



**HAL**  
open science

# Utilisation des méthodes de polarisation spontanée et polarisation provoquée pour la détection de CO en milieu poreux carbonaté

Aurélien Cherubini

► **To cite this version:**

Aurélien Cherubini. Utilisation des méthodes de polarisation spontanée et polarisation provoquée pour la détection de CO en milieu poreux carbonaté. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2019. Français. NNT : 2019BOR30005 . tel-02117492

**HAL Id: tel-02117492**

**<https://theses.hal.science/tel-02117492>**

Submitted on 2 May 2019

**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.



# THÈSE

Présentée à

L'Université Bordeaux Montaigne

Par **Aurélien CHERUBINI**

École doctorale Montaigne Humanités

Discipline : Sciences et Technologies

Spécialité : Sciences de la Terre

## UTILISATION DES MÉTHODES DE POLARISATION SPONTANÉE ET POLARISATION PROVOQUÉE POUR LA DÉTECTION DE CO<sub>2</sub> EN MILIEU POREUX CARBONATÉ

Soutenue le 25 Mars 2019

À IFP Énergies Nouvelles

### JURY

Guy Marquis	Pr. Université de Strasbourg - EOST	Rapporteur
Philippe Cosenza	Pr. Université de Poitiers	Rapporteur
Philippe Pézard	Pr. Université de Montpellier	Examineur
Corinne Loisy	Pr. ENSEGID – Bordeaux INP	Examineur
Olga Vizika-Kavvadias	Dir. Direction géosciences - IFPEN	Examineur
Damien Jougnot	CR CNRS - Université Pierre et Marie Curie	Examineur
Adrian Cerepi	Pr. ENSEGID – Bordeaux INP	Directeur
Bruno Garcia	HDR - IFPEN	Promoteur



## Résumé

Les méthodes géophysiques non intrusives sont requises pour caractériser la zone vadose, les réservoirs d'hydrocarbures, ou les sites de stockages de CO<sub>2</sub>. Nous analysons l'impact d'une injection de CO<sub>2</sub> gazeux sur la conductivité électrique et les propriétés électrocinétiques des roches carbonatées partiellement ou totalement saturées grâce aux méthodes de polarisations provoquée et spontanée. Les données sont analysées au regard de mesures effectuées sur une roche chimiquement neutre, vis-à-vis du CO<sub>2</sub>, c'est-à-dire, un grès de Fontainebleau. Nous comparons également nos résultats aux données de la littérature. Le coefficient de couplage électrocinétique est un paramètre clé, dont nous allons étudier la dépendance vis-à-vis de la saturation, sujet hautement débattu de nos jours. En utilisant la méthode de polarisation spontanée, nous étudions les relations entre le coefficient de couplage électrocinétique, la pression capillaire ainsi que la perméabilité relative au sein de roches carbonatées. Un système expérimental a été élaboré pour mesurer simultanément la perméabilité relative, l'indice de résistivité et le coefficient de couplage électrocinétique en écoulement diphasique de type eau-gaz, en fonction de la saturation en azote ou en dioxyde de carbone. Les résultats sont comparés à des modèles théoriques basés sur les approches de Brooks et Corey et van Genuchten, dont les exposants nous permettent d'ajuster les données avec les modèles de pression capillaire avec succès. Les échantillons sont saturés avec des saumures de différentes compositions, dont les ions sont mono- ou divalents et pour lesquelles la force ionique est comprise entre 10<sup>-4</sup> et 10<sup>0</sup> Mol L<sup>-1</sup>. La valeur absolue du coefficient de couplage électrocinétique augmente lorsque la force ionique de la solution diminue, ce qui a déjà été observé dans les roches gréseuses. Le potentiel zêta a été calculé en utilisant une version modifiée de l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski, qui prend en compte les effets liés à la conductivité de surface. Comme pour le coefficient de couplage, la valeur absolue du potentiel zêta chute lorsque la force ionique augmente. Nous nous intéressons également aux effets liés à une injection de CO<sub>2</sub> et à la dissolution de la calcite sur la valeur de ce potentiel zêta. Enfin, nous utilisons la méthode de polarisation provoquée pour déterminer l'influence de la conductivité de l'eau porale sur la conductivité électrique complexe, la chargeabilité normalisée ainsi que le temps de relaxation en milieu carbonaté non saturé. Nous montrons que ces paramètres peuvent être considérés comme des paramètres de polarisation de la double couche électrique lorsque la conductivité de l'eau porale est comprise entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>0</sup> S m<sup>-1</sup>.

## Abstract

Minimally intrusive geophysical methods are required to characterize both the vadose zone of the Earth, hydrocarbon reservoirs and CO<sub>2</sub> sequestration. We investigate the impact of gaseous CO<sub>2</sub> on both electrical conductivity and electrokinetic properties of limestones under saturated and unsaturated conditions, using the spectral induced polarization and the self-potential methods. These data are contrasted with measurements performed on a Fontainebleau sandstone and data from the literature. That said, the dependence of a key parameter, the streaming coupling coefficient, with the saturation remains highly debated. Using the self-potential method, we explore the relationship between the streaming potential coupling coefficient, the capillary pressure curves and the permeability in carbonate rocks characterized by distinct textures. A new core flooding system is used to measure simultaneously both the relative permeability, the resistivity index and the streaming potential coupling coefficient in steady-state two-phase flow conditions as a function of the saturation with CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>. The results are compared with a recently developed theoretical model, which can accommodate either the Brooks and Corey or the van Genuchten models for the capillary pressure curves. Saturation was achieved with monovalent and divalent brines with ionic strength ranging from  $1 \times 10^{-3}$  Mol L<sup>-1</sup> to  $1 \times 10^0$  Mol L<sup>-1</sup>. The magnitude of the coupling coefficient increases with decreasing ionic strength similarly to the trend observed for sandstones. The zeta potential has been calculated at full saturation using a modified version of the Helmholtz-Smoluchowski equation that accounts for surface electrical conductivity. Under atmospheric conditions, the magnitude of the zeta potential is decreasing with the increase of the ionic strength. We also investigate the effects of a CO<sub>2</sub> release and the calcite dissolution on the magnitude of the zeta potential. Finally, we use the spectral induced polarization method to determine the pore water conductivity effects on the complex electrical conductivity, the normalized chargeability and the main relaxation time during drainage in a clay free limestone. We also show evidences that these parameters could be considered as polarization parameters of the electrical double layer in the pore water conductivity range  $10^{-3}$  -  $10^0$  S m<sup>-1</sup>.

## *Remerciements*

Je tiens tout d'abord à vous remercier, Adrian et Bruno, pour la qualité de votre encadrement, tant sur l'aspect scientifique que managérial. Le bon déroulement de cette thèse est en grande partie dû à vous et à la confiance que vous m'avez accordé durant ces trois années. Vous avez parfaitement su comprendre mon besoin d'autonomie et être présent lorsqu'il le fallait. Merci encore !

Hervé, tu as longtemps été mon binôme de labo et j'ai eu un grand plaisir d'apprendre à tes côtés. Tes compétences, ta pédagogie, ainsi que ton sens de la débrouillardise ont sans aucun doute été l'une des pierres angulaires de mes travaux. Un grand merci !

Je tiens également à remercier André Revil pour ses précieux conseils, son implication, ainsi que sa grande disponibilité.

Merci à Philippe Cosenza et Guy Marquis pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ces travaux, mais également Corinne Loisy, Olga Vizika-Kavvadias, Damien Jougnot et Philippe Pézard qui ont assumé l'examen de ma thèse.

Merci les mecs, Matthieu, Nico, Christo pour m'avoir poussé dans mes ultimes retranchements lors de nos séances sportives quotidiennes. Ce bol d'air au boulot a fortement contribué à mon épanouissement et m'a (presque) fait apprécier les paysages du 9-2 ! Merci à toi aussi, Claire, pour ta bonne humeur quasi contagieuse, ton aide précieuse, et la découverte du 39 ! Merci à vous, Imane et Hamza pour votre gentillesse et les moments de détente au bureau. Merci Cédric pour tous ces moments passés autour de bons Bordeaux et Bourgogne ! Merci également à nos adorables anciennes thésardes/collègues, Juju, Laura, Isa, Virginie, Aurély. Votre allant fut précieux pour moi. Je n'oublie pas non plus mes amis de longues date qui m'ont grandement soutenu depuis notre cher sud-ouest.

Marie, tu m'as accompagné tout au long de cette thèse dans les bons et les très bons moments. Ta lucidité, tes conseils, et tout simplement ton éternel soutien m'ont été des plus précieux.

Enfin, je remercie mes parents ainsi que ma famille pour leur soutien sans faille. L'aboutissement de ces travaux, et plus généralement de mon cycle d'études n'auraient pas eu la même finalité sans leur aide. Un grand merci à vous !

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>1</b>
<b>I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHÉNOMÈNES DE POTENTIEL SPONTANÉ ET DE POTENTIEL PROVOQUÉ DANS LES MILIEUX POREUX .....</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCTION DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>3</b>
<b>2. LA MÉTHODE DE POTENTIEL SPONTANÉ .....</b>	<b>3</b>
A. Origines des potentiels.....	5
B. Le phénomène d'électrofiltration .....	7
a. La double couche électrique .....	7
b. Équations constitutives .....	9
(1) Notion de conductivité électrique.....	9
(2) Potentiel d'électrofiltration en milieu poreux .....	10
C. Le coefficient de couplage électrocinétique .....	11
a. Influence de la saturation .....	12
(1) L'approche de Brooks et Corey (1964).....	14
(2) L'approche de van Genuchten (1980).....	15
b. Influence de la salinité .....	15
c. Influence de la densité de charge .....	16
<b>3. LA POLARISATION SPECTRALE INDUITE .....</b>	<b>19</b>
A. Équations constitutives.....	19
B. Origine des signaux.....	20
a. Polarisation de la double couche électrique .....	21
(1) Polarisation de la couche de Stern .....	21
(2) Polarisation de la couche diffuse.....	24
b. Polarisation de membrane .....	25
c. Polarisation d'interface.....	26
C. Modèles en polarisation provoquée spectrale .....	26
a. Modèle de Debye.....	26
b. Modèle de Cole-Cole .....	27
D. Un paramètre majeur : le temps de relaxation .....	28
a. Effet de la taille des grains et des seuils de pores .....	28
b. Effet de la saturation .....	30
<b>4. CONCLUSIONS PARTIELLES DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>31</b>
<b>II. MATÉRIELS ET MÉTHODES UTILISÉS .....</b>	<b>33</b>
<b>1. CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS CARBONATÉS .....</b>	<b>33</b>
A. Caractéristiques géologiques et pétrographiques des échantillons.....	33
B. Caractéristiques pétrophysiques.....	35
<b>2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET EXPÉRIENCES .....</b>	<b>39</b>
A. Présentation du montage expérimental .....	39
B. Contrôle de l'état de saturation .....	41

C.	Mesures en polarisation spontanée .....	42
a.	Dispositif de mesure PS.....	42
b.	Processus de monitoring de la salinité en milieu souterrain (brevet) .....	43
D.	Mesures en polarisation provoquée .....	66
E.	Conclusions partielles .....	67

### **III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS ..... 69**

#### **1. DÉTERMINATION DE PROPRIÉTÉS PÉTROPHYSIQUES À PARTIR DE LA MÉTHODE PS EN MILIEU POREUX CARBONATÉ ..... 69**

A.	Objectifs de l'étude.....	69
B.	Influence de la saturation sur le potentiel d'électrofiltration en milieu poreux carbonaté (article publié).....	70
C.	Prédiction des propriétés de transport en milieux poreux carbonaté à partir de phénomènes électrocinétiques (article publié).....	92
D.	Effet de la nature de l'électrolyte sur le potentiel d'électrofiltration .....	116
E.	Conclusions partielles et perspectives sur la méthode PS .....	120

#### **2. OBSERVATION ET QUANTIFICATION DES EFFETS DU CO<sub>2</sub> SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET ÉLECTROKINÉTIQUES DES ROCHES CARBONATÉES PAR LES MÉTHODES DE POLARISATION PROVOQUÉE (PP) ET DE POLARISATION SPONTANÉE (PS)..... 122**

A.	Objectifs de l'étude.....	122
B.	Influence du CO <sub>2</sub> sur la conductivité électrique et le potentiel d'électrofiltration des roches carbonatées (article accepté) .....	123
C.	Utilisation de la méthode polarisation provoquée pour détecter les fuites souterraines de CO <sub>2</sub> : Effets sur la double couche électrique des carbonates 151	
D.	Conclusions partielles et perspectives sur les méthodes géoélectriques pour caractériser une injection de CO <sub>2</sub> <i>in situ</i> .....	168

### **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES ..... 171**

### **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES HORS ARTICLES ..... 173**

## Table des illustrations (hors articles)

- Figure 1.** Anomalies PS enregistrées autour a) d'un feu de mine de charbon (20mV entre chaque ligne), dans le Colorado (Corwin et Hoover, 1979) et b) autour du volcan Mihara, au Japon (Onizawa *et al.*, 2009)..... 4
- Figure 2.** Acquisition de données PS au sein d'un puits pétrolier dans l'Indiana (USA), avant et après injection d'eau au sein du puits (Jackson *et al.*, 2012)..... 4
- Figure 3.** Représentation schématique du phénomène d'électrofiltration au sein d'un tube capillaire de rayon  $r_c$ . Le courant convectif  $I_{conv}$  (décrit par la loi de Poisson) induit par le déplacement d'un fluide est contrebalancé par un courant de conduction  $I_{cond}$  (décrit par la loi d'Ohm). ..... 7
- Figure 4.** Modèle des multicouches électriques présentes à l'interface solide/fluide (Revil *et al.*, 2007). Du minéral vers le centre des pores : la couche de Stern, la couche diffuse, l'électrolyte libre..... 9
- Figure 5.** Schéma simplifié d'un milieu poreux à différents stades de saturation. La phase mouillante et initialement présente est de l'eau (zone grise), tandis que la phase non mouillante qui est injectée dans l'échantillon est du gaz (zone blanche). Les profils de saturation sont également indiqués à titre indicatif durant l'avancée du panache gazeux. Le gaz ne peut pas évacuer toute l'eau présente dans l'échantillon. Cet état est représenté par la ligne en traits pointillés du derniers encart (en bas) et il symbolise la saturation irréductible en eau. .... 14
- Figure 6.** Coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité (tiré de Vinogradov *et al.*, 2010), où les auteurs ont réalisé une régression (droite en traits pointillés) à partir de données de la littérature. Toutes les données ont été calculées sur des roches siliceuses, consolidées ou non. Le coefficient de couplage électrocinétique décroît nettement lorsque la salinité augmente. .... 16
- Figure 7.** Distribution des espèces ioniques dans deux milieux poreux identiques, à saturations différentes. Les interfaces solide/eau, ainsi que eau/air sont ici chargées négativement ( $X^-$ ). Les contre-ions (chargés positivement) sont dénotés par  $M^+$  et leurs ions associés par  $A^-$ . a) Plus le milieu poreux est saturé, plus la densité volumétrique de charges  $Q_v$  sera faible. b) Au contraire, moins le milieu sera saturé, plus  $Q_v$  sera important (Revil *et al.*, 2007)..... 17
- Figure 8.** Dispersion diélectrique des différents types de polarisation (Modifié, d'après Poley *et al.*, 1978). ..... 21
- Figure 9.** Polarisation d'un grain de silice en solution. a) Double couche électrique à l'équilibre. b) Application d'un champ électrique (E) créant un moment dipolaire associé au transfert de contre-ions dans la couche de Stern et la couche diffuse, autour d'un grain de silice (Revil *et al.*, 2014). ..... 22
- Figure 10.** Dépendance de la conductivité de surface spécifique de la couche de Stern vis-à-vis de la conductivité de l'électrolyte. Modèle de la triple couche électrique et influence des protons selon Skold *et al.* (2011)..... 24
- Figure 11.** Représentation schématique de la polarisation de membrane (Vaudelet, 2011). Accumulation de charge au niveau où les doubles couches électriques des deux grains en question se superposent. .... 25
- Figure 12.** Polarisation d'interface dans un sol contenant les trois états principaux de la matière (solide, liquide, gaz). Accumulation des charges au niveau des interfaces durant l'application d'un champ électrique (Chen et Or, 2006). .... 26
- Figure 13.** Circuits électriques équivalent au modèle de Cole-Cole, en termes de a) constante diélectrique et b) conductivité (Tarasov et Titov, 2013)..... 27
- Figure 14.** Comparaison des modèles de Revil et Florsch (2010) et Revil *et al.* (2012) servant à prédire le temps de relaxation de Cole-Cole en fonction a) de la taille

	des grains, sur la base des données de Schwarz (1962) et b) de la taille des seuils de pore.....	30
<b>Figure 15.</b>	Influence de la saturation sur la constante de temps de Cole-Cole (Revil <i>et al.</i> , 2012). .....	31
<b>Figure 16.</b>	Photographies de lames minces à différentes échelles concernant six des échantillons investigués. Le calcaire des Estailades (ESTA 2) présente majoritairement des algues rouges et un ciment sparitique fibreux en scalénoèdre (d'origine météorique) le long des parois de dissolution. Les calcaires de Brauvilliers (BRAU 1109(1) ; BRAU 508(2)) sont quant à eux exclusivement composés d'oolites et de ciment sparitique fibreux en aiguille (origine marine) aux bordures des oolites. Des signes de compaction mécanique sont notamment visibles avec l'éclatement cortical des oolites. Une porosité primaire intergranulaire et secondaire de dissolution (porosité vacuolaire/de moule) caractérisent ces carbonates. Le calcaire RFF (2) présente majoritairement des foraminifères avec une abondance marquée de miliolites et des rares grains de quartz. Un ciment sparitique syntaxique autour des fragments d'échinoderme conjugué à une matrice micritique autour des grains. Les calcaires de Lavoux (LAV 506(1) ; LAV 1344(2)) sont majoritairement micritisés et présentent des foraminifères benthiques divers et des fragments d'échinodermes. ....	34
<b>Figure 17.</b>	Vérification de l'homogénéité des carottes carbonatées sous scanner. Seul le calcaire de Tavel (faciès crayeux) présente une homogénéité moindre (figure du haut). Les coupes coronales et sagittales sont également présentes (figure du bas), reflétant les différences de densités à l'intérieur de chaque carotte. .	36
<b>Figure 18.</b>	Histogrammes représentant la répartition des tailles de seuil de pore pour les échantillons BRAU 2, ESTA 2, RFF 2, LAV 1 et STE 1. Le diamètre médian ( $D_{50}$ ) semble être fonction de la perméabilité ( $R^2 = 0.83$ ). Nos données sont comparées à des données de la littérature effectuées sur des grès ou des shales (Nelson, 2005), ainsi que des matériaux divers (Gao et Hu, 2013).....	38
<b>Figure 19.</b>	Dispositif utilisé lors des expériences d'écoulements diphasiques. a) Corps de la cellule d'écoulement. b) disposition des spirales d'entrée et de sortie contre l'échantillon. La gaine thermo-rétractable est souple et va se plaquer contre les parois de l'échantillon lors de l'application d'une pression extérieure. c) photographie des spirales d'entrée et de sortie, qui tiennent également le rôle d'électrodes de mesures dans le cadre d'un montage en polarisation spontanée. ....	40
<b>Figure 20.</b>	Schéma simplifié du montage expérimental. a) Disposition des systèmes de mesures (impédancemètre, multiplexeur, burette graduée), des systèmes d'injection (pompes, bouteilles de gaz) et du système d'acquisition vis-à-vis de la cellule d'écoulement (tiré de Cherubini <i>et al.</i> , 2018). b) Schéma d'une spirale d'injection qui va venir se plaquer contre la section d'une carotte. Le gaz est injecté au centre de la spirale, tandis que la saumure sera injectée en périphérie. ....	40
<b>Figure 21.</b>	Contrôle de la saturation en temps réel lors d'une expérience de drainage sur l'échantillon ESTA 3. Les courbes de références servant de repères pour calculer les saturations intermédiaires ont été établies au préalable ( $S_w = 100\%$ en rouge et $S_w = 0\%$ en noir). ....	41
<b>Figure 22.</b>	Migration du gaz (coloris vert) pour différents états de saturation ( $S_w$ ) lors d'une phase de drainage sur l'échantillon ESTA 3. ....	42
<b>Figure 23.</b>	Comparaison entre le voltage (courbe rouge) et la pression (courbe noire) en fonction du temps (graphique du haut) entre les faces d'entrée et de sortie de la carotte ESTA 2 (haut). Corrélation linéaire entre $\Delta V$ et $\Delta p$ pour la même carotte. La pente de la droite représente le coefficient de couplage électrocinétique (graphique du bas). ....	43
<b>Figure 24.</b>	Schéma simplifié du système de mesure en polarisation provoquée. Les	

- électrodes d'injection de courant sont placées sur les faces de l'échantillon (sections A et B), tandis que les électrodes de mesures peuvent être placées sur les sections B, C, D et E..... 66
- Figure 25.** Réponse de l'impédancemètre (ronds noirs) au regard a) d'un fil d'étain et b-d) de circuits imprimés de résistances et conductances connues. Les modèles RLC théoriques associés à chaque circuit sont représentés par les traits en pointillés..... 67
- Figure 26.** Propriétés électrocinétiques d'un granite avec des électrolytes de différente nature (Morgan *et al.*, 1989). a) Coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la résistivité pour des électrolytes de type KOH, KCl, NaCl, HCl et CaCl<sub>2</sub>. b) Potentiel zêta en fonction de la résistivité pour les mêmes électrolytes que précédemment..... 116
- Figure 27.** Calcul du coefficient de couplage électrocinétique dans le calcaire des Estailades pour quatre salinités différentes (0.05 ; 0.3 ; 1.0 et 10.0 g L<sup>-1</sup>). Cinq électrolytes différents ont été utilisés (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O et BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)..... 117
- Figure 28.** Calcul du coefficient de couplage électrocinétique dans le grès de Fontainebleau pour quatre salinités différentes (0.05 ; 0.3 ; 1.0 et 10.0 g L<sup>-1</sup>). Quatre électrolytes différents ont été utilisés (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> et CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)..... 118
- Figure 29.** Valeur absolue du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la force ionique de la solution dans a) le calcaire des Estailades et b) le grès de Fontainebleau. Les paramètres d'ajustement  $\alpha$  et  $\beta$  des modèles empiriques de Vinogradov *et al.* (2010) ou Cherubini *et al.* (2018) (Eq. III.1.C.25) sont donnés dans les tableaux c) pour le calcaire et d) pour le grès, en fonction du type d'électrolyte utilisé..... 119
- Figure 30.** Densité de charge en fonction de la force ionique pour le calcaire des Estailades. Des électrolytes monovalents (ronds) ou divalents (triangles) ont été utilisés. Le modèle de densité de charge de Guarracino et Jougnot (2018) (Eq. I.37) est tracé en traits pointillés en utilisant la tendance du potentiel zêta des roches siliceuses (Jaafar *et al.*, 2009) et en trait plein en utilisant la tendance du potentiel zêta des roches carbonatées (Cherubini *et al.*, 2018). 119
- Figure 31.** Diamètre du seuil de pore pour différents matériaux (figure modifiée de Nelson, 2009). Les diamètres moyens des seuils de pore mesurés sur nos carbonates ont été ajoutés à la figure initiale, ainsi que la longueur de debye calculée avant drainage au CO<sub>2</sub> du calcaire des Estailades (rond jaune) et après drainage au CO<sub>2</sub> (rond rouge). La longueur de Debye diminue lorsque la force ionique de la solution augmente. Nous notons que les longueurs de Debye calculées sont du même ordre de grandeur que les diamètres de seuil de pore des minéraux argileux (1-10 nm). ..... 169
- Figure 32.** Scenarii de l'évolution de la longueur de Debye (épaisseur de la double couche électrique) pour a) un calcaire argileux n'étant pas drainé avec du CO<sub>2</sub> et b) en présence de CO<sub>2</sub>. Il en est de même pour un calcaire pur (non argileux) c) sans CO<sub>2</sub> et d) avec CO<sub>2</sub>. ..... 170

<b>Tableau 1.</b> Modèles de la littérature reliant la saturation et le coefficient de couplage relatif.....	12
<b>Tableau 2.</b> Age géologique, provenance, milieu de dépôt et classification (Folk et Dunham) des calcaires investigués. ....	34
<b>Tableau 3.</b> Caractéristiques pétrophysiques de neuf échantillons carbonatés investigués. Les propriétés réservoir principales liées aux écoulements sont la porosité ( $\phi$ ) et la perméabilité ( $k$ ). Les paramètres permettant de modéliser les écoulements sont les coefficients de Corey ( $N_w$ ) et van Genuchten ( $m_v$ ), la saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) et le seuil de pression capillaire ( $P_c$ ). Enfin, les propriétés électriques sont représentées par le facteur de formation ( $F$ ) et l'indice de saturation d'Archie ( $n$ ). ....	36

## Introduction générale

D'après l'agence mondiale de l'énergie, la consommation mondiale de gaz devrait augmenter de 50 % d'ici 2040 (IEA, 2016). La combustion du gaz, ainsi que d'autres d'énergies fossiles (notamment les huiles, sous différentes formes) conduit à une production de dioxyde de carbone, dont les concentrations sont de plus en plus élevées dans l'atmosphère. L'opinion publique y voit une source de danger, et les spécialistes proposent aujourd'hui de stocker ce gaz dans le sous-sol (IPCC, 2018). Dans ce cercle vicieux, le gaz est aujourd'hui, à la fois une ressource (gaz naturel), mais également une contrainte ( $\text{CO}_2$ ). Mais, qu'il s'agisse de l'extraire dans le but de le comburer ou de le stocker, ce gaz est en interaction permanente avec les milieux poreux réservoirs, qu'ils soient siliceux ou bien carbonatés. Les premiers cités ont fait l'objet de nombreuses études, tant sur l'aspect géologique que pétrophysique. Bien que les propriétés pétrophysiques des réservoirs carbonatés furent initialement étudiées au début des années 1950 (Archie, 1952), elles le furent moins par la suite, au profit des réservoirs gréseux. C'est une des principales raisons qui nous ont conduit à étudier les propriétés pétrophysiques des roches réservoirs carbonatées, en présence de gaz, qu'ils soient inertes ( $\text{N}_2$ ) ou non ( $\text{CO}_2$ ) vis-à-vis du milieu poreux encaissant.

Les méthodes géophysiques sont utilisées de nos jours pour déterminer les propriétés pétrophysiques des roches. Le choix de la méthode à utiliser est lié à notre problématique de départ, en étant à la fois adapté à la morphologie du site à investiguer, ou à la nature de la roche en question. Il existe plusieurs familles de méthodes (actives ou passives), permettant pour chacune d'entre elles d'étudier des propriétés bien particulières. Dans ces travaux de thèse, je me suis principalement intéressé aux phénomènes de potentiels au niveau de l'interface grain/eau dus aux écoulements. Pour mener à bien cette étude, j'ai utilisé une méthode relative à chacune des deux familles en question. Premièrement, j'ai utilisé la méthode de polarisation spontanée, qui consiste à investiguer les variations d'un champ électrique naturellement créé dans le milieu poreux, me permettant ainsi de mieux comprendre les phénomènes électrochimiques se produisant dans les carbonates durant l'écoulement de fluides. Ensuite, j'ai caractérisé la nature de ces phénomènes en utilisant une méthode dite active (le champ électrique est alors créé par l'opérateur), à savoir, la polarisation spectrale induite. Cette dernière méthode m'a permis de caractériser les phénomènes de polarisation au niveau de l'interface grain/fluide, ou plus exactement, au niveau de la double couche électrique des grains.

Quelle que soit la méthode utilisée (polarisation spontanée ou polarisation spectrale induite), les résultats seront par la suite analysés et interprétés en se basant sur la théorie de la double couche électrique (Gouy et Chapman, 1910, 1913), affirmant la présence d'une couche ionique semi-infinie, dont la distribution des

ions obéit à la loi de Poisson-Boltzmann. Debye (1929) a, par la suite, caractérisé la portée des interactions électriques au niveau de la double couche électrique en introduisant une longueur qui porte son nom (longueur de Debye), quel que soit le type d'électrolyte en présence. La méthode de polarisation spontanée apparaîtra alors comme un bon moyen pour caractériser et quantifier les propriétés électrocinétiques d'un échantillon carbonaté. Les mesures du potentiel d'électrofiltration permettront ainsi de calculer le potentiel zêta des échantillons investigués grâce à la théorie d'Helmholtz-Smoluchowski. La méthode de polarisation spectrale induite sera quant à elle utilisée dans l'optique de quantifier l'effet capacitif de la couche de la double couche électrique. Ces deux méthodes, ainsi que les processus physiques qui leur sont associés seront brièvement décrits dans le chapitre I de ce manuscrit. Le chapitre II sera quant à lui consacré à la mise en œuvre du processus expérimental qui nous a permis de quantifier les propriétés électriques et électrocinétiques de façon quasi simultanée sur chaque échantillon.

La caractérisation des phénomènes électriques et électrocinétiques aux abords de la double couche électrique servira de base à la prédiction de grandeurs pétrophysiques. La section 1 du chapitre III propose ainsi une étude compilée sous la forme de deux articles scientifiques dans lesquels nous mettrons en évidence la dépendance du coefficient de couplage électrocinétique à la saturation. Il s'agira notamment d'évoquer l'influence de la présence d'une phase gazeuse au sein d'un milieu poreux carbonaté, et par ailleurs, de prédire les courbes de perméabilités relatives de nos échantillons à partir de mesures de potentiels d'électrofiltration. Ces travaux sont dans la lignée d'une multitude d'études effectuées dans le domaine des géosciences, visant à comprendre le comportement des écoulements diphasiques de type liquide/gaz en milieu poreux réservoir. Cependant, nous proposons ici une approche alternative en essayant de coupler les propriétés de transport aux phénomènes électrocinétiques des milieux poreux investigués.

Dans la section 2 du chapitre III, nous essaierons de comprendre les effets liés à une injection de  $\text{CO}_2$  sur les propriétés électriques et électrocinétiques d'une formation carbonatée. Ces travaux sont dans la lignée de précédentes études relatives au stockage géologique de  $\text{CO}_2$ , et à l'appréhension des réactions chimiques liées à ce gaz hautement réactif vis-à-vis des roches encaissantes, en particulier lorsqu'il s'agit de carbonates. Nous proposerons un modèle de prédiction de fuites de  $\text{CO}_2$  au travers de formations géologiques, établi sur la base de mesures réalisées via la méthode de polarisation spontanée. Le coefficient de couplage électrocinétique sera le paramètre central de ce modèle. Dans un second temps, nous proposerons également une étude relative à la chargeabilité et à la polarisation de la double couche électrique. Nous quantifierons alors les effets liés à une injection de  $\text{CO}_2$  sur ces grandeurs, en se basant notamment sur l'évolution de la longueur de Debye.

# **I. Synthèse bibliographique sur les phénomènes de potentiel spontané et de potentiel provoqué dans les milieux poreux**

## **1. Introduction de la synthèse bibliographique**

La synthèse bibliographique qui va suivre propose un bref aperçu des connaissances actuelles sur la double couche électrique en milieu poreux, et de sa caractérisation par méthodes géophysiques. Les auteurs qui ont écrit sur ce sujet sont extrêmement nombreux et n'ont pas pu être tous cités dans cette courte synthèse. Je me suis principalement focalisé sur les études qui ont servi de socle à mon travail et dont les résultats de ma thèse ont découlé.

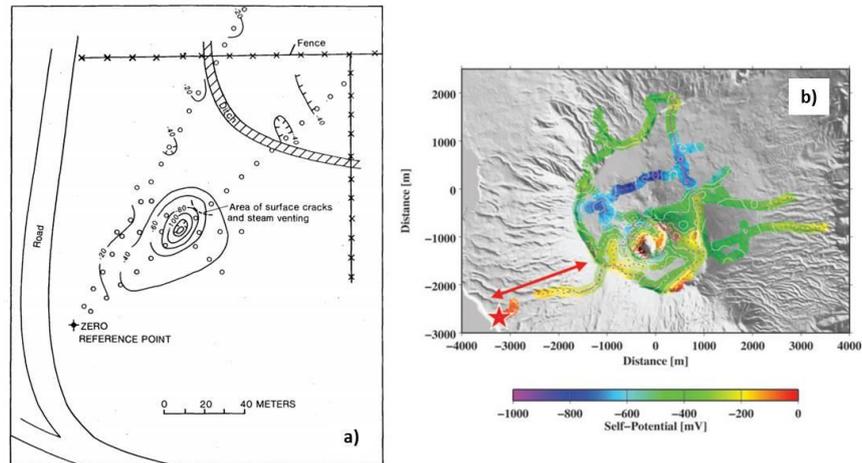
Dans un premier temps, la méthode de polarisation spontanée (PS) sera abordée. Il s'agira d'en évoquer un bref historique ainsi que les domaines dans lesquels elle est utilisée. Les origines des différences de potentiels dans le sous-sol sont importantes. Parmi toutes les origines connues, nous nous intéresserons principalement au phénomène d'électrofiltration et au potentiel qui lui est associé, à savoir, le potentiel d'électrofiltration. Ce phénomène est directement associé à la présence d'une double couche électrique autour des grains et a été utilisé par plusieurs auteurs pour décrire certaines propriétés de transport relatives aux milieux poreux, comme la perméabilité relative.

Ensuite, nous évoquerons l'application de la méthode de polarisation provoquée (PP) quant à la description et à la compréhension des phénomènes contrôlant la présence d'une double couche électrique autour des grains. Les phénomènes de polarisation relatifs à chacune des deux couches seront abordés, ainsi que les paramètres ayant une influence significative sur ces phénomènes de polarisation (la salinité, la saturation, la taille des seuils de pore). Pour terminer cette section, nous évoquerons deux des modèles les plus utilisés pour caractériser les données acquises par la méthode de polarisation spectrale induite, à savoir, le modèle de Debye ainsi que l'une de ses évolutions, le modèle de Cole-Cole. L'un des paramètres clefs lié à ces modèles est le coefficient de coulage électrocinétique et sera également abordé.

## **2. La méthode de potentiel spontané**

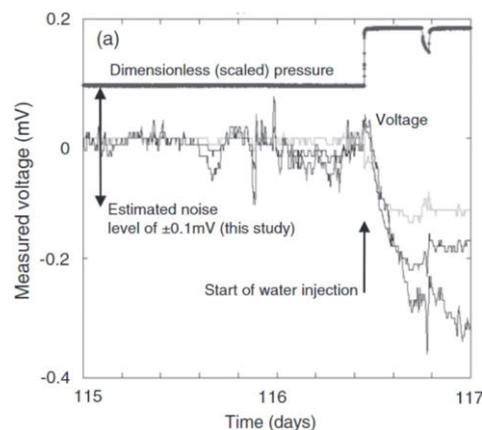
Le terme de potentiel spontané est utilisé pour caractériser les champs électriques naturels, présents au sein de la Terre. La méthode de potentiel spontané (généralement abrégée PS) est une méthode géophysique permettant de caractériser ces champs électriques naturels par des mesures de différences de potentiels.

Elle est généralement utilisée dans divers domaines d'applications relatifs aux géosciences (Figure 1), tels la prospection minière (Mendonça, 2008), la géothermie (Corwin et Hoover, 1979), la volcanologie (Onizawa *et al.*, 2009), ou même l'étude des masses d'eaux souterraines (Jardani *et al.*, 2006). Ces dernières années, cette méthode est portée par un réel engouement sur la compréhension des phénomènes de surface, notamment à l'interface solide-liquide dans les milieux poreux (*e.g.*, Roubinet *et al.*, 2016 ; Soueid Ahmed *et al.*, 2016).



**Figure 1.** Anomalies PS enregistrées autour **a)** d'un feu de mine de charbon (20mV entre chaque ligne), dans le Colorado (Corwin et Hoover, 1979) et **b)** autour du volcan Mihara, au Japon (Onizawa *et al.*, 2009).

La mise au point d'appareils de plus en plus perfectionnés permet désormais d'enregistrer des différences de potentiels de l'ordre du millivolt et ainsi caractériser les milieux poreux dont la phase solide présente un potentiel de surface très faible (généralement les milieux ne comportant pas de particules métalliques, ni d'argiles). La PS se révèle donc être une méthode intéressante pour caractériser des milieux poreux majoritairement siliceux ou même carbonatés et ainsi apporter des éléments de réponse importants sur la caractérisation des réservoirs d'hydrocarbures (Figure 2) pour l'industrie pétrolière (Jackson *et al.*, 2012).



**Figure 2.** Acquisition de données PS au sein d'un puits pétrolier dans l'Indiana (USA), avant et après injection d'eau au sein du puits (Jackson *et al.*, 2012).

Le phénomène de potentiel d'électrofiltration est le mécanisme responsable de la différence de potentiel entre deux points d'une zone d'étude et est majoritairement généré par des flux de masses d'eaux. C'est d'ailleurs le seul phénomène géophysique permettant de caractériser les mouvements de masses d'eaux dans la zone de subsurface. De ce fait, l'étude du potentiel d'électrofiltration présente un intérêt majeur et rentre dans les thématiques actuelles d'écologie et de dépollution des sols par le traçage de contaminants (Naudet *et al.*, 2003).

## **A. Origines des potentiels**

Il y a différents mécanismes électrochimiques qui peuvent être à l'origine d'une différence de potentiel entre deux points. En général, la méthode PS permet de différencier la provenance des sources qui contribuent à la création de différence de potentiel. Cela reste parfois impossible lorsque les sources sont trop nombreuses et viennent à se superposer.

### *Le potentiel d'électrofiltration*

Le potentiel d'électrofiltration est le résultat d'un courant électrique généré par le déplacement relatif d'un fluide en contact avec un solide (Figure 3). Ce phénomène est particulièrement présent du fait des flux de fluides dans le sol et dans les roches et a originellement été observé par Quincke (1859) et théorisé par Helmholtz (1879) sous forme de modèle (toujours utilisé de nos jours) pour un réseau de tubes capillaires et a été étendu pour les milieux poreux de façon plus générale. Ces potentiels sont causés par le mécanisme d'électrofiltration, qui sera décrit plus en détail dans la suite du manuscrit. L'étude du potentiel d'électrofiltration est intéressante du fait qu'elle fournit des informations directement utilisables pour caractériser les flux souterrains.

### *Le potentiel de sédimentation*

Le potentiel de sédimentation est le résultat du même mécanisme intervenant dans la création du potentiel d'électrofiltration (Levine *et al.*, 1976 ; Saville, 1982). Toutefois, il s'agit ici d'une particule en suspension qui va se déplacer par rapport au liquide encaissant (et non un liquide qui se déplace par rapport à la surface minérale, comme vu précédemment pour le potentiel d'électrofiltration). Il faut donc un milieu riche en particules en suspension pour créer un potentiel de sédimentation. En général, ce phénomène est difficilement mesurable en conditions naturelles du fait des faibles anomalies PS qu'il engendre.

### *Le potentiel minéral*

Les anomalies causées par les minéraux électriquement conducteurs sont probablement la cause la plus commune des anomalies PS les plus importantes. Ces anomalies sont généralement bien plus importantes que celles associées au potentiel d'électrofiltration ou au potentiel de sédimentation. Du fait de la complexité de la nature des interactions entre le courant électrique, les réactions électrochimiques, ou même la distribution de la résistivité dans la zone de subsurface, il devient compliqué de prédire avec exactitude la grandeur des anomalies PS causées par les potentiels de minéraux. Toutefois, la méthode PS a déjà été utilisée dans le secteur minier (*e.g.*, Malmqvist et Parasnis, 1972).

### *Le potentiel de diffusion*

La mobilité ionique entre cations et anions peut se révéler très différente. Si un gradient ionique est présent dans un électrolyte, les forces de diffusion vont tendre à homogénéiser le système. La migration des ions dans le sens de l'excès de concentration va constituer un courant électrique de convection qui sera balancé par un courant de conduction dans le sens opposé. Ce phénomène de contrebalancement des courants électriques (courants de convection et de conduction) est également applicable dans le cas du potentiel d'électrofiltration.

### *Le potentiel d'adsorption*

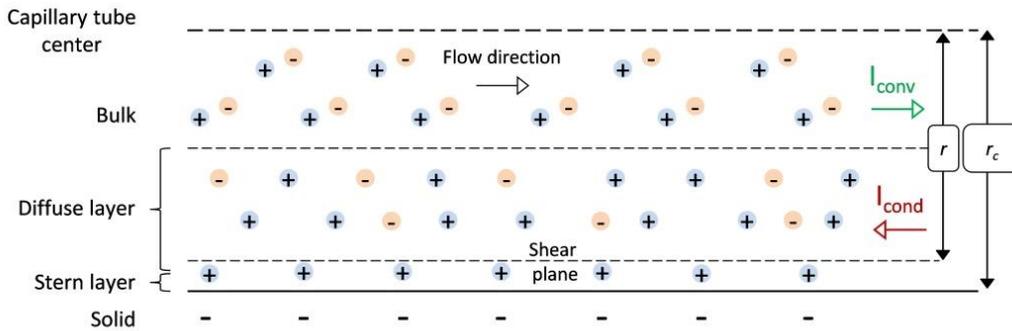
Les anomalies PS peuvent être dues au phénomène d'adsorption des ions sur la surface des minéraux, notamment lorsqu'il s'agit d'assurer l'électro-neutralité du système. En plus des particules métalliques, les argiles présentent une surface chargée négativement et contribuent fortement à la création du potentiel d'adsorption.

### *Le potentiel thermoélectrique*

Les gradients de température sont également connus pour générer des anomalies PS. C'est notamment le cas dans les zones volcaniques, ou plus largement les zones où le gradient géothermique est élevé. Ces anomalies sont généralement dues aux couplages de phénomènes électrocinétiques et thermoélectriques (Corwin et Hoover, 1979). Concernant les phénomènes électrocinétiques, les potentiels d'électrofiltration sont créés lorsque les sources thermales induisent des flux convectifs d'eaux souterraines. L'effet thermoélectrique est quant à lui moins compris mais pourrait engendrer un différentiel de vitesse entre les différents ions présents dans les eaux.

## B. Le phénomène d'électrofiltration

Le phénomène d'électrofiltration (Figure 3) correspond à la génération d'un courant de conduction ( $I_{cond}$ ) en réponse à une circulation de fluides dans le milieu poreux et au courant convectif ( $I_{conv}$ ) qui y est associé (Ishido et Mizutani, 1981 ; Revil *et al.*, 1999). Les signaux acquis par la méthode PS lors de ces travaux de thèse résultent principalement du phénomène d'électrofiltration.



**Figure 3.** Représentation schématique du phénomène d'électrofiltration au sein d'un tube capillaire de rayon  $r_c$ . Le courant convectif  $I_{conv}$  (décrit par la loi de Poisson) induit par le déplacement d'un fluide est contrebalancé par un courant de conduction  $I_{cond}$  (décrit par la loi d'Ohm).

### a. La double couche électrique

Dans un milieu poreux, le couplage hydroélectrique entre flux liquides et courants électriques est associé à l'excès d'ions induit par le mouvement de l'eau porale. À l'échelle du pore, la surface minérale est généralement chargée (négativement la plupart du temps) à cause de phénomènes électrochimiques (substitution de cations dans le réseau cristallin du minéral, interactions chimiques entre les groupes hydroxyles réactifs à la surface du minéral et l'électrolyte, échanges acides-bases entre la surface des grains et l'eau porale). La charge présente à la surface du minéral va donc induire un champ électrostatique dans la région du grain qui va ainsi perturber la distribution des ions dans cette zone de surface. Il apparaît alors un gradient ionique décroissant allant de la surface du grain jusqu'au plan délimitant la limite d'influence des charges de surface. Si la surface du grain est chargée négativement, un gradient de cations obéissant à une distribution de Boltzmann (distribution exponentielle) va s'opérer pour respecter l'électroneutralité du système.

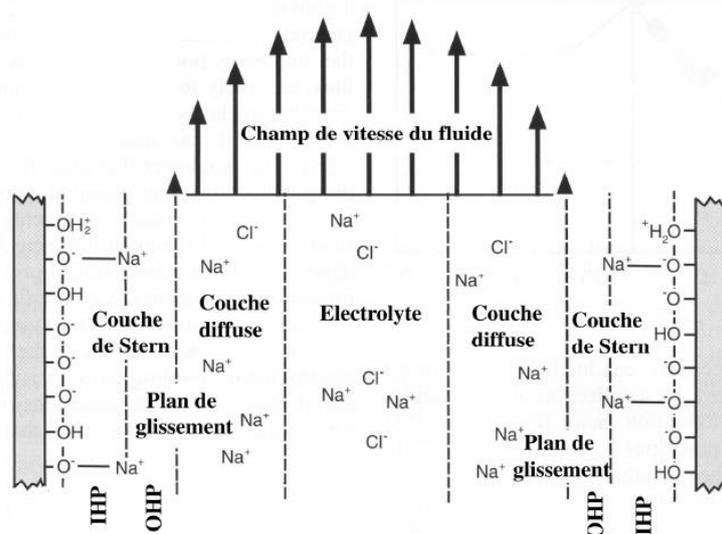
Le modèle couramment utilisé et accepté par la communauté scientifique pour représenter la distribution de charges dans la zone proche du grain est le modèle de double couche électrique (abrégé DCE). Ce modèle a initialement été proposé par Helmholtz (1879) qui a assimilé la double couche électrique à un condensateur avec notamment une couche d'ions adsorbée à la surface du minéral pour

assurer l'électroneutralité du système. Gouy et Chapman (1910, 1913) ont quant à eux étendu ce modèle en développant la théorie de la couche diffuse. C'est finalement une combinaison de ces deux approches qui est aujourd'hui retenue, avec le modèle de Gouy-Chapman-Stern, faisant intervenir à la fois la couche dense de surface de Helmholtz et la couche diffuse de Gouy-Chapman.

Le modèle de la double couche électrique est présenté dans la Figure 4 pour une surface minérale chargée négativement et un électrolyte monovalent de type NaCl, avec dissociation des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Il décrit la nature électrique à l'interface eau-roche et permet d'expliquer, en partie, les phénomènes électrocinétiques. La double couche électrique est composée de :

- La couche de Stern (à la surface du minéral) présente des ions (de charges opposées aux charges des minéraux de la roche) qui viennent s'adsorber à la surface du minéral. Cette couche est elle-même divisée en deux sous-couches :
  - La couche intérieure de Helmholtz (Inner Helmholtz Plane, ou IHP), dans laquelle les ions viennent s'adsorber à la surface du minéral.
  - La couche extérieure de Helmholtz (Outer Helmholtz Plane, ou OHP), dans laquelle les ions sont maintenus immobiles du fait des forces électrostatiques procurées par le solide.
- La couche diffuse (ou de Gouy-Chapman), dans laquelle les ions sont répartis selon un gradient de charge, c'est-à-dire que le nombre d'ions de charges opposées à la charge du minéral décroît lorsqu'on s'éloigne du minéral, tandis que les ions du même signe de charge ont tendance à croître. Le plan qui sépare la couche de Stern de la couche diffuse (ou les ions mobiles des ions immobiles) est appelé plan de glissement. Le potentiel électrique qui y est associé porte le nom de potentiel zêta ( $\zeta$ ).

La charge électrique présente à la surface des grains est négative dans le cas présent (Figure 4), lors de la mise en contact avec l'électrolyte (NaCl). Cette charge provoque l'adsorption des ions de charges opposées ( $\text{Na}^+$ ) à l'intérieur de l'IHP. Ces ions-là sont immobiles et sont séparés de la phase mobile par le plan de glissement, à partir duquel le champ de vitesse du fluide est non nul. La couche diffuse marque bien un excès d'ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux ions  $\text{Cl}^-$ . Toutefois, il y aura un gradient d'ions  $\text{Cl}^-$  dans cette couche. Enfin, l'électrolyte libre est électriquement neutre et présente le même nombre de cations que d'anions.



**Figure 4.** Modèle des multicouches électriques présentes à l'interface solide/fluide (Revil *et al.*, 2007). Du minéral vers le centre des pores : la couche de Stern, la couche diffuse, l'électrolyte libre.

## b. Équations constitutives

### (1) Notion de conductivité électrique

La conductivité électrique d'une roche  $\sigma$  ( $S m^{-1}$ ) est la somme de deux contributions, (i) une contribution représentative de l'espace poreux et dépendante de la conductivité de l'électrolyte  $\sigma_w$  ( $S m^{-1}$ ) et (ii) une deuxième contribution appelée conductivité de surface  $\sigma_s$  ( $S m^{-1}$ ). Cette seconde contribution est directement due aux effets de conduction induits par la présence de la double couche électrique (couche de Stern et couche diffuse). D'après Waxman et Smits (1968), la conductivité de l'échantillon est donnée par,

$$\sigma = \frac{1}{F} \sigma_w + \sigma_s \quad (I.1)$$

où  $F$  est le facteur de formation intrinsèque qui est mis en relation avec la porosité par la première loi d'Archie (Archie, 1942),

$$F = \phi^{-m}, \quad (I.2)$$

où  $m$  est le facteur de cimentation.

Revil (2013) a développé un modèle mettant en relation la conductivité  $\sigma$  et la saturation  $S_w$ , en se basant sur l'approche de Waxman et Smits (1968),

$$\sigma = S_w^n \frac{1}{F} \sigma_w + S_w^{n-1} \sigma_s, \quad (\text{I.3})$$

où  $n$  (-) représente l'indice de saturation d'Archie. L'indice de résistivité  $RI$  est défini comme étant le ratio de la conductivité du milieu poreux saturé en eau ( $\sigma_0$ ) sur la conductivité à une saturation donnée ( $\sigma$ ). Il est inférieur ou égal à 1. Lorsque la conductivité de surface n'est pas négligée,  $RI$  peut être déterminé à partir de l'équation I.3 tel que,

$$RI = S_w^{-n} \left( \frac{\sigma_w + F \sigma_s}{\sigma_w + F \sigma_s / S_w} \right). \quad (\text{I.4})$$

Lorsque la conductivité de surface peut être négligée au regard de l'autre composante de la conductivité ( $\sigma_w/F$ ), l'indice de résistivité est alors donné par la deuxième loi d'Archie (Archie, 1942),

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} RI = S_w^{-n}. \quad (\text{I.5})$$

## (2) *Potentiel d'électrofiltration en milieu poreux*

La loi d'ampère en milieu poreux non saturé permet de calculer le champ magnétique créé par une distribution de courants,

$$\nabla \times \mathbf{H}_\gamma = \mathbf{J}_\gamma, \quad (\text{I.6})$$

où  $\mathbf{H}_\gamma$  ( $\text{A m}^{-3}$ ) est le champ magnétique et  $\mathbf{J}_\gamma$  ( $\text{A m}^{-2}$ ) est la densité de courant relative à chaque phase (solide, phase mouillante, phase non mouillante). La loi d'Ampère a par la suite été moyennée pour la somme des phases par Revil *et al.* (2007),

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}, \quad (\text{I.7})$$

où  $\mathbf{J}$  ( $\text{A m}^{-2}$ ) est la densité totale de courant. Celle-ci est la résultante de deux contributions bien distinctes,

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_c + \mathbf{J}_s, \quad (\text{I.8})$$

où  $\mathbf{J}_c$  ( $\text{A m}^{-2}$ ) est la densité de courant de conduction, associé à la migration des ions dans l'électrolyte (ce courant est de sens opposé au sens d'écoulement des fluides).  $\mathbf{J}_s$  est la densité de courant relative au phénomène d'électrofiltration (courant dans le même sens que l'écoulement des fluides). Cette relation n'est toutefois valable qu'en milieu isotrope.

En état stationnaire, le courant relative au phénomène d'électrofiltration  $I_S$  (A) est contrebalancé par le courant de conduction  $I_c$  (A),

$$I_c + I_S = 0. \quad (\text{I.9})$$

avec,

$$I_c = \frac{\pi r^2 \left( \frac{\sigma_w}{F} + \sigma_s \right)}{l} \Delta V, \quad (\text{I.10})$$

$$I_S = \frac{\pi r^2 \Delta p}{\eta_w l F} \varepsilon_w \zeta, \quad (\text{I.11})$$

où  $\varepsilon_w$  ( $\text{F m}^{-1}$ ) est la permittivité diélectrique du milieu,  $\zeta$  (V) le potentiel zêta,  $\eta_w$  (Pa s) la viscosité dynamique de l'eau,  $V$  (V) le potentiel relatif aux phénomènes électrocinétiques et  $p$  (Pa) la pression interstitielle. Les grandeurs  $l$  (m) et  $r$  (m) représentent respectivement la longueur et le rayon de l'échantillon investigué. En supposant que la densité totale de courant est bien nulle et que le courant de conduction est bien contrebalancé par le courant relatif aux phénomènes électrocinétiques, le potentiel d'électrofiltration  $\Delta V$  (V) est donné par,

$$\Delta V = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w F \left( \frac{\sigma_w}{F} + \sigma_s \right)} \Delta p. \quad (\text{I.12})$$

Si la conductivité de surface est négligeable (Waxman et Smits, 1968), le potentiel d'électrofiltration est donné par la relation suivante,

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} \Delta V = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w \sigma_w} \Delta p. \quad (\text{I.13})$$

### C. Le coefficient de couplage électrocinétique

Le potentiel d'électrofiltration ( $\Delta V$ ) est souvent normalisé avec  $\Delta p$ , le rapport étant égal au coefficient de couplage électrocinétique  $C_{sat}$  ( $\text{V Pa}^{-1}$ ), lorsque la densité de courant est nulle (Helmholtz, 1879), en milieu saturé ( $S_w = 1$ ),

$$C_{sat} = \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_{J=0} \quad (\text{I.14})$$

Le coefficient de couplage électrocinétique est alors relié au potentiel zêta et à la conductivité de l'échantillon (*e.g.*, Revil *et al.*, 1999; Guichet *et al.*, 2006; Al-

roudhan *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016) en utilisant le facteur de formation. Si la conductivité de surface est négligée, l'équation est réduite sous sa forme la plus connue, relative à la théorie d'Helmholtz-Smoluchowski (Hunter, 1981),

$$C_{sat} = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w F \sigma}, \quad (\text{I.15})$$

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} C_{sat} = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w \sigma_w}. \quad (\text{I.16})$$

### a. Influence de la saturation

Lorsqu'il y a plusieurs phases qui s'écoulent simultanément dans le milieu poreux, le coefficient de couplage électrocinétique devient alors dépendant de la saturation,

$$C_r(S_w) = \frac{C(S_w)}{C_{sat}}, \quad (\text{I.17})$$

avec  $C(S_w)$  le coefficient de couplage électrocinétique pour une saturation donnée et  $C_r(S_w)$  le coefficient de couplage relatif. La dépendance de la saturation à ce coefficient est actuellement peu connue. Il existe plusieurs modèles évoquant cette relation dans la littérature (Tableau 1), dont certains mettant directement en relation le potentiel d'électrofiltration et une propriété de transport primordiale à la caractérisation pétrophysique des milieux poreux, à savoir, la perméabilité (Perrier et Morat, 2000 ; Revil *et al.*, 2007 ; Jackson, 2010).

**Tableau 1.** Modèles de la littérature reliant la saturation et le coefficient de couplage relatif.

Auteurs	Équations
Wurmstich et Morgan (1994) <sup>1,2</sup>	$C_r(S_w) = \frac{(1-w)}{\sigma_r(S_w)} \quad (\text{I.18})$
Perrier et Morat (2000) <sup>2</sup>	$C_r(S_w) = \frac{k_r(S_w)}{\sigma_r(S_w)} \quad (\text{I.19})$
Guichet <i>et al.</i> (2003)	$c_r(S_w) = S_w \quad (\text{I.20})$
Darnet et Marquis (2004) <sup>2</sup>	$C_r(S_w) = \frac{1}{\sigma_r(S_w)} \quad (\text{I.21})$

Revil et Cerepi (2004)<sup>3,4</sup>, 
$$C_r(S_w) = \frac{\beta_+ \left( R^{sat} + \sqrt{R^{sat^2} + 1} \right) + \beta_- \left( -R^{sat} + \sqrt{R^{sat^2} + 1} \right)}{\beta_+ \left( R(S_c) + \sqrt{R(S_c)^2 + 1} \right) + \beta_- \left( -R(S_c) + \sqrt{R(S_c)^2 + 1} \right)} \quad (I.22)$$

Revil *et al.* (2007)<sup>5</sup> 
$$C_r(S_w) = \frac{k_r(S_w)}{S_w^{n+1}} \quad (I.23)$$

Saunders *et al.* (2008)<sup>6,7</sup> 
$$C_r(S_w) = S_{wn}^{n_s} \quad (I.24)$$

Jackson (2010)<sup>2,8</sup> 
$$C_r(S_w) = \frac{k_r(S_w) Q_{rw}(S_w)}{\sigma_r(S_w)} \quad (I.25)$$

---

<sup>1</sup>  $w$  est le facteur de résistance hydrodynamique

<sup>2</sup>  $\sigma_r(S_w)$  est la conductivité relative, avec  $\sigma_r(S_w) = \sigma(S_w)/\sigma(S_w = 1)$

<sup>3</sup>  $R$  représente l'excès des ions de charge opposée dans l'électrolyte

<sup>4</sup>  $\beta$  est la mobilité des ions

<sup>5</sup>  $n$  est l'indice de saturation d'Archie

<sup>6</sup>  $n_s$  est un exposant compris entre 0.01 et 1

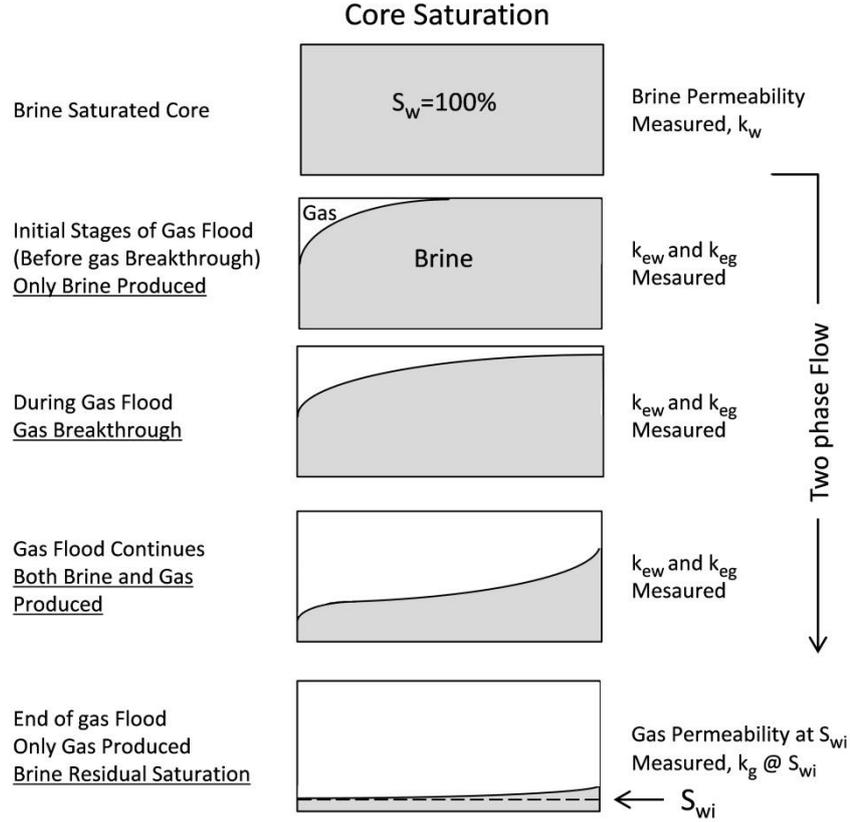
<sup>7</sup>  $S_{wn}$  est une saturation normalisée

<sup>8</sup>  $Q_{rw}$  est l'excès de la densité de charge relative, transportée par l'électrolyte

Il faut néanmoins faire attention au contexte de définition du modèle et des phases en présence. Par exemple, la perméabilité relative d'une phase mouillante (eau) ne sera pas la même selon le type de la phase non mouillante (gaz, huile) présente. Dans notre étude, nous avons principalement travaillé avec le modèle de Revil *et al.* (2007) qui semblait être le mieux adapté vis-à-vis de notre jeu de données expérimentales,

$$k_r(S_w) = S_w^{n+1} C_r(S_w). \quad (I.26)$$

Il est alors possible de relier ce modèle à des approches de perméabilités relatives bien connues et utilisées dans le domaine de l'industrie pétrolière (approche de Brooks et Corey) ou le transport de fluides dans la zone vadose (approche de van Genuchten). La Figure 5 représente les profils de saturations théoriques lors d'une phase de drainage. La saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) est un paramètre clé des modèles de Brooks et Corey (1964) et de van Genuchten (1980). C'est pourquoi sa détermination par expériences de drainage est essentielle.



**Figure 5.** Schéma simplifié d'un milieu poreux à différents stades de saturation. La phase mouillante et initialement présente est de l'eau (zone grise), tandis que la phase non mouillante qui est injectée dans l'échantillon est du gaz (zone blanche). Les profils de saturation sont également indiqués à titre indicatif durant l'avancée du panache gazeux. Le gaz ne peut pas évacuer toute l'eau présente dans l'échantillon. Cet état est représenté par la ligne en traits pointillés du derniers encart (en bas) et il symbolise la saturation irréductible en eau.

### (1) L'approche de Brooks et Corey (1964)

Ce modèle empirique (Brooks et Corey, 1964) est couramment utilisé pour mettre en relation la dépendance de la perméabilité relative à la saturation. Dans le cas de deux phases, l'une mouillante (eau) et l'autre non mouillante (gaz), la perméabilité relative de ces deux phases (respectivement  $k_{rw}$  et  $k_{rg}$ ) est donnée par,

$$k_{rw} = S_e^{N_w}, \quad (I.27)$$

$$k_{rg} = \left( \frac{1 - S_w}{1 - S_{wi}} \right)^2 (1 - S_e^{N_g}), \quad (I.28)$$

où  $N_w$  et  $N_g$  sont respectivement les indices de Corey pour l'eau et pour le gaz,  $S_w$  (-) la saturation en eau et  $S_e$  (-) la saturation effective en eau,

$$S_e = \left( \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \right). \quad (\text{I.29})$$

En combinant les équation 26, 27 et 29, le coefficient de couplage relatif de la phase mouillante est donné par,

$$C_r(S_w) = \frac{1}{S_w^{n+1}} \left( \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \right)^{N_w} \quad (\text{I.30})$$

où  $n$  est l'indice de saturation d'Archie.

## (2) L'approche de van Genuchten (1980)

De façon très similaire à l'approche de Brooks et Corey (1964), van Genuchten (1980) a proposé un autre modèle empirique de la perméabilité relative, en introduisant un coefficient ( $m_v$ ) qui porte son nom (exposant de van Genuchten),

$$k_{rw} = \sqrt{S_e} \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{\frac{1}{m_v}} \right)^{m_v} \right]^2, \quad (\text{I.31})$$

$$k_{rg} = \sqrt[3]{1 - S_e} \left( 1 - S_e^{\frac{1}{m_v}} \right)^{2m_v}. \quad (\text{I.32})$$

En combinant les équation 26, 29 et 31, le coefficient de couplage électrocinétique relatif de la phase non mouillante est donné par,

$$C_r(S_w) = S_w^{-(n+1)} \sqrt{S_e} \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{\frac{1}{m_v}} \right)^{m_v} \right]^2. \quad (\text{I.33})$$

### b. Influence de la salinité

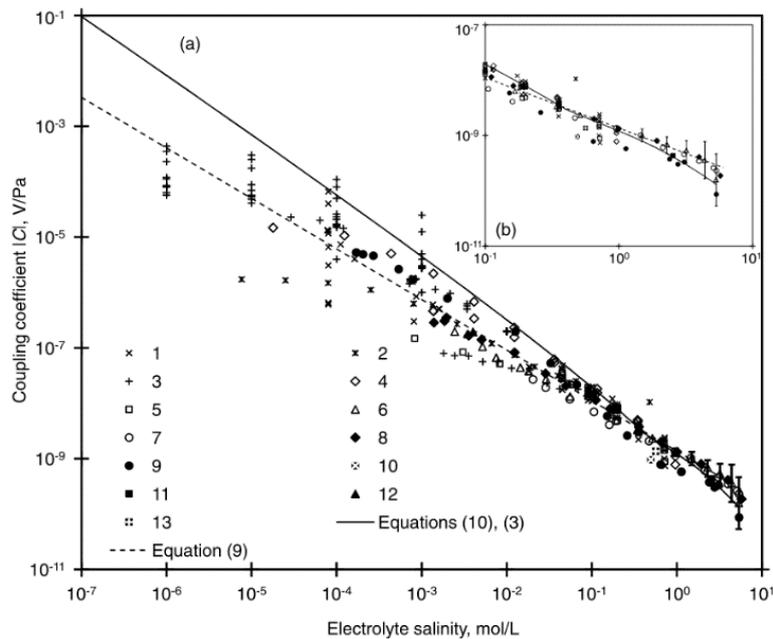
La salinité a une forte influence sur les valeurs du coefficient de couplage électrocinétique car elle affecte la conductivité de la saumure et le potentiel zêta, et en moindre mesure la permittivité et la viscosité de la saumure. En général, le coefficient de couplage électrocinétique décroît avec l'augmentation de la salinité

(Figure 6) car la conductivité de la saumure augmente et le potentiel zêta décroît. Cependant, le comportement du coefficient de couplage à haute salinité ( $> 0.5 \text{ Mol L}^{-1}$ ) est encore peu connu.

Vinogradov *et al.* (2010) ont mesuré le coefficient de couplage électrocinétique sur des grès et ils ont comparé leurs résultats avec les données de la littérature. Ils ont alors tiré une relation empirique (Figure 6) semblant toutefois robuste,

$$C_{sat} = -1.36 \times 10^{-9} C_f^{-0.912}, \quad (\text{I.34})$$

où  $C_f$  ( $\text{Mol L}^{-1}$ ) est la salinité de la solution. Cette relation est ici uniquement valable pour les roches siliceuses. Nous proposerons par la suite d'établir le même type de relation pour les roches carbonatées.



**Figure 6.** Coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité (tiré de Vinogradov *et al.*, 2010), où les auteurs ont réalisé une régression (droite en traits pointillés) à partir de données de la littérature. Toutes les données ont été calculées sur des roches siliceuses, consolidées ou non. Le coefficient de couplage électrocinétique décroît nettement lorsque la salinité augmente.

### c. Influence de la densité de charge

Revil et Linde (2006) ont utilisé l'excès de charges électriques dans le milieu poreux pour modéliser les processus électrocinétiques. Revil *et al.* (2007) ont étendu ce modèle aux milieux partiellement saturés, en écoulement multiphasique. Un milieu poreux présente un nombre de charges fixe à sa surface et est saturé par au moins deux phases : une mouillante (eau par exemple) et une non mouillante (air). Dans un milieu poreux partiellement saturé, la densité volumétrique de

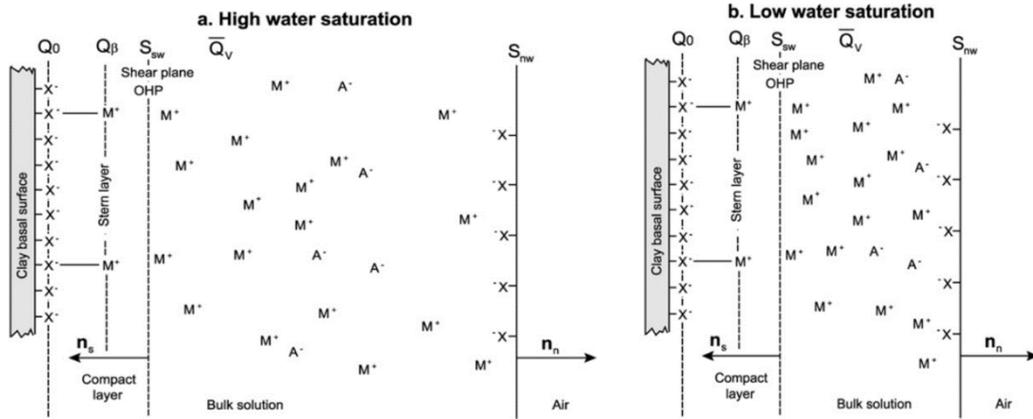
charges  $\hat{Q}_v(S_w)$  est plus importante lorsque la saturation en eau diminue. Au contraire, plus le milieu poreux sera saturé en eau, plus les charges seront diffusées dans l'électrolyte, et plus la densité volumétrique de charges sera faible (Figure 7). Ils ont mis en relation la densité volumétrique de charge et le coefficient de couplage électrocinétique par,

$$C(S_w) = -\frac{k(S_w)\hat{Q}_v(S_w)}{\eta_w\sigma(S_w)} \quad (\text{I.35})$$

avec,

$$\hat{Q}_v(S_w) = \frac{\hat{Q}_v^0}{S_w} \quad (\text{I.36})$$

où  $\hat{Q}_v^0$  est la densité volumétrique de charge à saturation complète en eau.



**Figure 7.** Distribution des espèces ioniques dans deux milieux poreux identiques, à saturations différentes. Les interfaces solide/eau, ainsi que eau/air sont ici chargées négativement (X<sup>-</sup>). Les contre-ions (chargés positivement) sont dénotés par M<sup>+</sup> et leurs ions associés par A<sup>-</sup>. **a)** Plus le milieu poreux est saturé, plus la densité volumétrique de charges  $Q_v$  sera faible. **b)** Au contraire, moins le milieu sera saturé, plus  $Q_v$  sera important (Revil *et al.*, 2007).

Par la suite, Guarracino et Jougnot (2018) ont établi un modèle de densité de charge prédisant la densité de charge de la couche diffuse au regard de propriétés hydrauliques macroscopiques (porosité, perméabilité, tortuosité) et de paramètres électrocinétiques (force ionique, potentiel zêta, longueur de debye) ou même de la température,

$$\hat{Q}_v = N_A e_0 C_0 \chi_D^2 \left[ -2 \frac{e_0 \zeta}{k_B T} - \left( \frac{e_0 \zeta}{3 k_B T} \right)^3 \right] \frac{1}{\Theta^2} \frac{\phi}{k}, \quad (\text{I.37})$$

où  $N_A$  ( $\text{Mol}^{-1}$ ) est la constante d'Avogadro,  $e_0$  (C) la charge élémentaire,  $C_0$  ( $\text{Mol m}^{-3}$ ) la concentration ionique de la solution,  $k_B$  ( $\text{J K}^{-1}$ ) la constante de Boltzmann,  $\theta$  (-) est la tortuosité hydraulique,  $k$  ( $\text{m}^2$ ) la perméabilité,  $T$  (K) la température,  $\chi_D$  (m) la longueur de Debye,  $\phi$  (-) la porosité et  $\zeta$  (V) le potentiel zêta. La liste des paramètres qui peuvent influencer sur le coefficient de couplage électrocinétique est donc importante. Il est probable qu'à ce jour, aucun modèle ne prenne en compte tous les paramètres potentiellement influents sur le coefficient de couplage électrocinétique, ce qui est encore plus vrai pour les milieux carbonatés.

### 3. La polarisation spectrale induite

La polarisation provoquée permet d'étudier le comportement électrique d'un matériau, à basse fréquence (<10 kHz). Schlumberger (aux alentours de 1913) fut le premier à observer que la tension résultant de l'injection d'un courant dans un sol ne retombait pas à zéro suite à l'interruption de l'injection, mais qu'elle diminuait progressivement dans le temps, jusqu'à revenir à l'équilibre. Il a attribué ce phénomène à la polarisation du sous-sol. Ce serait comparable à la charge et la décharge successive d'un condensateur. Les premières études d'effets de polarisation du sous-sol eurent lieu dans le domaine fréquentiel, le but étant de mesurer le temps de retour à l'équilibre électrique du système investigué (en secondes). Ce n'est qu'à partir des années 1950 que la polarisation provoquée dans le domaine fréquentiel a commencé à être étudiée. Harold Seigel (1959) fut l'un des premiers à observer la dépendance fréquentielle des signaux mesurés. Ses travaux ont été repris par Wait (1959) ou Madden et Cantwell (1967) qui ont décrit plus en détails le phénomène de déphasage entre le courant injecté et la tension mesurée. Durant mes travaux de thèse, je me suis uniquement intéressé au phénomène de polarisation provoquée dans le domaine fréquentiel (ou PPS pour polarisation provoquée spectrale).

#### A. Équations constitutives

La densité totale de courant ( $\mathbf{J}_t$ ) est la somme des densités de courant de conduction ( $\mathbf{J}_c$ ) et de déplacement ( $\mathbf{J}_d$ ) (Marshall et Madden, 1959),

$$\mathbf{J}_t = \mathbf{J}_c + \mathbf{J}_d. \quad (\text{I.38})$$

La densité de courant de conduction est contrôlée par la loi l'Ohm,

$$\mathbf{J}_t = \sigma \mathbf{E}, \quad (\text{I.39})$$

où  $\sigma$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) est la conductivité électrique et  $\mathbf{E}$  ( $\text{V m}^{-1}$ ) le champ électrique appliqué. La densité de courant de déplacement est la dérivée de l'induction électrique  $D$  ( $\text{C m}^{-2}$ ) dans le domaine temporel ( $dt$ ) ou fréquentiel ( $\omega = 2\pi f$ ),

$$\mathbf{J}_d = \frac{dD}{dt}, \quad (\text{I.40})$$

$$\mathbf{J}_d = i\omega D, \quad (\text{I.41})$$

avec  $i^2 = -1$ , le nombre imaginaire. L'induction électrique étant égale à  $D = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E}$  (avec  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du milieu et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide) il advient,

$$\mathbf{J}_t = (\sigma + i\omega\varepsilon_r\varepsilon_0) \mathbf{E}, \quad (\text{I.42})$$

$$\mathbf{J}_t = \sigma^* \mathbf{E}, \quad (\text{I.43})$$

$$\mathbf{J}_t = i\omega\varepsilon^* \mathbf{E}, \quad (\text{I.44})$$

où  $\sigma^*$  et  $\varepsilon^*$  sont respectivement la conductivité complexe et la permittivité complexe. Ces deux grandeurs se décomposent en une partie réelle (dite en phase) et une partie imaginaire (dite en quadrature),

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'', \quad (\text{I.45})$$

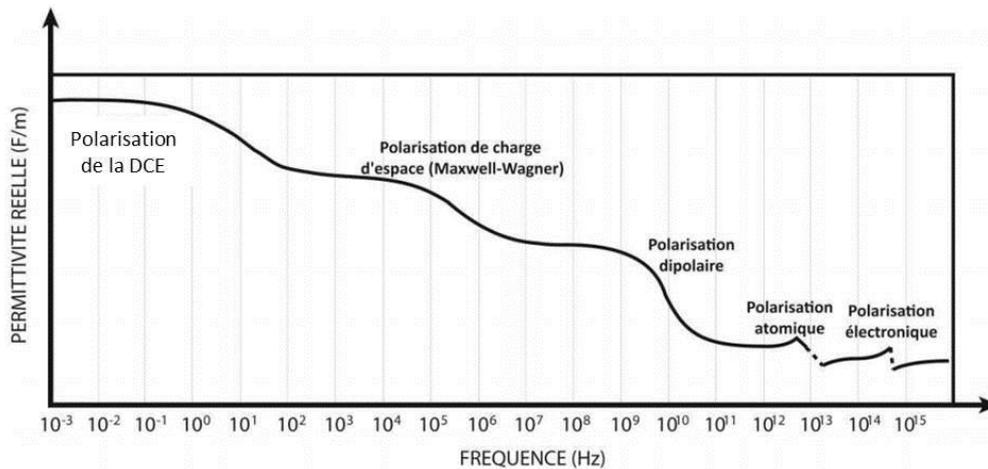
$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (\text{I.46})$$

où  $\sigma'$  et  $\sigma''$  sont respectivement la conductivité réelle et la conductivité en quadrature et  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  sont les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe. Le déphasage entre le courant ( $I$ ) et la tension ( $U$ ) est donnée par l'angle de phase  $\varphi$  (rad),

$$\tan \varphi = \frac{\sigma''}{\sigma'}. \quad (\text{I.47})$$

## B. Origine des signaux

La polarisation d'un sol, d'un type de roche, ou plus généralement d'un géomatériau résulte de l'accumulation de charges ioniques ou électroniques mises en mouvement après l'injection d'un courant dans le milieu. Les phénomènes de polarisation sont complexes et peuvent avoir des origines bien différentes. Dans notre étude, nous nous intéressons aux phénomènes de polarisation liés à la double couche électrique (DCE) (polarisation de la couche de Stern, polarisation de la couche diffuse). Il existe également la polarisation de membrane (chevauchement des couches diffuses) ou la polarisation d'interface (effet Maxwell-Wagner), ainsi que d'autres phénomènes de polarisations, intervenant à très hautes fréquences (Figure 8).

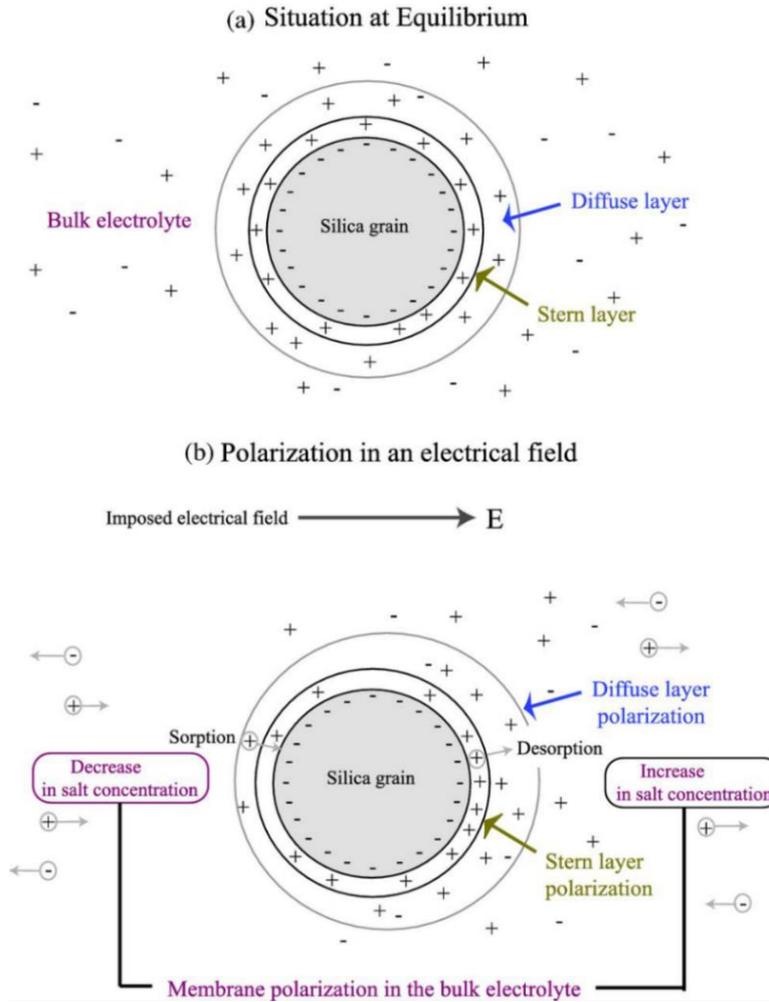


**Figure 8.** Dispersion diélectrique des différents types de polarisation (Modifié, d'après Poley *et al.*, 1978).

## a. Polarisation de la double couche électrique

### (1) Polarisation de la couche de Stern

Lors de l'application d'un champ électrique, les cations adsorbés sur la surface du minéral vont se déplacer dans la direction du champ appliqué. Ces cations vont soit migrer tangentiellement au grain, soit être désorbés (Figure 9). Plusieurs modèles existent actuellement concernant les sables siliceux ne contenant pas d'argile et ceux en contenant (Leroy *et al.*, 2008 ; Revil et Florsch, 2010 ; Schmutz *et al.*, 2010 ; Revil et Skold, 2011). Dans le premier cas, le ratio de contre-ions présent dans la couche de Stern (sur la base de la double couche électrique entière) serait au maximum de 60 %. La mobilité de ces contre-ions serait également la même ou presque que celle des ions de l'électrolyte libre (Tarasov et Titov, 2007). Au contraire, en présence d'argile, le ratio serait de l'ordre de 80-98 % (Leroy et Revil, 2009). La mobilité des contre-ions adsorbés sur la couche de Stern serait alors fortement réduite du fait de la densité importante d'ions dans cette couche. Dans les deux cas, la polarisation de la couche de Stern (SLP pour « Stern layer polarization » en anglais) est basée sur un modèle de triple couche électrique où la couche de Stern est divisée en deux entités distinctes, à savoir, un plan interne et un plan externe.



**Figure 9.** Polarisation d'un grain de silice en solution. **a)** Double couche électrique à l'équilibre. **b)** Application d'un champ électrique ( $\mathbf{E}$ ) créant un moment dipolaire associé au transfert de contre-ions dans la couche de Stern et la couche diffuse, autour d'un grain de silice (Revil *et al.*, 2014).

Le modèle SLP décrit la dépendance de la conductivité en quadrature vis-à-vis de la conductivité de l'eau porale,

$$\sigma''(\omega = 1/\tau) = \frac{F-1}{F} \frac{\Sigma^S(\sigma_w)}{2d_0} \quad (\text{I.48})$$

où  $d_0$  (m) est le diamètre des grains (dans le cas de grains sphériques uniformes),  $\Sigma^S$  (S) est la conductivité de surface spécifique et  $\tau$  (s) est le temps de relaxation. La conductivité de surface spécifique représente un excès de conductivité dû à la présence de la couche de Stern. La dépendance de la conductivité en quadrature vis-à-vis de la salinité est attribuée à la dépendance de  $\Sigma^S$  à la salinité.

Revil et Skold (2011) ont dérivé la dépendance de  $\Sigma^S$  vis-à-vis de la salinité pour des électrolytes binaires symétriques de type 1:1 (tel le NaCl ou le KCl). Dans le cas d'un électrolyte de type NaCl et d'une surface minérale chargée négativement (les contre-ions sont donc les ions  $\text{Na}^+$ ), il advient,

$$\Sigma^S(C_f) = \beta_{Na} e \Gamma_S^0 \frac{K_{Na} C_f}{10^{-pH} + K_{Na} C_f}, \quad (I.49)$$

où  $C_f$  (Mol L<sup>-1</sup>) est la salinité,  $K_{Na}$  (-) est le coefficient de sorption du sodium,  $\Gamma_S^0$  est la densité des sites accessibles à la surface du grain,  $e$  est la charge électronique et  $\beta_{Na}$  est la mobilité des ions sodium. Si le pH est constant,  $\sigma''$  est proportionnel à  $\Sigma^S(\sigma_w)$  par,

$$\sigma''(\sigma_w) \propto \Sigma^S(\sigma_w) = a_S \frac{\sigma_w}{b_S + \sigma_w}, \quad (I.50)$$

où  $a_S$  et  $b_S$  sont des paramètres de calage (l'indice « S » est relatif à la couche de Stern). Le paramètre  $a$  est considéré comme étant linéairement dépendant vis-à-vis de la mobilité ionique des contre-ions (Na<sup>+</sup> dans l'exemple présent).

Le modèle SLP a été étendu par Skold *et al.* (2011) qui ont pris en compte un mécanisme de polarisation additionnel (toujours dans un matériau siliceux). Dans leur modèle (Figure 10), ils incluent l'influence des protons (H<sup>+</sup>) dans le but d'expliquer la dépendance de la conductivité en quadrature vis-à-vis du pH tel que,

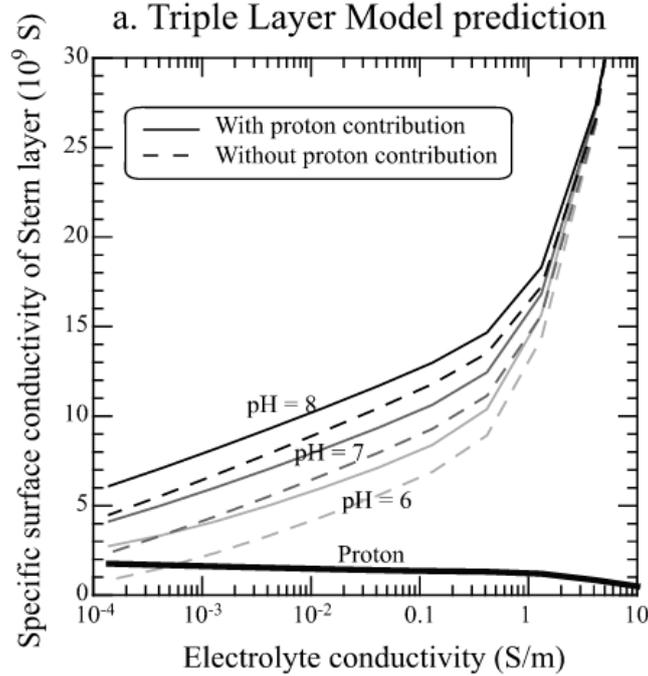
$$\Sigma^S = \Sigma^S(C_f) + \Sigma^S(H^+) \quad (I.51)$$

$$\Sigma^S(H^+) = e \beta_{H^+} \Gamma_{>SiOH_2^+} \quad (I.52)$$

où  $\Sigma^S(H^+)$  représente la possible influence des protons,  $\beta_{H^+}$  est la mobilité des protons et  $\Gamma_{>SiOH_2^+}$  est la concentration des sites de surface accessibles aux protons. Du fait de la possible action des protons sur la polarisation de la couche de Stern, il adviendrait,

$$\sigma''(\sigma_w) \propto \Sigma^S(\sigma_w) = c_S + \left( a_S \frac{\sigma_w}{b_S + \sigma_w} \right) \quad (I.53)$$

où  $c_S$  est un paramètre de calage linéairement dépendant vis-à-vis de  $\Gamma_{>SiOH_2^+}$  et  $\beta_{H^+}$ , qui sont tous les deux considérés comme étant indépendants vis-à-vis de la salinité.



**Figure 10.** Dépendance de la conductivité de surface spécifique de la couche de Stern vis-à-vis de la conductivité de l'électrolyte. Modèle de la triple couche électrique et influence des protons selon Skold *et al.* (2011).

## (2) Polarisation de la couche diffuse

L'épaisseur de la couche diffuse est dépendante vis-à-vis de la salinité comme le montre la théorie de Gouy-Chapman (Stumm et Morgan, 1996),

$$\delta = \left( \frac{\varepsilon k T}{8 \pi N_A Z^2 e^2 C_f} \right)^{0.5}, \quad (\text{I.54})$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité du milieu,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  (K) est la température,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $Z$  la valence de l'électrolyte,  $e$  la charge électronique et  $C_f$  ( $\text{Mol L}^{-1}$ ) la salinité (Stumm et Morgan, 1996). L'épaisseur de la couche diffuse est à peu près proportionnelle à  $C_f^{-0.5}$ , ce qui implique que l'augmentation de la capacité de la couche diffuse est proportionnelle à  $C_f^{0.5}$ . La dépendance de la conductivité en quadrature vis-à-vis de la salinité (et donc de la conductivité de l'électrolyte) est décrite par Börner (1992),

$$\sigma''(\sigma_w) = a_d \frac{\sqrt{\sigma_w}}{b_d + \sqrt{\sigma_w}}, \quad (\text{I.55})$$

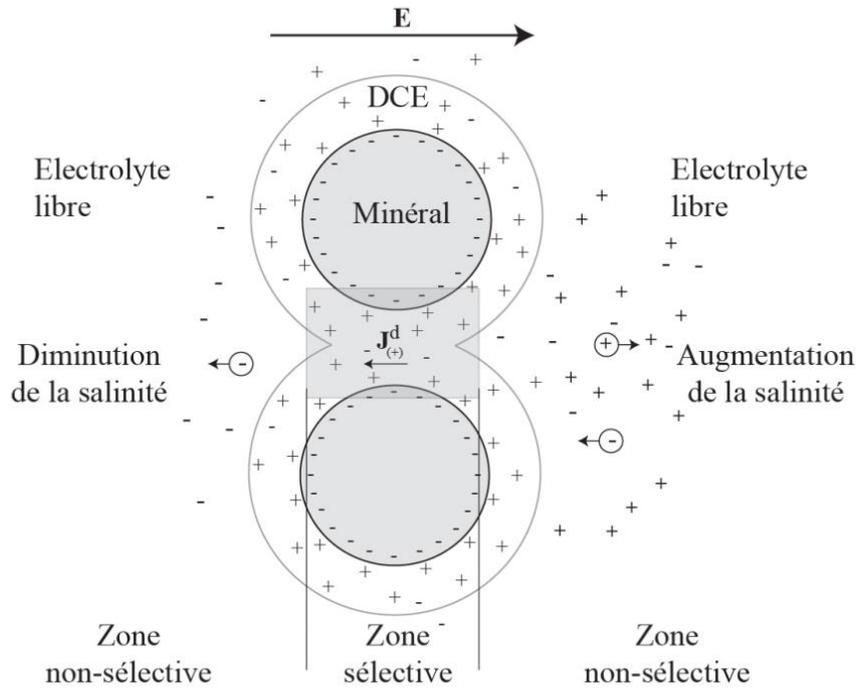
où  $a$  et  $b$  sont des paramètres de calage (l'indice «  $d$  » faisant référence à la couche diffuse).

### b. Polarisation de membrane

La polarisation de membrane est due au chevauchement des couches diffuses (Figure 11) de deux grains. Étant donné que l'épaisseur de la couche diffuse est approximativement égale à la longueur de Debye, il faut que les grains soient éloignés d'une distance maximale de deux fois la longueur de Debye. Cette condition n'est possible que dans certains matériaux, tels les argiles, où plus généralement dans les espaces poreux très réduits (Marshall et Madden, 1959). La longueur de Debye  $\chi_D$  s'exprime par,

$$\chi_D = \left( \frac{\varepsilon k T}{2 N_A e^2 I} \right)^{0.5}, \quad (I.56)$$

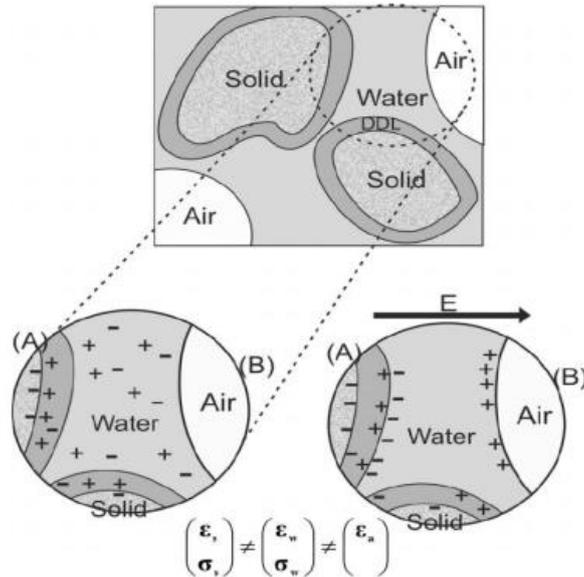
où  $I$  ( $\text{Mol L}^{-1}$ ) est la force ionique de la solution. Il apparaît donc que les phénomènes de polarisation de membrane ont plus de chances d'exister lorsque la force ionique (et donc la salinité) de la solution est faible. La mobilité des ions est altérée au niveau de la zone de chevauchement des couches diffuses (Revil et Leroy, 2004).



**Figure 11.** Représentation schématique de la polarisation de membrane (Vaudelet, 2011). Accumulation de charge au niveau où les doubles couches électriques des deux grains en question se superposent.

### c. Polarisation d'interface

La polarisation d'interface (ou de Maxwell-Wagner) intervient à plus hautes fréquences (généralement à partir de 0.1-1 kHz) et résulte notamment des contrastes de permittivités et conductivités électriques du milieu dans un milieu hétérogène, contenant différentes phases (solide, liquide, gaz). Lors de l'application d'un champ électrique, les charges vont migrer jusqu'aux interfaces des phases en présence (Figure 12), et ainsi créer des dipôles électriques (Chen et Or, 2006).



**Figure 12.** Polarisation d'interface dans un sol contenant les trois états principaux de la matière (solide, liquide, gaz). Accumulation des charges au niveau des interfaces durant l'application d'un champ électrique (Chen et Or, 2006).

## C. Modèles en polarisation provoquée spectrale

### a. Modèle de Debye

Le modèle de Debye (1929) relie les parties réelles  $\epsilon'$  et imaginaires  $\epsilon''$  de la permittivité complexe du milieu, dans le domaine fréquentiel,

$$\epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)}, \quad (I.57)$$

où  $\epsilon_0$  ( $F m^{-1}$ ) et  $\epsilon_\infty$  ( $F m^{-1}$ ) sont respectivement les permittivités à basse et haute fréquence.  $\tau_0$  (s) est la constante de temps (ou temps de relaxation) et  $\omega = 2\pi f$  (Hz) est la fréquence angulaire.

## b. Modèle de Cole-Cole

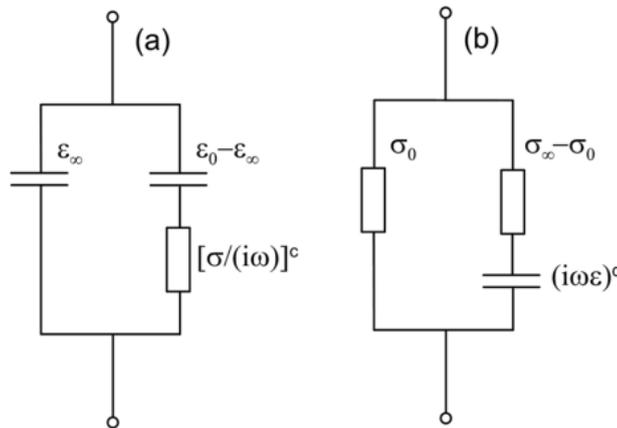
Le modèle de Cole et Cole (1941) est basé sur le modèle de Debye, mais il inclut les phénomènes de dispersion des valeurs autour du temps de relaxation tel que,

$$\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (\text{I.58})$$

où  $c = 1 - \alpha$  est l'exposant de Cole-Cole. Lorsque la dispersion des données autour du temps de relaxation est maximale ( $c = 1$  ;  $\alpha = 0$ ), le modèle de Cole-Cole revient à sa forme primitive, c'est-à-dire, au modèle de Debye. Le temps de relaxation est alors clairement défini. Au contraire, lorsque  $\alpha \rightarrow 1$ , la dispersion des données autour du temps de relaxation est faible et il est difficile de définir un temps de relaxation. Il est également possible d'écrire le modèle de Cole-Cole en utilisant la conductivité complexe comme donnée de référence (Figure 13),

$$\sigma^* = \sigma_\infty + \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^c}, \quad (\text{I.59})$$

où  $\sigma_0$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) et  $\sigma_\infty$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) sont respectivement les conductivités à basse et à haute fréquence.



**Figure 13.** Circuits électriques équivalent au modèle de Cole-Cole, en termes de **a**) constante diélectrique et **b**) conductivité (Tarasov et Titov, 2013).

Il est alors possible de décomposer les composantes réelles ( $\sigma'$ ) et imaginaires ( $\sigma''$ ) de la conductivité complexe par,

$$\sigma' = \sigma_\infty - \frac{1}{2} M_n \left\{ 1 - \frac{\sinh [c \ln (\omega \tau_0)]}{\cosh [c \ln (\omega \tau_0)] + \sin \left[ \frac{\pi}{2} (1-c) \right]} \right\}, \quad (\text{I.60})$$

$$\sigma'' = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{M_n \cos \left[ \frac{\pi}{2} (1-c) \right]}{\cosh [c \ln (\omega \tau_0)] + \sin \left[ \frac{\pi}{2} (1-c) \right]} \right\} \quad (\text{I.61})$$

où  $M_n = \sigma_\infty - \sigma_0 \geq 0$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) est la chargeabilité normalisée du matériau, entre deux fréquences d'investigation données. L'effet Maxwell-Wagner (ou polarisation d'interface) est introduit sur la composante imaginaire de la conductivité complexe (Revil *et al.*, 2014),

$$\sigma'' = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{M_n \cos \left[ \frac{\pi}{2} (1-c) \right]}{\cosh [c \ln (\omega \tau_0)] + \sin \left[ \frac{\pi}{2} (1-c) \right]} \right\} + \omega \varepsilon_\infty \quad (\text{I.62})$$

## D. Un paramètre majeur : le temps de relaxation

Le temps de relaxation est un paramètre clé des modèles précédemment évoqués. Il est déduit de la décomposition des termes de la conductivité complexe, et varie selon un nombre de paramètres important, dont la liste n'est probablement pas exhaustive. Plusieurs paramètres bien établis ont une influence majeure sur le temps de relaxation :

- La distribution de la taille des grains (Grosse, 2009 ; Revil et Florsch, 2010),
- La taille des pores (Titov *et al.*, 2002 et 2004),
- La taille des seuils de pore (Revil *et al.*, 2012),
- La saturation en eau.

### a. Effet de la taille des grains et des seuils de pores

Revil et Florsch (2010) font l'hypothèse que les charges migrent uniquement tangentiellement aux grains lorsqu'un champ électrique est appliqué dans le milieu poreux. Il propose alors une relation reliant le temps de relaxation  $\tau$  (s), le

coefficient de diffusion des contre-ions adsorbés sur la surface du minéral  $D_i$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) et le rayon des grains  $r$  (m),

$$\tau = \frac{r^2}{2D_i} = \frac{d^2}{8D_i}. \quad (\text{I.63})$$

Le seuil de pore moyen (ou rayon de connexion de pore)  $\Lambda$  est relié à la perméabilité  $k$  et au facteur de formation  $F$  (Johnson *et al.*, 1986; Avellaneda et Torquato, 1991) par,

$$k = \frac{\Lambda^2}{8F}, \quad (\text{I.64})$$

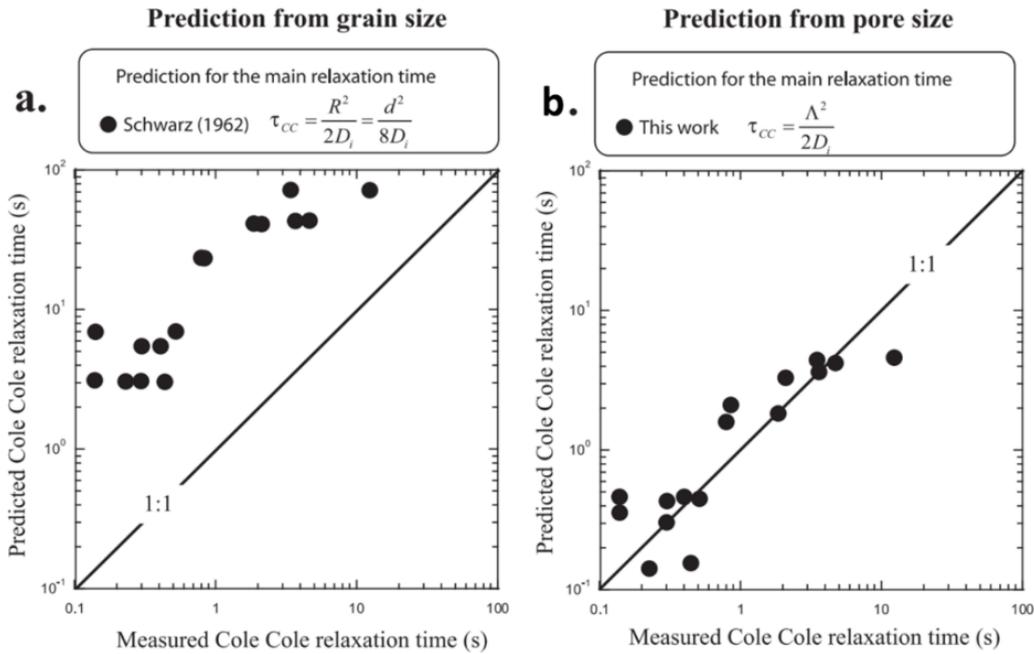
avec  $F = \Phi^{-m}$  (Archie, 1942) ( $\Phi$  étant la porosité et  $m$  le facteur de cimentation). Dans le cas où les grains seraient parfaitement sphériques et de diamètre identique, Revil et Cathles (1999) ont mis en relation  $\Lambda$ ,  $F$ ,  $m$ , et le diamètre des grains  $d$ ,

$$\Lambda = \frac{d}{2m(F-1)}. \quad (\text{I.65})$$

Revil *et al.* (2012) ont alors proposé une approche permettant de déterminer le temps de relaxation  $\tau$  en fonction du seuil de pore  $\Lambda$ ,

$$\tau = \frac{\Lambda^2}{2D_i} \quad (\text{I.66})$$

Les temps de relaxation prédits par Revil et Florsch (2010) et Revil *et al.* (2012) sont reportés dans la Figure 14 et comparés aux temps de relaxation mesurés sur une gamme de fréquence importante (1 mHz – 45 kHz). Lors de cette étude, ils ont montré que la taille des seuils de pore (caractéristique directement dépendante de la perméabilité) était plus influente que la taille des grains vis-à-vis des mesures de temps de relaxation. Ils se sont par la suite servis de ce résultat pour établir un modèle de détermination de la perméabilité à partir des données de seuils de pore.



**Figure 14.** Comparaison des modèles de Revil et Florsch (2010) et Revil *et al.* (2012) servant à prédire le temps de relaxation de Cole-Cole en fonction **a)** de la taille des grains, sur la base des données de Schwarz (1962) et **b)** de la taille des seuils de pore.

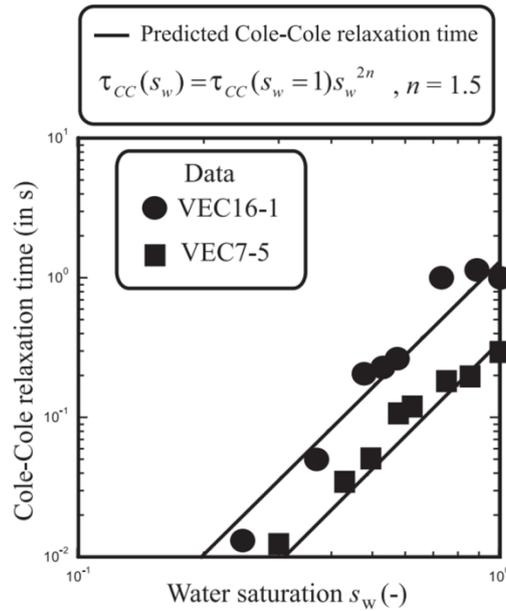
## b. Effet de la saturation

Enfin, le temps de relaxation a également été mis en relation avec la saturation (Revil *et al.*, 2012) de l'échantillon (Figure 15), via l'exposant de saturation  $n$ ,

$$\tau(S_w) = \tau(S_w = 1)S_w^{2n}. \quad (\text{I.67})$$

Les auteurs se sont basés sur les données de Binley *et al.* (2005) pour établir cette relation dans les milieux poreux gréseux. Bien que la tendance générale de cette relation semble en accord avec les données, il semblerait que la dépendance du temps de relaxation vis-à-vis de la saturation soit un peu plus complexe à établir à haute saturation (0.8 -1), où le temps de relaxation ne semble pas décroître de façon si rapide. Nos analyses établies sur carbonates permettront de mettre en évidence cette observation à hautes saturations.

La liste des paramètres qui influent sur le temps de relaxation n'est pas exhaustive. La conductivité de l'eau porale (ou la force ionique de la solution) semble être un des paramètres majeurs contrôlant les données acquises en polarisation spectrale induite. Toutefois, il est difficile d'y voir clair dans la littérature, étant donnée la divergence des points de vue. Nous tenterons également d'apporter une réponse concernant ce facteur.



**Figure 15.** Influence de la saturation sur la constante de temps de Cole-Cole (Revil *et al.*, 2012).

#### 4. Conclusions partielles de la synthèse bibliographique

Le phénomène d'électrofiltration est largement étudié depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Seuls les modèles et les concepts qui ont servis de base à mes travaux de thèse ont été présentés ici. Le modèle de la double couche électrique (Gouy et Chapman, 1910, 1913) sert de base à la majorité des auteurs pour établir des théories relatives aux phénomènes d'électrofiltration et de polarisation autour des grains. Ce n'est que récemment qu'un modèle de triple couche électrique (Skold *et al.*, 2011) a été introduit dans la littérature, mais il ne sera pas abordé dans les parties suivantes de la thèse.

Beaucoup d'auteurs (listés dans le Tableau 1) se sont intéressés à la possibilité de pouvoir prédire les propriétés pétrophysiques des roches à partir des mesures PS. On comprend tout à fait l'enjeu de ces recherches car les données liées aux écoulements souterrains intéressent particulièrement un grand nombre d'industries. Toutefois, les auteurs semblent peu en accord et un nombre important de modèles existent pour un seul paramètre (la perméabilité relative par exemple, Tableau 1).

Enfin, la méthode de polarisation provoquée apparaît comme une méthode puissante pour caractériser les propriétés pétrophysiques, électrochimiques, ou même l'état de saturation d'un milieu poreux. Il existe beaucoup de modèles (Debye, 1929 ; Cole et Cole, 1941) là aussi, mais il semble compliqué à l'heure actuelle d'établir un modèle unique qui prennent en compte tous ces paramètres.

Les méthodes de polarisation spontanée et de polarisation provoquée ont été utilisées dans cette thèse pour caractériser les milieux poreux carbonatés partiellement ou totalement saturés (très peu étudiés à ce jour). Les échantillons et le matériel qui ont été utilisés pour mener à bien les travaux sont présentés dans la section qui suit.

## **II. Matériels et méthodes utilisés**

Cette section a pour but de caractériser les propriétés géologiques (formation, âge, milieu de dépôt), pétrographiques (éléments bioclastiques, ciment, matrice, type de porosité) et pétrophysiques (perméabilité, porosité, facteur de formation) des carbonates utilisés durant les différentes expériences. Nous présenterons également le montage expérimental qui a été conçu, en décrivant les aspects essentiels liés aux mesures effectuées par les méthodes de polarisation spontanée (avec l'appui d'un brevet mis à disposition du public le 22/06/2018) et de polarisation spectrale induite.

### **1. Caractéristiques des échantillons carbonatés**

#### **A. Caractéristiques géologiques et pétrographiques des échantillons**

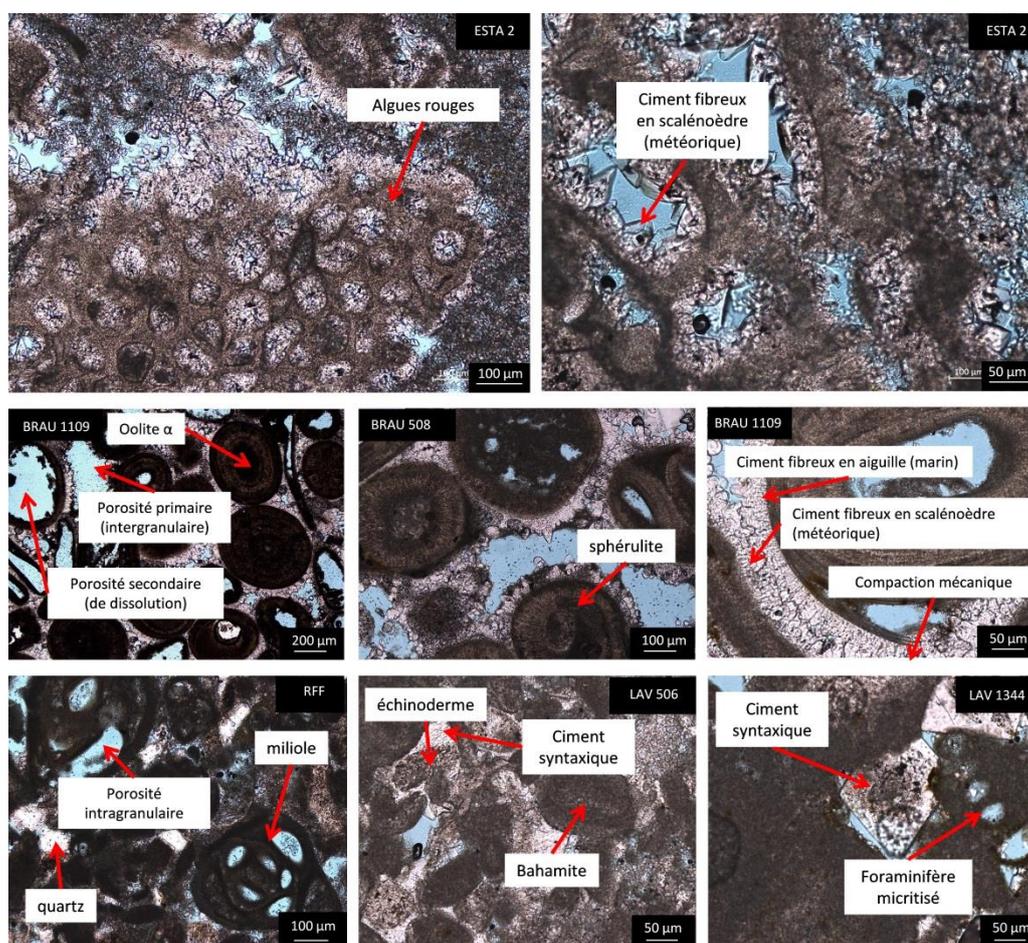
La plupart des études en polarisation spontanée ou polarisation provoquée portent actuellement sur les réservoirs gréseux, plus ou moins argileux. Durant cette étude, je me suis focalisé sur les réservoirs carbonatés qui recèlent environ 40% des ressources mondiales d'hydrocarbures, mais qui sont bien moins étudiés.

Onze carbonates aux propriétés pétrographiques et pétrophysiques différentes ont été utilisés pour tenter de répondre à nos questions. Ils viennent tous de carrières françaises et sont pour la plupart constitués de ciment sparitique (ESTA 1-3 ; BRAU 1109(1) ; BRAU 508(2) ; BRAU 3 ; RFF 1-2 ; LAV 506(1) ; LAV 1344 ; STE 1) et d'éléments bioclastiques (algues rouges, oolithes, foraminifères). Seuls trois calcaires présentent une matrice micritique, additionnelle ou non du ciment sparitique (LAV 506(1) ; LAV 1344 ; Tavel 519). Les données de localisation, d'âge géologique, de milieu de dépôt ou même de composition sont détaillées dans le tableau 2.

Des lames minces ont été réalisées sur la plupart des échantillons investigués (Figure 16) et ont notamment permis de classifier les carbonates selon les classifications de Folk et de Dunham (Tableau 2). La majorité des échantillons provient de systèmes de plateformes carbonatées de type rampes agitées ou de barrières récifales de plateformes barrées, provoquant ainsi la présence de nombreux bioclastes plus ou moins indurés ou d'oolites.

**Tableau 2.** Age géologique, provenance, milieu de dépôt et classification (Folk et Dunham) des calcaires investigués.

Sample name	Lithology	Geological age	Localisation	Folk	Depositional Environment	Dunham	Elements
Estailades_2	Limestone	Burdigalien	SE France	Biosparite	Agitated mid ramp	GST	Red algae (++), Bryozoans (+), echinoderms (+), bivalvia (+) Cherblanc et al., 2016
Lavoux_506	Limestone	Callovien	SW Paris	Oosparite/micrite	± agitated inner ramp	PST-GST	Pellets /ooides (+++), echinoderms (+), foraminifères (+)
Lavoux jaune_1344	Limestone	Callovien	SW Paris	Oosparite/micrite	± agitated inner ramp	PST-GST	Pellets /ooides (+++), foraminifères (+)
Brauvilliers_508	Limestone	Portlandien	E Paris	Oosparite	Oolitic barrier	GST	Spérulites (+++)
Brauvilliers_1109	Limestone	Portlandien	E Paris	Oosparite	Oolitic barrier	GST	Oolithes (+++)
Tavel_519	Limestone	Barremien	SE France	Biomicrite		MST-WST	Echinoderms (+), foraminifères ? (+)
RFF	Limestone			Biosparite	± quiet inner platform	GST	Milioles (+++), grains de quartz (++)



**Figure 16.** Photographies de lames minces à différentes échelles concernant six des échantillons investigués. Le calcaire des Estailades (ESTA 2) présente majoritairement des algues rouges et un ciment sparitique fibreux en scalénoèdre (d'origine météorique) le long des parois de dissolution. Les calcaires de Brauvilliers (BRAU 1109(1) ; BRAU 508(2)) sont quant à eux exclusivement composés d'oolites et de ciment sparitique fibreux en aiguille (origine marine) aux bordures des oolites. Des signes de compaction mécanique sont notamment visibles avec l'éclatement cortical des oolites. Une porosité primaire intergranulaire et secondaire de dissolution (porosité vacuolaire/de moule) caractérisent ces carbonates. Le calcaire RFF (2) présente majoritairement des foraminifères avec une abondance marquée de milioles et des rares grains de quartz. Un ciment sparitique syntaxique autour des fragments d'échinoderme conjugué à une matrice micritique autour des grains. Les calcaires de Lavoux (LAV 506(1) ; LAV 1344(2)) sont majoritairement micritisés et présentent des foraminifères benthiques divers et des fragments d'échinoderms.

## B. Caractéristiques pétrophysiques

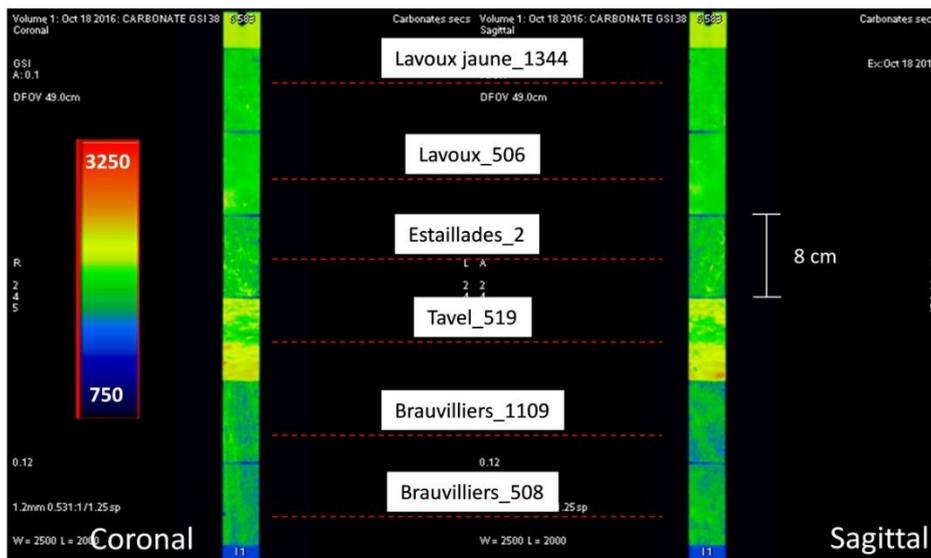
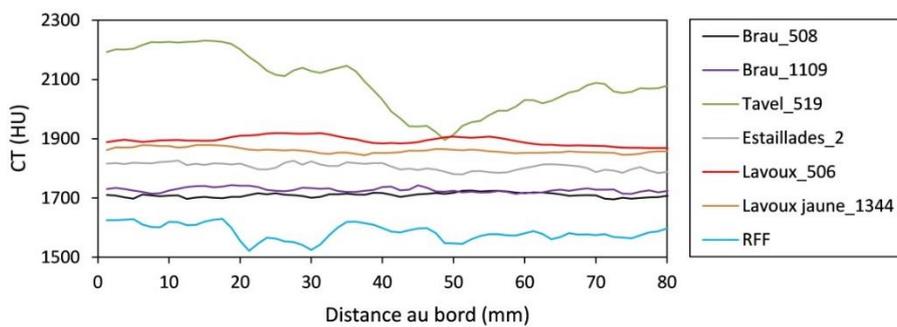
Les carbonates sélectionnés présentent des caractéristiques pétrophysiques bien différentes. Leur perméabilité varie entre 2 mD (LAV 506(1)) et 600 mD (STE 1). Le calcaire de Tavel n'a pas pu être investigué du fait de sa trop faible perméabilité (faciès crayeux). Les expériences de drainages auraient pris trop de temps. La porosité des échantillons est plutôt homogène (25-36 %) et a été mesurée par pesée (Tableau 3) et par scanner (Tableau 3, Figure 17). Le contrôle par scanner permet de vérifier l'homogénéité des carottes investiguées, et notamment la présence ou non de fractures et de cavités qui fausseraient les mesures. Les échantillons investigués présentent un profil plutôt homogène, avec un nombre de coups (CT) relativement constant le long des 8cm de chaque carotte.

Les mesures électriques ont permis de déterminer le facteur de formation ( $F$ ) de chacune des carottes en se basant sur des mesures à hautes salinités pour minimiser l'impact de la conductivité de surface. Le calcul de l'indice de résistivité a également permis de déterminer les indices de saturation d'Archie ( $n$ ) qui sont tous compris entre 1.9 et 2.5 dans le cas présent.

Trois carottes (initialement saturées en saumure de composition connues) ont fait l'objet d'expériences de drainage de l'eau par du gaz ( $N_2$  ou  $CO_2$ ). Ceci a notamment permis de déterminer les coefficients de Corey ( $N_w$ ) et de van Genuchten ( $m_v$ ) qui sont très utilisés dans les modèles d'écoulement. Ces paramètres sont généralement déterminés en présence d'huile, et peu fréquemment en présence de gaz. Étant donné la très faible densité d'un gaz, il est nécessaire de procéder à une auscultation précise de chaque carotte. La moindre présence de fractures, aussi minimes soient elles, entraîneraient la création d'un passage préférentiel et une non homogénéisation des phases liquides et gazeuses.

**Tableau 3.** Caractéristiques pétrophysiques de neuf échantillons carbonatés investigués. Les propriétés réservoir principales liées aux écoulements sont la porosité ( $\varphi$ ) et la perméabilité ( $k$ ). Les paramètres permettant de modéliser les écoulements sont les coefficients de Corey ( $N_w$ ) et van Genuchten ( $m_v$ ), la saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) et le seuil de pression capillaire ( $P_c$ ). Enfin, les propriétés électriques sont représentées par le facteur de formation ( $F$ ) et l'indice de saturation d'Archie ( $n$ ).

Sample	$\varphi_w$	$\varphi_{scan}$	$k_0$	$F$	$n$	$N_w$	$S_{wi}$	$m_v$	$P_c$
	— % —		mD						kPa
BRAU1	30	30	80	24.0	2.0	—	—	—	—
BRAU2	25	—	7	24.5	2.5	9	0.30	0.54	16
BRAU3	30	29	80	22.1	2.0	—	—	—	—
ESTA1	25	27	59	17.1	2.5	—	—	—	—
ESTA2	28	—	160	16.4	1.9	8	0.31	0.52	12
LAV1	23	24	2	15.0	—	—	—	—	—
RFF1	33	34	26	13.1	2.3	—	—	—	—
RFF2	34	34	31	10.6	2.3	5	0.35	0.66	33
STE1	36	—	600	11.9	—	—	—	—	—

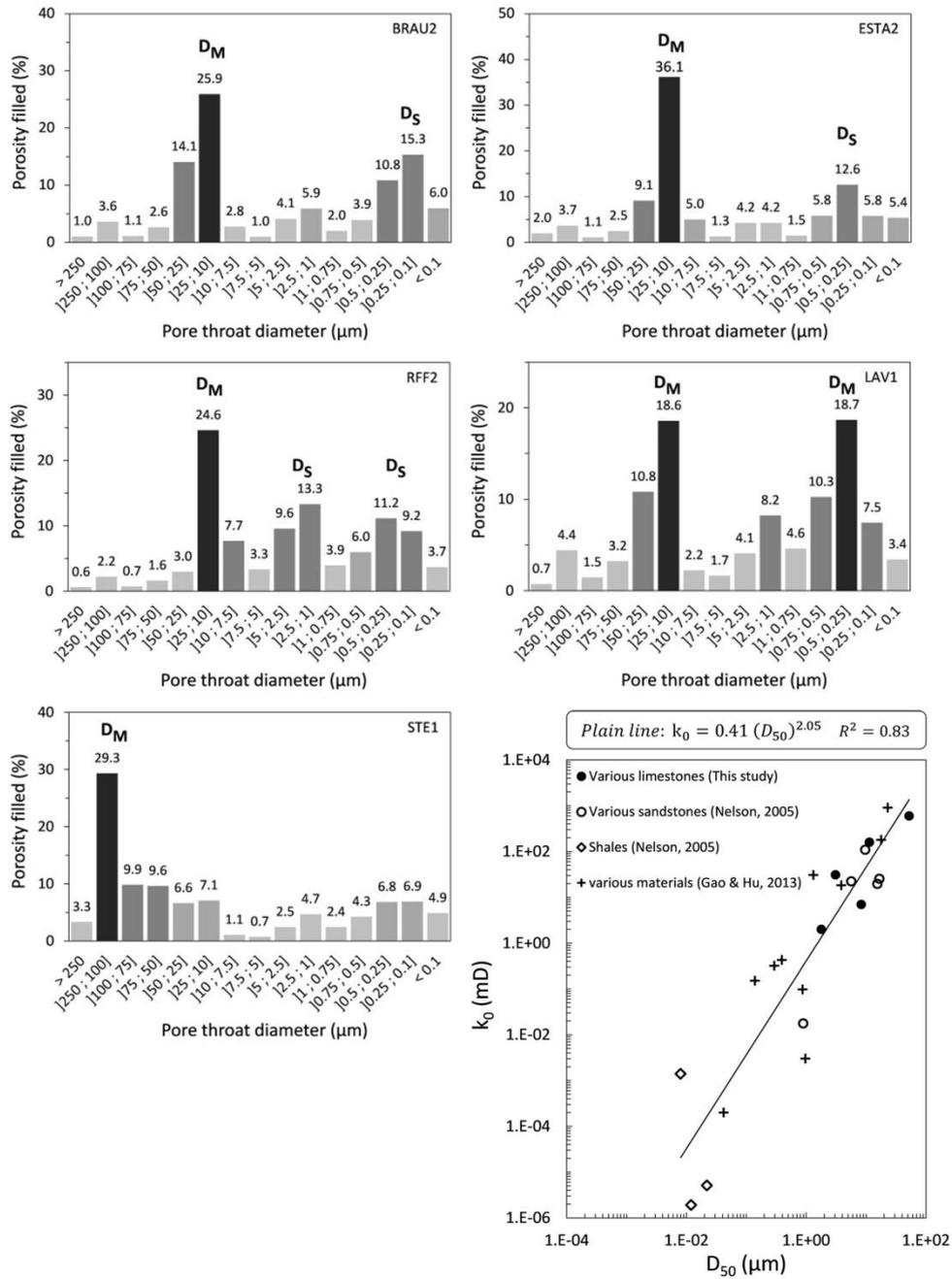


**Figure 17.** Vérification de l'homogénéité des carottes carbonatées sous scanner. Seul le calcaire de Tavel (faciès crayeux) présente une homogénéité moindre (figure du haut). Les coupes coronales et sagittales sont également présentes (figure du bas), reflétant les différences de densités à l'intérieur de chaque carotte.

Enfin, Par la méthode de porosimétrie mercure (MICP), nous avons déterminé les tailles de seuils de pore (Figure 18) et avons classé les échantillons selon deux profils différents, à savoir, (1) les profils monomodaux et (2) bimodaux.

- Les échantillons ESTA 2 et STE 1 présentent clairement une porosité monomodale (Figure 18). Pour le premier, 45 % du volume poral est rempli au travers de seuils de pore dont le diamètre est compris entre 10  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  (dont 36 % pour l'intervalle 10 – 25  $\mu\text{m}$ ). Pour le second, environ 50 % de la porosité est remplie pour des seuils compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$ , dont 29 % pour l'intervalle 100 – 250  $\mu\text{m}$ .
- L'échantillon BRAU2 présente une porosité quasiment bimodale (40 % de taux de remplissage sur l'intervalle 10 – 50  $\mu\text{m}$  et 25 % sur l'intervalle 0.1 – 0.5  $\mu\text{m}$ ).
- L'échantillon LAV 1 présente une porosité bimodale quasiment parfaite, avec deux tailles de seuils de pores présentant des taux de remplissage similaires (environ 30 % pour les intervalles 0.25 – 0.75  $\mu\text{m}$  et 10 – 50  $\mu\text{m}$ ).
- L'échantillon RFF 2 est quant à lui difficile à classer et pourrait être qualifié de multimodal. Il présente une taille de seuil majoritaire (33 % de remplissage pour l'intervalle 7.5 – 25  $\mu\text{m}$ ) mais également deux classes minoritaires (23 % pour l'intervalle 1 – 5  $\mu\text{m}$  et 20 % pour l'intervalle 0.1 – 0.5  $\mu\text{m}$ ).

Le diamètre médian de seuil de pore ( $D_{50}$ ) est calculé lorsque 50 % de la porosité est remplie lors de l'injection au mercure. Ces diamètres médians ont été reportés dans la Figure 18 et comparés à la perméabilité de chaque échantillon. À titre de comparaison, d'autres données de la littérature ont été ajoutées sur cette figure, permettant de dégager une première tendance (relation de type puissance) entre le diamètre médian de seuil de pore et la perméabilité de l'échantillon. Ce paramètre pétrophysique semble donc essentiel à la compréhension des écoulements en milieu poreux.



**Figure 18.** Histogrammes représentant la répartition des tailles de seuil de pore pour les échantillons BRAU 2, ESTA 2, RFF 2, LAV 1 et STE 1. Le diamètre médian ( $D_{50}$ ) semble être fonction de la perméabilité ( $R^2 = 0.83$ ). Nos données sont comparées à des données de la littérature effectuées sur des grès ou des shales (Nelson, 2005), ainsi que des matériaux divers (Gao et Hu, 2013).

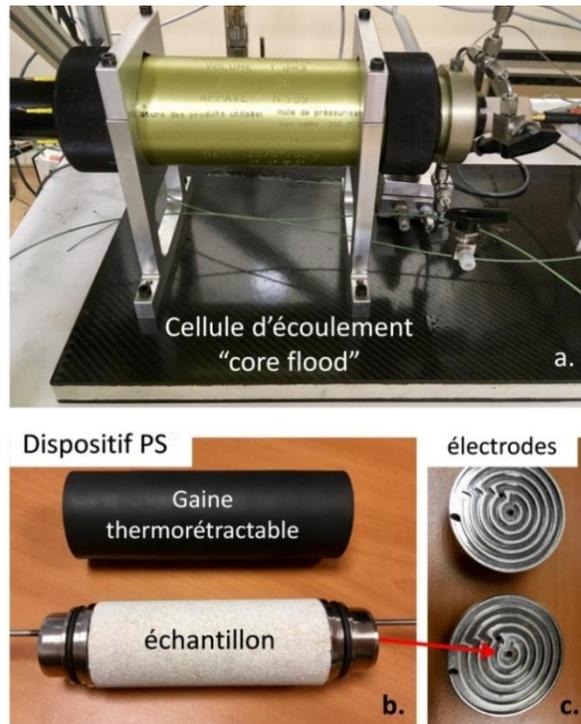
## 2. Montage expérimental et expériences

### A. Présentation du montage expérimental

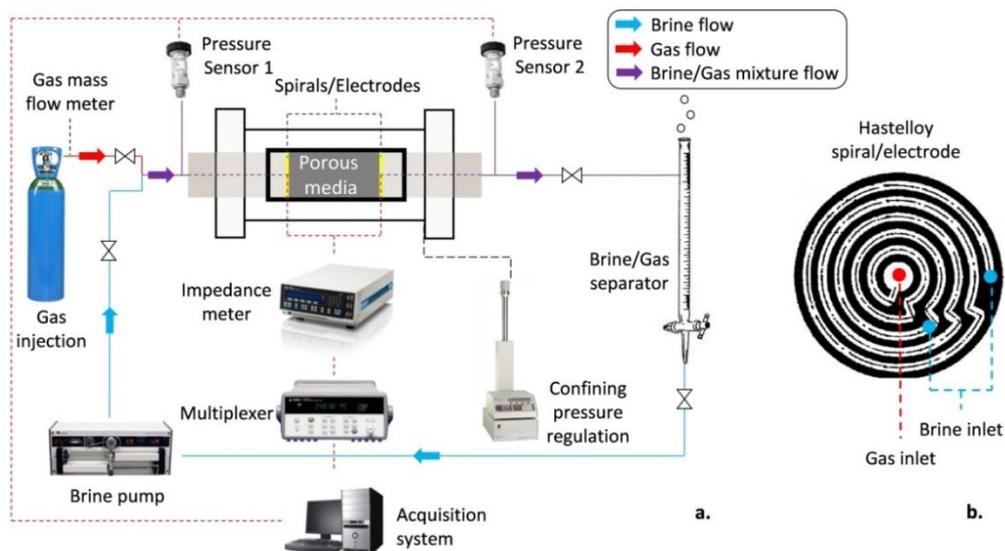
Le montage expérimental utilisé a été conçu dans la perspective de mesurer les propriétés électriques d'un échantillon pendant l'écoulement de fluides à l'intérieur de celui-ci. Les carottes carbonatées mesurent environ 8 cm et sont disposées horizontalement au centre d'une cellule d'écoulement (Figure 19a). Elles sont également enrobées d'une gaine thermo-rétractable (Figure 19b) autour de laquelle sera appliquée une pression de confinement (30 bar) pour bien plaquer les parois de la gaine sur l'échantillon et ainsi éviter de créer une zone d'écoulement préférentielle au niveau de l'interface gaine/échantillon. Le liquide de confinement est une huile parfaitement isolante d'un point de vue électrique.

Les fluides sont injectés en amont de l'échantillon et vont venir se mélanger en sortie de spirale (Figure 19b-c ; Figure 20b). Il est à noter que les spirales utilisées sont constituées à base d'un alliage de nickel (Hastelloy) et joueront le rôle d'électrodes de mesures dans le cas d'un dispositif de mesures en polarisation spontanée (PS) et d'électrodes d'injection dans le cas d'un dispositif de mesures en polarisation provoquée (PP). La figure 19b présente seulement le dispositif de mesure PS (montage 2 électrodes). La gaine thermo-rétractable utilisée pour les mesures en PP comporte des inserts qui vont loger les électrodes de mesures (montage 4 électrodes).

Un multiplexeur (voltmètre) et un impédancemètre à haute résolution (Solartron SI 1260) sont branchés en parallèle du montage et vont permettre d'enregistrer les signaux électriques durant les phases d'écoulement (Figure 20). La saturation en temps réel est quant à elle déterminée à l'aide d'une burette graduée placée en aval de la cellule. L'intégralité des volumes du montage expérimental est connue. L'augmentation du niveau d'eau dans la burette traduit la désaturation du milieu poreux.



**Figure 19.** Dispositif utilisé lors des expériences d'écoulements diphasiques. **a)** Corps de la cellule d'écoulement. **b)** disposition des spirales d'entrée et de sortie contre l'échantillon. La gaine thermo-rétractable est souple et va se plaquer contre les parois de l'échantillon lors de l'application d'une pression extérieure. **c)** photographie des spirales d'entrée et de sortie, qui tiennent également le rôle d'électrodes de mesures dans le cadre d'un montage en polarisation spontanée.

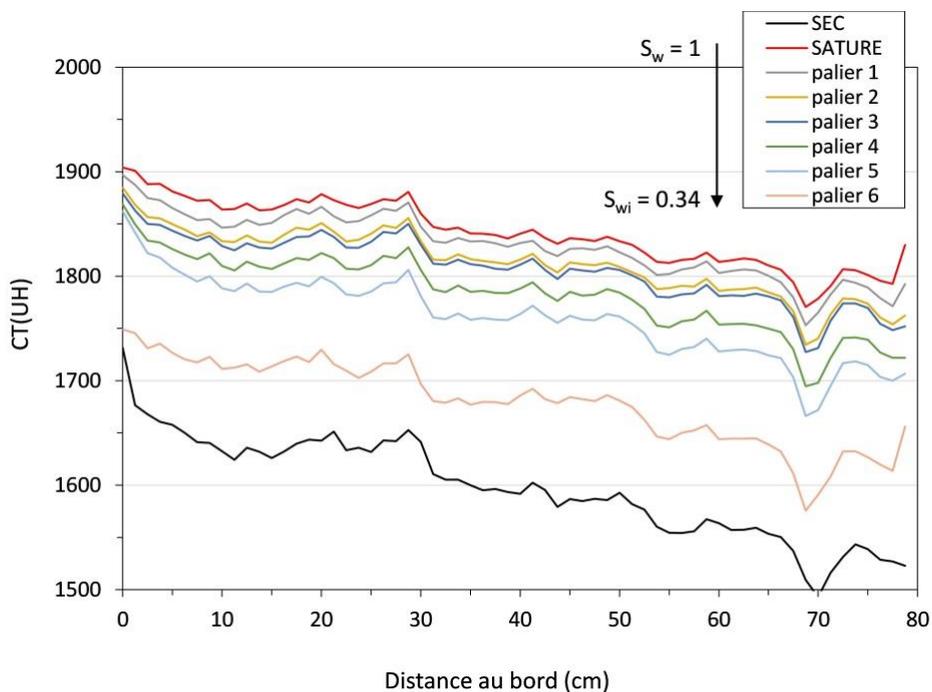


**Figure 20.** Schéma simplifié du montage expérimental. **a)** Disposition des systèmes de mesures (impédancemètre, multiplexeur, burette graduée), des systèmes d'injection (pompes, bouteilles de gaz) et du système d'acquisition vis-à-vis de la cellule d'écoulement (tiré de Cherubini *et al.*, 2018). **b)** Schéma d'une spirale d'injection qui va venir se plaquer contre la section d'une carotte. Le gaz est injecté au centre de la spirale, tandis que la saumure sera injectée en périphérie.

## B. Contrôle de l'état de saturation

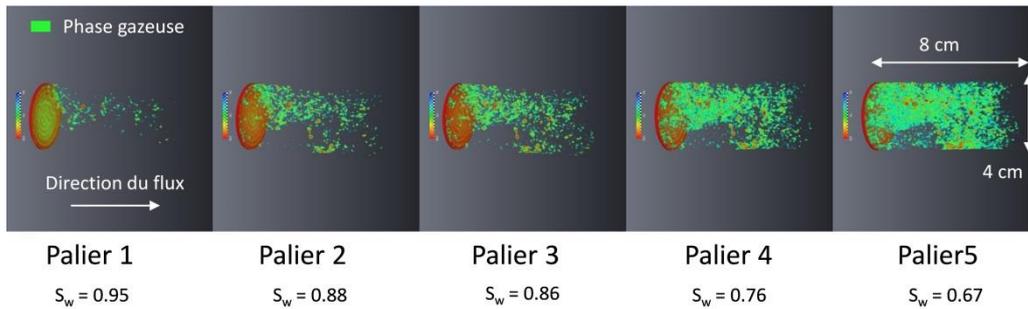
Des expériences de drainage ont également été réalisées sous scanner, dans le but de calibrer la mesure de la saturation en temps réel au regard des données lues sur la burette graduée. Il est à noter que les matériaux choisis pour construire la cellule d'écoulement permettent de la passer sous scanner sans risque d'interférences.

La détermination de la saturation en temps réel sous scanner nécessite de connaître au préalable la réponse de l'échantillon analysé aux deux états de saturations extrêmes ( $S_w = 0\%$  et  $S_w = 100\%$ ). À partir de ces données préalablement établies, la détermination de la saturation sera établie par l'appareil (Figure 21) en se basant sur des différentiels de densité.



**Figure 21.** Contrôle de la saturation en temps réel lors d'une expérience de drainage sur l'échantillon ESTA 3. Les courbes de références servant de repères pour calculer les saturations intermédiaires ont été établies au préalable ( $S_w = 100\%$  en rouge et  $S_w = 0\%$  en noir).

Outre le contrôle de la saturation, le passage sous scanner nous a permis de vérifier que le gaz ne migrerait pas dans la carotte au travers de passages préférentiels (fractures) ou à l'interface gaine/échantillon (Figure 22). Nous avons également vu qu'il migrerait essentiellement sur la zone haute de la carotte, à cause de la différence de densité avec l'eau.



**Figure 22.** Migration du gaz (coloris vert) pour différents états de saturation ( $S_w$ ) lors d'une phase de drainage sur l'échantillon ESTA 3.

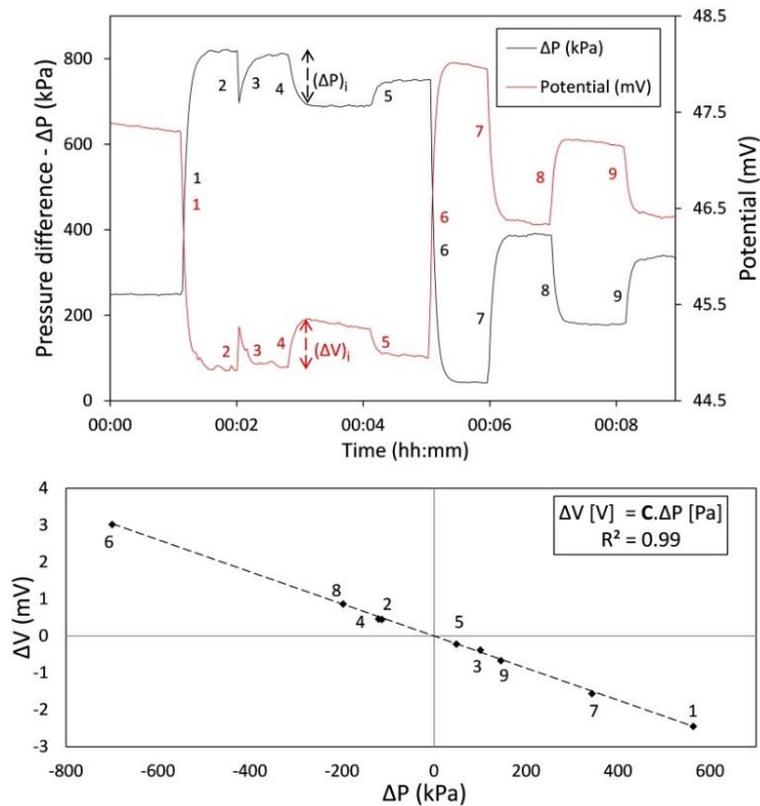
## C. Mesures en polarisation spontanée

### a. Dispositif de mesure PS

Le dispositif de mesures en polarisation spontanée est présenté dans la Figure 19b-c. La forme des spirales placées aux deux extrémités de l'échantillon a un double intérêt, à savoir, (1) jouer le rôle d'électrode et (2) laisser passer les fluides en leur permettant de se mélanger.

Le principe des mesures PS est d'enregistrer une différence de potentiel entre les faces d'entrée et de sortie des carottes. Cette différence sera plus ou moins importante selon le débit que nous choisissons, et donc, selon la pression entre les faces d'entrée et de sortie (Figure 23).

Les différentiels de pression et de voltage sont reliés linéairement entre eux (Figure 23). Le coefficient de la pente est appelé coefficient de couplage électrocinétique. C'est un paramètre clé qui va par la suite nous permettre de calculer le potentiel zêta de la roche étudiée, par la théorie d'Helmholtz-Smoluchowski. Le coefficient de couplage électrocinétique est dépendant de plusieurs paramètres (la saturation, la température, la densité de charge dans la couche diffuse, la perméabilité, la salinité, *etc.*). Nous avons proposé une approche expérimentale basée sur les mesures PS, déposée sous forme de brevet, qui permettrait de surveiller et repérer les inclusions d'eau salées dans les aquifères ou les formations souterraines au sens large (section suivante).



**Figure 23.** Comparaison entre le voltage (courbe rouge) et la pression (courbe noire) en fonction du temps (graphique du haut) entre les faces d'entrée et de sortie de la carotte ESTA 2 (haut). Corrélation linéaire entre  $\Delta V$  et  $\Delta p$  pour la même carotte. La pente de la droite représente le coefficient de couplage électrocinétique (graphique du bas).

### b. Processus de monitoring de la salinité en milieu souterrain (brevet)

La section ci-dessous est la copie conforme d'un brevet d'invention déposé durant ces travaux de thèse. La présente invention consiste à utiliser la méthode de polarisation spontanée, et déterminer le coefficient de couplage électrocinétique *in situ*, au sein d'un aquifère ou d'une formation souterraine au sens large. Au préalable, nous avons défini une relation de type puissance (voir par ailleurs dans la section résultats) entre le coefficient de couplage électrocinétique et la salinité (ou la force ionique) dans les carbonates. Une relation similaire avait déjà été observée dans les formations gréseuse (Vinogradov *et al.*, 2010).

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

⑪ N° de publication : **3 060 636**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **16 62889**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **E 21 B 47/00 (2017.01), E 21 B 47/06**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑫② Date de dépôt : 20.12.16.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.06.18 Bulletin 18/25.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : **IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public — FR.**

⑦② Inventeur(s) : **GARCIA BRUNO, CHERUBINI AURELIEN, DESCHAMPS HERVÉ et CEREP ADRIAN.**

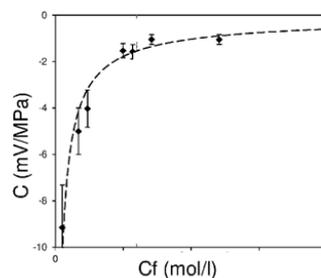
⑦③ Titulaire(s) : **IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.**

⑦④ Mandataire(s) : **IFP ENERGIES NOUVELLES.**

⑤④ **PROCEDE DE SURVEILLANCE DE LA SALINITE AU SEIN D'UNE FORMATION SOUTERRAINE.**

⑤⑦ Procédé pour l'exploitation et/ou la surveillance de l'exploitation d'un fluide tel qu'un fluide hydrocarboné présent dans au moins une couche géologique d'une formation souterraine.

- A partir de mesures consécutives de pression et de potentiel spontané réalisées en au moins un point de mesure situé dans au moins un puits traversant au moins la couche géologique d'intérêt, on détermine la pente d'une courbe représentant l'évolution du gradient de potentiel spontané en fonction du gradient de pression. Puis, à partir de cette pente et d'un abaque représentatif de l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité pour la couche considérée, on détermine une valeur de la salinité au point de mesure.



FR 3 060 636 - A1



La présente invention concerne le domaine de l'exploitation et/ou de la surveillance de l'exploitation d'un fluide contenu dans une formation souterraine. Plus particulièrement, la présente invention peut concerner le pilotage d'un procédé de récupération assistée des hydrocarbures contenus dans un réservoir géologique, par injection d'un fluide de balayage.

L'exploitation d'un réservoir d'hydrocarbures par récupération primaire consiste à extraire, via un puits dit de production, les hydrocarbures présents au sein du réservoir par l'effet de surpression régnant naturellement au sein du réservoir.

Cette récupération primaire ne permet d'accéder qu'à une faible quantité des hydrocarbures contenus dans le réservoir (de l'ordre de 10 à 15%).

Pour permettre de poursuivre l'extraction des hydrocarbures d'un réservoir, notamment lorsque la pression au sein du réservoir devient insuffisante pour déplacer les hydrocarbures encore en place, c'est-à-dire insuffisante pour dépasser la pression capillaire de la roche réservoir, des méthodes de production dites secondaires sont employées. Notamment, on injecte un fluide (ré-injection de l'eau produite diluée ou non, injection d'eau de mer ou de rivière, ou encore injection de gaz, par exemple) au sein du réservoir, en vue d'exercer au sein de ce réservoir une surpression propre et un balayage permettant d'entraîner les hydrocarbures vers le ou les puits de production. Une technique usuelle dans ce cadre est l'injection d'eau (désignée également par le terme anglais « waterflooding »), dans laquelle de grands volumes d'eau sont injectés sous pression dans le réservoir via des puits injecteurs. L'eau injectée entraîne une partie des hydrocarbures qu'elle rencontre et les pousse vers un ou plusieurs puits producteurs. Les méthodes secondaires de production telles que l'injection d'eau ne permettent toutefois d'extraire qu'une partie relativement faible des hydrocarbures en place (typiquement de l'ordre de 30%). Ce balayage partiel est dû notamment au piégeage de l'huile par les forces capillaires, aux différences de viscosité et de densité existant entre le fluide injecté et les hydrocarbures en place, ainsi qu'à des hétérogénéités à des échelles micro- ou macroscopiques (échelle des pores et aussi échelle du réservoir).

Afin de récupérer au mieux le reste des hydrocarbures qui demeure dans les formations souterraines à l'issue de la mise en œuvre des méthodes primaires et secondaires de production, il existe différentes techniques dites de récupération assistée (connue sous l'acronyme « EOR », correspondant à « *Enhanced Oil Recovery* »). Parmi ces techniques, on peut citer des techniques s'apparentant à l'injection d'eau précitée, mais employant une eau comprenant des additifs tels que, par exemple, des agents tensioactifs solubles dans l'eau (on parle alors de « *surfactant flooding* ») ou encore des polymères. L'emploi d'agents tensioactifs induit notamment une diminution de la tension interfaciale eau/pétrole, ce qui est propre à assurer un entraînement plus efficace du pétrole piégé au niveau des constriction de pores. L'emploi de polymère a pour conséquence l'augmentation de la viscosité de l'eau, permettant ainsi une meilleure affinité avec l'huile en place et donc une meilleure efficacité de balayage.

On connaît également la récupération assistée par injection de gaz, miscibles ou non (gaz naturel, azote ou CO<sub>2</sub>). Cette technique permet de maintenir la pression dans le réservoir pétrolier au cours de son exploitation, mais peut aussi permettre, dans le cas de gaz miscibles, de mobiliser les hydrocarbures en place et ainsi d'en améliorer le débit. Un gaz couramment utilisé est le dioxyde de carbone lorsqu'il est disponible à bas coût.

On connaît aussi des techniques alternatives reposant sur une injection de mousse dans le réservoir pétrolier. En raison de sa viscosité apparente élevée, la mousse est considérée comme une alternative au gaz comme fluide d'injection dans les réservoirs d'hydrocarbures. La mobilité de la mousse est ainsi réduite par rapport au gaz qui, lui, a tendance à ségréger et à percer rapidement aux puits producteurs, notamment dans les réservoirs hétérogènes et/ou épais. La récupération assistée par injection de mousse est particulièrement attractive car elle requiert l'injection de volumes moindres que pour d'autres procédés de récupération assistée à base de fluides non moussants. A noter qu'il existe aussi des procédés consistant en une alternance d'injection de mousse et de gaz tels que du CO<sub>2</sub>, permettant un meilleur contrôle de la mobilité des produits hydrocarbonés en présence dans le réservoir, l'objectif étant d'avoir une bonne conformance (effet piston homogène) du procédé.

On connaît également la récupération assistée de type thermique, au cours de laquelle un fluide chaud, tel qu'un fluide caloporteur ou encore un gaz sous forme de vapeur (par exemple la vapeur d'eau dans le cas de procédés dits « SAGD » pour « Steam-Assisted Gravity Drainage » en anglais) est injectée dans un gisement pétrolier. Les procédés thermiques permettent, par apport de calories et augmentation de la température, de réduire la viscosité des hydrocarbures, notamment des bruts lourds, et ainsi de les rendre quelque peu plus productibles.

Dans tous les cas, suite à l'injection de produits chimiques au sens large, de fluides gazeux ou suite à un procédé thermique, la salinité au sein du réservoir évolue. Par exemple, l'injection d'un fluide miscible quel qu'il soit a pour conséquence la dilution des sels en présence dans le réservoir. Mais, il est aussi possible que la salinité soit modifiée du fait de l'injection d'un fluide salin, tel qu'une saumure ou une eau de mer, lors d'un procédé EOR ou d'un test de puits. En tout état de cause, la salinité d'un gisement d'hydrocarbures évolue lors de l'extraction elle-même de ces hydrocarbures, par la production de saumure contenant le gaz et l'huile.

Or la salinité joue un rôle important dans l'affinité du milieu poreux avec l'huile en place dans ce milieu poreux et réciproquement. Par conséquent, il est important de pouvoir suivre l'évolution de la salinité au sein d'un gisement d'hydrocarbures lors de son exploitation, afin notamment d'anticiper les mécanismes d'interaction « fluides-roches » intervenant dans un réservoir pétrolier au cours de son exploitation, et par voie de conséquence de mieux piloter les procédés EOR. De plus, en cas de fuite au sein d'un compartiment voisin (tel qu'un réservoir secondaire, un aquifère), la salinité est un paramètre à surveiller de manière à mettre en évidence cette fuite et son évolution dans le temps.

## État de la technique

Les documents suivants seront cités dans la suite de la description :

- Chapellier, D., 2009, Diagraphies Pétrole, Cours online de Géophysique, Université de Lausanne, Institut Français du Pétrole, [http://www-ig.unil.ch/cours/pdf/doc\\_dia/diapet\\_f.pdf](http://www-ig.unil.ch/cours/pdf/doc_dia/diapet_f.pdf).
- Esmaeili, S., Rahbar, M., Pahlavanzadeh, H. and Ayatollahi, S. (2016), Investigation of streaming potential coupling coefficients and zeta potential at low and high salinity conditions: Experimental and modeling approaches, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 145, September 2016, Pages 137-147, ISSN 0920-4105.
- Glover, P. W. J., E. Walker, and M. D. Jackson (2012), Streaming-potential coefficient of reservoir rock: A theoretical model, *Geophysics*, 77(2), D17–D43, doi:10.1190/geo2011-0364.1.
- Jaafar, M. Z., J. Vinogradov, and M. D. Jackson (2009), Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with high salinity NaCl brine, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L21306, doi:10.1029/2009GL040549.
- Vinogradov, J., M. Z. Jaafar, and M. D. Jackson (2010), Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with natural and artificial brines at high salinity, *J. Geophys. Res.*, 115, B12204, doi:10.1029/2010JB007593.

Classiquement, l'estimation de la salinité au sein d'une formation souterraine s'effectue soit 1) au laboratoire, après prélèvement du fluide présent au sein de la formation et au moyen d'un conductimètre, soit 2) *in situ*, à partir d'une mesure de la résistivité électrique réalisée au moyen d'un outil de diagraphie qui est descendu au sein d'un puits traversant la formation d'intérêt.

Dans le cas d'une estimation de la salinité en laboratoire, il est nécessaire de réaliser un prélèvement du fluide présent dans la formation d'intérêt. Les réservoirs d'hydrocarbures étant situés à des profondeurs de l'ordre du kilomètre, parfois sous une épaisse couche d'eau, l'opération n'est jamais simple à réaliser techniquement, notamment du fait de la nécessité que l'échantillon soit bien préservé des fluides environnants (par exemple le fluide prélevé doit être préservé des fluides présents dans le puits). Puis une mesure de conductimétrie est réalisée sur l'échantillon de fluide prélevé. A partir d'un abaque standard représentant l'évolution de la conductivité en fonction de la salinité, on peut en déduire la salinité du fluide d'intérêt. Toutefois, étant donné la complexité du prélèvement à réaliser, ce type d'approche ne permet pas une surveillance en temps réel d'un site

d'exploitation d'hydrocarbures (notamment la surveillance de fuites de fluides vers un compartiment voisin), et en particulier ne permet pas son pilotage en temps réel.

Dans le cas d'une estimation de la salinité *in situ* par des mesures de type diagraphie électrique, cela nécessite de réaliser des opérations de descente et de montée des outils de diagraphies au sein d'un puits de forage, de réaliser les mesures au moyen de ces outils, puis d'estimer la salinité via des abaques réalisés en tenant compte de la relation résistivité – température – salinité. Parmi les paramètres mesurés par les outils de diagraphie électrique, on peut notamment mesurer la résistivité électrique des roches. La résistivité électrique des roches est, dans la plupart des cas, de type électrolytique (c'est à dire que les roches conduisent le courant électrique grâce au fluide qu'elles contiennent). La résistivité électrique d'une roche dépend essentiellement de la qualité de l'électrolyte (c'est-à-dire de la résistivité  $R_w$  du fluide d'imbibition et, par conséquent, de la quantité de sels dissous), de la quantité d'électrolyte contenue dans l'unité de volume de la roche (c'est-à-dire de la porosité de la couche géologique), du type de distribution de l'électrolyte (c'est-à-dire que l'on est jamais à  $S_w = 1$  mais à  $S_w < 1$ , d'où une distribution hétérogène qui peut s'accroître au fil du temps avec l'exploitation et la production). La résistivité d'un électrolyte quant à elle dépend de sa teneur en ions et de la mobilité des ions en solution. Or la mobilité étant variable, il en résulte que la résistivité d'une eau dépend non seulement de la quantité de sels dissous, mais encore de leur nature. Pour caractériser une eau, on utilise souvent la notion de salinité équivalente (soit la salinité en NaCl qui provoquerait une résistivité égale à celle mesurée). Ainsi, la contribution d'un sel à la résistivité d'une solution dépend de la concentration de ce sel et de la salinité totale. Si l'on connaît la salinité d'une eau et sa composition on peut, grâce à un abaque pré-établi (par exemple tel que l'abaque 2 présenté en page 19 du document (Chapelier, 2009)), obtenir les coefficients qui permettront de passer de divers sels à l'équivalent NaCl. Il est malheureusement impossible de connaître la composition chimique d'une eau en partant de sa résistivité. On peut toutefois, au moyen d'un abaque pré-établi (par exemple tel que l'abaque 1 présenté en page 17 du document (Chapelier, 2009)), à partir de la valeur de la résistivité, déterminer la salinité d'une solution en équivalent NaCl. La résistivité d'un électrolyte dépend aussi de sa température. Une augmentation de la température diminue la résistivité. A partir d'un abaque tel que l'abaque 1 présenté en page 17 du document (Chapelier, 2009), il est possible d'obtenir la résistivité d'une solution pour une température et une salinité NaCl donnée.

Toutefois, l'estimation de la salinité *in situ*, via des diagraphies électriques, repose sur la mesure absolue de la résistivité au sein de la formation étudiée. Il y a donc une nécessité d'étalonner les appareils de mesure de résistivité, de manière à éviter toute dérive, mais aussi d'étalonner ces appareils en fonction du type d'électrolyte, de la qualité de celui-ci *etc.* De plus, ces opérations de mesures diagraphiques ne peuvent être effectuées que dans un puits non tubé (de manière à

éviter la présence de métal). Par ailleurs, ce type de mesures permet une estimation de la salinité avec une très bonne résolution verticale (pas de mesures de l'outil diagraphique de l'ordre du cm) mais souffre d'une résolution latérale faible (faible profondeur de pénétration, d'où une estimation de la salinité uniquement localement, dans un périmètre limité autour du puits). En outre, les opérations d'injection de différents fluides et de tests de puits ont pour conséquence d'avoir un impact fort sur la zone proche du puits et donc d'engendrer une incertitude forte sur la détermination de la salinité. De plus, de manière générale, la réalisation de ce type de mesures est onéreuse et nécessite l'intervention d'équipes techniques spécialisées.

Ainsi, de manière générale, les estimations de salinité *in situ* nécessitent de se poser la question de l'allocation de production, de la représentativité de l'échantillonnage, mais aussi de la préservation de la salinité en conditions de réservoir, sans compter le risque de contamination des compartiments sus-jacents au réservoir lors de la remontée de l'échantillon.

La présente invention concerne un procédé pour l'exploitation et/ou la surveillance d'un site d'exploitation d'un fluide (tel que des hydrocarbures) présent au sein d'une formation souterraine, comprenant une étape de détermination de l'évolution de la salinité dans la formation, à partir de mesures de variations de pression et de potentiel spontané répétées au cours du temps, ces mesures étant réalisées lors d'un procédé d'injection d'eau (récupération secondaire d'hydrocarbures) ou d'un procédé EOR (récupération tertiaire) et ce, quel que soit ce procédé (récupération primaire, secondaire ou tertiaire).

Par ailleurs, le procédé selon l'invention peut permettre un suivi *in situ* de l'évolution de la perméabilité (absolue et relative) au sein de la formation. L'ensemble de ces informations peut être intégré à un modèle représentatif de la formation souterraine (aussi appelé modèle de réservoir), destiné par exemple à une simulation de réservoir, de manière à piloter l'exploitation des hydrocarbures de la formation étudiée en temps réel.

#### **A. Le procédé selon l'invention**

De manière générale, l'invention concerne un procédé pour l'exploitation et/ou la surveillance de l'exploitation d'un fluide tel qu'un fluide hydrocarboné présent dans au moins une couche géologique d'une formation souterraine, au moins un puits traversant au moins ladite couche de ladite formation. Au moyen d'au moins un abaque représentatif de l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité pour ladite couche, on détermine la salinité au sein d'au moins ladite couche en au moins un point de mesure situé dans ledit

puits et au niveau de ladite couche pour au moins un instant  $T_i$  prédéfini de l'exploitation dudit fluide en réalisant au moins les étapes suivantes :

- a) on mesure une pression au niveau dudit point de mesure pour au moins ledit instant  $T_i$ , un instant  $T_{i-1}$  précédant ledit instant  $T_i$  et un instant  $T_{i+1}$  suivant ledit instant  $T_i$  ;
- b) on mesure un potentiel spontané au niveau dudit point de mesure pour lesdits instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$  ;
- c) à partir desdites mesures de pression et desdites mesures de potentiel spontané pour lesdits instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$  audit point de mesure, on détermine la pente d'une courbe représentant l'évolution du gradient de potentiel spontané en fonction du gradient de pression entre lesdits instants  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$  ;
- d) à partir de ladite pente et dudit abaque, on détermine une valeur de ladite salinité audit point de mesure et audit instant  $T_i$ .

Puis, on exploite et/ou on surveille ladite exploitation dudit fluide en prenant en compte ladite valeur de ladite salinité.

Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut déterminer préalablement ledit abaque, en réalisant, en laboratoire et au moyen d'un échantillon de roche représentatif de ladite couche géologique, des mesures de pression et de potentiel spontané pour une pluralité de valeurs de salinité d'une saumure saturant ledit échantillon.

Selon une variante de réalisation de l'invention, ledit puits peut être un puits producteur, un puits injecteur ou un puits destiné à la surveillance de ladite exploitation dudit fluide.

Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut réaliser lesdites mesures de pression et lesdites mesures de potentiel spontané en au moins deux points de mesures situés dans au moins deux puits traversant au moins ladite couche de ladite formation, et on peut déterminer une évolution de ladite salinité dans ladite couche entre lesdits deux puits.

Selon une variante de réalisation de l'invention, en sus de ladite valeur de ladite salinité, on peut déterminer une valeur de la perméabilité absolue de ladite couche en réalisant, en plus desdites mesures de pression et desdites mesures de potentiel spontané, des mesures de débit dudit fluide exploité en au moins ledit point de mesure et pour au moins lesdits instants  $T_i$ ,  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$ .

Selon une mise en œuvre de l'invention, en sus de ladite valeur de ladite salinité, on peut déterminer une valeur de la perméabilité relative audit point de mesure en réalisant, en plus desdites mesures de pression et desdites mesures de potentiel spontané, des mesures de résistivité électrique en au moins ledit point de mesure et pour au moins lesdits instants  $T_i$ ,  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$ .

D'autres caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs de réalisations, en se référant aux Figures annexées et décrites ci-après.

## **B. Présentation succincte des figures**

- La Figure 1 présente un abaque représentant l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique (C) en fonction de la salinité (Cf) pour différents types de roche.
- La Figure 2 présente l'évolution de la pression et du potentiel spontané pour une succession de valeurs de débit de saumure de salinité donnée injectée dans un échantillon de roche.
- La Figure 3 présente une série de courbes représentant l'évolution du gradient de potentiel spontané en fonction du gradient de pression, chacune de ces courbes correspondant à une salinité donnée.
- La Figure 4 présente un abaque représentant l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique C en fonction de la salinité Cf pour un échantillon de roche prélevé.

## **C. Description détaillée du procédé**

De façon générale, l'un des objets de l'invention concerne un procédé pour l'exploitation et/ou la surveillance de l'exploitation d'un fluide (tel qu'un fluide hydrocarboné) présent au sein d'au moins une couche géologique d'une formation souterraine, au moins un puits traversant la couche géologique d'intérêt. Plus particulièrement, l'invention vise à estimer une valeur de la salinité au sein d'au moins une couche géologique de la formation, pour au moins un instant  $T_i$  pris au cours de l'exploitation de ce fluide. Pour la suite de la description, on considérera que le fluide exploité est un fluide hydrocarboné (on parlera par la suite d'hydrocarbures de manière générale), mais l'invention peut tout aussi bien être mise en œuvre dans le cas d'une exploitation de tout autre type de fluide (eau par exemple).

Selon un mode de mise en œuvre de l'invention dans lequel l'exploitation des hydrocarbures est mise en œuvre au moyen d'une technique de récupération assistée, le puits traversant la couche géologique d'intérêt peut être un puits injecteur (dans le cas par exemple d'une exploitation des hydrocarbures par récupération de type secondaire ou tertiaire), un puits producteur, ou bien encore un puits destiné à la surveillance de l'exploitation des hydrocarbures. Ce ou ces puits ont été préala-

blement forés, au moyen d'outils de forage, de manière à traverser au moins la couche de la formation souterraine dans laquelle se trouvent les hydrocarbures que l'on souhaite exploiter. La géométrie de ce ou ces puits peut être quelconque.

Le procédé selon l'invention requiert l'existence d'au moins un abaque (par exemple une courbe) représentatif de l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité, et ce pour la couche géologique d'intérêt. Il existe de nombreux abaques de ce type dans la littérature, établis pour différents types de roche. Un exemple d'un tel abaque, pour différents types de grés (classés en fonction de leur perméabilité, de leur porosité), est donné par exemple dans le document Vinogradov *et al*, 2010). On pourra également se référer aux documents suivants : Glover *et al*, 2012 ; Jaafar *et al*, 2009 ; Esmaili *et al*, 2016 ; Jaafar et Pourbasirat, 2011.

Avantageusement, de manière à estimer de la façon la plus précise possible la salinité au sein de la couche géologique d'intérêt, on peut, préalablement à ladite estimation, établir un tel abaque, à partir d'au moins un échantillon de roche prélevé au sein de la couche d'intérêt (cf. l'étape optionnelle 3.3 décrite ci-dessous). De cette manière, l'abaque considéré pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention est parfaitement représentatif de l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité pour la couche considérée, puisqu'établi directement à partir d'un échantillon de la couche d'intérêt.

Le procédé selon l'invention comporte alors au moins les étapes suivantes :

1. Mesures de pression
2. Mesures de potentiel spontané
3. Estimation de la salinité
4. Exploitation et/ou surveillance de l'exploitation des hydrocarbures

Les différentes étapes de l'invention sont décrites ci-après. Les étapes 1 et 2 peuvent être réalisées dans cet ordre, simultanément ou dans l'ordre inverse.

## **1. Mesures de pression**

Au cours de cette étape, il s'agit de mesurer la pression au niveau d'au moins un point de mesure situé dans au moins un des puits traversant la couche géologique d'intérêt de la formation souterraine, et ce pour au moins trois instants pris au cours de l'exploitation desdits hydrocarbures : l'instant  $T_i$  d'intérêt, un instant  $T_{i-1}$  précédant ledit instant  $T_i$  et un instant  $T_{i+1}$  suivant l'instant  $T_i$ . Ainsi, selon l'invention, au moins trois mesures de pression, au même point de mesure mais pour trois instants différents, sont réalisées. Préférentiellement, on réalise une pluralité de mesures, pour des instants  $T_1$  à  $T_N$  avec  $N \geq 3$  prédéterminés, choisis au

cours de la période de l'exploitation des hydrocarbures d'au moins la couche géologique d'intérêt. Ces instants de mesure peuvent être choisis de manière à être régulièrement espacés au cours du temps de l'exploitation des hydrocarbures, ce qui permet d'avoir une estimation de la salinité au sein de la couche géologique d'intérêt de manière continue dans le temps. L'échantillonnage de ces instants de mesure peut être alternativement non régulier ; ils peuvent être par exemple choisis de manière à estimer la salinité au sein de la couche géologique d'intérêt à des instants clés de l'exploitation des hydrocarbures de la couche géologique considérée.

Selon l'invention, ces mesures sont réalisées à partir d'un moyen de mesure de la pression, comme par exemple un capteur de pression de type PAA-33X commercialisé par la société Keller. Le capteur de pression peut par exemple avoir été préalablement installé à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, par exemple au moment du forage du puits dans lequel les mesures sont effectuées. Ces capteurs de pression peuvent être installés sur le dispositif de forage dans le cas d'une diagraphie instantanée, préférentiellement à l'intérieur du puits dans le cas d'une diagraphie différée qui permettrait de suivre l'évolution d'un différentiel de pression sur un profil vertical au niveau du réservoir considéré. Dans le cas d'un suivi de pression sur l'étendue d'un réservoir (et non sur un profil vertical), il est nécessaire d'avoir au moins deux puits et un capteur à l'intérieur de chacun d'entre eux. Selon une mise en œuvre préférée de l'invention, le ou les capteurs de pression peuvent être installés de manière permanente, selon la technique dite de « side pocket » (ou poche de côté) bien connue du spécialiste.

Selon une mise en œuvre de l'invention, on installe une pluralité de capteurs de pression au sein d'un même puits. On peut par exemple installer une pluralité de capteurs de pression en différents points de mesure de la couche géologique d'intérêt (c'est-à-dire le réservoir d'hydrocarbures principal) et, en outre, installer une pluralité de capteurs de pression en différents points de mesure de toute autre couche géologique de la formation souterraine étudiée traversée par le puits considéré (tel qu'un réservoir d'hydrocarbures secondaire, ou bien encore un aquifère pour lequel on souhaiterait surveiller l'évolution de la salinité). Pour chaque point de mesure, c'est-à-dire pour chaque position (x,y,z) au sein d'un puits, on mesure au moins trois valeurs de pression, pour les instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$ . De cette manière, on peut suivre l'évolution de la salinité en plusieurs points de mesure d'une même couche géologique (ce qui est avantageux dans le cas d'un réservoir d'hydrocarbures épais), ou bien suivre l'évolution de la salinité pour plusieurs couches géologiques (pour le réservoir principal et pour des réservoirs secondaires, et/ou pour le réservoir principal et pour un aquifère sous-jacent).

Avantageusement, ce type de mesures est réalisé pour différents puits traversant au moins la couche géologique d'intérêt, tels qu'un puits producteur, un puits injecteur et/ou un puits destiné à la surveillance de l'exploitation des hydrocarbures. Les mesures réalisées en différents puits peuvent permettre de surveiller

l'évolution de la salinité en différentes positions latérales de la formation souterraine, et ainsi permettre de comprendre les mouvements des fluides au sein de la formation, ce qui peut contribuer à un pilotage efficace de l'exploitation de la formation souterraine.

## 2. Mesures de potentiel spontané

Au cours de cette étape, il s'agit de mesurer le potentiel spontané au niveau d'au moins un point de mesure situé dans au moins un des puits traversant la couche géologique d'intérêt de la formation souterraine, et ce pour au moins trois instants pris au cours de l'exploitation desdits hydrocarbures : l'instant  $T_i$  d'intérêt, un instant  $T_{i-1}$  précédant ledit instant  $T_i$  et un instant  $T_{i+1}$  suivant l'instant  $T_i$ . Le potentiel spontané est une mesure de la différence de potentiel électrique existant dans une formation souterraine de manière naturelle. Il permet notamment de caractériser les circulations de fluides dans une formation. Ainsi, selon l'invention, au moins trois mesures de potentiel spontané, au même point de mesure mais pour trois instants différents, sont nécessaires à la mise en œuvre de l'invention. Préférentiellement, on réalise une pluralité de mesures, pour des instants  $T_1$  à  $T_N$  avec  $N \geq 3$  prédéterminés, choisis au cours de la période de l'exploitation des hydrocarbures d'au moins la couche géologique d'intérêt. Ces instants de mesure peuvent être choisis de manière à être régulièrement espacés au cours du temps de l'exploitation des hydrocarbures, ce qui permet d'avoir une estimation de la salinité au sein de la couche géologique d'intérêt de manière continue dans le temps. L'échantillonnage de ces instants de mesure peut être alternativement non périodique, par exemple choisi de manière à estimer la salinité au sein de la couche géologique d'intérêt à des instants clés de l'exploitation des hydrocarbures de la couche géologique considérée.

Selon l'invention, ces mesures sont réalisées à partir d'un moyen de mesure du potentiel spontané. Un tel moyen de mesure du potentiel spontané peut comprendre au moins deux électrodes non polarisables reliées à un résistivimètre, comme par exemple un résistivimètre de type TERRAMETER SAS4000 commercialisé par la société ABEM. Les électrodes non polarisables peuvent par exemple avoir été préalablement installées à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, par exemple au moment du forage du puits dans lequel les mesures sont effectuées. Selon une mise en œuvre de l'invention, les au moins deux électrodes requises pour la mesure d'une différence de potentiel spontané sont placées le long d'un même puits, par exemple au niveau du toit et de la base de la couche réservoir, et ce de manière à suivre l'évolution du potentiel causée par les flux verticaux de fluides. Selon une autre variante de réalisation de l'invention, les au moins deux électrodes sont placés dans deux puits distincts, de manière à mesurer l'évolution latérale du potentiel spontané. Le résistivimètre est par exemple installé à la surface de la formation et est relié aux électrodes au moyen de câbles électriques protégés par une gaine étanche aux fluides, et ce de manière à éviter toute

corrosion préjudiciable lorsque le dispositif de mesures de potentiel spontané est laissé sur site sur une longue durée (par exemple sur plusieurs années dans le cas d'une surveillance de sites).

Selon une mise en œuvre de l'invention, on installe une pluralité de couples d'électrodes au sein d'un même puits. On peut par exemple installer une pluralité de couples d'électrodes en différents points de mesure de la couche géologique d'intérêt, et on peut, en outre, installer une pluralité de couples d'électrodes au niveau de différents points de mesure de tout autre couche géologique (telle qu'un réservoir d'hydrocarbures secondaire, ou bien encore un aquifère dont on souhaiterait surveiller l'évolution de la salinité) de la formation souterraine étudiée traversée par le puits. Pour chaque point de mesure, c'est-à-dire pour chaque position  $(x,y,z)$  au sein d'un puits, on mesure au moins trois de valeurs de potentiel spontané, pour les instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$ . De cette manière, on peut suivre l'évolution de la salinité en plusieurs points de mesure d'une même couche géologique (ce qui est avantageux dans le cas d'un réservoir d'hydrocarbures épais), ou bien suivre l'évolution de la salinité pour plusieurs couches géologiques (pour le réservoir principal et pour des réservoirs secondaires, et/ou pour le réservoir principal et pour un aquifère sous-jacent).

Avantageusement, ce type de mesures est réalisé pour différents puits traversant au moins la couche géologique d'intérêt, tels qu'un puits producteur, un puits injecteur et/ou un puits destiné à la surveillance de l'exploitation des hydrocarbures. Les mesures réalisées en différents puits peuvent permettre de surveiller l'évolution de la salinité en différentes positions latérales de la formation souterraine, et ainsi permettre de comprendre les mouvements des fluides au sein de la formation, ce qui peut contribuer à un pilotage efficace de l'exploitation de la formation souterraine.

### **3. Estimation de la salinité**

Au cours de cette étape, on détermine, à partir des mesures de pression et des mesures de potentiel spontané réalisées pour les instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$  et en au moins un point de mesure situé au niveau de la couche géologique d'intérêt, la pente d'une courbe représentant l'évolution du gradient de potentiel spontané en fonction du gradient de pression entre les instants  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$  pour le point de mesure considéré (cf. sous-étape 3.1 ci-dessous). Cette pente correspondant au coefficient de couplage électrocinétique, on détermine à partir de cette pente et d'un abaque représentatif de l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité pour ce point de mesure situé au niveau de la couche géologique d'intérêt (cf. sous-étape 3.2 ci-dessous). Selon une mise en œuvre du procédé selon l'invention, on détermine préalablement un tel abaque (cf. sous-étape 3.3 optionnelle ci-dessous). Selon une autre mise en œuvre de l'invention, en plus de la salinité, on détermine également la perméabilité absolue et/ou la perméabilité

relative associées à la couche géologique d'intérêt (cf. sous-étape 3.4 optionnelle ci-dessous).

### **3.1. Détermination du coefficient de couplage électrocinétique**

Au cours de cette sous-étape, il s'agit, à partir des mesures de pression et des mesures de potentiel spontané réalisées tel que décrit ci-dessus pour au moins les instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$ , de déterminer au moins une valeur du coefficient de couplage électrocinétique, pour au moins l'instant  $T_i$ . Pour ce faire, selon l'invention, on détermine la pente à l'instant  $T_i$  de la courbe représentant l'évolution du gradient de pression en fonction du gradient de potentiel spontané au moins autour de l'instant  $T_i$  considéré.

Selon une mise en œuvre de l'invention, on estime pour ce faire deux valeurs du gradient de pression, à partir des au moins trois mesures de la pression réalisées aux instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$ . De la même façon, on estime deux valeurs du gradient de potentiel spontané à partir des au moins trois mesures du potentiel spontané réalisées aux instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$ . Puis on estime la pente à l'instant  $T_i$  considéré de la courbe représentant l'évolution du gradient de potentiel spontané en fonction du gradient autour de l'instant  $T_i$ . Cette pente correspond au coefficient de couplage électrocinétique à l'instant  $T_i$  considéré. Il est bien évident que cet exemple de mise en œuvre de l'estimation de la pente locale, autour de l'instant  $T_i$  considéré, n'est pas limitatif et que cette pente aurait pu être estimée en considérant plus que trois points de mesures de la pression et/ou du potentiel spontané, et/ou que l'estimation du gradient de pression et/ou du gradient de potentiel spontané aurait pu faire l'objet d'une estimation à partir de plus que deux points de mesures, et/ou que la pente elle-même de la courbe représentative de la variation du gradient de potentiel spontané en fonction du gradient de pression aurait pu également être estimée à partir de plus que deux valeurs de gradient de pression et/ou de potentiel spontané.

Avantageusement, on répète l'estimation du coefficient de couplage électrocinétique pour chaque instant  $T_i$  tel que  $i > 1$ ,  $i < N$  et  $N \geq 3$  pour lequel une mesure de pression et une mesure de potentiel spontané ont été effectuées. De cette manière, on obtient une valeur du coefficient de couplage électrocinétique pour chaque instant  $T_i$  tel que  $i > 1$ ,  $i < N$  et  $N \geq 3$  échantillonné au cours de l'exploitation des hydrocarbures de la formation souterraine étudiée.

Par ailleurs, cette estimation du coefficient de couplage électrocinétique pour au moins un instant  $T_i$  de l'exploitation des hydrocarbures contenus dans une couche géologique d'une formation souterraine peut être répétée pour tout autre couche géologique d'intérêt (telle qu'un réservoir d'hydrocarbures secondaire, ou bien encore un aquifère dont on souhaiterait surveiller l'évolution de la salinité) de la formation souterraine étudiée traversée par le puits considéré. Pour chaque point de mesure, c'est-à-dire pour chaque position  $(x,y,z)$  au sein du puits considé-

ré, on estime au moins une valeur du coefficient de couplage électrocinétique pour au moins un instant  $T_i$  donné.

Avantageusement, l'estimation du coefficient de couplage électrocinétique est réalisée pour différents puits traversant au moins la couche géologique d'intérêt, tels qu'un puits producteur, un puits injecteur et/ou un puits destiné à la surveillance de l'exploitation des hydrocarbures. Cette estimation réalisée en différents puits peut permettre de surveiller l'évolution de la salinité en différentes positions latérales de la formation souterraine, et ainsi permettre de comprendre les mouvements de fluide au sein de la formation, ce qui peut contribuer à un pilotage efficace de l'exploitation de la formation souterraine.

### **3.2. Détermination de la salinité**

Au cours de cette sous-étape, il s'agit de déterminer une valeur représentative de la salinité pour au moins l'instant  $T_i$  pour au moins la couche géologique d'intérêt et pour au moins le puits considéré, et ce à partir du coefficient de couplage électrocinétique tel que déterminé à la sous-étape 3.1 et d'un abaque représentatif de l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité pour au moins la roche constitutive de la couche géologique d'intérêt au niveau du puits considéré.

Selon une mise en œuvre de l'invention, lorsqu'un tel abaque n'existe pas ou lorsque l'on souhaite un abaque parfaitement représentatif de la roche constitutive de la couche géologique d'intérêt au point de mesure considéré (notamment représentatif de la roche constitutive de la couche géologique au niveau du puits considéré, mais de manière plus générale, au niveau de la position  $(x,y,z)$  du point de mesure considéré), on construit préalablement un tel abaque (cf sous-étape 3.3 ci-dessous).

Un exemple d'un tel abaque est présenté en Figure 1 dans le cas de trois types de roche différents : un calcaire de Brauvilliers de perméabilité 2mD (noté C1), un calcaire de Brauvilliers de perméabilité 300mD (noté C2), et des grès de différentes perméabilités (25 mD, 38 mD, 70 mD, 3D) (notés S). On peut observer que le coefficient de couplage électrocinétique (C) varie en fonction de la salinité Cf suivant une courbe qui est fonction du type de roche considéré.

Ainsi, à partir d'un tel abaque, du type de roche et de la valeur du coefficient de couplage électrocinétique pour un instant  $T_i$  pris au cours de l'exploitation des hydrocarbures d'une couche géologique donnée, on peut déterminer la salinité au sein de la couche considérée pour l'instant  $T_i$  considéré et au point de mesure considéré.

Cette estimation peut être avantageusement répétée en chaque point de mesure de la pression et du potentiel spontané du procédé selon l'invention, le long

d'un même puits et/ou au niveau de différents puits, pour une même couche géologique et/ou pour tout autre couche géologique d'intérêt (telle qu'un réservoir d'hydrocarbures secondaire, ou bien encore un aquifère pour lequel on souhaiterait surveiller l'évolution de la salinité) de la formation souterraine étudiée. Selon une mise en œuvre de l'invention, on utilise et/ou on construit (cf sous-étape 3.3 ci-dessous) les abaques ad hoc en fonction du type de roche rencontré en chaque point de mesure considéré.

### **3.3. Détermination d'un abaque représentant l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité**

Cette sous-étape est optionnelle. Elle consiste à établir un abaque représentatif de l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité, et ce, à partir d'un échantillon de roche représentatif de la roche constitutive de la ou des couches géologiques d'intérêt. Avantagusement, l'échantillon de roche utilisé pour la mise en œuvre de cette étape a été prélevé *in situ*, au niveau du point de mesure en lequel on souhaite estimer la salinité (et donc au niveau du point de mesure au niveau duquel des mesures de potentiel spontané et de pression ont été réalisées pour au moins les 3 instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$ ), et ce afin que l'abaque construit à partir de cet échantillon soit le plus possible représentatif de la réalité physique sous-jacente.

De manière générale, l'établissement de cet abaque consiste à saturer un échantillon de roche représentatif du point de mesure d'intérêt en une saumure de salinité connue, puis de faire varier le débit de cette saumure au sein de l'échantillon, et de mesurer la différence de pression et la différence de potentiel spontané en résultant (par exemple entre les deux faces de l'échantillon considéré). La Figure 2 présente les résultats d'une série de mesures de pression et de potentiel spontané pour une succession de valeurs de débit de saumure de salinité à 10 g/L injectée dans un échantillon de calcaire de Brauvilliers. On peut observer sur cette Figure que 9 paliers de mesures ont été effectués, avec des cycles de montées et de descentes en débit irréguliers. Tous ces paliers concordent entre eux et donnent la même valeur de  $\Delta V/\Delta P$ , ce qui démontre que le protocole de mesure mis en place est fiable.

La Figure 3 présente une série de 6 courbes représentant l'évolution du gradient de potentiel spontané en fonction du gradient de pression, chacune de ces courbes correspondant à une salinité donnée (de gauche à droite et de haut en bas respectivement :  $[\text{NaCl}] = 0.07 \text{ Mol/l}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.24 \text{ Mol/l}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.50 \text{ Mol/l}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.57 \text{ Mol/l}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.71 \text{ Mol/l}$  et  $[\text{NaCl}] = 1.21 \text{ Mol/l}$ ). La pente de chacune de ces courbes, c'est-à-dire le coefficient de couplage électrocinétique  $C$ , est ensuite estimé et reporté sur un diagramme, tel que présenté en Figure 4, représentant l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique  $C$  en fonction de la salinité Cf.

Cette sous-étape optionnelle peut être répétée avantageusement pour tout échantillon de roche représentatif d'un point de mesure pour lequel on souhaite obtenir une estimation de la salinité.

### 3.4. Détermination de la perméabilité absolue et relative

Au cours de cette sous-étape optionnelle, on estime, en plus de la salinité, la perméabilité absolue et/ou la perméabilité pour au moins l'instant  $T_i$  considéré, et pour au moins la couche géologique d'intérêt et pour au moins le point de mesure considéré.

Selon une mise en œuvre de l'invention, on détermine la perméabilité absolue au niveau du point de mesure considéré de la manière suivante : on réalise, en plus des mesures de potentiel spontané et des mesures de pression décrites respectivement aux sections 1 et 2 précédentes, des mesures du débit du fluide exploité (mesures de débit réalisées en tête d'un puits d'injection et/ou d'un puits de production par exemple), et ce en au moins le point de mesure et pour au moins les instants  $T_i$ ,  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$  pour lesquels on dispose également des mesures de potentiel spontané et des mesures de pression. Puis, à partir de la loi de Darcy, on détermine la perméabilité absolue  $k$  selon la formule suivante :

$$k = \frac{Q}{S} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta P} \cdot \eta$$

où  $Q$  est le débit ainsi mesuré,  $S$  est la surface de la section à travers laquelle s'effectue l'écoulement,  $\Delta x$  est la distance sur laquelle s'effectue l'écoulement,  $\Delta P$  est le gradient de pression ainsi mesuré, et  $\eta$  est la viscosité du fluide. Avantageusement, on détermine la perméabilité absolue dans le cas de mesures de pression et de débit réalisées entre deux puits. De cette manière on détermine une perméabilité absolue moyenne entre les deux puits considérés.

Selon une autre mise en œuvre de l'invention, pouvant être combinée à la précédente (avantageusement dans le cas d'une récupération assistée au moyen d'un fluide de balayage correspondant à un gaz), on détermine la perméabilité relative au niveau du point de mesure considéré de la manière suivante : à partir des mesures de pression telles que décrites à la section 1, et des mesures de potentiel spontané telles que décrites à la section 2, on estime une valeur d'un coefficient de couplage électrocinétique en milieu non saturé  $C_{SW < 1}$  (c'est-à-dire une valeur du coefficient de couplage déterminé à un instant  $T_i$  donné, pour une saturation en saumure donnée). En outre, à partir d'un échantillon de roche provenant de la couche géologique d'intérêt (idéalement cet échantillon a été prélevé au niveau du point de mesure d'intérêt), on réalise une expérience de laboratoire de manière à mesurer le coefficient de couplage électrocinétique pour une saturation en saumure totale  $C_{SW=1}$ . On définit alors un coefficient de couplage électrocinétique relatif  $C_r$ ,

=  $C_{S_w < 1} / C_{S_w = 1}$ , où  $S_w$  est la saturation en saumure,  $C_{S_w < 1}$  est le coefficient de couplage électrocinétique pour une saturation en saumure inférieure à 1, et  $C_{S_w = 1}$  est le coefficient de couplage électrocinétique pour une saturation en saumure totale. Par ailleurs, en plus des mesures de pression et de potentiel spontané décrites respectivement aux sections 1 et 2 précédentes, on réalise des mesures de la résistivité électrique et ce en au moins le point de mesure considéré et pour au moins les instants  $T_i$ ,  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$  pour lesquels on dispose également des mesures de potentiel spontané et des mesures de pression. Ces mesures de résistivité électrique peuvent être réalisées au moyen des électrodes et du résistivimètre mis en œuvre pour la mesure de différence de potentiel spontané (cf. étape 2 décrite ci-dessus). On détermine alors un indice de résistivité  $I_R = \frac{R_t}{R_o}$ , où  $R_t$  et  $R_o$  sont

respectivement la partie réelle de la résistivité en milieu non saturé et en milieu saturé. On détermine en outre la saturation en fluide  $S_w$  au point de mesure considéré, par exemple au moyen de diagraphies de résistivité électriques, bien connue du spécialiste. Puis, à partir de la saturation en fluide  $S_w$  et sachant par ailleurs que l'indice de résistivité peut aussi s'écrire  $I_R = S_w^{-n}$ , on en déduit  $n$ , l'exposant de saturation de la loi d'Archie. La perméabilité relative peut alors être obtenue selon une formule du type :

$$K_r = C_r \cdot S_w^{n+1}$$

où  $C_r = C_{S_w < 1} / C_{S_w = 1}$  est le coefficient de couplage électrocinétique relatif,  $S_w$  est la saturation en saumure,  $C_{S_w < 1}$  est le coefficient de couplage électrocinétique pour une saturation en saumure inférieure à 1, et  $C_{S_w = 1}$  est le coefficient de couplage électrocinétique pour une saturation en saumure totale.

Les valeurs de perméabilité absolue et/ou relatives ainsi obtenues peuvent être intégrées à un modèle représentatif de la formation souterraine (aussi appelé modèle de réservoir), destiné par exemple à une simulation de réservoir, de manière à piloter l'exploitation des hydrocarbures de la formation étudiée en temps réel. Une simulation de réservoir est une technique permettant de simuler les écoulements de fluides au moyen d'un logiciel appelé simulateur d'écoulement et d'une représentation maillée de la formation étudiée, ou modèle de réservoir. Le résultat d'une simulation de réservoir est en particulier une succession d'instantanés (comme des images prises à différents instants) représentatifs de l'état d'écoulement des fluides dans la formation étudiée. A partir de ces instantanés, on peut par exemple déterminer un emplacement pour des nouveaux puits injecteurs et/ou producteurs à forer, permettant de maximiser la production d'hydrocarbures, tout en maintenant une pression suffisante au sein du réservoir pour faciliter leur récupération sur le long terme. Par exemple, le logiciel PumaFlow ® (IFP Énergies nouvelles, France) est un simulateur de réservoir.

#### **4. Exploitation et/ou surveillance de l'exploitation des hydrocarbures**

Au cours de cette étape, on pilote l'exploitation des hydrocarbures présents au moins dans la couche géologique d'intérêt en tenant compte de l'estimation de la salinité réalisée au moyen des étapes 1 à 3 décrites ci-dessus.

La salinité jouant un rôle important dans l'affinité du milieu poreux avec l'huile en place, cette estimation de l'évolution de la salinité au sein d'un gisement d'hydrocarbures lors de son exploitation, permet notamment d'anticiper les mécanismes d'interaction « fluides-roches » intervenant dans un réservoir d'hydrocarbures au cours de son exploitation, et par voie de conséquence de mieux piloter les procédés EOR. En particulier, les informations relatives à l'évolution de la salinité au sein d'une couche géologique apportent des informations relatives au déroulement du procédé de récupération assistée des hydrocarbures. En effet, le suivi de l'évolution de la salinité au sein d'un réservoir permet d'inférer si un mélange s'est opéré entre le fluide de balayage injecté et le fluide initialement en place, ou encore à inférer si le balayage en lui-même est efficace, ou encore à inférer, par exemple dans le cas d'un procédé de récupération assistée de type SWAG (Sweep Water Alternative Gas), si le séquençage de balayage est efficace. De plus, le fait de connaître la salinité du milieu au cours du temps nous apporte des informations sur le fait que du sel ait pu ou non être déposé par précipitation au niveau des pores de la roche encaissante, et donc par là même d'inférer si le procédé de récupération assistée a eu ou non un impact sur les propriétés pétrophysiques du réservoir (porosité et perméabilité notamment). Ainsi, le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux dans le cadre d'une récupération primaire par injection d'eau, ce type de récupération engendrant de fortes modifications de la salinité au cours du temps.

Le procédé selon l'invention peut être également particulièrement avantageux dans le cadre d'injection et récupération de fluides caloporteurs pour la géothermie moyenne et grande profondeur. En effet, dans ce cas, des modifications et échanges de chaleur entre fluide récupéré et fluide injecté peuvent se produire, engendrant un déséquilibre géochimique, et une éventuelle précipitation d'espèces (de type sels), d'où une modification de propriétés pétrophysiques du réservoir que l'on cherche à exploiter.

De plus, la surveillance de la salinité dans des couches géologiques autres que celle correspondant au réservoir principal (comme par exemple un aquifère sus-jacent au réservoir principal et/ou secondaire) permet de détecter d'éventuelles fuites préjudiciables des fluides injectés (par exemple des fluides comprenant des polymères, des tensio-actifs). Ainsi, le procédé selon l'invention peut être particulièrement avantageux pour la surveillance d'aquifères d'eau potable.

Avantageusement, les mesures de potentiel spontané et de pression ainsi que l'estimation de la salinité sont réalisées tout au long de l'exploitation des hydro-

carbures pour la formation concernée, de manière à établir une courbe représentative de l'évolution de salinité au sein au moins de la couche géologique d'intérêt tout au long de l'exploitation de ces hydrocarbures. Les mesures peuvent être réalisées de manière régulière au cours du temps de l'exploitation des hydrocarbures, ce qui permet d'avoir une estimation de la salinité au sein de la couche géologique d'intérêt de manière continue dans le temps. L'échantillonnage de ces instants de mesure peut être alternativement non périodique, par exemple choisi de manière à estimer la salinité au sein de la couche géologique d'intérêt à des instants clés de l'exploitation des hydrocarbures de la couche géologique considérée.

Avantageusement, l'estimation du coefficient de couplage électrocinétique est réalisée pour au moins deux puits traversant au moins la couche géologique d'intérêt. Chacun des deux puits peut être choisi parmi un puits producteur, un puits injecteur ou un puits destiné à la surveillance de l'exploitation des hydrocarbures. Cette estimation réalisée en différents puits peut permettre de surveiller l'évolution de la salinité en différentes positions latérales de la formation souterraine, et ainsi permettre de comprendre les mouvements de fluide au sein de la formation, ce qui peut contribuer à un pilotage efficace de l'exploitation de la formation souterraine. Le procédé selon l'invention peut permettre par exemple de modifier, au cours de l'exploitation des hydrocarbures, la salinité de la saumure injectée dans le cadre d'une récupération assistée, de modifier le débit du fluide de balayage injecté dans la formation, de forer de nouveaux puits d'injection et/ou de production de manière à modifier les chemins des écoulements défavorables à une exploitation optimale *etc.*

Ainsi le procédé selon l'invention permet une estimation de la salinité présente au sein d'une formation souterraine, à partir de mesures de variations de pression et de potentiel spontané. Par conséquent, le procédé selon l'invention ne repose pas sur des mesures absolues, mais uniquement des mesures relatives, ce qui permet d'éviter tout problème de dérive et d'étalonnage des dispositifs de mesure. De plus, ces mesures, lorsqu'elles sont répétées au cours du temps, par exemple réalisées au cours d'un procédé d'injection d'eau (récupération secondaire d'hydrocarbures) ou d'un procédé EOR (récupération tertiaire), permettent un suivi de l'évolution de la salinité au fur et à mesure d'un procédé de récupération d'hydrocarbures, et donc le pilotage en temps réel de ce procédé de récupération.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention peut permettre la détermination de l'évolution de la perméabilité (absolue et relative) au sein de la formation. L'ensemble de ces informations peut être intégré à un modèle représentatif de la formation souterraine (aussi appelé modèle de réservoir), destiné par exemple à une simulation de réservoir, de manière à piloter l'exploitation des hydrocarbures de la formation étudiée en temps réel.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour l'exploitation et/ou la surveillance de l'exploitation d'un fluide tel qu'un fluide hydrocarboné présent dans au moins une couche géologique d'une formation souterraine, au moins un puits traversant au moins ladite couche de ladite formation, au moyen d'au moins un abaque représentatif de l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la salinité pour ladite couche, caractérisé en ce qu'on détermine la salinité au sein d'au moins ladite couche en au moins un point de mesure situé dans ledit puits et au niveau de ladite couche pour au moins un instant  $T_i$  prédéfini de l'exploitation dudit fluide en réalisant au moins les étapes suivantes :
  - a) on mesure une pression au niveau dudit point de mesure pour au moins ledit instant  $T_i$ , un instant  $T_{i-1}$  précédant ledit instant  $T_i$  et un instant  $T_{i+1}$  suivant ledit instant  $T_i$  ;
  - b) on mesure un potentiel spontané au niveau dudit point de mesure pour lesdits instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$  ;
  - c) à partir desdites mesures de pression et desdites mesures de potentiel spontané pour lesdits instants  $T_{i-1}$ ,  $T_i$  et  $T_{i+1}$  audit point de mesure, on détermine la pente d'une courbe représentant l'évolution du gradient de potentiel spontané en fonction du gradient de pression entre lesdits instants  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$  ;
  - d) à partir de ladite pente et dudit abaque, on détermine une valeur de ladite salinité audit point de mesure et audit instant  $T_i$  ;et en ce qu'on exploite et/ou on surveille ladite exploitation dudit fluide en prenant en compte ladite valeur de ladite salinité.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on détermine préalablement ledit abaque, en réalisant, en laboratoire et au moyen d'un échantillon de roche représentatif de ladite couche géologique, des mesures de pression et de potentiel spontané pour une pluralité de valeurs de salinité d'une saumure saturant ledit échantillon.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit puits est un puits producteur, un puits injecteur ou un puits destiné à la surveillance de ladite exploitation dudit fluide.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on réalise lesdites mesures de pression et lesdites mesures de potentiel spontané en au moins deux points de mesures situés dans au moins deux puits traversant au moins ladite couche de ladite formation, et on détermine une évolution de ladite salinité dans ladite couche entre lesdits deux puits.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, en sus de ladite valeur de ladite salinité, on détermine une valeur de la perméabilité absolue de ladite couche en réalisant, en plus desdites mesures de pression et desdites mesures de potentiel spontané, des mesures de débit dudit fluide exploité en au moins ledit point de mesure et pour au moins lesdits instants  $T_i$ ,  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$ .
  
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, en sus de ladite valeur de ladite salinité, on détermine une valeur de la perméabilité relative audit point de mesure en réalisant, en plus desdites mesures de pression et desdites mesures de potentiel spontané, des mesures de résistivité électrique en au moins ledit point de mesure et pour au moins lesdits instants  $T_i$ ,  $T_{i-1}$  et  $T_{i+1}$ .

3060636

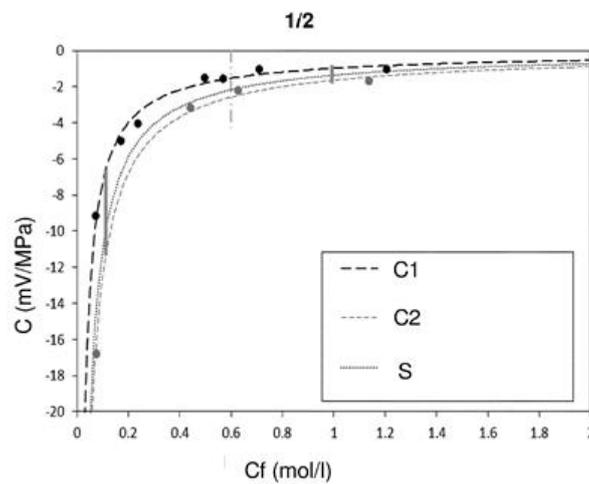


Fig. 1

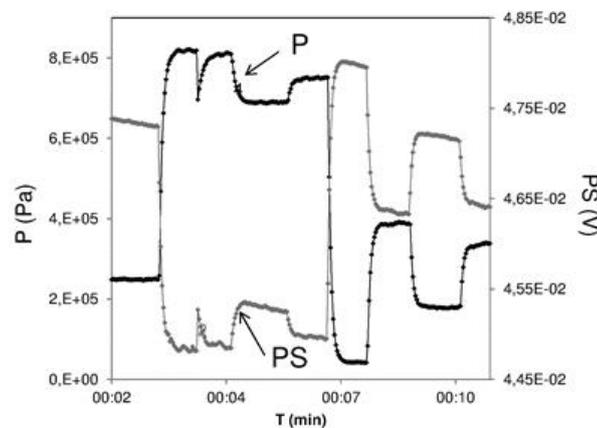


Fig. 2

2/2

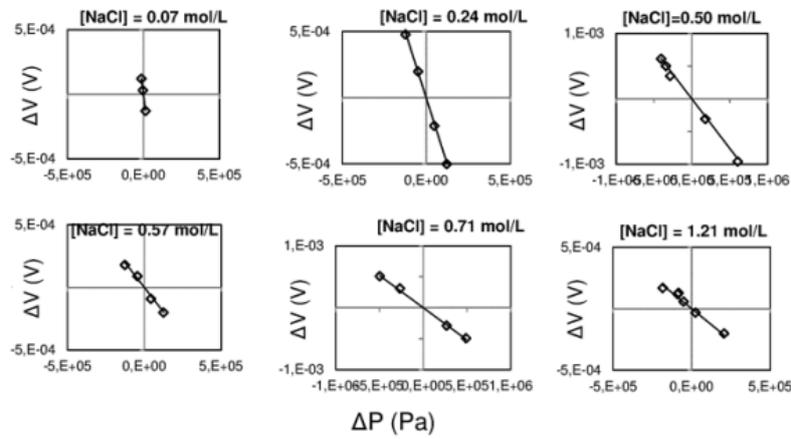


Fig. 3

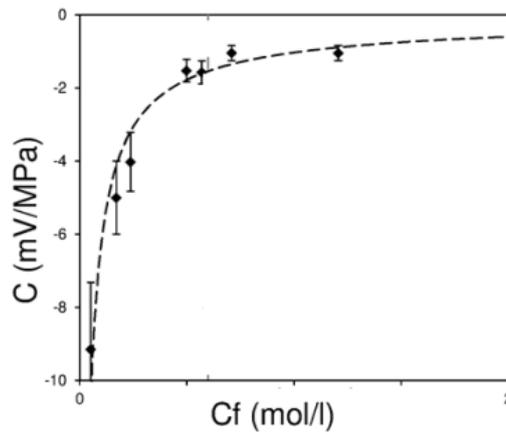
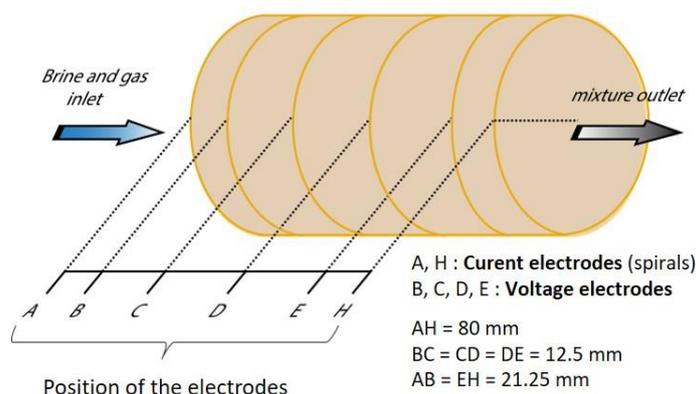


Fig. 4

Ce brevet déposé le 20/12/2016 a été mis à disposition du public le 22/06/2018 par l'INPI (Institut National de la Propriété Industrielle) sans aucune revendication majeure.

## D. Mesures en polarisation provoquée

Le dispositif de mesures en polarisation provoquée est schématisé dans la Figure 24. Les spirales en Hastelloy jouent le rôle de d'électrodes d'injection, tandis que des électrodes de mesures sont placées sur l'échantillon. La gaine thermo-rétractable utilisée a été dimensionnée pour accueillir des électrodes sur toute la longueur de l'échantillon. Les résultats présentés dans la section III.2.B ont été acquis via ce dispositif, en plaçant les électrodes de mesures sur les sections C et D de l'échantillon (Figure 24).



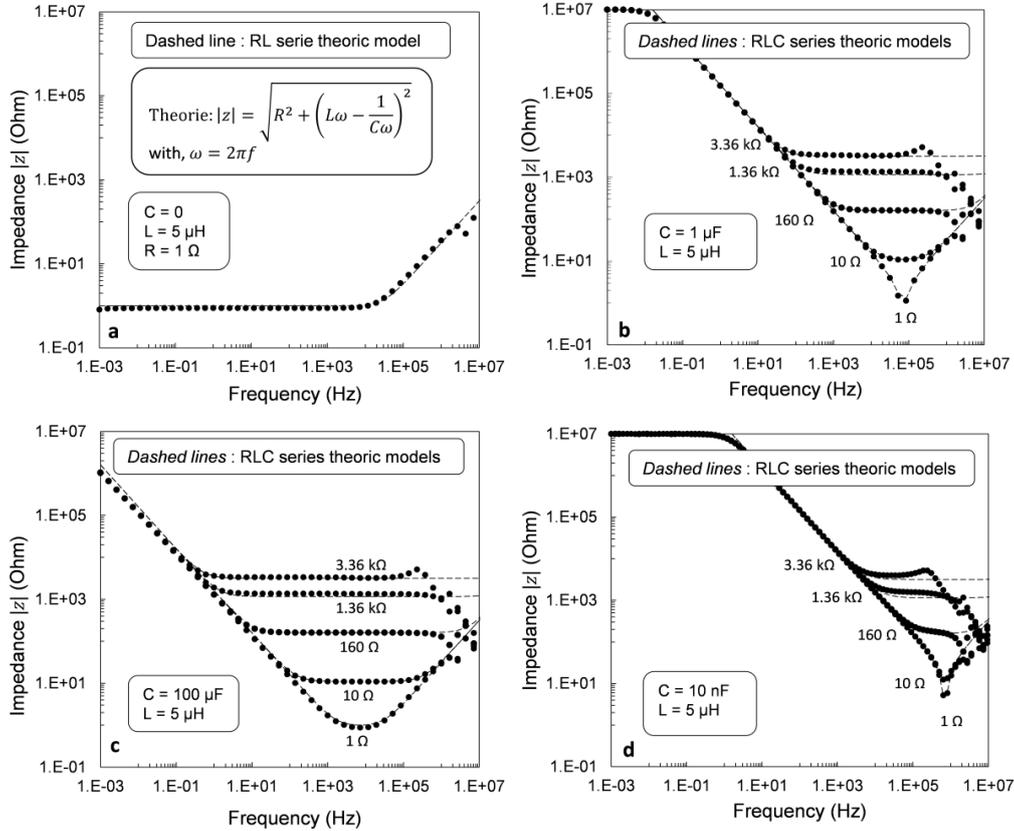
**Figure 24.** Schéma simplifié du système de mesure en polarisation provoquée. Les électrodes d'injection de courant sont placées sur les faces de l'échantillon (sections A et B), tandis que les électrodes de mesures peuvent être placées sur les sections B, C, D et E.

Avant de procéder aux mesures, nous avons vérifié la réponse de l'impédancemètre (Solartron SI 1260) sur des circuits électriques de résistance, capacitance et inductance connues (Figure 25), sur une gamme de fréquence large, allant de  $10^{-3}$  Hz à  $10^7$  Hz.

Lorsque nous avons placé un simple fil d'étain entre les électrodes de courant et de mesures, l'impédance de la globalité du système est de  $1 \Omega$  (Figure 25a), ce qui est acceptable compte tenu de l'ordre de grandeur bien plus important de la résistivité des roches. Néanmoins, la mesure semble dévier à partir de  $10^4$  Hz à cause d'un phénomène d'inductance que nous n'avons pas pu maîtriser. Cette inductance de fond est égale à  $5 \mu\text{H}$  quelles que soient les valeurs de résistances et de conductances du circuit imprimé testé.

Enfin, nous avons procédé à des mesures sur une gamme de résistance allant de  $1 \Omega$  à  $3.36 \text{ k}\Omega$ , pour des capacités là aussi variables ( $10 \text{ nF}$ ,  $1 \mu\text{F}$  et  $100 \mu\text{F}$ ). la réponse de l'appareil (ronds noirs) vis-à-vis de la réponse théorique (lignes en traits pointillés) semble peu affectée par la capacité du circuit (lorsqu'il y en a une), mais bien par la résistance. Plus la résistance est importante, plus la dévia-

tion par rapport aux données théoriques d'un circuit RLC est importante. Au regard de ces tests les données acquises aux fréquences supérieures à  $10^4$  Hz n'ont pas été prises en considération dans l'analyse des résultats.



**Figure 25.** Réponse de l'impédancemètre (ronds noirs) au regard **a)** d'un fil d'étain et **b-d)** de circuits imprimés de résistances et conductances connues. Les modèles RLC théoriques associés à chaque circuit sont représentés par les traits en pointillés.

## E. Conclusions partielles

Durant ces travaux de thèse, nous avons développé un montage expérimental nous permettant d'effectuer des mesures en polarisation spontanée et en polarisation spectrale induite lors de la désaturation d'un échantillon. La mesure de la saturation *in situ* a été calibrée à l'aide d'un scanner, ce qui nous permet d'établir assez précisément les courbes de perméabilités relatives correspondant à chaque carbonate. Dans les sections qui suivent, nous discuterons de l'utilisation de la méthode de polarisation spontanée dans l'optique de prédire les courbes de perméabilités relatives, ainsi que les propriétés électrocinétiques des roches carbonatées (section III.1). Enfin, nous quantifierons les effets liés à une injection de  $\text{CO}_2$  sur les propriétés électriques et électrocinétiques des milieux poreux carbonatés, par les méthodes de polarisation provoquée et de polarisation spontanée (section III.2).



### III. Résultats et discussions

#### 1. Détermination de propriétés pétrophysiques à partir de la méthode PS en milieu poreux carbonaté

##### A. Objectifs de l'étude

La méthode de polarisation spontanée est utilisée dans bon nombre de domaines liés aux sciences de la Terre (géothermie, volcanisme, écoulements souterrains, *etc.*). Nous proposons dans l'étude qui suit (sections III.1.B et III.1.C) d'appliquer la méthode de polarisation spontanée aux écoulements diphasiques dont la phase mouillante est composée d'une saumure de salinité bien définie, et dont la phase non mouillante est un gaz inerte ( $N_2$ ). Le coefficient de couplage électrocinétique est une propriété fondamentale liée à la double couche électrique qui entoure les grains. Or, sa dépendance vis-à-vis de la saturation reste un sujet hautement débattu dans la littérature.

La section III.1.B est un article qui a été rédigé et publié pendant ces travaux de thèse. Il s'intitule « Streaming potential coupling coefficient in unsaturated carbonate rocks » (*Geophysical Journal International*, 210(1), 291-302, 2017) et traite de la dépendance du coefficient de couplage électrocinétique vis-à-vis de la saturation. Il s'agit ici de tester un modèle de perméabilité relative (Revil *et al.*, 2007) élaboré à partir du coefficient de couplage électrocinétique, en se basant sur les approches de Brooks et Corey (1964) et de van Genuchten (1980).

La section III.1.C est un article qui a également été rédigé et publié pendant la thèse. Il s'intitule « Streaming potential coupling coefficient and transport properties of unsaturated carbonate rocks » (*Vadose Zone Journal*, 17:180030, 2018) et reprend partiellement les résultats de la section III.1.B concernant la dépendance du coefficient de couplage électrocinétique vis-à-vis de la saturation. En effet, nous nous sommes aperçus d'un biais expérimental concernant la mesure directe de la saturation sur notre montage. La mesure de la saturation a ensuite été calibrée grâce à un passage de la cellule d'écoulement sous scanner et nous a notamment permis de modéliser le comportement du coefficient de couplage électrocinétique, de la perméabilité relative et de la pression capillaire avec un indice de van Genuchten ( $m_v$ ) unique. De plus, nous définissons dans cet article des relations entre le coefficient de couplage électrocinétique ou le potentiel zêta vis-à-vis de la salinité d'une solution, pour les roches carbonatées. Enfin, en se basant sur l'étude de Guarracino et Jougnot (2018), nous apportons des preuves expérimentales de la dépendance de la densité de charge vis-à-vis de la salinité.

Enfin, la section III.1.D peut être lue comme étant une ouverture scientifique par rapport à la section III.1.C. Il s'agira de montrer la dépendance du coefficient de couplage électrocinétique vis-à-vis du type d'électrolyte en présence, et ainsi formuler des hypothèses relatives au phénomène d'adsorption à l'interface grain/eau ou au rôle de la valence d'une solution.

## **B. Influence de la saturation sur le potentiel d'électrofiltration en milieu poreux carbonaté (article publié)**

### *“Streaming potential coupling coefficient in unsaturated carbonate rocks”*

Cerepi<sup>1,2</sup>, A., Cherubini<sup>1,2</sup>, A., Garcia<sup>2</sup>, B., Deschamps<sup>2</sup>, H., and Revil<sup>3</sup>, A., (2017) Streaming potential coupling coefficient in unsaturated carbonate rocks, *Geophysical Journal International*, 210, Issue 1, Pages 291-302.

<https://doi.org/10.1093/gji/ggx162>

<sup>1</sup> EA 4592 “Géoressources et Environnement”, ENSEGID-Bordeaux INP, 33607 Pessac, France.

<sup>2</sup> IFP Energies Nouvelles – Geosciences Division, GeoFluids and Rocks dept., 92500 Rueil-Malmaison, France.

<sup>3</sup> ISTerre, CNRS, UMR CNRS 5275, Université de Savoie Mont-Blanc, Le Bourget du Lac, France.

## **Summary**

The seismoelectric and self-potential methods are showing promises to characterize both the vadose zone of the Earth, hydrocarbon reservoirs and CO<sub>2</sub> sequestration. That said, the dependence of a key parameter, the streaming coupling coefficient, with the saturation remains highly debated. We explore here the relationship between the streaming potential coupling coefficient, the electrical resistivity, the capillary pressure curves and the permeability in two saturated and partially saturated carbonate rocks characterized by distinct textures. We investigate a limestone from the Paris basin (the Brauvilliers limestone) and a dolostone from the Aquitain basin (sample labeled LS2), both in France. The two core samples are characterized in terms of their porosity and intrinsic formation factor. A new core flooding system is used to measure simultaneously and, for the first time, both the relative permeability, the resistivity index and the streaming potential coupling coefficient in steady-state two-phase flow conditions as a function of the saturation with CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>. The results are compared with a recently developed theoretical model, which can accommodate either the Brooks and Corey model or the van Genuchten model for the capillary pressure curves. This model is predicting a set of relationships between the streaming potential coupling coefficient, the relative permeability and the second Archie's exponent. We found a good agreement between the model based on the van Genuchten approach and experimental data, but still we could not fit all the curves with the same value of the pore size index  $\lambda$  or van Genuchten exponent  $m_v$ , especially for the relative permeability.

# 1 Introduction

The study of electrokinetic properties of rocks has gained a strong interest among geophysicists in the last decade for better applying two geophysical methods (namely the self-potential and seismoelectric methods, (*e.g.* Pride 1994; Soueid Ahmed *et al.* 2016a,b) to a broad range of environmental problems, the monitoring of oil and gas reservoirs and CO<sub>2</sub> sequestration. Electrokinetic properties involve the relative displacement between the mineral grains (and their surface electrical charge) and the pore water including its electrical diffuse layer (Overbeek 1952). The electrical double layer is responsible for a cross-coupling between the fluid flow and current flow in the constitutive equations (namely between the Darcy and Ohm's laws).

The seismoelectric method is a geophysical method based on recording electromagnetic signals associated with the propagation of seismic waves and usually described in the framework of the dynamic Biot theory. The seismoelectric method is showing high potentials to image the vadose zone (Dupuis *et al.* 2007) as well as oil and gas reservoirs (Revil *et al.* 2014; Gross & Shaw 2016). This wave-based method can also be seen as an extension of the self-potential method, which is a passive geophysical consisting in monitoring the fluctuations of the electrical field in response to fluid flow in the subsurface. This method has been shown to be a useful indicator of the movement of the oil–water saturation front during the secondary production of oil reservoirs (*e.g.* Saunders *et al.* 2006, 2008) and could be used to monitor leakages of CO<sub>2</sub> in shallow reservoirs (Büsing *et al.* 2016) using the strategy developed by Revil and coworkers (see Haas *et al.* 2013; Revil *et al.* 2015, and references therein).

A fundamental property entering electrokinetic properties is the streaming potential coupling coefficient (Garambois & Dietrich 2001; Hu & Gao 2011; Grobde *et al.* 2012). While the dependence of this coefficient with the texture of porous media is well established (*e.g.* Revil *et al.* 1999), the dependence of this coefficient with the saturation remains a subject of hot debates (*e.g.* Guichet *et al.* 2003; Revil & Cerepi 2004; Linde *et al.* 2007; Jackson 2010; Strahser *et al.* 2011; Vinogradov & Jackson 2011; Jougnot *et al.* 2012; Jougnot & Linde 2013; Warden *et al.* 2013). Revil & Mahardika (2013) proposed a theory of seismoelectric effects in unsaturated conditions. Their model is based on the Brooks and Corey or alternatively the van Genuchten approaches to describe in a consistent way the relative permeability, capillary pressure curves and relative streaming potential coupling coefficient versus saturation. In their model, the relative streaming potential coupling coefficient appears to decrease monotonically with the water saturation (see Linde *et al.* 2007 and Revil *et al.* 2007 for additional arguments in this direction). In addition to provide a more complete theory in two-phase flow conditions, Jardani & Revil (2015) argued that a complication could arise for the charged nature of the air–water interface based on the work done by Leroy *et al.* (2012 and references therein).

Mboh *et al.* (2012) were the first to show that the capillary pressure curves, the relative permeability and the relative streaming potential coupling coefficient could be described in a consistent way for sand. There are no experiments to date, however, investigating the dependence between the streaming potential coupling coefficient and the relative permeability in carbonate rocks. Our goal is therefore to provide the first experimental evidence of such a relationship and to provide new experimental evidences for the dependence of the streaming potential coupling coefficient with the saturation. Because the experiments described in this paper are extremely long to carry out, in order to reach steady-state flow conditions in two-phase flow conditions, only two (well characterized but distinct) carbonate samples are investigated in this study.

## 2 Theory

In order to keep things simple, we describe here only the low-frequency electrokinetic theory. We consider isotropic porous media with a connected pore space. In this theory, the generalized cross-coupled Ohm and Darcy constitutive laws for the Darcy velocity  $\hat{\mathbf{w}}_w$  ( $\mathbf{w}_w$ , expressed in m, denotes the filtration displacement between the fluid and the solid) and the electrical current density  $\mathbf{J}$  (in  $\text{A m}^{-2}$ ) for unsaturated flow are written into the following matrix form (*e.g.* Revil & Mahardika 2013):

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \hat{\mathbf{w}}_w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma(S_w) & L(s_w) \\ L(s_w) & \frac{k(s_w)}{\eta_w} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ -\nabla p \end{bmatrix}, \quad (\text{III.1.B.1})$$

where the cross-coupling term  $L(\omega)$  of electrokinetic nature is defined as,

$$L(s_w) = \frac{k(s_w)\hat{Q}_v(s_w)}{\eta_w}. \quad (\text{III.1.B.2})$$

In these equations  $\sigma(S_w)$  (in  $\text{S m}^{-1}$ ) and  $k(S_w)$  (in  $\text{m}^2$ ) denote the electrical conductivity and the permeability, respectively,  $\hat{Q}_v$  (in  $\text{C m}^{-3}$ ) is the dynamic excess of charge dragged by the pore water phase,  $\eta_w$  (in  $\text{Pa s}$ ) and  $\rho_w$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) denote the dynamic viscosity and mass density of the pore water, respectively,  $\mathbf{E}$  (in  $\text{V m}^{-1}$ ) denotes the electrical field,  $p$  (in  $\text{Pa}$ ) denotes the pore fluid pressure, and  $s_w$  (dimensionless) corresponds to the pore water saturation. Models generalizing eq. (1) to the dynamic case (*i.e.* involving the frequency dependence in the involved material properties) can be found in Pride (1994) and Revil & Mahardika (2013).

In the quasi-static limit of the Maxwell equations (all time derivatives are taken to zero in the continuity equations) and for which  $\nabla \times \mathbf{E} = 0 \Rightarrow \mathbf{E} = -\nabla \psi$  (where  $\psi$  denotes the electrostatic potential of electrokinetic nature), the streaming potential coupling coefficient is given by (e.g., Revil *et al.*, 2007, Linde *et al.* 2007),

$$C_p(s_w) = \left( \frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_{\mathbf{J}=0}, \quad (\text{III.1.B.3})$$

$$C_p(s_w) = -\frac{L(s_w)}{\sigma(s_w)}, \quad (\text{III.1.B.4})$$

$$C_p(s_w) = -\frac{k(s_w)\hat{Q}_V(s_w)}{\eta_w \sigma(s_w)}. \quad (\text{III.1.B.5})$$

In eq. (5), the streaming potential coupling coefficient depends on three quantities: the permeability, an effective charge density (drag by the flow of the pore water phase) and the electrical conductivity. The permeability and effective charge density depend on saturation according to (Revil & Mahardika 2013),

$$k(s_w) = k_r(s_w)k_0, \quad (\text{III.1.B.6})$$

$$\hat{Q}_V(s_w) = \frac{\hat{Q}_V^0}{s_w}, \quad (\text{III.1.B.7})$$

where  $k_0$  and  $\hat{Q}_V^0$  denote the permeability and effective charge density at saturation, respectively. According to Jardani *et al.* (2007),  $\hat{Q}_V^0$  can be directly estimated from the quasi-static (saturated) permeability by  $\log_{10}(\hat{Q}_V^0) = -9.23 - 0.82 [\log_{10}(k_0)]$  (see Fig. 1). This relationship between  $\hat{Q}_V^0$  and  $k_0$  provides therefore a way to estimate directly the volumetric charge density from the low-frequency permeability, thereby reducing the number of material properties to consider in the numerical simulations of the seismoelectric effects. Note that Jougnot *et al.* (2012) developed a pore network model to better model the saturation dependence of the effective charge density  $\hat{Q}_V^0$ . According to this model, the dependence of the effective charge density  $\hat{Q}_V^0$  with the saturation can be stronger than  $1/s_w$  for very heterogeneous media and equal to  $1/s_w$  for sands (see Jougnot & Linde 2013).

The conductivity equation, in absence of surface conductivity (a valid assumption for pure carbonate rocks) can be written as,

$$\sigma(s_w) \approx \frac{1}{F} s_w^n \sigma_w, \quad (\text{III.1.B.8})$$

according to the second Archie's law (Archie, 1942) and where  $F$  denotes the intrinsic formation factor ( $F = \phi^{-m}$  where  $\phi$  is the connected porosity and  $m \geq 1$  denotes the porosity exponent also called the first Archie's exponent),  $\sigma_w$  denotes the conductivity of the pore water, and  $n \geq 1$  is called the second or saturation Archie's exponent. In presence of clays, eq. (8) should be modified to account for surface conductivity (*e.g.* Waxman & Smits 1968). According to eq. (8), we can define a relative conductivity as,

$$\sigma_r \equiv \frac{\sigma(s_w)F}{\sigma_w} = s_w^n. \quad (\text{III.1.B.9})$$

The resistivity index is defined as the resistivity at a given saturation divided by the resistivity of the saturated material. In the following, we use the classical second Archie's law for the resistivity index,

$$I_r \equiv \frac{\sigma_w}{\sigma(s_w)F} = s_w^{-n}. \quad (\text{III.1.B.10})$$

Using eqs (5)–(10), the streaming potential coupling coefficient of carbonate rocks for which the surface conductivity is negligible can be written as the product of a coupling coefficient at saturation,

$$C_S = -\frac{k\hat{Q}_V^0 F}{\eta_w \sigma_w}, \quad (\text{III.1.B.11})$$

and a relative coupling coefficient  $C_r$ , i.e.,  $C_0 = C_r C_S$ . The relationship between the permeability and the water saturation can be expressed with the Brooks & Corey (1964) relationship,

$$k_r = s_e^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}}, \quad (\text{III.1.B.12})$$

$$s_e = (s_w - s_i) / (1 - s_i), \quad (\text{III.1.B.13})$$

where  $S_e$  is the reduced or effective water saturation and  $s_i$  denotes the irreducible water saturation or alternatively with the van Genuchten model (van Genuchten, 1980),

$$k_r = \sqrt{s_e} \left[ 1 - \left( 1 - s_e^{\frac{1}{m_v}} \right)^{m_v} \right]^2. \quad (\text{III.1.B.14})$$

In both cases, the model has only one exponent to be fitted (i.e. either the pore index  $\lambda \geq 0$  or the van Genuchten exponent  $m_v$  with  $0 \leq m_v \leq 1$ ). Using eqs (6), (7), (9), (12)–(14), the relative streaming potential coupling coefficient can be written as (Revil *et al.* 2007),

$$C_r = s_w^{-(n+1)} s_e^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}}, \quad (\text{III.1.B.15})$$

using the Brooks & Corey (1964) model. With the van Genuchten model, we obtain,

$$C_r = s_w^{-(n+1)} \sqrt{s_e} \left[ 1 - \left( 1 - s_e^{\frac{1}{m_v}} \right)^{m_v} \right]^2. \quad (\text{III.1.B.16})$$

Note that with the Brooks and Corey model and the modified expression of the second Archie's law with the effective saturation, we have,

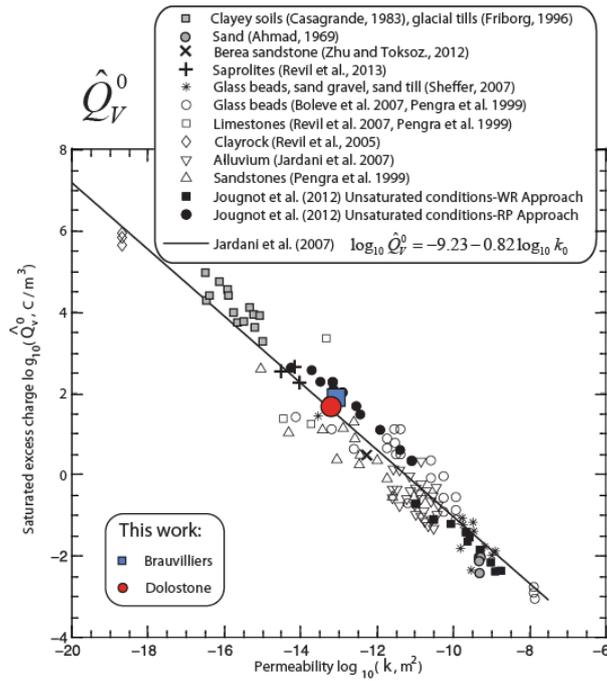
$$C_r \approx s_e^r, \quad (\text{III.1.B.17})$$

where  $r \approx 2/\lambda + 2 - n$  and the coupling coefficient is going to zero at the irreducible water saturation. Finally, the Brooks and Corey pore index  $\lambda$  or the van Genuchten coefficient  $m_v$  can also be derived from the capillary pressure curve. This curve is described by,

$$p_c = p_e s_e^{-1/\lambda}, \quad (\text{III.1.B.18})$$

$$p_c = p_e \left( s_e^{-1/m_v} - 1 \right)^{1-m_v}, \quad (\text{III.1.B.19})$$

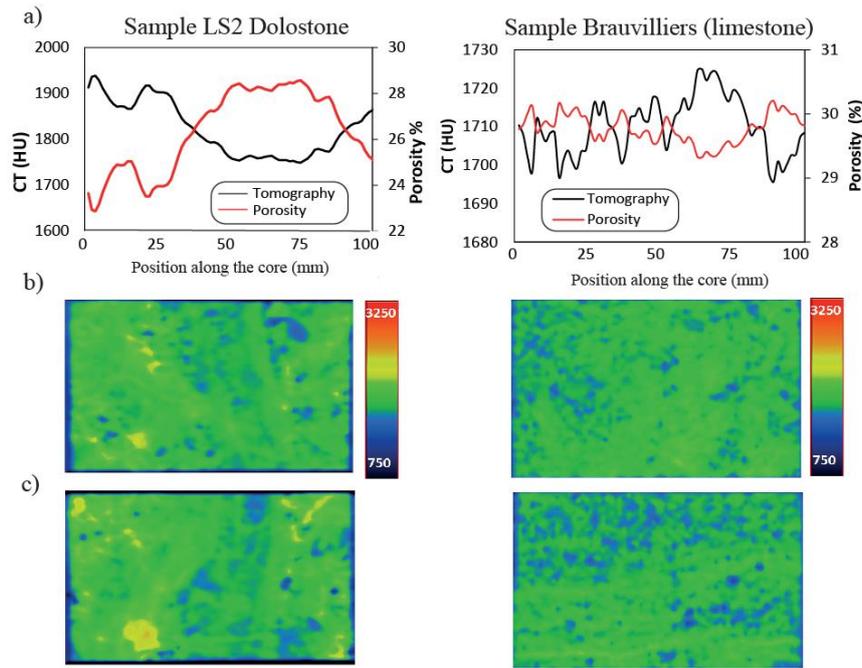
for the Brooks and Corey and van Genuchten models (where we used the assumption  $m_v = 1 - 1/n_v$  where  $m_v$  and  $n_v$  denote the classical Mualem-van Genuchten parameters and where  $p_e$  denotes the capillary entry pressure of water in the rock. This entry pressure can be related to the permeability at saturation and to the porosity as discussed extensively by Revil *et al.* (2014).



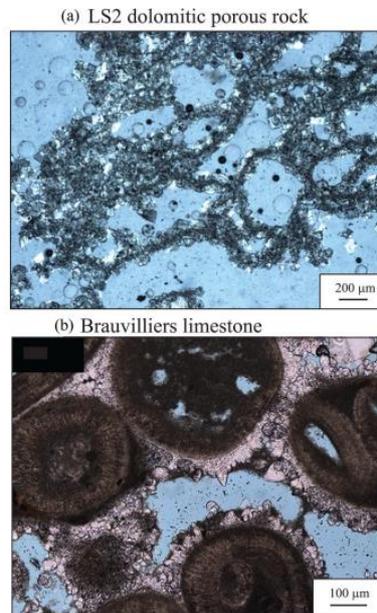
**Figure 1.** Quasi-static effective charge density versus the permeability for a broad collection of core samples and porous materials including soils, siliciclastic and carbonate materials. This effective charge density is derived directly from the streaming potential coupling coefficient and nothing to do with the cation exchange capacity of the material. Data from Ahmad (1969), Bolève *et al.* (2007), Casagrande (1983), Friborg (1996), Jardani *et al.* (2007), Jougnot *et al.* (2012), Pengra *et al.* (1999), Revil *et al.* (2005, 2007, 2013), Sheffer (2007) and Zhu & Toksöz (2012). For the two carbonate rocks used in this study, the effective charge densities determined from the streaming potential coupling coefficients are reported versus the values of the permeability, which is independently determined.

### 3 Materials and methods

Two carbonate core samples were used in this study. The first core sample is a Brauvilliers limestone (length 8.02 cm and cross-section surface area 11.43 cm<sup>2</sup>). The second core sample is from the Aquitanian dolomite formation (sample LS2, length 5.37 cm and cross-section surface area 11.33 cm<sup>2</sup>). Both were drilled parallel to the stratification. These samples were first dried in an oven (60°C for two days) and weighed dry. Fig. 2 shows their scanner porosity maps. The scanner porosity of LS2 dolostone is about 26.3 per cent, while the scanner porosity of Brauvilliers limestone is about 29.0 per cent (both reported in Table 1). The LS2 core sample shows a higher degree of heterogeneity by comparison with the Brauvilliers limestone. Fig. 3 shows very distinct textures for these two carbonate rocks. The petrophysical properties of these cores, including porosity, permeability, hydraulic radius, streaming potential coupling coefficient and intrinsic formation factor, were independently determined (see Table 1).

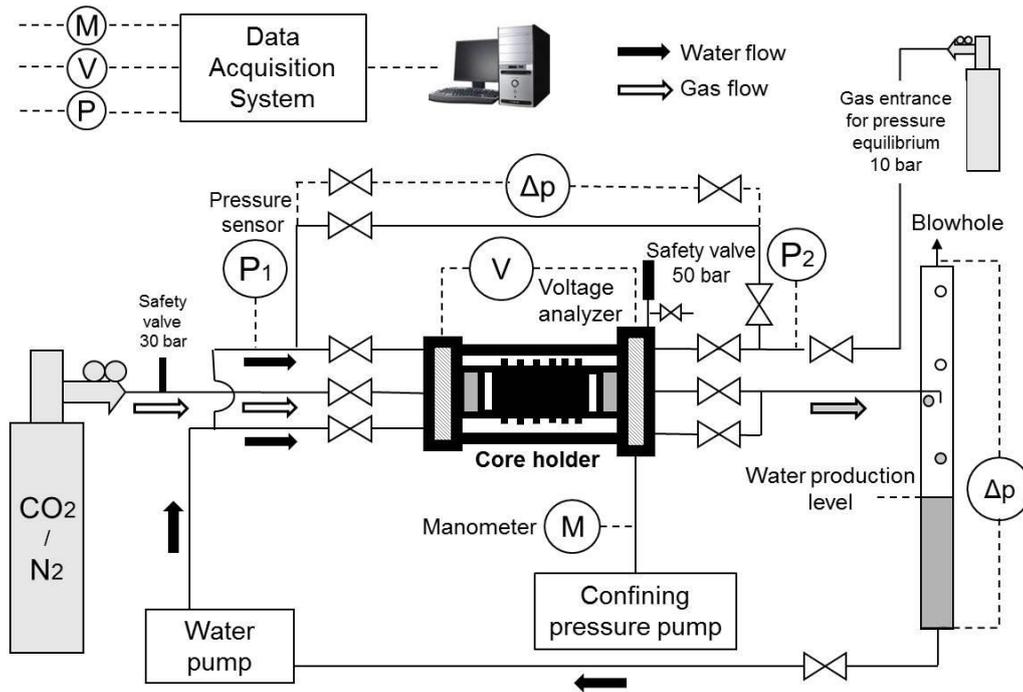


**Figure 2.** Characterization of the two core samples. (a) Porosity and scanner (CT) profiles along the LS2 Dolostone and Brauvilliers cores; density contrast maps with (b) sagittal and (c) coronal view for two samples: LS2 Dolostone and Brauvilliers Limestone. The porosity appears in blue on each map. The scanner porosity of LS2 dolostone is about 26.3 per cent, while the scanner porosity of Brauvilliers limestone is about 29 per cent.



**Figure 3.** Thin sections of the two core samples. (a) Optical microscopy image of thin section of the LS2 dolomitic porous rock showing a high secondary vuggy porosity in blue. This sample is characterized by low values of the first and second Archie's exponents. (b) Optical microscopy image of thin section in the Brauvilliers limestone porous rock with a high cementation of interparticulate porous space (in blue). Porosity occurs at different scales between the grains, inside the grains and in the intergranular cementation. This sample is characterized by high values of the first and second Archie's exponents reflecting this complex pore space geometry.

The electrical and permeability experimental measurements have been performed from a new single- or- two-phase ‘steady-state’ core flooding system (Fig. 4). This system is distinct from the setup developed by Revil & Cerepi (2004). Indeed, in Revil & Cerepi (2004), we used a porous plate apparatus with a water-wet ceramic disc in epoxy resin. This experimental setup gave us the possibility to measure the potential coupling coefficient (in saturated and unsaturated conditions), the capillary pressure curve and the resistivity index (and *ipse facto* the cementation or porosity exponent  $m$ ). In this work, our experimental setup allows to inject gas and brine continuously in a rock sample and is a modified version of a setup already described by Perrin *et al.* (2009) and Krevor *et al.* (2012). The rock sample is wrapped in a VITON rubber sleeve and put in a core holder with adjustable pistons, three inputs on an injection spiral and three outputs. There are 12 points of electrical contact on the sleeve (six face to face), which permit to measure the streaming potential throughout the sample using Ag/AgCl electrodes. The sleeve is confined by a pump with Marcol at 30 bars, to create the confining pressure. One pump is used to inject brine in the core sample, while a gas flow regulator (Bronkorst F-201-CV) regulates the flow of the gas phase (here CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>). The brine used for all the electrical measurements and streaming potential experiments is composed of 10 g L<sup>-1</sup> NaCl in deionized water ( $\sigma_w = 1.33 \text{ S m}^{-1}$ , at 25°C) solution. Brine and gas are then coinjected into the core and mixed. At the sample outlet, brine and gas are separated by gravity in a separator connected to an ABB 400 mbar (~40 kPa) differential pressure sensor. The later has been calibrated in function of the brine quantity inside the separator. Thanks to the pressure measured by this sensor, we can follow the evolution of the water content in the separator, and consequently, the sample saturation in real time. The dynamic viscosity of the gas is  $1.30 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$  for CO<sub>2</sub> and  $1.66 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$  for N<sub>2</sub>. The brine saturation decreases, whereas gas saturation increases until the irreducible water saturation  $s_i$  is reached. For each step, the setup has to stabilize for at least one day. When the pressure difference ( $\Delta p$ ) is stabilized between the inlet and the outlet of the sample, the relative permeability can be calculated from  $k_r^i(S_i) = (\eta_i / Sk)(L / \Delta p)q_i$ , where  $\eta_i$  denotes the dynamic viscosity of fluid phase  $i$ ,  $S$  is the cross-section of the sample,  $k$  is the permeability at saturation,  $L$  is the length of the sample,  $p$  is the fluid pressure difference and  $q_i$  the flux density of fluid phase  $i$ .



**Figure 4.** Sketch of the experimental setup of the core flooding system used to measure the streaming potential coupling coefficient and the relative permeability. Brine and gas ( $N_2/CO_2$ ) are injected through the core sample at different flow rates to determine the relative permeability of the sample. Brine inlet is possible thanks to two entries in order to fully saturate the rock sample. This rock sample is confined in the core holder with a VITON rubber sleeve. An ISCO pump 260D regulates the pressure around the sleeve with a purified mixture of liquid saturated hydrocarbon called ‘Marcol’. Confining pressure is equal to 30 bars (3.03 MPa), whereas pore pressure equals 10 bars (1.01 MPa). The streaming potential and resistivity are measured with Ag/AgCl non-polarizable electrodes placed on the parallel sides of the sample.

We suppose that the saturation is constant throughout the sample during the experiment when the equilibrium is reached (i.e.  $S_i(x)$  is constant). In consequences, the capillary pressure is considered as constant too. Moreover, considering the small size of our samples, capillary end effects may have impacted the relative permeability curve (e.g. Pini & Benson 2013), but his effect is not considered here.

To measure the streaming potential coupling coefficient, different brine flow rates were controlled by the pump throughout the rock samples. This coefficient is measured using non-polarizing Ag/AgCl electrodes placed across the sample, connected to an acquisition system having a multiplexing card and a pair of pressure transducers Keller PAA-33X and one pressure transducer PD39X. This operation is repeated several times, with different brine flow rates to give some experimental measurements points at different pressures. The different brine flow rates  $Q$  induce a  $\Delta p$  pressure difference between the inlet and the outlet of the core sample. When  $\Delta p$  is stabilized, we have to wait for the stability of the electrical response  $\Delta\psi$ . In the same time, the absolute permeability is calculated with the Darcy’s law, after stabilization, thanks to the ratio between the flow rate and the

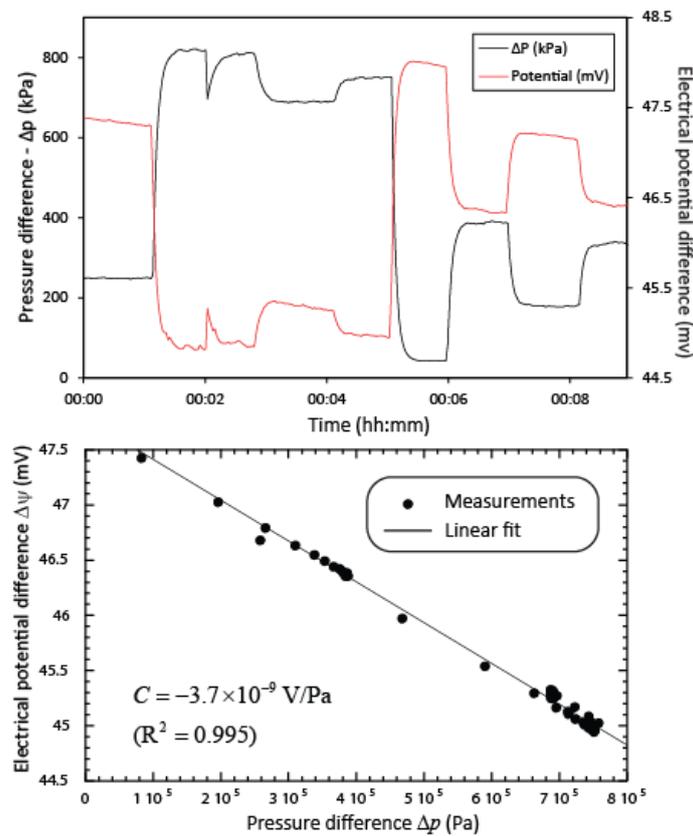
pressure difference  $k = QL\eta / (A\Delta p)$ . A linear regression between the streaming potential  $\psi$  and the fluid pressure difference  $\Delta p$  gives the value of the streaming potential coupling coefficient (see Fig. 5).

As a side note, one may wonder why the electrical potential difference between the two electrodes is not zero when the fluid pressure difference is zero. The existence of static potential differences is common for electrodes that have not been stored short-circuited for a long time. They exhibit static differences of electrical potentials that are pretty substantial. This difference needs simply to be offset at a reference time. This issue has been discussed for both laboratory and field experiments in several papers (*e.g.* Linde *et al.* 2007).

**Table 1.** Petrophysical properties of the two core samples.

Sample	$\phi$ (-)	$R$ ( $\mu\text{m}$ )	$K$ (mD)	$C_s$ (nV Pa $^{-1}$ )	$F$ (-)	$m$ (-)	$n$ (-)	$s_i$ (-)	$p_c$ (kPa)
Brauvilliers	0.29	2.0	85	-170	27.0	2.66	2.68	0.29	25
LS2	0.26	8.7	60	-20	7.5	1.50	1.72	0.37	220

*Notes:* The Brauvilliers is a Portlandian limestone characterized by intergranular porosity, while the LS2 sample is a Palaeogene dolostone characterized by intercrystalline porosity.  $\phi$  denotes the porosity,  $R$  the mean pore size from Hg-porosimetry (in  $\mu\text{m}$ ) and  $k$  the permeability (1 mD  $\approx 10^{-15}$  m $^2$ ). The measurements are performed with a brine NaCl (conductivity at 25 °C, 1.33 S m $^{-1}$ ),  $C_s$  the streaming potential coupling coefficient at saturation,  $F$  is the intrinsic formation factor and  $m$  and  $n$  the first and second Archie's exponents of Archie's laws. The pressure  $p_c$  denotes the capillary entry pressure determined using the van Genuchten parametric model.



**Figure 5.** Example of streaming potential measurements. (a) Example of measured streaming potential versus applied pressure difference and for a brine conductivity of 1.33 S m $^{-1}$  at 20°C (10 g L $^{-1}$  NaCl). (b) Determination of the streaming potential measurements using the streaming potential data taken inside a short time window (2 min) to minimize the effect associated with the drift of the electrodes. The streaming potential coupling coefficient is determined as the slope of the linear trend between the streaming potential and the difference of pore fluid pressure between the two reservoirs.

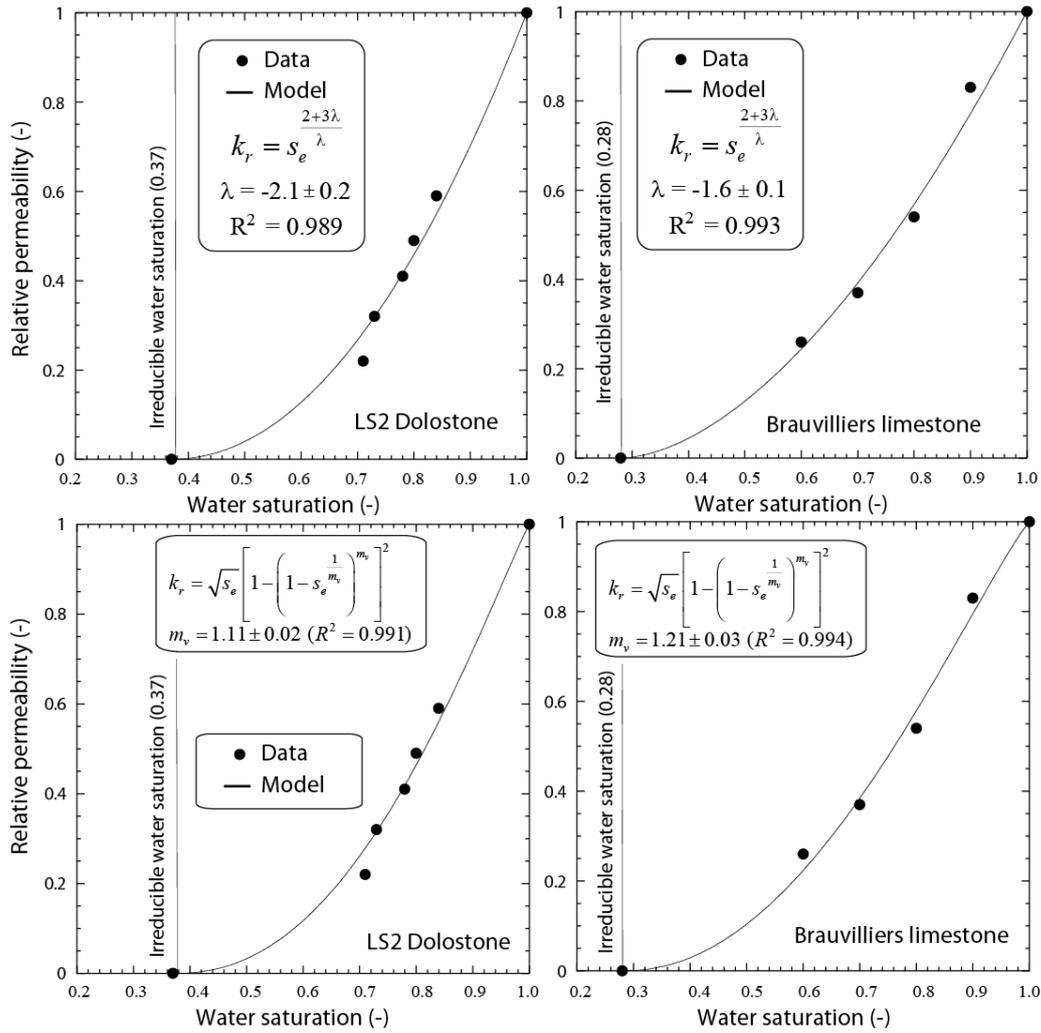
## 4 Results

### 4.1 Coupling coefficients at saturation

The Brauvilliers limestone and LS2 dolostone have an absolute permeability  $k_0$  in the same range (respectively, 85 and 60 mD) and a streaming potential coupling coefficient, respectively, equal to  $-170$  and  $-20$  nV Pa<sup>-1</sup>. Using  $\log_{10}(\hat{Q}_v^0) = -9.23 - 0.82 [\log_{10}(k_0)]$  (Jardani *et al.* 2007), we obtain an excess of charge at saturation  $\hat{Q}_v^0$  of  $31$  C m<sup>-3</sup> (Brauvilliers) and  $41$  C m<sup>-3</sup> (LS2). Using eq. (11) and the values of the intrinsic formation factor  $F$  in Table 1 and a dynamic viscosity for the water of  $8.9 \times 10^{-4}$  Pa s, we obtain the following value for the streaming potential coupling coefficient at saturation:  $-60$  and  $-16$  nV Pa<sup>-1</sup>, therefore we have a good consistency between the model prediction and the experimental values (see Fig. 1). The difference between the predicted value and the measured value could be due to the fact that the quantity  $\hat{Q}_v^0$  (like the zeta potential) depends slightly on the composition and ionic strength of the pore water.

### 4.2 Relative permeability

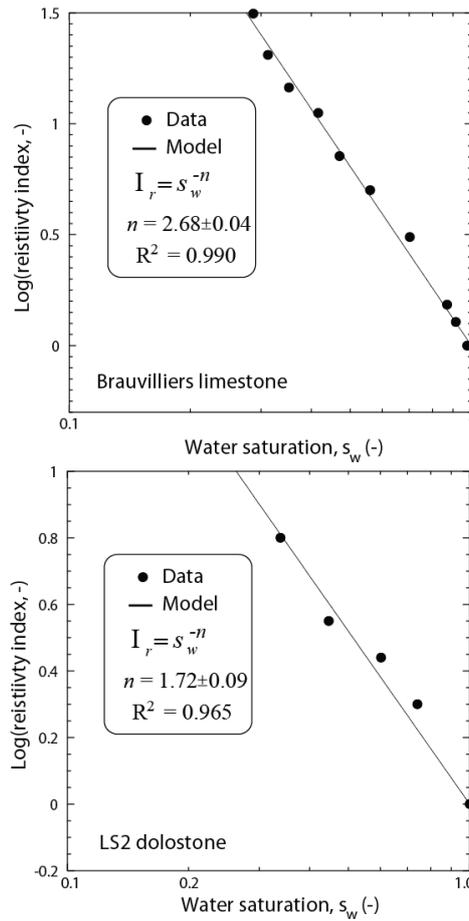
In Fig. 6, we fit the relative permeability data as a function of the saturation using the Brooks and Corey and the van Genuchten models. Both models fit the data equally well, but the Brooks and Corey model requires a negative value of the pore size index  $\lambda$ . The value of the van Genuchten exponent  $m_v$  is in the range 1.1–1.2. These high values of  $m_v$  are surprising since in principle, this exponent should be smaller than unity. A more complete discussion is provided in the last part of the paper (see Section 5). These data are also used to determine the irreducible water saturation  $s_i$  (values reported in Table 1).



**Figure 6.** Fit of the relative permeability data (LS2 dolostone and Brauvilliers limestone) with the Brooks and Corey model (upper panels) and with the van Genuchten model (lower panels). The quality of the fits is roughly the same (in terms of regression coefficient  $R^2$ ) and for both models there is only one degree of freedom. The error bars are about  $\pm 20$  per cent.

### 4.3 Resistivity index

First, using the conductivity data at saturation and knowing the brine conductivity, we can compute the value of the (intrinsic) formation factor (reported in Table 1). Then, from the formation factors and the connected porosity, we determine the value of the first Archie's exponent also called the porosity exponent  $m$  (reported in Table 1). The first Archie's exponent should not be misled with the van Genuchten exponent  $m_v$ . In Fig. 7, we fit the electrical conductivity data using the classical Archie's law for the resistivity index. The values of the second Archie's exponents  $n$  are reported in Table 1 for the two core samples.



**Figure 7.** Fit of the relative electrical conductivity data with classical second Archie's laws (left-hand panels). Note the very different values of the second Archie's exponents.

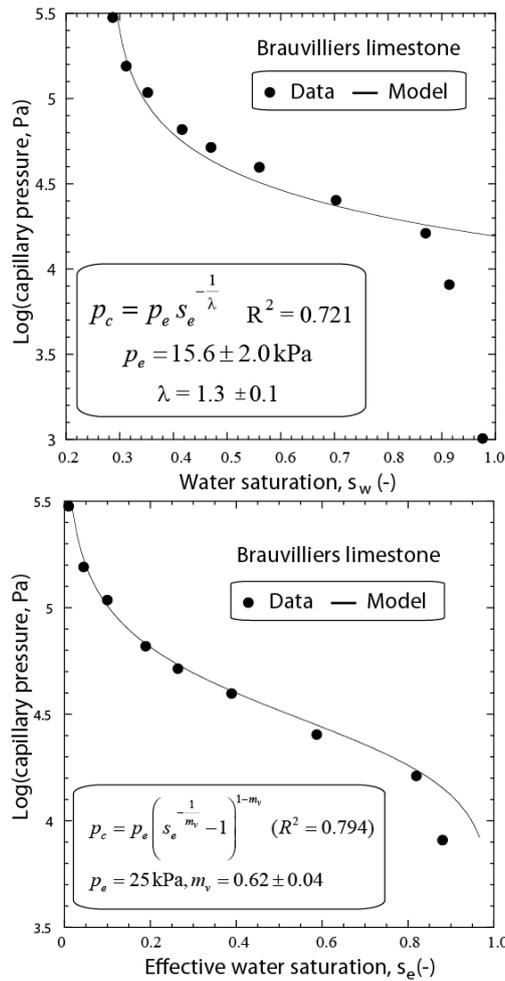
#### 4.4 Capillary pressure curves

In Fig. 8, we also tested both the Brooks and Corey and the van Genuchten models to fit the capillary pressure curve for the Brauvilliers core sample. The entry pressures are reported in Table 1. Clearly the van Genuchten model provides a better fitting especially at high saturations. That said, the value of  $m_v$  (0.62 and 0.68) are smaller than the values required to fit the relative permeability data ( $m_v$  in the range 1.1–1.2, see Section 4.2. above).

#### 4.5 Relative coupling coefficient

The relative coupling coefficient  $C_r$  is determined from the ratio between measured unsaturated and saturated streaming potential coupling coefficients (see Fig. 9) The Brauvilliers limestone and LS2 dolostone consistently exhibit a decrease of their relative coupling coefficients with the saturation. We also observe that the streaming potential coupling coefficient falls to zero when the brine saturation reaches the irreducible water saturation independently determined from the relative permeability curves. The same behavior of the relative coupling coeffi-

cient are observed by different authors (*e.g.* Guichet *et al.* 2003; Revil & Cerepi 2004; Revil *et al.* 2007; Mboh *et al.* 2012, 2013, 2014 just to cite few examples). A comparison between these experimental data and the models based on the Brooks and Corey and the van Genuchten models is shown in Fig. 10. Both models are able to fit the data equally well. However, the value of the pore size index  $\lambda$  obtained with the Brooks and Corey approach are not consistent between the relative coupling coefficients and the relative permeabilities (Tables 2 and 3). The values of the van Genuchten parameter  $m_v$  obtained for the relative coupling coefficient (in the range 0.8–0.9) are in between the values obtained with for the relative permeabilities (in the range 1.1–1.2) and the values obtained to fit the capillary pressure curves (in the range 0.6–0.7, Tables 2 and 3). In Fig. 11, we plot the prediction of our model for different values of the van Genuchten parameter  $m_v$ , all the other parameters are taken from Table 1. The capillary pressure and streaming potential coupling coefficient curves produce relatively consistent parameters, but not the relative permeability curve, which should be treated independently.

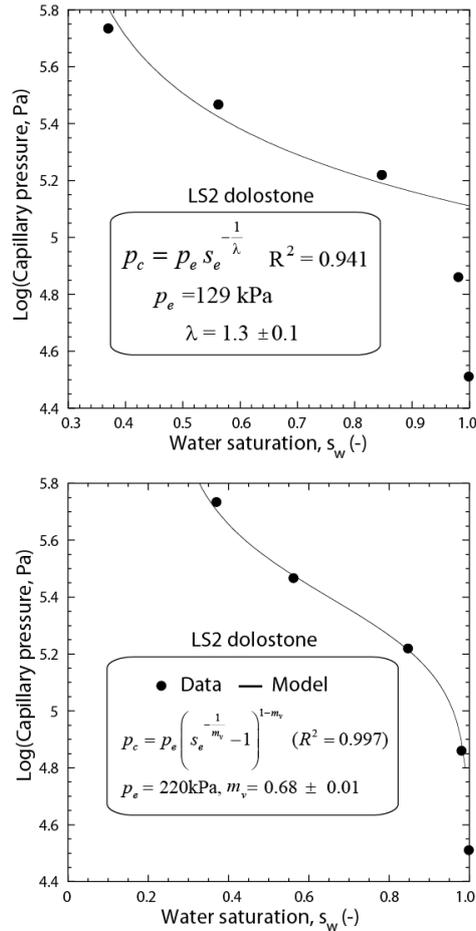


**Figure 8.** Fit of the capillary pressure using the Brooks and Corey and van Genuchten models.

**Table 2.** Pore index  $\lambda$  and van Genuchten parameter  $m_v$  of the Brauvilliers core sample from the capillary pressure, the relative permeability and relative streaming potential coupling coefficient curves.

Curve	$\lambda$ (-)	$m_v$ (-)
Permeability	$-1.6 \pm 0.1$	$1.21 \pm 0.03$
Capillary pressure	$1.3 \pm 0.1$	$0.62 \pm 0.04$
Streaming potential	$1.9 \pm 0.1$	$0.94 \pm 0.02$

*Note:* The capillary pressure and the relative streaming potential coupling coefficient curves yield relatively consistent results.

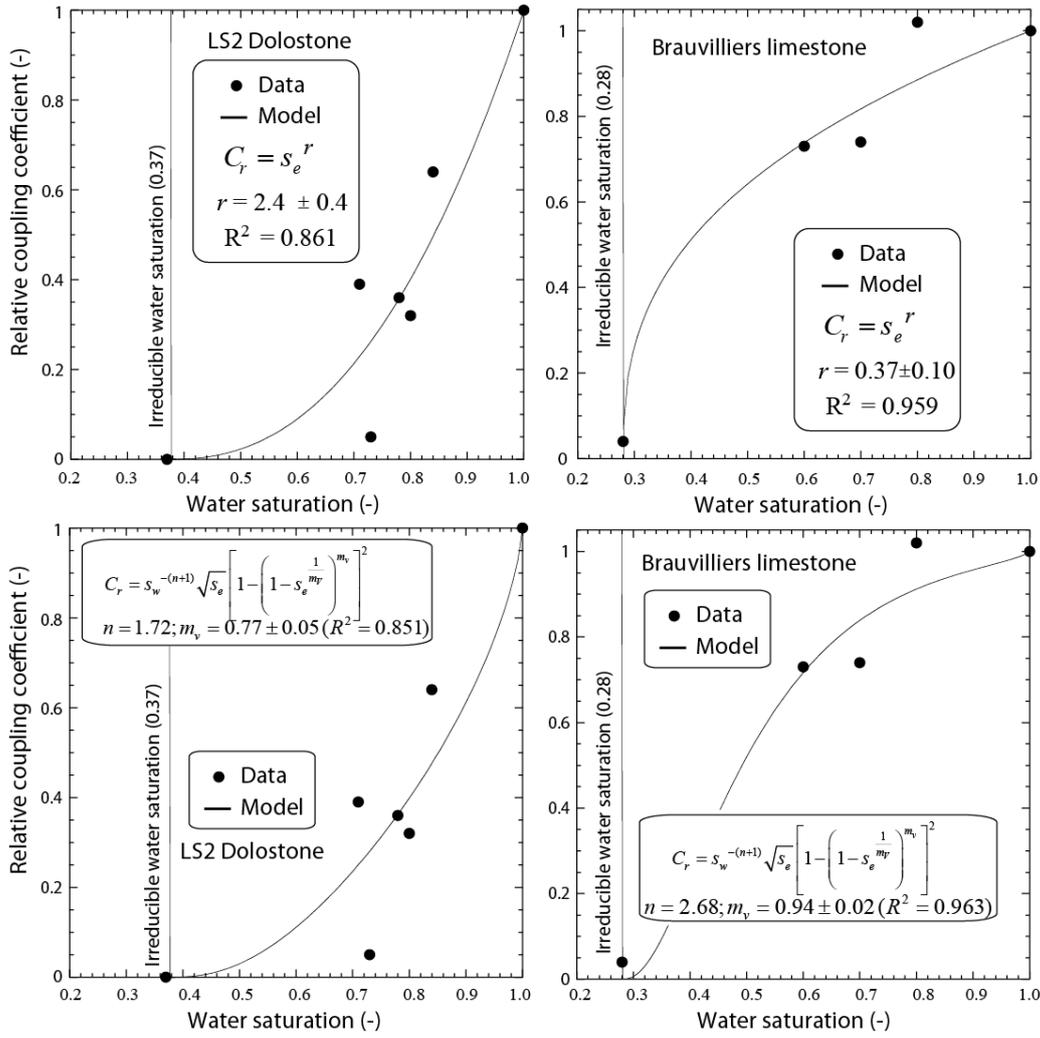


**Figure 9.** Fit of the capillary pressure curves with the Brooks and Corey and van Genuchten models. Note the better fit obtained with the van Genuchten model.

**Table 3.** Pore index  $\lambda$  and van Genuchten parameter  $m_v$  of the LS2 core sample from the capillary pressure, the relative permeability and relative streaming potential coupling coefficient curves.

Curve	$\lambda$ (-)	$m_v$ (-)
Permeability	$-2.1 \pm 0.2$	$1.11 \pm 0.02$
Capillary pressure	$1.3 \pm 0.1$	$0.68 \pm 0.02$
Streaming potential	$0.9 \pm 0.2$	$0.77 \pm 0.05$

*Note:* The capillary pressure and the relative streaming potential coupling coefficient curves yield relatively consistent results.



**Figure 10.** Relative coupling coefficient  $C_r$  versus brine saturation  $s_w$  for two samples: Brauvilliers limestone and LS2 dolostone. The error bars are about  $\pm 5$  per cent.

## 5 Discussion

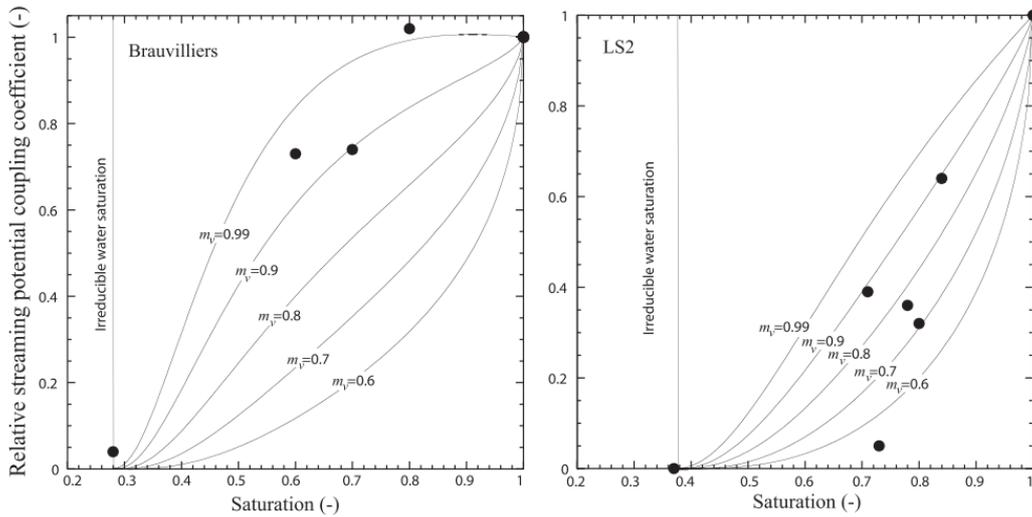
Our result points out that the permeability curve should be analyzed independently from the capillary pressure and streaming potential coupling coefficient curves. The more general equation for the relative permeability in the context of the Mualem Van Genuchten approach is,

$$k_r = S_e^l \left[ 1 - \left( 1 - s_e^{\frac{1}{m_v}} \right)^{m_v} \right]^2 \quad (\text{III.1.B.20})$$

adding a new exponent  $l$  to the relative permeability curves. Similarly, the generalized Brook and Corey model for the permeability can be written as,

$$k_r = S_e^N \quad (\text{III.1.B.21})$$

where the exponent  $N$  is considered independent from the pore size index  $l$ . We first determined the exponent  $l$  using eq. (20) and the average value of  $m_v$  determined from the capillary pressure curve and streaming potential coupling coefficient curves (i.e.  $m_v = 0.78$  for the Brauvilliers and  $0.73$  for the LS2). We found for the Brauvilliers  $N = 1.73 \pm 0.09$  ( $R^2 = 0.993$ ) or  $l = -1.54 \pm 0.17$  ( $R^2 = 0.971$ ) and for the LS2 core sample  $N = 2.04 \pm 0.09$  ( $R^2 = 0.989$ ) or  $l = -1.66 \pm 0.15$  ( $R^2 = 0.965$ ). For carbonate rocks and for the CO<sub>2</sub>-brine case, Berg *et al.* (2013) report values as low as  $N = 2.5$ , Bennion & Bachu (2008, 2010) report values in the range 1.7–2.2, and Bachu (2012) report values in the range 1.4–2.1. Therefore, our values (1.7 and 2.0) are consistent with those reported in the literature. Note that other works have reported negative values of  $l$  in the literature (*e.g.* Peters *et al.* 2011). In the future, we will need to test if this issue is not related to the heterogeneity of the capillary pressure in the core sample and capillary end effects.



**Figure 11.** Theory versus experimental data regarding the value of the van Genuchten parameter  $m_v$ . We kept all the other parameters constant according to those provided in Table 1.

## 6 Conclusions

For the first time, a core-scale experimental investigation has been developed to investigate the relationship between the relative permeability and the streaming potential coupling coefficient versus the water saturation in carbonate rocks. The gases used in the experiments were N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. These measurements were performed using the steady-state flow method in a new core flooding system. The following conclusions were reached:

(1) We observe that the relative streaming potential coupling coefficient decreases monotonically with the water saturation decreases in agreement with most experimental studies to date and theoretical frameworks based on the effective charge density. The only study disagreeing with this behaviour is the work by Allegre *et al.* (2010). However, as discussed by Revil & Linde (2011), the data from Allegre *et al.* (2010) seem to contain spurious drifting of their non-polarizing electrodes, which was not accounted for, and therefore cannot be considered trustable.

(2) The streaming potential coupling coefficient falls to zero when the water saturation reaches the irreducible water saturation independently determined using the flow experiments and especially the relative permeability curves. This shows that the irreducible water saturation is strictly the same for the capillary pressure, relative permeability and streaming potential coupling coefficient curves

(3) The van Genuchten model seems better than the Brooks and Corey model to describe consistently the relative permeability and relative coupling coefficient data. That said, we were not able to fit all the data with exactly the same value of the van Genuchten exponent. The capillary pressure and streaming potential coupling coefficient curves lead to consistent model parameters but not the relative permeability curve, which should be based on a generalized Brooks and Corey approach or a generalized van Genuchten approach.

(4) The present data set provides a framework to study the effect of CO<sub>2</sub> flooding on electrokinetic properties in carbonate rocks.

## Acknowledgements

This research is supported by Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison, France. The contribution of AR is supported by the University of Melbourne through a project funded by the Commonwealth of Australia (contract CR-2016- UNIV.MELBOURNE-147672-UMR5275). We thank the two referees and the editor for their very constructive comments and their time.

## References

- Ahmad M.U., 1969, A laboratory study of streaming potentials, *Geophys. Prosp.*, 12, 1, 49-64.
- Allegre, V., Jouniaux, L., Lehmann, F. & Sailhac, P., 2010. Streaming potential dependence on water-content in Fontainebleau sand, *Geophys. J. Int.*, 182, 1248–1266.
- Archie, G. E., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 146, 54–61.
- Bachu, S., 2012. Drainage and imbibition CO<sub>2</sub>/Brine relative permeability curves at *in situ* conditions for sandstone for-

- mations in Western Canada, *Energy Proc.*, 37, 4428–4436.
- Bennion, D.B. & Bachu, S., 2008. Drainage and imbibition relative permeability relationships for supercritical CO<sub>2</sub>/brine and H<sub>2</sub>S/brine systems in intergranular sandstone, carbonate, shale and anhydrite rocks, *SPE Res. Eval. Eng.*, 11, 487–96.
- Bennion, D.B. & Bachu, S., 2010. Drainage and imbibition relative permeability curves at reservoir conditions for carbonate formations, in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE Paper 134028, September 19–22, Florence, Italy.
- Berg, S., Oedai, S. & Ott, H., 2013. Displacement and mass transfer between saturated and unsaturated CO<sub>2</sub>-brine systems in sandstone, *Int. J. Greenh. Gas Control*, 12, 478–492.
- Bolève, A., Crespy, A., Revil, A., Janod, F. & Mattiuzzo, J. L., 2007. Streaming potentials of granular media: Influence of the Dukhin and Reynolds numbers, *J. Geophys. Res.*, 112, B08204, doi:10.1029/2006JB004673.
- Brooks, R.H. & Corey, A.T., 1964. *Hydraulic Properties of Porous Media*, *Hydrology Papers*, 3, Colorado State University.
- Büsing, H., Vogt, C., Ebigo, A., & Klitzsch, N., 2016. Numerical study on CO<sub>2</sub> leakage detection using electrical streaming potential (SP) data. *Water Resources Research*, 53, doi:10.1002/2016WR019803.
- Casagrande, L., 1983. Stabilization of soils by means of electro-osmosis: State of art, *Journal of Boston Society of Civil Engineers*, 69(2), 255-302.
- Dupuis, J.C., Butler, K.E. & Kopic, A.E., 2007. Seismoelectric imaging of the vadose zone of a sand aquifer, *Geophysics*, 72(6), A81–A85.
- Friborg, J., 1996. *Experimental and theoretical investigations into the streaming potential phenomenon with special reference to applications in glaciated terrain*, Ph.D. thesis, Lulea University of Technology, Sweden.
- Garambois, S. & Dietrich, M., 2001. Seismoelectric wave conversions in porous media: field measurements and transfer function analysis, *Geophysics*, 66, 1417–1430.
- Gross, L. & Shaw, S., 2016. Numerical investigations on mapping permeability heterogeneity in coal seam gas reservoirs using seismo-electric methods, *Journal of Geophysics and Engineering*, 13 (2016) S50–S58, doi:10.1088/1742-2132/13/2/S50.
- Grobbe, N., J. Thorbecke, and E. Slob. 2012. ESSEMOD—Electroseismic and seismoelectric flux-normalized modeling for horizontally layered, radially symmetric configurations. *Geophys. Res. Abstr.*, 14, 10011.
- Guichet, X., Jouniaux, L. & Pozzi, J.-P., 2003. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions, *J. Geophys. Res.*, 108, 2141, doi:10.1029/2001JB001517.
- Haas, A.K., Revil, A., Karaoulis, M., Frash, L., Hampton, J., Gutierrez, M. & Mooney, M., 2013. Electrical potential source localization reveals a borehole leak during hydraulic fracturing. *Geophysics*, 78(2), D93–D113. Doi: 10.1190/GEO2012-0388.1.
- Hu, H., and Y. Gao, 2011. Electromagnetic field generated by a finite fault due to electrokinetic effect, *J. Geophys. Res.*, 116, B08302.
- Jardani, A., Revil, A., Santos F., Fauchard, C., and Dupont, J.P., 2007. Detection of preferential infiltration pathways in sinkholes using joint inversion of self-potential and EM-34 conductivity data, *Geophys. Prosp.*, 55, 1-11, doi: 10.1111/j.1365-2478.2007.00638.x.
- Jardani, A., & Revil, A., 2015. Seismoelectric couplings in a poroelastic material containing two immiscible fluid phases, *Geophysical Journal International*, 202, 850–870, doi: 10.1093/gji/ggv176.
- Jardani, A. & Revil, A., 2015. Seismoelectric couplings in a poroelastic material containing two immiscible fluid phases, *Geophys. J. Int.*, 202, 850–870.
- Jackson, M. D., 2010. Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model, *Journal of Geophysical Research*, 115(B7).
- Jougnot, D. & Linde, N., 2013. Self-potentials in partially saturated media: the importance of explicit modeling of electrode effects, *Vadose Zone J.*, 12(2), doi:10.2136/vzj2012.0169.
- Jougnot, D., Linde, N., Revil, A. & Doussan, C., 2012. Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils, *Vadose Zone J.*, 11(1), doi:10.2136/vzj2011.0086.
- Krevor, S. C. M., Pini, R., Zuo, L. & Benson, S. M., 2012. Relative permeability and trapping of CO<sub>2</sub> and water in sandstone rocks at reservoir conditions, *Water Resour. Res.*, 48, W02532, doi:10.1029/2011WR010859.
- Leroy, P., Jougnot, D., Revil, A., Lassin, A. & Azaroual, M., 2012. A double layer model of the gas bubble/water interface, *J. Colloid Interf. Sci.*, 388(1), 243–256.
- Linde, N., Jougnot, D., Revil, A., Matthäi, S. K., Arora, T., Renard, D., & Doussan, C., 2007. Streaming current generation in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L03306, doi:10.1029/2006GL028878.

- Mboh, C.M., Huisman, J.A., Zimmermann, E. & Vereecken, H., 2012. Coupled hydrogeophysical inversion of streaming potential signals for unsaturated soil hydraulic properties, *Vadose Zone J.*, 11(2), doi:10.2136/vzj2011.0115.
- Overbeek, J. T. G., 1952. Electrochemistry of the double layer, *Colloid Science, Irreversible systems*, 1, 15-193, ed. Kruyt, H.R., Elsevier, New York.
- Pengra, D. S., Li, S. X. & Wong, P., 1999. Determination of rock properties by low-frequency AC electrokinetics, *J. Geophys. Res.*, 104, 485-508, doi:10.1029/1999JB900277.
- Perrin, J.C., Krause, M., Kuo, C.W., Miljkovic, L., Charoba, E. & Benson S.M., 2009. Core-scale experimental study of relative permeability properties of CO<sub>2</sub> and brine in reservoir rocks, *Energy Proc.*, 1, 3515-3522. doi:10.1016/j.egypro.2009.02.144.
- Peters, A., Durner, W. & Wessolek, G., 2011. Consistent parameter constraints for soil hydraulic functions, *Adv. Water Resour.*, 34, 1352-1365.
- Pini, R. & Benson, S.M., 2013. Simultaneous determination of capillary pressure and relative permeability curves from core-flooding experiments with various fluid pairs, *Water Resour. Res.*, 49, 3516-3530.
- Pride, S., 1994. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, *Phys. Rev. B*, 50, 15 678-15 695.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L.M. & Manhardt, P.D., 1999. Streaming potential in porous media: 2. Theory and application to geothermal systems, *J. Geophys. Res.*, 104(B9), 20 033-20 048.
- Revil, A. & Linde, N., 2011. Comment on 'Streaming potential dependence on water-content in Fontainebleau sand' by V. Allegre, L. Jouniaux, F. Lehmann and P. Sillhac, *Geophys. J. Int.*, 186, 113-114.
- Revil, A. & A. Cerepi, 2004. Streaming potentials in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L11605, doi:10.1029/2004GL020140.
- Revil, A. & Mahardika, H., 2013. Coupled hydromechanical and electromagnetic disturbances in unsaturated clayey materials, *Water Resour. Res.*, 49(2), 744-766.
- Revil, A., Leroy, P. & Titov, K., 2005. Characterization of transport properties of argillaceous sediments. Application to the Callovo-Oxfordian argillite, *J. geophys. Res.*, 110, B06202, doi:10.1029/2004JB003442.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthai, S. & Finsterle, S., 2007. Electrokinetic coupling in unsaturated porous media, *J. Colloid Interf. Sci.*, 313, 315-327.
- Revil, A., Skold, M., Hubbard, S., Wu, Y., Watson, D. & Karaoulis, M., 2013. Petrophysical properties of saprolites from the oak ridge integrated field research challenge site, Tennessee, *Geophysics*, 78(1), D21-D40.
- Revil, A., Barnier, G., Karaoulis, M., Sava, P., Jardani, A. & Kulesa, B., 2014. Seismoelectric coupling in unsaturated porous media: theory, petrophysics, and saturation front localization using an electroacoustic approach, *Geophys. J. Int.*, 196, 867-884.
- Revil, A., Mao, D., Haas, A.K., Karaoulis, M. & Frash, L., 2015. Passive electrical monitoring and localization of leakages in wells using electrography, *J. Hydrol.*, 521, 286-301.
- Saunders, J.H., Jackson, M.D. & Pain, C.C., 2006. A new numerical model of electrokinetic potential response during hydrocarbon recovery, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L15316, doi:10.1029/2006GL026835.
- Saunders, J. H., Jackson, M. D. & Pain C. C., 2008. Fluid flow monitoring in oil fields using downhole measurements of electrokinetic potential, *Geophysics*, 73, doi:10.1190/1.2959139.
- Sheffer, M.R., 2007. *Forward modeling and inversion of streaming potential for the interpretation of hydraulic conditions from self-potential data*, Ph-D Thesis, University of British Columbia.
- Soueid Ahmed, A., Jardani, A., Revil, A. & Dupont, J.P., 2016a. Specific storage and hydraulic conductivity tomography through the joint inversion of hydraulic heads and self-potential data, *Adv. Water Resour.*, 89, 80-90.
- Soueid Ahmed, A., Jardani, A., Revil, A. & Dupont, J.P., 2016b. Joint inversion of hydraulic head and self-potential data associated with harmonic pumping tests, *Water Resour. Res.*, 52(9), 6769-6791.
- Strahser, M., Jouniaux, L., Sillhac, P., Matthey, P. & Zillmer, M., 2011. Dependence of seismoelectric amplitudes on water content, *Geophys. J. Int.*, 187(3), 1378-1392.
- Van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 892-898.
- Vinogradov, J. & Jackson M. D., 2011. Multiphase streaming potential in sandstones saturated with gas/brine and oil/brine during drainage and imbibition, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L01301, doi:10.1029/2010GL045726.
- Warden, S., Garambois, S., Jouniaux, L., Brito, D., Sillhac, P. & Bordes, C., 2013. Seismoelectric wave propagation numerical modelling in partially saturated

materials, *Geophys. J. Int.*, 194(3), 1498–1513.

Waxman, M.H. & Smits, L.J.M., 1968. Electrical conductivities in oil bearing shaly sands, *SPE J.*, 8, 107–122.

Zhu, Z., & Toksöz, N., 2012. Experimental measurements of streaming potential and seismoelectric conversion in Berea sandstone, *Geophys. Prospect.*, doi:10.1111/j.1365-2478.2012.01110.x

## C. Prédiction des propriétés de transport en milieux poreux carbonaté à partir de phénomènes électrocinétiques (article publié)

### *“Streaming potential coupling coefficient and transport properties of unsaturated carbonate rocks”*

Cherubini<sup>1,2,\*</sup>, A., Garcia<sup>1</sup>, B., Cerepi<sup>2</sup>, A., & Revil<sup>3</sup>, A. (2018). Streaming potential coupling coefficient and transport properties of unsaturated carbonate rocks. *Vadose Zone Journal*, 17:180030. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.02.0030>

<sup>1</sup>IFP Energies Nouvelles—Geosciences Division, GeoFluids and Rocks Department, 92852 Rueil-Malmaison, France.

<sup>2</sup>EA 4592 ‘Géorressources et Environnement’, ENSEGID-Bordeaux INP, 33607 Pessac, France.

<sup>3</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, ISTerre, 38000 Grenoble, France.

### **Abstract**

We measured the streaming potential coupling coefficient of natural saturated and unsaturated carbonate rocks. Saturation was achieved with NaCl brines with salinities ranging from  $2 \times 10^{-3}$  Mol L<sup>-1</sup> to 2.0 Mol L<sup>-1</sup>. The magnitude of the coupling coefficient increases with decreasing salinity similarly to the trend observed for sandstones. The permeability has a low impact on the values of the streaming potential coupling coefficient at high and low salinity. The zeta potential has been calculated at full saturation using a modified version of the Helmholtz-Smoluchowski equation that accounts for surface electrical conductivity. Under atmospheric conditions, the magnitude of the zeta potential is decreasing with the increase of the salinity. We also explore the relationships between the streaming potential coupling coefficient and the water saturation in three partially saturated limestones using a steady state flow experiment. We found a good agreement between the van Genuchten approach and experimental data, and fitted both the relative permeability and capillary pressure curves with the same value of the van Genuchten exponent  $m_v$ . We validated the predictive water relative permeability model described by Revil *et al.* (2007) in water wet rocks, when the second fluid phase is non-polar.

## Introduction

Self-potential monitoring is a passive geophysical method based on the measurement of natural electrical fields in the subsurface of the earth and provides data that are sensitive to water flow (Thony *et al.*, 1997). Among the different processes involved in the variation of these electric fields, electrokinetic processes often tend to dominate in the vadose zone. They have already been studied in unsaturated clayey (Jougnot *et al.*, 2012) or sandy (Mboh *et al.*, 2012) soils, dolomites (Revil and Cerepi, 2004; Revil *et al.*, 2007), and it exists few experiments in unsaturated intact limestones (Cerepi *et al.*, 2017). Streaming potential signals are due to the presence of an electrical double layer at the charged interface of the grains in porous media (Stern, 1924; Overbeek, 1952; Dukhin and Derjaguin, 1974).

The water-calcite interface has been increasingly studied in the last decade due to its use in a large range of applications including CO<sub>2</sub> sequestration (Kaszuba *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2003; Lerouge *et al.*, 2010) or oil extraction from carbonate reservoirs (Zullig and Morse, 1988). Complexation models can be used in concert with electrical double layer theory to compute the electrochemical properties of the water-calcite interface (Wholters *et al.*, 2008, 2012). Recently, Li *et al.* (2016) focused their work on the surface conductivity effects on zeta potential of calcite. They showed that the classical Helmholtz-Smoluchowski equation underestimates the zeta potential of calcite at low salinities and that surface conductivity should be included in the expression of the streaming potential coupling coefficient. This coefficient relates the fluid and streaming potential gradients when the total current density is zero (*e.g.*, Sill, 1983). In unsaturated porous media, Revil *et al.* (1999) established a relationship between the texture of porous media and this coefficient, later exploited by different authors (Revil *et al.*, 2007; Jougnot *et al.*, 2012; Cerepi *et al.*, 2017).

Our goal in this paper is to provide new experimental evidences for the dependence of the streaming potential coupling coefficient of carbonate rocks with the saturation, comparing our data with the predictive model developed by Revil *et al.* (2007), including the Corey or the van Genuchten exponent, often used to described multi-phase flow in the vadose zone. The water relative permeability has been calculated and successfully compared from the prediction of the model given by Revil *et al.* (2007). Mboh *et al.* (2012) showed that the capillary pressure curves, the relative permeability and the relative streaming potential coefficient could be described in a consistent way for a silica sand.

A new core flooding system based on the study of Cerepi *et al.* (2017) allowed us to provide the first experiments to date that could measure simultaneously the relative permeability and the streaming potential coupling coefficient for unsaturated carbonates. We show that the relative permeability, the relative streaming potential coupling coefficient and the capillary pressure could be described in a consistent way for carbonates using the van Genuchten approach.

## Theory

### Streaming potential coupling coefficient

Revil and Mahardika (2013) defined the generalized cross-coupled  $L(\omega)$  (of electrokinetic nature) Ohm and Darcy constitutive laws for the Darcy velocity  $\dot{\mathbf{w}}_w$  ( $\mathbf{w}_w$  (m) is the filtration displacement of the fluid with respect to the solid) and the electrical current density  $\mathbf{J}$  (A/m<sup>2</sup>) in unsaturated conditions,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \dot{\mathbf{w}}_w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma(S_w) & L(s_w) \\ L(s_w) & \frac{k(s_w)}{\eta_w} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ -\nabla p \end{bmatrix}, \quad (\text{III.1.C.1})$$

$$L(s_w) = \frac{k(s_w)\hat{Q}_V(s_w)}{\eta_w}, \quad (\text{III.1.C.2})$$

where  $\sigma(S_w)$  (S/m) denotes the electrical conductivity,  $k(S_w)$  (m<sup>2</sup>) the permeability,  $\hat{Q}_V$  (C/m<sup>3</sup>) the dynamic excess of charge dragged by the electrolyte (given by a volume average of the local current density given by the local charge density of the diffuse layer times the local fluid flow velocity),  $\eta_w$  (Pa.s) the dynamic viscosity of the water phase,  $\mathbf{E}$  (V/m) the electrical field,  $p$  (Pa) the pore fluid pressure and  $S_w$  (-) the water saturation. The streaming potential coupling coefficient is given by (Linde *et al.*, 2007; Revil *et al.*, 2007),

$$C(s_w) = \left( \frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_{\mathbf{J}=0}, \quad (\text{III.1.C.3})$$

$$C(s_w) = -\frac{L(s_w)}{\sigma(s_w)}, \quad (\text{III.1.C.4})$$

$$C(s_w) = -\frac{k(s_w)\hat{Q}_V(s_w)}{\eta_w\sigma(s_w)}, \quad (\text{III.1.C.5})$$

where  $\psi$  denotes the electrostatic potential of electrokinetic nature. According to Revil and Mahardika (2013), the permeability and effective charge density depend on saturation,

$$k(s_w) = k_r(s_w)k_0, \quad (\text{III.1.C.6})$$

$$\hat{Q}_V(s_w) = \frac{\hat{Q}_V^0}{s_w}, \quad (\text{III.1.C.7})$$

where  $\hat{Q}_v^0$  and  $k_0$  denote respectively the effective charge density and the permeability at saturation.

### Saturation dependence of the streaming potential coupling coefficient

The resistivity index is defined thanks to the classical second Archie's law (Archie, 1942), for high ionic strengths ( $\geq 0.1$  Mol/L), when grains surface conductivity can be neglected compared to bulk water conductivity, as,

$$I_r \equiv \frac{\sigma_w}{\sigma(s_w)F} = s_w^{-n}, \quad (\text{III.1.C.8})$$

where  $F$  is the formation factor and  $n$  the second Archie's exponent. One of the most popular models to describe influence of saturation on relative permeability is the Brooks and Corey's (Brooks and Corey, 1964; Brooks and Corey, 1966). The Brooks and Corey relationships for the relative wetting and non-wetting fluid permeabilities are,

$$k_{rw} = S_e^{N_w}, \quad (\text{III.1.C.9})$$

$$k_{rg} = [1 - S_e]^2 [1 - S_e^{N_g}], \quad (\text{III.1.C.10})$$

with,

$$S_e = \left( \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \right), \quad (\text{III.1.C.11})$$

where  $S_{wi}$  and  $S_e$  are respectively the irreducible water saturation and the effective water saturation.  $N_w$  and  $N_g$  are respectively the Corey exponents for the water and the gas phase. Alternatively, the water relative permeability can be explained from the equation of van Genuchten (van Genuchten, 1980) with the fitting parameter  $m_v$ .

$$k_{rw} = \sqrt{S_e} \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{\frac{1}{m_v}} \right)^{m_v} \right]^2. \quad (\text{III.1.C.12})$$

The index  $m_v$  can also be derived from the capillary pressure curve (van Genuchten, 1980) as,

$$P_c = P_e \left( S_e^{-1/m_v} - 1 \right)^{1-m_v}, \quad (\text{III.1.C.13})$$

where  $P_c$  and  $P_e$  denote respectively the capillary pressure and the capillary entry pressure of water in the rock.

Revil *et al.* (2007) proposed a relationship from modeling (also tested in Cerepi *et al.* (2017) in an experimental approach) between the relative permeability and the saturation using the streaming potential coupling coefficient, the Archie's exponent and the water Corey exponent from Brooks and Corey (1964) as,

$$k_r(S_w) = S_w^{n+1} C_r(S_w), \quad (\text{III.1.C.14})$$

with a relative streaming potential coupling coefficient (ratio of the coupling coefficient at saturation  $S_w$  to the value of the coupling coefficient at saturation) given by,

$$C_r(S_w) = \frac{C(S_w)}{C_{sat}} = \frac{1}{S_w^{n+1}} \left( \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \right)^{N_w}. \quad (\text{III.1.C.15})$$

Alternatively using the van Genuchten exponent we have,

$$C_r(S_w) = s_w^{-(n+1)} \sqrt{s_e} \left[ 1 - \left( 1 - s_e^{\frac{1}{m_v}} \right)^{m_v} \right]^2. \quad (\text{III.1.C.16})$$

## Zeta potential

At steady state conditions, the zeta potential is calculated from streaming potential coefficient using the well-known Helmholtz-Smoluchowski equation in absence of surface conduction in the electrical double layer (*e.g.*, Hunter, 1981),

$$C_{sat} = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w \sigma_w}, \quad (\text{III.1.C.17})$$

where  $\varepsilon_w$  (F/m) is the dielectric permittivity,  $\zeta$  (V) the zeta potential and  $\sigma_w$  (S/m) the electrical conductivity of the brine saturating rock. When the surface conductivity is non negligible (*e.g.*, Revil *et al.*, 1999a; Guichet *et al.*, 2006; Alroudhan *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016), the zeta potential is related to the streaming potential coupling coefficient using the formation factor,  $F$ , which is the ratio of the conductivity of the electrolyte to the conductivity of the saturated rock sample when surface conductivity is negligible, and the electrical conductivity of the saturated porous material,  $\sigma(S_w = 1)$ ,

$$C_{sat} = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\mu_w \sigma(S_w = 1) F}. \quad (\text{III.1.C.18})$$

At low salinity, the evolution of the zeta potential was predicted by theoretical models, based on the Nernst-Planck-Poisson-Boltzmann transport equation (Revil *et al.*, 1999a), Pride and Morgan (1991) found a logarithmic relationship in silica materials to relates zeta potential against brine salinity, and Jaafar *et al.* (2009) suggested that the zeta potential is constant at high salinity ( $> 0.4$  Mol/L) also in silica-based materials,

$$\zeta(C_f < 0.4M) = a + b \log_{10} C_f, \quad (\text{III.1.C.19})$$

$$\zeta(C_f \geq 0.4M) = c, \quad (\text{III.1.C.20})$$

where  $a$ ,  $b$  and  $c$  are constant values and  $C_f$  is the brine salinity (Mol/L).

## Experimental methodology

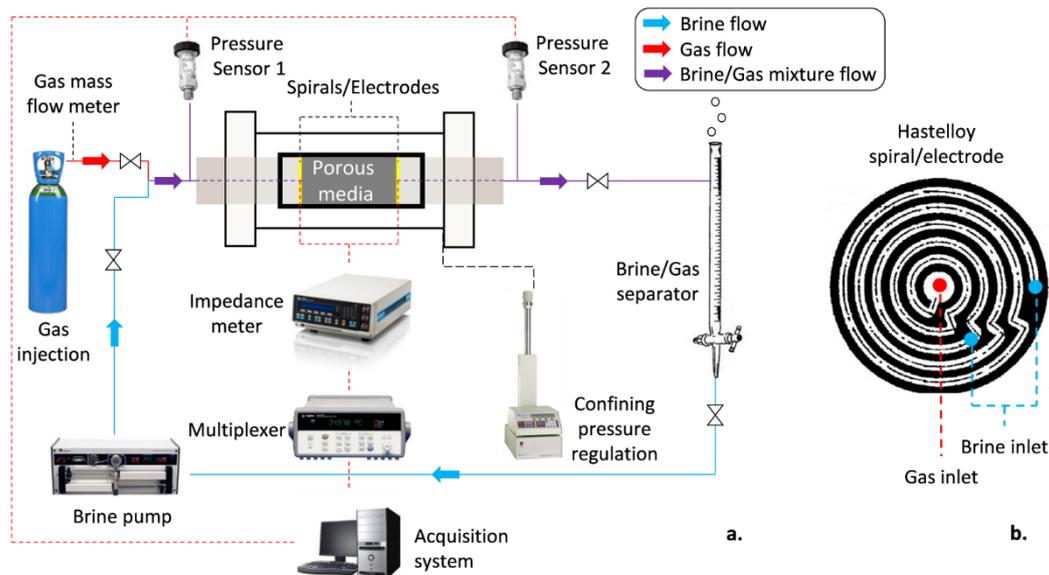
### Apparatus

The experimental setup used to measure the streaming potential coupling coefficient, the electrical conductivity, and the permeability in unsaturated conditions is sketched in Figure 1. The experiments are carried out on cylindrical limestone core samples, wrapped in a rubber sleeve and confined within a core holder with a confining pressure equals to  $3 \times 10^6$  Pa. This pressure is regulated by a pump to avoid temperature variations of the room and is constant throughout the experiment. Experiments were controlled with x-ray imaging to verify that there is no brine flowing along the external face of the sample and the rubber sleeve. The stainless steel body of the core holder does not come into contact with the sample or fluids and is electrically connected to the Earth.

The electrical and relative permeability experimental measurements have been performed using a steady state flooding system, allowing us to inject brine and gas simultaneously in the sample (rocks are water wet). One pump is used to inject brine in the core at constant flow rate, while a gas flow regulator (Bonkorst F-201-CV) regulates the flow of gas (only nitrogen has been used in this study to avoid any chemical reaction with carbonates and gas). The brine used for electrical measurements during the multi-phase flow experiments is only composed of 10 g/L (0.17 Mol/L) NaCl in deionised water and has a conductivity of  $1.58 \text{ S.m}^{-1}$ . A separator allows separating brine and gas at the outlet of the sample by gravity. The gas goes into the atmosphere while the brine is pumped again by the pump. The brine saturation decreases, whereas the gas saturation increases until the irreducible water saturation. The brine/gas flow rate ratio is decreasing during the drainage phase. The pressure difference measured for each brine-gas ratio permit to measure relative permeabilities using the Darcy's law, when steady state is reached and the water saturation in the sample does not vary anymore. For each

saturation step, the electrical conductivity of the sample (at a frequency of 1 kHz) and the streaming potential coupling coefficient are measured. The stabilization process between brine and gas in the sample is extremely fast and controlled by a scanner. This process allows us to calculate the irreducible water saturation with an accuracy of 1% and avoid measurement saturation errors due to the drying of the porous medium after the passage of the gas. In the same time, the capillary curves of the samples are investigated with a porous plate apparatus.

This setup gave us the possibility to measure the streaming potential coupling coefficient in saturated and unsaturated conditions thanks to two non-polarisable Hastelloy (superalloy nickel-based, highly resistant to corrosion) circular electrodes placed on the cross section of the sample. These electrodes have strictly the same diameter as the samples. The non-polarizable electrodes present a spiral shape and allow us to inject the gas at the center of the sample cross section and the brine at two other positions in order not to create preferential paths. The gas migration and the saturation have been controlled with a scanner in real time.



**Figure 1.** Experimental apparatus for measuring the relative permeability and the streaming potential coupling coefficient. a) Simplified sketch of the apparatus with fluid flow lines (solid lines) and electrical connections (dashed lines). b) Sketch of the non-polarizable Hastelloy electrode used to measure the streaming potential coupling coefficient and the sample resistivity with a frequency equals to 1 kHz. Note that the electrode has the same diameter than the sample wrapped in the sleeve and allows injecting gas and brine simultaneously in the sample.

## Core samples

Nine carbonate core samples (Table 1) were investigated in this study at full brine saturation and different brine concentrations: two algal rhodolith packstone

(ESTA1 and ESTA2) from Provence (south-east of France), three ooid grainstone (BRAU1, BRAU2 and BRAU3) from Meuse (east of France), two lithoclast packstone (RFF1 and RFF2), one asteries grainstone (STE1) from Saint-Emilion (south-west of France) and one wackestone (LAV1) from Vienne (west of France). Only three of them were investigated at partially brine saturation (BRAU2, ESTA2 and RFF2) during multi-phase flow experiments at constant brine concentration (10 g/L NaCl).

All the core samples have a length of 80 mm and a cross section diameter of 39 mm. They were drilled parallel to the stratification and dried in an oven (60°C) before each experiment. The petrophysical properties of each core sample, including water porosity ( $\phi_w$ , calculated from the mass difference between saturated and dry samples), scanner porosity ( $\phi_{scan}$ , calculated from computerized tomography), absolute permeability ( $k$ ), formation factor ( $F$ ), Archie's cementation ( $m$ ), and saturation ( $n$ ) exponents, Corey exponents ( $N_w$  and  $N_g$ ), Van Genuchten exponent ( $m_v$ ), irreducible water saturation ( $S_{wi}$ ) and entry pressure of water ( $P_e$ ) are reported in the Table 1. The samples have been chosen based on their large range of permeability values (2 to 600 mD) in the aim to determine permeability influence on electrokinetic properties of carbonate rocks.

**Table 1.** Petrophysical characteristics of the limestone samples studied.

Sample	$\phi_w$	$\phi_{scan}$	$k_0$	$F$	$n$	$N_w$	$S_{wi}$	$m_v$	$P_e$
	— % —		mD						kPa
BRAU1	30	30	80	24.0	2.0	—	—	—	—
BRAU2	25	—	7	24.5	2.5	9	0.30	0.54	16
BRAU3	30	29	80	22.1	2.0	—	—	—	—
ESTA1	25	27	59	17.1	2.5	—	—	—	—
ESTA2	28	—	160	16.4	1.9	8	0.31	0.52	12
LAV1	23	24	2	15.0	—	—	—	—	—
RFF1	33	34	26	13.1	2.3	—	—	—	—
RFF2	34	34	31	10.6	2.3	5	0.35	0.66	33
STE1	36	—	600	11.9	—	—	—	—	—

### Measurements of streaming potential coupling coefficient

The streaming potential is created by injections of different brine flow rates in the sample, inducing a pressure and a potential difference between the inlet and the outlet of the sample (Figure 2). The experiment for each sample at full saturation begins with an electrical potential reference measurement across the sample for a given fluid flow rate. The main parameter is the stability of the voltage between the inlet and the outlet of the sample. Then, another brine flow rate is applied, that induced instantaneous pressure and voltage differences across the sam-

ple. Data are recorded at a sampling frequency of 1 Hz. Different flow rates are induced to have a better accuracy in the calculation of the streaming potential coupling coefficient. The same process is carried out for each brine concentration. During the multi-phase flow experiments the streaming potential coupling coefficient is also measured at partially brine saturations. As mentioned above, the drainage phase of the sample is achieved by changing the flow rate ratio between brine and gas. The gas flow rate remains unchanged, while that of water decreases. The streaming potential coupling coefficient is recorded when the brine flow rate is modified.

In the experiment, we do not impose back pressure (used to maintain constant pressure downstream) at the outlet of the sample. The outlet pressure remains equal to 100 kPa during all the experiments, in saturated and unsaturated conditions. To validate our protocol, we have to test streaming potential measurements with different back pressures. The streaming potential coupling coefficient has been measured on one sample (BRAU1), at a salinity of 10 g/L NaCl with three different back pressures equal to 100 kPa, 1 MPa and 1.3 MPa (Figure 3a). The value of the streaming potential coupling coefficient remains constant, and is not affected by the back pressure. The same test has been realized for two other brine concentrations (30 g/L and 40 g/L NaCl) with the same result (Figure 3b). In conclusion, the streaming potential coupling coefficient is not affected by the back pressure whatever the brine NaCl concentration.

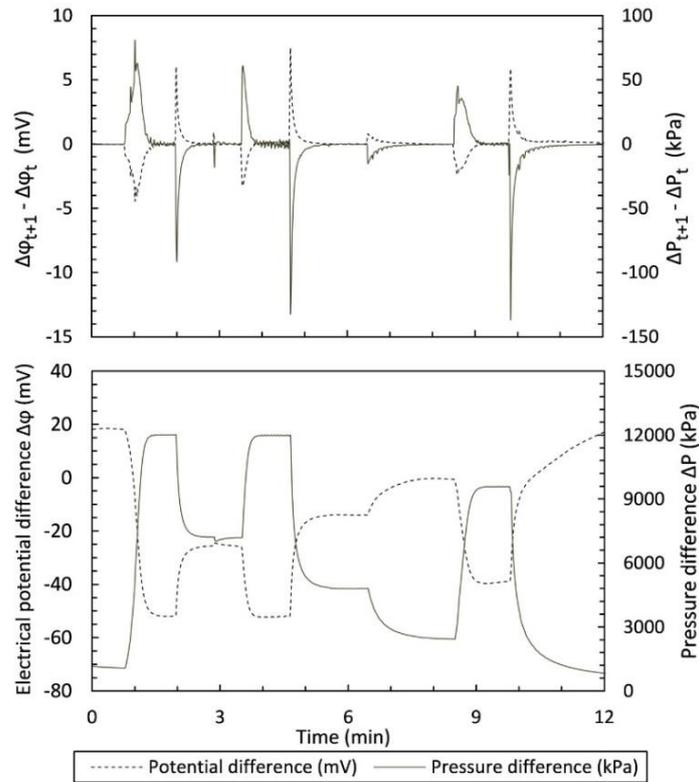


Figure 2. Lavoux limestone (LAV1; 2 mD) saturated with a NaCl brine at 1.0 g/L. (a) Electrical potential and pressure difference along the core sample at  $(t + 1) - t$  with a step measurement of one second (1 Hz). The values are stabilized when they reach to 0. An increase of the flow rate

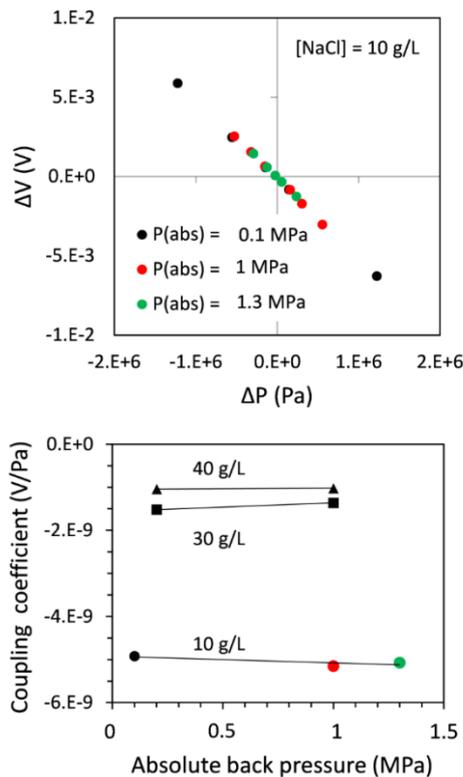
leads to an increase of the pressure difference and a decrease of the electrical potential difference between the inlet and the outlet of the core. Note that all the peaks are in the opposite direction. It means that the streaming potential coupling coefficient has a negative value. (b) Example of measured streaming potential versus applied pressure difference for the same sample (LAV1) for a brine concentration of 1.0 g/L.

### Measurements of the Archie's saturation exponent

A two-electrode configuration is used to measure the conductivity of the brine saturated and unsaturated sample. The electrical resistance of the system is measured at the frequency of 1 kHz between the two Hastelloy electrodes. The conductivity of the sample is calculated using,

$$\sigma(S_w) = \frac{L}{R\pi r^2}, \quad (\text{III.1.C.21})$$

where  $R$  ( $\Omega$ ) is the sample resistance,  $L$ , (m) the length, and  $r$  (m) the radius of the cylindrical core sample.



**Figure 3.** Measurement of the streaming potential coupling coefficient for the BRAU1 sample. a) Measurements at 10 g/L NaCl and three different back pressure (100 kPa, 1 MPa and 1.3 MPa). b) Measurements of the streaming potential coupling coefficient at three given brine concentrations (10 g/L, 30 g/L and 40 g/L) and different back pressures.

### Calculation of the zeta potential

Zeta potential is calculated from the measured streaming potential coupling coefficient in full saturated conditions using equation 18. The formation factor ( $F$ ) has been calculated as the ratio of the resistivity of the sample filled with brine ( $\sigma(S_w = 1)$ ) to the resistivity of the brine ( $\sigma_w$ ), at high ionic strength (0.17 Mol/L), when grain surface conductivity can be neglected compared to bulk conductivity,

$$F = \frac{\sigma_w}{\sigma(S_w = 1)}. \quad (\text{III.1.C.22})$$

The brine relative permittivity and the brine viscosity are adjusted in function of temperature and salinity (*e.g.*, Saunders, 2008). Measurements have been performed under atmospheric conditions, without gas partial pressure.

## Results

### Relative permeability

In Figure 4a-c, we fit the relative permeability data calculated with a steady state apparatus as a function of the saturation using the Brooks and Corey and the van Genuchten approaches for three samples: BRAU2, RFF2 and ESTA2. Corey exponents are respectively equals to 9, 5 and 8 whereas van Genuchten exponents are equals to 0.54, 0.66 and 0.52. Corey exponent are in the same range than previous studies which investigated relative permeabilities in a brine-gas system (Krevor *et al.*, 2012). Van Genuchten exponents are also consistent because they are smaller than unity (Brooks and Corey, 1964).

### Streaming potential coupling coefficient

#### *Effective volumetric charge density dependence*

According to Jardani *et al.* (2007), recently discussed by Jougnot *et al.* (2015), and validated by a theoretical model (Guarracino and Jougnot, 2018), the volumetric charge density  $\hat{Q}_v^0$  can be directly estimated from the quasi-static permeability in silica materials (at full saturation) by,

$$\log_{10}(\hat{Q}_v^0) = -9.23 - 0.82 \log_{10}(k_0). \quad (\text{III.1.C.23})$$

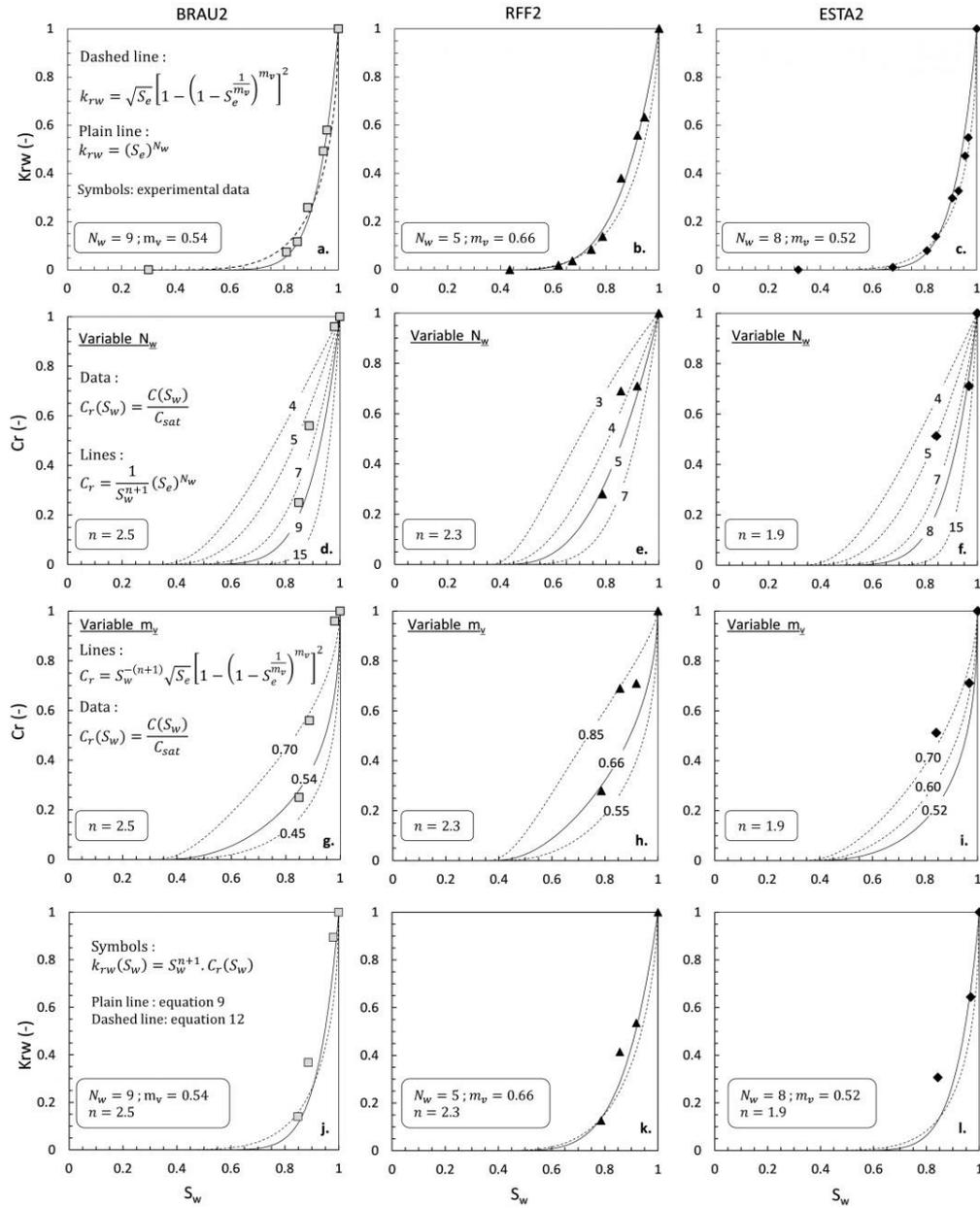
The samples studied have an absolute permeability in the range 2-600 mD (Table 1) and values of streaming potential coupling coefficients reported in Table 2. Our values of volumetric charge densities for carbonates are slightly below the predictions of equation 23 (Figure 5) and give an empirical law in the 2-600 mD permeability range,

$$\log_{10}(\hat{Q}_v^0) = -11.37 - 0.94 \log_{10}(k_0). \quad (\text{III.1.C.24})$$

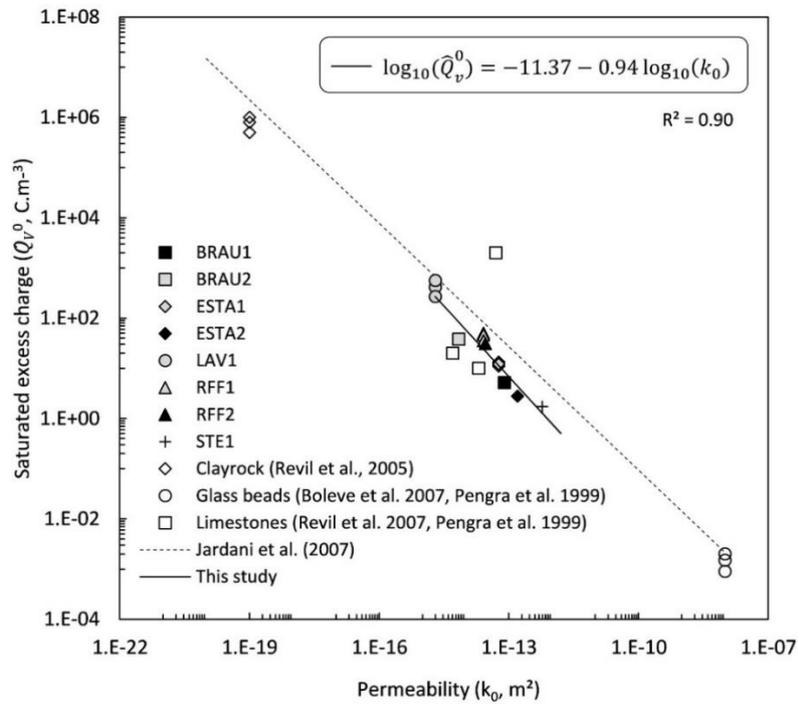
In the Figure 6, data of five samples are represented depending on the salinity of the electrolyte, and compared to the theoretical value calculated from the model of Guarracino and Jougnot (2018). The excess charge density was calculated using the empirical zeta potential law that we define in this study (equation 26) and the tortuosity formula from Winsauer *et al.* (1952). However, this model has never been demonstrated on carbonates but our data are consistent with other values calculated on limestone samples (Pengra *et al.*, 1999; Revil *et al.*, 2007).

**Table 2.** Calculated streaming potential coupling coefficient ( $C_{sat}$ ) at a given NaCl concentration ( $C_f$ ).

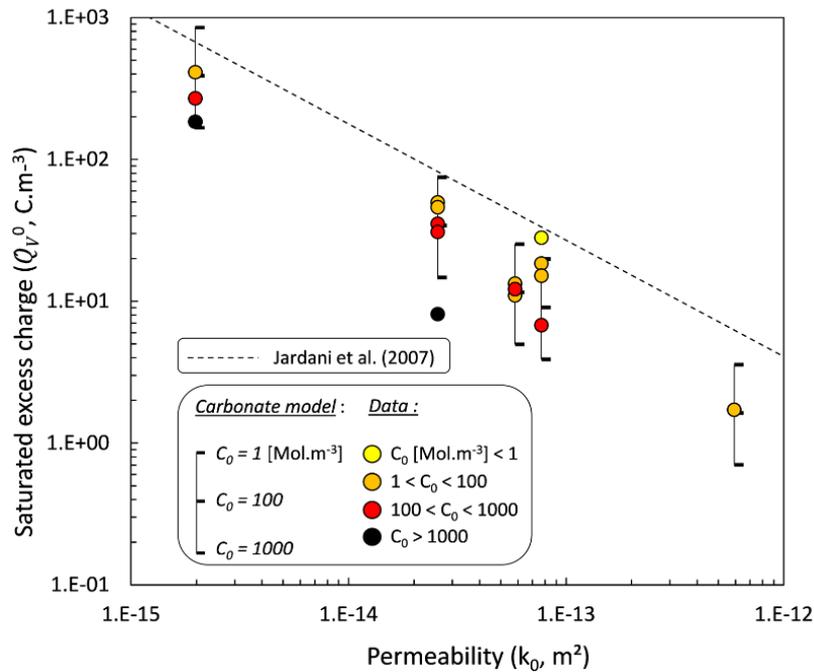
Sample	$C_f$ mol L <sup>-1</sup>	$C_{sat}$ nV Pa <sup>-1</sup>
BRAU1	0.24	-5.00
BRAU2	0.17	-3.97
ESTA1	0.17	-7.20
ESTA2	0.17	-4.47
LAV1	0.17	-4.95
RFF1	0.17	-7.31
RFF2	0.17	-5.79
STE1	0.017	-51.7



**Figure 4.** Modelling of water drainage relative permeability on three carbonated rocks. (a-c) Experimental data of water relative permeability for three limestone cores: BRAU2, RFF2 and ESTA2. Data have been fitted with the Brooks and Corey model and the van Genuchten model. (d-f) Relative streaming potential coupling coefficient for the three samples. At the reference state ( $C_r = 1$ ), the streaming potential coupling coefficient is equal to  $-3.97$  nV/Pa,  $-5.79$  nV/Pa and  $-4.47$  nV/Pa for BRAU2 (grey squares), RFF2 (black triangles) and ESTA2 (black diamonds) samples respectively. The NaCl concentration of the electrolyte is 10 g/L. These data are fitted (plain lines) with a model from Revil *et al.* (2007) (equation 15) with the initial Corey exponent. Dashed lines represent equation 15 with variable  $N_w$ . (g-i) Relative streaming potential coupling coefficient fitted (plain lines) with a model from Revil *et al.* (2007) (equation 16) with the initial van Genuchten exponent. (j-l) Water relative permeability of the three samples (same markers than above), calculated with the Revil *et al.* (2007) model (equation 14). Data are compared with the Brooks and Corey model (plain lines) and van Genuchten models (dashed lines) with a quite good correlation.



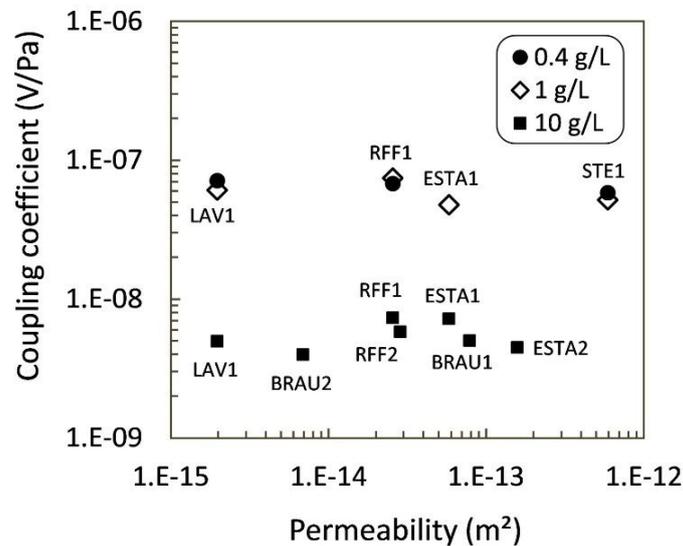
**Figure 5.** Charge density at  $S_w = 1$  versus the absolute water permeability for eight carbonate core samples studied: BRAU1 (black squares), BRAU2 (grey squares), ESTA1 (grey diamonds), ESTA2 (black diamonds), LAV1 (grey circles), RFF1 (grey triangles), RFF2 (black triangles) and STE1 (black cross). The relationship in carbonate rocks is also represented (solid line) as well as data from literature : clayrocks (Revil *et al.*, 2005), glass beads (Bolève *et al.*, 2007; Pengra *et al.*, 1999) and limestones (Revil *et al.*, 2007; Pengra *et al.*, 1999). A relationship in silica materials from Jardani *et al.* (2007) is also represented (dashed line).



**Figure 6.** Charge density at  $S_w = 1$  versus the absolute water permeability for five carbonate core samples. Data were calculated for different brine salinities and compared to the model of Guaracino and Jougnot (2018). We used the zeta potential trend of this study (equation 26) and the tortuosity formula from Winsauer *et al.* (1952) in this model.

### Permeability dependence

The streaming potential coupling coefficient has been measured on different carbonate rock samples for three different NaCl concentrations (0.4 g/L, 1.0 g/L and 10.0 g/L). The goal was to determine which parameter between absolute permeability or brine concentration mainly controls the magnitude of the streaming potential coupling coefficient in carbonate rocks (Figure 7). The streaming potential coupling coefficient seems independent of the permeability at saturation whatever the brine concentration (with a factor of 3 between low and high permeabilities). That said, its magnitude depends significantly with the brine concentration (factor of ~3000 between the measurements at 0.4 and 10 g/L NaCl). The brine concentration has therefore a much stronger influence on the magnitude of the streaming potential coupling coefficient with respect to the permeability at saturation (Figure 7).



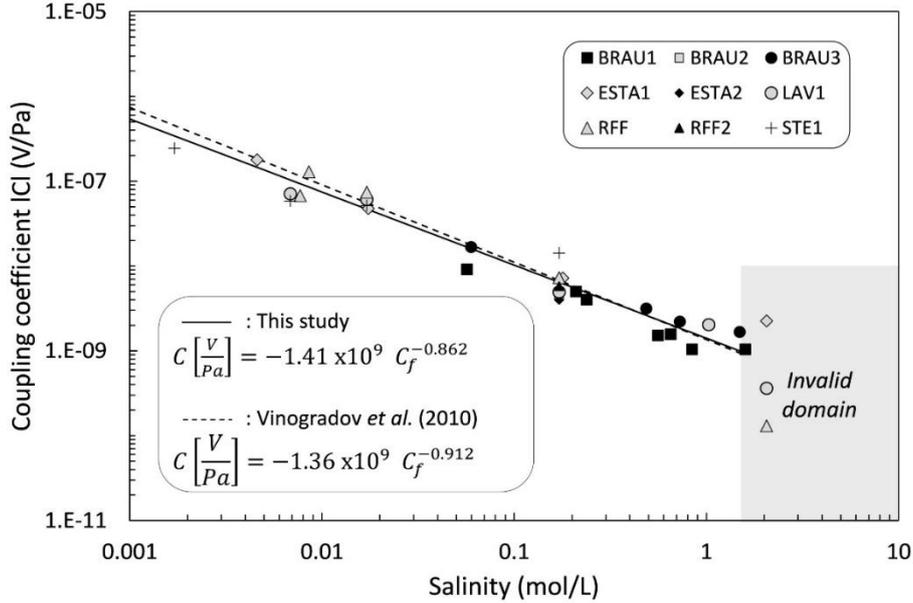
**Figure 7.** Absolute value of the streaming potential coupling coefficient dependence of permeability. Measurements have been performed with three different NaCl salinity rates: 0.4 g/L (black circles), 1.0 g/L (empty diamonds) and 10.0 g/L (black squares).

### Salinity dependence

We establish now a relationship between the salinity of the NaCl electrolyte and the streaming potential coupling coefficient in the carbonate rocks. The streaming potential coupling coefficients were measured for the salinity range 0.002-2 Mol/L. Nine samples were investigated for different brine concentrations (Figure 8). The magnitude of the measured coupling coefficient decreases with increasing salinity. The trend between the magnitude of the streaming potential coupling coefficient and the salinity  $C_f$  (Mol/L) is a power law ( $R^2 = 0.96$ ) (equation 25),

$$C = -1.41 \times 10^{-9} C_f^{-0.862}. \quad (\text{III.1.C.25})$$

Vinogradov *et al.* (2010) also established an empirical relationship between streaming potential coupling coefficient and brine salinity in sandstones and found a trend closed to equation 24 (dashed line on the Figure 8).



**Figure 8.** Absolute value of the streaming potential coupling coefficient in function of salinity in the range 0.002-1.5 Mol/L for nine sample of carbonate rocks: BRAU1 (black squares), BRAU2 (grey squares), BRAU3 (black circles), ESTA1 (grey diamonds), ESTA2 (black diamonds), LAV1 (grey circles), RFF1 (grey triangles), RFF2 (black triangles) and STE1 (black cross). The fit of these data (equation 24) (plain line,  $C(V/Pa) = -1.41 \times 10^{-9} C_f^{-0.862}$  with  $R^2 = 0.94$ ) is quite the same than the fit found by Vinogradov *et al.* (2010) for silica materials (dashed line,  $C(V/Pa) = -1.36 \times 10^{-9} C_f^{-0.912}$  with  $R^2 = 0.92$ ).

### Saturation dependence

Measurements of the streaming potential coupling coefficient during the drainage phase of the samples by nitrogen were realized on three limestone cores: BRAU2, RFF2 and ESTA2. The relative streaming potential coupling coefficient is determined from the ratio between its value in unsaturated and saturated conditions (Figure 4d-i). The three samples exhibit a non-monotonously decrease of the relative streaming potential coupling coefficient with the decrease of the saturation. At the reference state ( $C_r = 1$ ), the streaming potential coupling coefficient is equal to -5.79 nV/Pa, -3.97 nV/Pa and -4.47 nV/Pa for RFF2, BRAU2 and ESTA2 samples respectively. In each case, measurements are compared to the laws established by Revil *et al.* (2007), based on the Brooks and Corey and the van Genuchten approaches, which predict a decrease of the streaming potential

when the saturation decreases too (equations 15-16). Models are fitted with the same Corey and van Genuchten exponents used in the section 4.1, and predict that the streaming potential coupling coefficient falls to zero at the irreducible water saturation. The same behavior was already observed by different authors (*e.g.* Revil and Cerepi, 2004; Revil *et al.*, 2007; Vinogradov and Jackson, 2011).

### *Capillary pressure*

Capillary pressure curves have been fitted with the van Genuchten exponent,  $m_v$ , (Figure 9). We observe a good correlation between the model and capillary pressure data recorded from porous plate experiments. The entry pressure of water,  $P_e$ , which is a characteristic constant of the medium, has a value of 12 kPa, 33 kPa and 16 kPa for ESTA2, RFF2 and BRAU2 samples respectively. In spite of the different experiments (steady state flooding and porous plate), the van Genuchten exponent used to fit the capillary pressure model and the relative permeability model (section 4.1) described by van Genuchten (1980) is the same. This shows the consistency of the measurements in steady state and porous plate experiments.

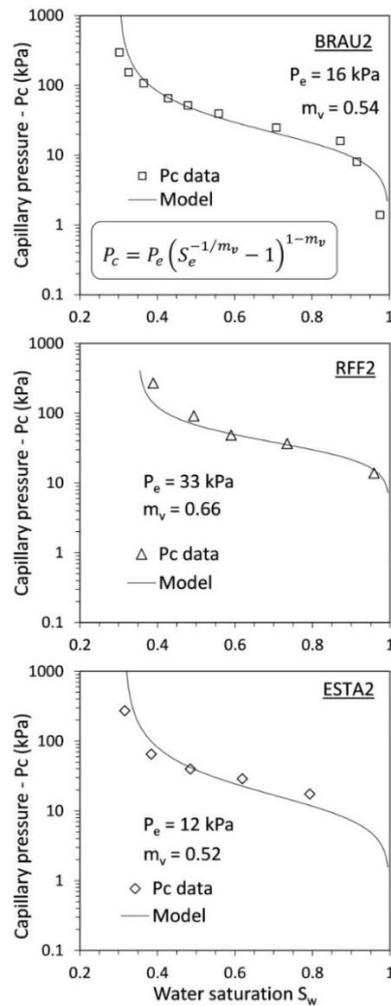
### *Zeta potential*

Figure 10 shows the zeta potential (calculated from the equation 18) as a function of brine salinity for the samples investigated in this study. The magnitude of the zeta potential decreases with increasing salinity, under atmospheric conditions, as observed in other studies that only focused on silica materials (*e.g.* Vinogradov *et al.*, 2010). Vinogradov *et al.* (2010) found that zeta potential reaches a constant value at salinity approximately above 0.4 Mol/L. We don't have enough data to verify this point.

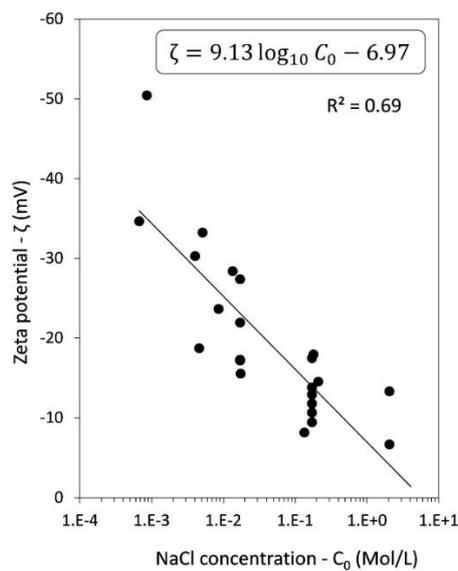
According to the studies of Jaafar *et al.* (2009) and Vinogradov *et al.* (2010) (equation 19), the trend of the zeta potential in the carbonate samples investigated in this study is given by,

$$\zeta = 9.13 \log_{10}(C_f) - 6.97 \quad (\text{III.1.C.26})$$

where  $C_f$  is the brine salinity (Mol/L). The logarithmic equation has a theoretical argument in sandstones (Revil *et al.*, 1999a) and seems applicable to limestone under atmospheric conditions without CO<sub>2</sub> partial pressure.



**Figure 9.** Fit of the capillary pressure data (dashed lines) using the van Genuchten exponent (van Genuchten, 1980) and capillary entry pressure of water ( $P_e$ ). Note that the exponent  $m_v$  is the same, also used for the relative permeability model (0.52, 0.66 and 0.54 for the ESTA2, RFF2 and BRAU2 samples respectively), showing the accuracy of experiment measurements.



**Figure 10.** Zeta potential versus salinity, showing only our data (intact limestones, black circles), and the corresponding model (solid line) in the range  $10^{-3} - 10^0$  Mol/L ( $R^2 = 0.69$ ).

## Discussion

### Streaming potential coupling coefficient

#### *Influence of the saturation*

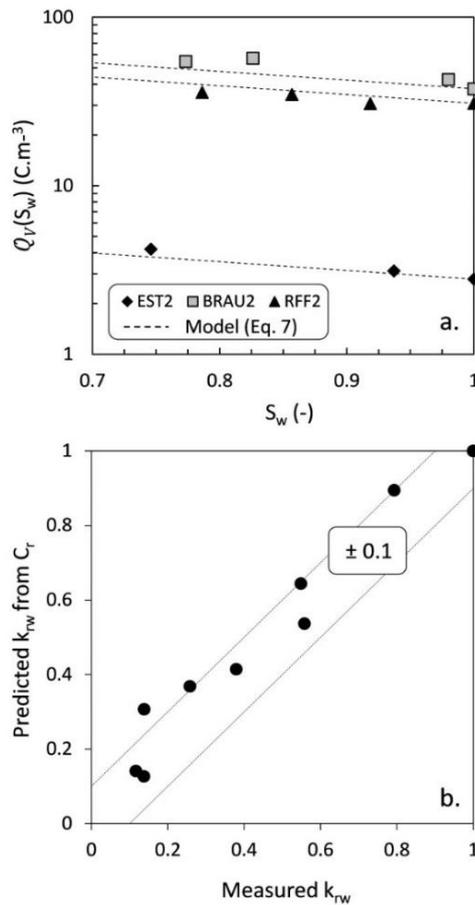
The relative streaming potential coefficient obtained from the data does not decrease monotonously with decreasing water saturation, as expected considering the equation 5. This effect is commonly accepted, and shown in other studies (Revil and Cerepi, 2004; Revil *et al.*, 2007; Jackson, 2010; Jougnot *et al.*, 2012; Cerepi *et al.*, 2017) when water is the wetting phase and the second phase (gas) is non-polar, and may be due to counter balancing effects at partial water saturation between the conductivity, the permeability and the excess charge density. Moreover, the excess charge density at partial saturation (Figure 11a) has been calculated from the equation 5 using relative streaming potential coupling coefficient data, and compared to the equation 7 with a quite good correlation. This can confirm the non-monotonously trend between the relative streaming potential coefficient and the saturation.

Due to the complexity to measure the streaming potential coupling coefficient during a drainage experience, only few data are available for the three samples investigated. Models imply a direct relationship between the relative streaming potential coupling coefficient and the saturation. It also includes petrophysical parameters, as the Corey exponent ( $N_w$ ) (Brooks and Corey approach, equation 15), the van Genuchten exponent ( $m_v$ ) (van Genuchten approach, equation 16) or the second Archie exponent ( $n$ ) and therefore takes into account wettability effects. As shown in Figure 4d-i, the Corey and the van Genuchten exponents have a huge influence on the models and imply to realize drainage experiments in rigorous conditions. The solid lines (Figure 4d-i) are fitted using Corey and van Genuchten exponents calculated from experimental relative permeability data and were used in the relative permeability model (see section 5.1.2). Although the Corey and the van Genuchten exponents vary respectively in the magnitude  $N_w \pm 2$  and  $m_v \pm 0.2$ , the predicted and measured relative streaming potential coupling coefficients seem to follow the same trend (respectively  $R^2 = 0.83$  and  $R^2 = 0.79$ ). Nevertheless, these models have some limits. When another nonaqueous or nonpolar other phase (oil) is the wetting phase, the relative streaming potential coupling coefficient increases with decreasing water saturation (Jackson, 2010) and equations 15-16 cannot be applied.

#### *Relative permeability model*

The relative permeability model proposed by Revil *et al.* (2007) (equation 14) is tested for the first time (to our knowledge) in this study with experimental data. It relies on the streaming potential measurements to predict water relative permeability, also using the Archie's saturation exponent. Figure 4 shows water relative

permeability calculated from equation 14 (Figure 4j-1) and the water relative permeability curves fitted with experimental data, using both the Brooks and Corey (equation 9) and the van Genuchten (equation 12) models (Figure 4a-c). Measurements predicted from equation 14 and experimental data are closed (Figure 11b,  $R^2 = 0.95$ ), which confirms that this model give a quite good approximation of the relative permeability when water is the wetting phase and the second phase is non-polar.



**Figure 11.** (a) Excess charge density data at partial saturation for three samples (ESTA2, BRAU2 and RFF2) compared to their respective models. (b) Predicted water relative permeability using equation 14 versus experimental data ( $R^2 = 0.95$ ).

### Zeta potential dependence with salinity

Jaafar *et al.* (2009) estimated that the diffuse layer collapses to zero when salinity is higher than 0.4 Mol/L in silica materials. Therefore, we only took into account zeta potential values less than 1 Mol/L of magnitude because the rock mineralogy does not seem to influence the streaming potential coupling coefficient values. A logarithmic relationship can connect the zeta potential and the salinity (equation 26) (up to approximately 1 Mol/L) (see Jaafar *et al.*, 2009,

Vinogradov *et al.*, 2010) validating the model proposed by Revil *et al.* (1999a). The logarithmic trend seems applicable to limestone samples (Chen *et al.*, 2014) under atmospheric conditions, without CO<sub>2</sub> partial pressure. We expect this result would be different under reservoir conditions, with CO<sub>2</sub> partial pressure, due to chemical reactions and catalysts as pressure and temperature. The magnitude of zeta potential at salinity less than 1 Mol/L increases with decreasing salinity (Figure 10) as observed in previous studies but is lower than that observed in silica materials.

### **Excess charge density dependence with salinity**

Guarracino and Jougnot (2018) argue that a higher salinity leads to a lower excess charge density in silica materials. They related  $\hat{Q}_v^0$  from hydraulic (porosity, absolute permeability, tortuosity) and pore water (electrolyte concentration, Debye length, zeta potential) parameters. The only parameter affected by the rock mineralogy is the zeta potential, hence the interest of defining a specific law for the zeta potential in carbonates (equation 26). Their model seems more robust than that of Jardani *et al.* (2007) because it takes in account the pore water chemistry. We can see the huge influence of the salinity on the saturated excess charge (Figure 6), with a saturated excess charge approximately five times higher at a concentration of 1 Mol.m<sup>-3</sup> than 1000 Mol.m<sup>-3</sup>. Data are quite good correlated with the model of Guarracino and Jougnot (2018), which allows us at first sight to validate this model for carbonates with a monovalent electrolyte.

### **Conclusion**

A core-scale experimental investigation has been developed to investigate the relationship between the capillary pressure, the relative permeability and the streaming potential coupling coefficient in carbonate rocks. We used pure NaCl brines and nitrogen to perform measurements, using the steady-state flow method. The following conclusions were reached:

(1) The magnitude of the streaming potential coupling coefficient decreases with increasing salinity as predicted by current models. Zeta potential in carbonate rocks can be related to salinity with a logarithmic law in the same way as for silica materials for salinity less than 1 Mol/L, under atmospheric conditions.

(2) The volumetric charge density can be directly estimated from the quasi-static permeability at full saturation. Our values of volumetric charge density are in the same range than the empirical equation proposed by Jardani *et al.* (2007) on sandstones and are consistent with other values calculated on limestone samples (Pengra *et al.*, 1999; Revil *et al.*, 2007). The shift between the curves is partly attributed to the electrolyte salinity.

(3) We are able to fit experimental data of the relative permeability, the relative streaming potential coupling coefficient and the capillary pressure in a consistent way for carbonates using the van Genuchten approach and exactly the same value of the van Genuchten exponent.

(4) The relative streaming potential coupling coefficient is strongly dependent of the saturation and decreases non-monotonously with this one. The Brooks and Corey approach ( $R^2 = 0.83$ ) provides a slightly better fit with experimental data than the van Genuchten approach ( $R^2 = 0.79$ ).

(5) The relative permeability model proposed by Revil *et al.* (2007), based on the relative streaming potential coupling coefficient has been tested in water wet conditions and present a quite good correlation with experimental measurements performed on three limestones ( $R^2 = 0.95$ ).

### **Acknowledgements**

This research has been supported by IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison, France. The contribution of A. Revil is supported by Université Savoie Mont-Blanc and Université Grenoble Alpes. Different experimental data and petrophysical analysis used in this study and showed in the Figures 1 to 11 are available to the public from the authors upon request ([aurelien.cherubini@ifpen.fr](mailto:aurelien.cherubini@ifpen.fr)). We also thank the two referees for their very constructive comments and their time.

### **References**

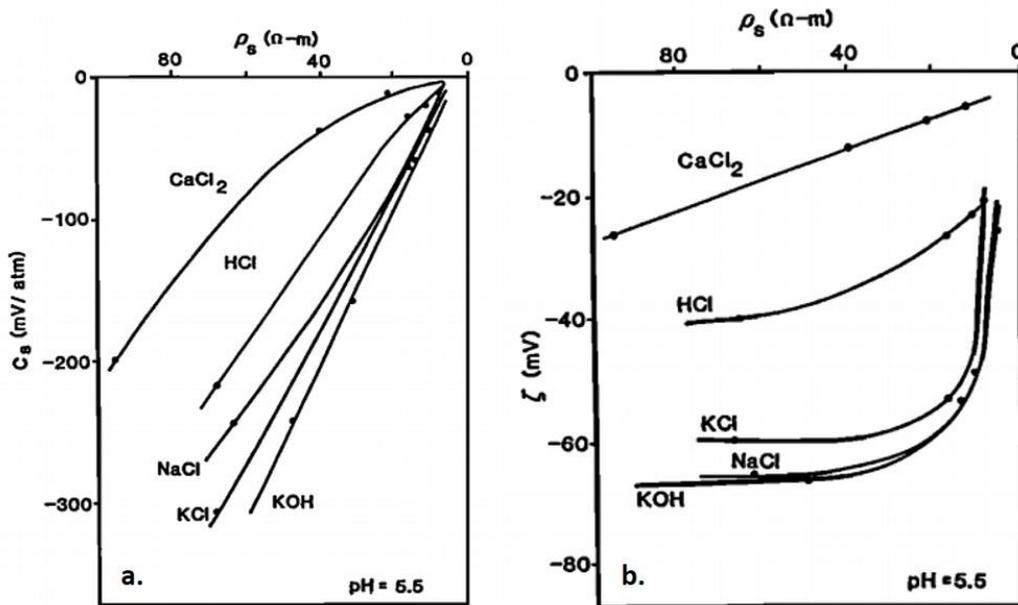
- Alroudhan, A., Vinogradov, J., and Jackson, M. D., (2016) Zeta potential of intact natural limestone: Impact of potential-determining ions Ca, Mg and  $SO_4$ , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 493, P. 83-98.
- Archie, G. E., (1942) The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 146, 54–61.
- Bolève, A., Crespy, A., Revil, A., Janod, F., and Mattiuzzo J. L., (2007) Streaming potentials of granular media: Influence of the Dukhin and Reynolds numbers, *J. Geophys. Res.*, 112, B08204, doi:10.1029/2006JB004673.
- Brooks, R. H., and Corey, A. T., (1964) Hydraulic Properties of Porous Media, *Hydrology Papers*, Vol. 3, Colorado State University.
- Brooks, R. H., and Corey, A. T., (1966) Properties of Porous Media Affecting Fluid Flow. *Journal of the Irrigation and Drainage Division*, 92, 61-90.
- Cerepi, A., Cherubini, A., Garcia, B., Deschamps, H., and Revil, A., (2017) Streaming potential coupling coefficient in unsaturated carbonate rocks, *Geophysical Journal International*, 210, Issue 1, Pages 291-302, doi:10.1093/gji/ggx162.
- Chen, L., Zhang, G., Wang, L., Wu, W., and Ge, J., (2014) Zeta potential of limestone in a large range of salinity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 450, p. 1-8.
- Dukhin, S. S., and Derjaguin, B. V., (1974) Electrokinetic phenomena, *Surf. Colloid Sci.*, 7, p. 322.
- Guarracino, L., and Jougnot, D., (2018) A physically based analytical model to describe effective excess charge for streaming potential generation in water saturated porous media. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122.
- Guichet, X., Jouniaux, L., and Catel, N. (2006) Modification of streaming potential by precipitation of calcite in a sand–

- water system: laboratory measurements in the pH range from 4 to 12, *Geophysical Journal International*, 166, p. 445–460.
- Hunter, R. J., (1981) Zeta Potential in Colloid Science, Academic, New York.
- Jaafar, M. Z., Vinogradov, J., and Jackson, M. D., (2009) Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with high salinity NaCl brine, *Geophysical Research Letters*, 36: L21306.
- Jackson, M. D., (2010) Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B7).
- Jardani, A., Revil, A., Santos, F., Fauchard, C., and Dupont, J. P., (2007) Detection of preferential infiltration pathways in sinkholes using joint inversion of self-potential and EM-34 conductivity data, *Geophysical Prospecting*, 55: 749–760. doi:10.1111/j.1365-2478.2007.00638.x.
- Jougnot, D., Linde, N., Revil, A., and Doussan, C., (2012) Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils, *Vadose Zone J.*, 11(1), doi:10.2136/vzj2011.0086.
- Jougnot, D., Linde, N., Haarder, E. B., and Looms, M. C., (2015) Monitoring of saline tracer movement with vertically distributed self-potential measurements at the HOBE agricultural test site, Voulund, Denmark, *Journal of Hydrology*, 521, p. 314–327.
- Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., and Snow, M. G., (2003) Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: Implications for geologic sequestration of carbon, *Applied Geochemistry*, 18 (2003), 1065–1080.
- Krevor, S. C. M., Pini, R., Zuo, L., and Benson, S. M., (2012) Relative permeability and trapping of CO<sub>2</sub> and water in sandstone rocks at reservoir conditions, *Water Resour. Res.*, 48, W02532, doi:10.1029/2011WR010859.
- Lerouge, C, Claret, F, Denecke, M. A., Wille, G., Falkenberg, G., Ramboz, C., Beny, C., Giffaut, E., Schafer, T., Gaucher, E. C., and Tournassat, C., (2010) Comparative EPMA and  $\mu$ -XRF methods for mapping micro-scale distribution of iodine in biocarbonates of the Callovian–Oxfordian clayey formation at Bure, Eastern part of the Paris Basin, *Physics and Chemistry of the Earth*, 35, 271–277.
- Li, S., Leroy, P., Heberling, F., Devau, N., Jougnot, D., and Chiaberge, C., (2016) Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite, *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Linde, N., Jougnot, D., Revil, A., Matthäi, S. K., Arora, T., Renard, D., and Doussan, C., (2007) Streaming current generation in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L03306, doi:10.1029/2006GL028878.
- Mboh, C. M., Huisman, J. A., Zimmermann, E. and Vereecken, H., (2012) Coupled Hydrogeophysical Inversion of Streaming Potential Signals for Unsaturated Soil Hydraulic Properties, *Vadose Zone J.*, 11. doi:10.2136/vzj2011.0115.
- Overbeek, J. T. G., (1952) Electrochemistry of the electrical double layer. In: H. R. Kruyt, editor, *Colloids Science*. Vol. 1. Irreversible systems, p. 115–193.
- Pengra, D. B., Xi Li, S., and Wong, P., (1999) Determination of rock properties by low-frequency AC electrokinetics, *J. Geophys. Res.*, 104(B12), 29485–29508, doi:10.1029/1999JB900277.
- Pride, S. and Morgan, F. D., (1991) Electrokinetic dissipation induced by seismic waves, *Geophysics*, 56, 914–925.
- Revil, A., and Cerepi, A., (2004) Streaming potentials in two-phase flow conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L11605.
- Revil, A., and Mahardika, H., (2013) Coupled hydromechanical and electromagnetic disturbances in unsaturated porous materials, *Water Resour. Res.*, 49, doi:10.1002/wrcr.20092.
- Revil, A., Pezard, P. A., and Glover, P. W. J., (1999a) Streaming potential in porous media: 1. Theory of the zeta potential, *J. Geophys. Res.*, 104(B9), 20021–20031, doi:10.1029/1999JB900089.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L. M., and Manhardt, P. D., (1999) Streaming potential in porous media: 2. Theory and application to geothermal systems, *J. geophys. Res.*, 104(B9), 20 033–20 048.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S., and Finsterle, S., (2007) Electrokinetic coupling in unsaturated porous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 313, Issue 1, 2007, Pages 315–327, ISSN 0021-9797.
- Saunders, J. H., Jackson, M. D., and Pain, C. C., (2008) Fluid flow monitoring in oil fields using downhole measurements of electrokinetic potential, *Geophysics*, 73, doi:10.1190/1.2959139.
- Sill, W. R., (1983) Self-potential modeling from primary flows, *Geophysics*, 48, 76 – 86, doi:10.1190/1.1441409.
- Stern, O., (1924) Theory of the electrical double layer, *Electrochemistry*, 30, 508–516.

- Thony, J. L., Morat, P., Vachaud, G., and Le Mouél, J. L., (1997) Field characterization of the relationship between electrical potential gradients and soils water flux, *CR Acad. Sci. II A*, 325, 317-325.
- van Genuchten, M. T., (1980) A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:892-898.
- Vinogradov, J., and Jackson, M. D. (2011) Multi-phase streaming potential in sandstones saturated with gas/brine and oil/brine during drainage and imbibition, *Geophysical Research Letters*, 48.
- Vinogradov, J., Jaafar, M. Z., and Jackson, M. D., (2010) Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with natural and artificial brines at high salinity, *J. Geophys. Res.*, 115, B12204., doi:10.1029/2010JB007593.
- Winsauer, W. O., Shearin Jr, H., Masson, P., and Williams, M., (1952) Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry, *AAPG Bulletin*, 36(2), 253-277.
- Wolthers, M., Charlet, L., and Van Cappellen, P. (2008) The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model, *American Journal of Science*, 308, 905-941.
- Wolthers, M., Di Tommaso, D., Du, Z., and de Leeuw, N. H., (2012) Calcite surface structure and reactivity: Molecular dynamics simulations and macroscopic surface modelling of the calcite-water interface, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 15145-15157.
- Xu, T. F., Apps, J. A., and Pruess, K. (2003) Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO<sub>2</sub> disposal in deep arenaceous formations, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 108.
- Zullig, J. J. and Morse, J. W., (1988) Interaction of organic acids with carbonate mineral surfaces in seawater and related solutions—I. Fatty acid adsorption, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1667-1678.

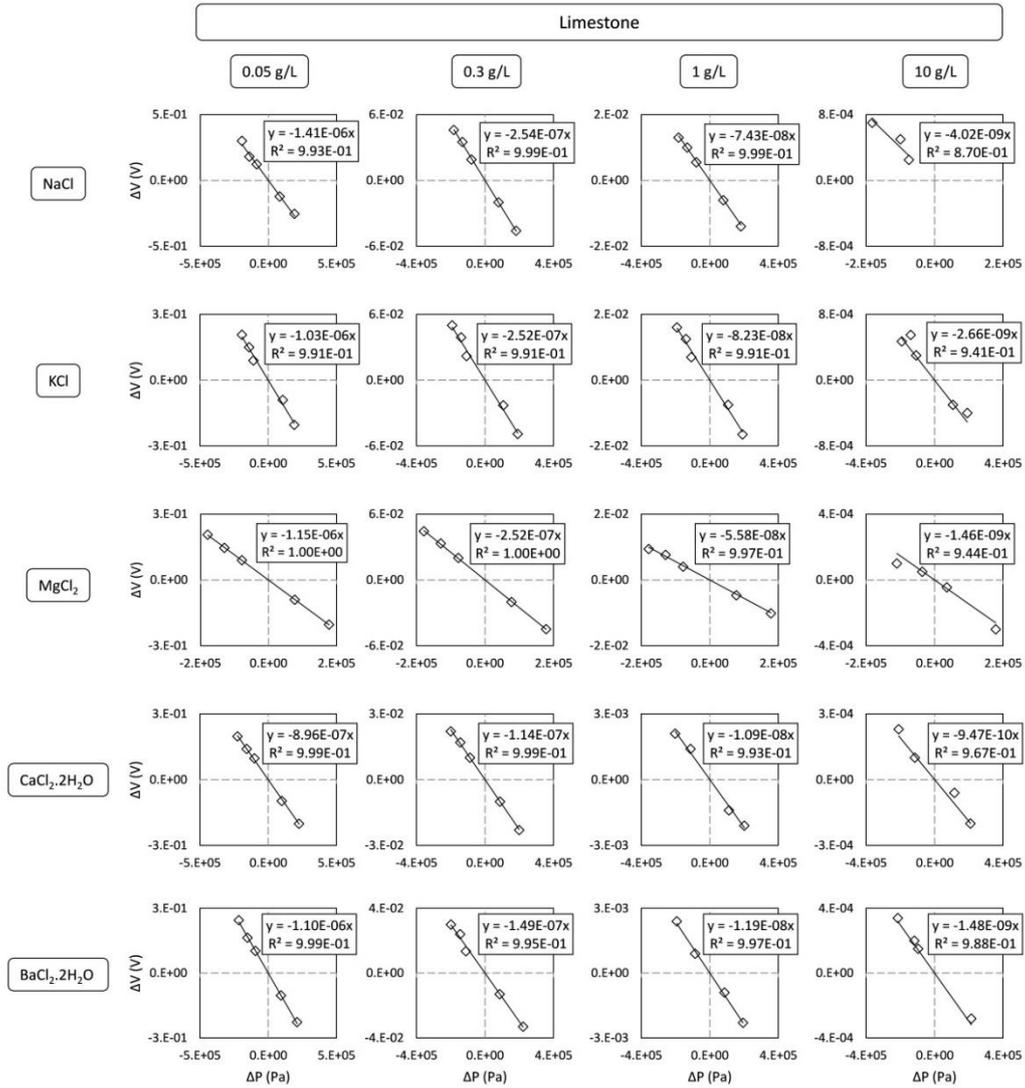
#### D. Effet de la nature de l'électrolyte sur le potentiel d'électrofiltration

L'étude de la variation du coefficient de couplage électrocinétique a été menée dans la section précédente en utilisant un électrolyte monovalent de type NaCl. La Figure 26 montre les variations du coefficient de couplage électrocinétique et du potentiel zêta en fonction de la résistivité dans une roche granitique (ou de la concentration) pour différents électrolytes (Morgan *et al.*, 1989). Ces auteurs ont notamment montré qu'un électrolyte monovalent de type HCl menait à des valeurs de coefficients de couplages électrocinétiques ou de potentiels zêta plus faible (en valeur absolue) vis-à-vis d'autres électrolytes monovalents (NaCl, KCl, KOH), montrant ainsi l'affinité des ions  $H^+$  avec la surface du minéral. L'influence des ions  $Na^+$  ou  $K^+$  serait quant à elle très similaire. L'ion  $Ca^{2+}$  réduit de façon drastique le potentiel au niveau de l'interface grain/eau, ce qui serait dû à une forte attraction électrostatique entre l'ion et la surface du granite.



**Figure 26.** Propriétés électrocinétiques d'un granite avec des électrolytes de différente nature (Morgan *et al.*, 1989). **a)** Coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la résistivité pour des électrolytes de type KOH, KCl, NaCl, HCl et CaCl<sub>2</sub>. **b)** Potentiel zêta en fonction de la résistivité pour les mêmes électrolytes que précédemment.

De façon similaire, nous avons procédé à la mesure du coefficient de couplage électrocinétique sur un calcaire des Estailades (Figure 27) et sur un grès de Fontainebleau (Figure 28) pour différents types d'électrolytes (monovalents et divalents).



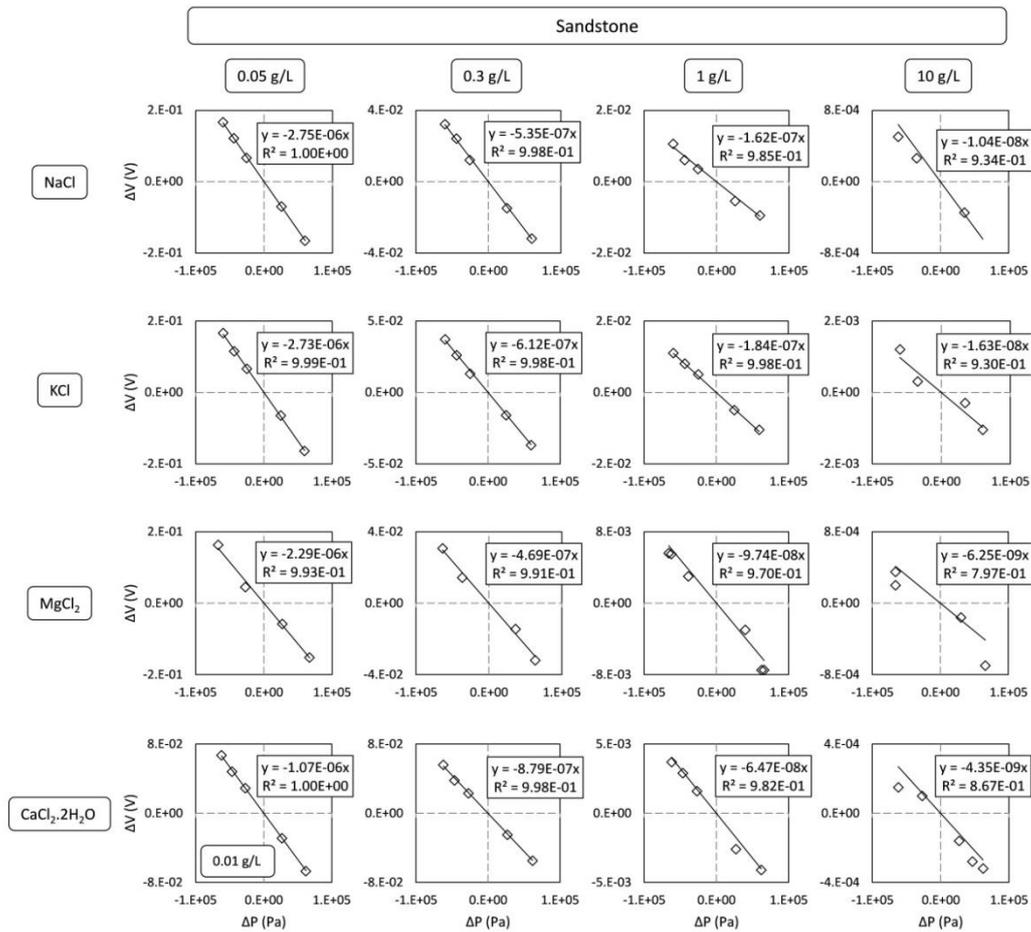
**Figure 27.** Calcul du coefficient de couplage électrocinétique dans le calcaire des Estailades pour quatre salinités différentes (0.05 ; 0.3 ; 1.0 et 10.0 g L<sup>-1</sup>). Cinq électrolytes différents ont été utilisés (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O et BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O).

La valeur du coefficient de couplage électrocinétique est grandement impactée par le type d'électrolyte en présence (Figure 29). En supposant le coefficient  $\beta$  à peu près constant ( $\beta \approx -1$ ), il apparaît,

$$C_{sat} \approx \frac{\alpha}{C_f}, \quad (\text{III.2.C.27})$$

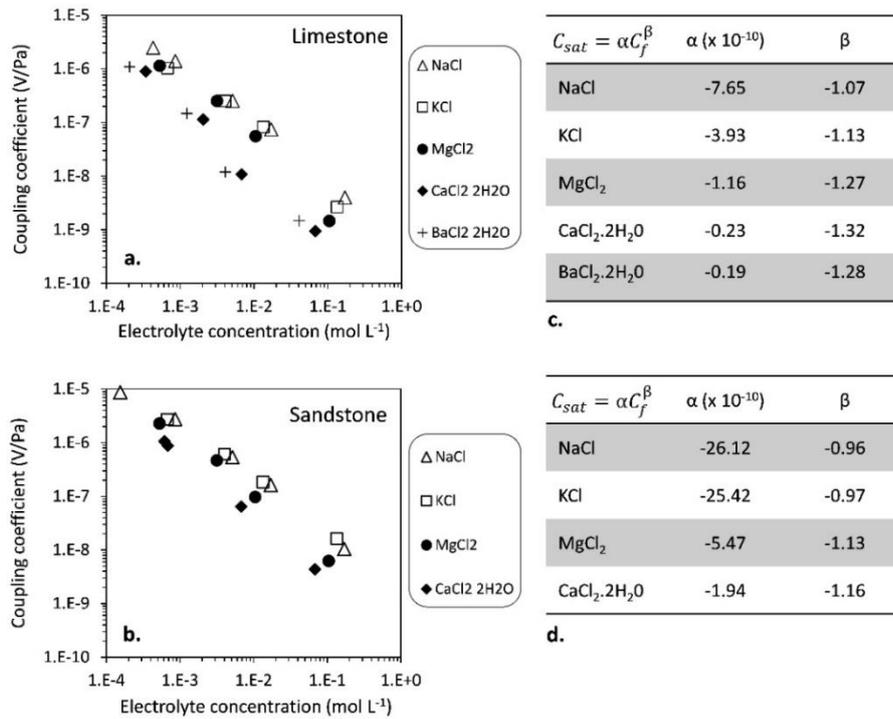
pour une force ionique comprise entre 10<sup>-4</sup> Mol L<sup>-1</sup> et 10<sup>-1</sup> Mol L<sup>-1</sup>. Le coefficient  $\alpha$  varie quant à lui d'un facteur 33 entre les électrolytes de type NaCl et CaCl<sub>2</sub> par exemple dans le calcaire des Estailades ( $\alpha_{NaCl}/\alpha_{CaCl_2} = 33$ ) et d'un facteur 13 dans le grès de Fontainebleau ( $\alpha_{NaCl}/\alpha_{CaCl_2} = 13$ ). Cela signifie que les ions Ca<sup>2+</sup> ont une affinité supérieure avec la surface de la silice et celle des carbonates,

vis-à-vis des ions  $\text{Na}^+$ . Cet effet est d'autant plus marqué dans les carbonates avec un rapport de 33 entre les deux coefficients.

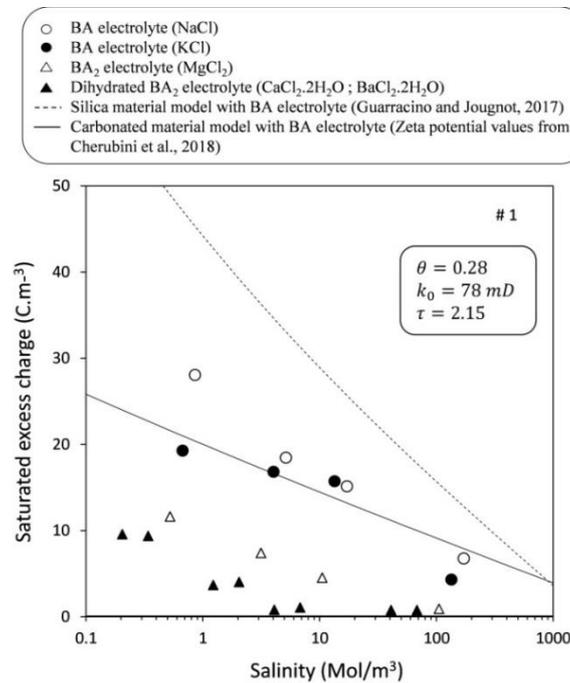


**Figure 28.** Calcul du coefficient de couplage électrocinétique dans le grès de Fontainebleau pour quatre salinités différentes (0.05 ; 0.3 ; 1.0 et 10.0  $\text{g L}^{-1}$ ). Quatre électrolytes différents ont été utilisés (NaCl, KCl,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Ce résultat peut servir de base quant à la compréhension des affinités électrostatiques à la surface des minéraux, selon le type de roche en présence. Nous pouvons voir deux axes majeurs à développer, à savoir, (1) la capacité d'adsorption des ions à la surface des minéraux et (2) le rôle de la valence concernant cette même adsorption. Ce dernier point semble justifié au regard de la valeur plus faible (en valeur absolue) du coefficient de couplage électrocinétique dans les roches siliceuses et carbonatées en présence d'électrolytes divalents ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). De plus, le modèle de densité de charge de Guarra-cino et Jougnot (2018) est bien corrélé avec nos données lorsque l'électrolyte est monovalent (NaCl et KCl), mis ne l'est pas lorsque l'électrolyte est divalent (Figure 30).



**Figure 29.** Valeur absolue du coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la force ionique de la solution dans **a)** le calcaire des Estailades et **b)** le grès de Fontainebleau. Les paramètres d'ajustement  $\alpha$  et  $\beta$  des modèles empiriques de Vinogradov *et al.* (2010) ou Cherubini *et al.* (2018) (Eq. III.1.C.25) sont donnés dans les tableaux **c)** pour le calcaire et **d)** pour le grès, en fonction du type d'électrolyte utilisé.



**Figure 30.** Densité de charge en fonction de la force ionique pour le calcaire des Estailades. Des électrolytes monovalents (ronds) ou divalents (triangles) ont été utilisés. Le modèle de densité de charge de Guarracino et Jougnot (2018) (Eq. I.37) est tracé en traits pointillés en utilisant la tendance du potentiel zêta des roches siliceuses (Jaafar *et al.*, 2009) et en trait plein en utilisant la tendance du potentiel zêta des roches carbonatées (Cherubini *et al.*, 2018).

## E. Conclusions partielles et perspectives sur la méthode PS

Au travers de cette étude, nous avons pu établir une relation directe entre le coefficient de couplage électrocinétique, la perméabilité relative et la pression capillaire en milieu poreux carbonaté, en utilisant un électrolyte monovalent de type NaCl. Nous avons pu ajuster chacun de ces modèles sur nos données expérimentales en utilisant le même indice de van Genuchten (Figures 4 et 9 de Cherubini *et al.*, 2018). Nous avons également vu que le coefficient de couplage électrocinétique semblait directement corrélé avec la perméabilité relative, et que cette dernière pouvait être estimée de manière assez précise ( $R^2 = 0.95$ ) à partir de ce paramètre (Figures 4j-1 et 11b de Cherubini *et al.*, 2018).

Nous avons vu que la valeur du coefficient de couplage électrocinétique diminuait (en valeur absolue) lorsque la salinité de la solution électrolytique augmentait (Figure 8 de Cherubini *et al.*, 2018). Nous avons établi une relation empirique entre ces deux paramètres en utilisant un électrolyte monovalent de type NaCl pour les milieux carbonatés. Cette relation est relativement proche de celle déjà établie par Vinogradov *et al.* (2010) pour les milieux siliceux. De façon similaire, nous avons établi une relation entre le potentiel zêta et la salinité pour les milieux carbonatés.

La nature de l'électrolyte a une forte influence sur la valeur du coefficient de couplage électrocinétique. Dans le cas d'un électrolyte monovalent, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  semblent avoir la même capacité d'adsorption à la surface des minéraux carbonatés et siliceux ne comportant pas d'argile. Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  semblent quant à eux avoir une capacité d'adsorption supérieure aux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , ce qui a pour conséquence de faire chuter la valeur du coefficient de couplage électrocinétique (Figure 29). Outre cette préférence électrostatique potentielle, nous nous demandons si la valence de la solution a une influence sur le phénomène de polarisation de la double couche électrique.

Enfin, la densité de charge au niveau de la couche diffuse peut être directement estimée à partir de la perméabilité de la roche en question. À perméabilité équivalente, la densité de charge de la couche diffuse d'un carbonate sans argile est similaire à celle d'un grès (sans argile également). Les variations de densité de charge sont notamment dues à la force ionique de la solution (Figures 5 et 6 de Cherubini *et al.*, 2018).

À partir de ces résultats, nous évoquons la possible utilisation de la méthode de polarisation spontanée dans l'industrie pétrolière. Les perméabilités relatives *in situ* pourraient être déterminées avec une connaissance préalable des propriétés électriques de la formation investiguée (indice d'Archie). Toutefois, les conditions expérimentales de notre étude ne nous permettent pas d'extrapoler nos résultats aux conditions réservoirs (haute pression, haute température).

Nous avons jusqu'à présent travaillé avec un gaz inerte ( $N_2$ ). Nous verrons dans la partie qui suit l'influence du  $CO_2$  sur les propriétés électrique et électrocinétiques des roches carbonatées à partir des méthodes de polarisation spontanée (PS) et de polarisation provoquée (PP), et l'influence de ce gaz sur les propriétés de la double couche électrique.

## 2. Observation et quantification des effets du CO<sub>2</sub> sur les propriétés électriques et électrocinétiques des roches carbonatées par les méthodes de polarisation provoquée (PP) et de polarisation spontanée (PS)

### A. Objectifs de l'étude

La méthode de polarisation provoquée est largement utilisée dans le domaine des géosciences pour caractériser les milieux poreux. Dans cette étude, nous nous intéresserons aux données acquises en polarisation provoquée dans le domaine fréquentiel (polarisation spectrale induite) et non dans le domaine temporel. Nous porterons une attention toute particulière aux données à faible fréquence (< 100 Hz) qui traduisent les phénomènes de polarisation au niveau de la double couche électrique des grains.

La section III.2.B est un article accepté intitulé “*Influence of CO<sub>2</sub> on the electrical conductivity and streaming potential of carbonate rocks*”. Dans cet article, nous explorons les effets liés à une injection de CO<sub>2</sub> en milieu poreux carbonaté sur la conductivité électrique du milieu. D'une part, nous nous assurons que la 2<sup>ème</sup> loi d'Archie est valable en présence de CO<sub>2</sub>. D'autre part, nous tentons d'expliquer lequel de ces deux phénomènes, à savoir, (1) la dissolution du CO<sub>2</sub> gazeux dans l'eau, ou (2) la dissolution du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et par conséquent, la mise en solution d'ions Ca<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est responsable d'une augmentation brutale de conductivité. Nous explorons également l'effet induit par une injection de CO<sub>2</sub> en milieu carbonaté sur le potentiel d'électrofiltration et le potentiel zêta, qui sont des paramètres clés concernant la double couche électrique. Pour ce faire, nous utiliserons la méthode de polarisation spontanée (PS). Enfin, nous discuterons de l'effet de la conductivité de surface (déterminée par le modèle de Waxman et Smits, 1968) sur le potentiel zêta.

La section III.2.C est un article soumis intitulé “*Spectral induced polarization in clay-free natural carbonates: The role of CO<sub>2</sub>*”. Dans cet article, nous étudions l'effet d'une injection de CO<sub>2</sub> en milieu carbonaté sur les composantes réelles et imaginaires de la conductivité complexe, ainsi que sur la chargeabilité normalisée du milieu. Pour ce faire, nous calculerons les indices de saturation réels ( $n$ ) et imaginaires ( $p$ ) sur un calcaire des Estailades. Enfin, nous exprimerons la conductivité en quadrature (composante imaginaire de la conductivité complexe), la chargeabilité normalisée, ainsi que le temps de relaxation en fonction de la conductivité de l'eau porale. Les résultats obtenus nous permettront d'affirmer ou non si chacun de ces trois paramètres peut être considéré comme un paramètre de polarisation de la double couche électrique, et si oui, s'il s'agit de la couche de Stern ou de la couche diffuse.

## **B. Influence du CO<sub>2</sub> sur la conductivité électrique et le potentiel d'électrofiltration des roches carbonatées (article accepté)**

*“Influence of CO<sub>2</sub> on the electrical conductivity and streaming potential of carbonate rocks”*

Article accepté dans *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* sous conditions de revisions.

A. Cherubini<sup>1,2</sup>, B. Garcia<sup>1</sup>, A. Cerepi<sup>2</sup>, and A. Revil<sup>3</sup>

<sup>1</sup>IFP Energies Nouvelles—Geosciences Division, GeoFluids and Rocks Department, 92852 Rueil-Malmaison, France.

<sup>2</sup>EA 4592 ‘Géorressources et Environnement’, ENSEGID-Bordeaux INP, 33607 Pessac, cedex, France.

<sup>3</sup>Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, ISTerre, 38000 Grenoble, France.

### **Abstract**

Minimally intrusive geophysical methods are required to monitor CO<sub>2</sub> leakages from underground storage reservoirs. We investigate the impact of gaseous CO<sub>2</sub> on both electrical conductivity and electrokinetic properties of two limestones during drainage. These data are contrasted with measurements performed on one sandstone core sample. The initial NaCl brine concentrations before drainage (from 8.5 mMol L<sup>-1</sup> to 17.1 mMol L<sup>-1</sup>) correspond to the limit between fresh-water and slightly brackish water. These values are representative to saturated brine formations inside which CO<sub>2</sub> can be stored. Using these water concentrations, the surface conductivity of the samples represents less than 5 % of the overall conductivity. A CO<sub>2</sub> release leads to an increase of the electrical conductivity of the rock during drainage in limestones and no change in the sandstone core sample. This drop in the electrical conductivity is due to the dissolution of calcite with the concomitant release of Ca<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the pore water. We show that it is not due to the CO<sub>2</sub> dissolution in the pore water in the pore pressure range 0-0.5 MPa and at a temperature of  $T = 20^{\circ}\text{C}$ . The measurements of the streaming potential show a substantial decrease of the streaming potential coupling coefficient and zeta potential magnitudes after a CO<sub>2</sub> release in carbonates. This observation is explained by the increase of the ionic strength of the brine in the course of the experiment, allowing in turn to determine calcite dissolution rates.

## Introduction

Geological CO<sub>2</sub> sequestration is considered as a viable way of reducing CO<sub>2</sub> concentration into the atmosphere (Moore *et al.*, 2004; Benson & Cole, 2008). Underground locations have been proposed such as depleted oil and gas reservoirs (Jenkins *et al.*, 2012), saturated brine formations (Benson & Cole, 2008), and coal seams (Shi & Durucan, 2005). The injected CO<sub>2</sub> is generally trapped below low-permeability and high capillary pressure seals corresponding for instance to clay-rich anticlines (Liu *et al.*, 2011). It dissolves partly into the pore water and interacts with the surrounding minerals promoting dissolution/precipitation reactions (Bachu *et al.*, 1994). Two well-known geophysical electrical methods can be used to monitor fluid flow in shallow or deep formations, namely, the self-potential (SP) method and the electrical conductivity/resistivity tomography methods (Zhou *et al.*, 2012; Le Roux *et al.*, 2013).

The electrical conductivity method is an active geophysical method. A low frequency current is injected in the ground and the resulting field is recorded in order to reconstruct the conductivity/resistivity distribution of the subsurface. This method is a well-known technique already used in the field to identify CO<sub>2</sub> leakages (Zhou *et al.*, 2012; Le Roux *et al.*, 2013). Recent studies showed the ability of electrical conductivity monitoring to detect variations caused by CO<sub>2</sub> flowing in porous media (Strazisar *et al.*, 2009; Giese *et al.*, 2009; Kiessling *et al.*, 2010; Würdemann *et al.*, 2010; Schmidt-Hattenberger *et al.*, 2011; Zhou *et al.*, 2012). Strazisar *et al.* (2009) showed for instance the increase of the size of a conductivity anomaly observed after the injection of CO<sub>2</sub> in a vertical injection well. They suggested that the dissolution of CO<sub>2</sub> in the pore water is responsible for such an observation. Along the same line, Lewicki *et al.* (2007) argued that only a small amount of CO<sub>2</sub> is dissolved in the pore water system during its release, leading only to a slight pore water conductivity increase. Recently, some authors focused on the carbonate/CO<sub>2</sub> interactions to explain the observations mentioned above (*e.g.*, Cohen *et al.*, 2013; Garcia *et al.*, 2013; Loisy *et al.*, 2013). In this context it is also important to note that the rock resistivity is expected to decrease when the water content decreases after the release of CO<sub>2</sub>.

The self-potential method is a passive technique consisting in recording the electrical field associated with sources of electrical current in the subsurface. Such current source densities can be, for instance, associated with the flow of the liquid water phase in a porous material. Such component is said to be of electrokinetic nature (Aubert & Yéné Atangana, 1996; Darnet *et al.*, 2003; Naudet *et al.*, 2003; Naudet *et al.*, 2004; Jougnot *et al.*, 2012). The self-potential method is a well-recognized method in geophysics used to identify fluid flow characteristics such as preferential flow paths (Corwin & Hoover, 1979) or transport properties including permeability (Perrier & Morat, 2000; Revil *et al.*, 2007; Jackson, 2010; Cerepi *et al.*, 2017; Cherubini *et al.*, 2018). Streaming potential signals are due to the

presence of an electrical diffuse layer on the surface of the minerals (Overbeek, 1952; Dukhin & Derjaguin, 1974).

Our goal in this study is to develop experiments showing how electrical conductivity and electrokinetic properties are influenced by a release of CO<sub>2</sub> in carbonate rocks. We use two limestones known to be reactive in presence of CO<sub>2</sub>. These data will be contrasted with similar experiments realized with a sandstone core sample. We use a clean silica-based Fontainebleau sandstone for these additional experiments. Regarding the potential influence of gaseous CO<sub>2</sub> on the electrical conductivity, we want to test the two different assumptions proposed in the literature and briefly discussed above, i.e.: (i) the dissolution of CO<sub>2</sub> in the pore water can controls the pore water conductivity (see Dreybrodt *et al.*, 1997, and Lide, 2003) and (ii) calcite dissolution can change the ionic strength of the pore water.

## Theory

### Electrical conductivity

The electrical conductivity  $\sigma$  of rocks is the sum of two contributions, (i) one contribution through the bulk pore space and dependent on the conductivity of the pore water  $\sigma_w$ , plus (ii) a second contribution called surface conductivity and written below as  $\sigma_s$ . This second contribution is dispersive and related to the conduction in the electrical double layer (Stern and Gouy-Chapman diffuse layers) coating the surface of the minerals. According to Waxman and Smits (1968), we have,

$$\sigma = \frac{1}{F} \sigma_w + \sigma_s, \quad (\text{III.2.B.1})$$

where  $F$  denotes the intrinsic formation factor and is connected to the porosity by the first Archie's law (Archie, 1942),

$$F = \phi^{-m}, \quad (\text{III.2.B.2})$$

where  $m$  is the cementation or porosity exponent. According to the model developed by Revil (2013), the effect of saturation  $S_w$  on electrical conductivity is given by,

$$\sigma = S_w^n \frac{1}{F} \sigma_w + S_w^{n-1} \sigma_s, \quad (\text{III.2.B.3})$$

where  $n$  (-) represents the saturation Archie's exponent. The resistivity index is defined as the ratio of the conductivity at full saturation ( $\sigma_0$ ) and the conductivity

at a given saturation ( $\sigma$ ). The resistivity index  $RI$  (-) is therefore given by (Revil *et al.*, 2014),

$$RI = S_w^{-n} \left( \frac{\sigma_w + F\sigma_s}{\sigma_w + F\sigma_s / S_w} \right). \quad (\text{III.2.B.4})$$

When surface conductivity can be neglected compared to bulk water conductivity, the resistivity index can be written as,

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} RI = S_w^{-n}, \quad (\text{III.2.B.5})$$

and under the same assumption  $F$  can be approximated as the ratio of the pore water conductivity ( $\sigma_w$ ) to the conductivity of the sample at full saturation ( $\sigma_0$ ) as,

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} F = \frac{\sigma_w}{\sigma_0}. \quad (\text{III.2.B.6})$$

In the case of a CO<sub>2</sub> injection, Le Roux *et al.* (2013) formulated the resistivity index ( $RI_{CO_2}$ ) in terms of the pore water conductivity before CO<sub>2</sub> release ( $\sigma_w$ ) and pore water conductivity at CO<sub>2</sub> saturation ( $\sigma_{w-CO_2}$ ) assuming that  $m$ ,  $n$  and  $\phi$  are constant under CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> conditions,

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} RI_{CO_2} = \frac{\sigma_w}{\sigma_{w(CO_2)}} S_w^{-n}. \quad (\text{III.2.B.7})$$

This assumption means that the ratio  $\sigma_w/\sigma_{w(CO_2)}$  is constant when the CO<sub>2</sub> reaches equilibrium with the pore fluid.

### Streaming potential

Assuming that the total current density is equal to zero and that the electrokinetic current density counterbalances the conduction current density, the streaming potential  $\Delta V$  (V) is given by,

$$\Delta V = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w F \left( \frac{\sigma_w}{F} + \sigma_s \right)} \Delta p \quad (\text{III.2.B.8})$$

where  $\varepsilon_w$  (F m<sup>-1</sup>) denotes the dielectric permittivity,  $\zeta$  (V) the zeta potential,  $\eta_w$  (Pa s) the dynamic viscosity of the water phase,  $V$  (V) the electrostatic potential of electrokinetic nature,  $p$  (Pa) the pore fluid pressure. If the surface conductivity is neglected, the streaming potential becomes,

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} \Delta V = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w \sigma_w} \Delta p. \quad (\text{III.2.B.9})$$

The streaming potential coupling coefficient  $C(S_w)$  ( $\text{V Pa}^{-1}$ ) is given by (Helmholtz, 1879),

$$C(S_w) = \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_{J=0}. \quad (\text{III.2.B.10})$$

The zeta potential is related to the streaming potential coupling coefficient (*e.g.*, Revil *et al.*, 1999; Guichet *et al.*, 2006; Alroudhan *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016) using the intrinsic formation factor,  $F$ , as,

$$C_{sat} = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w F \sigma}, \quad (\text{III.2.B.11})$$

and can be reduced to the well-known Helmholtz-Smoluchowski equation if we neglect the surface conductivity (*e.g.*, Hunter, 1981),

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} C_{sat} = \frac{\varepsilon_w \zeta}{\eta_w \sigma_w}. \quad (\text{III.2.B.12})$$

According to Linde *et al.* (2007) and Revil *et al.* (2007), the streaming potential coupling coefficient can also be related to the dynamic excess of charge dragged by the electrolyte  $\hat{Q}_V$  (given by a volume average of the local current density given by the local charge density of the diffuse layer times the local fluid flow velocity) and the permeability  $k$ , as,

$$C_{sat} = -\frac{k \hat{Q}_V}{\eta_w \sigma}. \quad (\text{III.2.B.13})$$

The relative streaming potential coupling coefficient is given by the ratio of the coupling coefficient at saturation  $S_w$  to the value of the coupling coefficient at full saturation (Revil & Cerepi, 2004),

$$C_r(S_w) = \frac{C(S_w)}{C_{sat}}. \quad (\text{III.2.B.14})$$

Revil *et al.* (2007) proposed a relationship tested in Cerepi *et al.* (2017) and Cherubini *et al.* (2018) with nitrogen between the relative streaming potential coupling coefficient  $C_r$  (-) and the saturation  $S_w$  (-) using the Corey ( $N_w$ ) and the saturation Archie's ( $n$ ) exponents as,

$$C_r(S_w) = \frac{1}{S_w^{n+1}} (S_e)^{N_w}, \quad (\text{III.2.B.15})$$

with,

$$S_e = \left( \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \right), \quad (\text{III.2.B.16})$$

where  $S_{wi}$  and  $S_e$  are respectively the irreducible water saturation and the effective saturation.

## Experimental methodology

### Core samples

Three core samples were investigated at full and partial brine saturation: two algal rhodolith packstones (L1 and L2, also called Estailades limestones) from Provence (South-East of France) and one clay-free sandstone (S1) a Fontainebleau sandstone from the Paris basin. This pure silica sandstone is considered much less reactive (if not reactive at all) with respect to  $\text{CO}_2$ . The three core samples have a length of 80 mm and a cross section diameter of 39 mm. They were drilled parallel to the stratification using a drilling tool made with tungsten carbide to avoid fracturing the samples. They were dried in an oven (60°C) before each experiment. We checked that the drilling operation does not create any fractures using a micro scanner (CT-Scan). Samples L1 and L2 were drilled in the same block, few centimeters from each other.

The petrophysical properties of the core samples are reported in Table 1. The porosity ( $\phi$ ) is calculated using the formula  $\phi = V_V/V_T$ , where  $V_V$  ( $\text{m}^3$ ) and  $V_T$  ( $\text{m}^3$ ) are respectively the volume of the voids in the sample and the total volume of the sample.  $V_V$  is calculated from the mass difference between saturated and dry samples, using a pore water density equals to  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ . The permeability ( $k$ , in  $\text{m}^2$ ) at brine saturation is determined by measuring the pressure difference measured for each brine rate, using the Darcy's law, when steady state is reached. The formation factor ( $F$ ) is calculated by measuring the ratio  $\sigma_w/\sigma_0$  at high salinity ( $0.17 \text{ Mol L}^{-1}$ ). We also use the Waxman and Smits (1968) model's to correct the formation factor considering surface conductivity effects at low salinities. The saturation Archie's exponent ( $n$ ) is calculated using Eq. 5 using conductivity data at different saturations. The cementation exponent ( $m$ ) is calculated using the first Archie's law (Eq. 2) using the porosity and formation factor data. Finally, the Corey exponent ( $N_w$ ) is determined by fitting relative permeability data with the Brooks and Corey (1964) model.

**Table 1.** Petrophysical characteristics of the limestones (L1 and L2) and the sandstone (S1) samples studied.  $\phi$  and  $k$  are respectively the porosity and the permeability.  $F$  is the formation factor,  $m$ ,  $n$  and  $N_w$  are respectively the cementation, saturation and Corey exponents.  $\sigma_s$  is the surface conductivity.

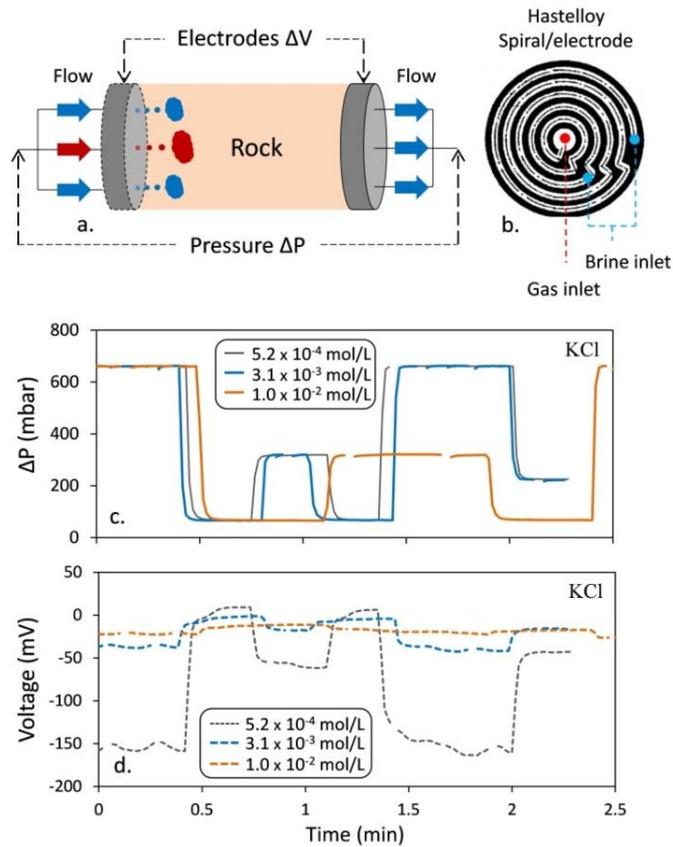
Sample	$\phi_w$	$k$ (mD)	$F$	$m$	$n$		$N_w$	$\sigma_s$ (S m <sup>-1</sup> )
					N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		
L1	0.28	80	16.7	2.21	2.47	2.12	4.5	$7.0 \times 10^{-4}$
L2	0.27	100	16.7	2.15	2.30	2.62	4.5	$7.0 \times 10^{-4}$
S1	0.13	130	51.6	1.93	2.87	3.04	4.6	$*1.1 \times 10^{-4}$

\* Data calculated from the formula of Revil *et al.* (2014);  $\sigma_s = -3.11 - \text{Log}(F\phi)$

## Apparatus

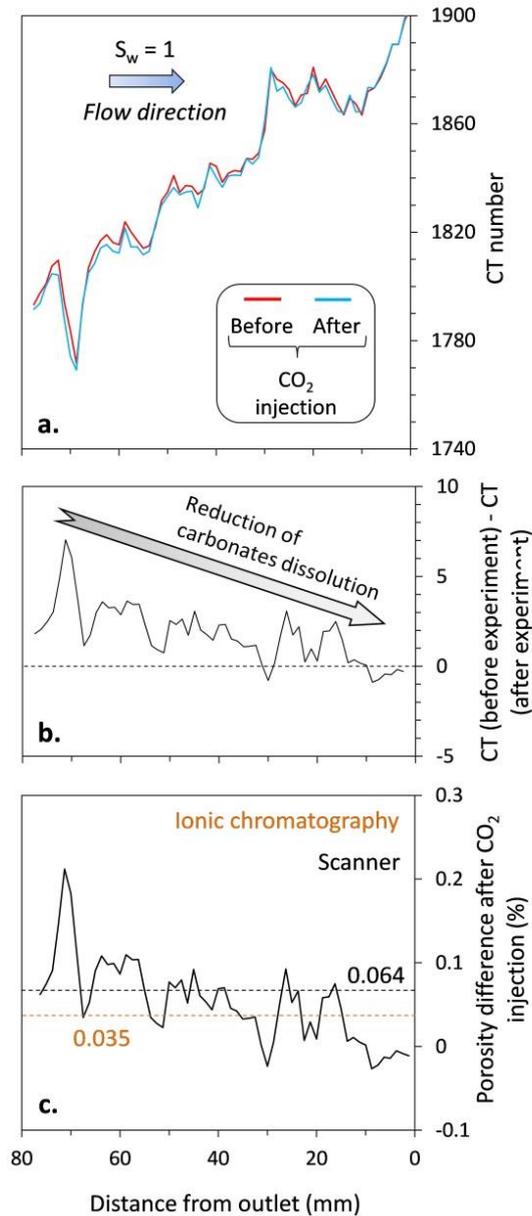
The experimental setup used to measure the streaming potential coupling coefficient and the conductivity of the samples is shown in Figure 1. The cylindrical core samples are wrapped in a rubber sleeve and confined within a core holder with a confining pressure equals to  $3 \times 10^6$  Pa. We proceeded to some tests of fluid flow under scanner to control fluid paths in real time. With the confinement pressure of  $3 \times 10^6$  Pa, the pore fluid flows homogeneously in the sample and is not expected to flow through the sample-sleeve interface. This confining pressure is regulated by a pump to avoid pressure fluctuations due to temperature variations and possible leakages and is constant throughout the experiment. The stainless steel body of the core holder does not come into contact with the sample or fluids (except the oil confinement) and is grounded.

The electrical measurements (streaming potential and electrical conductivity experiments) as well as the relative permeability measurements are performed using a steady state flooding technique. Such a system allows to simultaneously inject both a brine (through the two inlets shown in Figure 1) and gas (one inlet in the center of the spiral injection, Figure 1) in the sample (rocks are water wet). Brine and gas are therefore mixed when entering the rock sample. These spirals are also used as electrodes to measure the conductivity of the core sample and the streaming potential coupling coefficient. These electrodes are made of Hastelloy highly resistant to corrosion.



**Figure 1.** Sketch of the experimental setup used to measure the streaming potential coupling coefficient and electrical conductivity of the porous plug. a) Positioning of the electrodes (grey circles). b) Sketch of the non-polarizable Hastelloy electrodes used to measure the streaming potential and the sample electrical conductivity at 1 kHz. The electrode has the same diameter as the cylindrical core sample wrapped in the sleeve. At the same time, the shape of the electrodes allow the simultaneous injection of both the gas and brine in the core sample. c) The streaming potential coupling coefficient is calculated using the ratio of the pressure difference between the inlet and the outlet of the sample the voltage difference. d) Streaming voltage difference across the core sample. We use a KCl brine at three different salinities ( $5.2 \times 10^{-4}$ ;  $3.1 \times 10^{-3}$ ;  $1.0 \times 10^{-2}$  Mol L<sup>-1</sup>) on the sample L1.

One pump is used to inject brine in the core at constant flow rate, while a gas flow regulator (Bronkorst F-201-CV) regulates the flow of gas. The brine/gas flow rate ratio is decreasing during the drainage phase. The pressure difference measured for each brine-gas ratio permit to measure relative permeabilities using Darcy's law when steady state is reached and when the water saturation in the sample is stable. At each saturation, the electrical conductivity of the sample (at a frequency of 1 kHz) and the streaming potential coupling coefficient are measured.



**Figure 2.** Computed tomography scan response of the sample L1 under  $N_2$  and  $CO_2$  conditions. a) CT-scan along the core sample L1 before drainage by  $CO_2$  (red line) and after  $CO_2$  injection (blue line). These tests are performed at full brine saturation ( $[NaCl] = 0.017 \text{ Mol L}^{-1}$ ). b) Difference between the CT numbers showing higher values in the vicinity of the inlet. Note that the difference tends to zero at the outlet of the sample. This implies in turn an increase of porosity in the vicinity of the inlet. c) Generated porosity after the drainage phase using  $CO_2$ .

As we calculate the pore water conductivity using the model of Le Roux *et al.* (2013), it is necessary to verify if the porosity remains the same, before and after a  $CO_2$  injection. If not, Le Roux *et al.* (2013) model corresponding to (Eq. 7) is not valid in our case. The sample L1 was investigated using the computerized tomography method (Figure 2). The X-ray absorption was calculated in the full saturated sample before  $CO_2$  release (red line, Figure 2a) and after drainage, when the sample is saturated again (blue line, Figure 2a).

## Results and discussion

### CO<sub>2</sub> effects on porosity during drainage

A drainage experiment using gaseous CO<sub>2</sub> was led on the sample L2, at ambient temperature (20°C) and CO<sub>2</sub> partial pressures (in MPa) in the range  $0.1 < pCO_2 < 0.4$ . When the irreducible water saturation is reached, the sample is saturated again using the same brine. The CT number difference (which is a normalized value of the X-ray absorption coefficient of a pixel) has a positive value along the core (Figure 2b), meaning that the density of the sample-brine system was higher before drainage. We also note that the effective dissolution is higher close to the inlet and is almost equals to zero near the outlet. The system brine-CO<sub>2</sub>-dissolved ions tend towards chemical equilibrium as the CO<sub>2</sub> flows in the sample. This observation is consistent with studies of Grigg *et al.* (2003) and Luquot and Gouze (2009).

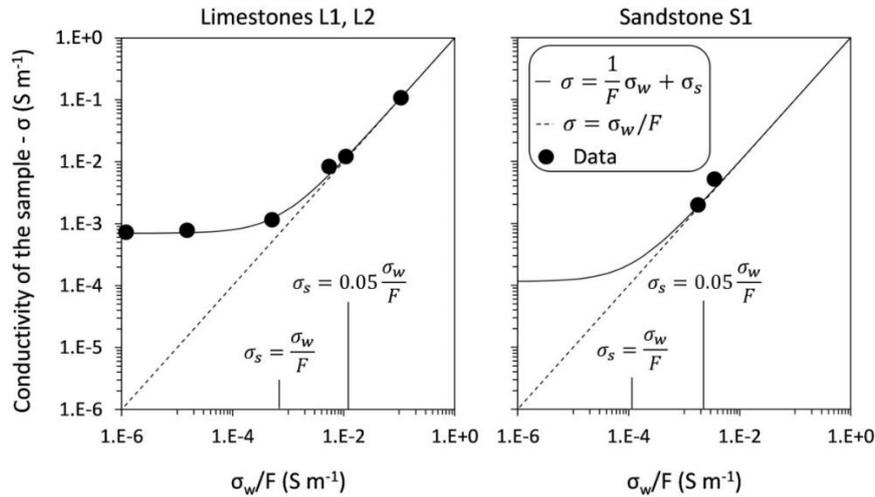
The CT number difference is converted to porosity (Figure 2c), showing that the increase of porosity during the drainage process is negligible. Indeed, the variation in porosity reaches +0.2 % around the sample inlet and tend to 0 % close to the outlet (mean of +0.06 % along the core). In comparison, the dissolved material balance calculated using ionic chromatography gives a variation in porosity equals to +0.035% along the core. This result is in the same range than the value calculated using X-ray absorption. El-Maghraby *et al.* (2012) performed a similar experience using the porous plate method on a nearly pure limestone (97.1 % of CaCO<sub>3</sub> and 1.2 % of MgCO<sub>3</sub>), at 50°C and a CO<sub>2</sub> partial pressure (gaseous CO<sub>2</sub>) equals to 4.2 MPa. They mixed brine with CO<sub>2</sub> before drainage, for equilibration and injected the mixture in the sample. After 884h of continuous core flooding, they confirmed a negligible dissolution and a total variation in porosity equals to +0.04 %. This value is in the same range than the porosity difference we observed in our experiment (+0.06 %). However, other authors found porosity variations much higher than these values (Auffray *et al.*, 2016), between +5 % and +15 % for gaseous CO<sub>2</sub> partial pressures between 3 MPa and 9 MPa. The study of El-Maghraby *et al.* (2012) and ours are similar on one other point, the calcium dissolution in pore water (see section 4.2.3). They observed a stable concentration of Ca<sup>2+</sup> in pore water after few saturation cycles (4 cycles), equals to 0.6 mg L<sup>-1</sup> using ionic chromatography. In comparison, we observe a Ca<sup>2+</sup> stable concentration few minutes (Figure 5a) after the CO<sub>2</sub> injection (around 20 min), equals to 0.4 mg L<sup>-1</sup>.

### Influence of CO<sub>2</sub> on the conductivity

#### *Surface conductivity*

The electrical conductivity of clay-free sandstones (as sample S1) or pure limestones (as samples L1 and L2) is assumed to have a negligible surface con-

ductivity contribution. Indeed, the effects of surface conductivity is usually neglected in limestones. At high salinity, the surface conductivity can be neglected. In order to determine if this is the case here, we performed electrical conductivity measurements on the three core samples at different pore water conductivities (Figure 3). We see for all samples the high salinity asymptotic behavior (Eq. 6) for which the pore water conductivity dominates (from  $\sigma_w/F = 1.4 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$  for the limestones L1 and L2 and  $\sigma_w/F = 2.2 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$  for the sandstone S1, if we consider that the pore water conductivity dominates when  $\sigma_s < 0.05 \sigma_w/F$ ) and the low salinity behavior for which surface conductivity dominates. Then, the surface conductivity for the limestones is equal to  $\sigma_s = 7.0 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ . For the Fontainebleau sandstone, the surface conductivity has been calculated following the formula given in Revil *et al.* (2014), using the formation factor and the porosity, and is equal to  $\sigma_s = 1.1 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ . The intrinsic formation factor is equal to 11.9 and 51.6 for the limestones and the sandstone respectively.

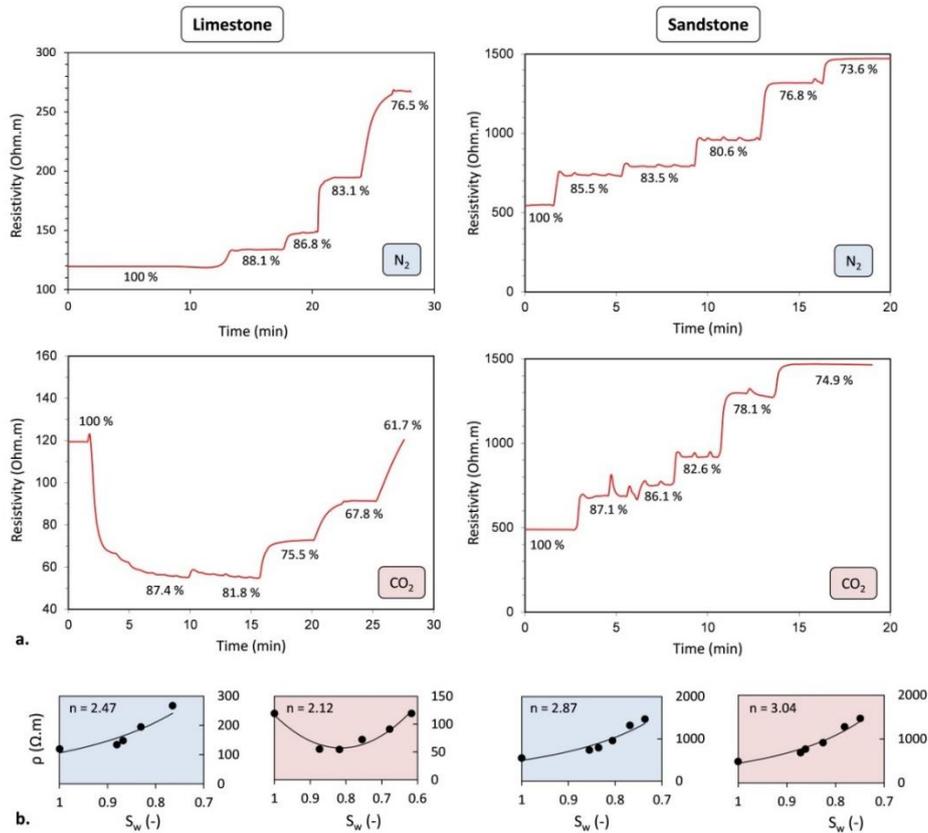


**Figure 3.** Conductivity of the samples versus  $\sigma_w/F$  at full saturation. Data (black circles) are fitted with the model (plain line) of Waxman and Smits (1968). The surface conductivity  $\sigma_s$  is equal to a)  $7.0 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$  in the limestones L1 and L2 and b)  $1.1 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$  in the sandstone S1. Note that we decide to neglect surface conductivity effects when  $\sigma_s \leq 0.05 \sigma_w/F$ .

### *Second Archie's exponent in a brine-gas system*

The rock resistivity of two samples (one pure limestone, L1, and one sandstone, S1) was measured during a drainage process. We used these two types of rocks with the goal of determining the influence of  $\text{CO}_2$  on the rock conductivity in presence of carbonates. In contrast silica materials are not expected to react in presence of  $\text{CO}_2$ . Both drainage experiments were first performed using nitrogen acting as neutral gas. Then, these drainage experiments were performed again using carbon dioxide (Figure 4a). In all these experiments, the salinity of the pore water is equal to  $8.55 \text{ mMol L}^{-1}$  of NaCl ( $\sigma_w = 9.0 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ ) in each case. As expected, the rock conductivity and the water saturation are related to each other

by a power law (Eq. 5) under nitrogen conditions (Archie, 1924). Eq. 5 is indeed valid in this case since as shown in Section 4.2, the surface conductivity can be safely neglected for the salinity used in our experiment. We obtain  $n = 3.07$  and  $n = 3.30$  for samples L1 and S1, respectively (Figure 4b). Under carbon dioxide conditions,  $n = 3.77$  for S1, while  $n$  cannot be directly estimated for L1 without pore water conductivity corrections, due to the resistivity decrease during the first part of drainage (between  $S_w = 1$  and  $S_w = 0.818$ ). The same phenomenon was previously observed in Le Roux *et al.* (2013). A significant decrease of resistivity is observed in this case when carbon dioxide is injected in carbonate rocks, until the equilibrium of the  $\text{CO}_2$ -brine-calcite system is reached.

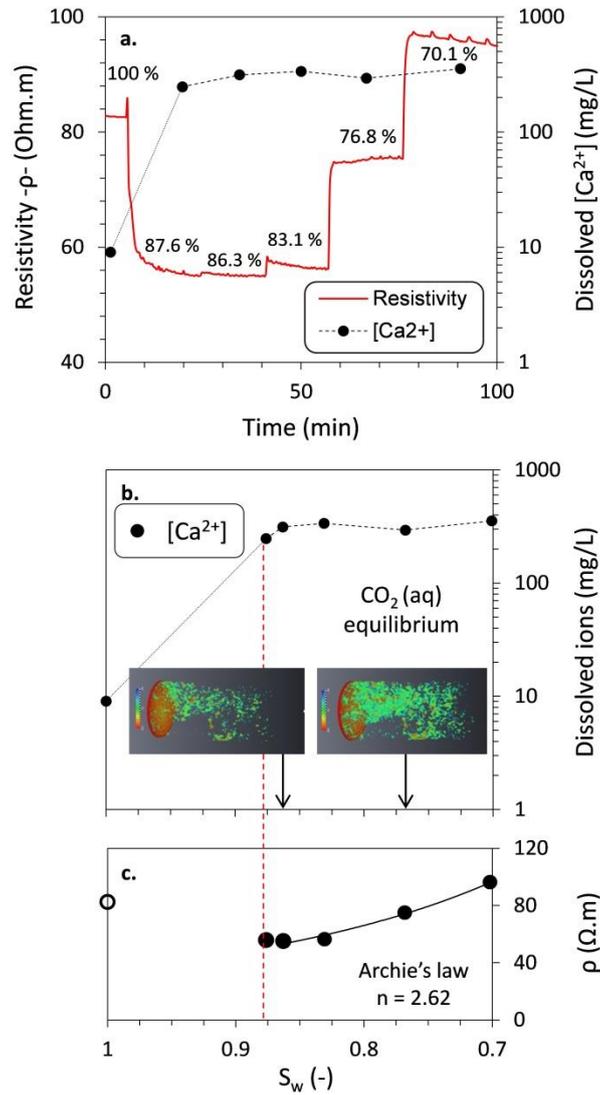


**Figure 4.** Resistivity  $\rho$  (with  $\rho = 1/\sigma$ ) during drainage under  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  conditions a) in the limestone L1 (left column) and the sandstone S1 (right column). b) When  $\text{N}_2$  is injected, the resistivity follows the Eq.5 in both rocks (surface conductivity can be neglected), while it is not the case in the presence of  $\text{CO}_2$  for the limestone (the pore fluid conductivity has to be corrected). Note that the resistivity of the full brine saturated sample is equal to the resistivity of the sample saturated by 61.7 % of brine and 38.3 % of  $\text{CO}_2$ . The brine is composed of  $8.55 \text{ mMol L}^{-1} \text{ NaCl}$  ( $\sigma_w = 9.1 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$ ) in each case.

This conductivity increase can be associated with a change in the pore water conductivity related to  $\text{CO}_2$  dissolution (Lindsay, 1979; Plummer *et al.*, 1979; Rasmuson *et al.*, 1990). The dissolution of  $\text{CO}_2$  in the pore water can be written as,



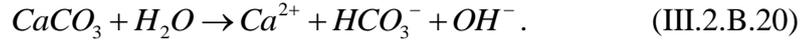
These ionic species (bicarbonate and carbonate) influence the pore water conductivity in a given set of conditions, and, thereby, the electrical rock conductivity. This reaction holds also in sandstones. However, in the same experimental conditions (temperature and pore pressure), the electrical rock resistivity during drainage has the same trend in the sandstone S1 using  $N_2$  or  $CO_2$ . From these observations, the dissolution of  $CO_2$  cannot be the mechanism controlling the electrical rock conductivity change in carbonates. Next, we investigate the influence of the dissolution of calcite regarding the observed change in the electrical conductivity.



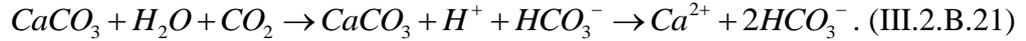
**Figure 5.** Influence of calcite dissolution on the resistivity during drainage under  $CO_2$  conditions. a) Resistivity of the sample L2 during the drainage phase, with a brine concentration equals to  $17.1 \text{ mMol L}^{-1}$  before  $CO_2$  injection, associated with b) calcite dissolution into the pore water for each saturation step. Two tomograms show the gas phase for two water saturation steps (0.863 and 0.768).  $CO_2$  equilibrium is reached at the first drainage step ( $S_w = 0.876$ ), allowing to calculate c) the saturation Archie's exponent ( $n = 2.62$ ).

#### *Calcite dissolution in a brine- $CO_2$ system*

A drainage experience in carbonate using CO<sub>2</sub> has been performed with sample L2 with an initial NaCl concentration equals to 0.017 Mol L<sup>-1</sup>. From Eq. 17, the formation of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sup>+</sup> leads to chemical reactions responsible to the dissolution of calcite (Talman *et al.*, 1990),



Although H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O reaction with calcite occur simultaneously throughout (far from equilibrium, as well as at equilibrium), the calcite dissolution is dominated by reaction with single species as a function of pH and CO<sub>2</sub> partial pressure (Plummer *et al.*, 1979). The reaction of calcite with water is not considered in our dissolution rate, because it occurs when  $p_{CO_2} \leq 0.01$  MPa (Plummer *et al.*, 1979), which is significantly lower than the CO<sub>2</sub> partial pressure in our system. Then, dissolution of calcite is determined by the overall reaction,



We test now the assumption that this change is responsible for the observed conductivity change. To check our assumption, we analyzed the changes of the concentration of Ca<sup>2+</sup> (the main cations in the pore water) by ionic chromatography at different saturations (Figure 5). The initial calcium content (at  $S_w = 1$ ) is about 10 mg L<sup>-1</sup> (when the brine is equilibrated with the surface of the rock), whereas its final concentration (during drainage) is close to 350 mg L<sup>-1</sup>. This is forty times higher than the initial concentration. The Ca<sup>2+</sup> equilibrium in the pore water is reached at the end of the second desaturation step ( $S_w \approx 0.863$ ). At the same time, the electrical rock resistivity reaches its lower value during this drainage step (Figure 5a). When the Ca<sup>2+</sup> equilibrium is reached, the resistivity increases implying that the concentration of dissolved Ca<sup>2+</sup> has an important role in the resistivity variation of a partially saturated carbonate sample. This result is not however consistent with the studies of Dreybrodt *et al.*, (1997) and Lide (2003) which argue that resistivity modifications in pore water are mostly related to CO<sub>2</sub> dissolution in water than calcite dissolution due to the high value of gas dissolution kinetic of CO<sub>2</sub> for the first ones, and due to the higher value of H<sup>+</sup> ionic conductivity than Ca<sup>2+</sup> ionic conductivity for the second one.

In order to go one step further in our analysis, we performed a numerical simulation test with the software PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) of the evolution of the overall dissolution reactions in the sandstone S1 and the limestones L2, using experimental CO<sub>2</sub> partial pressures and brine concentration (Figure 7).

As expected from Eq. 17, the CO<sub>2</sub> dissolution in pore water (Eq. 17) is the only reason of the presence of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the pore fluid (Figure 7a). Note that the negligible concentration of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Eq. 17) is explained by the low value of the pH during drainage (Figure 7c). The presence of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and H<sup>+</sup> have a low impact on the overall ionic strength of the pore fluid (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0.6 %; H<sup>+</sup>: 0.6 %; Na<sup>+</sup>: 49.4 %; Cl<sup>-</sup>: 49.6 %).

On the contrary, the overall reaction leading to the dissolution of calcite in presence of CO<sub>2</sub> lead to high concentrations of Ca<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> with respect to what is expected from Eq. 21 in the pore fluid (Figure 7b). The simulation seems applicable to our system. Data (obtained using ionic chromatography) and simulated value of Ca<sup>2+</sup> dissolution are consistent in the limestone L2 (Figure 7b). Ca<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> have a high impact on the overall ionic strength of the pore fluid (Ca<sup>2+</sup>: 46.2 %; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 25.0 %; H<sup>+</sup>: negligible; Na<sup>+</sup>: 14.4 %; Cl<sup>-</sup>: 14.4 %). Then, the conductivity of pore water seems controlled by the calcite dissolution in our case, particularly by the high contribution of Ca<sup>2+</sup> on the overall ionic strength of the pore water.

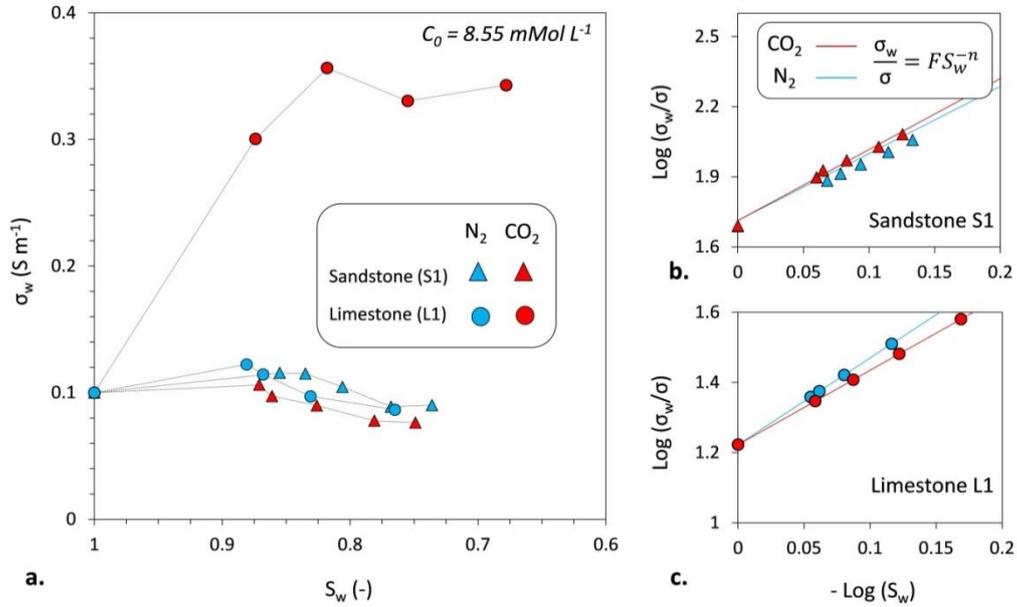
Moreover, the electrical rock conductivity is related to the saturation by Eq. 5 when the Ca<sup>2+</sup> equilibrium is reached. At the saturation  $S_w \approx 0.863$ , we determine the saturation exponent  $n = 2.85$ . This value of the saturation exponent is close than the exponent calculated under nitrogen conditions ( $n = 3.10$ ).

#### *Pore water conductivity*

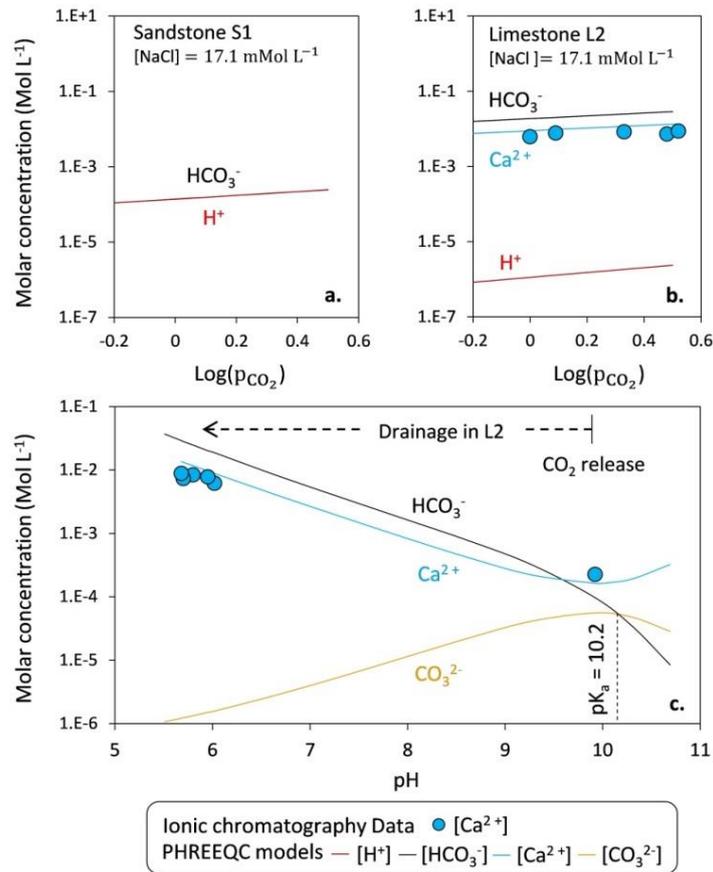
In section 4.1, we observe that the porosity does not change in a carbonate-brine system in presence of CO<sub>2</sub>, at ambient temperature and with a pore pressure in the range 0.1-0.4 MPa. The formation factor ( $F$ ) and the saturation exponent ( $n$ ) remain also the same. The formula proposed by Le Roux *et al.*, (2013) is applicable in our case when surface conductivity can be neglected (see section 4.2.1). We can use this model to us to calculate the pore water conductivity (Eq. 7) relative to the experiments presented in Figure 4. In presence of N<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>, the pore water conductivity remains the same during drainage in the sandstone S1 (Figure 6a). With an initial NaCl brine concentration ( $C_0$ ) equals to 8.55 mMol L<sup>-1</sup>, the initial pore water conductivity is equal to 0.9 S m<sup>-1</sup> at  $S_w = 1$ , whereas it is also around 0.09 S m<sup>-1</sup> at  $S_w = 0.74$  in each case.

For limestone L1, the pore water conductivity is also around 0.09 S m<sup>-1</sup> in presence of N<sub>2</sub> in the saturation range  $S_w = 0.75-1$ . This is not the case in presence of CO<sub>2</sub>. As shown above (see section 4.2.3) the pore water conductivity is controlled both by the calcite dissolution and the presence of Ca<sup>2+</sup> in pore water. Its value increases in the saturation range 1-0.82 to reach a stable value around 0.26 S m<sup>-1</sup> in the saturation range 0.82-0.67. Then, the rock conductivity is related to the saturation by the same power law in the sandstone S1 (Figure 6b) and in the lime-

stone L1 (Figure 6c), in presence of N<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>, adding pore fluid conductivity corrections.



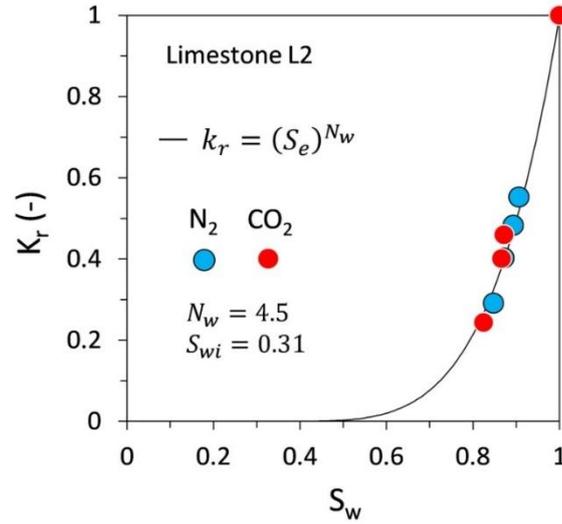
**Figure 6.** Pore water conductivity during the drainage a) under CO<sub>2</sub> (red symbols) and N<sub>2</sub> (blue symbols) conditions, calculated using Eq. 7, for the limestone L1 (circles) and the sandstone S1 (triangles). The initial NaCl brine concentration is 8.55 mMol L<sup>-1</sup>. b-c) Rock conductivity dependence of pore water conductivity for the sandstone S1 (upper graph) and the limestone L1 (lower graph). Models (blue and red lines) are calculated using Eq. 5.



**Figure 7.** Simulated molar concentration (using PHREEQC) of dissolved ions versus  $\text{CO}_2$  partial pressure during drainage a) in the sandstone S1, following the reaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  and b) in the limestone L2, following the global reaction  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ . The model fits very well with data of dissolved  $\text{Ca}^{2+}$  (blue circles) measured using ionic chromatography and predicts c) a drastic decrease of  $\text{CO}_3^{2-}$  during drainage and an increase of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  due to the pH decrease.

## **$\text{CO}_2$ effects on electrokinetic properties**

We evaluate now the influence of  $\text{CO}_2$  on the streaming potential in porous media. The fitting parameters are the saturation Archie's exponent ( $n$ ) and the Corey exponent ( $N_w$ ), which are both determined using Eq. 5 (assuming that the surface conductivity is negligible) and water relative permeability curves with drainage data (Figure 8), respectively. These parameters will be used to establish a predictive curve for the streaming potential based on the Helmholtz-Smoluchowski equation (section 4.3.1) and the relative streaming potential coupling coefficient model (Eq. 15).



**Figure 8.** Water relative permeability data during drainage using  $N_2$  (blue circles) and  $CO_2$  (red circles) for the limestone L2. In each case, the Corey exponent ( $N_w$ ) is equal to 4.5.

### *Streaming potential model*

Drainage processes under  $N_2$  and  $CO_2$  conditions have been performed on the core samples L1 and L2 (Figure 8) to determine their relative permeability ( $k_r$ ) curves. In turn, these curves are fitted with the relative permeability model ( $k_r = S_e^{N_w}$ ) of Brooks and Corey (1964) and we obtain the same value of the Corey exponent  $N_w = 4.5$  for the two core samples. At each saturation step, the voltage and the pressure difference between the inlet and the outlet face are recorded (Figure 9a-b). The ratio between the pressure difference and the voltage (in other words, the streaming potential coupling coefficient, see Eq. 10) is negative. We focus on streaming potential data under unsaturated conditions in a limestone (L1 with  $N_2$  and L2 with  $CO_2$ ). We propose to modify Eq. 10 as,

$$C(S_w) = \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_{J=0} = \frac{\Delta V_{t-1} - \Delta V_t}{\Delta p_{t-1} - \Delta p_t}, \quad (\text{III.2.B.22})$$

$$\Delta V_t = \Delta V_{t-1} \left[ C(S_w) (\Delta p_{t-1} - \Delta p_t) \right]. \quad (\text{III.2.B.23})$$

Combining Eq. 15 and Eq. 23 leads to,

$$\Delta V_t = \Delta V_{t-1} \left[ \frac{C_{sat} S_e^{N_w}}{S_w^{n+1}} (\Delta p_{t-1} - \Delta p_t) \right]. \quad (\text{III.2.B.24})$$

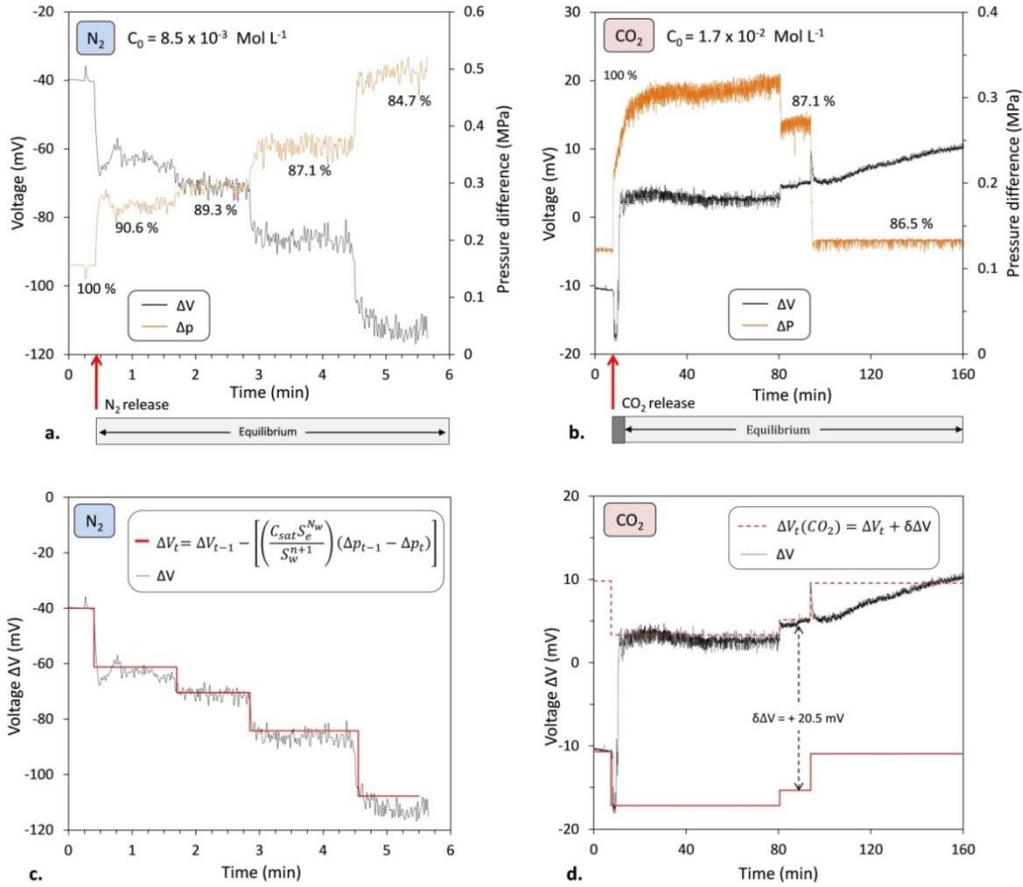
The streaming potential at a given time  $\Delta V_t$  (V) is now connected to the water saturation  $S_w$  and the streaming potential coupling coefficient at full saturation  $C_{sat}$ . This model is fitted with experimental data in the Figure 9c-d, under nitrogen and carbon dioxide conditions. On one hand, the model fits quite well with data when the non-polar phase is nitrogen (red line, Figure 9c). The initial streaming potential ( $V_0$ , at  $S_w = 1$ ) is equal to -40 mV for a brine salinity equals to 8.55 mMol L<sup>-1</sup>. On the other hand, the model does not fit with data when carbon dioxide is injected (red line, Figure 9d). The model seems only valid before and few seconds after the CO<sub>2</sub> injection. There is a voltage drop immediately after the injection traduced by a brutally increase of the observed streaming potential. However, it is possible to translate the model and fits it with data after the CO<sub>2</sub> injection, using a given streaming potential difference  $\delta\Delta V$  equals to +20.5 mV (red dashed line in the Figure 9d) as,

$$\Delta V_t(CO_2) = \Delta V_t + \delta\Delta V . \quad (\text{III.2.B.25})$$

We saw in section 4.2.4 that the pore water conductivity brutally increases after the CO<sub>2</sub> release until reach a stable value quickly. This effect probably explains the voltage drop after the injection. The model fits quite well when the pore water is at the equilibrium with the solid phase. That means that the relative streaming potential coupling coefficient model of Revil *et al.* (2007) is also valid using CO<sub>2</sub> and not only with an inert gas (such as N<sub>2</sub>) as tested in Cherubini *et al.*, (2018).

**Table 2.** Ionic strength, streaming potential coupling coefficient ( $C_{sat}$ ) and zeta potential ( $\zeta$ ) of the saturated sample L2 for two drainage experiments, before and after the CO<sub>2</sub> injection. The zeta potential is calculated from Eq. 11.

Sample L2	Ionic strength (mMol L <sup>-1</sup> )		$C_{sat}$ (nV Pa <sup>-1</sup> )		$\zeta$ (mV)	
	Before CO <sub>2</sub>	After CO <sub>2</sub>	Before CO <sub>2</sub>	After CO <sub>2</sub>	Before CO <sub>2</sub>	After CO <sub>2</sub>
Drainage 1	1.7	41.5	-546.0	-25.5	-23.9	-18.7
Drainage 2	17.1	58.6	-72.6	-15.0	-22.1	-15.6



**Figure 9.** Streaming potential during drainage in the limestone L2. a-b) Voltage (black line) and pressure difference (orange line) relationships in a brine-N<sub>2</sub> (a) and a brine-CO<sub>2</sub> (b) system, for different saturation steps at NaCl brine concentrations respectively equal to 8.55 mMol L<sup>-1</sup> and 17.1 mMol L<sup>-1</sup>. c-d) Voltage during the drainage associated to the theoretical voltage calculated using Eq. 24 (red line) under c) N<sub>2</sub> and d) CO<sub>2</sub> conditions. The red dashed line represents the theoretical model based on Eq. 10 and Eqs. 14-15. The potential difference  $\delta\Delta V$  between the two models is equal to 20.5 mV.

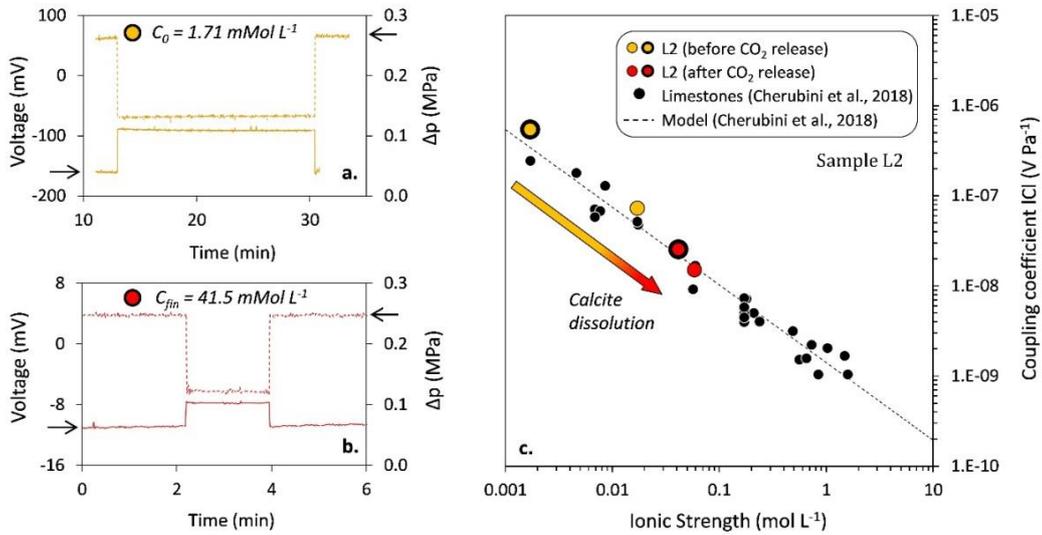
### *Influence of calcite dissolution on $C_{sat}$*

The streaming potential coupling coefficient has been calculated before and after CO<sub>2</sub> release during two drainage experiments on the sample L2 (Figure 10). Its magnitude decreases from -546.0 nV Pa<sup>-1</sup> to -25.5 nV Pa<sup>-1</sup> and from -72.6 nV Pa<sup>-1</sup> to -15.0 nV Pa<sup>-1</sup> when the initial brine concentrations are respectively equal to 1.7 mMol L<sup>-1</sup> and 17.1 mMol L<sup>-1</sup> (Table 2). The initial brine concentration is known (brine prepared in laboratory) whereas the final concentration has been determined using ionic chromatography and PHREEQC. Initial (yellow circles) and final (red circles) data of the streaming potential coupling coefficient (at  $S_w = 1$ ) are represented in the Figure 10c, and are closed to the trend connecting  $C_{sat}$  and the ionic strength in carbonates (Cherubini *et al.*, 2018). As expected, the use of CO<sub>2</sub> has a real impact on the value of  $C_{sat}$  because of calcite dissolution. Although we lead drainage in carbonates using CO<sub>2</sub> only twice, we saw at a first

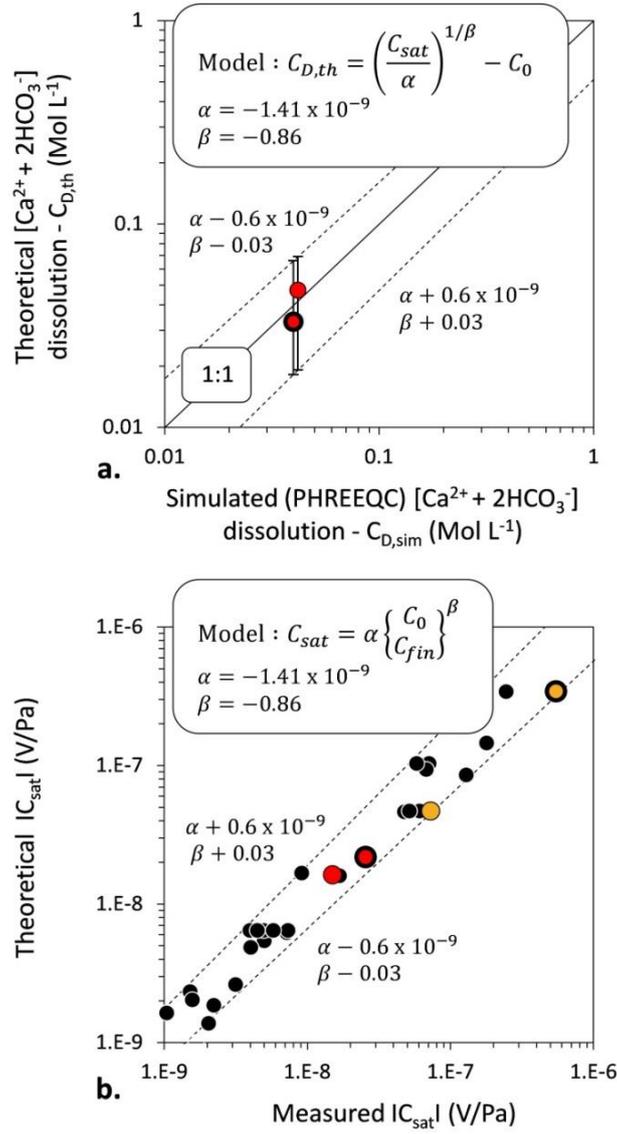
glance that the streaming potential coupling coefficient could be an interesting tool, alternatively to costly methods to determine the dissolution rate after CO<sub>2</sub> injection in carbonates. By subtracting the initial brine concentration to the final brine concentration after CO<sub>2</sub> release calculated from streaming potential measurements, we obtain,

$$C_{D,th} = \left( \frac{C_{sat}}{\alpha} \right)^{1/\beta} - C_0, \quad (\text{III.2.B.26})$$

with  $C_0$  (Mol L<sup>-1</sup>) the initial brine concentration and  $C_{D,th}$  (Mol L<sup>-1</sup>) the theoretical dissolution rate calculated from streaming potential measurements. The fitting parameters  $\alpha = -1.41 \times 10^{-9} \pm 0.60 \times 10^{-9}$  and  $\beta = -0.86 \pm 0.03$  are defined from the study of Cherubini *et al.* (2018) (see Figure 11b). The dissolution rate is in the same range in spite of the initial brine concentration ( $C_{D,th} = 42$  mMol L<sup>-1</sup> and  $C_{D,th} = 40$  mMol L<sup>-1</sup> for  $C_0 = 17.1$  mMol L<sup>-1</sup> and  $C_0 = 1.7$  mMol L<sup>-1</sup> respectively). In both case, the theoretical dissolution rate calculated from streaming potential measurements is in the same range than values obtained using PHREEQC (Figure 11a).



**Figure 10.** Streaming potential coupling coefficient at full saturation in the limestone L2 a) before CO<sub>2</sub> release ( $C_{sat} = -5.46 \times 10^{-7}$  V Pa<sup>-1</sup>) and b) after CO<sub>2</sub> release ( $C_{sat} = -2.55 \times 10^{-8}$  V Pa<sup>-1</sup>). The initial NaCl brine concentration is equal to 1.71 mMol L<sup>-1</sup>, whereas the total ionic strength after dissolution equals 41.5 mMol L<sup>-1</sup>. c) These results are compared to the absolute values of streaming potential coupling coefficient data (black circles) and model (dashed line) obtained in carbonate rocks by Cherubini *et al.* (2018), using NaCl brines, at full saturation.



**Figure 11.** Measured versus theoretical  $[\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-]$  dissolution after  $\text{CO}_2$  release in the limestone L2. a) The theoretical dissolution is calculated using Eq. 26, with  $\alpha = -1.41 \times 10^{-9}$  and  $\beta = -0.86$  (values from Cherubini *et al.*, 2018). Using two initial NaCl brine concentrations ( $C_0 = 1.71 \text{ mMol L}^{-1}$  (orange circle, thick border) and  $C_0 = 17.1 \text{ mMol L}^{-1}$  (orange circle, thin border)), the streaming potential coupling coefficient is respectively equals to  $C_{sat} = -25.5 \text{ nV/Pa}$  and  $C_{sat} = -15.0 \text{ nV/Pa}$  after  $\text{CO}_2$  release. b) The error bars in the upper figure are determined using the streaming potential coupling coefficient data of Cherubini *et al.*, (2018) with their uncertainty.

### *Zeta potential on the calcite-water interface*

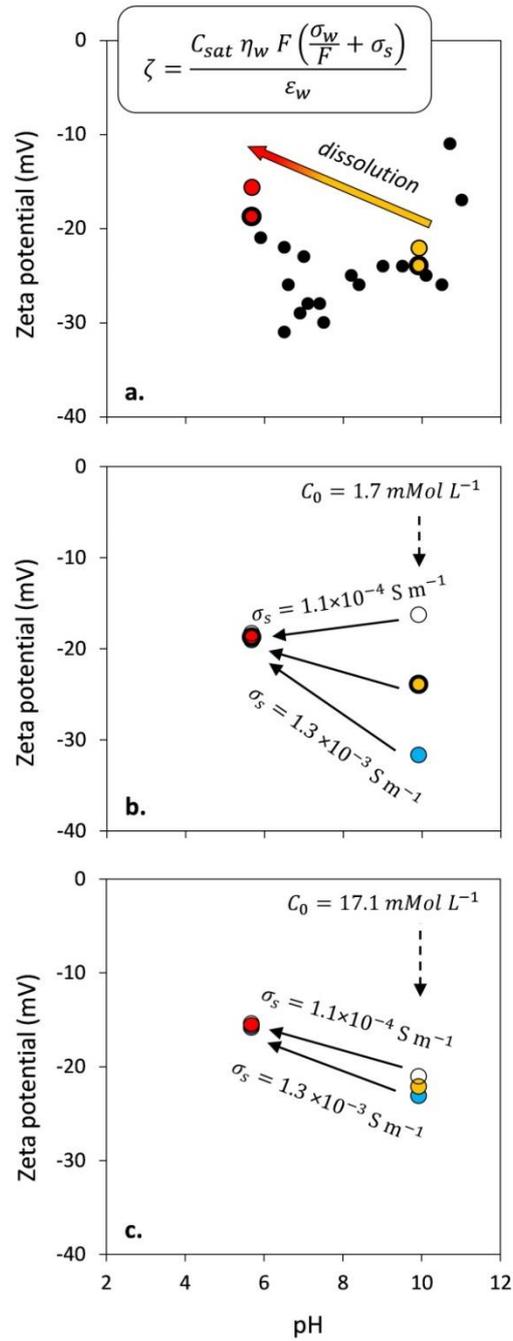
The zeta potential calculated from streaming potential coupling coefficient data (Eq. 11) presents a decrease in magnitude after dissolution, when the ionic strength increases (Table 2) in both drainage cases. The magnitude of the zeta potential decreases from  $-23.9 \text{ mV}$  to  $-18.7 \text{ mV}$  with an initial brine concentration of  $1.7 \text{ mMol L}^{-1}$  and from  $-22.1 \text{ mV}$  to  $-15.6 \text{ mV}$  for an initial concentration equals to  $17.1 \text{ mMol L}^{-1}$ . This decrease in magnitude was expected for limestones

(Li *et al.*, 2016; Cherubini *et al.*, 2018). Indeed, it is expected to increase with the pH in the pH range 5.5-10 (Figure 12a). However, it is complicated to dissociate the effects of pH and ionic strength on the zeta potential magnitude. Li *et al.* (2016) showed a slight decrease of the zeta potential magnitude at constant brine concentration, assuming that the influence of the calcite dissolution is negligible under atmospheric CO<sub>2</sub> partial pressure conditions ( $p_{CO_2} = 10^{-1.43}$  kPa). We question this assumption using PHREEQC. Indeed, at  $p_{CO_2} = 10^{-1.43}$  kPa, the ionic strength of the dissolution term [Ca<sup>2+</sup> + 2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] is equal to 1.5 mMol L<sup>-1</sup>, which represents 60 % of the total ionic strength of the aqueous solution (2.5 mMol L<sup>-1</sup>) when the initial NaCl concentration is equal to 1.0 mMol L<sup>-1</sup>, hence the need to store the aqueous solutions in glassware to avoid equilibrating chemical processes with atmospheric components (particularly the CO<sub>2</sub>). In comparison, Guichet *et al.* (2006) showed a quite stable zeta potential (however with a significant data dispersion) in the pH range 5.5-10 (Figure 12a) on a silica sand containing 2 % of calcite.

Guichet *et al.* (2006) measured scattered zeta potential values for pH higher than 10.5 and assumed that this scattering is related to calcite precipitation (Figure 12a). As seen previously in this study and in Li *et al.* (2016) this scattering does not seem to be due to the calcite-water interface, but from the decrease in permeability, as they suggested. This assumption is consistent with the following equation, combining Eq. 11 and Eq. 13, as,

$$\zeta = -\frac{k\hat{Q}_v F}{\varepsilon}. \quad (\text{III.2.B.27})$$

However, they performed their experiments on a sand characterized by a very low value of the surface conductivity ( $\sigma_s = 1.1 \times 10^{-4}$  S m<sup>-1</sup>) using a CaCl<sub>2</sub> electrolyte with a concentration equals to  $2.0 \times 10^{-3}$  Mol L<sup>-1</sup>. We represent the values of the zeta potential of the sample L2 assuming surface conductivity variations (Figure 12b-c). We take the values of  $\sigma_s = 1.1 \times 10^{-4}$  S m<sup>-1</sup> (Guichet *et al.*, 2006; represented by the white circles) and  $\sigma_s = 1.3 \times 10^{-3}$  S m<sup>-1</sup> (Li *et al.*, 2016; represented by the blue circles) for initial brine concentrations equal to  $1.7 \times 10^{-3}$  Mol L<sup>-1</sup> (Figure 12b) and  $17.1 \times 10^{-3}$  Mol L<sup>-1</sup> (Figure 12c). For low concentrations (Figure 12b) the magnitude of the zeta potential is highly influenced by the surface conductivity effects, which is not true for higher concentrations (Figure 12c). This phenomenon could explain the scattered zeta potential values measured by Guichet *et al.* (2006) because of the probable decrease of the electrolyte concentration due to calcite precipitation at high pH values (> 10.5).



**Figure 12.** Variations of the zeta potential as a function of pH. a) Our data are presented in colored circles showing the influence of dissolution on the magnitude of the zeta potential. Data of Guichet *et al.* (2006) are also represented (black circles) at constant ionic strength of the aqueous solution ( $2.0 \times 10^{-3} \text{ Mol L}^{-1}$ ) using a  $\text{CaCl}_2$  electrolyte. Their measurements were performed with a sand composed of 98 % of quartz and 2 % of calcite. b-c) Check of the sensitiveness of zeta potential for various surface conductivities in the pH range 5.5-10 for initial brine concentrations ( $C_0$ ) equals to  $1.7 \text{ mMol L}^{-1}$  and  $17.1 \text{ mMol L}^{-1}$  respectively. The values of  $1.1 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$  is taken from Guichet *et al.* (2006) whereas the value of  $1.3 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$  is from Li *et al.* (2016). Note that the surface conductivity of our sample L2 before drainage (orange circle) is equal to  $7.0 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ .

## Conclusion

Electrical and electrokinetic measurements were performed in this study to investigate the impact of CO<sub>2</sub> during drainage in carbonate rocks. Electrical conductivity measurements are also performed during drainage with N<sub>2</sub> (neutral gas) and CO<sub>2</sub> in a sandstone (chemically neutral rock) and limestones.

In a pure limestone, the rock conductivity increases when the saturation decreases until the pore water equilibrium is reached, when the non-wetting phase is composed of CO<sub>2</sub>. The pore water conductivity does not vary during drainage in a pure sandstone whatever the non-wetting phase (N<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>). This assumption is also true in a limestone in presence of N<sub>2</sub> only. The presence of CO<sub>2</sub> has a drastic impact regarding the conductivity of the pore water. Two main phenomena are tested to explain this increase of pore water conductivity in presence of CO<sub>2</sub> in carbonates. The change in Ca<sup>2+</sup> in the pore water during drainage with CO<sub>2</sub> in a limestone explains the change in the pore water conductivity. Indeed, the ionic strength of water is dominated by the presence of Ca<sup>2+</sup> when calcite dissolution occurred.

Electrokinetic properties are also impacted by the presence of CO<sub>2</sub> in carbonates. The dissolution of calcite after a CO<sub>2</sub> release leads to a decrease of the magnitude of the streaming potential coupling coefficient due to the increase of the water ionic strength (and thereby the increase of brine conductivity) in agreement with the prediction of the Helmholtz-Smoluchowski theory. The streaming potential coupling coefficient seems to be a potentially interesting tool to estimate brine concentrations after a CO<sub>2</sub> release in carbonates, and thereby, a tool to estimate dissolution rates. Moreover, we can expect to use this parameter in order to detect CO<sub>2</sub> leakages from storage sites.

The zeta potential magnitude decreases during calcite dissolution after a CO<sub>2</sub> release in the pH range 5.5-10. However, the magnitude of the zeta potential is highly influenced by the value taken for the surface conductivity in the equations. Moreover, low salinity brines (concentration smaller than 10 mMol L<sup>-1</sup>) should be store in glassware to avoid equilibrating chemical processes with atmospheric CO<sub>2</sub>. The dissolution rate of the complex [Ca<sup>2+</sup> + 2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] is equal to 1.5 mMol L<sup>-1</sup> (using PHREEQC) with  $p_{CO_2} = 10^{-1.43}$  kPa.

## Acknowledgements

This research has been supported by IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison, France. The contribution of A. Revil is supported by the University of Melbourne through a project funded by the Commonwealth of Australia (contract CR-2016-UNIV.MELBOURNE-147672-UMR5275).. We also thank Anélia Petit from ENSEGID and Claire Lix from IFPEN for their time. The experimental data and

petrophysical analysis used in this study are available to the public from the authors upon request ([aurelien.cherubini@ifpen.fr](mailto:aurelien.cherubini@ifpen.fr)).

## References

- Alroudhan, A., Vinogradov, J., & Jackson, M. D. (2016). Zeta potential of intact natural limestone: Impact of potential-determining ions Ca, Mg and SO<sub>4</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 493, 83-98. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.068>
- Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 146, 54-61. <https://doi.org/10.2118/942054-G>
- Aubert, M., & Yéné Atanga, Q. (1996). Self-Potential method in hydrogeological exploration of volcanic areas. *Groundwater*, 34(6), 1010-1016. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1996.tb02166.x>
- Auffray, B., Garcia, B., Lienemann, C. P., Sorbier, L., & Cerepi, A. (2016). Zn(II), Mn(II) and Sr(II) behavior in a natural carbonate reservoir system. Part II: Impact of geological CO<sub>2</sub> storage conditions. *Oil & Gas Science and Technology*, 71, 48. <https://doi.org/10.2516/ogst/2015043>
- Bachu, S., Gunter, W. D., & Perkins, E. H. (1994). Aquifer disposal of CO<sub>2</sub> – hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion and Management*, 35, 269-279. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(94\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0196-8904(94)90060-4)
- Benson, S. M., & Cole D. R. (2008). CO<sub>2</sub> sequestration in deep sedimentary formations. *Elements*, 4(5), 325-331. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.325>
- Brooks, R. H., & Corey, A. T. (1964). Hydraulic Properties of Porous Media. *Hydrology Papers*, 3, Colorado State University.
- Cerepi, A., Cherubini, A., Garcia, B., Deschamps, H., & Revil, A. (2017). Streaming potential coupling coefficient in unsaturated carbonate rocks. *Geophysical Journal International*, 210, Issue 1, 291-302. <https://doi.org/10.1093/gji/ggx162>
- Cherubini, A., Garcia, B., Cerepi, A., & Revil, A. (2018). Streaming potential coupling coefficient and transport properties of unsaturated carbonate rocks. *Vadose Zone Journal*, 17:180030. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.02.0030>
- Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, *et al.* (2013). The CO<sub>2</sub>-Vadose project: experimental study and modelling of CO<sub>2</sub> induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 128-140. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.008>
- Corwin, R. F., & Hoover, D. B. (1979). The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics*, 44, 226-245. <https://doi.org/10.1190/1.1440964>
- Darnet, M., Marquis, G., & Sailhac, P. (2003). Estimating aquifer hydraulic properties from the inversion of surface Streaming Potential (SP) anomalies. *Geophysical Research Letters*, 30(13), 1679. <https://doi.org/10.1029/2003GL017631>
- Dreybrodt, W., Eisenlohr, L., Madry, B., & Ringer, S. (1997). Precipitation kinetics of calcite in the system CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>: The conversion to CO<sub>2</sub> by the slow process H<sup>+</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> → CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O as a rate limiting step. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3897-3904. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00201-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00201-9)
- Dukhin, S. S., & Derjaguin, B. V. (1974). Electrokinetic phenomena. *Surface and Colloid Science*, 7, p. 322.
- El-Maghraby, R. M., & Blunt, M. J. (2013). Residual CO<sub>2</sub> trapping in Indiana limestone. *Environmental Science and Technology*, 47(1), 227-233. <https://doi.org/10.1021/es304166u>
- Garcia, B., Delaplace, P., Rouchon, V., Magnier, C., Loisy, C., Cohen, *et al.* (2013). The CO<sub>2</sub>-Vadose project: numerical modelling to perform a geochemical monitoring methodology in the vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 247-258. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.029>
- Giese, R., Henningses, J., Lüth, S., Morozovaa, D., Schmidt-Hattenberger, C., Würdemanna, *et al.* (2009). Monitoring at the CO<sub>2</sub>SINK site: a concept integrating geophysics, geochemistry and microbiology. *Energy Procedia*, 1, 2251-2259. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.293>

- Guichet, X., Jouniaux, L., & Catel, N. (2006). Modification of streaming potential by precipitation of calcite in a sand-water system: laboratory measurements in the pH range from 4 to 12. *Geophysical Journal International*, 166, 445–460. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2006.02922.x>
- Grigg, R. B., McPherson, B. J., & Svec, R. K. (2003). *Laboratory and model tests at reservoir conditions for CO<sub>2</sub>-brine-carbonate rock systems interactions*. Paper presented at 2nd Annual Carbon Sequestration Conference, Alexandria, Egypt.
- Helmholtz, H. (1879). Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 7, 337–382.
- Hunter, R. J. (1981). *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic, New York.
- Jackson, M. D. (2010). Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B7). <https://doi.org/10.1029/2009JB007092>
- Jenkins, C. R., Cook, P. J., Ennis-King, J., Undershultz, J., Boreham, C., Dance, T., et al. (2012). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(2), E35–E41. <https://doi.org/10.1073/pnas.1107255108>
- Jougnot, D., Linde, N., Revil, A., & Doussan, C. (2012). Derivation of soil-specific streaming potential electrical parameters from hydrodynamic characteristics of partially saturated soils. *Vadose Zone J.*, 11(1). <https://doi.org/10.2136/vzj2011.0086>
- Kiessling, D., Schmidt-Hattenberger, C., Schuett, H., Schilling, F., Krueger, K., Schoebel, B., et al. (2010). Geoelectrical methods for monitoring geological CO<sub>2</sub> storage: first results from cross-hole and surface-downhole measurements from the CO<sub>2</sub>SINK test site at Ketzin (Germany). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 816–826. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.05.001>
- Le Roux, O., Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Delaplace, P., Magnier, et al. (2013). The CO<sub>2</sub> Vadose project: Time lapse geoelectrical monitoring during CO<sub>2</sub> diffusion in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.03.016>
- Lewicki, J. L., Oldenburg, C. M., Dobeck, L., & Spangler, L. (2007). Surface CO<sub>2</sub> leakage during two shallow subsurface CO<sub>2</sub> releases. *Geophysical Research Letters*, 34 (24), L24402. <https://doi.org/10.1029/2007GL032047>
- Li, S., Leroy, P., Heberling, F., Devau, N., Jougnot, D., & Chiaberge, C. (2016). Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 468, 262–275. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.075>
- Lide, D. R. (2003). *Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Linde, N., Jougnot, D., Revil, A., Matthäi, S. K., Arora, T., Renard, D., & Doussan, C., (2007). Streaming current generation in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 34, L03306. <https://doi.org/10.1029/2006GL028878>
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley, New York.
- Liu, N., Liu, L., Qu, X., Yang, H., Wang, L., & Zhao, S. (2011). Genesis of authigenic carbonate minerals in the Upper Cretaceous reservoir, Honggang Anticline, Songliao Basin: A natural analog for mineral trapping of natural CO<sub>2</sub> storage. *Sedimentary Geology*, 237(3–4), 166–178. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2011.02.012>
- Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, et al. (2013). The CO<sub>2</sub>-Vadose project: dynamics of the natural CO<sub>2</sub> in a carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 97–112. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.017>
- Luquot, L., & Gouze, P. (2009). Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO<sub>2</sub> into carbonate Rocks. *Chemical Geology*, 265, 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.028>
- Moore, J. R., Glaser, S. D., & Frank Morrison, H. (2004). The streaming potential of liquid carbon dioxide in Berea sandstone. *Geophysical Research Letters*, 31, L17610. <https://doi.org/10.1029/2004GL020774>
- Naudet V., Revil, A., Bottero, J-Y., & Bégassat, P. (2003). Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophysical Research Letters*, 30, 2091, <https://doi.org/10.1029/2003GL018096>

- Naudet V., Revil, A., Rizzo, E., Bottero, J.-Y., & Bégassat, P. (2004). Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(1), 8-22. <https://doi.org/10.5194/hess-8-8-2004>
- Overbeek, J. Th. G. (1952). Electrochemistry of the electrical double layer. In: H. R. Kruyt, editor. *Colloids Science*, 1, 115-193.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2) : a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-Resources Investigations Report*, 99-4259. <https://doi.org/10.3133/wri994259>
- Perrier, F., & Morat, P. (2000). Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone. *Pure and Applied Geophysics*, 157, 785-810. <https://doi.org/10.1007/PL00001118>
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., & Wigley, T. M. L. (1979). Critical Review of the Kinetics of Calcite Dissolution and Precipitation. In: E. A. Jenne (Ed), *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, American Chemical Society, Symposium series, 93, 537-573.
- Rasmuson, A., Gimmi, T., & Flühler, H. (1990). Modeling reactive gas uptake, transport, and transformation in aggregated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1206-1213. <https://doi.org/10.2136/sssaj1990.03615995005400050002x>
- Revil, A. (2013). Effective conductivity and permittivity of unsaturated porous materials in the frequency range 1 mHz–1GHz. *Water Resources Research*, 49, 306-327. <https://doi.org/10.1029/2012WR012700>
- Revil, A., & Cerepi, A. (2004). Streaming potentials in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 31, L11605. <https://doi.org/10.1029/2004GL020140>
- Revil, A., Kessouri, P., & Torres-Verdín, C. (2014). Electrical conductivity, induced polarization, and permeability of the Fontainebleau sandstone. *Geophysics*, 79(5), D301-D318. <https://doi.org/10.1190/geo2014-0036.1>
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S., & Finsterle, S. (2007). Electrokinetic coupling in unsaturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 315-327. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.037>
- Revil, A., Pezard, P. A., & Glover, P. W. J. (1999). Streaming potential in porous media: 1. Theory of the zeta potential. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B9), 20021–20031. <https://doi.org/10.1029/1999JB900089>
- Schmidt-Hattenberger, C., Bergmann, P., Kießling, D., Krüger, K., Rücker, C., Schütt, H., & Ketzin Group (2011). Application of a vertical electrical resistivity array (VERA) for monitoring CO<sub>2</sub> migration at the Ketzin site: first performance evaluation. *Energy Procedia*, 4, 3363-3370. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.258>
- Shi, J. Q., & Durucan, S. (2005). CO<sub>2</sub> storage in deep unminable coal seams. *Oil & Gas Science and Technology*, 60(3), 547-558. <https://doi.org/10.2516/ogst:2005037>
- Strazisar, B. R., Wells, A. W., Rodney Diehl, J., Hammack, R. W., & Veloski, G. A. (2009). Near-surface monitoring for the ZERT shallow CO<sub>2</sub> injection project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 736-744. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.07.005>
- Talman S. J., Wiwchar B., Gunter W. D., & Scarge, C. M. (1990). Dissolution kinetics of calcite in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system along the steam saturation curve to 210°C. In R. J. Spencer & I. M. Chou (Eds.), *Fluid-Mineral Interactions: A tribute to H. P. Eugster*, Geochemical Society Special Publication, 2, 41-55.
- Waxman, M. H., & Smits, L. J. M. (1968). Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 8, 107-122. <https://doi.org/10.2118/1863-A>
- Würdemann, H., Möller, F., Kühn, M., Heidug, W., Christensen, N. P., Borm, G., & Schilling, F. R. (2010). CO<sub>2</sub>SINK-from site characterization and risk assessment to monitoring and verification. One year of operational experience with the field laboratory for CO<sub>2</sub> storage at Ketzin, Germany. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 938-951. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.08.010>
- Zhou, X., Lakkaraju, V. R., Apple, M., Dobeck, L. M., Gullickson, K., Shaw, J. A., et al. (2012). Experimental observation of signature changes in bulk soil electrical conductivity in response to engineered surface CO<sub>2</sub> leakage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 20-29. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.12.006>

## C. Utilisation de la méthode polarisation provoquée pour détecter les fuites souterraines de CO<sub>2</sub>: Effets sur la double couche électrique des carbonates

*“Spectral induced polarization in clay-free natural carbonates: The role of CO<sub>2</sub>”*

*Intended for publication in Geophysical Research Letters.*

A. Cherubini<sup>\*</sup>,<sup>1,2</sup> B. Garcia,<sup>1</sup> A. Cerepi<sup>2</sup> and A. Revil<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> IFP Energies Nouvelles—Geosciences Division, GeoFluids and Rocks Department, 92500 Rueil-Malmaison, France.

<sup>2</sup> EA 4592 ‘Géoressources et Environnement’, ENSEGID-Bordeaux INP, 33607 Pessac, France.

<sup>3</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, IRD, IFSTTAR, ISTerre, 38000 Grenoble, France.

<sup>4</sup> Université Savoie Mont Blanc, ISTerre, 73000 Chambéry, France.

### **Abstract.**

Minimally intrusive geophysical methods are required to monitor CO<sub>2</sub> leakages from underground storage reservoirs. We use the spectral induced polarization method to determine the pore water conductivity effects on the complex electrical conductivity, the normalized chargeability and the main relaxation time during drainage in a clay free limestone. We also show evidences that these parameters could be considered as polarization parameters of the diffuse layer in the pore water conductivity range  $10^{-3} - 10^0 \text{ S m}^{-1}$ , as mentioned in some studies. The dependence of these parameters with respect to the pH is also shown, which is the consequence of the CO<sub>2</sub> injection and calcite dissolution. Finally, from the present study and data of the literature, we define a relationship between the saturation ( $n$ ) and the quadrature ( $p$ ) exponents when the non-wetting phase is a gas.

## Introduction

CO<sub>2</sub> sequestration consists of storing in deep adapted formations (anticlines, saline aquifers, salt domes, coal seams). This approach is considered as a viable way to reduce the increase of CO<sub>2</sub> emissions in the atmosphere (Moore *et al.*, 2004; Benson & Cole, 2008). Along this path, it becomes important to develop monitoring technologies to follow potential CO<sub>2</sub> leakages. Several approaches are possible (Liu, 2012), as geochemical analysis (Carroll *et al.*, 2009), sonar-type methods (Brewer *et al.*, 2006) and geophysical methods. Among the geophysical methods, the spectral induced polarization (SIP) is interesting since it provides a good sensitivity to changes in water saturation (*e.g.*, Schmutz *et al.*, 2010) and interfacial chemistry (Revil & Sköld, 2011; Revil *et al.*, 2014). Induced polarization characterizes the ability of porous rocks to store reversibly electrical charges under the influence of a primary (applied) electrical field. In time domain induced polarization, the application of a primary field is responsible for a secondary electrical field which can be observed after the shutting down the primary current injected in the ground. .

Our goal in this paper is to develop experimental data in which the injection of gaseous CO<sub>2</sub> in a limestone core sample is monitored with induced polarization. These data will be contrasted with a similar experiment realized with N<sub>2</sub>. We are especially interested to test the influence of the pore water conductivity on (1) the quadrature conductivity, (2) the normalized chargeability, and (3) the main relaxation time defined by the peak of the quadrature conductivity. We will see that these parameters could be considered as true polarization parameters in a clay-free limestone, in the pore water conductivity range 10<sup>-3</sup> – 10<sup>0</sup> S m<sup>-1</sup>.

## The complex conductivity: Theory

In the frequency range 1 mHz – 10 kHz, and for rocks without metallic particles, we observe a dispersion mechanism in the in-phase conductivity and a quadrature conductivity. This polarization is related to the polarization of the electrical double layer around the grains, which carry on their surface an electrical double layer (*e.g.*, Börner, 1992; Revil, 2013; Weller *et al.*, 2013). For a linear, homogeneous, isotropic and time-invariant medium, the general constitutive equation is (Vinegar & Waxman, 1984),

$$\mathbf{J} = \sigma^* \mathbf{E}, \quad (\text{III.2.C.1})$$

where  $\mathbf{J}$  (A m<sup>-2</sup>) denotes the conduction current density and  $\mathbf{E}$  (V m<sup>-1</sup>) the electrical field. The complex conductivity  $\sigma^*$  (S m<sup>-1</sup>) is given by  $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$  where a main phase angle  $\varphi$  (rad) between the quadrature  $\sigma''$  (S m<sup>-1</sup>) and the in-phase  $\sigma'$  (S m<sup>-1</sup>) conductivities is given by  $\tan \varphi = \sigma'' / \sigma'$ . Considering a harmonic external

electrical field of the form  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(+i\omega t)$  ( $\omega$  denotes the angular frequency,  $\text{rad s}^{-1}$ ) applied to the porous material, the complex conductivity of the rock is given by (Revil *et al.*, 2017b),

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_\infty \left( 1 - M \int_0^\infty \frac{h(\tau)}{1 + (i\omega\tau)^{1/2}} d\tau \right) + i\omega\varepsilon_\infty. \quad (\text{III.2.C.2})$$

In these equations,  $i$  denotes the pure imaginary number and  $\varepsilon_\infty$  denotes the high frequency permittivity (in  $\text{F m}^{-1} = \text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$ ). This high frequency permittivity is actually the low frequency part of the Maxwell-Wagner polarization or the dielectric constant of the material in absence of Maxwell-Wagner polarization. The quantity  $M$  denotes the chargeability defined in equations (III.2.C.3) and (III.2.C.5)  $\tau$  is the main relaxation time (also called the time constant since corresponding to a diffusion process), and  $h(\tau)$  denotes a (normalized) probability density for the distribution of the (relaxation) time constants of the material and controlling the dispersion of the conductivity curve.

The chargeability  $M$  (dimensionless) and the normalized chargeability  $M_n$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) can be defined in terms of the characteristics of the conductivity dispersion curve (Seigel, 1959) as,

$$M = \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty}, \quad (\text{III.2.C.3})$$

$$M_n = \sigma_\infty - \sigma_0. \quad (\text{III.2.C.4})$$

The chargeability of the background is defined as the ratio between the normalized chargeability of the background and the instantaneous conductivity of the background material,

$$M = \frac{M_n}{\sigma_\infty} = \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty}. \quad (\text{III.2.C.5})$$

According to the dynamic Stern layer model developed by Revil (2012, 2013a, b), the normalized chargeability and instantaneous conductivity of the background material can be written as (Revil *et al.*, 2017a),

$$M_n = \frac{1}{F\phi} s_w^p \rho_g \lambda \text{CEC}, \quad (\text{III.2.C.6})$$

$$\sigma_{\infty} = \frac{1}{F} s_w^n \sigma_w + \frac{1}{F\phi} s_w^p \rho_g B \text{CEC}, \quad (\text{III.2.C.7})$$

where  $S_w$  denotes the saturation,  $m$  (dimensionless) denotes the porosity (or cementation) exponent,  $\sigma_w$  (in  $\text{S m}^{-1}$ ) denotes the pore water conductivity,  $\rho_g$  is the density (in  $\text{kg m}^{-3}$ ), and CEC denotes the cation exchange capacity (in  $\text{C kg}^{-1}$ ). The cation exchange capacity describes the quantity (in equivalent electrical charge) of the active (exchangeable) sites on the surface of minerals per unit mass of minerals. The last term of equation (III.2.C.7) corresponds to the so-called surface conductivity  $\sigma_s = \theta^{m-1} \rho_g B \text{CEC}$ . In equation (III.2.C.7),  $B$  (in  $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) denotes the apparent mobility of the counterions for surface conduction (Waxman and Smits, 1968) with  $B(\text{Na}^+, 25^\circ\text{C}) = 4.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$  (Revil *et al.*, 2017a, b and some discussion in Waxman and Smits, 1968). The quantity  $\lambda$  (in  $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) denotes the apparent mobility of the counterions for the polarization associated with the quadrature conductivity and  $\lambda(\text{Na}^+, 25^\circ\text{C}) = 3.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$  (Vinegar and Waxman, 1984).

From equations (III.2.C.5), (III.2.C.6), and (III.2.C.7), the DC conductivity of the background material entering equation (III.2.C.4) can be written as,  $10^{-4}$

$$\sigma_0 = \frac{1}{F} s_w^n \sigma_w + \frac{1}{F\phi} s_w^p \rho_g (B - \lambda) \text{CEC}. \quad (\text{III.2.C.8})$$

We now introduce the key dimensionless number  $R$  given by  $R = \lambda / B$ . This dimensionless number is also defined to be the ratio between the normalized chargeability (equation (III.2.C.6)) and the surface conductivity (see the last term of equation (III.2.C.7)). For further details, the reader is directed to Revil (2013) and Weller *et al.* (2013). This dimensionless number is independent of saturation and temperature. Finally, an expression of the chargeability can be obtained using equations (III.2.C.4) to (III.2.C.7),

$$M = \frac{\rho_g \lambda \text{CEC}}{\phi s_w \sigma_w + \rho_g B \text{CEC}}. \quad (\text{III.2.C.9})$$

At low salinities, when surface conductivity dominates the pore water conductivity ( $\text{Du} \gg 1$ ,  $\text{Du} = \rho_g B \text{CEC} / \sigma_w \phi$  is called the dimensionless Dukhin number), we obtain the simplified result for the chargeability of the background,

$$\lim_{\text{Du} \gg 1} M = \frac{\lambda}{B} = R. \quad (\text{III.2.C.10})$$

This means that there is a universal value  $R$  (independent of temperature and saturation) for the limit of the chargeability of the background material at low salinities.

## Material and methods

### Sample

The core sample used in our experiment corresponds to the Estailades limestone (ESTA). It corresponds to an algal rhodolith packstone (Fig. 1a) originated from Provence. It presents a bimodal pore throat size distribution (Fig. 1a-b). The main pore throat size diameter is in the range 10-25  $\mu\text{m}$  and is characterized by the intergranular porosity. A minor pore throat size in the range 0.25-0.5  $\mu\text{m}$  is characteristic of the intragranular porosity. The core sample has a length of 80 mm and a cross-section diameter of 39 mm. It was drilled parallel to the stratification using a drilling tool made with tungsten carbide to avoid fracking. It was dried in an oven (60°C) before each experiment. We checked that the drilling operation does not create any cracks using a micro scanner (CT-Scan).

### Apparatus

The setup used to carry the measurements is discussed in details in Cerepi *et al.* (2017) and Cherubini *et al.* (2018) and only its key elements are discussed in this paper. The sample is wrapped in a VITON rubber sleeve and put in a core holder. A constant confining pressure around the sleeve is set at 3 MPa and continuously regulated by a pump to avoid any impedance measurements errors. An impedance/Gain-Phase analyzer (Solartron SI 1260) is connected to the electrodes and allows measuring the electrical impedance of the core sample during its drainage. The current electrodes are located at the end faces of the core sample, whereas the voltage electrodes are located on the surface of the sample and are separated by a distance of 3.75 cm.

## Results and discussion

### Surface conductivity

The electrical surface conductivity ( $\sigma_s$ ) of the clay-free limestone investigated is estimated from the electrical conductivity model of Waxman and Smits (1968),

$$\sigma' = \frac{1}{F} \sigma_w + \sigma_s. \quad (\text{III.2.C.11})$$

We obtain  $\sigma_s = 3.0 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$  and an intrinsic formation factor ( $F$ ) equals to 17 (Fig.1a). In a pure limestone, it is difficult to measure the electrical conductivity for very low pore water conductivities ( $< 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ ). Indeed, at low ionic strength, the pore water conductivity is controlled by the calcite dissolution due to the  $\text{CO}_2$  partial pressure of the atmosphere.

The CEC (calculated using  $Q_V = \rho_g \left(\frac{1-\phi}{\phi}\right) CEC$ , with  $Q_V$  ( $\text{C m}^{-3}$ ) the volumetric charge density) is equal to  $10.1 \text{ C kg}^{-1}$  and is consistent with the value of the surface conductivity (Fig. 1c) in comparison with other data of the literature. The presence of clay does not seem have an influence on the relationship between the CEC and the surface conductivity, as suggest by Revil *et al.* (2018).

### Saturation and quadrature conductivity exponents in consolidated sediments using gas.

The saturation ( $n$ ) and quadrature ( $p$ ) conductivity exponents are given as follow (Schmutz *et al.*, 2012), neglecting the surface conductivity ( $\sigma_s$ ) effects,

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} \sigma'_{(S_w)} = \sigma'_{(S_w=1)} S_w^n, \quad (\text{III.2.C.12})$$

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} \sigma''_{(S_w)} = \sigma''_{(S_w=1)} S_w^p. \quad (\text{III.2.C.13})$$

SIP spectra show in terms of real and quadrature parts of the conductivity during drainage ( $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$ ), for a pore water conductivities equals to  $1.7 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$  is shown in Fig. 2. The real part of the sample conductivity is approximately the same at  $S_w = 1$  before drainage with  $\text{N}_2$  or  $\text{CO}_2$ . The in-phase conductivity decreases when the saturation decreases too when the non-wetting phase is composed of  $\text{N}_2$ , allowing us to calculate the Archie's saturation exponent ( $n = 1.91$ ) without pore fluid conductivity corrections. At the opposite, the in-phase conductivity increases when the water saturation decreases using gaseous  $\text{CO}_2$ , until the equilibrium between the ionic species of the pore water ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), the dissolved  $\text{CO}_2$  in pore water ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ) and the calcite dissolution complex ( $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ ) is reached. The same phenomenon was previously observed in Le Roux *et al.* (2013) with a decrease of the resistivity index during drainage with  $\text{CO}_2$ . The Archie's saturation exponent can be calculated with a correction of the pore fluid conductivity ( $n = 1.87$ ).

From now and the rest of this study, the quadrature conductivity is taken as the geometric mean of the quadrature in the frequency range 0.01 – 10 Hz (excluding the Maxwell-Wagner effects). We decided to proceed in this way because of the high frequency dependence of the quadrature conductivity (Fig 2c-d) due to the geometry of the pore network (Cole-Cole exponent higher than 0.5, corre-

sponding to the Warburg response). For more information about the quadrature conductivity shape in the low frequency domain, please see Niu and Revil (2016).

The quadrature saturation exponent presents a similar value using  $N_2$  ( $p = 1.28$ ) or  $CO_2$  ( $p = 1.36$ ). However, the relationship  $p = n - 1$  proposed by Vinegar and Waxman (1984) does not seem appropriate in our case. We find  $n - p = 0.63$  with  $N_2$  and  $n - p = 0.51$  with  $CO_2$ . Schmutz *et al.* (2012) showed that the relationship  $p = n - 1$  is valid with oils but is not universal and depends on the non-wetting phase used. They showed that  $p$  is typically between  $n - 1$  and  $n - 0.5$ . Some authors proceeded to the calculation of  $p$  on sands using air as non-wetting phase (Fig. 2e). Slater and Glaser (2003) found  $n - p = 0.70$  on one sample, Ulrich and Slater (2004) found  $n - p = 0.65$  (mean of six samples), and Abdel Aal *et al.* (2006) found  $n - p = 0.77$ . From the data of the literature and the present study, we propose the relationship  $n - p = 0.65$  ( $R^2 = 0.96$ ) when the non-wetting phase is composed of gas. In first assumption, this relationship seems valid for unconsolidated (as sands) and consolidated (carbonates) sediments when the value of  $n$  is between 1 and 2. The lack of data in the literature does not allow to extend this relationship when  $n$  is higher than 2.

### **Pore water conductivity influence on SIP data.**

#### ***Quadrature conductivity***

As mentioned above the quadrature conductivity is estimated from its geometrical mean in the frequency range of the double layer polarization (0.01 – 10 Hz in the present case). The saturation dependence of the quadrature conductivity has already been investigated in some studies (Vinegar & Waxman, 1968; Schmutz *et al.*, 2012), but the dependence with the pore fluid conductivity is highly debated (Börner, 1992; Lesmes & Frye, 2001; Revil & Skold, 2011; Weller & Slater, 2012; Weller *et al.*, 2012; Weller *et al.*, 2013).

Fig. 1b shows the relationship between the quadrature conductivity and the surface conductivity for the sample ESTA, for  $\sigma_w = 3.2 \text{ mS m}^{-1}$ . We choose to defined this relationship for the lowest pore water conductivity investigated, due to the salinity dependence of the surface conductivity (Revil & Skold, 2011). The ratio  $l = \sigma''/\sigma_S$  between the quadrature conductivity and the surface conductivity is equal to 0.044, and is very close to the ratio found by Weller *et al.* (2013) on shaly sandstones (0.042). As a first assumption, the ratio  $l$  seems independent of the mineralogy and the clay content in consolidated sediments.

Polarization models:

The SLP (Stern layer polarization) model has been described in the literature (Leroy *et al.*, 2008; Revil & Florsch, 2010; Revil & Skold, 2011) and exhibit a salinity dependence of the quadrature conductivity in the simplified form,

$$\sigma''(\sigma_w) = A_s \frac{\sigma_w}{B_s + \sigma_w} \quad (\text{III.2.C.14})$$

where  $A_s$  and  $B_s$  are fitting parameters (the subscript  $S$  refers to the Stern layer). The DLP (diffuse layer polarization) model has been described by Börner (1991, 1992) and exhibit a relationship between  $\sigma''$  and  $\sigma_w$  in the form,

$$\sigma''(\sigma_w) = A_d \frac{\sigma_w^{0.5}}{B_d + \sigma_w^{0.5}} \quad (\text{III.2.C.15})$$

where  $A_d$  and  $B_d$  are fitting parameters (the subscript  $d$  refers to the Stern layer). The analysis of  $\sigma''$  versus  $\sigma_w$  exhibit a simple power law (Fig. 3a) in the pore fluid conductivity range  $10^{-3} - 10^0 \text{ S m}^{-1}$  as,

$$\sigma'' = a\sigma_w^\gamma, \quad (\text{III.2.C.16})$$

where  $a$  and  $\gamma$  are fitting parameters. The parameter  $\gamma$  is equal to 0.44 at  $pH = 8.0$  ( $R^2 = 0.94$ ) and 0.40 at  $pH = 5.9$  ( $R^2 = 0.70$ ). The last coefficient of correlation is small due to the small range of pore water conductivities investigated. From a high number of measurements (15 points) at  $pH = 8.0$ , in a large pore water conductivity range ( $0.003 - 0.1 \text{ S m}^{-1}$ ) the quadrature conductivity is proportional to the pore water conductivity as  $\sigma'' = a(\sigma_w)^{0.4 \pm 0.04}$ , that is really close to the DLP model prediction. This result could implies an absence of polarization in the Stern layer in this clay-free carbonate in the  $\sigma_w$  range  $0.001 - 1 \text{ S m}^{-1}$ .

As a first observation, the variation of the pH (in a small range here, 5.9 – 8.0) does not affect the Stern layer counterions and does not have any influence on the polarization of this layer (the exponents  $b$  are roughly the same for the two values of pH investigated). To go further, it would be interesting to study the quadrature conductivity dependence on the Debye length that exhibit an increase in capacity proportional to  $C_f^{0.5}$  (with  $C_f$  the salinity).

### ***Normalized chargeability***

The normalized chargeability is shown in function of the pore water conductivity in the Fig. 3b, considering the effect of the saturation during drainage. As the quadrature conductivity, the analysis of  $M_n$  versus  $\sigma_w$  exhibit a simple power law in the pore fluid conductivity range  $10^{-3} - 10^0 \text{ S m}^{-1}$  as,

$$M_n = b\sigma_w^\gamma, \quad (\text{III.2.C.17})$$

where  $b$  and  $\gamma$  are fitting parameters. At pH = 8.0, the fitting parameter  $\gamma$  is equal to 0.43 ( $R^2 = 0.88$ ), and is roughly the same as that obtained concerning the quadrature conductivity dependence of the pore water conductivity ( $\gamma = 0.44$ ). The same phenomenon is observed at pH = 5.9, where  $\gamma = 0.36$  ( $R^2 = 0.39$ ) against  $\gamma = 0.40$  previously. From this observation, we deduce that the normalized chargeability and the quadrature conductivity are linked by a linear relationship as,

$$M_n \approx \alpha\sigma_w, \quad (\text{III.2.C.18})$$

where  $\alpha = b/a$ . Revil *et al.* (2017) found the same relationship and gave a physical meaning to the parameter  $\alpha$  as,

$$\alpha = -\left(\frac{2}{\pi} \ln D\right), \quad (\text{III.2.C.19})$$

where  $\log(D)$  denotes the number of decades separating high and low frequency. In the present case,  $D = 10^3$  (measurements between 0.01 Hz and 10 Hz, avoiding the effects of the Maxwell-Wagner polarization) and the theoretical  $\alpha$  is then equal to 4.4. In our case,  $\alpha = 4.8$  at pH = 8.0 and  $\alpha = 3.3$  at pH = 5.9 (Fig. 3c). These values are close to the theoretical value of 4.4. However, we wonder if the coefficient  $\alpha$  could present a strong dependence with the pH, and then with an injection of CO<sub>2</sub> in a carbonate medium. If not, the relationship of Revil *et al.* (2017) give a good approximation of the linear relationship between the normalized chargeability and the quadrature conductivity in consolidated carbonate rocks.

### ***Main relaxation time***

The time constant (or relaxation time) is supposed to decrease when the saturation decreases, following  $\tau(S_w) = \tau(S_w = 1)S_w^2$  (Revil *et al.*, 2013). The relaxation time decreases slowly in the saturation range 1- 0.8 and seems to decrease more strongly (following the previous relationship of Revil *et al.*, 2013) when  $S_w < 0.8$  in presence of inert gas, as N<sub>2</sub> (Fig. 4a-b). In the case of a drainage with CO<sub>2</sub>, the relaxation time increases during the first desaturation step. This phenomenon is all the more important when the initial pore fluid conductivity is low. From this result, we propose to establish a relationship between the relaxation time and the pore water conductivity (Fig. 4c). Considering the effect of the water saturation, it appears,

$$\frac{\tau}{S_w^2} = c\sigma_w^\gamma, \quad (\text{III.2.C.20})$$

where  $c$  and  $\gamma$  are fitting parameters. The parameter  $\gamma = 0.39$  is in the same range than parameters  $\gamma$  obtained for the quadrature conductivity ( $0.40 \pm 0.04$ ) and for the normalized chargeability ( $0.40 \pm 0.04$ ) independently from the pH. The empirical theoretical model of the relaxation time (Fig 4d) give a better approximation in our study case than the model of Revil *et al.* (2013) that neglect pore water conductivity effects. The error is approximately  $\tau = \tau \pm 0.5\tau$ .

From these results, we question about the role of the parameter  $\sigma_w^\gamma$ . The fitting parameter  $\gamma$  is always roughly the same ( $\gamma = 0.40$ ) concerning the pore water conductivity dependence of the quadrature conductivity, the normalized chargeability, and the main relaxation time. Considering the DLP model of Börner (1991, 1992) and the equation of the Debye length (that is proportional to  $C_f^{-0.5}$ ), we could imagine that the quadrature conductivity, the normalized chargeability, and the main relaxation time are characteristics parameters of the diffuse layer polarization in a consolidated clay-free limestone.

## Concluding statements

The following conclusions have been reached:

- (1) The saturation and the quadrature exponents (respectively  $n$  and  $p$ ) are roughly the same using  $N_2$  and  $CO_2$  in carbonates, showing the independence of  $n$  and  $p$  with respect to the pore fluid conductivity. From our results and the data of the literature (a total set of eight samples), we define the relation  $n - p = 0.65$  ( $R^2 = 0.96$ ) when the non-wetting phase is a gas.
- (2) The ratio between the quadrature conductivity and the surface conductivity is equal to 0.044 in our study case, using a clay-free consolidated carbonate. This ratio seems independent of the clay content.
- (3) The ratio ( $\alpha$ ) between the normalized chargeability and the quadrature conductivity can be estimated as a first approximation using the number of decade between the high and low frequencies used to determined  $M_n$ . However it could be influenced by the pH. More experiment are needed to clear up this point.
- (4) The main relaxation time is strongly dependent (power law) with respect to the pore water conductivity.
- (5) The main relaxation time, the quadrature conductivity and the normalized chargeability are both dependent of the pore water conductivity, following a power law ( $\sigma_w^\gamma$ ) in the  $\sigma_w$  range  $10^{-3} - 10^0$  S m<sup>-1</sup>. The exponent  $\gamma \approx 0.40$  is roughly the same concerning the three parameters, and close to the theoretical exponent that describe the diffuse layer polarization (0.5). Then, the normalized chargeability, the quadrature conductivity and the main relaxation time can be consider as true polarization parameters of the diffuse layer in a clay-free carbonate.

## Acknowledgments

This research has been supported by IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison, France. The contribution of A. Revil is supported by the University of Melbourne through a project funded by the Commonwealth of Australia (contract CR-2016-UNIV.MELBOURNE-147672-UMR5275).

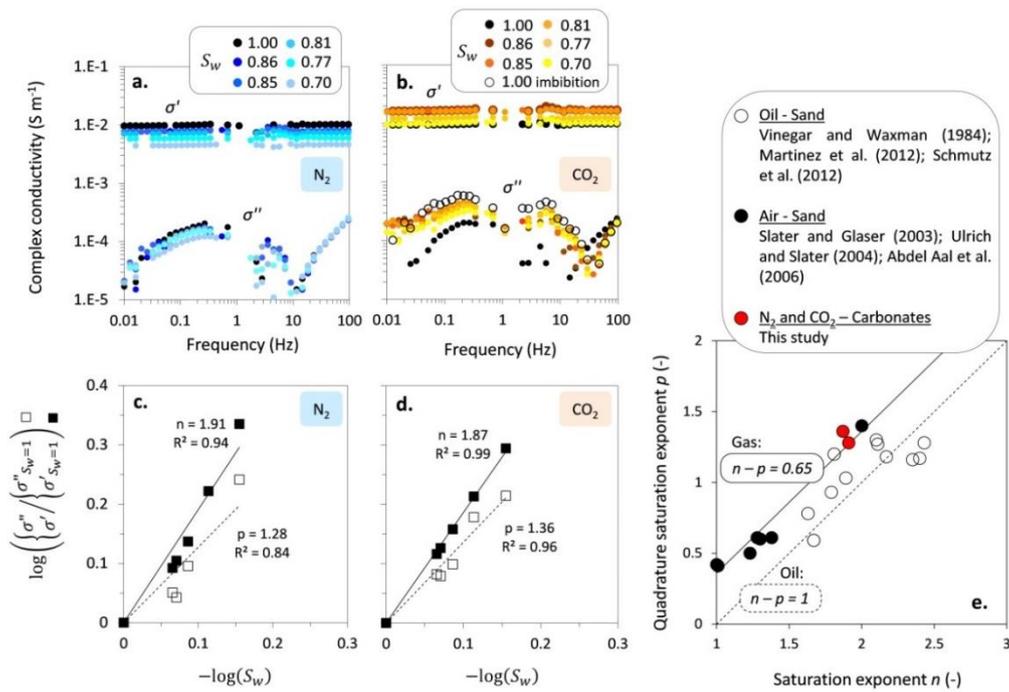
## References

- Abdel Aal, G. Z., Slater, L. D., & Atekwana, E. A. (2006). Induced polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation. *Geophysics*, 71(2), H13–H24. <https://doi.org/10.1190/1.2187760>
- Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 146, 54-61. <https://doi.org/10.2118/942054-G>
- Benson, S. M., & Cole D. R. (2008). CO<sub>2</sub> sequestration in deep sedimentary formations. *Elements*, 4(5), 325-331. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.325>
- Binley, A., Slater, L., Fukes, M., & Cassiani, G. (2005). Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstones. *Water Resources Research*, 41, W12417. <https://doi.org/10.1029/2005WR004202>
- Bolève, A., Crespy, A., Revil, A., Janod, F., & Mattiuzzo, J. L. (2007). Streaming potentials of granular media: Influence of the Dukhin and Reynolds numbers. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 112, B08204. <https://doi.org/10.1029/2006JB004673>
- Börner, F. D. (1992). Complex conductivity measurements of reservoir properties: Proceedings of the Third European Core Analysis Symposium, 359–386.
- Brewer, P. G., Chen, B., Warzinski, R., Baggeroer, A., Peltzer, E. T., Dunk, R. M. & Walz, P. (2007). Three-dimensional acoustic monitoring and modeling of a deep-sea CO<sub>2</sub> droplet cloud. *Geophysical Research Letters*, 34(3), L23607. <https://doi.org/10.1029/2006GL027181>
- Carroll, S., Hao, Y., & Aines, R. (2009). Geochemical detection of carbon dioxide in dilute aquifers. *Geochemical Transactions*, 10(4). <https://doi.org/10.1186/1467-4866-10-4>
- Cerepi, A., Cherubini, A., Garcia, B., Deschamps, H., & Revil, A. (2017). Streaming potential coupling coefficient in unsaturated carbonate rocks. *Geophysical Journal International*, 210(1), 291-302. <https://doi.org/10.1093/gji/ggx162>
- Cherubini, A., Garcia, B., Cerepi, A., & Revil, A. (2018). Streaming potential coupling coefficient and transport properties of unsaturated carbonate rocks. *Vadose Zone Journal*, 17(1), 12p. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.02.0030>
- Churcher, R. L., French, P. R., Shaw, J. C., & Schramm, L. L. (1991). Rock properties of Berea sandstone, Baker Dolomite and Indiana limestone. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE, 431–446. <https://doi.org/10.2118/21044-MS>
- Comparon, L. (2005). Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés. Ph.D. thesis, Institut de Physique du Globe de Paris.
- Kurniawan, B. (2005). Shaly sand interpretation using CEC-dependent petrophysical parameters. Ph.D. thesis, Louisiana State University.
- Leroy, P., & Revil, A. (2009). A mechanistic model for the spectral induced polarization of clay materials. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*,

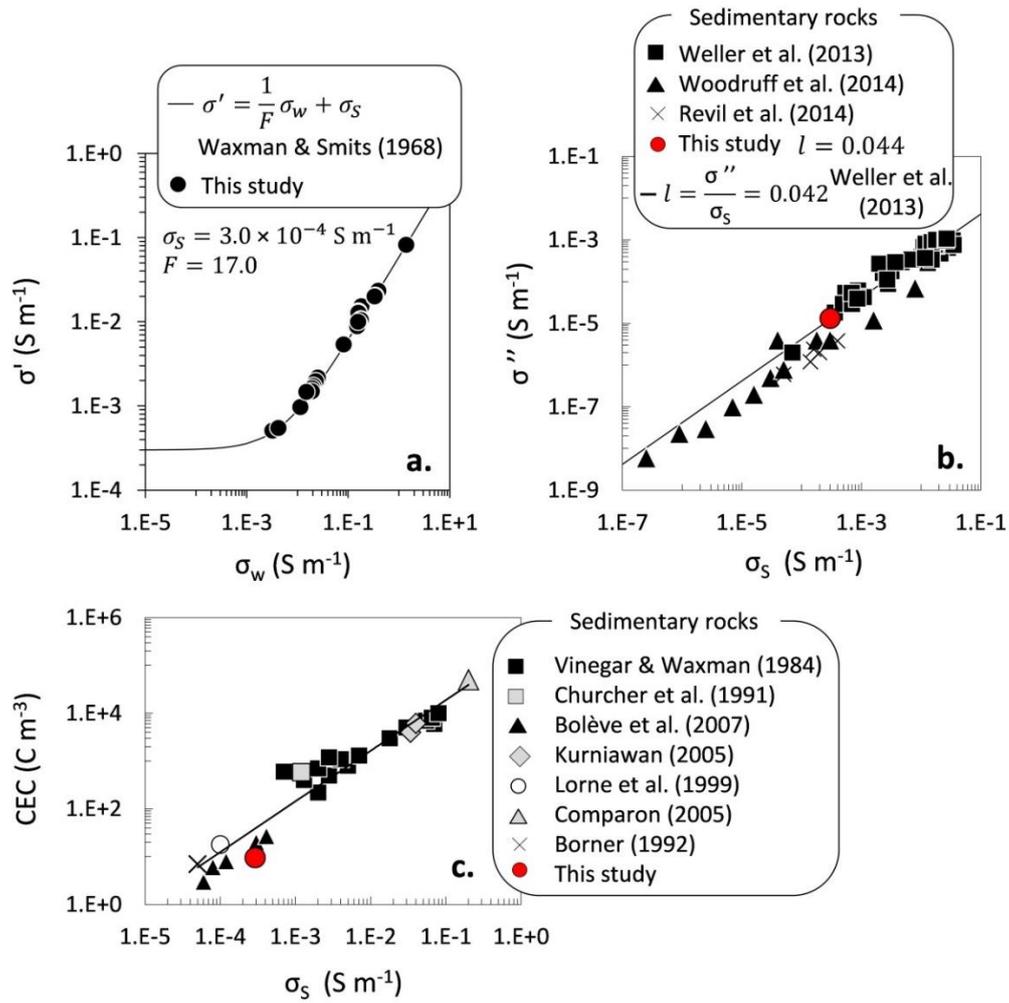
- 114, B10202.  
<https://doi.org/10.1029/2008JB006114>
- Le Roux, O., Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Delaplace, P., Magnier, C., et al. (2013). The CO<sub>2</sub> Vadose project: Time lapse geoelectrical monitoring during CO<sub>2</sub> diffusion in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, 156-166.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.03.016>
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P., & Ghorbani, A. (2008). Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 103-117.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.12.031>
- Lesmes, D. P., & Frye, K. M. (2001). Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization responses of Berea sandstone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106, 4079-4090.  
<https://doi.org/10.1029/2000JB900392>
- Lorne, B., Perrier, F., & Avouac, J.-P. (1999). Streaming potential measurements. 1: Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104, 857-877.  
<https://doi.org/10.1029/1999JB900156>
- Martinez-García G., Vanderlinden K., Pachepsky Y., Giráldez-Cervera J. V., & Espejo-Pérez, A. J. (2012). Estimating topsoil water content of clay soils with data from time-lapse electrical conductivity surveys. *Soil Science*, 177(6), 369-376.  
<https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31824eda57>
- Moore, J. R., Glaser, S. D., & Frank Morrison, H. (2004). The streaming potential of liquid carbon dioxide in Berea sandstone. *Geophysical Research Letters*, 31, L17610.  
<https://doi.org/10.1029/2004GL020774>
- Niu, Q., & Revil, A. (2016). Connecting complex conductivity spectra to mercury porosimetry of sedimentary rocks. *Geophysics*, 81(1), E17-E32.  
<https://doi.org/10.1190/GEO2015-0072.1>
- Revil, A. (2013a). Effective conductivity and permittivity of unsaturated porous materials in the frequency range 1 mHz-1GHz. *Water Resources Research*, 49, 306-327.  
<https://doi.org/10.1029/2012WR012700>
- Revil, A. (2013b). On charge accumulations in heterogeneous porous materials under the influence of an electrical field. *Geophysics*, 78(4), D271-D291.  
<https://doi.org/10.1190/GEO2012-0503.1>
- Revil, A., & Florsch, N. (2010). Determination of permeability from spectral induced polarization data in granular media. *Geophysical Journal International*, 181, 1480-1498.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2010.04573.x>
- Revil, A., & Skold, M. (2011). Salinity dependence of spectral induced polarization in sands and sandstones. *Geophysical Journal International*, 187, 813-824.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2011.05181.x>
- Revil, A., Kessouri, P., & Torres-Verdín, C. (2014). Electrical conductivity, induced polarization, and permeability of the Fontainebleau sandstone. *Geophysics*, 79(5), D301-D318.  
<https://doi.org/10.1190/geo2014-0036.1>
- Revil, A., Coperey, A., Shao, Z., Florsch, N., Fabricius, I. L., Deng, Y., et al. (2017). Complex conductivity of soils. *Water Resources Research*, 53, 7121-7147.  
<https://doi.org/10.1002/2017WR020655>
- Revil, A., Le Breton, M., Niu, Q., Wallin, E., Haskins, E., & Thomas, D. M. (2017a). Induced polarization of volcanic rocks. 1: Surface versus quadrature conductivity. *Geophysical Journal International*, 208, 826-844.  
<https://doi.org/10.1093/gji/ggw444>
- Revil, A., Le Breton, M., Niu, Q., Wallin, E., Haskins, E., & Thomas, D. M. (2017b). Induced polarization of volcanic rocks. 2: Influence of pore size and permeability. *Geophysical Journal International*, 208, 814-825.  
<https://doi.org/10.1093/gji/ggw382>
- Revil, A., Coperey, A., Deng, Y., Cerepi, A., & Seleznev, N. (2018). Complex conductivity of tight sandstones. *Geophysics*, 83(2), 1-20.  
<https://doi.org/10.1190/GEO2017-0096.1>
- Schmutz, M., Blondel, A., & Revil, A. (2012). Saturation dependence of the quadrature conductivity of oil-bearing sands. *Geophysical Research Letters*, 39, L03402,  
<https://doi.org/10.1029/2011GL050474>
- Seigel, H. O. (1959). Mathematical formulation and type curves for induced polarization. *Geophysics*, 24(3), 547-565.  
<https://doi.org/10.1190/1.1438625>
- Slater, L. D., & Glaser, D. R. (2003). Controls on induced polarization in sandy unconsolidated sediments and application to aquifer characterization. *Geophysics*,

- 68, 1547–1558.  
<https://doi.org/10.1190/1.1620628>
- Ulrich, C., & Slater, L. (2004). Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands. *Geophysics*, 69(3), 762–771.  
<https://doi.org/10.1190/1.1759462>
- Vinegar, H. J., & Waxman, M. H. (1984). Induced polarization of shaly sands. *Geophysics*, 49, 1267–1287.  
<https://doi.org/10.1190/1.1441755>
- Waxman, M. H., & Smits, L. J. M. (1968). Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 8, 107–122.  
<https://doi.org/10.2118/1863-A>
- Weller, A., Breede, K., Slater, L., & Nordsiek, S. (2011). Effect of changing water salinity on complex conductivity spectra of sandstones. *Geophysics*, 76(5), F315–F327.  
<https://doi.org/10.1190/geo2011-0072.1>
- Weller, A., & Slater, L. (2012). Salinity dependence of complex conductivity of unconsolidated and consolidated materials: Comparisons with electrical double layer models. *Geophysics*, 77(5), D185–D198.  
<https://doi.org/10.1190/geo2012-0030.1>
- Weller, A., Slater, L., & Nordsiek, S. (2013). On the relationship between induced polarization and surface conductivity: Implications for petrophysical interpretation of electrical measurements. *Geophysics*, 78(5), D315–D325.  
<https://doi.org/10.1190/GEO2013-0076.1>
- Woodruff, W. F., Revil, A., & Torres-Verdín, C. (2014). Laboratory determination of the complex conductivity tensor of unconventional anisotropic shales. *Geophysics*, 79(5), E183–E200.  
<https://doi.org/10.1190/GEO2013-0367.1>

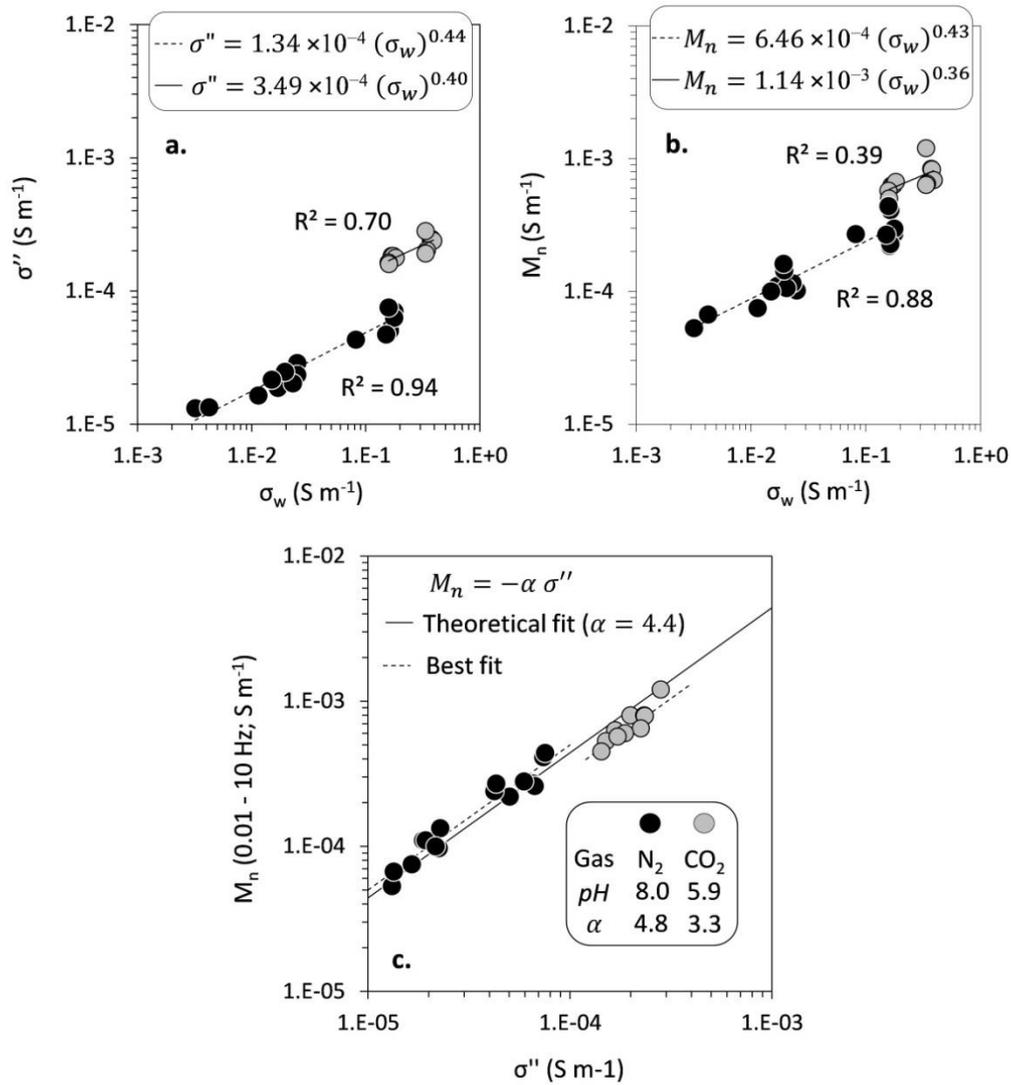
## Figures



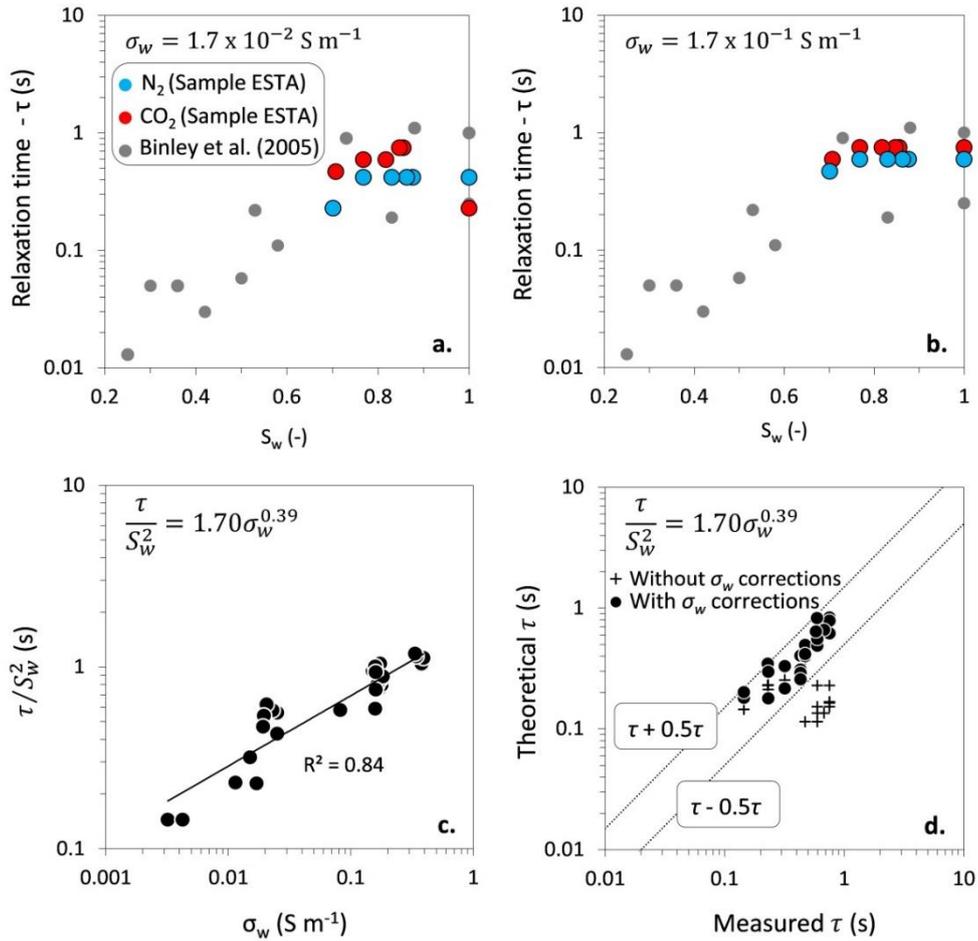
**Figure 1.** Spectral induced polarization response in function of the water saturation in the Estailades limestone with  $\sigma_w = 0.17 \text{ S m}^{-1}$ . Data of the in-phase and quadrature conductivities are represented using **a)**  $N_2$  as the non-wetting phase and **b)** using  $CO_2$ . **c-d)** Saturation ( $n$ ) and quadrature ( $p$ ) exponents.  $n$  is calculated at 0.1 Hz whereas  $p$  is calculated from the geometrical mean value of  $\sigma''$  in the frequency range 0.01-10 Hz. **e)** Comparison of the saturation and quadrature exponents of the literature. The dashed line correspond to  $n - p = 1$  (Vinegar & Waxman, 1984). The plain line ( $n - p = 0.65$ ) is the best fit connecting  $n$  and  $p$  when the non-wetting phase is a gas.



**Figure 2.** Relationship between the in-phase and quadrature components of the complex conductivity with the surface conductivity. **a)** The in-phase conductivity is related to the pore water conductivity using the model (black line) of Waxman and Smits (1968) with the intrinsic formation factor ( $F$ ) and the surface conductivity ( $\sigma_s$ ) as fitting parameters. **b)** The quadrature component of the complex conductivity is related to the surface conductivity ( $l = \sigma''/\sigma_s = 0.044$  and  $R = M_n/\sigma_s = 0.194$ ), and compared to the empirical relationship (black line,  $l = 0.042$ ) of Weller *et al.* (2013) and other data on sedimentary (sands, sandstones, shales) rocks. **c)** The CEC is calculated from the volumetric charge density (Revil *et al.*, 2018) and compared to values calculated on other sedimentary rocks.



**Figure 3.** Quadrature conductivity and normalized chargeability dependence of the pore water conductivity. **a)**  $\sigma''$  versus  $\sigma_w$  showing a power law with roughly the same exponent at pH = 8.0 (0.44; black circles) and pH = 5.9 (0.40; grey circles). **b)**  $M_n$  versus  $\sigma_w$  showing a power law with again a similar exponent at pH = 8.0 (0.43; black circles) and pH = 5.9 (0.436; grey circles). **c)**  $M_n$  versus  $\sigma''$  at pH = 8.0 (black circles) and pH = 5.9 (grey circles). The plain line represents the theoretical model using  $\alpha = 4.4$ . The dashed lines represent best fits with data for pH = 8.0 ( $\alpha = 4.8$ ) and pH = 5.9 ( $\alpha = 3.3$ ).



**Figure 4.** Relaxation time of the diffuse layer during drainage, using  $\text{N}_2$  (blue circles) and  $\text{CO}_2$  (red circles) in the Estailades limestone in the range  $0.7 < S_w < 1$ . Data are recorded for pore fluid conductivities equal to **a)**  $1.7 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$  and **b)**  $1.7 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$ , and are compared to the study of Binley *et al.* (2005) in poorly clayey sandstones (grey circles). **c)** Effect of the pore water conductivity on the relaxation time. These parameter are correlated by a power law (plain line;  $R^2 = 0.84$ ) with the exponent equals to 0.39. **d)** Theoretical versus measured relaxation times using pore water conductivity corrections (black circles), and without these corrections, following the model of Revil *et al.* (2013). The error is estimated as  $\tau = \tau \pm 0.5\tau$ .

## D. Conclusions partielles et perspectives sur les méthodes géoélectriques pour caractériser une injection de CO<sub>2</sub> *in situ*

Les méthodes de polarisation spontanée et de polarisation provoquée ont permis de mettre en évidence les effets du CO<sub>2</sub> sur les propriétés électriques et électrocinétiques des roches carbonatées.

La conductivité électrique d'un milieu carbonaté augmente en présence de CO<sub>2</sub>, même lorsque la saturation en eau décroît. Ce phénomène conduit à des indices de résistivité inférieurs à 1 durant les premières étapes du drainage. Cependant, la 2<sup>ème</sup> loi d'Archie est toujours valable pour le milieu poreux en question (par correction de la conductivité de l'eau porale) et nous permet de calculer l'indice de saturation ( $n$ ) du milieu relatif à la partie réelle de la conductivité complexe. Nous avons également calculé l'indice de saturation ( $p$ ) relatif à la partie imaginaire de la conductivité complexe sur un calcaire des Estailades. En associant notre résultat à ceux de la littérature, nous avons défini la relation  $n - p = 0.65$  lorsque la phase non mouillante est un gaz, et ce, pour n'importe quel gaz.

Nous avons également conclu que la hausse de conductivité durant la phase de drainage en milieu carbonaté était due en grande partie à la dissolution du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et à la mise en solution d'ions Ca<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. L'effet de la dissolution du CO<sub>2</sub> gazeux dans l'eau semble quant à lui minoritaire par rapport à la dissolution du CaCO<sub>3</sub>.

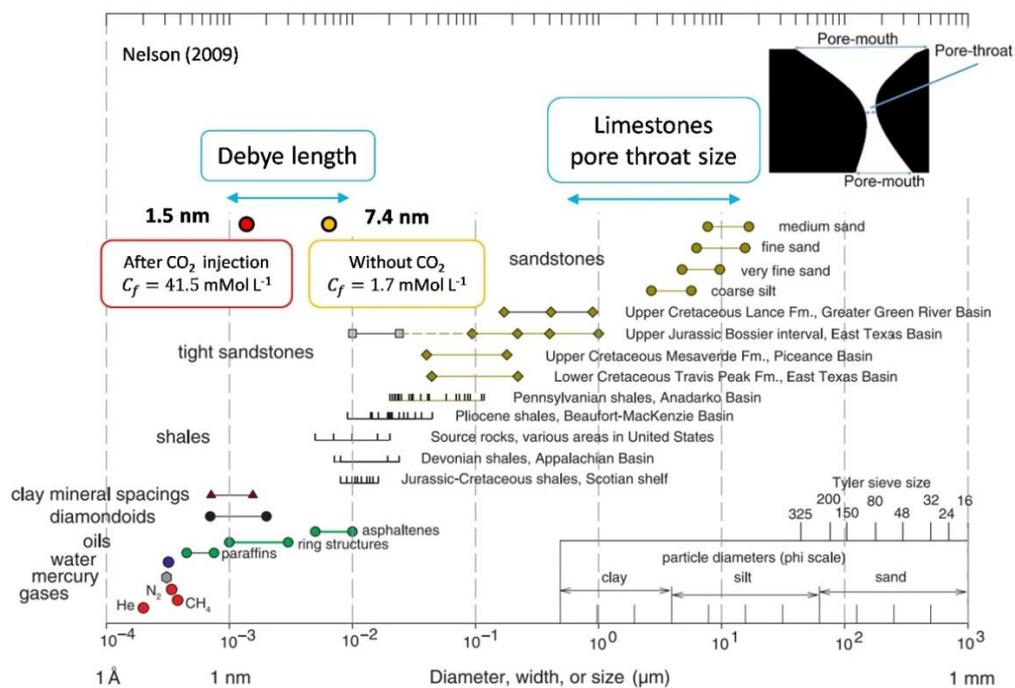
La méthode de polarisation spontanée nous a permis de quantifier les variations du potentiel zêta liées à une injection de CO<sub>2</sub> en milieu poreux carbonaté. En partant de deux solutions initialement concentrées à 0.17 et 0.017 Mol L<sup>-1</sup> de NaCl, l'injection de CO<sub>2</sub> a mené à une réduction du potentiel zêta respectivement égale à 6.5 mV et 5.2 mV.

En utilisant la méthode de polarisation provoquée, nous avons pu voir qu'une injection de CO<sub>2</sub> avait des répercussions sur la conductivité en quadrature, ainsi que sur la chargeabilité normalisée. Nous avons attribué les hausses de  $\sigma''$  et  $M_n$  aux variations de pH (une réduction de pH de 8.0 à 5.9 dans le cas étudié). De plus, nous avons mis en relation la conductivité en quadrature, la chargeabilité normalisée et le temps de relaxation au regard de la conductivité de l'eau porale. Ces trois paramètres sont proportionnels à  $\sigma_w^{0.4}$ . En se basant sur les études de Börner (1992) relatives à la polarisation de la couche diffuse (et dans lesquelles la conductivité en quadrature est proportionnelle à  $\sigma_w^{0.5}$ ), nous avons conclu que la conductivité en quadrature, la chargeabilité normalisée et le temps de relaxation pouvait être considérés comme des paramètres relatifs à la polarisation de la double couche électrique dans le cas de carbonates non argileux.

À titre indicatif, nous avons indiqué les tailles de seuils de pore des carbonates investigués (Figure 18) sur une figure modifiée de Nelson (2005) qui montre

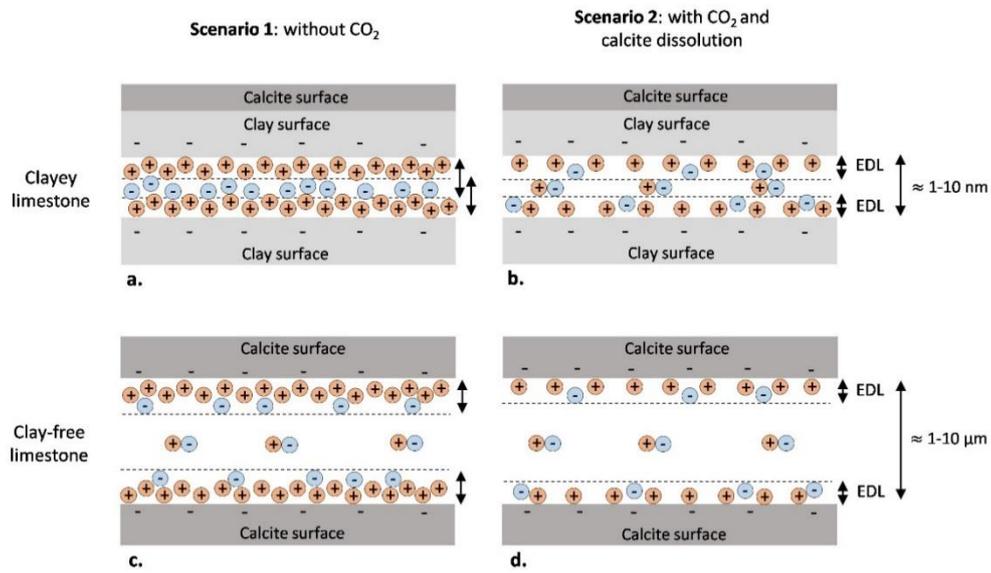
les tailles de seuils de pore de différents matériaux (Figure 31). La longueur de Debye diminue lorsque la force ionique de la solution augmente, ce qui est le cas lors d'une injection de CO<sub>2</sub> en milieu carbonaté (par dissolution de la calcite notamment). Or, cette longueur de Debye est du même ordre de grandeur que le diamètre moyen des seuils de pore des minéraux argileux (1-10 nm). Nous proposons alors un nouvel axe de travail basé sur le schéma conceptuel proposé dans la Figure 32. Il serait désormais intéressant de faire le lien (s'il a lieu) entre l'évolution des propriétés électrocinétiques du milieu poreux carbonaté (potentiel zêta, longueur de Debye) et le coefficient de récupération de fluides suite à une injection de CO<sub>2</sub>. Nous proposons deux hypothèses de départ avant de songer à effectuer ces travaux :

- Dans un carbonate pur (sans argile) la longueur de Debye est de taille largement inférieure au seuil de pore moyen des carbonates (trois ordres de grandeur de différence). Nous supposons, donc, que l'évolution de la longueur de Debye, et par conséquent, la valeur du potentiel zêta (s'il ne change pas de signe) n'auront pas d'influence sur le coefficient de récupération de fluides suite à une injection de CO<sub>2</sub> (Figure 32a-b).
- Dans un carbonate argileux, la longueur de Debye et le seuil de pore moyen des feuilletts argileux sont de tailles similaires (1-10 nm). À faible salinité, les doubles couches électriques se superposent (Figure 32a) et pourraient avoir une influence sur les propriétés d'écoulement des fluides. Une injection de CO<sub>2</sub> pourrait dissocier les doubles couches électriques et ainsi agir favorablement sur les propriétés d'écoulement des fluides (Figure 32b).



**Figure 31.** Diamètre du seuil de pore pour différents matériaux (figure modifiée de Nelson, 2009). Les diamètres moyens des seuils de pore mesurés sur nos carbonates ont été ajoutés à la figure initiale, ainsi que la longueur de debye calculée avant drainage au CO<sub>2</sub> du calcaire des Estailades (rond jaune) et après drainage au CO<sub>2</sub> (rond rouge). La longueur de Debye diminue lorsque la

force ionique de la solution augmente. Nous notons que les longueurs de Debye calculées sont du même ordre de grandeur que les diamètres de seuil de pore des minéraux argileux (1-10 nm).



**Figure 32.** Scenarii de l'évolution de la longueur de Debye (épaisseur de la double couche électrique) pour **a)** un calcaire argileux n'étant pas drainé avec du CO<sub>2</sub> et **b)** en présence de CO<sub>2</sub>. Il en est de même pour un calcaire pur (non argileux) **c)** sans CO<sub>2</sub> et **d)** avec CO<sub>2</sub>.

## Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont eu pour but d'étudier et de quantifier les propriétés électrocinétiques et électriques en milieu poreux carbonaté. Rappelons tout d'abord les principaux objectifs établis dans l'introduction du manuscrit. Il s'agissait tout d'abord de concevoir un système expérimental capable de mesurer le potentiel d'électrofiltration et la conductivité complexe d'un milieu poreux carbonaté à un état de saturation donné. Ensuite, nous devons essayer d'établir un lien (si toutefois il existait) entre le coefficient de couplage électrocinétique et la saturation en eau, dans le but de prédire les courbes de perméabilités relatives des phases en présence. Pour établir cette corrélation, nous avons utilisé un gaz inerte vis-à-vis des carbonates (de l'azote) pour mener à bien ces expériences. Une fois ce lien établi, nous devons étudier l'influence d'un gaz cette fois-ci réactif vis-à-vis des carbonates (du dioxyde de carbone) sur les propriétés électriques et électrocinétiques du milieu poreux.

Le montage expérimental conçu pour cette thèse nous a permis de mesurer le potentiel d'électrofiltration via un système à deux électrodes placées sur chacune des faces d'une carotte. Ce système s'est révélé particulièrement efficace quant à la mesure des potentiels et à la définition des propriétés électrocinétiques du milieu poreux. Cela a donné lieu à un dépôt de brevet sur le monitoring de la salinité dans une formation souterraine. Le placement et la forme des électrodes ont permis de mesurer le potentiel d'électrofiltration lors d'un écoulement diphasique eau/gaz, nous permettant par la suite d'établir un lien entre la saturation et le coefficient de couplage électrocinétique. Les gaines thermo-rétractables utilisées ont rendu possible l'insertion d'électrodes de mesures le long de l'échantillon analysé, et ainsi mesurer la conductivité complexe du système à faible fréquence (1 mHz – 1 Hz), tout en maintenant une pression de confinement élevée sur l'échantillon.

Nous avons établi une relation (loi de type puissance) entre le coefficient de couplage électrocinétique et la force ionique de la solution (solutions monovalentes de type NaCl ou KCl) pour les milieux carbonatés. Toutefois, cette relation diffère si l'on utilise un électrolyte divalent plus complexe (à base de MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ou BaCl<sub>2</sub>). L'utilisation de ces solutions plus complexes où le rapport en ions Ca<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup> vis-à-vis d'ions monovalents (Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>) est important nous questionne sur l'utilisation d'une saumure « idéale » qui minimiserait le potentiel zêta à l'interface entre le grain et les fluides. Minimiser le potentiel zêta reviendrait à réduire l'épaisseur de la double couche électrique et de ce fait, le volume de la couche diffuse dans laquelle l'électroneutralité n'est pas respectée. La poursuite de cette étude pourrait intéresser plusieurs types d'industries (pétrolières, ou de dépollution des sols) pour qui la rétention des charges à la surface des minéraux est un enjeu majeur. Concernant l'industrie pétrolière, les phénomènes interfaciaux à l'interface grain/fluide lors de l'adjonction de polymères en présence d'huile sont encore méconnus.

Nous avons également apporté des preuves de la dépendance du coefficient de couplage électrocinétique vis-à-vis de la saturation *in situ* du milieu poreux. À partir de ce résultat, nous avons pu prédire la perméabilité relative de la phase mouillante (saumure) du système investigué à partir des approches de Brooks et Corey et de van Genuchten. Ces deux modèles de perméabilités relatives sont très utilisés et reconnus dans les domaines de l'industrie pétrolière (réservoirs profonds), ou même pour l'investigation des propriétés de transport de la zone vadose. Nous voyons ici une opportunité d'imaginer et concevoir un système de tubing permettant à l'opérateur de mesurer les potentiels d'électrofiltration à l'intérieur d'un puits, et ainsi se faire une idée des propriétés de transport du réservoir investigué à un instant donné. Toutefois, notre étude ne permettrait pas de calibrer un tel système, pour lequel la pression et la température *in situ* d'un réservoir sont bien supérieures à celles observées en conditions expérimentales. De plus, nous avons simplement travaillé en présence de gaz et de saumure. Une étude plus approfondie en conditions d'écoulements diphasiques saumure/huile ou tri-phasiques saumure/gaz/huile permettrait d'apporter des éléments essentiels à la compréhension des phénomènes électrocinétiques en présence d'huile.

Enfin, nous avons étudié et quantifié l'effet d'une injection de CO<sub>2</sub> gazeux sur les propriétés électriques et électrocinétiques des roches carbonatées. À partir de nos données, ainsi que celles de la littérature, nous avons établis une relation entre l'exposant de saturation d'Archie ( $n$ ) et l'exposant de saturation complexe ( $p$ ) telle que  $n - p = 0.65$  en présence d'un système diphasique eau/gaz. La conductivité de l'eau porale augmente de façon importante suite à l'injection de CO<sub>2</sub>. Ce phénomène est dû à la dissolution de la calcite, et par conséquent, à la quantité d'ions Ca<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> présents dans la solution. Toutefois, nous avons travaillé avec des pressions partielles de CO<sub>2</sub> relativement faibles (1-5 bars) et non représentatives des réservoirs profonds ou des cavités susceptibles d'être utilisés pour stocker le CO<sub>2</sub>. Néanmoins la dissolution de la calcite est plus importante lorsque la pression et la température augmentent. La méthode de résistivité semble dès lors appropriée à la détection de fuite de CO<sub>2</sub>, en particulier lorsque la mesure est effectuée au sein d'une formation carbonatée. Outre l'aspect du stockage et de la détection de fuites potentielles, le CO<sub>2</sub> a une forte influence sur les propriétés électrocinétiques des roches carbonatées et pourrait être envisagé comme une technique d'EOR. La dissolution de la calcite va mener à une chute du potentiel zêta et une réduction de l'épaisseur de la double couche électrique. Toutefois, l'épaisseur de la double couche électrique est négligeable vis-à-vis de la taille des seuils de pores des roches réservoirs carbonatées non argileuses, laissant à penser que les variations du potentiel zêta dues à une injection de CO<sub>2</sub> auront une faible influence sur et le taux de récupération de fluides. Cependant, une grande partie des réservoirs contient des minéraux argileux. Dans ce cas, la distance interfoliaire des feuillets d'argile est similaire à l'épaisseur de la double couche électrique. Il serait donc intéressant de mener une étude sur la corrélation (ou non) entre le potentiel zêta et l'amélioration du taux de récupération dans ces milieux partiellement argileux.

## Références bibliographiques hors articles

- Alroudhan, A., Vinogradov, J., and Jackson, M. D., (2016). Zeta potential of intact natural limestone: Impact of potential-determining ions Ca, Mg and SO<sub>4</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 493, 83-98.
- Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Petroleum Transactions of AIME*, 146, 54-62.
- Archie, G. E. (1952). Classification of carbonate reservoir rocks and petrophysical considerations, *AAPG bulletin*, 36(2), 278-298.
- Avellaneda, M., and Torquato, S. (1991). Rigorous link between fluid permeability, electrical conductivity, and relaxation times for transport in porous media. *Phys. Fluids A*, 3, 2529-2540.
- Binley, A., Slater, L. D., Fukes, M., and Cassiani, G. (2005). Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone. *Water Resour. Res.*, 41, W12417.
- Börner, F. D. (1992). Complex conductivity measurements of reservoir properties: Proceedings of the Third European Core Analysis Symposium, 359-386.
- Brooks, R. H., and Corey, A. T. (1964). Hydraulic properties of porous media. *Hydrology Paper No. 3*, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, 22-27.
- Chapman, D. L. (1913). *Philos. Mag.*, 25, 475-481.
- Chen, Y., and Or, D. (2006). Effects of Maxwell-Wagner polarization on soil complex dielectric permittivity under variable temperature and electrical conductivity. *Water Resour. Res.*, 42, W06424.
- Cherubini, A., Garcia, B., Cerepi, A., & Revil, A. (2018). Streaming potential coupling coefficient and transport properties of unsaturated carbonate rocks. *Vadose Zone Journal*, 17:180030.
- Cole, K. S. and Cole, R. H. (1941). Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9, 341-51.
- Corwin, R. F., and Hoover, D. B. (1979). Self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics*, 44 (2), 226-245.
- Darnet, M., and Marquis G. (2004). Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 285(1-4), 114-124.
- Debye, P. (1929). Polar molecules, Ph. D. thesis. New York: Chemical Catalog Co., Inc.
- Gouy, M. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.*, 9, 457-468.
- Grosse, C. (2009). Generalization of a classic thin double layer polarization theory of colloidal suspensions to electrolyte solutions with different ion valences. *J. Phys. Chem. B*, 113, 8911-8924.
- Gao, Z., and Hu, Q. H. (2013). Investigating the effect of median pore-throat diameter on spontaneous imbibition. *Journal of Porous Media*, 18(12), 1231-1238.
- Guarracino, L., and Jougnot, D. (2018). A physically based analytical model to describe effective excess charge for streaming potential generation in water saturated porous media. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122.
- Guichet, X., Jouniaux, L., and Pozzi, J. P. (2003). Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 108, 445-460.
- Guichet, X., Jouniaux, L., and Catel, N. (2006). Modification of streaming potential by precipitation of calcite in a sand-water system: laboratory measurements in the pH range from 4 to 12. *Geophysical Journal International*, 166, 445-460.
- Helmholtz, H. (1879). Studien über elektrische Grenzschichten. *Ann. Phys.*, 337-382.
- Hunter, R. J. (1981). Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications. Ed: R., H. Ottewill R. L. Rowell.
- Intergovernmental panel on climate change (2018). Global warming of 1.5° C.
- International Energy Agency (2016). World Energy Outlook.
- Ishido, T., and Mizutani, H. (1981). Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research*, 86.
- Jaafar, M. Z., Vinogradov, J., and Jackson, M. D. (2009). Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with high salinity NaCl brine. *Geophys. Res. Lett.*, 36, L21306.
- Jackson, M. D. (2010). Multiphase electrokinetic coupling: Insights into the impact of fluid and charge distribution at the pore scale from a bundle of capillary tubes model. *Journal of Geophysical Research*, 115.

- Jackson, M. D., Gulamali, M. Y., Leinov, E., Saunders, J. H., and Vinogradov, J. (2012). Spontaneous Potentials in Hydrocarbon Reservoirs During Waterflooding: Application to Water-Front Monitoring. *Society of Petroleum Engineers*.
- Jardani, A., Revil, A., Akoa, F., Schmutz, M., Florsch, N., and Dupont, J. P. (2006). Least squares inversion of self-potential (SP) data and application to the shallow flow of ground water in sinkholes. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L19306.
- Johnson, D. L., Plona, T. J., and Kojima, H. (1986). Probing porous media with 1st sound, 2nd sound, 4th sound and 3rd sound, *AIP Conference Proceedings*, 154, 243.
- Leroy, P., and Revil, A. (2009). A mechanistic model for the spectral induced polarization of clay material. *J. Geophys. Res.*, 114, B10202.
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P., and Ghorbani, A. (2008). Spectral induced polarization of water-saturated packs of glass beads. *J. Coll. Interface Sci.*, 321(1), 103-117.
- Levine, S., Neale, G., and Epstein, N. (1976). The prediction of electrokinetic phenomena within multiparticle systems: II. Sedimentation potential. *Journal of Colloid and Interface Science*, 57(3), 424-437.
- Li, S., Leroy, P., Heberling, F., Devau, N., Jougnot, D., and Chiaberge, C. (2016). Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Madden, T. R., and Cantwell, T. (1967). 5. Part D. Induced Polarization, a Review. *Mining Geophysics*, 2, 373-400.
- Malmqvist, D., and Parasnis, D. S. (1972). Aitik-Geophysical documentation of a third-generation copper deposit in north Sweden. *Geoexploration*, 10, 149-200.
- Marshall, D. J., and Madden, T. R. (1959). Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics*, 24, 790-816.
- Mendonça, C. A. (2008). Forward and inverse self-potential modeling in mineral exploration. *Geophysics*, 73(1), F33-F43.
- Morgan, F., Williams, E., and Madden, T. (1989). Streaming potential properties of westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B9), 12449-12461.
- Naudet, V., Revil, A., Bottero, J.-Y., and Bé-gassat, P. (2003). Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophys. Res. Lett.*, 30(21), 2091.
- Nelson, P. H. (2005). Permeability, porosity, and pore-throat size - A three-dimensional perspective. *Petrophysics*, 46(6), 452-455.
- Onizawa, S., Matsushima, N., Ishido, T., Hase, H., Takakura, S., and Nishi, Y. (2009). Self-potential distribution on active volcano controlled by three-dimensional resistivity structure in Izu-Oshima, Japan. *Geophysical Journal International*, 178(2), 1164-1181.
- Perrier, F., and Morat, P. (2000). Characterization of Electrical Daily Variations Induced by Capillary Flow in the Non-saturated Zone. *Pure Appl. Geophys.*, 157, 785-810.
- Poley, J. P., Notteboom, J. J., and De Waal, P. J. (1978). Use of V.H.F. dielectric measurements for borehole formation analysis, *Log Anal*, 3, 8-30.
- Quincke, G. (1859). Ueber eine neue Art elektrischer Ströme. *Ann. Phys.*, 183, 1-47.
- Revil, A. (2013). Effective conductivity and permittivity of unsaturated porous materials in the frequency range 1 mHz-1GHz. *Water Resources Research*, 49, 306-327.
- Revil, A., and Cathles III, L. M. (1999). Permeability of shaly sands. *Water Resour. Res.*, 35(3), 651-662.
- Revil, A., and Cerepi, A. (2004). Streaming potentials in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 31, L11605.
- Revil, A., and Leroy, P. (2004). Constitutive equations for ionic transport in porous shales. *J. Geophys. Res.*, 109, B03208.
- Revil, A., and Linde, N. (2006). Chemico electromechanical coupling in microporous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 682-694.
- Revil, A., and Florsch, N. (2010). Determination of permeability from spectral induced polarization data in granular media. *Geophys. J. Int.*, 181, 1480-1498.
- Revil, A., and Skold, M. (2011). Salinity dependence of spectral induced polarization in sands and sandstones. *Geophysical Journal International*, 187: 813-824.
- Revil, A., Pezard, P. A., and Glover, P. W. J. (1999). Streaming potential in porous media: 1. Theory of the zeta potential. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B9), 20021-20031.
- Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S., and Finsterle, S. (2007). Electrokinetic coupling in unsaturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 315-327.
- Revil, A., Koch, K., and Holliger, K. (2012). Is it the grain size or the characteristic pore size that controls the induced polarization relaxation time of clean

- sands and sandstones? *Water Resour. Res.*, 48, W05602.
- Revil, A., Florsch, N., and Camerlynck, C. (2014). Spectral induced polarization porosimetry. *Geophys. J. Int.*, 198, 1016-1033.
- Roubinet, J., Linde, N., Jougnot, D., and Irving, J. (2016). Streaming potential modeling in fractured rock: Insights into the identification of hydraulically active fractures. *Geophysical Research Letters*, 43(10).
- Saunders, J. H., Jackson, M. D., and Pain, C. C. (2008). Fluid flow monitoring in oil fields using downhole measurements of electrokinetic potential. *Geophysics*, 73(5), E165.
- Saville, D. A. (1982). The sedimentation potential in a dilute suspension. *Advances in Colloid and Interface Science*, 16(1), 267-279.
- Schmutz, M., Blondel, A., and Revil, A. (2012). Saturation dependence of the quadrature conductivity of oil-bearing sands. *Geophysical Research Letters*, 39, L03402.
- Schwarz, G. (1962). A theory of the low-frequency dispersion of colloidal particles in electrolyte solution. *J. Phys. Chem.*, 66, 2636-2642.
- Seigel, H. O. (1959). Mathematical formulation and type curves for induced polarization. *Geophysics*, 24(3), 547-565.
- Skold, M., Revil, A., and Vaudelet, P. (2011). The pH dependence of spectral induced polarization of silica sands: Experiment and modeling. *Geophysical Research Letters*, 38(12).
- Soueid Ahmed, A., Jardani, A., Revil, A., and Dupont, J. P. (2016). Joint inversion of hydraulic head and self-potential data associated with harmonic pumping tests. *Water Resources Research*, 52(9).
- Stumm, W., and Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.
- Tarasov, A., and Titov, K. (2007). Relaxation time distribution from time domain induced polarization measurements. *Geophysical Journal International*, 170, 31-43.
- Tarasov, A., and Titov, K. (2013). On the use of the Cole-Cole equations in spectral induced polarization. *Geophys. J. Int.*, 195, 352-356.
- Titov, K., Komarov, V., Tarasov, V., and Levitski, A. (2002). Theoretical and experimental study of time-domain induced polarization in water saturated sands. *J. Appl. Geophys.*, 50, 417-433.
- Titov, K., Kemna, A., Tarasov, A., and Vereecken, H. (2004). Induced polarization of unsaturated sands determined through time domain measurements. *Vadose Zone J.*, 3, 1160-1168.
- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 892-898.
- Vaudelet, P. (2011). Développement des méthodes géoélectriques : application à la caractérisation des sites et sols pollués. Ph. D. Thesis.
- Vinogradov, J., Jaafar, M. Z., and Jackson, M. D. (2010). Measurement of streaming-potential coupling coefficient in sandstones saturated with natural and artificial brines at high salinity. *Journal of Geophysical Research*, 115, B12204.
- Wait, J. R. (1959). *Overvoltage research and geophysical applications*. Pergamon Press, Oxford.
- Waxman, M., and Smits, L. (1968). Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *SPE Journal*, 8, 107-122.
- Wurmstich, B., and Morgan, F. D. (1994). Modeling of streaming potential responses caused by oil well pumping. *Geophysics*, 59(1), 46-56.