

Figure 25 : Exemple de détérioration de la cimentation (Huerta et al., 2007) :  
 (a) chenal de boue ; (b) Défaut de centrage ; (c) Microfissures radiales

Pour limiter ces phénomènes, il est nécessaire de s'assurer que :

- la boue de forage possède la densité appropriée ;
- la boue de forage est bien chassée lors de la phase de cimentation ; le nettoyage du forage est donc essentiel avant la mise en place du ciment pour éviter la création de chenaux de boue mais également pour limiter la perte de résistance du ciment consécutive à son mélange avec la boue ;
- la couche de protection des cuvelages est bien enlevée lors de la cimentation pour assurer une bonne adhérence du ciment ;
- le cuvelage est bien centré au sein du puits ;
- les manœuvres de tubes évitent tout effet de pistonage.

#### 4.3 PERTURBATIONS APPARAISSANT LORS DE LA PHASE D'INJECTION

L'injection de CO<sub>2</sub> à l'état supercritique dans un réservoir géologique est de nature à induire des perturbations du cuvelage, de la cimentation et du massif rocheux dans le proche-puits. On peut distinguer ces perturbations suivant qu'elles sont d'origine thermique, hydraulique mécanique ou chimique, tout en sachant qu'il existe des couplages entre ces différents processus.

Les éléments constitutifs du puits (cuvelage, complétion et cimentation) ainsi que la roche endommagée par le creusement du puits, seront soumis au cours de l'injection à :

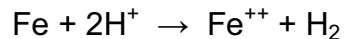
- des variations de contraintes effectives liées à l'augmentation locale des pressions de pore à proximité de la zone d'injection (Krillov et al., 2000) ;
- des variations de contraintes d'origine thermique induites, soit par le refroidissement dû à la détente du CO<sub>2</sub> supercritique à proximité du puits d'injection, soit par la différence de température entre le CO<sub>2</sub> injecté et la roche réservoir (Heffer, 2002 ; Oldenburg, 2007) ;
- des variations d'origine chimique liées à une dissolution ou à une précipitation de matière induisant une modification de la structure géométrique et des caractéristiques de résistance et de perméabilité du ciment et/ou de la roche.

En outre, la phase de fermeture du puits induit de nouvelles modifications THMC caractéristiques d'une évolution lente vers un nouvel état d'équilibre. Cette phase, qui débute lors de l'interruption de l'injection et/ou la mise en place d'un bouchon de scellement, a donc été distinguée de la phase d'injection et sera traitée dans le deuxième rapport qui complètera le présent document.

### 4.3.1 CORROSION DES ACIERS

#### Mécanismes initiateurs

Le processus principal de dégradation de l'acier du cuvelage au cours du temps est la corrosion. Dans un environnement acide et réducteur, quelle qu'en soit son origine, les aciers peuvent être corrodés selon la réaction suivante :



Le fer est alors transformé en ion ferreux et la surface de l'acier apparaît corrodée. Le facteur principal de corrosion est le pH de la solution au contact de l'acier. Dans le cas du stockage de CO<sub>2</sub>, les facteurs déterminant la corrosion sont indirectement la température et la pression partielle de CO<sub>2</sub>, paramètres qui conditionnent sa mise en solution et donc l'acidité du milieu.

Les aciers classiques au carbone sont susceptibles d'être attaqués par les saumures et les fluides riches en CO<sub>2</sub> (Scherer et al., 2005). En effet, leurs propriétés ne leur permettent pas de résister aux attaques acides dans les conditions normales régnant dans les puits.

Pour accroître la résistance du cuvelage à la corrosion, on utilise des aciers inoxydables. L'utilisation d'un acier inoxydable au chrome est également possible (bien qu'elle augmente le coût d'investissement d'un facteur 4) : ainsi, une teneur de 13% en chrome permet de résister à des températures allant jusqu'à 90°C et un pH de 3,5 (Havlik et al., 2007). Les oxydes qui se forment en surface de l'alliage renferment alors une forte proportion d'oxyde de chrome de type (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui gêne la progression de l'oxygène et/ou le transfert d'électrons nécessaire à l'oxydation : on parle alors de passivation. Toutefois, la corrosion n'est pas annulée mais simplement ralentie de quelques ordres de grandeur. L'effet protecteur du chrome croît en général avec sa teneur et un minimum de 12 % apparaît nécessaire. Toutefois, les aciers destinés à des environnements agressifs, par exemple en présence de chlorures ou en milieu acide, ont des teneurs pouvant atteindre 25 % en poids. Le film protecteur d'oxydes de chrome étant progressivement détruit au fur et à mesure de l'accroissement de la température (Zhang et al., 2005), certains alliages plus performants intègrent également du nickel et du molybdène (Moreira, 2004).

#### Vitesses de corrosion

La cinétique de corrosion dépend à la fois des caractéristiques propres de l'acier et des facteurs extérieurs (thermiques, chimiques, biologiques<sup>28</sup>) auxquels il est soumis (Charmoille & Thoraval, 2008). Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer des lois (empiriques ou théoriques) exprimant la vitesse de corrosion en fonction du temps dans différents types de conditions.

---

<sup>28</sup> En l'absence d'oxygène, la corrosion de l'acier peut être favorisée par la présence de bactéries. C'est ce qu'on appelle la " Microbiologically Influenced Corrosion - MIC " (Yeager et al, 1994).

A titre d'exemple, une étude coordonnée par Gaz de France, citée par Patroni (2007), propose d'exprimer la perte d'épaisseur  $P$  du cuvelage au cours du temps sous la forme d'une loi de puissance du type  $P = k t^n$ , où  $k$  et  $n$  sont des paramètres déduits de l'expérience. Cette loi empirique implique une vitesse de corrosion très importante durant les premières années, qui tend ensuite à se stabiliser vers des valeurs significativement plus faibles (Figure 26).

Patroni (2007) fournit ainsi des valeurs de 50 à 100  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour une corrosion uniforme et de 100 à 150  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour une corrosion localisée. Ces valeurs, déterminées expérimentalement dans le cas d'un cuvelage non traité (sans protection cathodique<sup>29</sup>) mis en contact avec un terrain corrosif, sont vraisemblablement majorantes (et d'ailleurs considérées comme telles par l'auteur), mais possibles dans des circonstances particulièrement défavorables.

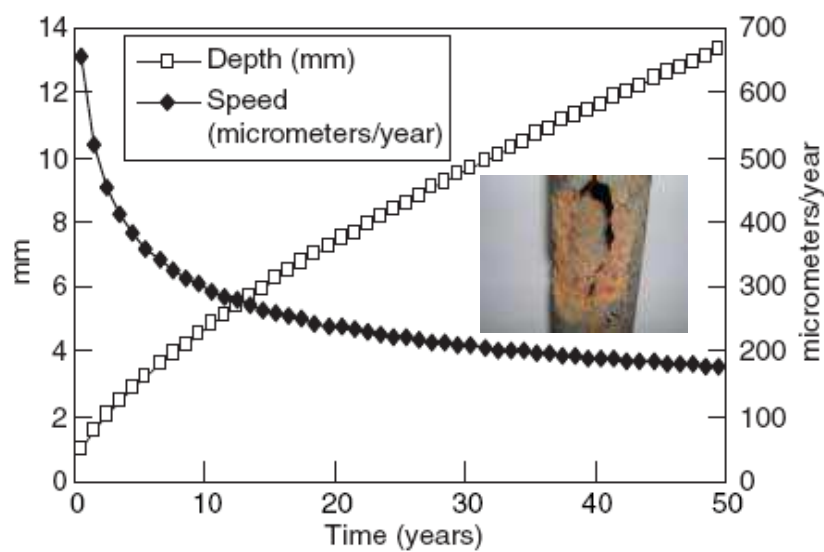


Figure 26 : Variation de l'épaisseur du cuvelage en acier et de la vitesse de corrosion au cours du temps (Patroni, 2007)

Selon les sources bibliographiques, les vitesses de corrosion des aciers en contexte de stockage de  $\text{CO}_2$  sont beaucoup plus fortes (Tableau 7).

<sup>29</sup> La protection cathodique est utilisée pour protéger les structures métalliques de la corrosion, notamment l'acier. Le principe de base est de porter le potentiel d'un métal à un niveau dit de passivation.

Source	Vitesse de corrosion
Carvalho et al. (2005) <sup>30</sup>	Environ 0,3 à 0,9 mm/an
George (2003) <sup>31</sup>	< 6,3 mm/an
De Waard & Lotz (1993)	< 20 mm/an
Cui et al. (2004)	< 30 – 25 mm/an

Tableau 7 : vitesse de corrosion des aciers (Mulders, 2007)

Les vitesses de corrosion peuvent être très variables en fonction des conditions de pression et température (Cailly et al., 2005) :

- 25 mm/an à 65°C et sous une pression de CO<sub>2</sub> de 1 MPa
- 250 mm/an à 82°C et sous une pression de CO<sub>2</sub> de 16 MPa

Pour des alliages, ces vitesses sont très significativement réduites comme le montre la Figure 27 qui présente l'évolution des vitesses de corrosion de plusieurs alliages en fonction de la température (Moreira, 2004).

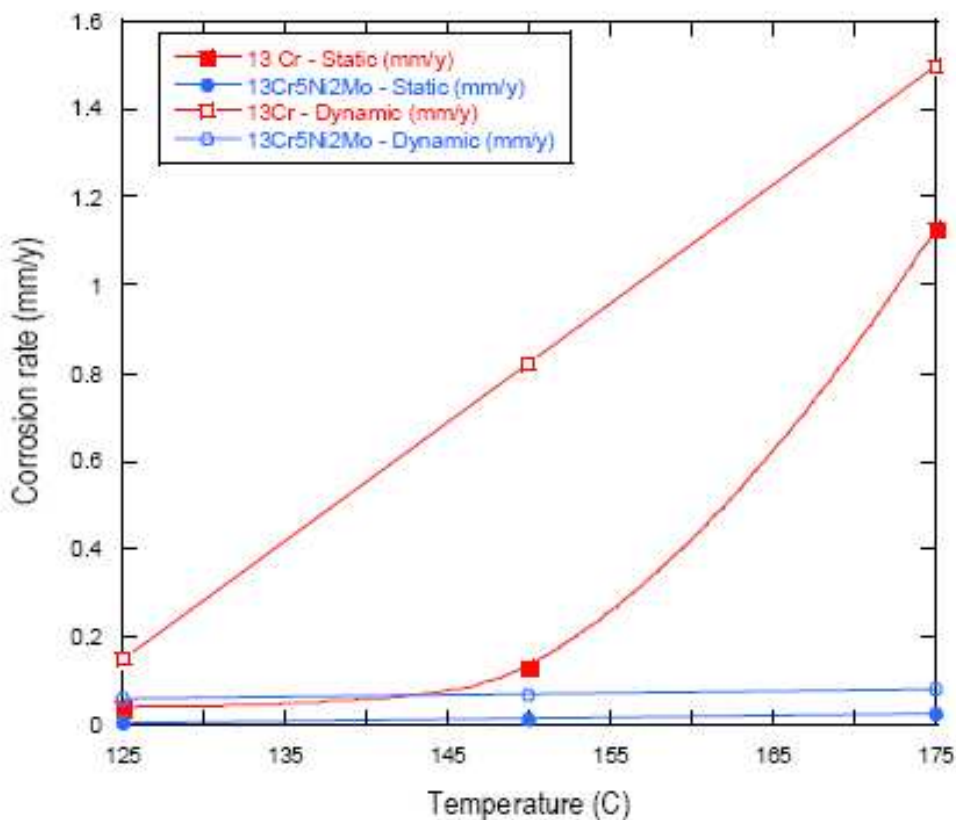


Figure 27 : Vitesse de corrosion de différents alliages en fonction de la température (150 et 175°C) à une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 0,482 MPa (d'après Moreira, 2004)

<sup>30</sup> Référence citée par Mulders (2007), mais non retrouvée.

<sup>31</sup> Référence citée par Mulders (2007), mais non retrouvée.

Ces éléments permettent de calculer le temps nécessaire pour corroder un cuvelage standard de 244 mm de diamètre (9 5/8”) et de 14 mm d’épaisseur en fonction de la température et de la nature de l’acier (*Tableau 8*). Si l’acier dit « 13Cr » conduit à des performances intéressantes pour des températures inférieures à 150°C, il faut noter qu’il présente des limites à hautes températures et dans des environnements particuliers, notamment en présence de H<sub>2</sub>S. Les résultats présentés dans le tableau permettent d’estimer que le temps nécessaire à une corrosion varie d’une dizaine d’années à quelques siècles. Cela signifie que l’intégrité du cuvelage ne peut être assurée qu’à court et moyen terme.

Température (°C)	Statique (sans écoulement)		Dynamique (avec écoulement)	
	13Cr	13Cr <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Mo	13Cr	13Cr <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Mo
125	357	2 858	95	238
150	110	1 299	17	204
175	13	550	10	179

*Tableau 8 : Temps (années) nécessaire pour corroder un tubage  
(calcul basé sur les données de Moreira, 2004)*

Le choix de la nature du matériau pour le tubage doit être réalisé en intégrant tous les environnements auxquels le puits sera soumis pendant sa vie. Une bonne qualité des aciers lors de l’installation des différents éléments des puits permet éviter une ruine prématurée de l’ouvrage. Enfin, il est essentiel de veiller à l’emploi de matériaux de même nature pour les différents composants du puits, ceci afin d’éviter toute corrosion galvanique.

### Figures de corrosion

La corrosion des cuvelages peut être uniforme ou localisée.

Dans le cas d’une corrosion uniforme, il est possible d’estimer la vitesse de corrosion et de surdimensionner l’épaisseur des aciers ou encore d’associer des composants limitant la corrosion. Néanmoins, la meilleure solution - mais la plus coûteuse - reste d’employer des alliages résistants à la corrosion.

Pour ce qui est de la corrosion localisée, il est distingué deux types : la formation de fissures et le piquage, figure de corrosion caractéristique des aciers. Il semblerait (Moreira, 2004) qu’un piquage des aciers soit plus communément observé dans le cas de puits d’injection de CO<sub>2</sub>.

### Périodes favorables à la corrosion

La corrosion induite par du CO<sub>2</sub> sec à l’état supercritique est très faible (Cailly et al., 2005), voire théoriquement nulle. Ainsi, au cours de la phase d’injection, les risques de corrosion des aciers constituant le puits semblent limités dans la mesure, où en principe, le CO<sub>2</sub> injecté ne contient pas d’eau (sauf éventuellement sous forme d’impuretés) et où des adjuvants inhibiteurs sont utilisés en complément.

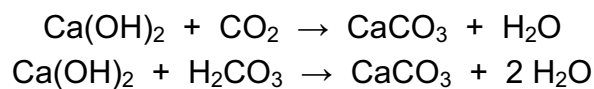
Après la phase d'injection, en revanche, le CO<sub>2</sub> supercritique présent à proximité du puits devrait se réhydrater et se dissoudre dans la nappe existante (voir chapitre 5) ; les aciers des cuvelages (voir § 4.3.2) sont donc susceptibles d'être corrodés à long terme par des fluides acides.

### 4.3.2 REACTIONS CHIMIQUES SUR LES CIMENTS

On distingue deux types principaux de réactions sur les ciments : la carbonatation et la dissolution.

#### Carbonatation

Les ciments contiennent de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub> qui peut réagir avec le CO<sub>2</sub> gazeux ou certains de ses dérivés aqueux (comme l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) selon les réactions suivantes :



Ces deux processus conduisent à la précipitation de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et forment ce qu'on appelle la carbonatation (*Figure 28*). Il en résulte une réduction de la porosité du ciment car le précipité de carbonate de calcium néoformé est plus volumineux que l'hydroxyde de calcium initialement en place.

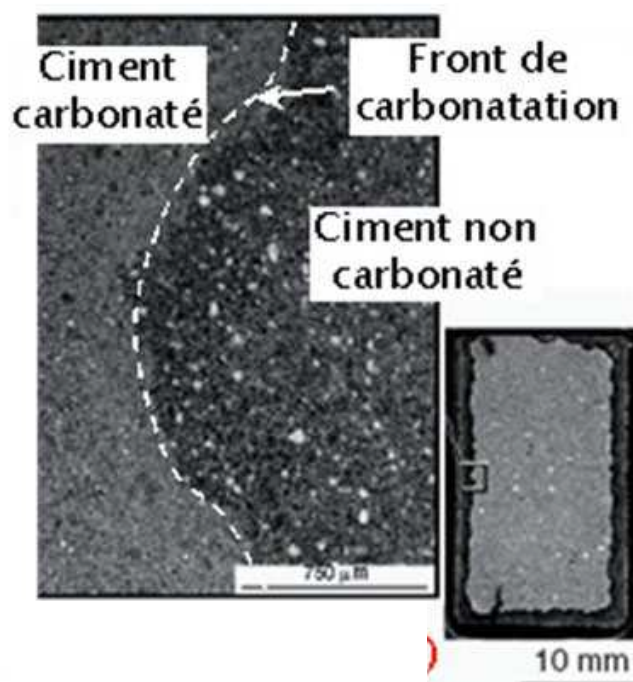
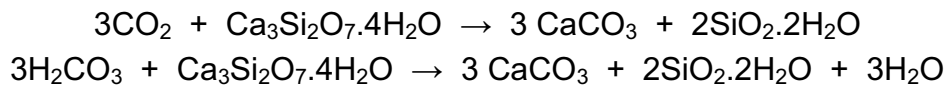


Figure 28 : Visualisation du front de carbonatation d'un ciment au contact du CO<sub>2</sub> (Barlet-Gouédard, 2007)

## Dissolution

La percolation d'acide carbonique au sein d'un ciment s'accompagne de réactions chimiques modifiant la structure du ciment et entraînant une réduction de ses propriétés mécaniques. En particulier, il s'agit de la réaction entre le CO<sub>2</sub> et les silicates de calcium hydratés. Ces derniers, en présence de CO<sub>2</sub> gazeux ou de ses produits aqueux, peuvent se transformer en calcite (CaCO<sub>3</sub>) avec cette fois une perte de volume et donc un accroissement de la porosité :



En outre, lorsque le pH est faible, le CaCO<sub>3</sub> néoformé peut même se dissoudre, induisant un accroissement supplémentaire de la porosité (Randhol et al., 2007 : voir *Figure 29*).

Cette destructuration des ciments dépend principalement de la pression partielle en CO<sub>2</sub>, de la température (Onan, 1984) et dans une moindre mesure de la saturation en eau. Il est à noter que la teneur en silicates influence également la vitesse d'avancement du front de dissolution. En particulier, il a été mis en évidence qu'à une température de 150°C et sous 0,8 MPa de pression partielle de CO<sub>2</sub>, les échantillons contenant des silicates étaient dégradés plus en profondeur que ceux qui n'en contenaient pas (Milestone et al., 1986). Cela pourrait être lié à l'augmentation de porosité qui survient lorsque la silicate réagit avec le CO<sub>2</sub> et qui permet au CO<sub>2</sub> de pénétrer plus en profondeur.

Pour fixer les idées, des ordres de grandeur des vitesses d'avancement du front de dissolution sont données dans le *Tableau 9* ci-après pour un ciment Portland (le plus employé dans l'industrie).



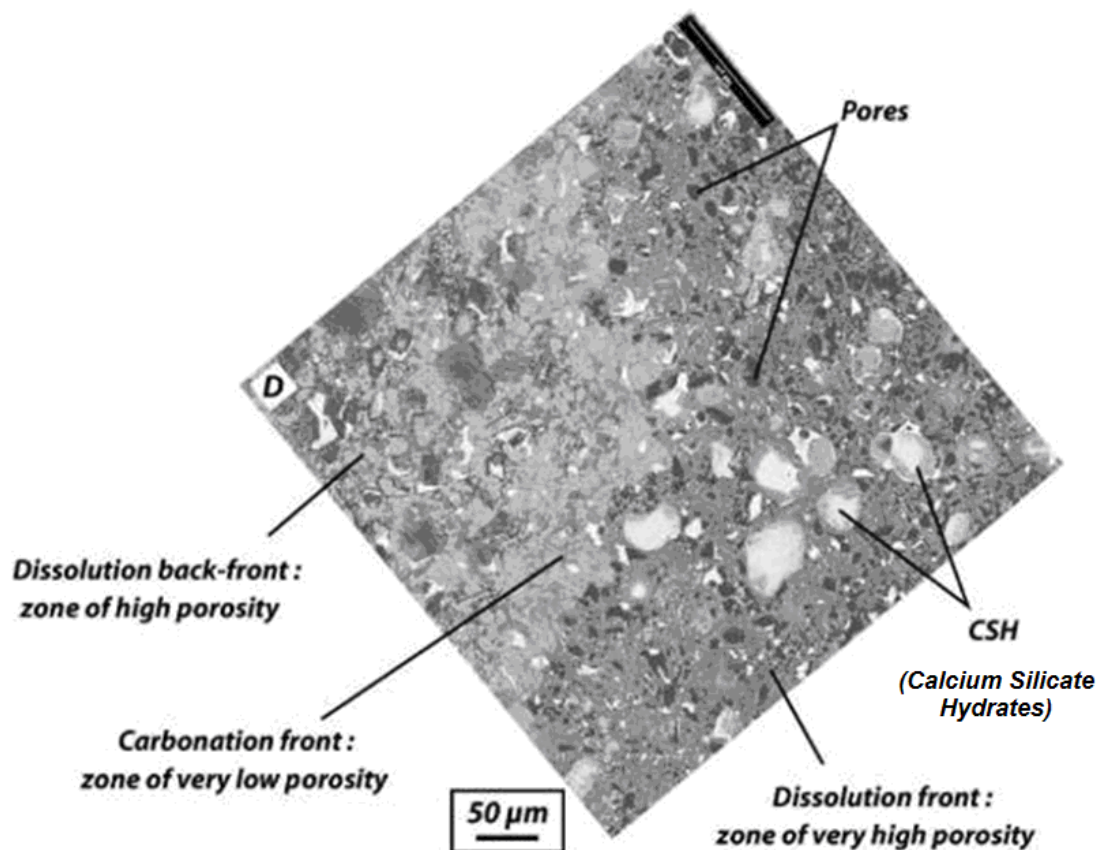


Figure 29 : Altération de la porosité du ciment Portland d'après Barlet-Gouédard et al. (2006) cités par Randhol et al. (2007)

Source	Temps nécessaire pour atteindre une dissolution profonde de 1 pouce (2,54 cm)
Barlet-Gouédard et al. (2006)	> 1 an
Duguid et al. (2004)	De l'ordre de 60 à 110 ans
Duguid et al. (2006)	< 700 ans

Tableau 9 : Vitesse d'avancement du front de dissolution (d'après Mulders, 2007)

On constate que les estimations sont assez variables et qu'il s'agit là d'un point important de la recherche actuelle.

Dans l'approche de Barlet-Gouédard et al. (2006) où la vitesse d'avancement du front de dissolution est la plus rapide, une loi expérimentale d'avancement du front a été ajustée sur des résultats expérimentaux en fonction de la nature du fluide en présence. L'expérience a porté sur du ciment Portland, testé en autoclave, dans de l'eau saturée en CO<sub>2</sub> et dans une atmosphère de CO<sub>2</sub> supercritique à une température de 90°C.



La loi obtenue est de la forme  $d = A \sqrt{t}$  où  $d$  est la distance en millimètres,  $t$  le temps en heures et  $A$  un coefficient qui vaut :

- $A=0,2622$ , en présence de  $\text{CO}_2$  supercritique saturé en eau,
- $A=0,2182$ , en présence d'eau saturée en  $\text{CO}_2$ .

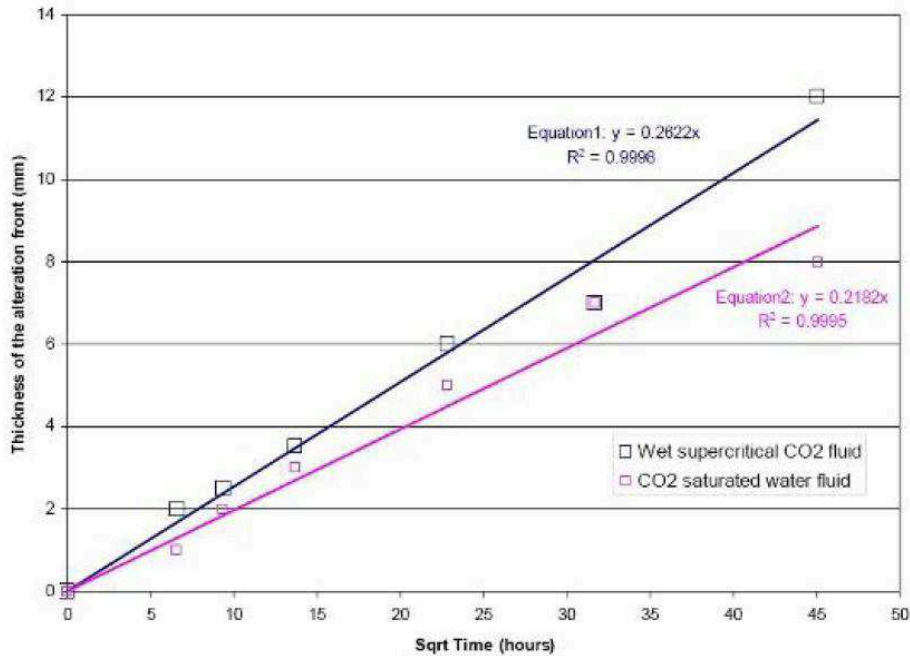


Figure 30 : Taux de carbonatation du ciment Portland (Barlet-Gouédard et al., 2006)

A partir de cette loi empirique, il devient possible d'estimer le temps nécessaire à la dissolution totale d'une épaisseur donnée de ciment (Tableau 10).

Epaisseur de ciment	Temps d'endommagement par dissolution (en années)	
	$\text{CO}_2$ supercritique saturé	Eau saturée en $\text{CO}_2$
6 m ( $\pm 20$ ft)	60 000	86 000
10 m ( $\pm 30$ ft)	170 000	240 000
15 m ( $\pm 50$ ft)	390 000	560 000
30 m ( $\pm 100$ ft)	1 500 000	2 200 000
50 m ( $\pm 150$ ft)	4 100 000	6 000 000
100 m ( $\pm 300$ ft)	17 000 000	24 000 000

Tableau 10 : Temps théorique nécessaire à la dissolution d'un bouchon de ciment (d'après Mulders, 2007)

L'inclusion de quartz dans des ciments Portland (Beddoe et al., 2005) permet de ralentir leur vitesse de dégradation par un accroissement de la tortuosité au sein du ciment. Par ailleurs, Schlumberger a mis au point un ciment moins sensible aux phénomènes précédemment décrits (Barlet-Guedard et al., 2006). D'autres compagnies ont, quant à elles, développé des ciments à base de phosphate accroissant leur résistance à l'acidité. Alors que les ciments Portland classiques perdent 50 % de leur poids par corrosion, ces derniers n'en perdent que 3 % (Brothers, 2005). En plus des phosphates, il est également possible de combiner d'autres éléments tels que le potassium et le magnésium.

## 5. ELEMENTS D'EVALUATION DES ALEAS LIES AUX PERTURBATIONS DU RESERVOIR DANS LE PROCHE-PUITS

Après avoir abordé au chapitre précédent les aléas spécifiquement liés aux puits, nous allons dans ce chapitre nous intéresser aux aléas dans le réservoir, en focalisant sur le « proche-puits » qui sera le plus sollicité en phase d'injection.

### 5.1 DEFINITION DU PROCHE-PUITS

Le champ dit « proche-puits » concerne la partie du réservoir directement soumise à l'influence du puits d'injection. Cette influence résulte non seulement des perturbations mécaniques induites par le creusement du puits mais également des perturbations THMC induites par l'injection du CO<sub>2</sub>. L'extension de cette zone n'est pas précisément définie et dépend des conditions d'injection et des propriétés intrinsèques du réservoir de stockage (Azaroual, communication personnelle.).

Dans le cas d'un aquifère salin profond, en s'éloignant du puits d'injection, on rappelle qu'il existe quatre zones successives au sein desquelles les réactions chimiques vont différer (Figure 31) :

- Une zone asséchée et saturée en CO<sub>2</sub> supercritique ;
- Une zone renfermant du CO<sub>2</sub> supercritique et de la saumure acidifiée ;
- Une zone saturée par de la saumure chargée en CO<sub>2</sub> ;
- Une zone intacte, saturée par de la saumure en place.

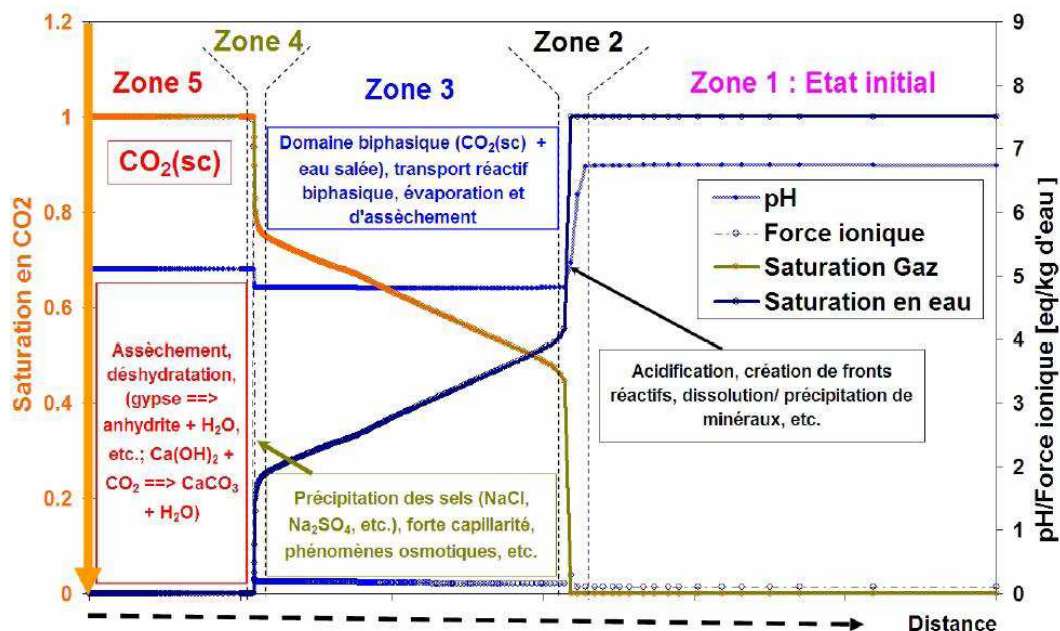


Figure 31 : Succession des fronts réactifs dans l'environnement d'un puits injecteur de CO<sub>2</sub> (Azaroual et al., 2007b)

Dans le cas d'une injection simulée de 1 MtCO<sub>2</sub> par an pendant 30 ans dans l'aquifère salin profond du Dogger du bassin parisien, Azaroual et al. (2007b) ont proposé une délimitation géographique de ces différentes zones autour du puits injecteur

(Figure 32). Ainsi, la zone 5, qui renferme essentiellement du CO<sub>2</sub> à l'état supercritique devrait s'étendre sur 100 m de part et d'autre du puits injecteur en fin de période d'injection : elle sera séparée de la zone 3, diphasique (CO<sub>2</sub> + saumure), par une zone de transition de 10 m d'épaisseur environ correspondant à la zone 4.

On peut donc assimiler – en première approximation – le champ proche-puits à la zone 5 ainsi, éventuellement, qu'à la zone 4 (transition). Le rayon d'une centaine de mètres obtenu dans cet exemple peut être considéré comme un bon ordre de grandeur de l'extension de la zone proche-puits dans le cas d'un site de stockage géologique en aquifère salin profond en fin de période d'injection. Cependant, cette valeur ne sera pas forcément la même sur d'autres sites de stockage, notamment si le réservoir est de nature différente ou si le débit ou la durée d'injection varie.

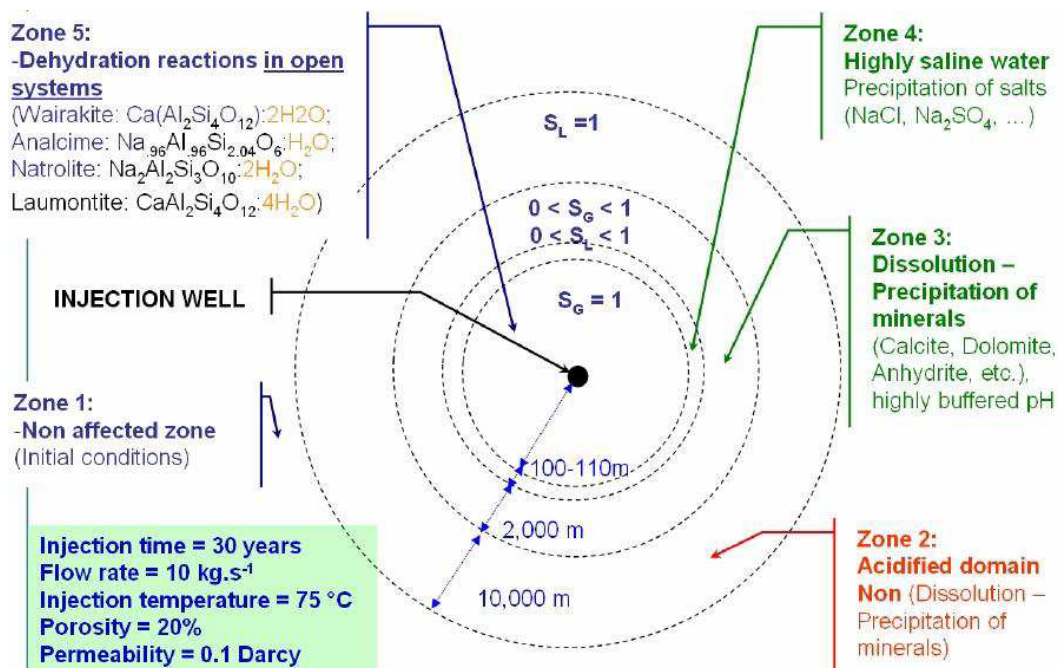


Figure 32 : Zonage phénoménologique du puits et du proche puits d'injection du CO<sub>2</sub> (Azaroual et al., 2007b)

Légende : S = degré de saturation en fluide (G = Gaz, L = Liquide)

## 5.2 PERTURBATIONS DU CHAMP DE CONTRAINTES LIEES A L'INJECTION DU CO<sub>2</sub>

Dans ce chapitre, on présente les différentes sources de perturbations liées à l'impact de l'injection de CO<sub>2</sub>, notamment à l'état supercritique, sur le champ « proche-puits ».

Comme cela a déjà été suggéré, on distingue les perturbations induites suivant qu'elles sont d'origine mécanique, thermique, hydraulique ou chimique, tout en sachant qu'il existe des couplages entre ces différents processus. Brosse et al. (2007) précisent à ce sujet qu'il est nécessaire, lors des modélisations de comportement du réservoir, de combiner plusieurs modèles « car les couplages concernés (hydrodynamique, mécanique, géochimique) ne sont pas actuellement inclus dans un simulateur unique ».

On a vu précédemment qu'il existe un anneau de roche endommagée par le creusement du puits sur une distance de quelques centimètres à décimètres autour du puits : dans le domaine du stockage de déchets radioactifs, cette zone est connue sous l'appellation « EDZ » (Excavation Disturbed Zone). C'est cette zone qui risque de constituer la voie de fuite préférentielle dans le champ proche-puits car elle va être soumise au cours de l'injection à :

- des variations de contraintes effectives dues à l'augmentation locale des pressions de pore dans le réservoir ;
- des variations de contraintes d'origine thermique induites par le refroidissement dû à la détente du CO<sub>2</sub> supercritique ou par la différence de température entre le CO<sub>2</sub> injecté et la roche réservoir ;
- des variations de contraintes d'origine chimique liées à une dissolution ou à une précipitation de matière.

Note : le comportement géomécanique de la roche constitutive du réservoir dans le proche-puits est en cours d'étude dans le cadre du programme ANR « Proche Puits » (Azaroual, Lombard et al., 2007) ; ce programme doit étudier le comportement physique du puits et son impact sur le champ proche, les effets thermiques et leur incidence sur les processus physico-chimiques ainsi que l'assèchement du proche puits et la réactivité des solutions aqueuses résiduelles fortement salées retenues par des phénomènes capillaires dans les pores et petites fissures.

### **5.2.1 Augmentation de pression induite par l'injection**

Note : les résultats présentés ci-dessous proviennent de simulations basées sur certaines hypothèses et reposant sur des données qui peuvent varier considérablement d'un site à l'autre ; il n'est donc pas certain que cela reproduise strictement la réalité.

Magnier et Michel (2007) ont montré que, dans le cas d'un aquifère salin profond, l'injection simulée de 190 tCO<sub>2</sub>/jour conduit à une légère augmentation de la pression dans le champ proche-puits pendant la période d'injection. La pression passe ainsi de 159 bar (15,9 MPa) à près de 168 bar (16,8 MPa) dans les mailles situées en amont et en aval immédiat du puits injecteur (Figure 33). L'essentiel de cette surpression de +0,8 MPa se résorbe après environ 3 500 jours (soit une dizaine d'années), c'est-à-dire assez rapidement à l'échelle de la vie du site. Au-delà, la décroissance devient nettement plus lente.

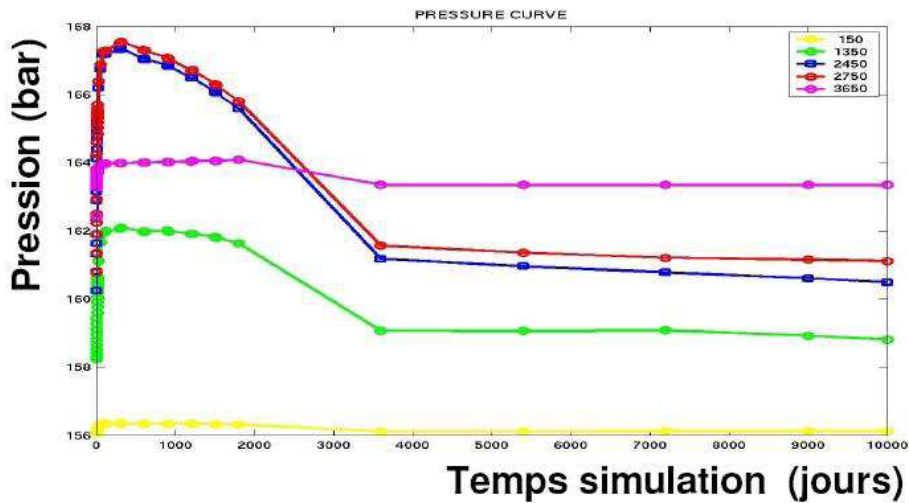
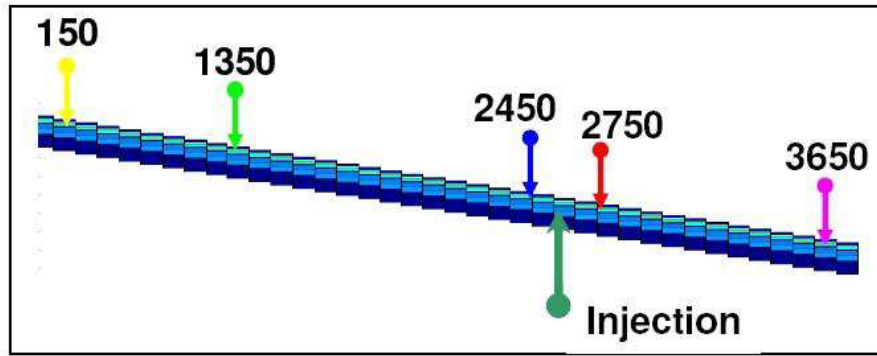


Figure 33 : Simulation de l'évolution de la pression au cours du temps dans un aquifère salin profond (Magnier et Michel, 2007)

(la localisation des mailles modélisées est présentée dans le schéma du haut)

Dans le Dogger du bassin parisien, Azaroual et al. (2007b) notent, en simulant l'injection de  $5 \text{ kgCO}_2/\text{s}$  pendant 1 an (soit  $158\,000 \text{ tCO}_2/\text{an}$ ), que l'augmentation de la porosité dans le champ proche-puits conduit à une légère dissipation de la pression de pore. Ils en déduisent cependant un faible impact du comportement mécanique sur la cinétique du transport et la propagation du  $\text{CO}_2$  supercritique.

En principe, la dissipation d'une pression dépend de deux paramètres : la perméabilité du réservoir et sa raideur (pour une perméabilité donnée). La dissipation de pression est alors d'autant plus lente que la formation d'accueil du stockage est peu déformable.

Dans le modèle précédent, la simulation d'un débit d'injection plus élevé induit un fort gradient de pression qui dépend essentiellement des propriétés intrinsèques du milieu (perméabilités relatives, pression capillaire). Dans le modèle réalisé, après 1 an d'injection, ce gradient de pression diminue significativement mais hors du champ proche-puits, à savoir à environ 500 m du puits injecteur (Figure 34).

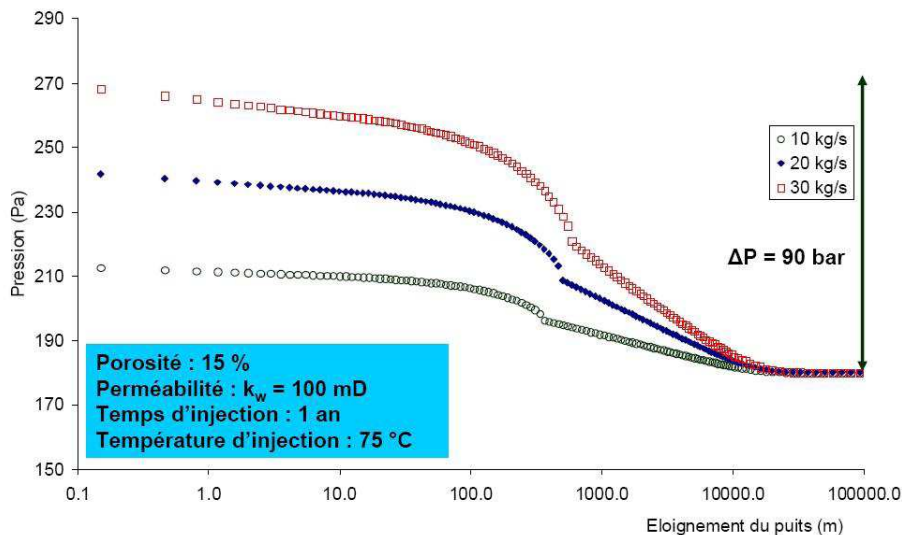


Figure 34 : Evolution de la pression en fonction du débit d'injection et de la distance au puits injecteur (Azaroual et al., 2007b)

En ce qui concerne les gisements épuisés d'hydrocarbures, l'impact mécanique de l'injection de CO<sub>2</sub> a été étudié à l'INERIS par Thoraval et Vidal-Gilbert (2006), dans le cadre du programme PICOREF (2007) en quantifiant :

- les changements du champ de contraintes déterminés par les variations de pression de pore ;
- la déformation associée, à la fois dans le réservoir et son recouvrement.

Ainsi, l'une des conséquences possibles de ces réajustements de contraintes concerne le risque d'apparition de ruptures plus ou moins localisées et/ou de rejeu des failles potentiellement présentes sur le site.

La Figure 35 montre l'évolution de la pression simulée pendant la phase de production du gisement (d'une durée de 34 ans) puis pendant la phase d'injection de CO<sub>2</sub>. Au puits producteur (P1) la pression initiale est de 15,7 MPa et au puits injecteur (I0) de 15,9 MPa. Après démarrage de l'injection de CO<sub>2</sub> au puits I0, la pression au sein du réservoir se rééquilibre au cours du temps pour atteindre au bout de 15 ans (t = 17 450 j) une pression proche de la valeur initiale pour l'ensemble du réservoir.



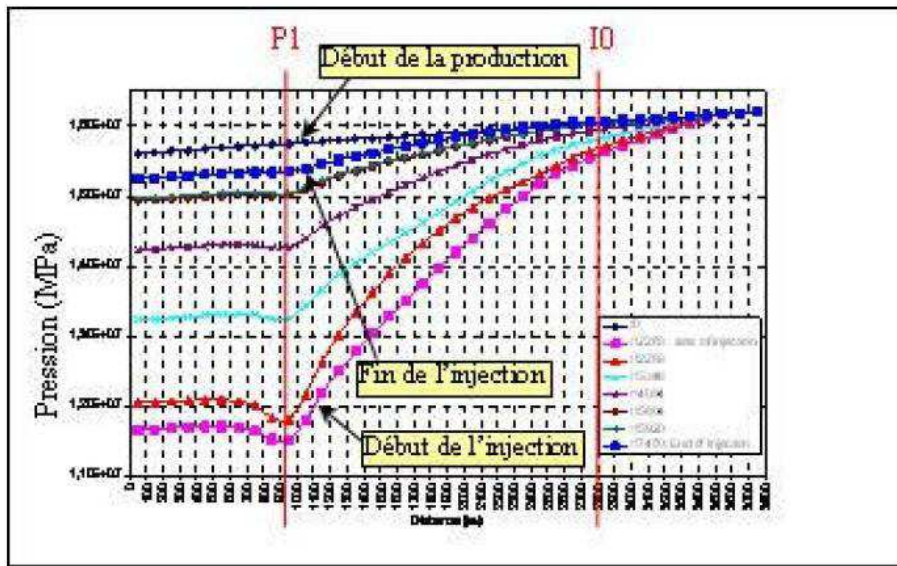


Figure 35 : Évolution simulée de la pression dans un gisement épuisé d'hydrocarbures pendant l'étape de production des hydrocarbures, puis pendant l'injection du CO<sub>2</sub>, d'après Thoraval et Vidal-Gilbert. (2006).

Dans le but d'évaluer l'impact d'une augmentation significative de la pression d'injection de CO<sub>2</sub> sur le comportement mécanique du réservoir, une injection sous forte pression ( $P_{CO_2} = 35$  MPa) a également été simulée mais dans des conditions excessivement pessimistes : très forte pression d'injection et très faible résistance de la roche hôte.

Dans le proche-puits, les résultats montrent :

- l'extension progressive du CO<sub>2</sub> dans le réservoir au cours du temps avec une désaturation en eau de la roche réservoir et une désaturation partielle des bancs localisés au mur ainsi que, dans une moindre mesure, au toit du réservoir ;
- l'apparition de zones de rupture en traction qui restent toutefois très localisées autour du puits d'injection ; cependant, il n'est pas exclu que la zone en rupture s'étende au-delà pour des durées d'injection supérieures ;
- une augmentation significative de la déformation de la structure avec des déplacements induits 10 à 20 fois plus importants que précédemment (25 mm verticalement et 20 mm horizontalement au toit du recouvrement après 1 mois d'injection).

### 5.2.2 Déplacements induits au toit du réservoir et en surface

Les augmentations de pression induites par l'injection de CO<sub>2</sub> dans le proche-puits sont susceptibles de générer des déplacements.

Ainsi, la réponse mécanique de l'aquifère profond du Dogger du Bassin Parisien soumis à l'injection de CO<sub>2</sub> au débit de 5 kg/s pendant 10 ans (Azaroual et al., 2007) est un déplacement maximal de l'ordre du centimètre au toit du réservoir dans l'environnement proche du puits.

Blaisonneau et al. (2007) ont quant à eux simulé l'injection de CO<sub>2</sub> supercritique dans un réservoir géologique profond au débit de 5 kg/s pendant 10 ans. Cette injection

engendre également des déplacements du toit du réservoir de l'ordre du centimètre ainsi qu'une légère augmentation de porosité dans l'environnement proche du puits. Cependant, les auteurs précisent que seules les modifications hydrauliques, thermiques et mécaniques ont été modélisées et que les perturbations chimiques n'ont pas été prises en compte.

D'après Thoraval et Vidal-Gilbert (2006), les variations des contraintes effectives au cours des étapes de production d'huile puis d'injection de CO<sub>2</sub> dans un gisement épuisé d'hydrocarbures induisent une déformation du réservoir et du recouvrement dans des sens opposés :

- une compaction maximale de -2,8 mm est obtenue au toit du réservoir au droit du puits producteur P1 à la fin de la période de production ;
- lors de l'injection de CO<sub>2</sub>, le retour à une pression initiale engendre un soulèvement quasi identique de +2,79 mm au même point, au toit du réservoir ; en surface, le soulèvement résultant est de l'ordre de +1 mm, ce qui est tout à fait négligeable.

### **5.2.3 Evaluation du risque de rupture au toit du réservoir**

Les modifications attendues du champ de contraintes sont susceptibles de générer de la fracturation.

Dans les travaux de Thoraval et Vidal-Gilbert (2006) qui simulent une injection sous forte pression ( $P_{CO_2} = 35$  MPa) dans des conditions pessimistes (très forte pression et très faible résistance de la roche), les contraintes effectives ont été calculées comme la différence entre les contraintes totales et la pression (contraintes en compression comptées positivement). La Figure 36 montre les cercles de Mohr correspondant à l'état de contrainte en un point localisé à 3 m sous le toit du réservoir dans l'axe du puits producteur et ce, à trois étapes distinctes : à l'état initial, au début et la fin de l'injection de CO<sub>2</sub>.

A l'état initial, en période de production d'hydrocarbures, on constate que la pression de pore diminue (PICOREF, 2007): cela induit un éloignement du cercle de Mohr par rapport à la droite représentant le critère de rupture de Mohr-Coulomb. Après injection du CO<sub>2</sub> la pression de pore augmente en se rapprochant de sa valeur initiale. Cependant, le cercle de Mohr reste très éloigné de la droite de rupture et, dans cette simulation, le risque de rupture au toit du réservoir est exclu.

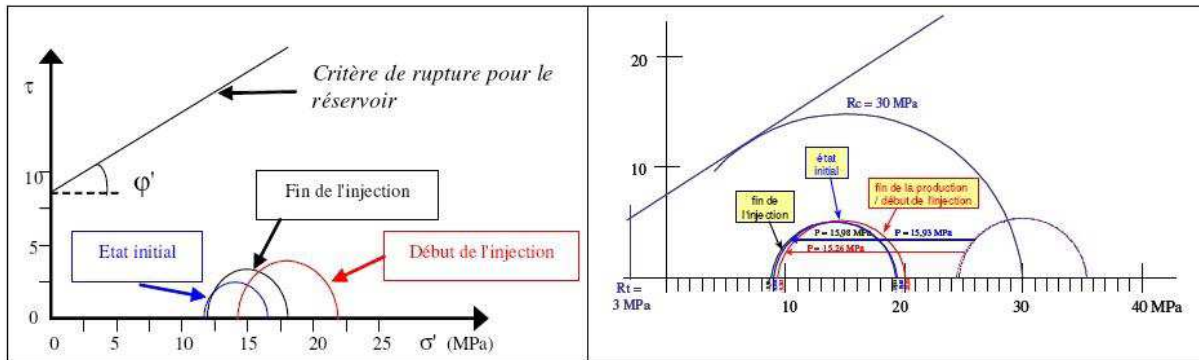


Figure 36 : Analyse des ruptures dans le réservoir au droit du puits injecteur à l'aide des cercles de Mohr d'après (Thoraval et Vidal-Gilbert, 2006), cités dans (PICOREF, 2007)

## 5.2.4 Évaluation du risque de cisaillement des discontinuités

Les modifications du champ de contraintes induites par l'injection sont également susceptibles de générer des glissements sur des discontinuités préexistantes (failles ou joints de stratification). Ces discontinuités n'ont pas été prises en compte dans les modèles précédemment décrits mais l'analyse du risque de cisaillement a toutefois été faite *a posteriori* sur la base des contraintes calculées dans la matrice et d'un critère de rupture pour les discontinuités (Thoraval et Vidal-Gilbert, 2006).

Les auteurs ont supposé ici que le critère de cisaillement était également un critère de Mohr-Coulomb défini par une cohésion ( $C_f$ ) et un angle de frottement ( $\Phi_f$ ). La Figure 37 permet de positionner le point correspondant à chaque type de discontinuité par rapport à la droite définissant le critère de rupture en cisaillement de la discontinuité (on a choisi sur la figure la valeur  $C_f = 0,5$  MPa et la valeur  $\Phi_f = 35^\circ$ ).

Le risque de rupture a été étudié sur des joints de stratification quasi horizontaux ( $\beta^{32} = 89^\circ$ ) et de failles subverticales ( $\beta = 10^\circ$ ). Il apparaît que le risque de cisaillement des failles est plus important que celui des joints de stratification mais que le cisaillement peut être exclu - dans les deux cas - pour les conditions d'injection modélisées ici.

<sup>32</sup> angle d'inclinaison par rapport à la verticale

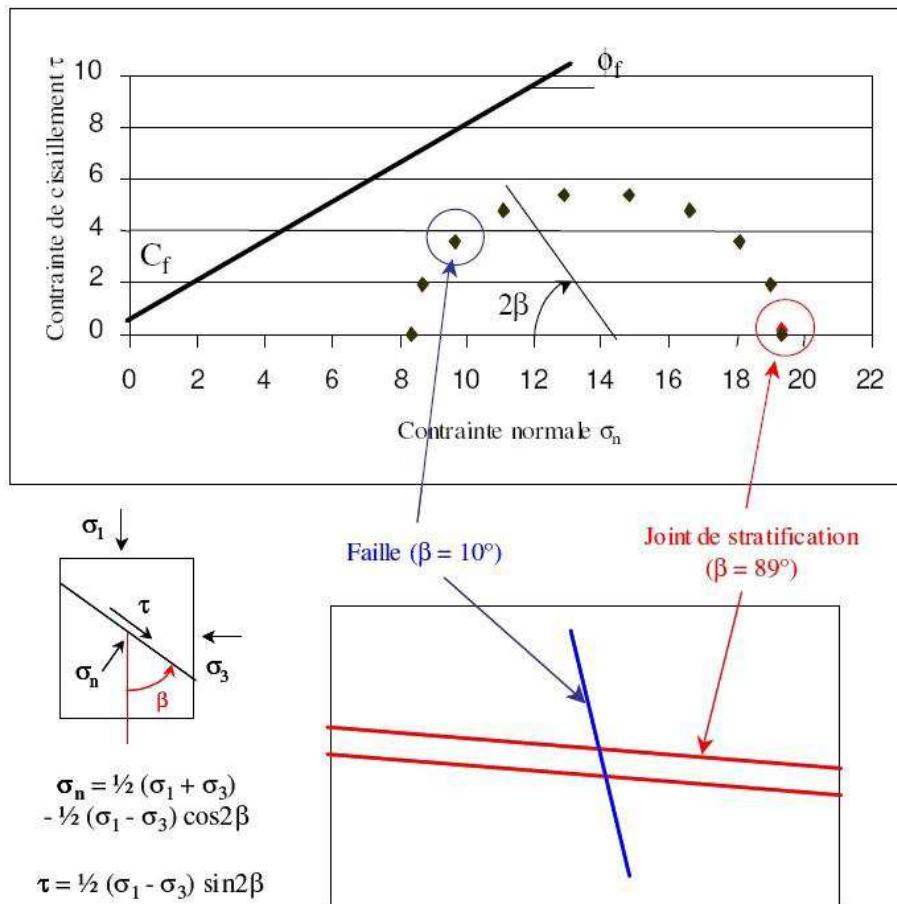


Figure 37 : Evaluation du risque de cisaillement en fonction de l'orientation des discontinuités d'après (Thoraval et Vidal-Gilbert, 2006), cités dans (PICOREF, 2007)

### 5.2.5 Risques sismiques et de mouvements de terrain

Les ondes dynamiques éventuellement générées par les fracturations induites peuvent constituer un risque sismique pour les enjeux en surface.

Dans le programme PICOREF (2007), l'objectif du travail était d'étudier l'impact mécanique de la production d'huile puis de l'injection de CO<sub>2</sub> dans un gisement épuisé d'hydrocarbures du bassin de Paris.

Deux modèles hydro-mécaniques ont été utilisés : un modèle 3-D monophasique (réalisé par l'IFP à l'aide du logiciel ABAQUS) et un modèle 2-D biphasique (réalisé par INERIS à l'aide du logiciel FLAC2D). Ces codes ont permis d'étudier l'effet des variations de pression (et de saturation dans le cas de FLAC2D) sur la stabilité mécanique de la roche réservoir.

Les phénomènes induits dans le proche-puits lors de l'injection de CO<sub>2</sub> seront plus ou moins intenses et variables, en termes de magnitude et de distribution spatiale. En éliminant les cas extrêmes de la rupture intra-grains et de la tectonique, les résultats des calculs suggèrent de tenir compte des impacts suivants :

- une modification significative de l'état de contraintes à l'échelle de toute une zone (réservoir pétrolier ou aquifère souterrain) peut engendrer des réajustements – si faibles soient-ils – sur l'ensemble de la structure géologique.
- lorsque l'injection du fluide est localisée et que les propriétés pétrophysiques du milieu ne sont pas favorables à la pénétration du fluide dans le milieu, les pertes de charge qui en résultent génèrent des variations de pression importantes qui affectent directement le champ de contraintes local ; ceci peut aboutir à la réactivation de fractures existantes, voire de failles, ou bien encore au développement de nouvelles fractures.

Ces impacts ont notamment été observés grâce à l'utilisation de capteurs sismiques de puits sur le site de stockage de gaz naturel de Céré-la-Ronde, lors de sa mise en gaz initiale (Deflandre et Huguet, 2002). A partir de l'interprétation de la distribution spatio-temporelle des événements, dont la magnitude est de l'ordre de -2 à 0 sur l'échelle de Gutenberg-Richter, les auteurs suggèrent un réajustement au coup par coup, écartant par là-même toute idée du développement d'une fracture hydromécanique (PICOREF, 2007). Les microséismes sont en effet, dans un laps de temps court, localisés sur des zones bien délimitées dans l'espace et en communication avec la couche soumise à l'injection.

### **5.3 PERTURBATIONS PHYSICO-CHIMIQUE LIEES A L'INJECTION DE CO<sub>2</sub>**

Le CO<sub>2</sub> à l'état pur est inerte sous forme supercritique et faiblement acide à l'état gazeux. En se dissolvant progressivement dans l'eau (voir chapitre 0 en annexe 1), il forme un acide faible, l'acide carbonique, susceptible de dissoudre la roche hôte (notamment carbonatée) ou de la transformer (néoformation de carbonates dans els roches silicatées).

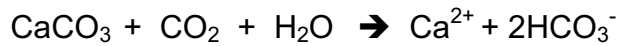
Cet impact peut être aggravé par les impuretés susceptibles d'être présentes dans le CO<sub>2</sub> injecté. En effet, la législation européenne en matière de CSC ne devrait pas imposer de degré de pureté du fluide injecté, lequel devra être majoritairement formé de CO<sub>2</sub> (Commission des communautés européennes, 2008).

#### **5.3.1 RISQUE LIE AU CO<sub>2</sub>**

Au cours de la phase d'injection, Tocqué et Brosse (2006) ont modélisé l'instauration dans le réservoir, et principalement dans le proche-puits, d'un état de déséquilibre thermodynamique et hydrodynamique mais également chimique.

Brosse et al. (2007) décrivent par ailleurs les mécanismes qui se produisent à la fin de l'injection : le panache de gaz supercritique atteint alors sa taille maximale puis, l'injection cessant, la dissolution du CO<sub>2</sub> devient dominante et permet un retour progressif par « imbibition » de l'eau dans le réservoir. Au cours de cette phase, qui devrait cependant durer quelques milliers d'années, le panache s'amenuise et les contraintes mécaniques sont relaxées.

Le principal risque est lié aux phénomènes de dissolution qui sont plutôt localisés au droit du front de propagation du CO<sub>2</sub>, c'est-à-dire à la frontière du champ proche-puits, frontière qui s'éloigne du puits au cours du temps. Dans le cas des réservoirs carbonatés, il se produit un phénomène de dissolution des carbonates de calcium selon la réaction suivante (voir annexe 1 au chapitre 0) :



Cette réaction produit du bicarbonate (ou hydrogénocarbonate) de calcium qui se retrouve en solution dans l'eau. Cependant, ce phénomène de dissolution des carbonates ne se limite pas aux réservoirs carbonatés. Ainsi, dans un aquifère situé à l'interface de basaltes et de sédiments, il a été réalisé une expérience d'injection d'un fluide saturé en  $\text{CO}_2$  et de récupération après 3 semaines de contact (Assayag et al., 2007) : du fait de sa courte durée, ce type de test n'intéresse généralement que le proche environnement du puits d'injection. Les auteurs ont mis en évidence une dissolution des carbonates ( $\text{CaCO}_3$  essentiellement) et, dans une moindre mesure, des silicates notamment calco-magnésiens.

L'une des roches carbonatées susceptible d'être présente dans un réservoir de stockage de  $\text{CO}_2$  est la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). L'étude de sa cinétique de dissolution montre que sa vitesse de dissolution augmente avec la température et diminue avec le pH : on en déduit donc un renforcement de son potentiel de dissolution à proximité d'un puits injecteur de  $\text{CO}_2$  (Bénézet et al., 2007).

Cependant, pour Garcia et al. (2007), l'injection de  $\text{CO}_2$  en elle-même n'engendre qu'une porosité secondaire de très faible ampleur car la décarbonatation qui se produit au passage du front de  $\text{CO}_2$  ne s'étend plus ensuite. L'addition de gaz supplémentaire n'aura plus d'effet sur la chimie de l'eau en équilibre avec le carbonate et la variation de porosité devrait être proche de celle qui prévaudrait en système fermé.

Il existe cependant un autre type de risque lié à l'existence de réactions de précipitations. En effet, l'injection de  $\text{CO}_2$  sec provoquera rapidement un assèchement du milieu dans le champ proche-puits. Des modélisations numériques (André et al., 2007) ont ainsi montré que cela pouvait se traduire par la précipitation de sels et donc par une diminution de la porosité, à l'instar de ce qui se produira avec certains types de ciments (Jacquemet, 2006).

Ce phénomène risque de diminuer l'injectivité ou capacité d'injection d'un puits.

Cependant, les données actuellement disponibles sont encore peu nombreuses et la réactivité des minéraux de l'encaissant vis-à-vis du  $\text{CO}_2$  supercritique fait partie des mécanismes potentiels qui restent encore méconnus (Regnault et al., 2005).

Dans le cas des roches-réservoirs silicatées, comme les roches basiques et ultrabasiques mais également les grès, les interactions attendues avec le  $\text{CO}_2$  produiront des carbonates au détriment des silicates présents : il s'agit du phénomène de carbonatation qui présente l'avantage d'une grande stabilité sur des échelles de temps considérables (plusieurs millions d'années). Les phases minérales susceptibles de réagir avec le  $\text{CO}_2$  sont principalement les aluminosilicates riches en Ca, Fe et Mg (olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, serpentine) mais également les spinelles, les feldspaths et les verres basaltiques

Enfin, il peut également un risque de perturbation physico-chimique dans le cas de l'injection de  $\text{CO}_2$  dans des gisements houillers. Comme le rappellent Gaucher et al. (2007), le  $\text{CO}_2$  est un solvant organique qui peut dissoudre la matière organique du charbon : selon Karacan (2003), il peut alors la modifier « physiquement et chimiquement ».

### 5.3.2 RISQUE LIÉ AUX IMPURETÉS DU CO<sub>2</sub> INJECTÉ

Peu d'études ont abordé le rôle physico-chimique des impuretés qui seront présentes dans le CO<sub>2</sub> injecté. Knauss et al. (2005) ont réalisé une simulation d'injection de CO<sub>2</sub> pur et de CO<sub>2</sub> renfermant de l'H<sub>2</sub>S ou du SO<sub>2</sub> comme impuretés. L'injection a été simulée pendant une période de 5 ans dans un aquifère salin profond hébergé par une roche réservoir carbonatée puis le retour à l'équilibre du système a été observé sur une période de 95 ans. Il a également été simulé la propagation d'un traceur parfait qui se déplacerait à la même vitesse que la saumure présente dans le réservoir. Les résultats sont présentés en Figure 38.<sup>33</sup>

Ils montrent qu'au bout de 5 ans d'injection de CO<sub>2</sub> pur, le traceur a progressé de 750 m dans le réservoir alors que le front de CO<sub>2</sub> n'a avancé que de 300 m du fait des interactions fluide-roche (Figure 38a). Sur le plan du pH, on observe :

- une chute brutale de 6,7 à environ 3,3 au point d'injection ;
- une première remontée rapide jusqu'à environ 4,5 dans les 75 premiers mètres autour du point d'injection, correspondant à la dissolution complète de la calcite dans cette zone, assimilée au champ proche-puits ;
- une seconde remontée jusqu'au pH de départ entre 75 et 300 m de distance au point d'injection, correspondant à un domaine où la calcite est encore instable (échanges entre dissolution et précipitation) puis une zone stable au-delà de 300 m où la saumure n'a pas été affectée par l'injection.

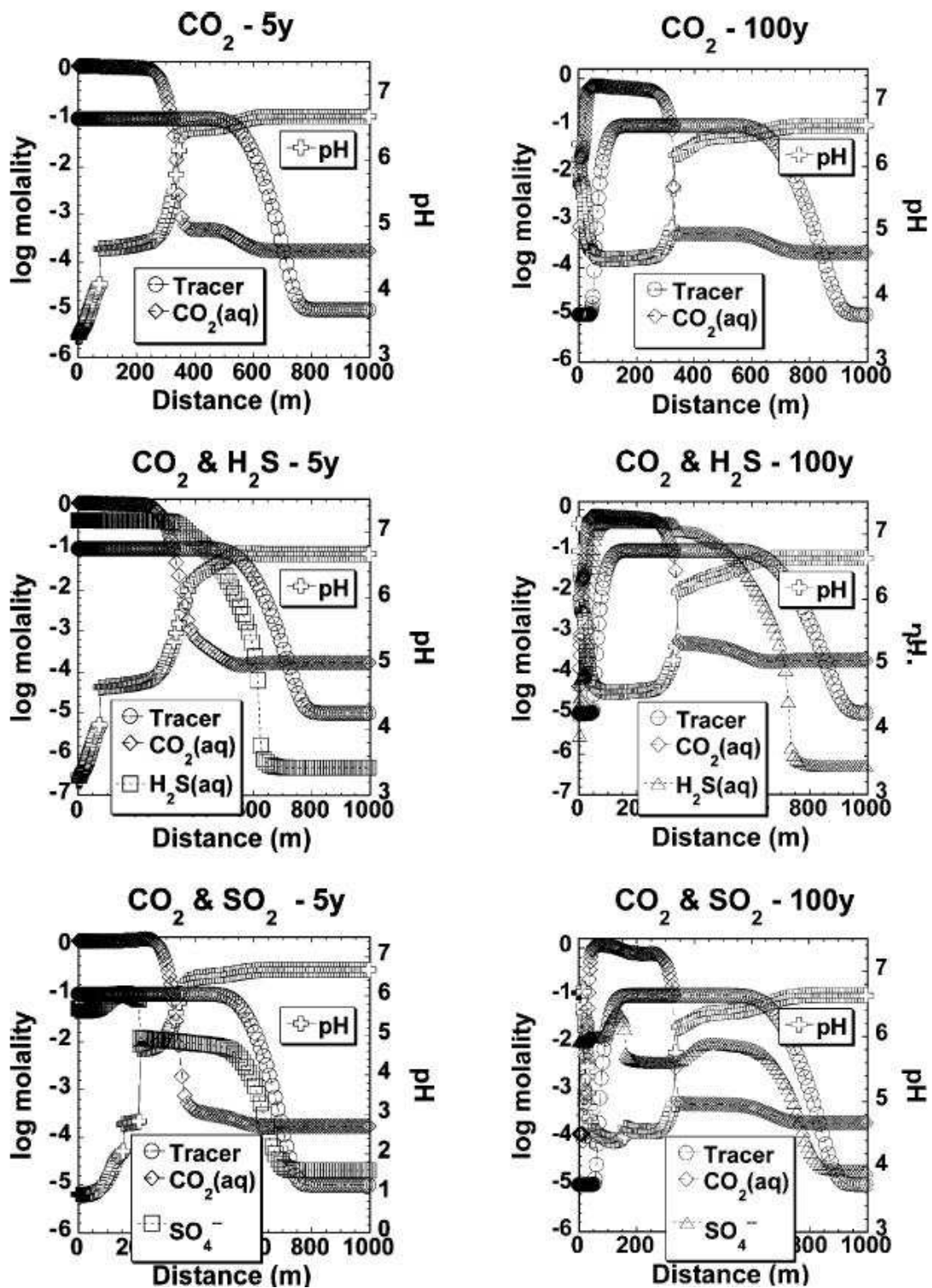
L'injection simultanée de H<sub>2</sub>S n'a pas d'effet majeur sur la physico-chimie ni sur les interactions fluide-roche. En revanche l'injection de SO<sub>2</sub> abaisse significativement le pH qui atteint 1 au point d'injection. Il peut alors se former de l'anhydrite dans un rayon de 200 m autour du puits. Cependant, les mêmes étapes que précédemment sont de nouveau observées, la première remontée du pH étant simplement plus importante.

Ces auteurs ont simulé l'évolution physico-chimique du site de stockage sur une période de 100 ans après l'injection de CO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub> : ils montrent que cela induirait la précipitation supplémentaire de carbonates lié à la libération des métaux alcalino-terreux et de l'aluminium du fait de la dissolution d'autres minéraux de la roche réservoir.

---

<sup>33</sup> L'interprétation de la Figure 38b sera présentée dans le second rapport traitant des risques en phase de stockage à long terme.





a) A la fin de l'injection (5 ans)

b) A la fin du suivi (100 ans)

Figure 38 : Simulation de l'évolution spatiale de la concentration molale et du pH suite à l'injection de CO<sub>2</sub> dans un aquifère salin profond (Knauss et al., 2005)

### 5.3.3 RISQUE DE REMOBILISATION D'ÉLÉMENTS-TRACES

Le potentiel de dissolution lié au CO<sub>2</sub> supercritique puis à l'acide carbonique formé par sa dissolution dans l'eau, joint à la présence d'impuretés à hauteur de plusieurs % (voire dizaines de %), est de nature à créer un risque de remobilisation de certains éléments-traces pouvant être initialement présents sous forme stable dans les réservoirs de stockage du CO<sub>2</sub>.

#### 5.3.3.1 CAS DES FLUIDES HYDROTHERMAUX RICHES EN CO<sub>2</sub> (ANALOGUES NATURELS)

L'analyse des fluides hydrothermaux ayant une composition enrichie en CO<sub>2</sub> et des températures comprises entre 30 et 90°C, montre que l'eau peut souvent dissoudre des éléments tels que l'aluminium, le fer, les éléments de transition et les Terres Rares (Zuddas, 2009). Plusieurs études réalisées il y a une vingtaine d'années en France par les laboratoires de recherches universitaires, le BRGM et par le CEA ont montré que ces fluides jouent un rôle important dans le transport de ces éléments vers la surface (Criaud et Fouillac, 1986 ; Michard et al., 1987 ; Beaucaire, 1988 ; Sanjuan et al., 1988).

Les concentrations en aluminium et en fer des eaux très riches en CO<sub>2</sub> du Massif Central varient en fonction de la température : elles sont beaucoup plus élevées dans les eaux « froides » (25-40°C) que dans les eaux « chaudes » (50-70°C). Ceci a été expliqué par l'accélération des processus de dissolution des hydroxydes de fer et d'aluminium et par une rééquilibration des eaux avec la kaolinite (Zuddas, 2009). La dissolution de ces espèces solides (souvent de taille micrométrique ou nanométrique) augmente la concentration en éléments de transition et en Terres Rares. Sanjuan et al. (1988) ont montré que les terres rares lourdes sont enrichies de plus de 3 ordres de grandeurs dans ces milieux riches en CO<sub>2</sub> qui ont souvent une composition de type bicarbonatée sodique. Ces phénomènes ont été expliqués par des processus de stabilisation-déstabilisation des tampons minéraux faisant intervenir la calcite, la sidérite (FeCO<sub>3</sub>) et les hydroxydes ferriques.

Les travaux de Giggenbach (1980) et Michard (1998) ont posé les bases de la modélisation prédictive de la composition des fluides riches en CO<sub>2</sub>. Ils ont permis de déterminer la composition des fluides en considérant le nombre d'espèces minérales et/ou gazeuses en équilibre avec la solution comme égal au nombre d'éléments à solubilité limitée dans le réservoir et à la charge totale apportée par les éléments mobiles.

Ce risque de remobilisation concerne à la fois les micropolluants minéraux (métaux lourds, actinides) parfois présents au sein des aquifères salins profonds mais également les micropolluants organiques (HAP), notamment présents dans les gisements épuisés d'hydrocarbures.

#### 5.3.3.2 CAS DES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DE L'ANALOGUE INDUSTRIEL DU FRIO

Il existe trois possibilités de remobilisation de ces éléments traces :

- par action directe du CO<sub>2</sub> supercritique qui est un solvant à fort pouvoir de solubilisation des métaux et d'extraction de la matière organique ;
- par le biais de certaines impuretés injectées avec le CO<sub>2</sub> qui possèdent également un fort pouvoir d'extraction ;
- par effet de l'acide carbonique produit par la dissolution du CO<sub>2</sub> en présence d'eau (dans un aquifère ou sous forme d'impureté associée).

Le potentiel de remobilisation d'éléments initialement fixés sous forme insoluble suite à la modification de l'équilibre physico-chimique de l'eau a été démontré dans une série d'articles apparus récemment (Kharaka et al. 2006, 2007, 2009) sur le site FRIO à South Liberty au Texas. D'autres expérimentations ont été toutefois réalisées à l'aide de programmes internationaux mais la publication complète des résultats et de leur interprétation n'a pas fait l'objet de travaux édités dans des revues internationales à comité de lecture (Zuddas, 2009).

Le site de FRIO se trouve dans un champ de pétrole au sein d'une région industrielle où les sources d'émission de CO<sub>2</sub> sont importantes. Des forages ont été réalisés dans les années 1950 pour l'extraction de pétrole dans la formation Yegua (Eocène) à 2900 m de profondeur. Un puits inactif a été réaménagé par perforation du tubage au niveau des grès (Frio C) à la profondeur de 1528-1534 m pour être utilisé comme puits d'observation. Un autre puits, destiné à l'injection de CO<sub>2</sub>, a ensuite été réalisé à 30 m de distance jusqu'à 1546 m de profondeur.

Le niveau FRIO B, situé au dessus du FRIO C, est constitué de grès d'origine fluviatile ayant une épaisseur de 4 m séparé de FRIO C par 15 m d'argiles, grès et silts. La principale barrière naturelle aux fuites de CO<sub>2</sub> vers la surface est représentée par les puissantes couches d'argiles de l'Oligo-miocène qui recouvrent la formation au niveau régional (Hovorka et al. 2006).

Une quantité totale de 1600 T de CO<sub>2</sub> a été injectée pendant 10 jours (du 4 au 14 octobre 2004) et environ 100 échantillons d'eaux et de gaz ont été prélevés à FRIO C avant, pendant et après l'injection de CO<sub>2</sub>. D'autres échantillons ont été prélevés à la surface et en profondeur 6 mois après l'injection dans le puits d'observation FRIO B qui a été perforé à la profondeur de 1506-1508 m après cimentation de la précédente perforation au droit du niveau FRIO C.

Les eaux de la formation et leurs gaz ont été analysés dans les deux puits avant l'injection de CO<sub>2</sub>. On retrouve des saumures comparables avec une composition Na-Ca-Cl et une salinité totale de 93 g/l environ. Des concentrations élevées en Mg et Ba et faibles en SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub> et DOC (Carbone Organique Dissous) caractérisent leur composition chimique.

Peu après l'injection, les mesures in situ de conductivité électrique ont montré une augmentation de 120 µS/cm puis la variation des paramètres chimiques a été observée au fur et à mesure que le CO<sub>2</sub> atteignait le puits d'observation. En particulier, le pH a diminué de 6,5 à 5,7 et l'alcalinité a augmenté de 1,5 à 50 mmol/kg. Les mesures effectuées en laboratoire sur les échantillons conditionnés ont montré une augmentation en fer de 0.5 à 20 mM et en manganèse de 0,05 à 0,4 mM (Figure 39) ainsi qu'une augmentation significative en calcium.

La variation la plus élevée enregistrée dans la composition hydrogéochimique des fluides a été observée après 51 heures d'injection : la concentration en CO<sub>2</sub> du gaz total a augmenté de 0,3% à 97% et celle du CH<sub>4</sub> initialement présent est tombée de 95% à 3 %.

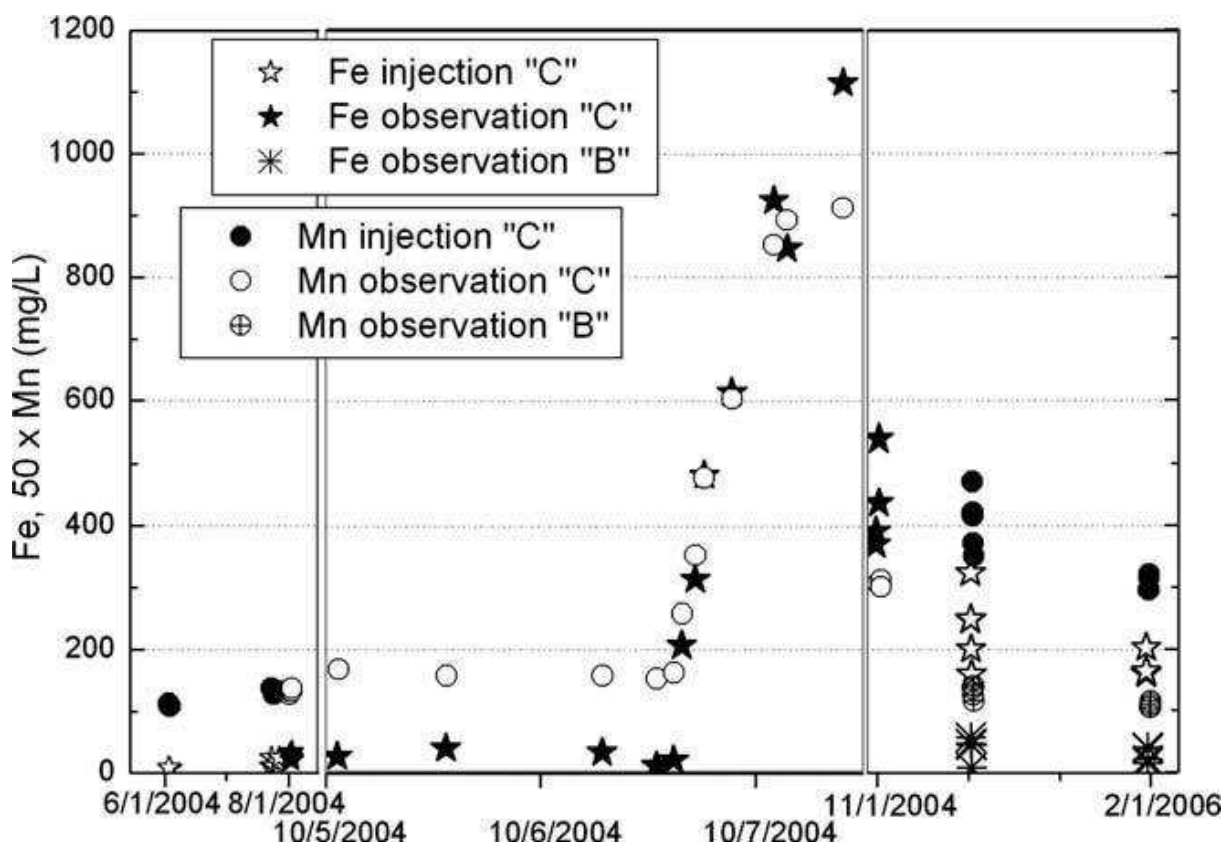


Figure 39 : Concentrations en Fe et Mn dans les saumures Frio de 2004 à 2006 (Kharaha, 2006)

Noter la faible augmentation de la teneur en métal pendant le mois d'octobre 2006 (l'injection de  $CO_2$  ayant eu lieu du 4 au 14 octobre 2004).

Les résultats obtenus montrent une variation significative de la composition isotopique de l'eau et du DIC mais une faible variation en  $\delta D$  et  $\delta^{13}C$  du  $CH_4$  lors de l'injection de  $CO_2$ . Les valeurs de  $\delta^{13}C$  du DIC deviennent plus basses, (de -5‰ à -33‰) car la principale source de carbone devient le gaz carbonique injecté qui a un rapport isotopique compris entre -34‰ et -44‰ (selon la proportion de mélange des deux sources de gaz).

La composition chimique des eaux de la formation échantillonnée dans les puits avant l'injection de  $CO_2$  a permis de réaliser une modélisation thermodynamique. Ces eaux ont un pH initial de 6,3 aux conditions de sub-surface mais quand elles sont en contact avec le  $CO_2$  supercritique, on estime que leur pH atteint une valeur de 3 environ. Dans ces conditions les saumures deviennent fortement sous-saturées vis-à-vis des minéraux carbonatés, silicatés et des autres minéraux constituant la formation Frio (Figure 40).