

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 CO₂ 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 δ D et δ^{13} C du CH₄ lors de l'injection de CO₂. Les valeurs de δ^{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 CO₂ 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 CO₂ 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).



Figure 40 : pH estimé par modélisation thermodynamique et état de saturation des différents minéraux dans la saumure de la formation Frio avant l'injection de CO₂ en fonction de la pression partielle de CO₂ aux conditions de sub-surface (Kharaka, 2006)

A noter la forte baisse initiale d'environ 6,4 jusqu'à des valeurs estimées à 3 aux conditions de température, de pression et de saturation en calcite.

La vitesse de dissolution des minéraux étant de plusieurs ordres de grandeurs plus élevée dans les conditions de faible pH, l'augmentation de la concentration en calcium observée et de la concentration équivalente en ions HCO₃⁻ résultent probablement d'une dissolution rapide de la calcite selon la réaction suivante :

$$CO_{2(gaz)} + H_2O + CaCO_{3 (solide)} = Ca^{2+} + 2HCO_{3}^{-}$$

La forte augmentation de la concentration en fer et en bicarbonate observée lors de l'expérimentation aurait pu être reliée à la dissolution de la sidérite (FeCO₃) : toutefois, cette phase minérale n'a pas été retrouvée dans le réservoir. L'augmentation pourrait donc être causée par la réaction de dissolution des oxy-hydroxydes de fer présents dans les carottes. Le schéma de réaction suivant pourrait ainsi être invoqué :

$$2Fe(OH)_{3(solide)} + 4H_2CO_3^{\circ} + H_{2(gaz)} = 2Fe^{2+} + 4HCO_3^{-} + 6H_2O$$

La présence de ce type de réaction suggère que la perturbation acide générée par l'injection de CO₂ a une influence non seulement sur les conditions de pH du système mais aussi sur les conditions redox. Cependant, il n'est pas exclu que l'augmentation équivalente en fer et en bicarbonate provienne de la corrosion du tubage des forages en contact avec de la saumure à faible pH selon la réaction redox suivante :

$$Fe_{(solide)} + 2H_2CO_3 = Fe^{2+} + 2HCO_3 + H_{2(gaz)}$$

Des réactions similaires pourraient contrôler l'augmentation de concentration du manganèse dans les fluides ainsi que celle, également observée, d'autres métaux tels que le zinc, le plomb et le molybdène. Ces éléments sont généralement associés aux hydroxydes de fer dans les réactions d'absorption et de co-précipitation et leur teneur en solution pourrait en première approximation dépendre de ces réactions (Ahmad, 2006; Celia et al. 2006).

Les réactions de dissolution et de précipitation des hydroxydes de fer et de manganèse seraient alors déclenchées par la forte acidité du milieu résultant de l'injection du CO₂ supercritique mais leur déstabilisation aurait également comme conséquence de déstabiliser les tampons minéraux contrôlant le transfert d'électrons dans les saumures.

En conclusion, l'ensemble des données sur la composition des fluides associés à la modélisation géochimique et thermodynamique indiquent une dissolution rapide des minéraux, principalement de la calcite et des oxy-hydroxydes de fer, ainsi qu'une éventuelle corrosion des tubages générés par la faible valeur de pH des saumures qui résultent de l'injection de CO_2 supercritique. Cette dissolution rapide des minéraux pourrait avoir une implication importante dans l'environnement en cas de création de chemins de transfert de CO_2 et/ou de saumures à travers la roche ouverture, les tubages et/ou les ciments.

Au fur et à mesure que le pH des saumures augmentait à la suite d'interactions avec les minéraux et le mélange entre le CO_2 et la saumure initiale, l'état de saturation des fluides a varié. La modélisation thermodynamique suggère que cette saturation pourrait inverser la progression observée en Figure 40 et favoriser la précipitation de carbonates, d'oxy-hydroxydes de fer et d'autres minéraux. Le pH des fluides devrait rester relativement bas en fonction de la quantité de CO_2 présente dans les pores des minéraux en tant que « phase résiduelle » (Hovorka et al. 2006).

Au cours de l'expérience, la composition des saumures évolue graduellement vers la composition pré-injection mais ce processus pourrait avoir lieu dans un intervalle de temps de plusieurs centaines d'années, spécialement dans les situations où les saumures et/ou la vitesse déplacement du CO₂ sont très faibles. (Kharaka et al., 2009). La modélisation prédictive de l'évolution temporelle de ce processus demeure difficile car les cinétiques de réaction sont encore une fois très mal connues à l'état actuel.



Figure 41 : Evolution de la concentration en carbone organique dissous (DOC) dans les saumures de Frio (Kharaka et al., 2009).

A noter les values très élevées obtenues en novembre 2004, soit 2 jours après la fin de l'injection de CO₂.

5.3.3.3 CAS DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS L'ANALOGUE INDUSTRIEL DE FRIO

L'évolution de la composition de la matière organique dissoute n'avait initialement pas été prévue car il n'y avait plus d'extraction de pétrole sur ce site depuis plusieurs dizaines d'années : d'autre part, la teneur en matière organique de la roche dans la formation Frio C était inférieure à 1%.

Avant l'injection de CO_2 , les valeurs de carbone organique dissous dans les eaux de la formation sont, comme attendu, assez faibles (1-5 mg/l). Dans les eaux en contact avec les grès du site C, ces valeurs augmentent faiblement lors de l'injection de CO_2 . Toutefois après 20 jours, le DOC augmente de plus de deux ordres de grandeurs. Les concentrations en anions organiques et en benzène, toluène, éthyl-benzène et xylènes (BTEX³⁴) des eaux demeurent faibles (< 1 mg/l) mais celles en formates, acétates et toluène sont élevés, notamment dans les eaux plus riche en DOC.

Un échantillonnage réalisé 6 et 15 mois après l'injection a été réalisé afin d'analyser les composés organiques volatils (VOC) et semi-volatils. <u>Les auteurs de l'étude excluent une éventuelle contamination résultant des opérations de forage et ils concluent que l'augmentation de la matière organique mobilisée résulte bien de l'injection de CO₂ (Zuddas, 2009).</u>

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans des expériences de laboratoire reproduisant le stockage de dioxyde de carbone dans des couches profondes de charbon, précédemment réalisées par Kolak et Burruss (2006) et confirment les observations effectuées dans les opérations de récupération des huiles par EOR par Shiraki et Dumm (2006). On peut également les rapprocher des analyses effectuées par Veith et al. (2009) sur l'eau du forage d'injection de CO_2 (ainsi que, avec une augmentation moins forte, sur deux puits d'observation) du site expérimental de Ketzin en Allemagne : la concentration en acétate est passée de 10 µg/l avant l'injection à 190 µg/l après 1 mois d'injection. Ces auteurs mentionnent également une expérience de lixiviation de 10 g d'échantillons de roche du site de Ketzin par du CO_2 supercritique qui a permis d'extraire 6 µg de matière organique en 1 h (soit 3% du COT). De même, la percolation d'un flux de 3 l/min de CO_2 supercritique pendant 1 h a fourni 180 l de solution à 33.3 µg/l de carbone organique dissous.

Si des études plus approfondies sont toutefois nécessaires dans cette voie, les résultats obtenus suggèrent que <u>la mobilisation, par le CO₂ supercritique, des matières organiques (incluant les BTEX) et d'autres espèces est possible dans les réservoirs d'huiles et dans les aquifères ne contenants pas d'huile. Ces phénomènes pourraient avoir des implications majeures lors de l'évaluation des aspects environnementaux du stockage et du confinement du CO₂. Le souci est justifié car de fortes concentrations en composés organiques toxiques, qui incluent le benzène et le toluène (jusqu'à 60 mg/l pour les BTEX), les phénols (environ 20 mg/l) et les hydrocarbures poly-aromatiques (jusqu'à 10 mg/l), ont été reportées dans les eaux des champs d'huiles (Kharaka and Hanor, 2007).</u>

La forte concentration en matière organique dissoute peut également être mise en relation avec celle en métaux lourds retrouvée dans les saumures de cette expérimentation en milieu naturel. La complexation des métaux lords par la matière organique dissoute pourrait être responsable de la concentration élevée des métaux comme déjà indiqué par Wang et Jaffe pour le cas des bicarbonates. Cependant, la modélisation quantitative de ces processus n'a pas encore été réalisée.

³⁴ Les BTEX sont des composés organiques mono-aromatiques volatils qui ont des propriétés toxiques.

5.3.3.4 AUTRES RESULTATS OBTENUS

Des résultats comparables ont également été obtenus par Benezet et al. (2007) qui ont étudié la cinétique de dissolution de la sidérite (FeCO₃) en fonction de divers paramètres physico-chimiques (température, pH, p_{CO2}). Ces auteurs ont montré que la vitesse de dissolution de la sidérite augmente avec la température et diminue avec le pH, d'où une augmentation de la concentration en fer de la solution. Or, ces caractéristiques physico-chimiques sont comparables à celles d'un réservoir de stockage de CO₂ à proximité d'un puits injecteur.

On notera que Knauss et al. (2005) ont également évoqué la possibilité de libération des métaux alcalino-terreux et de l'aluminium suite à la dissolution de certains minéraux de la roche réservoir après une injection simulée de CO₂ et de SO₂.

Il n'est pas exclu que ce type de mise en solution puisse également affecter d'autres éléments éventuellement présents à l'état solide dans la roche-réservoir, comme des métaux lourds.

En effet, les relargages de métaux sont un phénomène courant lorsque des matériaux renfermant des minerais métalliques sont soumis à des perturbations physicochimiques. Cela se produit par exemple :

- dans le cas du lessivage des terrils de mine, où il y a libération de métaux lors de la dissolution de minéraux sulfurés (pyrite ou pyrrhotite [Fe], blende [Zn], galène [Pb], chalcopyrite [Cu/Fe], arsénopyrite [As/Fe]);
- lors du stockage sur berge des sédiments curés au fond des cours d'eau, véritables pièges à micropolluants ; leur stockage à l'air libre, au contact de l'oxygène et des précipitations atmosphériques, peut remobiliser les sulfures métalliques insolubles fixés au sédiment qui se transforment alors en sulfates et libèrent des métaux particulièrement toxiques pour l'environnement (Bailleul & Barby, 1998).

<u>Ce risque de relargage peut également concerner les actinides</u>. On sait par exemple que certaines eaux minérales d'origine profonde et riches en CO₂, comme celles des bassins de Limagne (Allier, Forez), présentent <u>une forte concentration en uranium</u>. En Suisse, une étude a été menée sur la concentration en actinides des eaux de sites hydrothermaux (Gainon, 2008). Il ressort que les teneurs en radium dépendent essentiellement des caractéristiques de l'eau et que les teneurs en uranium dépendent également du type de roches traversées. A un certain niveau de profondeur qui définit une zone appelée front redox, de l'uranium ainsi qu'une série d'isotopes (²³⁴U, ²³⁸U, ²³⁴Th et ²³⁰Th) précipitent et s'accumulent : en aval, ne subsiste que le ²²⁶Ra associé parfois à Fe²⁺ et Mn²⁺, eux aussi mobiles en milieu réduit.

<u>Ces données suggèrent la présence probable d'actinides dans certains aquifères</u> <u>salins profonds candidats au stockage géologique du CO₂.</u> Compte tenu des conditions physico-chimiques existantes (milieu réducteur et pH > 5), ces éléments – s'ils existent – doivent être fixés à l'état de minéraux stables. Or, <u>des études ont</u> <u>confirmé que le CO₂ supercritique pouvait dissoudre des oxydes de thorium, uranium,</u> <u>plutonium et de neptunium</u> ainsi que, dans certaines conditions³⁵, des solutions solides U-Pu, U-Np, U-Am et U-Pu-Eu (Trofimov et al., 2004).

En outre, les mesures réalisées à Weyburn (Canada) par le BRGM et sur l'analogue naturel de Vorrderrhön (Allemagne) par Abou Akar et al. (2005) ont montré que des

³⁵ en présence du complexe tri-n-butyl phosphate-acide nitrique (TBP-HNO₃)

composés métalliques témoins de minéralisations profondes peuvent également être transportés vers la surface par un flux de CO₂ gazeux.

5.4 RISQUE BACTERIOLOGIQUE

5.4.1 FLORE BACTERIENNE DE SUBSURFACE

Il existe une hypothèse sur le rôle potentiel des micro-organismes de subsurface qui risquent d'être injectés en profondeur avec le CO_2 (De Gennaro et al., 2007) : il s'agit du risque lié à la bio-minéralisation qui accentuerait la cimentation du matériau constitutif de la roche réservoir par de la calcite biogénique, principalement dans le proche-puits. Cela aurait pour effet d'augmenter la cohésion de la roche-réservoir et de stabiliser le stockage d'une partie du CO_2 sous forme minérale. Cependant, le corollaire attendu est une diminution de la perméabilité au sein du réservoir, qui nuirait à l'injectivité.

Dupraz et al. (2007) insistent sur ce phénomène en signalant que le rôle des microorganismes de subsurface sur le devenir du CO₂ injecté a rarement été pris en compte. Pourtant, la question se pose de connaître la réponse du milieu souterrain profond aux injections de CO₂ renfermant des micro-organismes, ces derniers étant capables de s'adapter très rapidement à des conditions environnementales changeantes. Quelques souches ont ainsi été testées *in vitro* comme Bacillus pasteurii, Desulfovibrio longus, Acetobacterium carbinolicum.

5.4.2 FLORE BACTERIENNE PROFONDE

Il existe cependant, en profondeur, une biomasse bactérienne qui représente environ 60 à 100% de la biomasse bactérienne de surface (Whitman et al., 1998). Ces bactéries ont été introduites depuis la surface au cours des âges géologiques, soit de manière primaire (au cours de la sédimentation des terrains) soit de manière secondaire (par infiltration d'eau superficielle ou par circulation en profondeur d'eau souterraine de subsurface). Les principales caractéristiques de ces microorganismes sont une très faible fréquence de division cellulaire et le fait qu'ils sont quelquefois vivants mais inactifs (stade dormant).

Les paramètres qui contrôlent cette activité bactérienne sont le pH, la salinité, la pression, la température, la disponibilité en les éléments traces ainsi que l'existence de sources de carbone, d'énergie et/ou de donneurs d'électrons (Vieth, 2009). Or, il se trouve que le CO₂ supercritique est un excellent solvant de la matière organique.

Ainsi, à Ketzin, une expérience de lixiviation de 10 g d'échantillons de roche par du CO_2 supercritique a permis d'extraire 6 µg de matière organique en 1 h (soit 3% du COT). Une autre expérience a montré que la percolation d'un flux de CO2 supercritique au débit de 3 l/min pendant 1 h fournissait 180 l de solution à 33.3 µg/l de carbone organique dissous.

Il est probable que l'injection de CO2 aura des conséquences importantes, au moins localement, sur cette flore bactérienne profonde. L'ampleur de cet impact, tant en termes qualitatifs (types de micoorganismes atteints) qu'en termes quantitatifs (étendue dans le temps et dans l'espace) reste à apprécier. De même, les conséquences finales sur l'injectivité du CO₂, sur le comportement du réservoir, ou sur les conséquences pour l'écosystème, demeurent à étudier plus précisément. Plusieurs projets de recherche (ou de pilotes d'injection) démarrés récemment ont inclus cette problématique spécifique.

6. <u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u>

L'un des principaux outils de lutte contre ce changement climatique est le stockage géologique du CO_2 provenant de la combustion d'énergies fossiles, afin d'éviter sa contribution à l'effet de serre. Cette technologie nécessite de mettre en œuvre une chaîne composés de quatre maillons principaux : capter le CO_2 à la source, le transporter, l'injecter en profondeur et le stocker durablement.

Le stockage pourra avoir lieu dans des environnements géologiques aussi divers que les aquifères salins profonds, les gisements d'hydrocarbures épuisés, les gisements houillers inexploitables ou les roches basiques et ultrabasiques. Cette technologie émergente, communément appelée « captage et stockage du CO₂ » ou CSC, doit devenir opérationnelle à court terme de manière à pouvoir agir efficacement et rapidement sur les émissions de CO₂ anthropiques. <u>Pour cela, elle doit démontrer à la fois sa faisabilité et son innocuité, tant en termes de sécurité que d'impact environnemental, comme l'affirme l'article 1 de la Directive adoptée le 23 avril 2009.</u>

L'analyse des risques de la globalité de la chaîne de captage-transport-injectionstockage géologique du CO₂ est encore peu développée. Filière émergente, le CSC ne bénéficie que d'un retour d'expérience très limité : le site de stockage géologique de CO₂ le plus ancien date en effet de 1996. Or, l'une des difficultés majeures de cette nouvelle technologie réside dans son déploiement important dans un délai rapide, et ce malgré notre méconnaissance des mécanismes qui seront mis en jeu à long terme. <u>En conséquence, il peut être pertinent de recommander la mise en place rapide d'un</u> <u>retour d'expérience spécifique à la filière</u> : s'inspirant de ce qui est fait à ce jour pour les Installations Classées, il pourra recenser à la fois les incidents survenus et les mesures de maîtrise mises en place. La mise en commun de telles données entre acteurs industriels et institutionnels, y compris au stade des démonstrateurs, sera sans aucun doute un atout pour la gestion future des risques.

A l'instar des analogues industriels que constituent les stockages souterrains de gaz naturel et d'hydrocarbures, la phase d'exploitation durera quelques décennies. En revanche, après démantèlement des installations de surface, aura lieu l'abandon des puits d'injection et du site de stockage, et commencera une phase de long terme qui s'étalera sur plusieurs centaines à milliers d'années : sur une telle période de temps, les risques résiduels pourront être examinés en s'inspirant des méthodologies et des outils de modélisation développés pour le stockage des déchets radioactifs. Dans ce contexte, après une définition technique du concept de « risque », <u>le présent</u> <u>document propose les principes à retenir pour l'analyse des différents risques relatifs</u> à l'ensemble de la filière, en incluant notamment ces différentes phases temporelles.

Sur la base d'une synthèse approfondie de l'état des connaissances, les différents scénarios de risques -connus ou prévisibles- ont été analysés et sont présentés dans ce rapport, pour la période d'exploitation des futurs sites.³⁶ L'accent est mis sur les aquifères salins profonds et les gisements d'hydrocarbures déplétés, qui constituent a priori les pistes les plus prometteuses, notamment en termes de volume disponible et de répartition géographique.

³⁶ Un second document synthétisera les risques inhérents à la phase d'abandon, en élargissant nécessairement la zone spatiale concernée et l'échelle de temps considérée.

Ces risques en période d'exploitation sont essentiellement centrés sur le puits d'injection et sur son environnement proche au sein de la roche-réservoir, soit une zone généralement appelée « champ proche-puits », dans laquelle le CO₂ sera majoritairement à l'état supercritique. <u>De manière synthétique, en ce qui concerne les effets potentiels, sont à redouter principalement :</u>

- les éruptions de CO₂ (ou fuites massives),
- les fuites plus diffuses ainsi que les contaminations de compartiments de l'environnement, par le CO2 et/ou par des impuretés qu'il contient.
- les phénomènes de sismicité induite et les mouvements de terrain.

En ce qui concerne les causes, les mécanismes en jeu en phase d'injection, peuvent être regroupés en deux grandes catégories :

1. <u>Ceux liés aux puits d'injection</u> notamment du fait d'une défaillance interne (éruption de CO₂) ou de la corrosion des cuvelages ou de la cimentation (fuites localisées ou diffuses).

Le creusement d'un puits induit nécessairement une perturbation du milieu dans son voisinage proche : cela se traduit par un nouvel équilibre du champ de contraintes qui peut s'accompagner de ruptures du massif rocheux. Les éléments constitutifs du puits (cuvelage et cimentation) seront soumis au cours de l'injection à plusieurs types de variations de contraintes d'origine mécanique (liées à l'augmentation locale de pression), thermique (induites par l'écart de température entre le fluide et la roche) ou chimique (par dissolution ou précipitation de matière). Ces processus seraient de nature à créer des phénomènes de fuite susceptibles d'apparaître après la réalisation des puits (défaut de conception), au cours des opérations d'injection (fuite soudaine de la tête de puits) ou encore à plus long terme (fuite diffuse le long du puits).

 Les perturbations de nature thermo-hydro-mécano-chimique ou THMC susceptibles d'induire des risques dans le champ proche-puits : dissolution ou précipitation de la roche-réservoir, variation de porosité ou fissuration, remobilisation d'éléments-traces.

Il s'agit principalement de perturbations de la roche-réservoir et/ou des fluides qui l'imprègnent. Elles pourraient être directement induites par :

- l'injection du CO₂ à l'état supercritique ;
- les impuretés associées au CO₂ lors de son captage : O₂, SO_x, NO_x, etc.
- les réactions chimiques avec la roche, la matière organique ou les minéraux présents en profondeur, y compris des éléments-traces tels que des métaux lourds ou actinides.

<u>Certains processus sont actuellement méconnus,</u> notamment ceux relatifs à l'impact des perturbations THMC sur les éléments-traces ou bien au comportement biogéochimique des micro-organismes à grande profondeur. <u>D'autres processus sont</u> <u>mieux connus, et leur occurrence est fort probable : la difficulté est de déterminer leur</u> <u>ampleur, afin de savoir définir dans quelles conditions ils sont susceptibles d'induire</u> <u>des impacts jugés préoccupants.</u> D'une manière générale, l'impact potentiel des scénarios de risques sur l'environnement ou sur la santé humaine n'a été que rarement estimé de manière quantitative, surtout sur l'ensemble d'une filière de captage-transport-injection-stockage.

INERIS DRS-08-95145-11842B

7. BIBLIOGRAPHIE

Abou Akar A., Audibert N., Audigane P., Baranger P., Bonijoly D., Carnec C., Czernichowski I., Debeglia N., Fabriol H., Foerster E., Gaus I., Le.Nindre Y.M., Michel. K., Morin D., Roy S., Sanjuan B., Sayedi D. (2005) : « Stockage géologique de CO_2 : Analyse des risques, surveillance et mesures », Rapport final. BRGM/RP-53830-FR, septembre 2005, 108 p.

Ahmad Z. (2006): « Principles of Corrosion Engineering and corrosion control», Oxford UK, Elsevier Ldt.

Anders J. (2006) : « Studies on wellbore integrity », Proceedings of the 2nd Wellbore Integrity Network Meeting, Princeton, New Jersey, 28-29 March, 2006.

André L., Audigane P., Azaroual M., Menjoz A. (2007) : « Numerical Modeling of Fluidrock Chemical Interactions at the Supercritical CO₂-liquid Interface during CO₂ Injection into a Carbonate Reservoir, the Dogger Aquifer (Paris Basin, France) », Energy Conv. Mgmt., Vol. 48, No. 6, 2007: 1782-1797.

Appelo, C. A. J., Postma D. (2005) : « Geochemistry, groundwater and pollution », Taylor & Francis Group, 2nd edition: 649 p.

Assayag, N., Matter, J., Ader, M., Agrinier, P. (2007) : « Suivi géochimique des interactions CO_2 -fluide-roches : l'expérience d'une injection d'un fluide saturé en CO_2 dans un aquifère situé à l'interface de basaltes et de sédiments », Séminaire "Captage et stockage du CO_2 ", 12-13 décembre 2007, Pau: 4 p.

Azaroual M., André L., Blaisonneau , Sbai A., Lombard J. M., Egermann P. (2007a) : « Etude des scénarios d'injection de CO_2 dans l'aquifère salin du Dogger du Bassin de Paris », Séminaire « Captage et stockage du CO_2 », 12-13 décembre 2007, Pau: 6 p.

Azaroual M., André L., Blaisonneau, Sbai A., Lombard J. M., Egermann P. (2007b) « Etude des scénarios d'injection de CO₂ dans l'aquifère salin du Dogger du Bassin de Paris : établissement de la relation Q-P-T-t », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau, diaporama de présentation: 25 p.

Azaroual M., Lombard J.M., Lorizzo M., Broseta D., Fourar M., Billaux D., Saint Marc J., Egermann P (2007) : « Comportement du puits et du champ proche lors de l'injection de CO_2 . », Séminaire « Captage et stockage du CO_2 », 12-13 décembre 2007, Pau: 8 p.

Bachu S. (2003) : « Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change », Environmental Geology (2003) 44 : 277-289.

Bachu S., Watson T. (2007) : « Factors affecting or indicating potential wellbore leakage », 3rd Well Bore Integrity Network meeting, March 12-13, Santa Fe, USA.

Bachu S., Watson T. (2007) : « Possible Indicators for CO₂ Leakage along Wells », GHGT-8, 2006 Watson and Bachu - Factors Affecting or Indicating Potential Wellbore Leakage; SPE Paper 106817.

Bailleul & Barby (1998) qui traitent du stockage sur berge des sédiments riches en métaux lourds

Barlet-Gouedard V., Rimmele B., Goffe B., Porcherie O. (2006) : « Mitigation strategies for the risk of CO2 migration through wellbores », SPE paper 98924.

Proceedings of the 2006 IADC/SPE Drilling Conference, Miami Florida, 21-23 February 2006.

Barlet-Gouédard V., Rimmelé G., Goffe B, Porcherie O. (2007) : « Well Technologies for CO_2 Geological Storage: CO_2 -Resistant Cement », Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 3: 325-334.

Barlet-Gouédard V., Ayache B., Rimmelé G. (2008) : « Cementitious material behavior under CO₂ environment. A laboratory comparison", IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 4th wellbore integrity workshop, report n°2008/06, august 2008 : 182-200.

Battani A., Deville E., Faure J-L., Jeandel E., Noirez S., Tocqué E., Benoît Y., Schmitz J., Parlouar D., Gal F., Le Pierres K. Brach M., Braibant G., Beny C., Pokryszka Z., Charmoille A., Bentivegna G., Pironon J., de Donato P., Garnier C., Cailteau C., Barrès O., Radilla G., Bauer A. (soumis): « Geochemical study of the natural CO₂ emissions in the French Massif Central: How to predict origin, processes and evolution of CO₂ leakage", Oil & Gas Science and technology, IFP.

Beaucaire C. Criaud A. Michard G. (1987). Contrôle des concentrations de certaines éléments traces (As, Sb, Ge,U, Ra, Ba) dans les eaux de Cézallier (Massif Central). Chem. Geol.63, 1/2, 85-99.

Beddoe R.E., Dorner H.W., (2005) : « Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms », Cement and Concrete Research 35, 2333-2339.

Bemer E., Lombard J. M. (2007) : « Caractérisation expérimentale de l'évolution des propriétés géomécaniques de roches carbonatées sous l'effet d'une altération géochimique homogène », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau: 16-17.

Ben Slimane K., Cabrera J., Matray J.-M., Rejeb A., Savoye S. (2008) : « Hydromechanical response of the Tournemire argillite to the underground openings excavation : unsaturated zones and mine-by-test experiment », GeoProc 2008 - 3rd International Conference on coupled T-H-M-C processes in geo-systems, Lille.

Bénézet P., Golubev S., Dandurand J.L., Schott J. (2007) : « Détermination du produit de solubilité de la sidérite (FeCO₃) et de sa cinétique de dissolution en fonction de la température et de la pression de CO_2 », Séminaire « Captage et stockage du CO_2 ", 12-13 décembre 2007, Pau: 18-19.

Benge G. (2005) : « Meeting the challenges in design and execution of two high rate acid gas injection wells », Proceedings of the 1st Wellbore Integrity Workshop. Houston, Texas.

Benson S. M., Hepple R., Apps J., Tsang C. F., Lippmann M. (2002) : "Lessons learned from natural and industrial analogues for storage of carbone dioxide in deep geological formations", Earth Sciences Division, E.O. Lawrence Berkeley National Laboratory, Report n° LBNL-51170, 227 p.

Benson S., Cook P (2005) : "Underground geological storage", in IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage », Prepared by Working Group III of the IPCC. Cambridge University Press, New York.pp. .195-276.

Bentham M., Kirby G. (2005) : "CO₂ storage in saline aquifers", Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, Vol.60 (2005), N°3 : 559-567.

Bickley M.C., Curry W.E. (1992) : «Designing wells for subsidence in the Greater Ekofisk Area », SPE paper 24966, Proceedings SPE Europe Petrol Conf., Cannes, France, 16-18 November 1992.

Blaisonneau A., André L. Audigane P. (2007): « Modélisation des effets hydromécaniques au sein d'un réservoir poreux lors de l'injection de CO₂ supercritique », Séminaire « Captage et stockage du CO₂", 12-13 décembre 2007, Pau: 22.

Bonijoly D. (2007) : « Les enjeux du stockage géologique du CO₂ en France », L'Acceptabilité Sociale de la Captage & du Stockage du CO₂, Nogent, 27 avril 2007 : 21 p.

Bonijoly D., Herbrich B., Cotiche C., Matray J.M., Menjoz A., Thierry D., Kervevan C., Robelin C., Barbier J. (2003) : « Feasibility of CO₂ storage in geothermal reservoirs example of the Paris Basin (France)», BRGM/RP-52349-FR, 135 p.

BRGM (2004) : « La géothermie : une énergie d'avenir », Revue Géorama, juin 2004, 12 : 1.

Brosse E. Dufournet A., Vidal-Gilbert S., Durst P., Kervevan C., Fradet A. (2007) : « Modéliser le comportement d'un stockage de CO_2 pour préparer le dossier réglementaire : premiers résultats, perspectives, questions ouvertes » », Séminaire « Captage et stockage du CO_2 ", 12-13 décembre 2007, Pau: 34.

Brosse E., Magnier C., Vincent B. (2005) : « Modelling Fluid-Rock Interaction Induced by the Percolation of CO_2 -Enriched Solutions in Core Samples : The Role of Reactive Surface Area », Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, Vol.60 (2005), N°2 : 287-305.

Brosse E., de Smedt G., Bonijoly D., Garcia D., Saysset S., Renoux P., Thoraval A., Aimard N. (2006): « PICOREF : Towards an experimental site for CO₂ geological storage in the Paris Basin ? », GEOTECHNOLOGIEN, Status Seminar, Freiberg (D), 21st September 2006, 27 p.

Brothers L. (2005) : « Corrosion resistant cements for carbonic acid environ-ments », Proceedings of the 1st Wellbore Integrity Workshop, Houston, Texas.

Cailly B., Le Thiez P., Egermann P., Audibert A., Vidal-Gilbert S., Longaygue X. (2005) : « Geological storage of CO₂: A state-of-the-art of injection processes and technologies », Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 60 (2005), No. 3: 517-525.

Carey J. W. (2005) : « Analysis and Performance of Oil Well Cement with 30 Years of CO₂ », Exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA.

Carnec C. (1996) : « Interférométrie SAR Différentielle : Application à la détection et au suivi de mouvements de terrain », Thèse de doctorat, Université Denis Diderot (PARIS VII), Paris.

Carpenter B., Gardner C. (2008): " CO₂ cementing : where are we now?", IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 4th wellbore integrity workshop, report n°2008/06, august 2008 : 464-474.

Celia M.A., Bachu S., Nordbotten J.M., Gasda S.E., Dahle H.K. (2004): « Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: analytical models, numerical models and data needs », In Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Volume 1: Peer-Reviewed Papers and Plenary Presentations (E.S. Rubin, D.W. Keith and C.F. Gilboy, ed.), IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK.

Charmoille A., Thoraval A. (2008) : « Synthèse de l'état des connaissances et des pratiques en matière d'abandon des stockages souterrains », Rapport d'étude INERIS-DRS-08-86168-00481A.

Charrière D., Pokryszka Z., Behra P. (2008) : « Cinétiques de sorption du CO_2 dans le cadre du stockage géologique du CO_2 dans le charbon », Journées nationales de géotechnique et de géologie de l'ingénieur JNGG'08, Nantes, 18-20 juin 2008, 297-304.

Commission des communautés européennes (2009) : Directive 2009/31/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 avril 2009 relative au stockage géologique du dioxyde de carbone et modifiant la directive 85/337/CEE du Conseil, les directives 2000/60/CE, 2001/80/CE, 2004/35/CE, 2006/12/CE et 2008/1/CE et le règlement (CE) no 1013/2006 du Parlement européen et du Conseil, 8 chapitres, 41 articles.

Cook P.J. (1999) : "Sustainability and nonrenewable resources.Environmental", Geosciences, 6(4), 185-190.

 $CO_2GeoNet$ (2008) : « Que signifie vraiment le stockage géologique du CO_2 ? », Revue du réseau d'excellence européen $CO_2GeoNet$, novembre 2008, 19 p.

Cribellier M., Lerma A., Roche F. Rodriguez J., Venant F. (2005) : « La séquestration du CO_2 », Projet réalisé de l'Atelier Changement Climatique, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004-2005, 52 p.

Cotiche, C., Herbrich, B., Boutayeb, M. (2007) : « Étude des puits pétroliers exploitant le gisement de SMB en vue de la réalisation d'un pilote d'injection de CO_2 ». contribution au rapport final du programme PICOREF, Projet RTPG RE.4001/05 (PICOREF, 2007).

Criaud A., Fouillac C. 1986a. Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif central français I. Potentiel d'oxydo-eduction et comportement du fer. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 525-534.

Criaud A., Fouillac C. 1986b. Etude des eaux thermales carbogazeuses du massif Central français II. Comportement de quelques métaux en trace, de l'arsenic, de l'antimoine et du germanium. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1573-1582.

Dale B.A., Narahara G.M. and Stevens R.M. (1996) : « A case history of reservoir subsidence and wellbore damage management in the South Belridge Diatomite Field », SPE paper 35658. Proceedings 66th Annual SPE West Reg Mtg., Anchorage, Alaska, 22-24 May, 1996.

Damen K., Faaij A., Turkenburg W. (2006) : « Health, safety and environmental risks of underground CO₂ storage – Overview of mechanisms and current knowledge », Report NWS-E-2003-30, ISBN 90-393-3578-8, December.

Deflandre J-P., Huguet, F. (2002): « Microseismic monitoring on gas storage reservoirs : a ten-year experience", 17th World Petroleum Congress, Block 3 Forum 19, Rio Brazil, September 1st - 5th, 2002.

De Waard C., Lotz U. (1993) : « Prediction of CO_2 corrosion of carbon steel », European Federation of Corrosion Publications number 13, « Predicting CO_2 corrosion in the Oil and Gas Industry », The Institute of Materials, UK 1994: 30.

Duguid, A., Radonjic M., Scherer, G. (2006) : « The effect of carbonated brine on the interface between well cement and geologic formations under diffusion-controlled conditions », 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, June 19-22, 2006, Trondheim, Norway.

Duguid A., Celia M. A. (2004) : « Geologic CO_2 sequestration in abandoned oil and gas fields and human health risk assessment », Proceedings of the 5th Annual Conference on Carbon Captage and Sequestration, May 8-11, 2006, Monitor and Exchange Publications and Forum, Washington, D.C.

Duguid A., Radonjic, M., Scherer, G. W. (2006) : « The effect of CO_2 sequestration on oil well cements », Department of Civil and environmental engineering, princeton university, Princeton, NJ 08544.

Dupraz, S., Menez, B., Guyot, F., Gouze, P., Leprovost, R., Benezeth, P., Pokrovsky, O., Magot, M. (2007) : « Impact des microorganismes de subsurface sur le stockage géologique du CO_2 », Séminaire « Captage et stockage du CO_2 », 12-13 décembre 2007, Pau: 62-63.

Eriksen E.P.V., Schwall G., Mahmoud S. (1998) : « Solving casing subsidence problems with downhole activate casing slip joints », SPE/IADC paper 47816, Proceedings IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference, Jakarta, Indonesia, 7-9 Septemper, 1998.

Fabbri A., Corvisier J., Schubnel A., Brunet F., Fortin J. Goffé B., Barlet-Gouédard V., Rimmele G. Leroy Y. (2008) : « Hydro-mechanical properties of carbonated cements», IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 4th wellbore integrity workshop, Paris, report n°2008/06, august 2008 : 214-254.

Fredrich J.T., Arguello J.G., Deitrick G.L., de Rouffignac E.P. (2000) : « Geomechanical modeling of reservoir compaction, surface subsidence and casing damage at the Belridge field », paper SPE 65354, SPEREE.

Gainon F. (2008) : « Les isotopes radioactifs de la série de l'uranium-238 (²²²Rn, ²²⁶Ra, ²³⁴U et ²³⁸U) dans les eaux thermales de Suisse : sites d'Yverdon-les-Bains, Moiry, Loèche-les-Bains, Saxon, Val d'Illiez, Bad Ragaz, Delémont, Lavey-les-Bains, Brigerbad et Combioula », Thèse CHYN, Univ. Neuchâtel (CH), 160 p.

Garcia D., Brosse E., Michel A. (2007) : « Injection de CO_2 et décarbonatation », Séminaire "Captage et stockage du CO_2 », 12-13 décembre 2007, Pau: 80..

Gaucher E.C., Défossez P.D.C., Disnar J.R., Laggoun-Défarge F., Pokryszka Z., Grgric D., Finqueneisel G., Zimmy T., Aimard N. (2007) : « Problématique du stockage du CO_2 en veines de charbon », Séminaire "Captage et stockage du CO_2 », 12-13 décembre 2007, Pau: 82-83..

GESIP (2008) : Guide méthodologique pour la réalisation d'une étude de sécurité concernant une canalisation de transport (hydrocarbures / gaz / produits chimiques), rapport n°2008/01

GIEC (2005) : « Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. Résumé à l'intention des décideurs et résumé technique », Rapport spécial du GIEC, 66 p.

Gennaro (de) V., Menez B., Tamagnini R., Dupraz S. (2007) : « Hydro-mechanical effects of microbially induced mineralization of CO_2 in carbonates », Séminaire "Captage et stockage du CO_2 », 12-13 décembre 2007, Pau: 56-57.

Giggenbach W. (1981). Geothermal mineral equilibria. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 393-400.

Gozalpour F., Ren S.R., Tohidi B. (2005) : « CO₂ EOR and storage in oil reservoirs », Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, Vol. 60 (2005), N° 3 : 537-546.

Hangx S.J.T. (2005) : « Subsurface mineralisation : rate of CO_2 mineralisation and geomechanical effects on host and seal formations. Behaviour of the CO_2 -H₂O system and preliminary mineralisation model and experiments », CATO Workpackage WP 4.1. Deliverable WP 4.1-3-05.

Haszeldine R. S., Quinn O., England G., Wilkinson M., Shipton Z. K., Evans J. P., Heath J., Crossey L., Ballentine C. J., Graham C. M. (2005) : « Natural Geochemical Analogues for Carbon Dioxyde Storage in Deep Geological Porous Reservoirs, a United Kingdom Perspective », Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 60 (2005), No.1,pp.33-49.

Havlik W, Thayer K, Oberndorfer M, (2007) : « Production of Wet Natural Gas Containing Corrosive Components: Four Case Histories », SPE Production & Operations, August, 319-325.

Heffer K. (2002) : « Geomechanical influences in water injection projects: an overview », Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 57 (2002), No. 5: 415-422.

Holloway S. (2002) : « Underground sequestration of carbon dioxide : a viable greenhouse gas mitigation option », 5th international symposium on CO2 fixation and the efficient utilization of energy: 373-380.

House of Commons (2006) : « Meeting UK energy and climate needs : the role of carbone captage and storage », House of Commons Science and Technology Committee, First report of session 2005-06, vol. 1, HC 578-1, 09 feb. 2006, 84 p.

Hovorka S.D., Benson S.M., Dougtly C.K., Freifeld B.M., Sukarai S., Daley T.M., Kharaka Y.K., Holtz M.H., Trautz R.C., Nance H.S., Myer L.R., Knauss K.G. 2006. Measuring permance of CO_2 storage in saline formations : the Frio Experiment. *Environnemental Geology* 13, 105-121.

Huerta N. J., Bryant S. L., Minkoff S. E., Oldenburg C. M. (2007) : « Well leakage pathways and their importance to CO_2 /cement reactions: Analysis of long-term cement competence as part of a certification framework for CO_2 sequestration projects », Sixth Annual Conference on Carbon Captage & Sequestration, May 7-10, Sheraton Station Square Pittsburgh, Pennsylvania.

IEA (2006) : « Safe storage of CO_2 : experience from the natural storage industry », Technical study, report n° 2006/2, January 2006, 123 p.

IEA (2007) : « Environmental Impact Assessment for CO₂ Captage and Storage », Technical study. Report Number : 2007/1.

IFP (2008) : « Capter et stocker le CO_2 pour lutter contre l'effet de serre. L'action de l'IFP », brochure de 16 p.

IPCC (2005) : " IPCC Special Report on Carbon Dioxide Captage and Storage", Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

IPCC (2006): « IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories », Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds), Published: IGES, Japan.

Jacquemet N. (2006) : « Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré », Thèse du Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques, Faculté des Sciences & Techniques, Vandoeuvre-lès-Nancy, 302 p. Jacquemet et al. (2007) : \$

Jianping Y., Sanli F., Zhiqiang F., Gunter B., Wong S., Law D. (2007) : " CO_2 -ECBM and CO_2 Sequestration Technology in Coal Seams of QinshuiBasin, China", International Workshop, May 24, 2007, Beijing, China, 41 p.

Karacan C. Ö. (2003): « Heterogeneous sorption and swelling in a confined and stressed coal during CO_2 injection", Energy & Fuels, 17: 1595-1608.

Kaufmann G., Dreybrodt W. (2007) : « Calcite dissolution kinetics in the system $CaCO_3$ -H₂O-CO₂ at high undersaturation », Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (2007) : 1398-1410.

Kharaka Y.K., Cole D.R., Hovorka S.D., Gunter W.D., Knauss K.G. and Freifeld B.M. (2006) : " Gas-water-rock interaction in Frio formation following CO_2 Injection: Implications to the storage of Greenhouse gases in Sedimentary basins", *Geology* 34, 577-580.

Kharaka Y.K. and Hanor J.S. (2007): "Deep fluids in the continents: I. sedimentary basins", in Drever J.I. (Ed.) surface and groundwater, weathering and soils. In Holland, Turekian K.K. (Exec. Eds.). Treatise on Geochemistry, vol. 5. Elsevier, : 1-48.

Kharaka Y. K., Thordsen J.J., Hovorka S.D., Nance H.S., Cole D., R., Phelps T.J., Knauss K.G. (2009). Potential environmental issues of CO2-storage in deep saline aquifers : geochemical results from the Frio-I brine pilot test, Texas, USA. App. Geochemistry 24 (6), 1106-1112.

Knauss K. G., Johnson J. W., Steefel C. (2005) : "Evaluation of the impact of CO_2 , cocontaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO_2 ", Chemical Geology, vol. 217, 3-4 : 339-350.

Kolak J.J. and Burruss R.C. 2006. Geochemical investigation of the potential for mobilizing mon-methane hydrocarbons during carbon dioxide storage in deep coal beds. Energy Fuels, 20, 566-574.

Krilov Z., Loncaric B., Miksa Z. (2000) : « Investigation of a Long-Term Cement Deterioration under a High-Temperature », Sour Gas Downhole Environment. SPE International Symposium on Formation Damage Control no. 58771, Lafayette, Louisiana, USA, 23-24 Feb.

Lafortune S. (2007) : « Apport de la géochimie des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration géologique de CO_2 », Thèse, IPGP, novembre 2007, 200 p.

Lewicki J. L., Birkholzer J., Tsang C.-F. (2006) : « Natural and industrial analogues for leakage of CO_2 from storage reservoirs : identification of features, events, and processes and lessons learned », Environ Geol (2007) 52:457-467.

Lewicki J. L., Oldenburg C. M. (2005) : « Near-Surface CO₂ Monitoring And Analysis To Detect Hidden Geothermal Systems », Lawrence Berkeley National Laboratory, Paper LBNL56900.

Li L., Peters C. A., Celia M. A. (2006) : « Upscaling geochemical reaction rates using pore scale network modeling », Advances in Water Resources 29 (2006) 1351-1370.

Lim S., Dupont L., Bensakhria A., Leturia M. (2009) : Maîtrise des procédés d'oxycombustion avec recyclage des fumées en vue de la production d'énergie couplée au captage du CO2 (OXYCOMB) – Rapport final INERIS-DRA-08-93197-14165B, Contrat ADEME 07 74 C0099.

Lombardi S. (2007) : « Could CO_2 leak from a storage reservoir and what might ne the effects on humans and ecosystems? », Training & Dialogue Workshop, Paris, October 3^{rd} 2007, 34 p.

Magnier C., Michel A. (2007): « Modélisation numérique des processus couplés chimie – transport dans le réservoir carbonaté du champ "X" (représenté en 2-D) », contribution au rapport final du programme PICOREF, Projet RTPG RE.4001/05 (PICOREF, 2007).

Marliave (de) L. (2007) : « Pilote de captage & stockage géologique du CO_2 dans le bassin de Lacq », Total, février 2007, diaporama ,17 p.

Metstor (2008) : « Méthodologie de présélection des sites de stockage souterrain du CO₂ en France », site internet <u>www.metstor.fr</u>

Michard G. (1985). Equilibre entre minéraux et solutions géothermales. Bull. minéral. 108, 29-44.

Michard .G. (1987). Controls of the chemical composition of geothermal waters. In Chemical transport in metasomatic processes (ed. H. helgeson). NATO Adv. Study Inst.Series C, vol.218, 323-353.

Michard A. Beaucaire C., Michard G. 1987 . Uranium and rare earth elemnts in CO_2 -rich waters from Vals-les Bains (France). Geochim. Cosmochim. Acta 51, 901-909

Michard G. 2002. Chimie des eaux naturelles. - Principes de géochimie des eaux. Publisud 461 p.

Michard G., Sanjuan B., Criaud A., et al. (1986) : "Equilibria and geothermometry in hot alkaline waters from granites of sw bulgaria". Geochemical Journal, Volume 20, Issue 4 : 159-171

Miehe B. (2004) : « Modélisation de la zone endommagée induite par le creusement du puits d'accès au laboratoire souterraine de Meuse/Haute-Marne (argilites de l'Est) », Thèse, Ecole nationale Supérieure des Mines de Nancy, 14 mai 2004: 208 p.

Milestone N.B., Sugama T., Kukacka L.E., and Carciello N. (1986) : « Carbonation of Geothermal Grouts - Part 1: CO₂ Attack at 150°C », Cement and Concrete Research, 16, 941-950.

Moreira (2004) : « The effect of temperature and hydrodynamics on the CO_2 corrosion of 13Cr and $13Cr_5Ni_2Mo$ stainless steels in the presence of free acetic acid », Corrosion Science 46: 2987-3003.

Mulders F. (2007) : « Analysis of abandoned well integrity at a potential CO₂ storage site », 3rd Well Bore Integrity Network Meeting, March 12-13 2007, Santa Fe, USA.

Nelson E.B. (1990) : « Well Cementing ». Sugar Land, TX: Schlumberger Educational Services.

Oldenburg C. M. (2007) : « Joule-Thomson cooling due to CO₂ injection into natural gas reservoirs », Energy Conversion & Management 48/2007: 1808-1815.

Onan D.D. (1984) : « Effect of Supercritical carbon dioxide on well cement », SPE paper 12593, 161-172.

Patroni J.M. (2007) : « Lifetime of a Natural Gas Storage Well Assessment of Well-Field Maintenance Cost », Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 3, pp. 297-309.

PICOREF (2007) : « PICOREF : Piégeage du CO₂ dans les réservoirs en France. », Rapport final RTPG RE 4001/05, septembre 2007, 241 p.

Peng S, Fu J, Zhang J (2007) : « Borehole casing failure analysis in unconsolidated sandstone : A case study », Journal of Petroleum Science and Engineering.

Pokryszka Z., Charrière D. et Brignon J.-M. (2008) : « Viabilité technico-économique à l'Echelle Locale ou régionale de la récupération du CO₂ et de son stockage souterrain dans les terrains houillers (VELCO2) : rapport final ». Rapport INERIS DRS-07-66377-15018A, novembre 2008.

Portier S., Rochelle C. (2005) : "Modeling CO_2 solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300° C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner", Chem. Geol. 217 (2005) : 187–199.

Power M. (2006) : « Studies on wellbore integrity », Proceedings of the 2nd Wellbore Integrity Network Meeting, Princeton, New Jersey, 28-29 March 2006.

Preston C., Monea M., Jazrawi W., Brown K., Whittaker S., White D., Law D., Chalaturnyk R., Rostron B. (2005) : « IEA GHG Weyburn CO₂ monitoring and storage project », Fuel Processing Technology 86 (2005) 1547-1568.

Randhol P., Valencia K., Taghipour A., Akervoll I., Manfred Carlsen I. (2007) : « Ensuring well integrity in connection with CO₂ injection », Rapport SINTEF, 27/12/2007: 59 p.

Roegiers J. C. (2002) : « Well modeling : an overview », Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 57 (2002), No. 5: 569-577.

Sanjuan B. Michard A., Michard G. (1988). Influence of the temperature of CO_2 -rich springs on their aluminium and rare-earth elemnt contents. Chem. Geology 68, 57-67.

Shiraki R. et Dumm T.L. (2006). Experimental study on water-rock interaction during CO₂ flooding in the Tensleep formation, Wyoming USA. Appl. Geochem.15, 265-279.

Scherer G., Prévost J.-H., Radonjic M., Bruant R., Fuller R., Duguid A. (2004) : « Evaluating the risk of leakage from wells », 3rd CMI annual Meeting, Princeton University.

Scherer G. W., Celia M. A., Prevost J-H., Bachu S., Bruant R , Duguid A, Fuller R., Gasda S.E., Radonjic M. and Vichit-Vadakan W. (2005) : « Leakage of CO₂ through Abandoned Wells: Role of Corrosion of Cement », In: The CO₂ Captage and Storage Project, CCP, Volume II, Thomas & Benson (Eds.): 823-844.

Shi J.Q., Durucan S. (2005) : « CO₂ storage in deep unminable coal seams », Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, Vol. 60 (2005), N° 3 : 547-558.

Silva (de) F.V., Debande G.F., Pereira C.A., Plischke B. (1990) : « Casing collapse analysis associated with reservoir compaction and overburden subsidence », SPE paper 20953. Proceedings Europec 90, The Netherlands.

Skinner L. (2003): « CO₂ blow-outs: An emerging problem". World Oil, 2003, 224(1): 38-42

Suau de la Croix (du) G. (2006) : « Endommagement des argilites induit par l'excavation d'ouvrages souterrains », Journées des thèses IRSN, 25-27 septembre 2006: 6 p.

Thoraval, A., Vidal-Gilbert, S., 2006. Impact mécanique d'un stockage de CO₂ dans un ancien gisement d'hydrocarbures du Bassin parisien. Rapport d'études INERIS n°DRS-06-62368/RN01, 57 p.

Tocqué E., Brosse E. (2006) : « Monitoring géochimique du stockage de CO_2 : premier inventaire des processus à surveiller, des techniques disponibles. Propositions de développements », Rapport IFP.

Torp T.A. (2007): « SLEIPNER - 10 years of CO₂ storage - Why is it safe?", 2nd International Symposium on Captage and Geological Storage, October 4 2007, Paris, 26 p.

Total (2007) : « Projet pilote de captage et de stockage de CO_2 dans le bassin de Lacq. Synthèse du dossier de concertation », Document Total, 8 p.

TotalFinaELF (2001) : « Mémoire sur les dangers - Demande d'Augmentation - Stockage de Lussagnet ».

Van Agthoven R. (2006) : « How to Determine the Integrity of Cavern Casings, a New Solution Found », Spring 2006 Conference 30 April - 3 May Brussels, Belgium (SMRI).

Veith A., Scherf A.-K., Mangelsdorf K., Horsfield B., Morozova D., Würdemann H. (2009) : "Insights into the Deep Biosphere and its related changes with CO₂ injection". CO₂NET Annual Seminar, 18-19 June 2009, Trondheim, Norway, 26 p.

Wright I. (2007) : « CO₂ storage at In Salah" », 2nd International Symposium on Captage and Geological Storage, October 4 2007, Paris, 20 p.

Wright I., Majek (1998) : « Chromatograph, RTU System Monitors CO₂ Injection », Oil and Gas Journal, July 20, 1998.

Wagner S., Kirkes R. (2002) : "FEPs assessment analysis plan", Sandia National laboratories, rapport AP-090, 28/06/2002, 46 p.

Wang S. and Jaffe P.R. (2004): "Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO_2 releases from deep formations; effect of dissolution kinetics", Energy, Convention and Management.

Whitman W.B., Coleman D.C., Wiebe W.J. (1998): "Prokaryotes : the unseen majority". Proc. Of the National Academy of Sciences of the USA, vol. 95, Issue 12, june 9 1998 : 6578-6583

Yeager V., Blauch M., Foh S. (1994) : « Investigation of Storage Well Damage Mechanisms », GRI Request For Proposal N°95-270-0487, November 1, 1994.

Zhang H., Zhao Y.L. and Jiang Z.D. (2005) : « Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO_2 and Cl-environment », Materials Letters 59 : 3370-3374.

Zuddas P. (2009) : "Evaluation des conséquences pour l'environnement du stockage géologique du CO₂: état de l'art ». Rapport UCBL, septembre 2009, 25 p.

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Rappel sur le comportement du CO ₂	9 A4
Annexe 2	Mécanismes physico-chimiques du stockage géologique de CO ₂	1 A4
Annexe 3	Description générale d'un puits d'injection de gaz	3 A4

ANNEXE 1 :

RAPPEL SUR LE COMPORTEMENT DU CO₂

Pour bien cerner le comportement du CO_2 au sein du réservoir et en évaluer l'intégrité, il est crucial d'avoir à l'esprit les comportements thermodynamique et chimique de ce gaz.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

A température et pression ordinaires, le CO₂ est un gaz incolore, inodore, à saveur piquante, plus lourd que l'air (densité de 1,52).

Il est soluble dans l'eau, à raison de 88 ml de dioxyde de carbone pour 100 ml d'eau à 20°C (soit 1,72 g/l).

COMPORTEMENT THERMODYNAMIQUE

A la pression atmosphérique le CO_2 est un gaz thermodynamiquement stable plus lourd que l'air (masse volumique de 1,872 kg/m³). A conditions supérieures à la pression critique Pc = 7,38 MPa et à la température critique Tc = 31,1°C, le CO_2 se trouve à l'état supercritique. Il se comporte alors toujours comme un gaz, c'està-dire en emplissant tout le volume disponible, mais possède une densité proche de celle d'un liquide pouvant aller de 150 kg/m³ à plus de 800 kg/m³ selon la température et la pression. Ainsi, plus le CO_2 sera injecté à des profondeurs fortes plus sa densité sera élevée est plus la quantité stockée pourra être importante.

Si l'on considère que, dans une zone donnée, le gradient géothermique G est constant avec la profondeur, la température T_Z (°C) à une profondeur z donnée peut être calculée à partir de la température de surface T_S selon la formule:

$$T_Z = T_S + G \cdot z$$

La pression évolue également avec la profondeur. D'après Bachu (2003), cette évolution peut être considérée comme comparable à celle de la pression hydrostatique. On peut donc écrire:

 $P = \rho_W g z$

avec

 ρ_W : masse volumique de l'eau, g : constante de gravitation et z : profondeur.

Par conséquent, dans un bassin sédimentaire, il existe une relation linéaire entre la pression et la température s'exprimant ainsi (Figure 42a) :

$$P = \frac{\rho_W g}{G} (T - T_S)$$



Figure 42 : Changement de phase du CO₂ selon les conditions de pression et de température régnant dans les bassins sédimentaires (Bachu, 2003)

Il en résulte que, au sein d'un diagramme (P, T), le chemin suivi par une bulle de CO₂ à l'état supercritique qui remonterait vers la surface est une droite dont la pente et l'abscisse à l'origine sont déterminées respectivement par le gradient géothermique et par la température à la surface.

Dans le cas où une telle remontée se produirait, on assisterait donc à un refroidissement et à une décompression simultanés du CO_2 supercritique : la Figure 42b montre que ces transformations pourraient s'accompagner de la formation de CO_2 liquide dans les bassins à faible gradient géothermique (bassins froids) ou directement de l'apparition de CO_2 gazeux dans les bassins à fort gradient géothermique (bassins chauds).

Concrètement, lorsque le gradient géothermique est supérieur à 42°C/km ou, pour un gradient normal³⁷, lorsque la température de surface est supérieure à $16^{\circ}C^{38}$, le CO₂ passe directement de l'état supercritique à l'état gazeux, sans formation de liquide (Bachu, 2003).

De plus, en fonction de la pression et de la température, la masse volumique du CO_2 évolue selon le diagramme de la Figure 43. Ainsi, dans les conditions de pression et de température de la plupart des bassins sédimentaires, il apparaît que la densité maximale du CO_2 supercritique est voisine de 850 kg/m³ à partir d'un millier de mètres de profondeur.

³⁷ la valeur moyenne est de 30°C/km en France

³⁸ cas de la frange littorale de la région méditerranéenne française



Figure 43 : Densité du CO₂ selon la température et la pression (Bachu, 2003)

A partir de ces considérations, il devient possible d'estimer l'évolution de la densité du CO_2 en fonction de la profondeur (Figure 44).



Figure 44 : Densité du CO₂ en fonction de la profondeur (Bachu, 2003)

<u>Légende</u> :a) Température de surface variable et gradient géothermique représentatif d'un bassin chaud (50°C/km) ou d'un bassin froid (25°C/km), b) Température de surface de 5°C³⁹ avec plusieurs gradients géothermiques.

³⁹ valeur représentative d'un climat froid (Canada, nord de l'Europe)

Chimie du CO₂

Solubilisation du CO_2

Tocqué et al. (2006) rapportent que la solubilité du CO_2 dépend de la composition des phases aqueuse (en particulier, sa salinité) et gazeuse ainsi que des conditions de pression et de température (voir Figure 45 et Figure 46).



Figure 45 : Solubilité du CO₂ dans les solutions de NaCl en fonction de la concentration en NaCl de la solution à 48bar (Portier et Rochelle, 2005)



Figure 46 : Solubilité du CO₂ en fonction de la pression dans les solutions de NaCl de 1 et 3 m (Portier et Rochelle, 2005)

REACTIONS GEOCHIMIQUES :

La réaction de dissolution du CO₂, dans l'eau ou dans les hydrocarbures, conduit tout d'abord à son hydratation (notée $CO_{2(aq)}$) puis à la formation d'un acide faible, l'acide carbonique (Appelo & Postma, 2005) :

$$CO_2 + H_2O \iff H_2CO_3$$

Cet acide va ensuite subir, selon les conditions de pH, une à deux phase(s) d'ionisations et se dissocier :

- tout d'abord, en ions hydrogénocarbonates (ou bicarbonates): $CO_2 + H_2O \iff HCO_3^- + H^+$
- puis en ions carbonates si, par exemple, le pH est supérieur à 8,3 dans des conditions normales de température et de pression,: $HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{--} + H^+$

La totalité des réactions susceptibles d'être mises en jeu est la suivante (Brosse et al., 2005) :

$$\begin{split} H_2O_{(aq)} &\longleftrightarrow OH^- + H^+ \\ CO_{2(g)} &\Leftrightarrow CO_{2(aq)} \\ CO_{2(g)} + H_2O &\Leftrightarrow H_2CO_3^{\ 0} \\ CO_{2(aq)} + H_2O &\Leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \\ H_2CO_3^{\ 0} &\Leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \\ HCO_3^- &\Leftrightarrow H^+ + CO_3^{\ 2^-} \end{split}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3$$
$$Ca^{2+} + OH^- \leftrightarrow CaOH^+$$
$$CaCO_3(calcite) \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

L'ensemble de ces réactions peut être synthétisé en une seule qui décrit la solubilisation du carbonate de calcium (Kaufmann et Dreybrodt, 2007) :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3$$

Dans un premier temps, cela induit préférentiellement la dissolution de la calcite de la roche réservoir et un accroissement de l'alcalinité de la solution. Ensuite, la diminution observée du pH conduit à la dissolution de la majeure partie des minéraux, dont les silicates, s'accompagnant de la libération de cations métalliques dont certains peuvent se combiner avec les ions carbonate ou bicarbonate pour précipiter sous la forme de carbonates (Brosse et al., 2005).

En ce qui concerne les feldspaths, ils peuvent subir une kaolinisation, en libérant :

- K⁺ et Na⁺ pour les feldspaths potassiques et sodi-potassiques ;.

- Na⁺ et Ca²⁺ pour les feldspaths sodi-calciques (plagioclases).

Par exemple pour l'anorthite, feldspath de formule chimique $CaAl_2SiO_{8(s)}$, deux réactions de dissolution peuvent l'amener à libérer des ions Ca^{2+} . La première (1) est conditionnée par la libération des ions H⁺, lors de la solubilisation du CO₂ dans l'eau (3) :

$$CaAl_{2}Si_{2}O_{8(s)} + 2H^{+}_{(aq)} + H_{2}O_{(l)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4(s)}$$
(1)

La seconde (2) n'est pas conditionnée par l'acidification des eaux.

$$CaAl_{2}Si_{2}O_{8(s)} + 8H_{2}O_{(l)} \leftrightarrow Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2Al(OH)_{4}^{-}{}_{(aq)} + 2H_{4}SiO_{4(aq)}$$
(2)

Dès lors les protons Ca^{2+} en se combinant avec les ions carbonates ou hydrogénocarbonates (libérés selon les réactions en chaînes (3), (4) et (5)) pourront précipiter en calcite selon les réactions (6) et (7) (Hangx, 2005).

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$
(3)

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$$
(4)

$$HCO_{3}^{-}(aq) \leftrightarrow H^{+}(aq) + CO_{3}^{2-}(aq)$$
(5)

$$Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrow CaCO_{3(s)}$$
(6)

$$Ca^{2+}{}_{(aq)} + HCO_{3}^{-}{}_{(aq)} \leftrightarrow CaCO_{3(s)} + H^{+}{}_{(aq)}$$

$$\tag{7}$$

Les ions Ca²⁺ peuvent également provenir d'argiles riches en calcium, selon la réaction ci-après.

$$3Ca - montmorillonite + 2H^{+}_{(aq)} + 23H_2O_{(l)} \leftrightarrow 7Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} + 8H_4SiO_{4(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)}$$

A ces réactions, il faut enfin ajouter la réaction de précipitation, dissolution de la kaolinite (Li et al., 2006) :

$$Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} + 6H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$$

Les autres réactions instantanées mises en jeu sont les suivantes (Li et al., 2006) :

$$\begin{split} H_2O &\longleftrightarrow OH^- + H^+ \\ H_4SiO_4 &\Leftrightarrow H_3SiO_4^- + H^+ \\ H_3SiO_4^- &\Leftrightarrow H_2SiO_4^{2-} + H^+ \\ Al^{3+} + OH^- &\Leftrightarrow Al(OH)^{2+} \\ Al(OH)^{2+} + OH^- &\Leftrightarrow Al(OH)_2^+ \\ Al(OH)_2^+ + OH^- &\Leftrightarrow Al(OH)_3 \\ Al(OH)_3 + OH^- &\Leftrightarrow Al(OH)_4^- \end{split}$$

Les minéraux argileux (illites, chlorites et smectites) sont également susceptibles de libérer des ions pouvant se combiner avec les ions carbonates et bicarbonates. Néanmoins, cette précipitation n'est significative que lorsque (Brosse et al., 2005):

- la roche est riche en minéraux alumino-silicatés eux-mêmes riches en fer et magnésium,
- le carbone est transporté relativement rapidement (de l'ordre de 10 cm.an⁻¹).

D'autres réactions chimiques peuvent être mises en jeu et la détermination des chemins réactionnels qui se développeront ainsi que leurs cinétiques sont délicats à prévoir car ils dépendent de la composition de la roche et de celle du fluide.

L'ensemble de ces réactions doit être pris en compte car elles peuvent modifier la structure du milieu poreux (porosité et perméabilité), influer sur les capacités du stockage (Haszeldine et al., 2005) et favoriser éventuellement l'ouverture de failles (Brosse et al., 2005).

D'un autre point de vue, la précipitation des minéraux au voisinage des puits d'injection peut également en limiter l'injectivité. Cependant, les connaissances actuelles ne sont pas suffisamment avancées pour prédire ce qui risque de se produire (Haszeldine et al., 2005).

La comparaison avec ce qui se passe au sein des analogues naturels tend à montrer que les prévisions des chemins réactionnels et des cinétiques ne sont pas toujours en adéquation avec les observations.

TOXICOLOGIE

Ce chapitre constitue principalement une reprise de la fiche toxicologique de l'INRS et donne un aperçu des propriétés que peut avoir ce gaz et de leurs conséquences.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 heures par jour ; 40 h/semaine) et des valeurs limites indicatives d'exposition à court terme (15 min au maximum) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le CO₂.

- Etats-Unis (ACGIH) : 5 000 ppm (TLV-TWA) ; 30 000 ppm (TLV-STEL),
- Allemagne (Valeurs MAK) : 5 000 ppm soit 9 100 mg/m³.

On rappelle qu'à 25°C et 101 kPa (pression atmosphérique normale), 1 ppm de CO_2 correspond à 1,8 mg/m³.

TOXICITE AIGUË SUR L'HOMME

A forte concentration, le CO₂ devient un gaz asphyxiant puis toxique et qui peut entraîner la mort. L'importance des effets observés dépend de sa concentration dans l'atmosphère et de nombreux facteurs physiologiques (âge du sujet, état vasculaire...) ou climatiques (température extérieure, pression partielle d'oxygène...):

- A partir de 2% de CO₂ dans l'atmosphère apparaissent les premières manifestations cliniques qui se traduisent par une augmentation de l'amplitude respiratoire ;
- A partir de 4%, la fréquence respiratoire s'accélère et la respiration peut devenir pénible chez certains sujets ;
- A partir de 5%, s'y ajoutent des céphalées, une sensation de vertige ainsi que les premiers effets cardiovasculaires et vasomoteurs (augmentation de la fréquence cardiaque et de la pression artérielle, vasodilatation périphérique);
- A 10%, on peut observer des troubles visuels (parfois associés à une dégénérescence rétinienne), des tremblements, une hypersudation et une hypertension artérielle avec perte de connaissance, chez certains sujets, si l'exposition dure une dizaine de minutes ;
- Lorsque l'on avoisine 20%, des troubles graves d'apparition rapide peuvent survenir, parfois compliqués d'une lyse musculaire : dépression respiratoire, convulsion, coma et mort ; il existe de nombreux cas de morts accidentelles brutales liés à l'inhalation de fortes concentrations de CO₂ accumulé dans des lieux confinés (silos, caves) ou à des catastrophes environnementales (Lac Nyos avec CO₂ d'origine volcanique au Cameroun).

En outre, l'inhalation de concentrations comprises entre 2 et 10% peut entraîner une bronchodilatation chez l'asthmatique en crise.

TOXICITE CHRONIQUE SUR L'HOMME

Les effets d'une exposition prolongée au CO₂ ont été étudiés pour évaluer la tolérance des sujets à des séjours en espace confiné (sous-marins par exemple). Les données existantes concernent des expositions expérimentales de volontaires à des concentrations assez élevées (0,5 à 4% avec une pression partielle d'oxygène normale) :

- Pour des concentrations inférieures à 1%, les variations des paramètres biologiques ne sont pas significatives ;

- A partir de 1%, on note une légère augmentation de la pression artérielle de CO₂ ainsi que de la pression partielle en oxygène en raison d'une hyperventilation;
- A partir de 2%, l'augmentation de la pression partielle de CO₂ dans le sang artériel et l'air expiré s'accentue ; elle est associée à une faible diminution du pH, sans autre anomalie notable ;
- A partir de 3%, l'hyperventilation est marquée ainsi que la baisse du pH artériel (acidose respiratoire) ;
- A 4%, on constate de plus l'apparition de céphalées et de gastralgies au repos, d'asthénie et d'extrasystoles à l'effort ; une augmentation du nombre d'hématies est également notée ;
- Au-delà, le seuil de tolérance est clairement dépassé.

Dans aucun de ces cas, des modifications des performances psychomotrices n'ont été mises en évidence.

Des observations anciennes d'exposition dans des sous-marins de la seconde guerre mondiale, dans lesquels la concentration en CO_2 était de l'ordre de 3%, associée à un taux d'oxygène de 15 à 17%, faisaient état de phases d'excitation et de dépression, d'une augmentation du flux sanguin cutané ainsi que d'une diminution de la température centrale et de la pression artérielle.

Ces signes pouvaient s'associer à un ralentissement de la fréquence respiratoire et à des anomalies des fonctions mentales. Cependant, ces résultats peuvent également être en relation avec d'autres polluants atmosphériques qui n'ont pas été mentionnés.

ANNEXE 2 :

MECANISMES PHYSICO-CHIMIQUES DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DE CO2

- pour les aquifères salins, dans un premier temps, une « bulle » de CO₂ remplacera la saumure⁴⁰ présente dans la porosité de la roche réservoir et ce, jusqu'à une certaine distance du puits d'injection ; moins dense que la saumure, cette « bulle » sera tout d'abord piégée par l'imperméabilité du recouvrement de la roche réservoir (piégeage structural) puis, à terme, le CO₂ finira par se dissoudre entièrement dans l'aquifère (piégeage par dissolution) ; Abou Akar et al. (2005) ont ainsi montré, en simulant l'injection dans le site offshore de Sleipner, que le CO₂ sera intégralement dissout dans l'aquifère au bout de 7 000 ans ;
- pour les gisements d'hydrocarbures épuisés, le CO₂ occupera la place laissée vacante par les hydrocarbures (gazeux ou liquides) antérieurement présents dans la porosité de la roche réservoir ; il sera progressivement dissous dans l'huile mais également dans l'eau généralement présente dans ces roches réservoir ;
- pour les veines de charbon inexploitées, le CO₂ sera adsorbé sur le charbon, en lieu et place du grisou généralement présent et pour lequel il a beaucoup plus d'affinité (piégeage par adsorption) ; de ce fait, il devra être injecté à l'état gazeux afin de mieux diffuser dans le réservoir, ce qui limite la profondeur de ces sites à moins de 800 m ;
- pour les roches basiques et ultrabasiques, le stockage sera obtenu par remobilisation des cations (essentiellement le calcium et le magnésium) des roches silicatées pour former des minéraux carbonatés ; il s'agit donc d'un piégeage chimique sous forme minérale qui répond parfaitement aux exigences d'irréversibilité sur de longues périodes.

⁴⁰ Eau salée généralement présente dans les aquifères enfouis à grande profondeur

ANNEXE 3 :

DESCRIPTION D'UN PUITS D'EXPLOITATION D'UN STOCKAGE DE GAZ NATUREL

GENERALITES

La conception actuelle d'un puits d'injection de CO₂ est très proche de celle d'un puits d'exploitation de stockage de gaz naturel.

Le système d'injection comprend en surface :

- les pipelines de distribution aux puits injecteurs,
- les installations de compressions (employées lorsque la pression du fluide arrivant est inférieure à la pression d'injection),
- les systèmes de mesure et de contrôles,
- la têtes de puits,
- le puits d'injection.

Un puits d'injection est typiquement constitué d'une succession de forages dont le diamètre va en diminuant. Chaque forage est recouvert d'un cuvelage en acier (ou « casing »), lequel est cimenté au terrain pour assurer la stabilité des parois et contribuer à l'étanchéité (Figure 47).



Figure 47 : Exemple de puits d'injection (Lécolier, 2007)

L'architecture du puits peut être variable en fonction de la profondeur et du contexte géologique du gisement. Ainsi, la Figure 48 présente quatre types différents d'architecture.



<u>Légende</u> : les diamètres d'équipement sont donnés en pouces : 1 pouce = 25.4 mm Figure 48 : Catégories de puits selon leur architecture (Patroni, 2007)

En tête de puits sont mesurés plusieurs paramètres : débit, température, pression du fluide injecté (technique décrite par Wright et Majek, 1998).

En ce qui concerne le suivi de la composition du fluide injecté, c'est-à-dire le CO₂ et ses impuretés, ce suivi n'est pas réalisé en continu mais de façon périodique par un chromatographe. Un suivi périodique est suffisant dans la mesure où la variabilité de la composition du fluide injecté est limitée.

EQUIPEMENT DE LA TETE DE PUITS

En tête de puits, on trouve des équipements de sécurité qui doivent permettre d'éviter tout retour de produit en cas de défaillance des équipements de surface.

Ils comprennent entre autres, plusieurs valves provoquant la fermeture du puits à différents niveaux, tant à l'extérieur qu'à intérieur.

Le schéma présenté en Figure 49 détaille la composition d'une tête de puits.



Figure 49 : Descriptif technique d'une tête de puits d'injection de CO₂

EQUIPEMENTS EN FOND DE PUITS

A l'instar des puits d'injection classiques, les équipements de fond de puits sont :

- un packer (ou obturateur annulaire) dont le but est de confiner la pression élevée à la zone d'injection,
- une vanne en fond de puits qui est automatiquement fermée en cas de fuite détectée plus en amont dans le puits ou au niveau des installations de surface,
- un système de marche/arrêt de l'injection..



Figure 50 : Descriptif des éléments techniques en fond de puits d'injection de CO₂