beta = 90
Start_ROI, End_ROI, Tag
ROI #1 : 1206 , 1250 , Mn
ROI #2 : 765 , 810 , Ca
ROI #3 : 1110 , 1150 , Cr

© 2013 - IFP Energies nouvelles

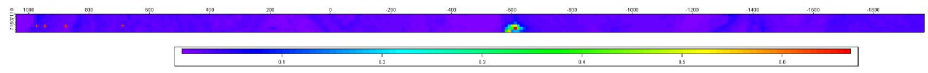
St-Emilion_8 : 20j d'altération

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**

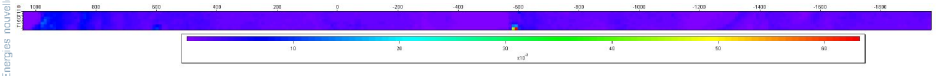
Ca



Mn



Cr



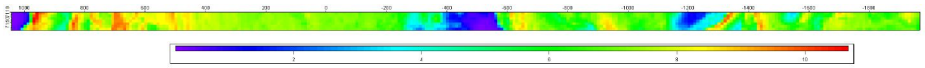
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

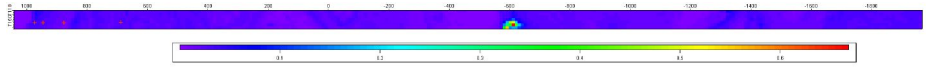
St-Emilion_8 : 20j d'altération

- Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :

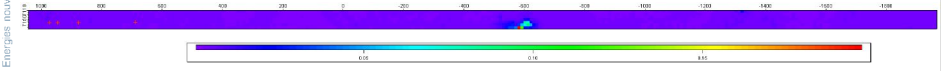
Ca



Mn



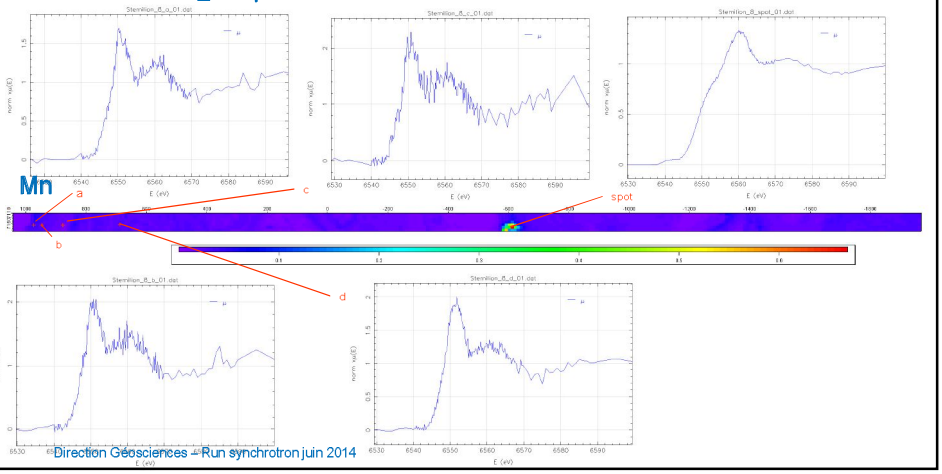
Mn / Ca



© 2013 - IFP Energies nouvelles

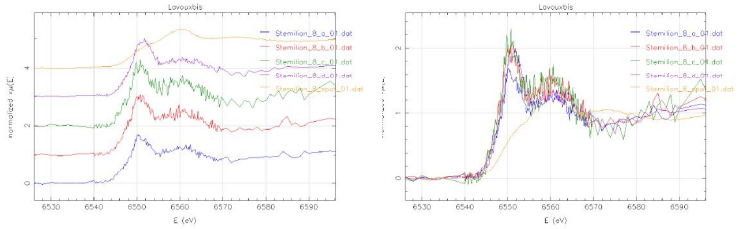
St-Emilion_8 : 20j d'altération

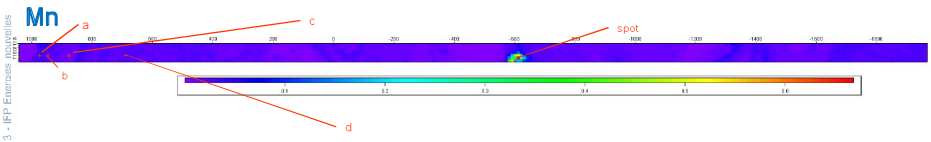
- St-Emilion_8 : spectres XANES



St-Emilion_8 : 20j d'altération

- St-Emilion_8 : spectres XANES

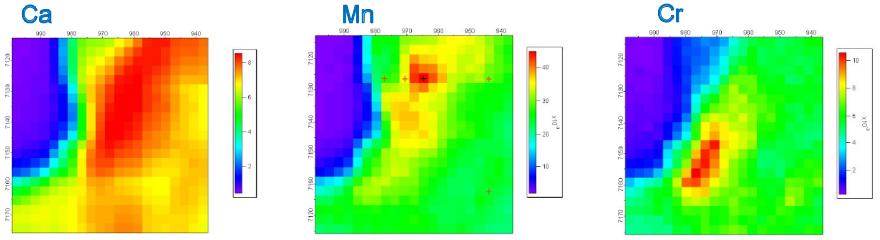




© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_8 : 20j d'altération

- St-Emilion_8 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

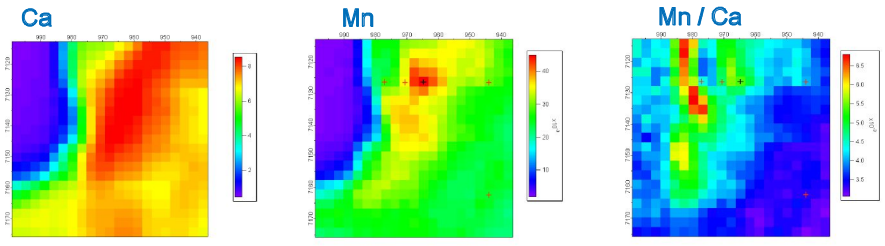


Mono energy : 6560 eV Harmonic : 21
Horizontal center position : 13384
Horizontal width : 3000
Horizontal step : 10
Vertical center position : -6975.9
Vertical width : 60
Vertical step : 10
Acquisition time (sec) : 5
Sample depth : -1436.6
Sample angle : Alpha = 39.997
Sample angle : Beta = 90
Start_ROI, End_ROI, Tag
ROI #1 : 1206 , 1250 , Mn
ROI #2 : 765 , 810 , Ca
ROI #3 : 1110 , 1150 , Cr

© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_8 : 20j d'altération

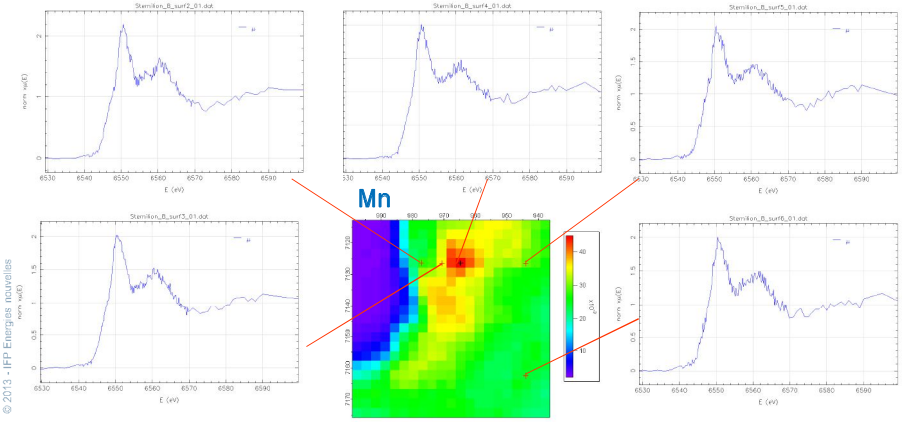
- St-Emilion_8 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération



© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_8 : 20j d'altération

- St-Emilion_8 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

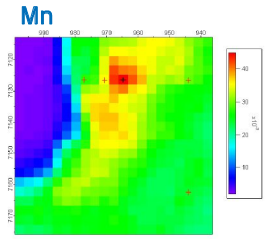


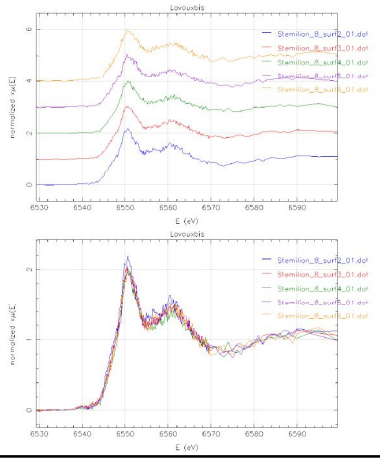
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

St-Emilion_8 : 20j d'altération

- St-Emilion_8 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération





© 2013 - IFP Energies nouvelles

Calcaire de Saint-Emilion

- Porte-échantillons n°2 :

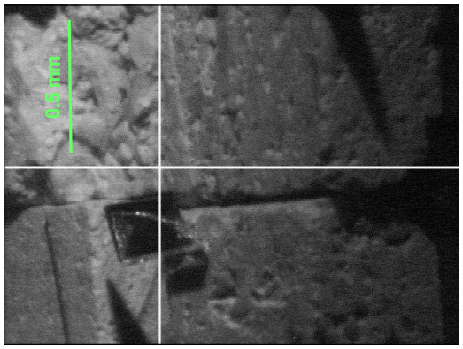


a. Sem_ref (non-altéré)
b. Sem_1 (7h d'altération)
c. Lavoux_5 (9j d'altération)
d. Sem_8 (20j d'altération)

© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**



Echantillon St-Emilion_1 en place (incliné de 40°)

Mono energy : 6560 eV Harmonic : 21

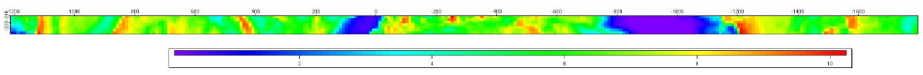
Horizontal center position : -292.9
Horizontal width : 3000
Horizontal step : 10
Vertical center position : -204.8
Vertical width : 60
Vertical step : 10
Acquisition time (sec) : 5
Sample depth : -1436.6
Sample angle : Alpha = 39.997
Sample angle : Beta = 90
Start_ROI, End_ROI, Tag
ROI #1 : 1206 , 1250 , Mn
ROI #2 : 765 , 810 , Ca
ROI #3 : 1110 , 1150 , Cr

© 2013 - IFP Energies nouvelles

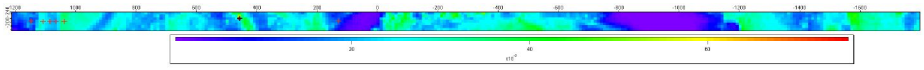
St-Emilion_1 : 7h d'altération

- **Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :**

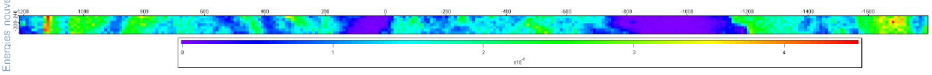
Ca



Mn



Cr



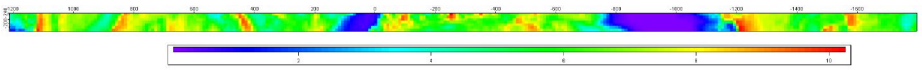
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

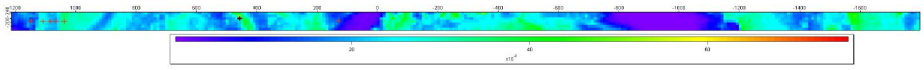
St-Emilion_1 : 7h d'altération

- Informations acquisition cartographie Ca / Mn / Cr :

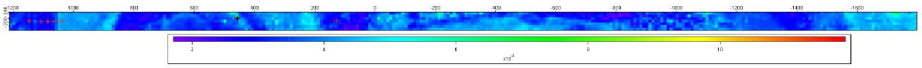
Ca



Mn



Mn / Ca

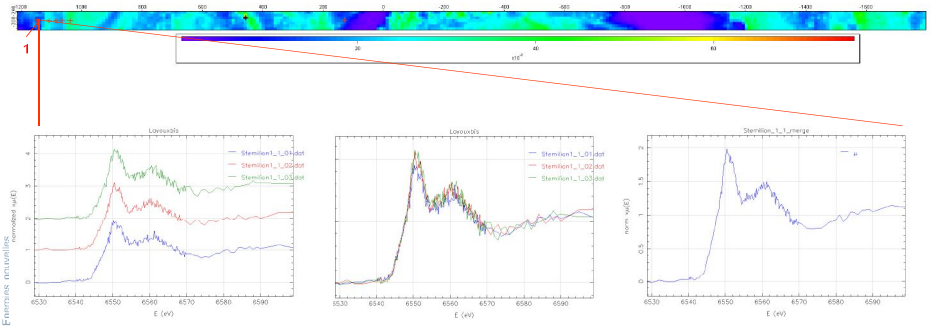


© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1_Point 1 : spectres XANES

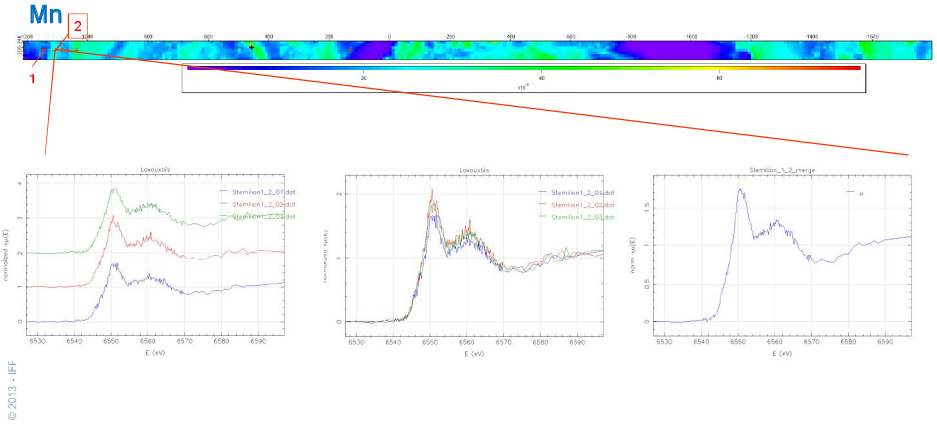
Mn



© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

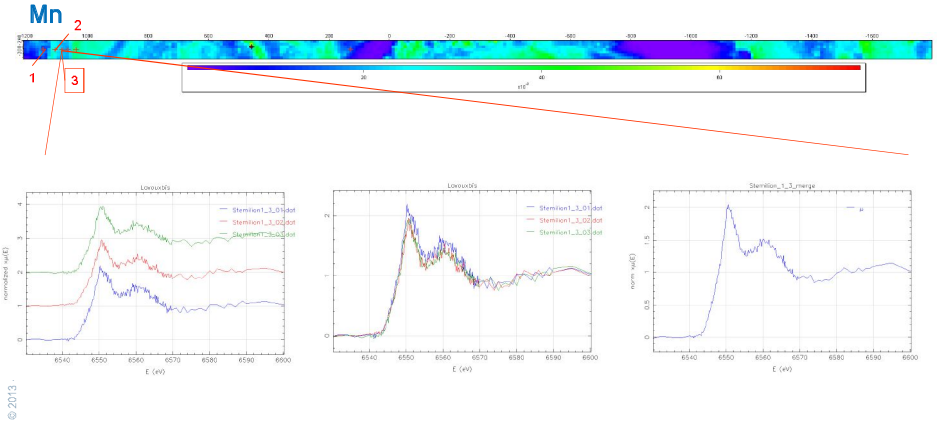
- St-Emilion_1_Point 2 : spectres XANES



© 2013 - IFF

St-Emilion_1 : 7h d'altération

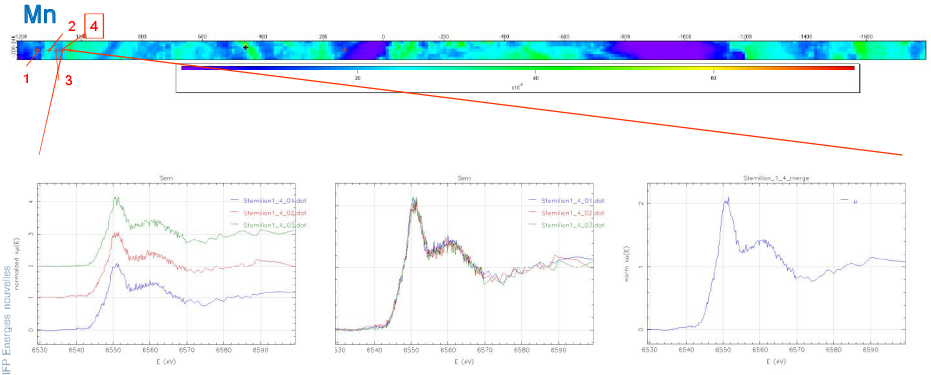
- St-Emilion_1_Point 3 : spectres XANES



© 2013 -

St-Emilion_1 : 7h d'altération

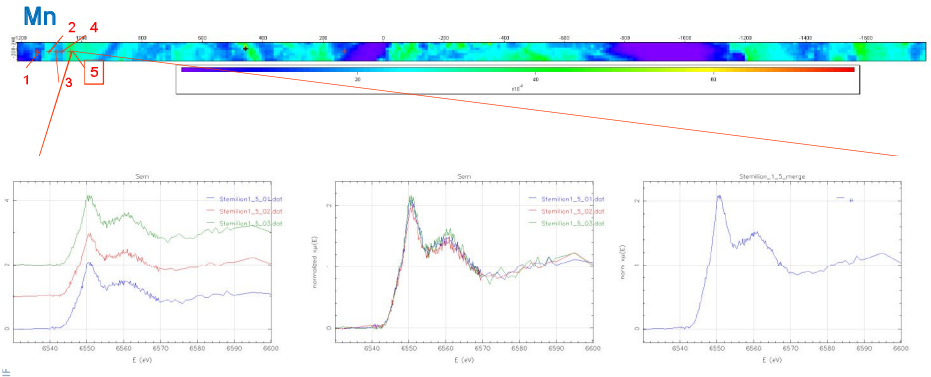
- St-Emilion_1_Point 4 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

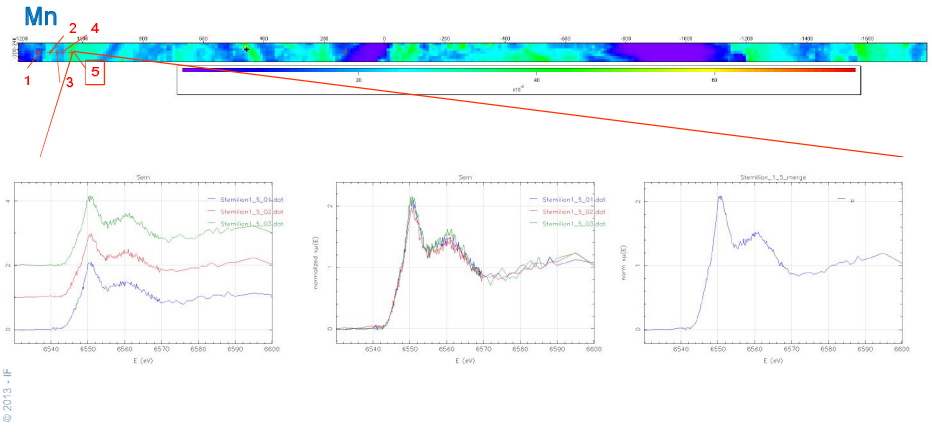
- St-Emilion_1_Point 5 : spectres XANES



© 2013 - IF

St-Emilion_1 : 7h d'altération

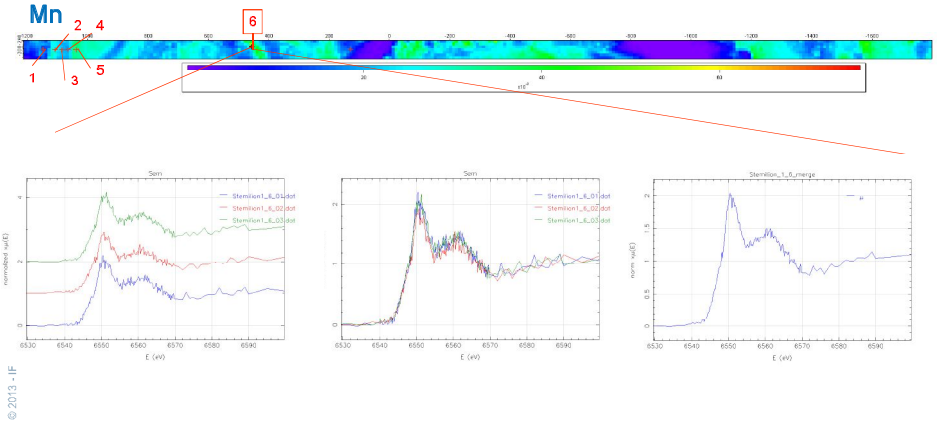
- St-Emilion_1_Point 5 : spectres XANES



© 2013 - IF

St-Emilion_1 : 7h d'altération

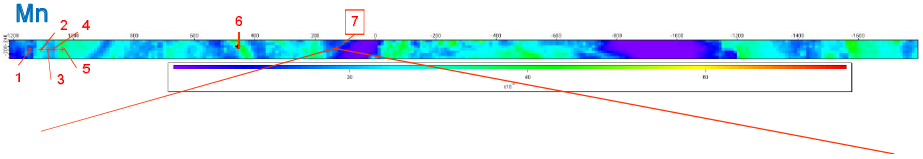
- St-Emilion_1_Point 6 : spectres XANES

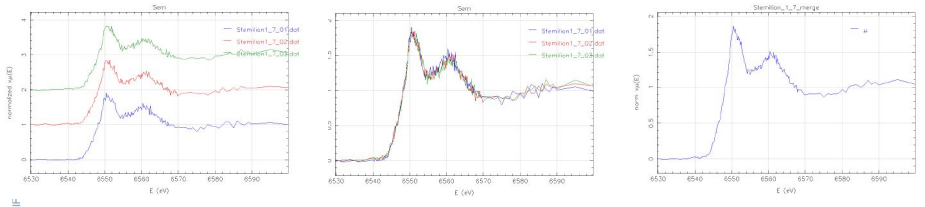


© 2013 - IF

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1_Point 7 : spectres XANES

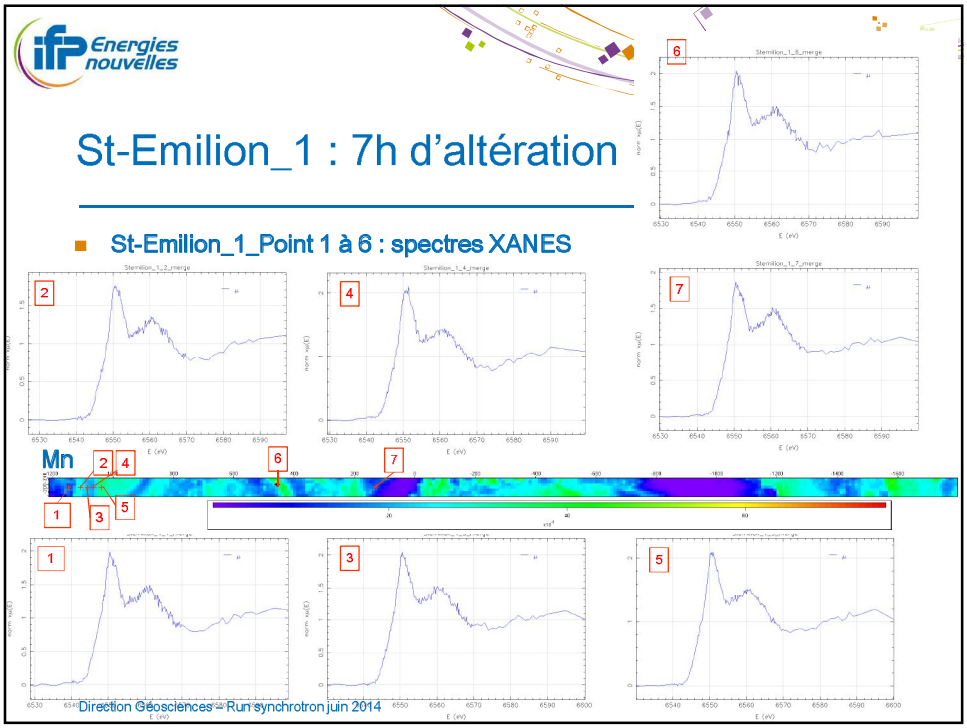




© 2013 - IF

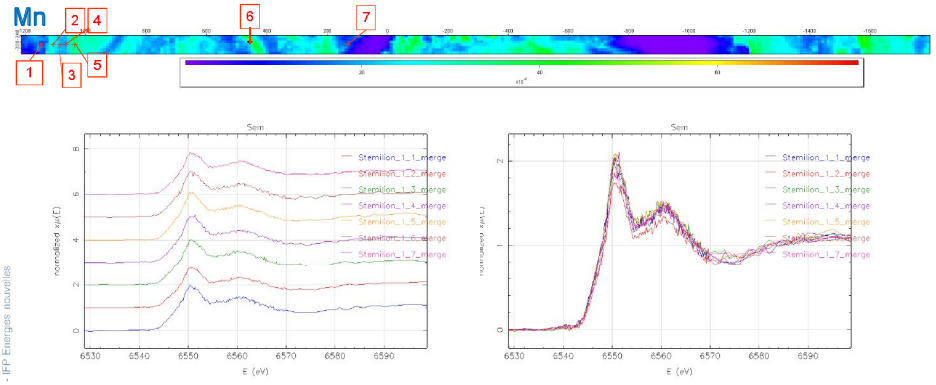
St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1_Point 1 à 6 : spectres XANES



St-Emilion_1 : 7h d'altération

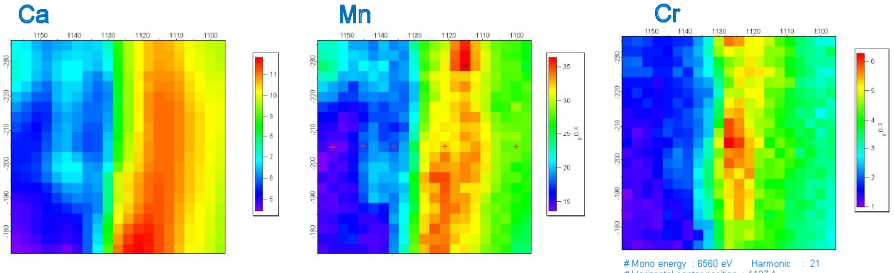
- St-Emilion_1_Point 1 à 6 : spectres XANES



© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération



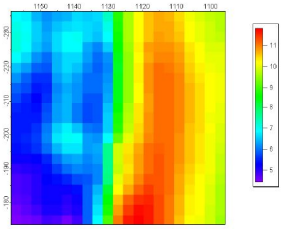
Mono energy : 6560 eV Harmonic : 21
Horizontal center position : 1127.1
Horizontal width : 60
Horizontal step : 3
Vertical center position : -204.8
Vertical width : 60
Vertical step : 3
Acquisition time (sec) : 10
Sample depth : -1436.6
Sample angle : Alpha = 39.997
Sample angle : Beta = 90
Start_ROI, End_ROI, Tag
ROI #1 : 1206 , 1250 , Mn
ROI #2 : 765 , 810 , Ca
ROI #3 : 1110 , 1150 , Cr

© 2013 - IFP Energies nouvelles

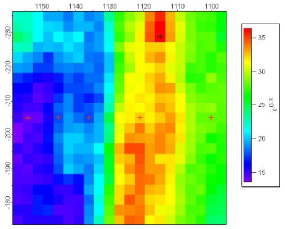
St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

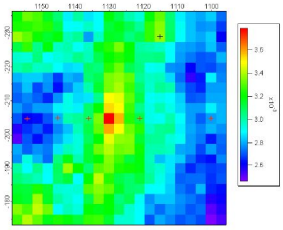
Ca



Mn



Mn / Ca

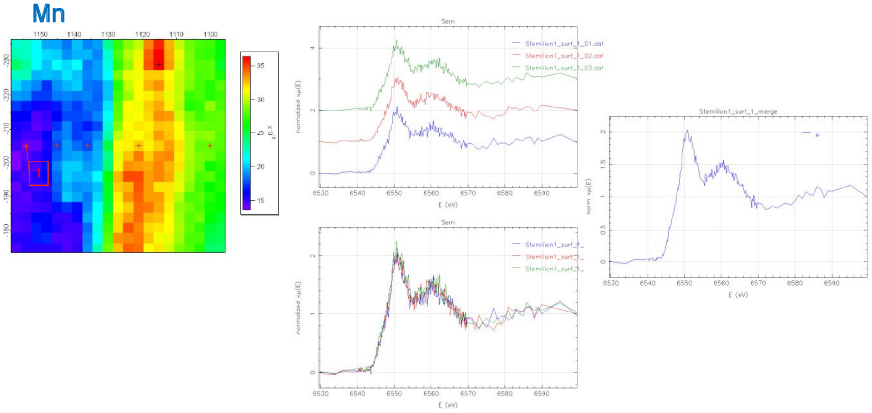


© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

Mn



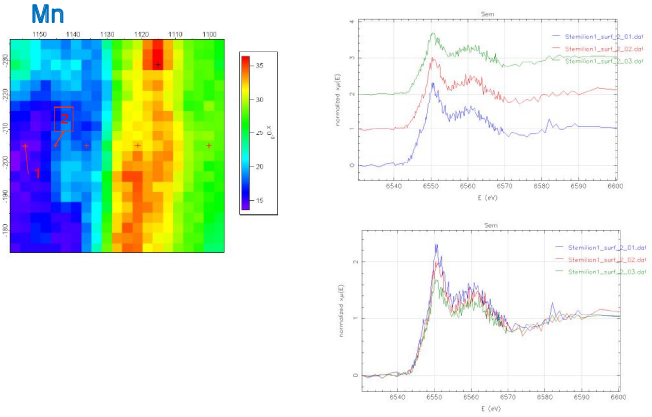
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

Mn

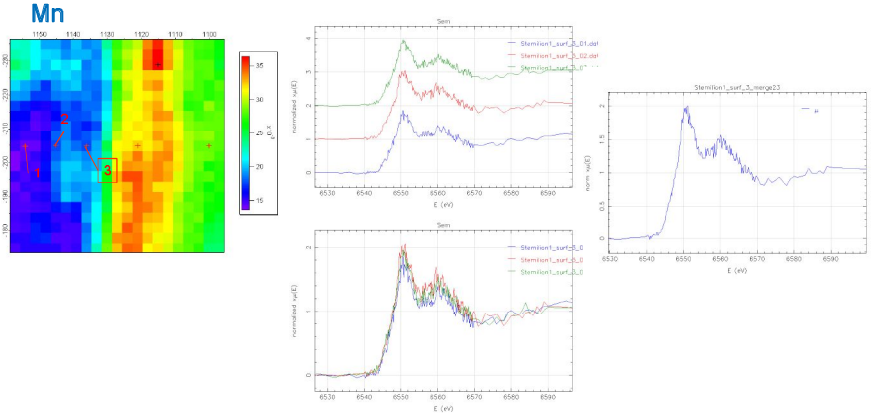


© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

Mn



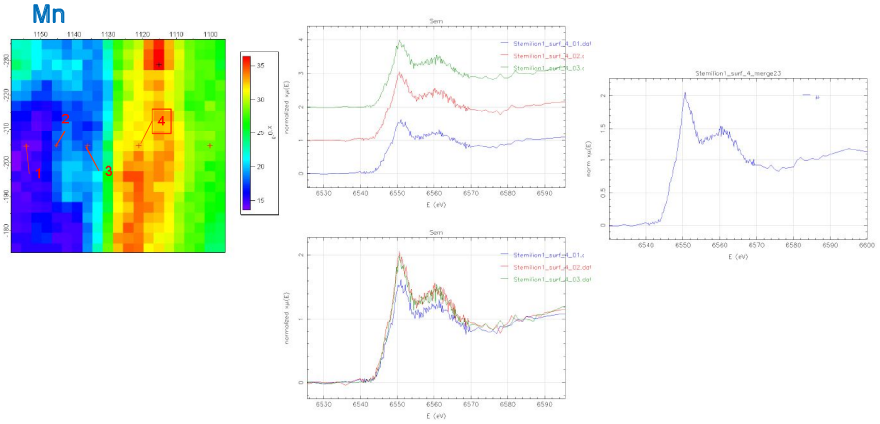
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

Mn

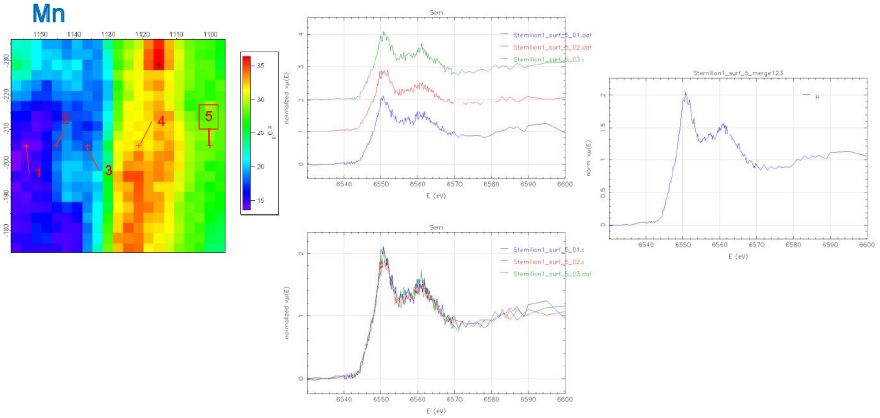


© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

Mn



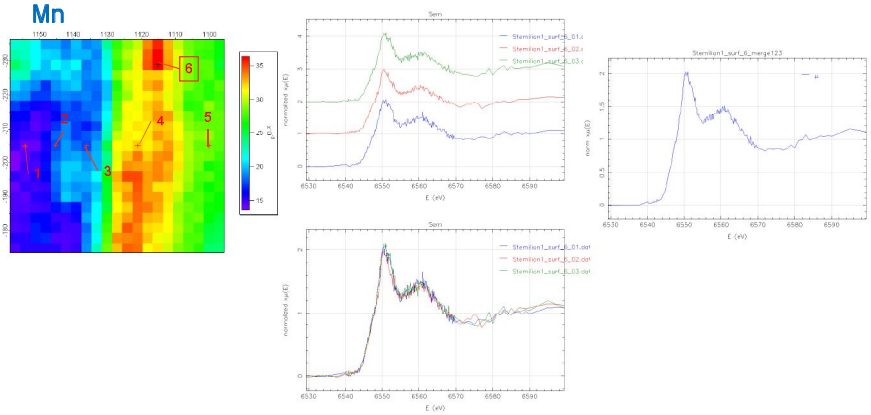
© 2013 - IFP Energies nouvelles

Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

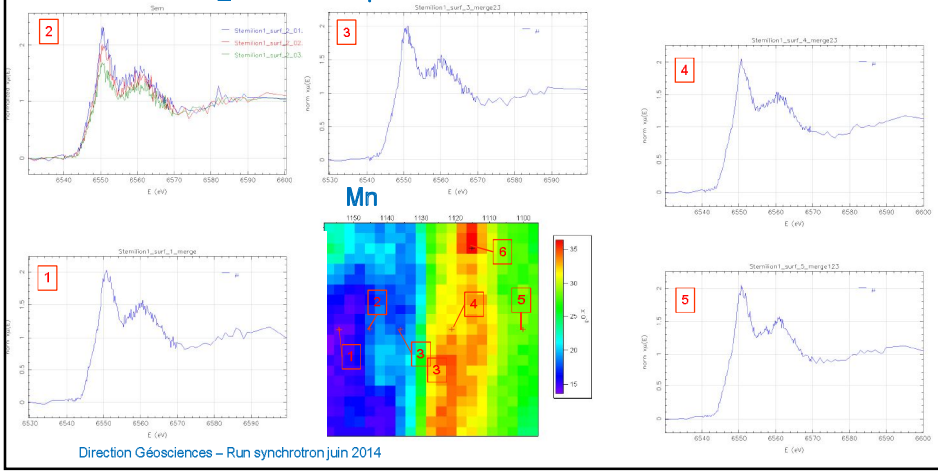
Mn



© 2013 - IFP Energies nouvelles

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

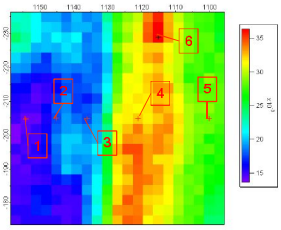


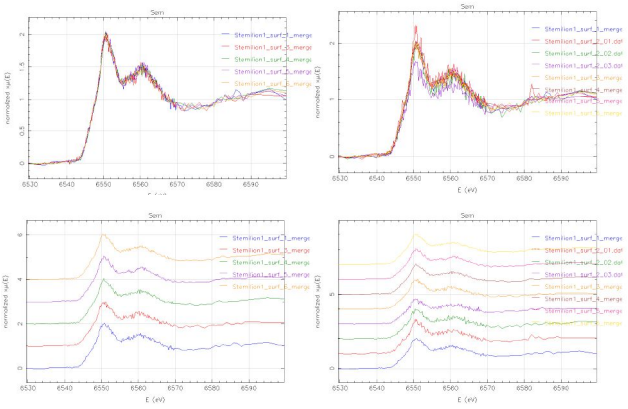
Direction Géosciences – Run synchrotron juin 2014

St-Emilion_1 : 7h d'altération

- St-Emilion_1 : zoom sur point d'intérêt au niveau surface d'altération

Mn





© 2013 - IFP Energies nouvelles

Références

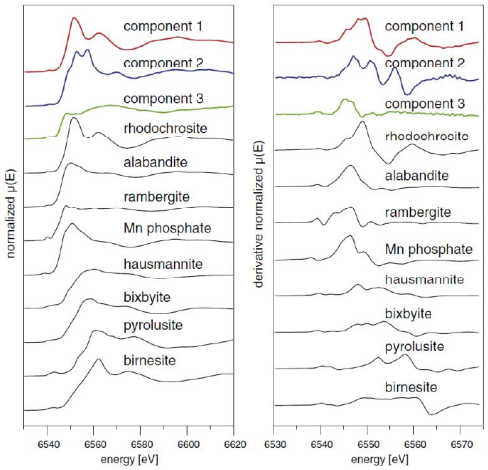
- Bixbyite : $(Fe^{3+},Mn^{3+})_2O_3$
- Brownite : ?
- Chalcophanite : $(Zn,Fe^{2+},Mn^{2+})Mn^{4+}{}_3O_7.3H_2O$
- Hollandite : $Ba(Mn^{4+},Mn^{2+})_8O_{16}$
- Manganite : $Mn^{3+}O(OH)$
- $Mn^{2+}O$
- Purpurite : $(Mn^{3+}, Fe^{3+})PO_4$
- Pyrolusite : $Mn^{4+}O_2$
- Rhodochrosite : $Mn^{2+}CO_3$
- Spinel : $MgAl_2O_4$

© 2013 - IFP Energies nouvelles

Bibliographie

- Redox-dependent changes in manganese speciation in Baltic Sea sediments from the Holocene Thermal Maximum: An EXAFS, XANES and LA-ICP-MS study (Lenz et la., 2014)

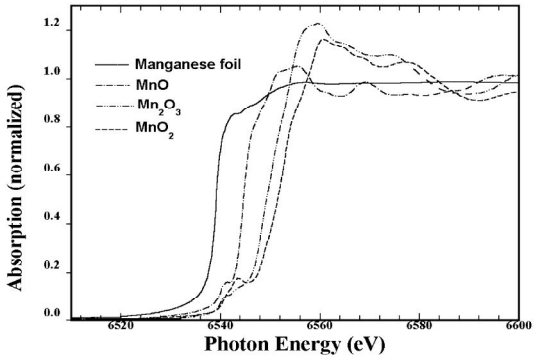
- **Bixbyite : $(Fe^{3+},Mn^{3+})_2O_3$**
- **Pyrolusite : $Mn^{4+}O_2$**
- **Rhodochrosite : $Mn^{2+}CO_3$**
- **Alabandite : $Mn^{2+}S$**
- **Rambergite : $Mn^{2+}S$**
- **Mn phosphate : $Mn_3^{2+}(PO_4)_2$**
- **Hausmannite : $Mn^{2+}Mn^{3+}{}_2O_4$**
- **Birnesite : $(Na_{0.3}Ca_{0.1}K_{0.1})(Mn^{4+},Mn^{3+})_2O_4 \cdot 1.5\ H_2O$**



© 2013 - IFP Energies nouvelles

Bibliographie

- Manganese K-edge XANES studies of Mn speciation in Lac des Allemands as a function of depth (Stuebena et al., 2003)



© 2013 - IFP Energies nouvelles

UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS CITÉ

UTILISATION DES ISOTOPES STABLES DU CHLORE POUR LE TRAÇAGE DES PROCESSUS GENERES PAR L'INJECTION DE CO_2 AU SEIN D'UN RESERVOIR GEOLOGIQUE

Résumé

Dans le cadre du stockage géologique du CO_2 ou de la récupération assistée de pétrole (EOR-CO_2), l'injection de CO_2 dans un réservoir identifié à cet effet n'a rien d'un processus anodin : les impacts sur la roche hôte peuvent dégrader son injectivité et menacer l'intégrité du stockage. L'injection de CO_2 implique en effet des réactions géochimiques entre le CO_2, la saumure réactive mobile et la roche réservoir conduisant à des modifications de ses propriétés pétrophysiques (porosité et perméabilité). Un monitoring de ces modifications, encore inaccessibles aujourd'hui par les techniques « classiques », apparaît donc primordial pour assurer la qualité et la sécurité du stockage. Nous proposons ainsi dans le cadre de cette thèse d'envisager l'utilisation du chlore et de ses isotopes comme indicateurs des processus physicochimiques occasionnés par une injection de CO_2. L'ion chlorure Cl^- est en effet un élément conservatif et ubiquiste dans les eaux des réservoirs, et le rapport de ces isotopes stables ($\delta^{37}Cl$) est connu pour être modifié par différents processus tels que la diffusion, la filtration ionique, la précipitation de sel, ou encore lors de réactions impliquant des changements de phase.

La méthodologie adoptée a consisté à investiguer les effets des différents processus générés par une injection de CO_2 sur le signal isotopique de Cl dans les fluides des réservoirs. Des expériences en autoclaves ont ainsi été réalisées afin d'étudier le partitionnement de l'élément entre une saumure et le CO_2 supercritique. Si une dépendance du coefficient de partage $D^{CO2/liq}$ avec la densité du CO_2 a pu être mesurée, les faibles quantités de chlore solubilisées dans le CO_{2SC} n'ont en revanche pas permis de procéder à des analyses isotopiques. Toutefois, ces résultats indiquent qu'un éventuel fractionnement isotopique induit par le processus en question n'aura qu'un impact négligeable sur la composition isotopique des eaux de formation. Nous avons également mené des expériences de migration d'une saumure réactive par advection (banc de percolation ICARE1, Université de Montpellier) et par diffusion (cellule développée à IFPEN) en vue d'étudier le comportement isotopique de Cl au cours du transport. Aucune évolution de $\delta^{37}Cl$ n'a été mesurée au cours des expériences de percolation (le transport advectif est conservatif), et les effets de la diffusion restent encore à évaluer et à mettre en relation avec les évolutions des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux observées (ici un carbonate de Lavoux). Des expériences de séchage de milieux poreux initialement saturés en saumure ont été réalisées en vue de reproduire les processus impliqués au cours du phénomène de *drying out* (assèchement et précipitation de sel) aux abords d'un puits d'injection. Les profils de concentration en Cl et de $\delta^{37}Cl$ mesurés le long des échantillons de roche ont permis de mettre en évidence un processus rétro-diffusion des isotopes généré par un gradient de concentration entre le sel précipité au niveau de la surface évaporative et l'intérieur du milieu poreux. Le coefficient de diffusion D_e et le facteur de fractionnement α_{diff} obtenus *via* la modélisation de nos données expérimentales ont par ailleurs permis d'identifier une composante advective venant se surimposer au processus de rétro-diffusion en question. Ces différentes études expérimentales ont ainsi permis d'identifier des processus capables de fractionner potentiellement les isotopes du chlore dans un réservoir de stockage de CO_2. Dans le cadre d'une application à visée de monitoring de site, il convient en effet d'établir l'impact de chacun de ces processus sur le signal isotopique dans les eaux de formation.

Mots clés : stockage du CO_2, isotopes stable du chlore, fractionnement isotopique, porosité, perméabilité, réservoir

Abstract

Injection of CO_2 into geological formations (in the scope of carbon dioxide capture and storage or CO_2 based enhanced oil recovery) leads to perturbation of the geochemical system equilibrium between the porous rock and the formation waters. Coupled physical and chemical processes thus occur along the injected CO_2 pathway in the reservoir, from near well-bore regions to further regions, and may have consequences on the reservoir petrophysical properties (porosity and permeability). Assessing the extent of these properties variations in the reservoir is crucial regarding injectivity and containment safety issues during massive CO_2 injection over decades. We thus propose to test the possibility that chlorine isotopes could be used as a geochemical tool to assess the physicochemical processes generated by CO_2 injection. Indeed, chloride is a conservative element and a major component of reservoir brines, and it is already known that several processes occurring in natural environments, such as diffusion, ionic filtration, salt precipitation or phase change, can modify the ratio of its two stable isotopes ($\delta^{37}Cl$).

In order to test this possibility, several types of experiments were performed in the course of this PhD Thesis to investigate the effects of the different processes generated by a CO_2 injection. Autoclave experiments were performed to study the partitioning of Cl between a brine and supercritical CO_2. A relation between the partitioning coefficient $D^{CO2/liq}$ and CO_2 density was observed, but the little amount of dissolved Cl in the CO_2 phase precluded isotopic analyses. However, these experimental results indicate that there will be no remarkable effect of any isotope fractionation due to this process on the isotope composition of formation waters. We also conducted reactive brine migration experiments to study Cl isotope behavior during advective transport (ICARE1 percolation apparatus in Montpellier University) or diffusive transport (diffusion cell developed at IFPEN). No change in $\delta^{37}Cl$ value was measured during percolation experiments (conservative transport process), and diffusion effect on isotope composition still needs to be evaluated with regard to the observed evolution of porous media hydrodynamics properties. Drying experiments of initially brine saturated porous media were performed to reproduce the processes occurring during drying out and salt precipitation phenomena near an injection well. Cl concentration and $\delta^{37}Cl$ profiles measured in the rock samples have highlighted a Cl-isotopes retrodiffusion process generated by a concentration gradient between the salt precipitated on the evaporative surface and inside the porous sample. The diffusion coefficient D_e and diffusive fractionation factor α_{diff} obtained from modeling of our experimental data have allowed us to identify a retro-advection process occurring together with the retrodiffusion process during drying of the porous medium. These different experimental studies have allowed us to identify the phenomena which could be responsible of a chlorine isotope fractionation in a CO_2 storage reservoir. In the context of a site monitoring application, it is necessary to establish the impact of each of these processes on the isotopic signal of formation waters.

Keywords : CO_2 storage, chlorine stable isotopes, isotope fractionation, porosity, permeability, reservoir