

## Résumé

Le dioxyde de carbone ou  $\text{CO}_2$  est un gaz qui est naturellement présent dans l'atmosphère terrestre qui, tout comme le méthane ( $\text{CH}_4$ ) ou la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), retient la chaleur par absorption des infrarouges réfléchis ou émis par la Terre. Ce phénomène naturel, appelé effet de serre. L'augmentation des teneurs en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère est un fait prouvé dans la communauté scientifique. Le lien établi avec le réchauffement du système climatique est indéniable. Afin de réduire ces effets, la stabilisation, voire la réduction des émissions de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère est indispensable. La capture et le stockage géologique du carbone (CSC) font partie des alternatives les plus prometteuses pour réduire les émissions de  $\text{CO}_2$  vers l'atmosphère. En effet, le stockage géologique possède la capacité et la longévité nécessaires pour réduire les émissions de  $\text{CO}_2$  vers l'atmosphère. Le CSC consiste à piéger le  $\text{CO}_2$  dans des formations géologiques répondant à des critères efficaces de capacité, d'injectivité et d'intégrité. On parle alors de site de stockage de  $\text{CO}_2$ . Toutefois, ces injections à grandes profondeurs sont sujettes à des risques de fuites du piège géologique lui-même ou des infrastructures liés à l'exploitation du site de stockage. Ainsi, il existe principalement deux types de fuite : brutale et diffuse. Dans les deux cas, elles sont susceptibles d'entraîner des risques pour l'environnement et de mettre en danger les populations. Il est ainsi nécessaire de développer des outils capables de prévenir une fuite de  $\text{CO}_2$  quel que soit son type. De plus, il est particulièrement indispensable de comprendre les mécanismes de transport réactif qui rentrent en jeu lors de l'arrivée de cette fuite en contexte de proche surface (zone vadose) et ainsi d'essayer d'étudier comment cette fuite peut s'amortir. La technologie de surveillance de sites de stockage reste encore toutefois en plein développement tandis que les risques qu'engendre le CSC sont bien réels.

Ces travaux de thèse traitent donc de la caractérisation, de la quantification et de la modélisation des processus de transferts et des interactions  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$  dans la zone vadose en contexte de fuite à partir d'un puits de forage. L'intérêt de ce travail de thèse réside dans le fait qu'il se situe dans la continuité d'une série de travaux réalisés sur le site pilote de Saint-Emilion. Cette problématique a été d'abord abordée par une approche expérimentale sur un site pilote à Saint-Emilion. Dans ce cadre, une expérience de fuite diffuse et une expérience de fuite ultra diffuse ont été conduites dans sur le site pilote de Saint Emilion. Cette partie de l'étude a permis de mettre en évidence les processus et les mécanismes qui prennent place dans la zone vadose selon le type de fuite considérée. Enfin, les interactions  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$  ont été étudiées au travers d'une approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire.

L'approche expérimentale a conduit à la réalisation tout d'abord d'une fuite diffuse dans la zone vadose du site pilote. Cette simulation de fuite a consisté en l'injection de 90 % de CO<sub>2</sub>, 5 % de Kr et % d'He. Cette expérience a montré la nécessité d'utiliser des gaz traceurs de type gaz noble associés au CO<sub>2</sub>. Dans le cas d'une fuite diffuse, l'hélium a servi de précurseur temporel à l'arrivée en surface du panache de CO<sub>2</sub>, tandis que le krypton a servi de précurseur spatial en prévenant de l'étendue de la fuite sur le site pilote. Puisqu'ils sont inertes, les gaz nobles ont permis de donner des informations sur la distance de la source à l'origine de la fuite et de caractériser l'hétérogénéité du massif carbonaté. Les différences de vitesse de migration ont induit des temps d'arrivée différents en surface en fonction des espèces gazeuses. Lorsque cet ordre d'arrivée en surface n'est pas respecté, cela a impliqué l'existence d'un autre mécanisme qui joue un rôle important dans la migration de l'espèce. En l'occurrence, les temps d'arrivée ont montré l'existence de chemin préférentiel dans lesquels le gaz migrait par flux advectif vers la surface. L'utilisation du rapport isotopique de l'hélium <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He a permis de mettre en évidence la présence de phases aqueuses susceptibles de dissoudre le panache de CO<sub>2</sub>. De même, la mesure du δ<sup>13</sup>C a permis de vérifier l'origine du CO<sub>2</sub>. Cela permet de savoir s'il provient d'une production naturelle biogénétique ou du gaz injecté. En outre ces mesures isotopiques ont prouvé que le panache de gaz injecté ne migrait pas dans tout le massif carbonaté.

La simulation de fuite ultra diffuse a consisté en l'injection de 90 % de CO<sub>2</sub>, 5 % de CH<sub>4</sub>, 5% de Kr et 5% d'He. L'injection de CH<sub>4</sub> est réalisée puisque les anciens réservoirs de gaz naturel sont des sites susceptibles d'être utilisés pour le stockage géologique du carbone. Le krypton et l'hélium ne sont pas des traceurs adaptés pour suivre le méthane dans la ZNS. En effet, le méthane possède une vitesse de diffusion équivalente à celle de l'hélium. Dans le cas d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub> associé avec quelques pourcents de méthane, celui-ci joue le rôle d'un précurseur temporel adéquat de l'arrivée du dioxyde de carbone au même titre que l'hélium. Contrairement à la fuite diffuse, très peu de gaz a migré par flux advectif. De plus, les ratios CO<sub>2</sub>/Kr, CO<sub>2</sub>/He et CH<sub>4</sub>/He ont permis de mettre en évidence deux comportements de sondes différentes en fonction de leur profondeur et de leur proximité par rapport au point d'injection.

La comparaison de la fuite brutale (réalisée par Rillard et al., 2015), de la fuite diffuse et de la fuite ultra diffuse ont montré que les conditions d'injection ont un lien direct avec les mécanismes de transport qui vont avoir lieu à la suite de l'injection. Ainsi, plus la pression d'injection est importante et plus la proportion de gaz migrant par un flux advectif est importante. De même, une pression d'injection importante augmente la probabilité que le gaz migre par un chemin préférentiel.

L'approche expérimentale en laboratoire a conduit à la réalisation d'expérience à l'échelle de la carotte destinée à quantifier le pouvoir tampon de la zone vadose. Les

faciès grainstone et packstone ont été choisis pour étudier l'influence de la dissolution du CO<sub>2</sub> sur la réactivité des carbonates. Les résultats sont différents en fonction du faciès et du paramètre qui est considéré. Dans le cas de l'influence du débit de circulation, la capacité tampon des faciès grainstones est d'autant plus importante que la solution d'injection circule à un débit faible dans la carotte. Au contraire, dans le faciès packstones, aucune relation ne peut être établie entre le pouvoir tampon et le débit traversant les carottes. Dans le cas de l'influence du pH, la tendance est contraire. Les résultats montrent que le pouvoir tampon est d'autant plus important que la solution d'injection est acide dans les faciès packstones. Le pH initial de la solution d'injection ne montre que peu d'influence sur le pouvoir tampon des faciès grainstones. La dissolution des carbonates induit des changements au niveau de la perméabilité et de la porosité. Mais en fonction du faciès, les variations sont différentes et dépendent principalement du temps de contact entre la solution enrichi en CO<sub>2</sub> dissous et le calcaire.

Les expériences réalisées sur le site pilote ont montré la nécessité d'utiliser de nouveaux outils isotopiques. Les isotopes du néon, de l'argon, de l'hélium et du xénon ont la capacité d'identifier localement des hétérogénéités à partir du fractionnement des espèces chimiques. De même, à l'échelle de la carotte, il est déterminant de poursuivre les expériences d'influence du pH et du débit sur la quantification du pouvoir tampon des calcaires oligocènes. Il est également nécessaire de pouvoir quantifier les variations des paramètres pétro-physiques en fonction des conditions d'injection. Il serait de même judicieux d'effectuer un nombre conséquent d'expériences afin d'assurer une répétabilité des résultats. Enfin, il est essentiel de réaliser ces expériences en condition non saturée afin de refléter les conditions réels de la zone vadose.