



**UNIVERSITE LOUIS PASTEUR - STRASBOURG I**

**CENTRE DE GEOCHIMIE DE LA SURFACE (UMR 7517)**

Ecole doctorale des Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

# **THESE**

présentée pour l'obtention du titre de  
Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg  
Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers  
Mention : Géochimie

par  
**Sandrine PORTIER**

**SOLUBILITE DE CO<sub>2</sub> DANS LES SAUMURES DES  
BASSINS SEDIMENTAIRES**

Application au stockage de CO<sub>2</sub> (gaz à effet de serre)

Soutenue publiquement le 28 / Avril / 2005 devant la commission  
d'examen:

Pierre ALBRECHT  
Etienne BROSSE  
François CHABAUX  
Jean DUBESSY  
Bertrand FRITZ  
Bernard GUY  
Christophe MONNIN

rapporteur interne  
co-directeur de thèse  
rapporteur interne  
rapporteur externe  
co-directeur de thèse  
rapporteur externe  
co-directeur de thèse



## Avant-propos \_ Remerciements

Ce travail a été réalisé en grande partie au sein de la division Géologie-Géochimie de l'Institut Français du Pétrole, à Rueil-Malmaison. Le financement de ce travail a été assuré en partie par le ministère délégué à la Recherche et aux Nouvelles Technologies à travers une convention CIFRE passée entre l'Association Nationale de la Recherche Technique et l'entreprise (IFP).

Je remercie très chaleureusement Messieurs Etienne Brosse, Bertrand Fritz et Christophe Monnin, co-directeurs de ma thèse de m'avoir accueilli dans leurs équipes de travail, d'avoir suivi mes recherches pendant ces trois années et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail. Mes remerciements s'adressent à Etienne Brosse, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son investissement et sa patience, pour ses précieux conseils et sa disponibilité, à Bertrand Fritz, pour son soutien et son aide lors de la réalisation de ce travail comme lors de la rédaction de ce mémoire et à Christophe Monnin, à qui je dois beaucoup des connaissances que j'ai acquises en thermodynamique durant ces trois années.

Je remercie Messieurs Pierre Albrecht, François Chabaux, Jean Dubessy et Bernard Guy d'avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Chris Rochelle, Pascal Mougin, Alain Clément, Olivier Bildstein pour leur participation et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

A vous... Edésio, Alix, Caroline, Elise, Laurence, Jean-Michel, Emmanuel, Manu, Sami, et bien d'autres... Merci pour votre amitié.

A toi... Lio, for your computer skills.



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I - PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTER DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?</b>	<b>11</b>
<b>I-1 Connaissance actuelle de la perturbation anthropique du cycle naturel du carbone</b>	<b>16</b>
I-1.1 Emissions anthropiques de CO <sub>2</sub> dans l'atmosphère	18
I-1.1.1 La source de CO <sub>2</sub> fossile	18
I-1.1.2 La source de CO <sub>2</sub> due à la déforestation	18
I-1.2 Evaluation de la réponse du cycle du carbone à la perturbation anthropique	19
I-1.2.1 Accumulation moyenne du CO <sub>2</sub> dans l'atmosphère	19
I-1.2.2 Réponse de l'océan	19
I-1.2.3 Réponse de la biosphère	20
I-1.2.4 Conclusion	21
<b>I-2 Les conditions géologiques et géochimiques envisagées pour le stockage de dioxyde de carbone dans les réservoirs géologiques perméables</b>	<b>23</b>
I-2.1 Profondeur et caractéristiques physico-chimiques des aquifères	25
I-2.2 Composition chimique des eaux interstitielles	30
I-2.3. La nature des aquifères et des couvertures	31
I-2.3.1. Les formations hôtes	32
I-2.3.1.1. Les réservoirs carbonatés	32
I-2.3.1.2 Les réservoirs gréseux	32
I-2.3.2 Les roches de couverture	32
I-2.4 Conclusion	33
<b>I-3 Contenu et objectifs de l'étude</b>	<b>33</b>
<b>CHAPITRE II- EQUILIBRE DES PHASES</b>	<b>35</b>
<b>II-1 Diagramme de phases du système binaire CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>38</b>
<b>II-2 Revue bibliographique des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses</b>	<b>44</b>
II-2.1 Méthodes expérimentales	44
II-2.2 Définition de la solubilité	47
II-2.3 Données dans l'eau pure	48
II-2.4 Données dans les solutions de chlorure de sodium	48
II-2.5 Cas des autres sels	49
<b>II-3 Modèles permettant de calculer la composition des phases</b>	<b>50</b>
II-3.1 Approches hétérogènes	50
II-3.1.1 Thermodynamique de l'équilibre gaz-solution	50
II-3.1.2 Calcul de l'équilibre de phase pour H <sub>2</sub> O	52
II-3.1.3 Calcul de l'équilibre de phase pour CO <sub>2</sub>	53
II-3.2 Approche homogène	54
<b>II-4 Conclusion</b>	<b>55</b>

## **CHAPITRE III- SOLUBILITE DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES SOLUTIONS SALEES**

**57**

<b>III-1 Modèle de solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions salées (modèle CAD-PR)</b>	<b>60</b>
III-1.1 Méthode de calcul	60
III-1.2 Coefficient de fugacité du CO <sub>2</sub> en phase vapeur	61
III-1.3 Constante apparente de dissolution du CO <sub>2</sub>	64
III-1.3.1 Influence de la pression	64
III-1.3.2 Paramétrisation de la constante apparente de dissolution du CO <sub>2</sub> à la pression de vapeur saturante	66
III-1.3.3 Activité du CO <sub>2</sub> dissous	69
III-1.4 Résultats : ajustement du modèle CAD-PR sur les données de référence	72
<b>III-2 Discussion : validation du modèle</b>	<b>77</b>
III-2.1 Calcul de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans les saumures naturelles	77
III-2.2 Comparaison des performances de différents modèles	81
III-2.2.1 Le modèle de Soreide et Whitson	81
III-2.2.2 Le modèle de Duan et Sun	82
III-2.2.3 Avantages et inconvénients des trois modèles considérés	83
<b>III-3 Application : description phénoménologique de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les conditions du piégeage</b>	<b>86</b>
<b>III-4 Conclusion</b>	<b>89</b>

## **CHAPITRE IV- SOLUBILITE DE LA CALCITE DANS LE CONTEXTE DE LA SEQUESTRATION GEOLOGIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE**

**91**

<b>IV-1 Revue bibliographique des mesures de solubilité de la calcite dans les solutions salées à P<sub>CO2</sub> élevée</b>	<b>94</b>
IV-1.1 Définition de la solubilité de la calcite	94
IV-1.2 Paramètres mesurables du système carbonaté	94
IV-1.2.1 Le pH	94
IV-1.2.2 Pression partielle de CO <sub>2</sub> (g)	95
IV-1.2.3 Teneur totale en espèces carbonatées : T <sub>CO2</sub>	95
IV-1.2.4 Alcalinité carbonatée et alcalinité totale : A <sub>C</sub> et A <sub>T</sub>	95
IV-1.3 Données expérimentales de la littérature	96
<b>IV-2 Calcul de la solubilité de la calcite dans les solutions aqueuses à P<sub>CO2</sub> élevée</b>	<b>97</b>
IV-2.1 Equilibres chimiques dans le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCO <sub>3</sub>	97
IV-2.2 Données sur les constantes apparentes de dissociation dans le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	98
IV-2.2.1 Constantes d'acidité du CO <sub>2</sub> dissous	98
IV-2.2.2 Constante de dissociation de l'eau	101
IV-2.2.3 Application au calcul des concentrations et de la distribution des espèces carbonatées dans le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	102
IV-2.2.3.1 Expression des concentrations des espèces carbonatées	102
IV-2.2.3.2 Distribution des espèces carbonatées du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O en milieu fermé	103
IV-2.2.3.3 Distribution des espèces carbonatées du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O en milieu ouvert	105
IV-2.3 Calcul du produit apparent de solubilité de la calcite dans les solutions de NaCl à P <sub>CO2</sub> élevée	107
IV-2.3.1 Exploitation des travaux expérimentaux de la littérature	107
IV-2.3.2 Calibration et ajustement sur les données de référence	108
<b>IV-3 Application au calcul de la solubilité de la calcite en présence d'une saumure enrichie en CO<sub>2</sub> dissous</b>	<b>114</b>
<b>IV-4 Conclusion</b>	<b>122</b>

<b>CHAPITRE V- CAPACITE DES AQUIFERES SALES A SEQUESTRER DU DIOXYDE DE CARBONE</b>	<b>123</b>
<b>V-1 Définition du facteur de capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en aquifère</b>	<b>126</b>
<b>V-2 Modèles permettant de calculer les propriétés volumétriques</b>	<b>128</b>
V-2.1 Masse volumique du gaz	128
V-2.2 Masse volumique d'une eau de formation contenant du CO <sub>2</sub>	130
<b>V-3 Calculs de la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en contexte réel</b>	<b>134</b>
V-3.1 Hypothèses examinées	134
V-3.2 Cas de la formation de Utsira (Mer du Nord)	135
<b>V-4 Discussion</b>	<b>140</b>
V-4.1 Fin de l'injection	140
V-4.2 Evolution à long terme	141
<b>V-5 Conclusion</b>	<b>145</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>147</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>153</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>237</b>





# INTRODUCTION



En décembre 1997, à Kyoto, la communauté internationale s'est engagée à lutter contre l'accroissement anthropique de l'effet de serre. Rappelons que cet engagement se traduit pour les pays industrialisés par un objectif général de réduction de leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2%, entre 2008 et 2012, par rapport à celles de 1990. Le Protocole de Kyoto prend en compte six gaz à effet de serre. Le gaz carbonique  $\text{CO}_2$  est le contributeur majeur, à hauteur d'environ 65%. Il est un produit obligé de la combustion de tous les combustibles fossiles (pétrole, gaz et charbon). La combustion de la biomasse est elle aussi génératrice de  $\text{CO}_2$ . Il existe a priori plusieurs options technologiques pour réduire les émissions de  $\text{CO}_2$ . Une des options, la plus radicale, consiste à éviter tout rejet de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. Cela suppose de capter à la source le gaz carbonique et de le transporter dans un stockage approprié. Concernant cette option, il est évident que ce sont sur les installations émettrices de quantités importantes de  $\text{CO}_2$  que peuvent être envisagés des schémas de capture et de séquestration de  $\text{CO}_2$ . Les centrales thermiques et les installations industrielles de grande puissance appartiennent à cette catégorie, et elles représentent environ la moitié des émissions totales de  $\text{CO}_2$ . Il existe d'autres sources massives d'émissions de  $\text{CO}_2$ , comme certains gisements pétroliers ou gaziers.

Bien que leur contribution relative au niveau mondial soit faible, les gisements d'hydrocarbures qui contiennent du  $\text{CO}_2$  peuvent former une source d'émissions importantes au niveau d'un groupe industriel qui s'est engagé à réduire son niveau d'émissions. C'est ainsi que l'injection de  $\text{CO}_2$  dans les aquifères est devenue effective en Mer du Nord. En effet, depuis 1996, la compagnie norvégienne Statoil a mis en production le champ de gaz naturel de Sleipner, qui renferme jusqu'à 10% de  $\text{CO}_2$ . Plutôt que de supporter une écotaxe en relâchant ce dernier dans l'atmosphère afin de répondre aux critères de vente du gaz naturel qui requièrent une teneur maximale de 2,5% en  $\text{CO}_2$ , Statoil a décidé de réinjecter, après séparation, un million de tonnes de  $\text{CO}_2$  par an dans un aquifère salin à 1000 mètres de profondeur sous le fond de la mer, et au-dessus de la zone productrice (l'aquifère d'Utsira). Profitant de ce site, un programme de recherche, cofinancé par l'Union Européenne (participations françaises de l'IFP et du BRGM) et un groupe d'industriels, s'est mis en place afin de tester des méthodologies à caractère scientifique pour surveiller la migration du  $\text{CO}_2$  et prévoir son devenir. Les signaux géophysiques montrent à l'évidence sa présence dans l'aquifère, mais les données sont aujourd'hui insuffisantes pour évaluer quantitativement son devenir dans le temps et dans l'espace.

La séquestration géologique est un procédé industriel nouveau qui fait l'objet actuellement, dans le monde, de nombreux travaux de recherche et développement, associant des laboratoires de recherche et des industriels (compagnies pétrolières, producteurs d'énergie et d'électricité). Les travaux portent notamment sur la mise au point des outils nécessaires à une modélisation la plus prédictive possible du comportement à long terme du  $\text{CO}_2$  stocké, incluant en particulier les interactions géochimiques avec les minéraux des roches. En effet, le gaz carbonique dissous dans l'eau est un composé qui, par acidification de la solution, peut déterminer des dissolutions minérales importantes. Une dissolution fournit des protons par dissociation de l'acide carbonique. Le bicarbonate produit peut conduire à la formation de carbonates.

A court terme (durée de l'exploitation), la capacité d'une formation sédimentaire à recevoir une injection massive de  $\text{CO}_2$  ou de tout mélange de gaz acides peut s'apprécier par des techniques géophysiques et, si la formation est suffisamment bien connue, par une modélisation du déplacement des fluides. En revanche, sa capacité à conserver les gaz injectés sur le long terme (générations futures et temps géologiques) est beaucoup plus problématique. Les gaz, après s'être déplacés en phase constituée dans la formation, sont susceptibles de se dissoudre en partie dans l'eau interstitielle, particulièrement si l'hydrodynamisme est actif. La composition chimique de l'eau est alors très sensiblement modifiée, et des réactions de dissolution (notamment des feldspaths) ou de précipitation (des carbonates) peuvent survenir.

Le but de ce travail est de mieux connaître le comportement du système carbonaté dans les conditions de température, de pression et de salinité envisagés pour piéger  $\text{CO}_2$  dans les formations géologiques. Ceci met en jeu trois types de composés chimiques :

- dans la pompe et le circuit d'injection du gaz acide, et dans le réservoir hôte : le gaz carbonique  $\text{CO}_2(\text{g})$  ;
- dans l'eau de la formation géologique : le dioxyde de carbone dissous sous forme moléculaire et les espèces carbonatées c'est-à-dire les composés de l'acide carbonique :  $\text{CO}_2^*$  (qui recouvre  $\text{CO}_2(\text{aq})$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonate) et  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonate), ainsi que les complexes aqueux contenant du carbone ( $\text{NaCO}_3^-$  par exemple) ;
- dans les roches susceptibles d'interagir avec de l'eau acidifiée : les minéraux carbonatés (par exemple la calcite,  $\text{CaCO}_3$ , la dolomite,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , ou la sidérite,  $\text{FeCO}_3$ ).

Le premier objectif de ce travail est la modélisation des équilibres  $\text{CO}_2$  – saumures pour l'application de la réinjection de gaz acides dans les formations géologiques. Le domaine de pression et de température concerné est respectivement de 70 bar à 300 bar et de  $40^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ . La justification de procéder à l'étude de tels systèmes ( $\text{CO}_2$ -saumures) est directement reliée à la présence d'eau salée dans les réservoirs et les aquifères profonds. On trouvera dans le présent rapport le développement des formalismes physico-chimiques qui permettront de modéliser les interactions entre saumure et gaz acide. On trouvera également les données expérimentales et les coefficients à utiliser pour calculer la solubilité des constituants, dans la phase gazeuse et dans la saumure, pour le système  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ . La démarche de modélisation a été appliquée à l'exemple de l'aquifère d'Utsira, dont toutes les données, géologiques et expérimentales, sont accessibles à l'IFP, lié au projet CEE. Le calcul de la solubilité du  $\text{CO}_2$  est primordial dans la mesure où c'est le  $\text{CO}_2$  dissous qui va être à l'origine d'éventuelles interactions chimiques avec les minéraux de la roche hôte.

Le deuxième objectif est de prédire le devenir des minéraux carbonatés de la roche hôte en contact avec une eau salée acidifiée. Il a été montré que les propriétés chimiques des solutions carbonatées dépendent fortement de leur composition. Dans ce travail, on trouvera les données expérimentales déjà établies dans des conditions de  $P_{\text{CO}_2}$  élevée. On trouvera également un formalisme pour représenter la solubilité des carbonates de calcium dans les modèles géochimiques, solubilité qui dépend à la fois de la nature du minéral, de la température et des caractéristiques de la solution (pH,  $p_{\text{CO}_2}$ , force ionique, chimie de la solution...). Ainsi on sera amené à formaliser le comportement thermodynamique des carbonates au contact d'une eau salée acidifiée à haute pression.

Enfin, une fois nos calculs validés, le devenir du CO<sub>2</sub> injecté dans un aquifère pourra être apprécié. A partir de la représentation des perturbations liées à l'injection de CO<sub>2</sub>, nous pourrons déterminer la quantité de CO<sub>2</sub> susceptible d'être piégée en phase constituée et partiellement dissous dans les eaux de formation.

Dans une opération d'injection, on cherchera surtout à optimiser le piégeage du gaz acide en phase constituée (piégeage structural), puis, à terme, en solution dans les autres fluides (hydrocarbures et/ou eau de formation) par piégeage « hydrodynamique ». La question du « piégeage minéralogique » se posera éventuellement, mais de surcroît car, dans les réservoirs habituels du sous-sol, elle ne paraît pas pouvoir constituer un objectif premier, tout au moins réalisable à court terme (Pruess et al., 2001).

En préambule, nous introduisons le cadre de cette étude. Dans un premier temps, nous montrons pourquoi la hausse de la concentration moyenne de CO<sub>2</sub> atmosphérique est une des principales préoccupations environnementales actuelles et comment les industriels, les pouvoirs publics et les scientifiques ont été amenés à envisager de stocker du CO<sub>2</sub> dans les formations géologiques, notamment dans des aquifères salés, qui ne peuvent constituer des ressources en eau. Dans un deuxième temps, nous précisons les conditions régnant dans les aquifères susceptibles de recevoir de grandes quantités de CO<sub>2</sub>. Ce préambule permet de fixer les gammes d'intérêt (T, P, P<sub>CO2</sub>, salinité...) pour le travail présenté.



**CHAPITRE I - PREAMBULE : POURQUOI  
ENVISAGER DE SEQUESTREUR DU DIOXYDE DE  
CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?**





Le rejet dans l'atmosphère de gaz à effet de serre émis par les activités humaines (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O...) est en général reconnu comme le principal responsable du réchauffement observé de la planète au 20<sup>ème</sup> siècle (IPCC, 2001).

L'effet de serre est d'abord un phénomène naturel essentiel à la survie de notre planète et qui existe depuis que l'atmosphère de la terre s'est formée. Sans cet effet de serre la température moyenne à la surface de la Terre serait de -18°C, au lieu de 15°C à l'heure actuelle. L'atmosphère qui entoure la Terre est constituée de différents gaz dont certains jouent le rôle d'une serre : une part du rayonnement solaire qui atteint la surface de la terre est réémise par celle-ci dans l'atmosphère sous forme de rayonnement infrarouge. Ce rayonnement est en partie absorbé par les gaz à effet de serre de l'atmosphère puis redirigé vers la Terre. Les gaz à effet de serre contribuent ainsi au réchauffement de l'atmosphère. Lorsque la constitution de l'atmosphère ne varie pas, un équilibre s'installe et l'effet de serre maintient la température à la surface de la terre à un niveau autorisant la présence d'eau liquide et donc des conditions propices à la vie. Les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), l'ozone troposphérique (O<sub>3</sub>), mais également les CFC, les HFC et les PFC (molécules de synthèse d'origine anthropique). Tous ces gaz ont des capacités différentes d'absorption des rayonnements infrarouges et donc un pouvoir de réchauffement plus ou moins fort. L'efficacité de ces gaz à capter les infrarouges est exprimée relativement à celle du dioxyde de carbone qui est pris comme référence : CO<sub>2</sub>: 1 ; CH<sub>4</sub>: 21 ; CFC: entre 12 000 et 15 000. Cet indice, appelé encore « pouvoir de réchauffement global » (PRG, GWP en anglais), est calculé pour une période de temps donnée, en général 100 ans (IPCC, 2001).

C'est l'accroissement brutal de la concentration des gaz à effet de serre, conséquence de l'ère industrielle, qui fait craindre aujourd'hui une augmentation notable de la température dans les prochaines décennies, avec des conséquences climatiques difficiles à prévoir et surtout à maîtriser. Une telle augmentation, même si elle se limitait à quelques degrés, aurait, selon les experts, des conséquences encore partiellement imprévisibles mais de très grande ampleur dans certaines zones du globe.

L'accroissement de l'effet de serre est dû en grande partie au gaz carbonique, CO<sub>2</sub>, injecté dans l'atmosphère par l'utilisation intense des combustibles fossiles : charbon, pétrole et gaz naturel. Ainsi, la hausse de la concentration moyenne de CO<sub>2</sub> atmosphérique est une des principales préoccupations environnementales actuelles. L'activité humaine augmente les quantités de gaz à effet de serre rejetées dans l'atmosphère à un rythme beaucoup plus brutal que celui imposé par les variations climatiques naturelles liées principalement aux glaciations, à l'échelle de quelques milliers d'années (carottage de Vostok, e.g., Petit et al., 1999). L'utilisation massive de combustibles fossiles en est la principale cause (3/4 des émissions anthropiques de CO<sub>2</sub>) : l'activité humaine déplace ainsi une quantité importante du carbone piégé dans la croûte terrestre sous forme de charbon, de pétrole ou de gaz naturel (formés en plusieurs millions d'années) vers l'atmosphère sous forme de CO<sub>2</sub> gazeux. Le cycle naturel du carbone s'en trouve déséquilibré. La concentration du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère a subi une

augmentation de plus de 31 % depuis l'ère industrielle (1800), passant de 280 ppm à 367 ppm en 1999 (Figure I.1).

Les combustibles fossiles, tenus pour responsables d'une bonne part du réchauffement climatique, sont aussi la sève du développement économique et dans tous les pays la croissance s'est toujours accompagnée jusqu'à présent de l'augmentation des consommations d'énergie. Aussi craint-on que des restrictions sur les consommations énergétiques n'altèrent la croissance économique. C'est ce dilemme qui rend au fond si ardues les négociations internationales à ce sujet: qui doit prendre un risque sur sa croissance pour atténuer le risque sur le climat ? Quelle doit être la répartition équitable de l'effort, qui ne lèse ni ne favorise personne ?

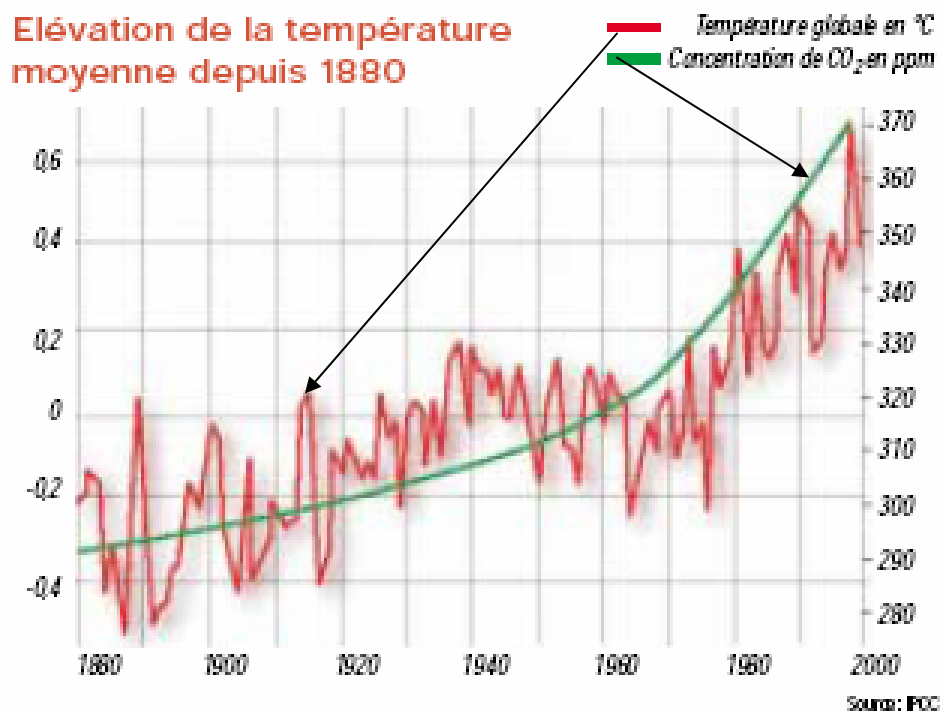
Le Sommet de la Terre, à Rio en 1992, avait marqué la prise de conscience internationale du risque de changement climatique. Les états les plus riches, pour lesquels une baisse de croissance semblait plus supportable et qui étaient en outre responsables des émissions les plus importantes, y avaient pris l'engagement de stabiliser en 2000 leurs émissions au niveau de 1990. Lors de la Conférence de Kyoto, en 1997, ces mêmes Etats ont accepté des engagements quantitatifs juridiquement contraignants de réduction ou de limitation de leurs émissions de gaz à effet de serre sur la période 2008-2012. A la suite de cet engagement, l'Union européenne a estimé nécessaire de procéder à une répartition de la charge de cet objectif entre les quinze Etats membres. A l'horizon 2008-2012, la France devra donc stabiliser ses émissions de gaz à effet de serre à leur niveau de 1990. Au-delà de cette date, le protocole prévoit de nouvelles réductions d'émissions par paliers successifs de 5 ans.

Après la vapeur d'eau, le CO<sub>2</sub> est le gaz à effet de serre présent en plus grande quantité dans l'atmosphère, et qui contribue le plus à l'effet de serre. C'est donc essentiellement sur ce gaz que les pays ont décidé d'agir. La prise de conscience qui est en cours a conduit les responsables politiques à contraindre ou à inviter les industriels à limiter les rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Ainsi, depuis les accords de Kyoto en décembre 1997, certains pays ont imposé un seuil d'émission au-delà duquel le CO<sub>2</sub> émis est soumis à des taxes, afin d'inciter les industries produisant du CO<sub>2</sub> à trouver des solutions pour réduire l'émission de gaz dans l'atmosphère. Parmi les différentes solutions proposées afin de remédier à ce problème, la séquestration du CO<sub>2</sub> dans des formations géologiques suffisamment perméables du sous-sol (aquifère ou gisement en fin d'exploitation) apparaît comme une solution tout à fait envisageable techniquement et économiquement. Cette solution a ainsi été retenue par la compagnie pétrolière norvégienne Statoil qui a lancé en 1996 le premier programme industriel de séquestration de CO<sub>2</sub> dans un aquifère. L'ambition de ce programme est d'injecter et de stocker un million de tonnes de CO<sub>2</sub> tous les ans dans l'aquifère d'Utsira qui surmonte le gisement de gaz de Sleipner en mer du Nord. Le CO<sub>2</sub> stocké est produit avec les hydrocarbures du gisement.

Dans ce chapitre, on donnera quelques éléments sur les principales sources anthropiques de CO<sub>2</sub> et sur la part effective de CO<sub>2</sub> anthropique responsable de l'augmentation de la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. On rappellera succinctement quelles peuvent être, d'après les climatologues, les conséquences de cet excédent de CO<sub>2</sub> sur le cycle naturel du carbone, et en particulier quelles peuvent être les réponses de l'océan et de la biosphère face à cette perturbation d'origine anthropique. On donnera ensuite un bref

CHAPITRE I – PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTER DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?

aperçu des solutions envisagées pour tenter de limiter les émissions de CO<sub>2</sub> liées aux activités humaines. Enfin, on introduira l'objectif de cette étude qui concerne le devenir du stockage de CO<sub>2</sub> piégé dans les formations géologiques perméables (aquifères salés, gisements d'hydrocarbures appauvris, notamment).



**Figure I.1.** Augmentation de la température moyenne globale et de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> à l'ère industrielle. (D'après IPCC, 2001)

## **I-1 Connaissance actuelle de la perturbation anthropique du cycle naturel du carbone**

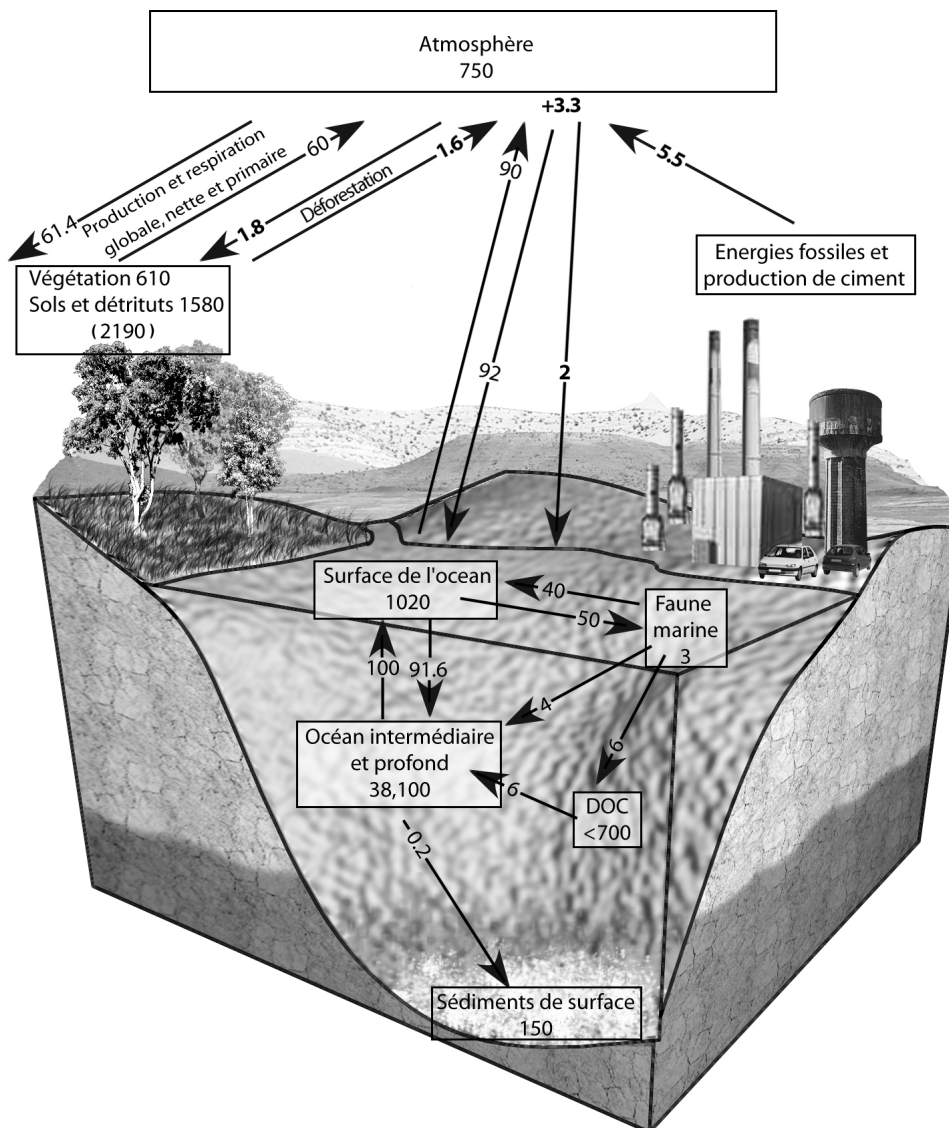
Dès 1896, le chercheur suédois Arrhénius avait prédit une augmentation de la teneur atmosphérique en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), suite aux combustions du bois et des énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz). Toutefois, il fallut attendre plus de soixante ans, avec l'installation d'un suivi permanent à l'île de Hawaii, pour mettre en évidence l'augmentation systématique du CO<sub>2</sub>. Dans les années 1980, la mise au point de la mesure du CO<sub>2</sub> des bulles d'air de la glace au LGGE (Grenoble) a ouvert la voie à une reconstitution fine des caractéristiques de l'atmosphère pendant le dernier millénaire. Il apparaît ainsi qu'avant le 19<sup>ème</sup> siècle, le CO<sub>2</sub> atmosphérique était stable à 3% près, oscillant autour d'une teneur en volume de 0,028 %, soit 280 parties par million (ppmv) correspondant à une masse de 600 milliards de tonnes de carbone (ou 600 GtC). Depuis le début de l'ère industrielle vers 1800, et surtout depuis 1950, un net accroissement du CO<sub>2</sub> atmosphérique est constaté, atteignant une valeur supérieure à 367 ppm en 1999, et un taux d'accroissement de l'ordre de 0,4 % par an depuis 1980. L'évolution du CO<sub>2</sub> depuis l'époque pré-industrielle est indiquée sur la Figure I.1.

Cette corrélation entre activité humaine et CO<sub>2</sub> n'est pas fortuite. En effet, il est estimé que la combustion des énergies fossiles et la déforestation ont fourni à l'atmosphère quelques 350 Gt depuis 1800. Le CO<sub>2</sub> étant une molécule stable dans l'atmosphère, une telle quantité aurait dû conduire à des concentrations atmosphériques en CO<sub>2</sub> de l'ordre de 450 ppm (60%) à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle. Or, il n'en est rien puisque l'augmentation observée en 1999 n'est que de 31%. Ceci indique que les réservoirs naturels (océan et biosphère continentale) ont réabsorbé près de la moitié des rejets anthropiques. Ces conclusions, à l'échelle du siècle, restent vraies à l'échelle décennale ; la figure I.2 l'illustre pour la décennie 1980-90. La figure I.2 représente le cycle du carbone et les principaux réservoirs qui échangent du CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère. Les quantités de carbone (GtC) stockées dans les trois réservoirs naturels (atmosphère, océan, biosphère continentale) sont indiquées ainsi que les flux nets d'échange dûs à la combustion des énergies fossiles et à la déforestation (GtC/an) lors de la décennie 1980-1989 (d'après IPCC, 2001). On notera l'accumulation de 3,3 Gt par an dans l'atmosphère, soit une augmentation du CO<sub>2</sub> de 1,5 ppm par an.

La connaissance du cycle du carbone a progressé notablement au cours des vingt dernières années. L'atmosphère est le réservoir que nous connaissons le mieux. D'une part, l'archive des carottes de glace a permis de retracer l'accroissement du CO<sub>2</sub> atmosphérique qui dure depuis plus d'un siècle et ne cesse de s'amplifier. D'autre part, la surveillance de l'atmosphère se poursuit actuellement en plusieurs milliers de stations dans le monde et fait maintenant partie d'un effort international. Les études du cycle du carbone visent à mieux comprendre les mécanismes du transfert de carbone entre l'atmosphère et les divers réservoirs que comptent l'hydrosphère, la biosphère et la lithosphère. Alors que depuis deux siècles, les activités humaines contribuent à une augmentation inquiétante du contenu en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère, il s'agit de prédire comment peuvent répondre à cette perturbation le cycle du carbone mais aussi plus généralement les autres cycles du système climatique (le cycle de l'eau en particulier), afin de pouvoir évaluer l'effet de serre lié à un excès de CO<sub>2</sub>. Les

CHAPITRE I – PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTER DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?

modèles climatiques indiquent que pour un doublement du CO<sub>2</sub>, l'on peut prévoir un réchauffement moyen de quelques degrés à la surface du globe. Au rythme actuel des émissions, ce doublement pourrait être atteint au début du siècle prochain, puis dépassé par la suite. A très long terme, l'océan, de par sa taille, résorbera probablement une partie de la perturbation anthropique et le cycle du carbone retournera très lentement vers un nouvel état d'équilibre (Archer et al., 1997). Le problème est d'évaluer la réponse transitoire de l'océan et de la biosphère tant que dureront les émissions. De cette estimation risque de dépendre le climat que les générations futures subiront au cours des prochains siècles. On synthétise ci-dessous les connaissances sur les réponses de l'océan et de la biosphère face à la perturbation anthropique actuelle d'après les calculs des climatologues.



**Figure I.2.** Quantités de carbone (GtC) stockées dans les réservoirs naturels (atmosphère, océan, biosphère continentale). Représentation des flux nets d'échange indiqués en gras (GtC/an) lors de la décennie 1980-89. (D'après IPCC, 2001).

## **I-1.1 Emissions anthropiques de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère**

### **I-1.1.1 La source de CO<sub>2</sub> fossile**

Depuis le début de l'ère industrielle mais surtout au 20<sup>ème</sup> siècle, les activités humaines et l'accroissement démographique sont liés à l'exploitation de sources d'énergie, au premier rang desquelles se trouve le carbone fossile du charbon, du pétrole et du gaz naturel. La combustion du carbone fossile émet essentiellement du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, et un peu de méthane CH<sub>4</sub>. En faisant l'inventaire de la consommation en carbone fossile de chaque pays, il est possible d'évaluer les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère à environ 10% près (Marland et al., 1985). Depuis le début du siècle, on estime que la source de CO<sub>2</sub> fossile a augmenté à peu près exponentiellement d'une année sur l'autre, pour atteindre une valeur globale de 6,3 GtC par an en 1999 (5,5 GtC pour les années 80) (IPCC, 2001). Les plus fortes émissions ont lieu en Europe, au Japon, aux États-Unis et dans les pays récemment industrialisés, en particulier la Chine et l'Inde.

### **I-1.1.2 La source de CO<sub>2</sub> dûe à la déforestation**

La seconde source de CO<sub>2</sub> qui est imputable aux activités humaines est la déforestation. Depuis le Moyen Âge, s'est opéré un défrichement massif en Europe, puis en Amérique du Nord qui a conduit à la disparition de la plupart des forêts d'origine. Depuis cinquante ans, la déforestation des régions tempérées a progressivement cessé tandis que la pression démographique dans la zone tropicale cause une destruction continue des forêts tropicales à des buts de culture, d'élevage ou d'exploitation des ressources forestières ou du sous-sol. Actuellement, la déforestation tropicale se poursuit à très grande échelle en Amazonie, en Afrique Équatoriale et surtout en Asie du Sud-Est, notamment en Birmanie, en Thaïlande et en Indonésie (Houghton et al., 1987). En général, la suppression de la forêt se fait par l'incendie des parcelles boisées qui sont ensuite exploitées pour l'agriculture. Au total, le remplacement de la couverture forestière par des herbacées ou des cultures se traduit par une perte nette de carbone pour l'écosystème, donc une source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère, dont la valeur globale vaut  $1,6 \pm 1$  GtC par an pour la période 1980-1989 (IPCC, 2001). Les données comparables pour les années 1990 ne sont pas encore disponibles.

L'incertitude sur l'émission de CO<sub>2</sub> par déforestation est importante car l'injection de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère a d'abord lieu lors des incendies ou lors de l'abattage des arbres, puis se poursuit plus lentement lors de la décomposition de l'humus contenu dans les sols. D'autre part, la mise en culture d'une parcelle défrichée peut entraîner un nouveau stockage de carbone qui contrebalance partiellement la perte initiale. De même, on observe souvent un retour progressif de la forêt par suite de l'abandon de la culture des zones défrichées. Le flux de déforestation intègre par définition la repousse de la végétation : il est inférieur de moitié environ au flux brut produit par la combustion de biomasse seulement (Hao et al., 1990).

## **I-1.2 Evaluation de la réponse du cycle du carbone à la perturbation anthropique**

### **I-1.2.1 Accumulation moyenne du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère**

Bien que les rejets fossiles annuels et ceux de la déforestation ne représentent que 1% seulement du contenu en carbone de l'atmosphère, leur cumul depuis presque deux cent ans a causé une forte augmentation du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. D'environ 280 ppm vers 1750 (Neftel et al., 1982), le CO<sub>2</sub> est passé à 367 ppm en 1999, alors qu'à l'état naturel la teneur atmosphérique est restée stable à  $\pm 10$  ppm sur plusieurs millénaires (Barnola et al., 1995). Le taux d'accumulation du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est maintenant mesuré avec une très grande précision en plus de 60 stations réparties dans le monde entier. En moyenne ce taux vaut 3,3 GtC par an pour la période 1980-1989 et 3,2 GtC par an pour la période 1990-1999 (IPCC, 2001). Par conséquent, seulement la moitié des émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> s'accumulent dans l'atmosphère, l'autre moitié étant absorbée par l'océan et par la biosphère (Figure I.2).

La quantité globale de CO<sub>2</sub> absorbée par l'océan et par la biosphère (les « puits de carbone ») vaut environ 4 GtC par an. Séparer les contributions respectives de l'océan et de la biosphère est crucial si l'on veut établir des prédictions fiables de la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère au cours du siècle prochain. En effet, si la majorité de l'excès en CO<sub>2</sub> anthropique se dissout actuellement dans l'océan, elle y sera stockée durablement, le temps de résidence du carbone dans l'océan étant de l'ordre de 1000 ans. Au contraire, si la perturbation anthropique est fixée par les écosystèmes des continents, la durée du stockage est plus incertaine, et certainement beaucoup plus faible (Orr et al, 2001). D'une part, le temps de résidence du carbone dans la biosphère excède rarement quelques décennies. D'autre part, un stockage du carbone par les plantes et les sols s'avérerait sans nul doute plus vulnérable à l'action directe de l'homme ainsi qu'à un éventuel changement du régime climatique.

### **I-1.2.2 Réponse de l'océan**

Le piégeage de CO<sub>2</sub> dans le puits « océan » peut être calculé à partir de modèles du cycle du carbone dans l'océan. Depuis Oeschger et al. (1975), ont été développés des modèles de complexité croissante. L'idée de base est de calculer la quantité de CO<sub>2</sub> anthropique que dissout l'océan à partir de l'augmentation enregistrée dans l'atmosphère, en prenant en compte l'équilibre acido-basique du CO<sub>2</sub> dans l'océan et la précipitation des carbonates. Les premiers modèles d'océan comportaient seulement deux couches, l'une représentant l'océan superficiel rapidement mélangé et qui échange activement avec l'atmosphère, et l'autre l'océan profond où le transfert de carbone s'effectue beaucoup plus lentement. Dans ces modèles, l'entraînement du carbone dans l'océan profond est traité numériquement comme un processus diffusif, et son intensité est calibrée par la pénétration dans l'océan du <sup>14</sup>C émis lors des essais nucléaires atmosphériques des années 50. Plus récemment, sont apparus des modèles tridimensionnels qui possèdent une représentation de la circulation beaucoup plus réaliste et permettent d'établir la distribution géographique et la saisonnalité du puits de CO<sub>2</sub> dans l'océan (Maier-Reimer et Hasselmann, 1987). La quasi totalité des modèles s'accordent sur un puits de carbone de l'ordre de  $1,9 \pm 0,6$  GtC par an pour la période 1980-1989 et  $1,7 \pm 0,5$  GtC par an pour la période 1990-1999 (IPCC, 2001), soit en gros entre 1/4 et 1/3 des rejets anthropiques actuels. La fraction de CO<sub>2</sub> piégé par l'océan diminue également avec

l'augmentation de teneur du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Le réchauffement réduit la solubilité du CO<sub>2</sub> et réduit donc la dissolution du CO<sub>2</sub> par l'océan. L'océan aurait une capacité suffisante pour incorporer 70 à 80% des émissions anthropiques prévisibles de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, mais cela demanderait des siècles. En conséquence, même plusieurs siècles après que les émissions se soient produites, environ un quart de l'augmentation de la concentration provoquée par ces émissions résiderait encore dans l'atmosphère.

### **I-1.2.3 Réponse de la biosphère**

Le piégeage du CO<sub>2</sub> dans le puits de la biosphère est difficile à quantifier directement car, d'une part le réservoir biosphérique est très hétérogène, et d'autre part, les processus biologiques susceptibles d'accroître la fixation du carbone par les plantes ou sa rétention dans les sols sont encore imparfaitement connus. Toutefois, plusieurs mécanismes ont été proposés. En premier lieu, il faut tenir compte d'une ré-augmentation générale de la superficie des forêts de la zone tempérée, souvent au détriment de terres agricoles (Dixon et al., 1994). Ce reboisement pourrait stocker environ 0,5 Gt par an, avec une forte incertitude sur la valeur exacte (tout comme pour la déforestation). Deuxièmement, un taux de CO<sub>2</sub> plus élevé dans l'atmosphère est à même de fertiliser la végétation. Si plusieurs expériences en laboratoire ont bien montré une stimulation de la photosynthèse lorsque l'on ajoute du CO<sub>2</sub>, il s'avère plus difficile de mettre en évidence une réelle fertilisation lors d'études sur le terrain. Les espèces naturelles semblent répondre moins fortement à une élévation du CO<sub>2</sub> que les plantes cultivées, peut-être en raison d'un manque de nutriments à l'état naturel. En revanche, les écosystèmes limités en eau amélioreraient leur taux de photosynthèse car une augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique diminuerait la transpiration. Troisièmement, l'apport de nutriments azotés dû à l'utilisation d'engrais et au dépôt d'oxydes d'azote atmosphériques pourrait améliorer la fixation du carbone par la biosphère. Ainsi, dans une certaine mesure, les écosystèmes limités en azote peuvent tirer parti d'un apport supplémentaire de ce nutriment pour fixer plus de carbone (Townsend et al., 1995), à condition qu'un seuil de toxicité ne soit pas dépassé (Aber et al., 1989). Enfin, il est certain que le climat influence la fixation du CO<sub>2</sub> par les plantes, bien qu'il soit difficile d'en quantifier les effets (Dai et Fung, 1993). Un réchauffement aurait pour conséquence d'augmenter la respiration des sols, mais en contrepartie pourrait aussi accélérer la minéralisation de l'azote contenu dans le sol. A l'inverse, un refroidissement diminuerait le taux de respiration, renforçant ainsi le puits de la biosphère. Enfin, une augmentation des précipitations se traduirait par une productivité accrue de la biosphère. Au total, en faisant la somme des quantités de carbone que pourrait stocker chacun des mécanismes ci-dessus, on a obtenu le taux de stockage de  $0,2 \pm 0,7$  GtC par an pour la période 1980-1989 (soit en GtC par an : fertilisation par le CO<sub>2</sub> : 0,5-2 ; apport d'azote anthropique : 0,2-1 ; effet du climat : 0-1 ; repousse des forêts tempérées : 0-1).

Pour la période 1990-1999, le puits de carbone constitué par la biosphère est de l'ordre de  $1,4 \pm 0,7$  GtC par an. La fertilisation par le CO<sub>2</sub> et les effets anthropiques de dépôt d'azote ont contribué de manière significative : leur effet combiné a été estimé entre 1,5 à 3,1 GtC par an pour les années 90. Le piégeage de CO<sub>2</sub> par les écosystèmes terrestres est dû à un excès de la respiration primaire d'excédent de production (photosynthèse) et d'autres processus oxydants (décomposition ou combustion de matériel organique). Ainsi, l'équilibre global dans la biosphère correspond actuellement à une capture nette du CO<sub>2</sub>. Si tout le carbone libéré jusqu'à maintenant par des changements d'utilisation des sols (déboisement, par



exemple) pouvait être restitué à la biosphère terrestre, la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique à la fin du siècle baisserait de 40 à 70 ppm, toutes choses égales par ailleurs. Par comparaison, le déboisement global ajouterait deux à quatre fois plus de CO<sub>2</sub> à l'atmosphère que le reboisement de tous les secteurs dégagés n'en soustrairait.

L'efficacité du puits de la biosphère n'est pas le résultat d'une simple addition entre ses composantes, car celles-ci ne sont pas indépendantes -par exemple, la repousse peut être liée à l'azote. Toutefois, ces valeurs montrent qu'il est possible que d'importantes quantités de CO<sub>2</sub> soient absorbées au niveau de la biosphère continentale, du moins sur de courtes périodes. Il subsiste cependant une forte incertitude sur l'estimation du puits biosphérique (Orr et al., 2001).

#### **I-1.2.4 Conclusion**

Le cycle du carbone est fortement perturbé par les activités humaines, perturbation du CO<sub>2</sub> qui se répercute à la fois sur le climat terrestre à travers l'effet de serre, sur la biomasse et sur la géochimie marine par acidification des eaux de surface. Une stabilisation du CO<sub>2</sub> atmosphérique nécessitera en premier lieu une diminution des rejets anthropiques. En revanche, l'évolution de la capacité de stockage des systèmes naturels reste encore très mal connue. En particulier, le stockage du CO<sub>2</sub> par la biosphère terrestre, certes beaucoup plus précaire que par les océans, peut cependant s'avérer un recours précieux comme « relais de stockage » sur une centaine d'années. En effet les temps de stockage dans la végétation ou les sols sont courts, quelques années à quelques décennies, tandis que les constantes de temps océaniques dépassent plusieurs siècles. Enfin, il faut mentionner que le cycle du carbone dont il a été question ici, n'est en fait qu'une partie du cycle réel du carbone de l'ensemble de la Terre. Une fraction de cet élément est en effet stockée dans les roches de la croûte et du manteau sous forme de carbonates. Il est recyclé dans l'atmosphère par les éruptions volcaniques qui sont aussi une source de CO<sub>2</sub>. Cependant, ce cycle géochimique est considéré comme peu mobilisable à l'échelle du siècle et même du millénaire.

L'évolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique au cours des prochains siècles sera donc déterminée essentiellement par la politique énergétique mondiale. Les estimations effectuées par le GIEC (IPCC) indiquent que si l'économie mondiale évolue sans contrôle, un doublement (560 ppm) du CO<sub>2</sub> pourrait être atteint vers 2060, un triplement (840 ppm) vers 2130. Parmi les six scénarios d'émissions considérés, la gamme projetée des concentrations en CO<sub>2</sub> à la fin du siècle est de 550 à 970 ppm (IPCC, 2001). Toutefois, à cet horizon, les incertitudes associées à la réponse des milieux naturels sont non négligeables (100 ppm pour les océans, 200 ppm pour la biomasse continentale). A contrario, si un accord international est établi pour stabiliser la concentration de CO<sub>2</sub>, il sera nécessaire d'établir précisément le rôle de l'océan et de la biomasse pour en déduire le taux de rejets acceptable. Ceci sera d'autant plus critique que le contrôle des émissions s'effectuera pays par pays. Concrètement, une stabilisation du CO<sub>2</sub> à la valeur de 450 ppm nécessitera une stabilisation importante des rejets dès 2000-2010 de la part des pays occidentaux, et vers 2030-2040 pour les pays en émergence (Asie, Amérique du Sud). Finalement, il est important de souligner que l'impact de l'homme sur le cycle du carbone ne se mesurera pas seulement en terme de CO<sub>2</sub> et de climat, mais aussi en terme de perturbation des écosystèmes continentaux et marins.

## CHAPITRE I – PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTER DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?

Malgré l'incertitude concernant l'impact réel du CO<sub>2</sub> sur le climat, et conformément au principe de précaution, les gouvernements commencent à prendre des engagements et des décisions en vue d'une réduction des concentrations atmosphériques de CO<sub>2</sub>. L'accord de Kyoto, qui vient d'être ratifié, est pour le moment le principal accord concernant les gaz à effet de serre.

Bien sûr, à cette fin, il suffirait d'utiliser des énergies non émettrices. Néanmoins cette solution demandera beaucoup de temps car elle implique un bouleversement des modes de consommation et des sociétés elles-mêmes. Par conséquent, les scientifiques se sont penchés sur les solutions qui permettent de conserver l'utilisation des énergies productrices de CO<sub>2</sub>, sans rejeter le CO<sub>2</sub> produit dans l'atmosphère. Ces solutions consistent à stocker ou à transformer le CO<sub>2</sub> d'origine anthropique.

Les moyens imaginables pour stocker les émissions anthropiques de gaz à effet de serre sont nombreux. Le stockage de CO<sub>2</sub> peut être biologique, par exemple par reboisement afin de favoriser la photosynthèse qui transforme le CO<sub>2</sub> en matière organique (O<sub>2</sub>), ou par fertilisation de phytoplancton à la surface des océans par un apport de fer ou d'autres nutriments. On peut coupler ces solutions avec une réduction de l'utilisation des énergies fossiles au bénéfice des énergies renouvelables. Enfin, on peut aussi envisager la séquestration du carbone dans le fond des océans ou dans le sous-sol, dans des aquifères ou des réservoirs vidés de leur gaz ou de leur pétrole, dans des veines de charbon, dans des cavités salines, ou encore dans des roches ultrabasiques fissurées (Figure I.3).

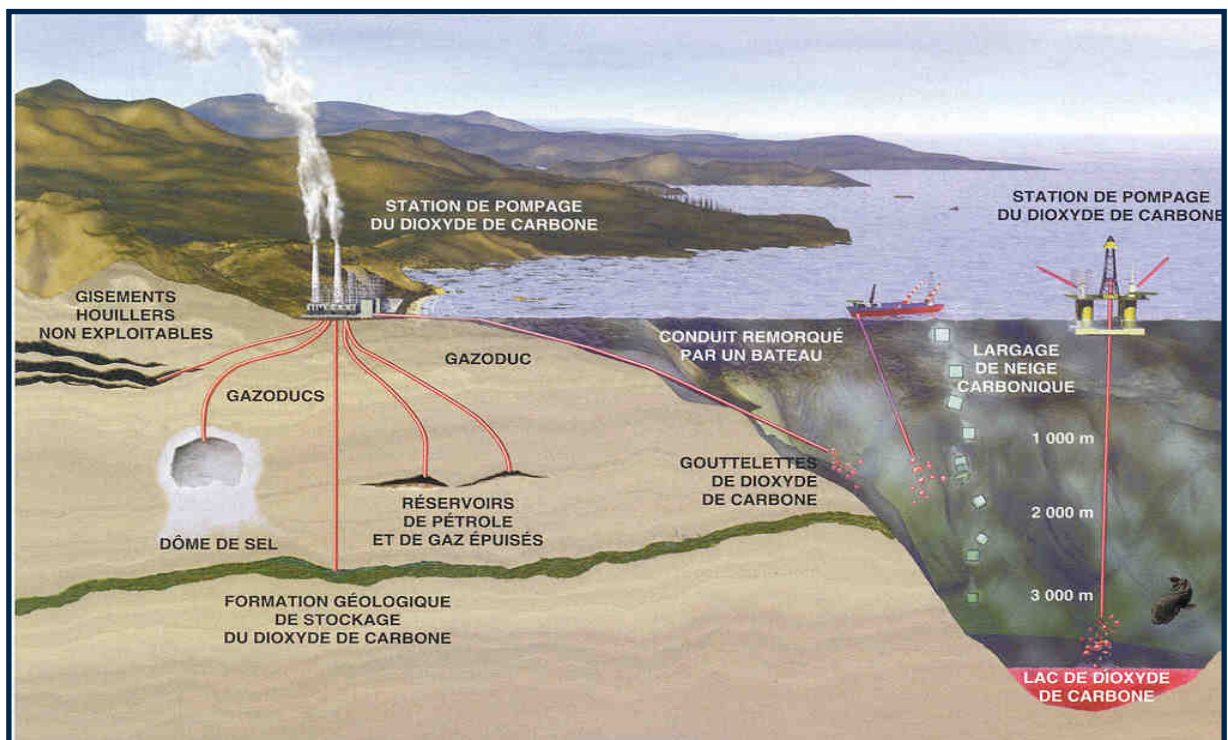


Figure I.3. Exemples de formations géologiques envisageables pour stocker du CO<sub>2</sub>. (D'après IEA, 1996).

## **I-2 Les conditions géologiques et géochimiques envisagées pour le stockage de dioxyde de carbone dans les réservoirs géologiques perméables**

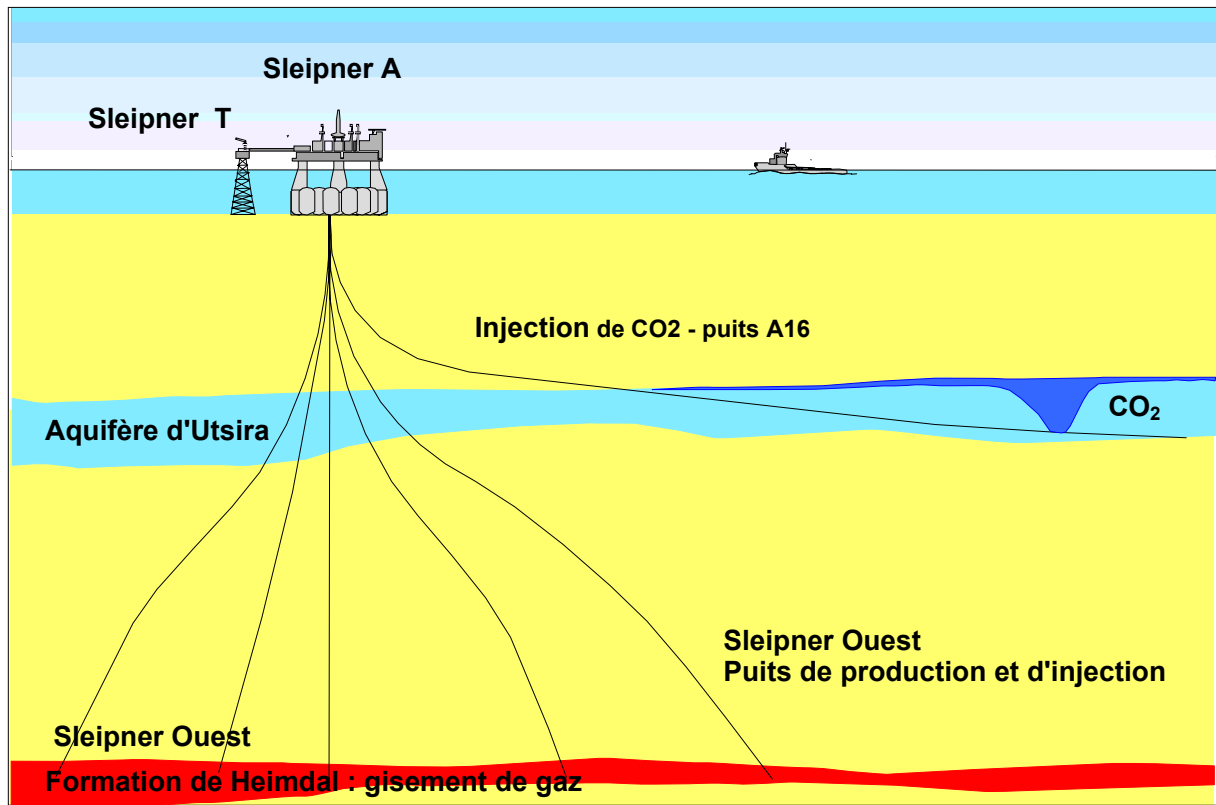
La séquestration de CO<sub>2</sub> dans un aquifère est une solution qui a déjà été mise en œuvre dans le but de réduire les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. En effet, sur le site de Sleipner en Mer du Nord, la compagnie norvégienne Statoil exploite un gisement de gaz riche en CO<sub>2</sub>. Grâce à un solvant, elle sépare le CO<sub>2</sub> du reste du gaz qu'initialement elle rejetait dans l'atmosphère. Suite à la mise en place d'une forte taxe norvégienne sur les émissions de CO<sub>2</sub> (50\$ par tonne de CO<sub>2</sub> émis lorsqu'à démarré le projet, 38\$ par la suite), l'opérateur pétrolier à Sleipner réalise, depuis 1996, la réinjection du CO<sub>2</sub> au rythme de 1 million de tonnes par an, dans un aquifère situé à 800 mètres de profondeur, la formation gréseuse d'âge Mio-Pliocène d'Utsira (Figure I.4). Des études sont menées pour connaître le devenir du gaz réinjecté dans cette formation perméable et son impact sur les minéraux des roches hôtes à long terme.

D'autres projets sont en cours de réalisation à travers le monde. Parmi eux, celui de la compagnie PanCanadian (aujourd'hui, EnCana) qui consiste en l'injection de CO<sub>2</sub> produit par une centrale thermique située dans l'Etat du Dakota aux Etats-Unis depuis 2000, avec comme double objectif la récupération assistée de l'huile restant dans le gisement de Weyburn, et la séquestration du gaz. Plus largement, le bassin d'Alberta au Canada est très concerné par les déchets gazeux, car nombre de gisements de gaz y contiennent du CO<sub>2</sub> et/ou du H<sub>2</sub>S. Ainsi, on s'intéresse aussi à la réinjection de H<sub>2</sub>S, qui n'est pas un gaz à effet de serre, mais qui est un gaz acide sous produit de l'extraction pétrolière et sans débouché économique suffisant.

Les aquifères salés ou gisements exploités seront caractérisés par l'existence d'un réservoir perméable, au sein duquel les fluides peuvent migrer. Même dans un gisement, l'eau salée sera présente, au moins dans la zone à eau ; le plus souvent aussi dans la zone à hydrocarbures, une fine pellicule d'eau entourant les minéraux (roche « mouillée à l'eau »). Indépendamment de leur localisation, les aquifères ou gisements exploités peuvent présenter des caractéristiques variées. Ils diffèrent par la structure du piège, la profondeur du réservoir, la lithologie de la roche hôte et de la couverture, la nature des fluides présents, la pression et la température.

Dans cette étude, on s'intéressera à la réinjection du CO<sub>2</sub> dans des aquifères salés, qui ne peuvent constituer des ressources en eau. Pour simuler les situations de stockage dans les aquifères salés, on a rassemblé, en premier lieu, les informations sur les conditions susceptibles de régner dans le réservoir. La présente section rend compte de cette synthèse.

CHAPITRE I – PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTER DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?



**Figure I.4.** Localisation et schéma illustrant la réinjection de CO<sub>2</sub> à Sleipner (Mer du Nord). (Opérateur pétrolier Statoil, Projet européen SACS).

## I-2.1 Profondeur et caractéristiques physico-chimiques des aquifères

Pour les conditions de pression et de température rencontrées dans les aquifères, le CO<sub>2</sub> est un gaz, un liquide ou une phase supercritique.

La Figure I.5 présente le diagramme de phase du dioxyde de carbone. A la pression atmosphérique normale (1,013 bar), la glace carbonique a une température de  $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . On appelle point triple le point auquel coexistent les trois phases – gazeuse, liquide et solide – d'une substance. On note qu'à pression atmosphérique le CO<sub>2</sub> se trouve en dessous de son point triple. A une pression inférieure à 5,19 bar et une température inférieure à  $-56,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le dioxyde de carbone passe directement de l'état solide à l'état gazeux. Ce changement d'état est désigné par le terme de sublimation. Le changement inverse, c'est-à-dire le passage direct d'une substance gazeuse à l'état solide est qualifié de sublimation inverse ou condensation solide. La courbe délimitant les domaines liquide/vapeur se termine au point critique; les valeurs des grandeurs caractéristiques correspondantes sont appelées valeurs critiques. Les température et pression critiques pour le dioxyde de carbone sont respectivement de  $31,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (soit  $304,2\text{ K}$ ) et de 73,8 bar (Tableau I.1). Au-dessus du point critique, il n'est plus possible de distinguer le domaine d'existence de l'état liquide et de l'état gazeux (pas de différence de densité).

Le gradient de température moyen dans les bassins sédimentaires est généralement compris entre 25 et 30  $^{\circ}\text{C}/\text{km}$  et la pression dans les pores est souvent proche de la pression hydrostatique (1 bar pour 10 mètres d'eau), ces conditions peuvent toutefois varier d'un bassin à un autre.

La pression et la température dépendent de la profondeur du réservoir. La température en tout point de l'aquifère peut être estimée à partir du gradient géothermique et de la température de surface. Les températures de surface et les gradients géothermiques dans un bassin varient respectivement de 5 à 20 $^{\circ}\text{C}$ , et de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{km}$  à plus de 60 $^{\circ}\text{C}/\text{km}$  (Figure I.6). Alors que la température varie de façon continue à travers la formation géologique, la distribution de la pression dans un bassin est plus difficile à estimer. Comme le CO<sub>2</sub> est plus léger que l'eau de formation pour les conditions de pression et de température rencontrées dans les bassins sédimentaires, le CO<sub>2</sub> injecté devrait migrer et s'accumuler au sommet de l'aquifère. Ainsi, la pression a besoin d'être estimée au sommet des aquifères à partir de la densité du fluide, de la constante de gravitation et de la profondeur du sommet de l'aquifère. Les pressions au sommet des aquifères varient de 10 bar à plus de 500 bar dans les bassins profonds (Figure I.6).

En profondeur, les propriétés physiques du CO<sub>2</sub> changent (Figure I.6). Sa densité augmente très rapidement avec la pression jusqu'à un seuil qui correspond au passage continu de l'état gazeux à l'état supercritique (phase particulière où le CO<sub>2</sub> a la densité du liquide et la viscosité du gaz, il occupe ainsi moins de place et est compressible), ce changement de phase intervient pour une température supérieure à 31,1 $^{\circ}\text{C}$  et une pression de 73,8 bar. Ce seuil, compris entre 500 et 800  $\text{kg}/\text{m}^3$ , dépend de la profondeur de l'isotherme 31,1 $^{\circ}\text{C}$  (température du point critique) et donc du gradient géothermique local. En se basant sur un gradient géothermique moyen de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , les conditions de température critique du CO<sub>2</sub> sont atteintes aux environs de 800m (Figure I.6). Pour un gradient géothermique moyen de 30 à

60°C/km, le CO<sub>2</sub> n'atteindra le point critique que dans les réservoirs situés à une profondeur de plus de 500 à 1000 m. De plus, le diagramme de phase du dioxyde de carbone montre que le domaine de stabilité du CO<sub>2</sub> liquide est limité à l'intervalle 500-1000 m et diminue rapidement lorsque le gradient thermique augmente. Au-delà de 40°C/km, le CO<sub>2</sub> ne peut exister qu'en phase gazeuse ou supercritique (Figure I.6).

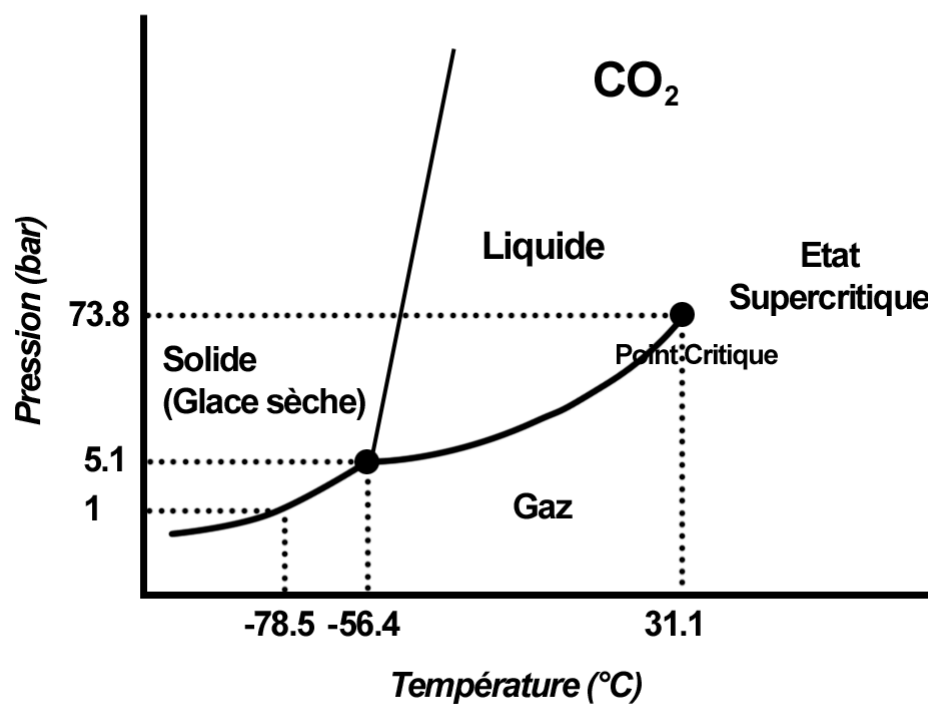
Le stockage souterrain de quantités importantes de dioxyde de carbone, à l'état supercritique, n'est donc envisageable que pour des réservoirs relativement profonds (> 500-1000 m) (Figure I.7). Toutefois un enfouissement trop important, en plus du coût de compression qu'il représente, risque de ne plus garantir des propriétés pétrophysiques favorables (porosité élevée et forte perméabilité) (voir section I.2.3).

Par ailleurs, il est préférable d'éviter les réservoirs dans lesquels les conditions de température et de pression sont voisines d'une limite de changement de phase. La transition du fluide supercritique ou du CO<sub>2</sub> liquide vers la phase gazeuse pourrait déstabiliser le réservoir et provoquer des fuites.

CHAPITRE I – PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTER DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?

**Tableau I.1.** Paramètres critiques de CO<sub>2</sub> pur. (NIST Chemistry Webbook, 2001).

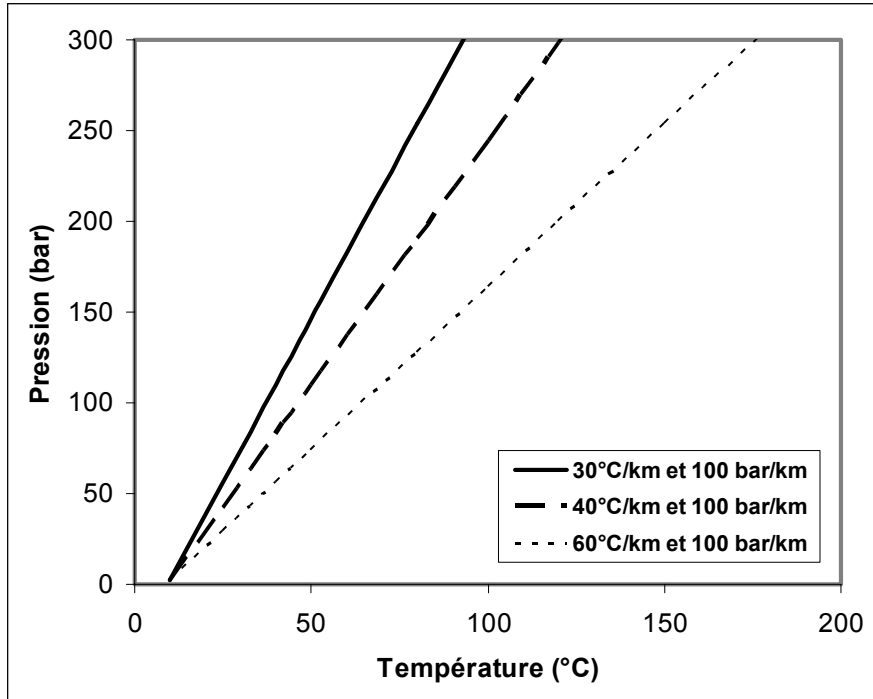
Propriétés thermodynamiques	Température du point critique (°C)	Pression du point critique (bar)	Masse volumique du fluide au point critique (kg.m <sup>-3</sup> )
CO <sub>2</sub>	31,05 (Morrison, 1981)	73,83 (Angus et al., 1976)	466,5 (Suehiro et al., 1996)



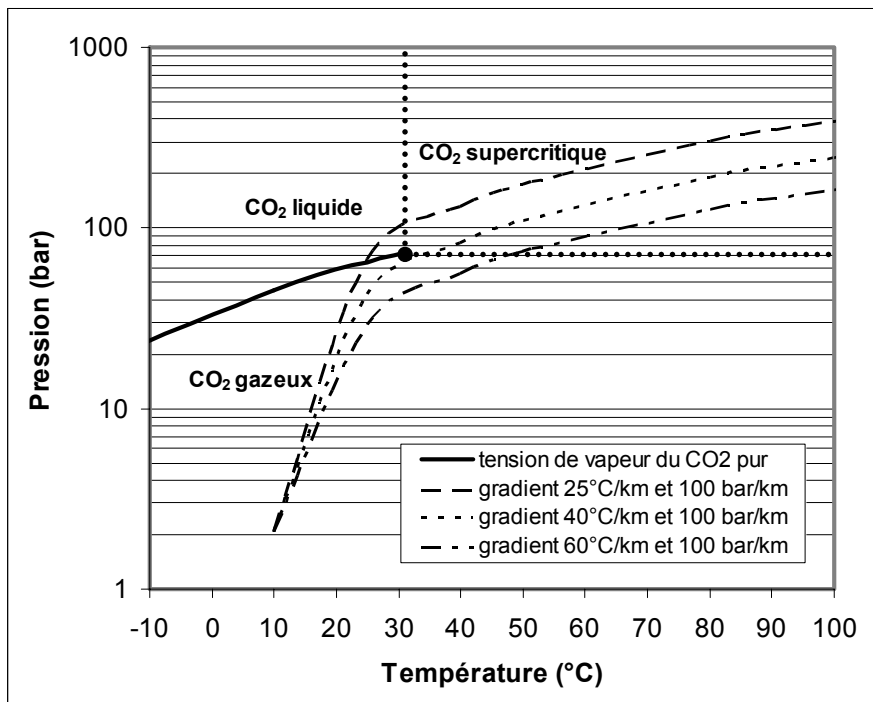
**Figure I.5.** Diagramme de phase du dioxyde de carbone. (D'après Atkins, 1982).

CHAPITRE I – PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTER DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?

Cadre a.



cadre b.



**Figure I.6.** Cadre a : Correspondances pression-température pour un gradient de pression "normal" de 100 bar/km lorsque l'on envisage un gradient géothermique de 25°C/km, 30°C/km, 40°C/km et 60°C/km. Cadre b : Evolution de la zone de stabilité du CO<sub>2</sub> supercritique en fonction du gradient de température.



CHAPITRE I – PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTER DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?

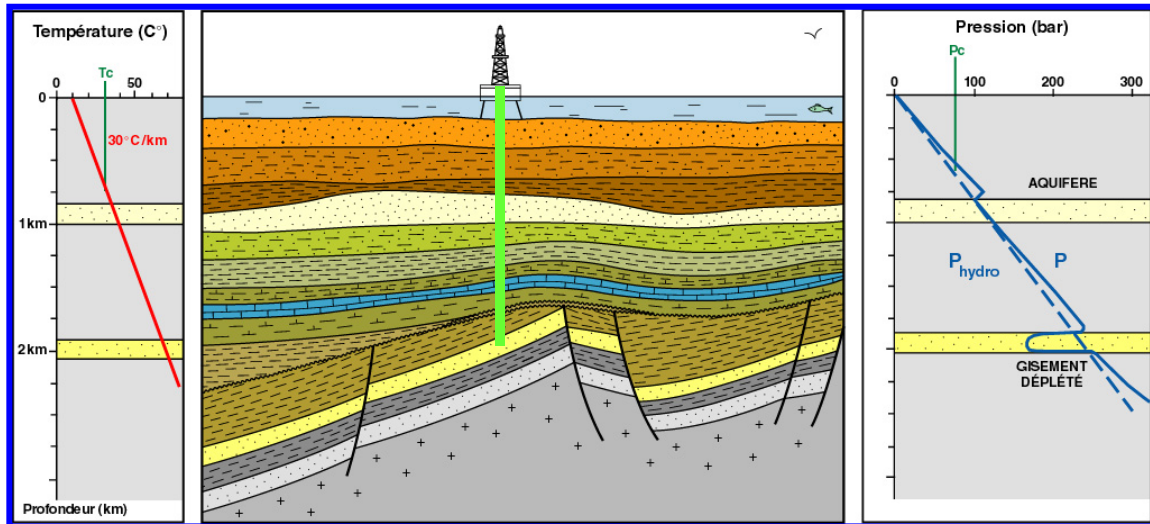


Figure I.7. Exemples des conditions P/T explorées pour le stockage du CO<sub>2</sub> dans les formations géologiques. (Brosse, 2001).

## I-2.2 Composition chimique des eaux interstitielles

Les réservoirs géologiques perméables susceptibles d'accueillir des stockages de gaz acides contiendront des eaux interstitielles de salinité élevée, voire très élevée. D'une part, on évitera tout aquifère à eau douce ou peu salée, ressource éventuelle en eau pour l'avenir. D'autre part, la littérature montre qu'une majorité d'eaux associées aux gisements pétroliers sont des saumures (> 100 g. l<sup>-1</sup>). Il importera donc de savoir calculer la solubilité des gaz acides dans des solutions aqueuses à force ionique assez élevée (3 ou 4 au maximum).

Ces eaux très salées (ou saumures) contiennent typiquement le chlorure comme anion dominant et le sodium comme cation dominant (e.g., pour le bassin de Paris, Tableau I.2). Font éventuellement exception, les eaux associées aux formations d'évaporites qui peuvent avoir les sulfates comme anions majeurs. Les concentrations en calcium peuvent parfois être très importantes dans les saumures profondes. La concentration totale en éléments dissous peut approcher parfois plusieurs centaines de g.l<sup>-1</sup>. Néanmoins, l'eau chlorurée-sodique (Tableau I.3) de l'aquifère Utsira à Sleipner présente une salinité modérée, avec une concentration totale en sels dissous équivalente à celle de l'eau de mer. A titre indicatif, l'eau de mer contient 19 g.l<sup>-1</sup> de chlorures, et a une salinité totale moyenne de 35 g.l<sup>-1</sup>. Le Tableau I.3 présente la composition d'une eau synthétique, proche de celle analysée en divers points de l'aquifère d'Utsira.

**Tableau I.2.** Exemples de compositions d'eaux de nappes profondes du Bassin de Paris (Worden et al., 1994 et Rojas et al., 1989).

N° échantillon eau	Aquifère Keuper T2	Aquifère Keuper T10	Aquifère Dogger GCTM2	Aquifère Dogger GCOI
pH	6.9	6.3	6.52	6.24
P (bar)	197.7	277	168.2	209.2
T (°C)	88	117	67.6	85.4
TDS (mg/l)	67635.1	170392	13465.9	32762
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.026	1.163	0.995	1.001
Na (mg/l)	21800	55000	4291	9965
K (mg/l)	375	2155	67	139
Mg (mg/l)	490	625	123	348
Ca (mg/l)	3397	6000	578	1726
SiO <sub>2</sub> (mg/l)	33.2	70.1	36.3	44.4
SO <sub>4</sub> (mg/l)	780	354	790	1282
Cl (mg/l)	39996	104651	7500	19075

**Tableau I.3.** Composition des eaux interstitielles de SUP en Mer du Nord (les unités sont en mg l<sup>-1</sup>).

Analyse	Eau synthétique d'Utsira représentative de la solution interstitielle associée à la formation
pH (≈ 20°C)	7.77
Li	-
Na	10306
K	225
Mg	633
Ca	432
Sr	10
Ba	0.31
Mn	-
Fe Total	1.21
Al	0.35
P Total	-
S Total	1.05
Si	0.58
SiO <sub>2</sub>	1.23
Cl	18659
Br	<2.00
NO <sub>3</sub>	-
SO <sub>4</sub>	<2.00
HCO <sub>3</sub>	386

### I-2.3. La nature des aquifères et des couvertures

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est un gaz acide qui, lorsqu'il est dissous, est susceptible de réagir avec les minéraux du réservoir. Dans l'optique de la séquestration géologique, il est évidemment très important de caractériser les réactions possibles entre les fluides du réservoir (CO<sub>2</sub> injecté, eau salée et huile) et les roches qui le constituent. Ces réactions peuvent modifier la composition de l'eau interstitielle ou la porosité de la roche. Elles influent donc sur la capacité globale de stockage et la stabilité dans le temps de l'accumulation.

L'étude des réactions minéralogiques et géochimiques au sein des réservoirs permet d'évaluer ces interactions qui dépendent, notamment, de la nature de la matrice. La variabilité minéralogique rencontrée dans les réservoirs gréseux est beaucoup plus importante que celle des réservoirs carbonatés. Les réactions liées à l'interaction CO<sub>2</sub> - eau - roche seront donc largement dépendantes des assemblages minéralogiques en présence et donc, spécifiques à chaque réservoir. Ces réactions seront principalement dépendantes de la minéralogie et de la texture de la roche, de la température et de la pression au sein du réservoir et des flux (Czernichowski-Lauriol et al., 1996b).

### **I-2.3.1. Les formations hôtes**

Deux grands types de lithologies prédominent dans les formations géologiques suffisamment perméables envisagées comme réservoirs-hôtes des stockages : les réservoirs gréseux et les réservoirs carbonatés.

#### **I-2.3.1.1. Les réservoirs carbonatés**

Les réservoirs carbonatés sont constitués en majorité de calcaire ou de dolomie. La porosité des réservoirs carbonatés dépend essentiellement de l'abondance relative du ciment par rapport aux grains et de l'importance des recristallisations et des précipitations diagénétiques. Au cours de la diagenèse, les fluides interstitiels peuvent entraîner une dissolution partielle de la calcite et la dolomite et générer une porosité secondaire importante. Les dolomies secondaires formées par l'action de fluides magnésiens sur les calcaires peuvent être naturellement très poreuses (Allis et al., 2001). Elles constituent donc de bons réservoirs potentiels, préalablement à toute interaction géochimique avec les gaz acides. Néanmoins, à partir de 800 à 1000 mètres, le mécanisme de pression-dissolution sous contrainte aux joints de grains provoque parfois la destruction totale de la porosité.

#### **I-2.3.1.2 Les réservoirs gréseux**

On appelle réservoir gréseux une roche sédimentaire détritique terrigène constituée de grains très fins à grossiers, à dominante quartzreuse et plus ou moins cimentée. Ces dépôts ont pu se former dans des contextes sédimentaires très variés : faciès de dunes éoliennes, environnement de plage et d'estran, faciès marins de plate-forme, arénisation d'un socle granitique, etc. Les bancs de grès sont généralement séparés par des interbancs argileux.

Les grès à grains moyens à grossiers et les conglomérats gréseux présentent généralement d'assez bonnes porosités et perméabilités primaires (e.g., Studlick et al., 1990). Néanmoins, on sait qu'au cours de l'enfouissement la compaction mécanique et la diagenèse sont susceptibles d'entraîner une réduction importante de la porosité.

### **I-2.3.2 Les roches de couverture**

Les roches qui isolent les réservoirs poreux sont de nature variée. Ce sont souvent des ensembles complexes. On distingue deux grands types de roche couverture : les aquicludes qui sont des couches parfaitement imperméables, souvent constituées d'évaporites ; et les aquitards constitués d'épaisses séries d'argilites ou de marnes très peu perméables. Le confinement d'un stockage de CO<sub>2</sub>, ou plus généralement de gaz acide, sera assuré par les propriétés de la roche couverture, qu'il convient de caractériser à diverses échelles :

- Porosité et tortuosité, qui contrôlent la diffusion ;
- Seuil d'entrée capillaire et perméabilité, qui déterminent la migration en phase constituée ;
- Résistance à la fracturation hydraulique ;
- Fracturation naturelle ;
- Hétérogénéité sédimentaire.

## I-2.4 Conclusion

Le stockage de CO<sub>2</sub> dans les aquifères salés profonds est une solution qui présente le plus gros potentiel en termes de capacité de stockage. La profondeur de ces formations et leur contenu élevé en sel les rendent tout à fait inadaptées en tant que ressources en eau potable ou en eau d'irrigation. Ces aquifères sont de deux types : ouverts ou fermés. Les aquifères fermés ont une configuration identique aux gisements d'hydrocarbures et offrent de bonnes garanties de confinement, tant vertical que latéral. Il s'agit d'une option certainement plus « sûre » pour un stockage sur le continent, mais offrant toutefois des capacités limitées. Les aquifères ouverts ont une structure plane ou peu inclinée. Du fait de leur absence de confinement latéral, le CO<sub>2</sub> peut migrer. Cependant, leur faible vitesse d'écoulement et leur taille importante favorisent le confinement du CO<sub>2</sub> à court ou moyen terme. Cela suppose cependant la présence d'une couverture de qualité suffisante.

Le mécanisme principal de piégeage est ici la dissolution du gaz dans l'eau. Le point faible de cette solution réside dans le peu de connaissance de ces aquifères salés profonds qui, n'offrant aucune ressource particulière, n'ont quasiment pas été étudiés. Un effort de caractérisation important devra être mené afin de qualifier de tels sites pour le stockage géologique, en particulier pour des stockages à terre.

Néanmoins, ce chapitre permet de fixer les gammes d'intérêt (T, P, P<sub>CO2</sub>, salinité...) pour le travail présenté. Pour nous référer aux situations réalistes de stockage au cours de cette étude, nous donnons des couples (T,P) correspondant à des enfouissements croissants, pour un gradient de pression hydrostatique de 100 bar/km, une température de surface de 10°C et un gradient géothermique de 30°C/km (e.g., Fig. I.6.a). Les domaines de pression et de température concernés sont respectivement de 70 à 300 bar et de 40 à 150°C. Par ailleurs, nous étudierons une gamme étendue de salinité des eaux de formation, soit d'une salinité modérée à très élevée, avec une concentration totale en sels dissous variant de 25g.l<sup>-1</sup> à 250g.l<sup>-1</sup> (ou des forces ioniques comprises entre 0,5 et 4).

## I-3 Contenu et objectifs de l'étude

Dans le cadre de cette étude, on s'intéressera au problème géochimique de la réinjection de gaz acides dans les formations géologiques, et plus précisément au bilan à court ou moyen terme du piégeage : quelle quantité de gaz se dissoudra dans les eaux de formation? Quel sera l'effet de cette eau chargée en gaz dissous sur les minéraux carbonatés des roches encaissantes?

Le travail bibliographique présenté dans cette étude a permis de faire une synthèse des données disponibles sur la thermodynamique du CO<sub>2</sub> à l'état supercritique ainsi que des principales mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les saumures répertoriées dans la littérature à ce jour.

L'objectif majeur du travail est de parvenir à décrire des équilibres de phases de type liquide-vapeur comme solide-liquide dans des systèmes électrolytiques. En conséquence, nous avons réparti nos activités entre la détermination de la solubilité d'éléments gazeux dans des solutions aqueuses salées maintenues à des pressions et températures élevées et l'estimation

## CHAPITRE I – PREAMBULE : POURQUOI ENVISAGER DE SEQUESTRE DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES AQUIFERES SALES ?

des concentrations de saturation des minéraux carbonatés dans les solutions salées enrichies en CO<sub>2</sub> dissous.

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule en quatre chapitres.

Le chapitre II présente de façon détaillée les propriétés thermodynamiques de composition des mélanges CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl. Ainsi, on y trouvera les données expérimentales de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses et une revue des modèles thermodynamiques susceptibles d'être utilisés pour calculer les propriétés des systèmes CO<sub>2</sub>-saumures. On se reportera à l'annexe A pour la définition des relations thermodynamiques de base intervenant dans la prédiction des équilibres de phases étudiés, ainsi que pour la description des équations d'état et des modèles de coefficient d'activité.

Dans le chapitre III, nous avons aménagé une approche de calcul afin d'évaluer la solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions salées. On y trouvera les coefficients à utiliser pour calculer la solubilité des constituants, dans la phase gazeuse et dans la saumure, pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl et également les valeurs de la solubilité du CO<sub>2</sub> calculées par différents formalismes thermodynamiques dans les différentes conditions de pression, de température et de salinité envisagées pour le stockage.

Dans le chapitre IV, nous présentons les résultats obtenus en matière de prédiction des concentrations de saturation vis-à-vis de constituants minéraux carbonatés. Ainsi, on trouvera dans le chapitre IV le développement des formalismes physico-chimiques qui permettront de calculer les solubilités des carbonates dans les saumures riches en gaz acide.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous viserons à exploiter au mieux les informations acquises et les formalismes développés dans cette étude en sélectionnant un site (Sleipner en Mer du Nord), pour estimer, dans certaines conditions, la part de CO<sub>2</sub> dans chacune des phases fluides, notamment la quantité de CO<sub>2</sub> piégé en solution (piégeage hydrodynamique), via des hypothèses simplificatrices. L'objectif majeur de ces travaux étant *in fine* d'aboutir à une meilleure compréhension des processus chimiques induits par la présence de CO<sub>2</sub> dans un contexte de site réel.

## CHAPITRE II- EQUILIBRE DES PHASES





Ce chapitre a pour but d'établir les données et modèles disponibles dans la littérature, et incidemment d'aider à dégager des besoins supplémentaires de nouvelles données. Dans un premier temps, on y trouvera une description des données existantes d'origine expérimentales. Ensuite quelques modèles de la littérature seront présentés.

Nous commençons par les propriétés du système binaire  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , car il est bien connu tant du point de vue des données expérimentales que des outils de simulation. Ceci nous permettra de mieux aborder les systèmes ternaires  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}\text{-sel}$  qui sont moins bien définis.

Le texte est divisé en trois parties. On commence par présenter le diagramme de phases (paragraphe II.1). Dans le cas des saumures, l'allure des diagrammes de phase est identique à celle du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Cependant la tension de vapeur est modifiée par l'effet de sel et il en est de même pour les positions des points critiques. Ainsi, les diagrammes peuvent être présentés d'une manière générique, non renseignés en valeurs.

Nous regarderons ensuite les données d'équilibre de phases de mélanges binaires contenant du  $\text{CO}_2$  et de l'eau. La solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau sous haute pression est relativement bien connue, dans un large domaine de pressions et de températures. La deuxième partie (paragraphe II.2) de ce chapitre résume les données de la littérature sur la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau pure et dans les solutions salées, notamment dans les solutions de  $\text{NaCl}$ , mesurées à haute pression ( $P > 50$  bar), et dont les températures correspondent à celles rencontrées dans les aquifères (jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ ).

La dernière partie traite de la modélisation des systèmes  $\text{CO}_2\text{-saumures}$ . Cette partie fait le point sur les approches qui peuvent être utilisés pour décrire les équilibres thermodynamiques de ces mélanges, notamment dans les codes de calcul. L'accent est mis sur les corrections de l'écart à l'idéalité pour les deux phases en présence, à savoir : le gaz à cause des effets combinés de la pression et du mélange éventuel avec d'autres gaz, et la solution aqueuse à cause de la salinité.

## II-1 Diagramme de phases du système binaire CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Nous n'avons pas reporté l'ensemble des données relatives aux corps purs CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, car des compilations sont publiées respectivement dans les ouvrages « *CO<sub>2</sub> – International Thermodynamic Table of the Fluid State – 3* » et « *Tables on the Thermophysical properties of Liquids and Gas* ». Pour information nous avons consigné dans le Tableau II.1 quelques données de base sur ces corps purs.

**Tableau II.1.** Caractéristiques des corps purs CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Banque de données DIPPR (1985).

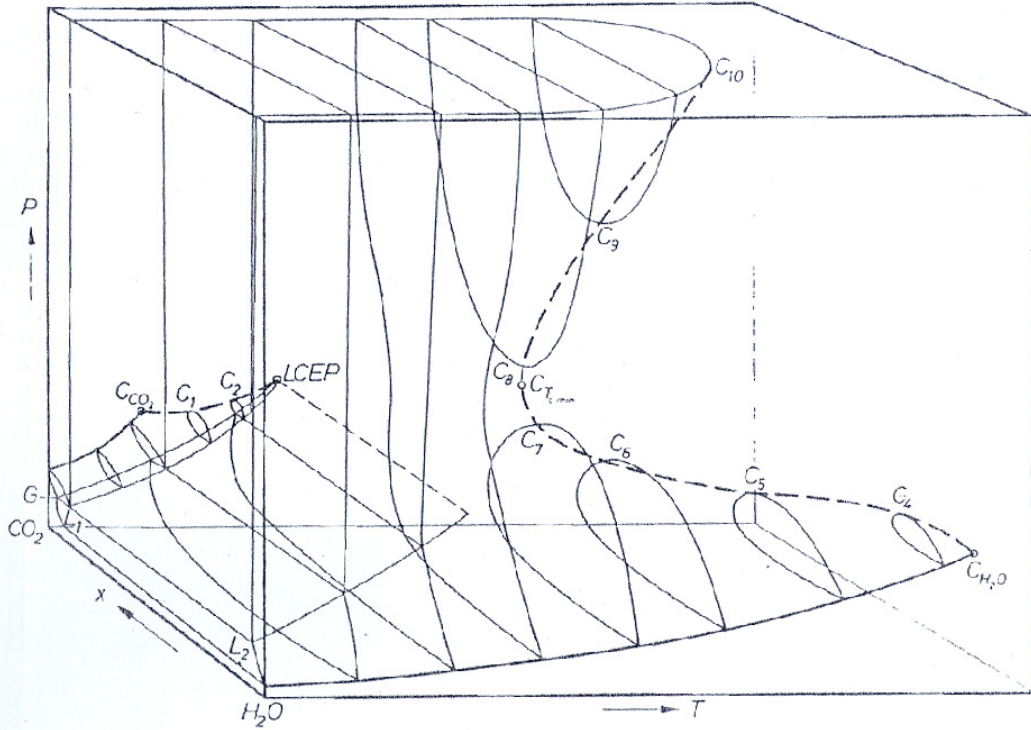
Propriété	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Masse Molaire (g/mol)	18,02	44,01
Température critique T <sub>c</sub> (K)	647,1	304,2
Pression critique P <sub>c</sub> (bar)	220,5	73,83
Facteur acentrique ω	0,3449	0,2236
Facteur de compressibilité critique Z <sub>c</sub>	0,229	0,274
Température d'ébullition (K)	373,1	216,6*
Volume molaire liquide à T <sub>b</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	18,07	37,27
Moment dipolaire (C.m)	6,17*10 <sup>-30</sup>	0
Masse volumique critique - ρ <sub>c</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	318	468

[\*]: Il s'agit ici de la température de sublimation.

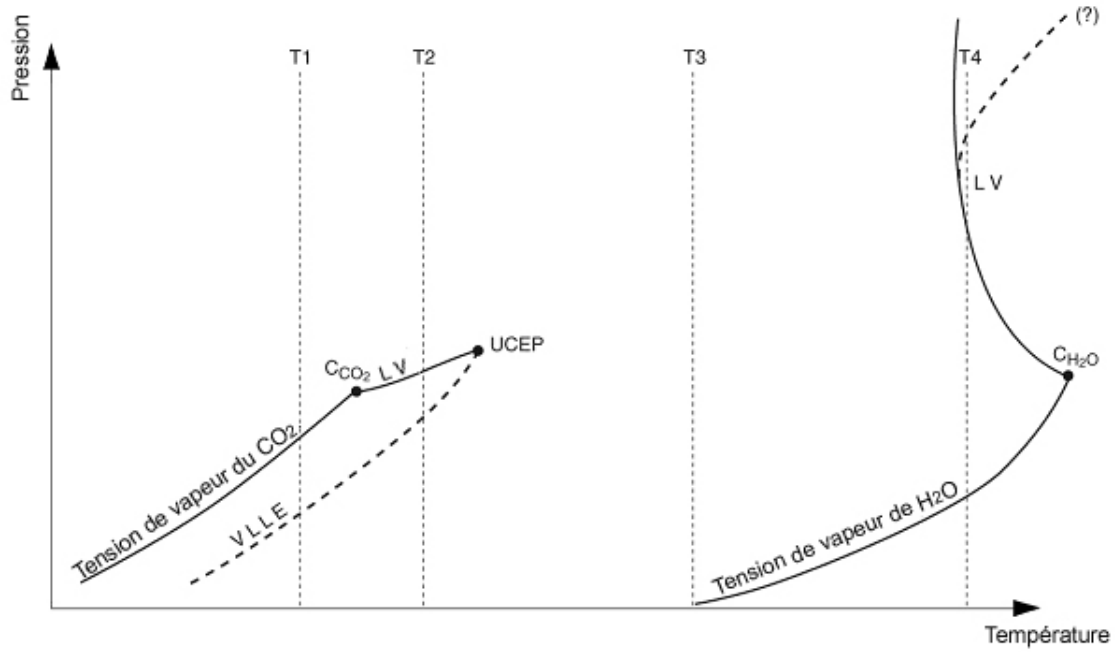
Une abondante littérature existe sur les propriétés thermodynamiques du système binaire  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Les observations sont disponibles dans un large domaine de conditions de température (de 0 à 350°C) et de pression (jusqu'à 3000 bar). Dans la classification de Scott et Van Konynenburg (1970), le binaire eau – dioxyde de carbone est « de type III ». La Figure II.1 montre l'allure du diagramme de phase dans le domaine pression – température – composition. Cette allure est généralisable aux saumures.

Pour discuter le diagramme de phases du système  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , des projections en deux dimensions du diagramme de la Figure II.1 sont faites dans les Figures II.2 à II.6 (Mougin, 2000 et 2001). Ainsi, la Figure II.2 permet tout d'abord de retrouver les tensions de vapeur des deux corps purs (voir aussi Tableau II.2). On visualise également le lieu d'équilibre liquide – liquide – vapeur (VLLE), c'est-à-dire l'équilibre entre une phase liquide aqueuse, une seconde phase liquide concentrée en dioxyde de carbone et une phase vapeur (également riche en  $\text{CO}_2$ ). Selon la règle des phases appliquée à un système à deux constituants, en présence de trois phases la variance du système est de 1 : il n'y a qu'un seul degré de liberté. Ce lieu triphasique du domaine peut être défini par une relation entre pression  $P$  et température  $T$  :  $P^{\text{III}} = f(T)$  (Tableau II.2). Deux lieux de points critiques liquide – vapeur (LV) apparaissent comme des courbes en trait plein sur la Figure II.2. Le premier est compris entre le point critique du constituant le plus volatile (le dioxyde de carbone) et le point UCEP (*Upper Critical End Point*) du lieu triphasique. On ne connaît pas précisément la position de l'UCEP mais il est extrêmement proche du point critique du  $\text{CO}_2$  pur ; le point le plus proche de l'UCEP est donné par Kuenen et Robson (1899) : 31,05°C et 73,88 bar ; Tödheide et Franck (1963) donnent 31,5°C et 74 bar (comparer aux valeurs du Tableau I.1). Ce point correspond à la limite basse du domaine P-T de notre étude.

Le second « lieu » des points critiques liquide – vapeur commence au point critique de l'eau et se prolonge vers les hautes pressions. Il faut noter que l'allure de ce second lieu des points critiques est sujet à controverse : Tödheide et Franck (1963) et Takenouchi et Kennedy (1964), ne s'accordent pas sur sa position (d'où la courbe en pointillés, en haut à droite sur la Figure II.2). Pour les très hautes pressions, soit le second lieu des points critiques liquide – vapeur tangente une droite quasi verticale, soit il s'incurve vers les hautes températures (c'est le cas sur la Figure II.2). La valeur de  $T$  pour cette tangente est légèrement supérieure à 266°C, et n'est connue que de manière approchée. Elle est bien supérieure à la limite haute du domaine de température correspondant à cette étude.



**Figure II.1.** Diagramme de phases dans le référentiel pression – température – composition (reprise de Tödheide et Franck, 1963). Le point noté LCEP correspond au point noté plus loin UCEP (page suivante et Figure II.2).



**Figure II.2.** Diagramme de phases pour le système  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , à composition fixée (projection du diagramme de la Figure II.1). (Mougin, 2000).

**Tableau II.2.** Pression triphasique pour le binaire eau – dioxyde de carbone, et tension de vapeur du dioxyde de carbone pur au point critique.

Température (°C)	Pression triphasique (bar)	Tension de vapeur (bar)
18,85	55,11	55,90
31,0	72,9	73,88

Pour décrire l'effet de la composition sur un binaire, nous allons examiner les trois situations possibles, aux isothermes T1, T2 et T3 de la Figure II.2 (projections de la Figure II.1, réalisées à température fixée). Notons d'emblée que les conditions de la séquestration géologique du CO<sub>2</sub> devraient être celles correspondant au domaine de température couvert par les cas de type T3 (Fig. II.4). Les indications L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et V de la Figure II.3 se rapportent respectivement à la phase aqueuse, à la phase dioxyde de carbone liquide et à la phase vapeur.

À une température T1 inférieure au point critique du CO<sub>2</sub> (Fig. II.3), il existe, à une pression inférieure à la tension de vapeur du CO<sub>2</sub>, un équilibre liquide – vapeur entre :

- une phase aqueuse où est dissous un peu de dioxyde de carbone,
- une phase vapeur riche en CO<sub>2</sub> et contenant un peu d'eau.

A la tension de vapeur du CO<sub>2</sub>, il apparaît une troisième phase (L<sub>2</sub>) : un liquide riche en CO<sub>2</sub>.

A plus haute pression, selon la composition globale du mélange, on peut avoir un équilibre liquide – liquide, un équilibre liquide – vapeur (limité au domaine L<sub>2</sub>+V, voir ci-dessous), ou encore une seule phase liquide. L'eau est plus soluble dans le dioxyde de carbone lorsque ce dernier se retrouve à l'état liquide (haute pression) que lorsqu'il est à l'état vapeur. Ce phénomène est lié à la polarité du dioxyde de carbone (de Hemptinne, 2000).

Les données expérimentales montrent que le domaine diphasique liquide – vapeur riche en dioxyde de carbone n'existe que sur un faible domaine de température et de pression. Cela s'explique par le fait que le lieu triphasique (VLLE) (Fig. II.2) est très proche de la courbe de tension de vapeur de CO<sub>2</sub> pur (Kuenen et Robson, 1899) (voir aussi le Tableau II.2).

Le diagramme de phases pour une température T2 (Fig. II.3) est quasiment identique au précédent. Toutefois, T2 étant supérieure à la température critique de CO<sub>2</sub>, il apparaît un point critique liquide – vapeur et on peut passer de manière continue de la phase liquide L<sub>2</sub> à la phase vapeur V.

Pour une température T3 (Fig. II.4) comprise entre T<sub>UCEP</sub> (environ 31,05°C, voir Tableau II.2) et T<sub>tangente</sub> (environ 266°C), il y a disparition de l'équilibre triphasique et il n'existe plus qu'un équilibre liquide – vapeur (Fig. II.4). C'est en général cette situation qui sera rencontrée dans le contexte de la séquestration géologique du CO<sub>2</sub>, puisque l'on cherchera à dépasser le point critique, sans toutefois stocker à des enfouissements trop importants.

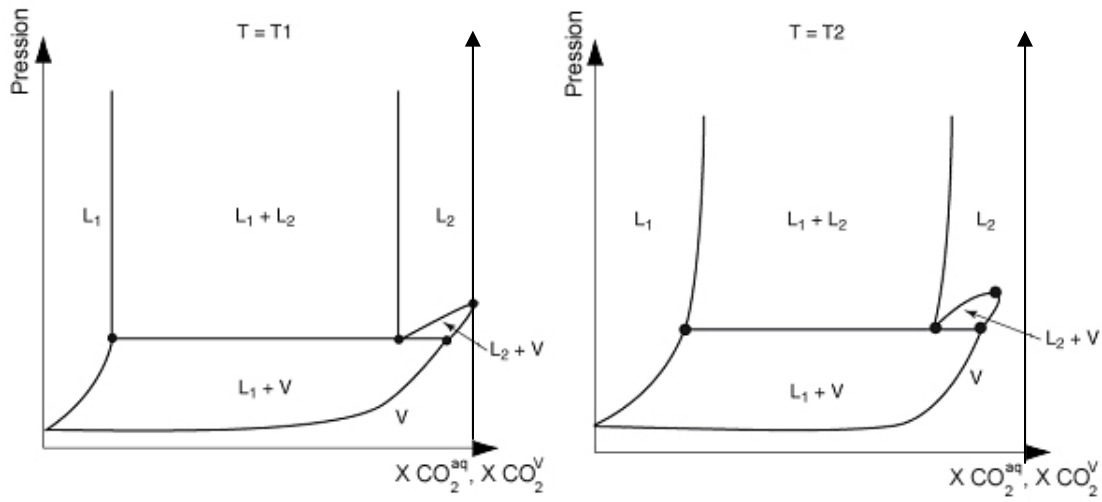


Figure II.3. Cadre a : Diagramme de phases à T1. Cadre b : Diagramme de phases à T2. (Mougin, 2000).

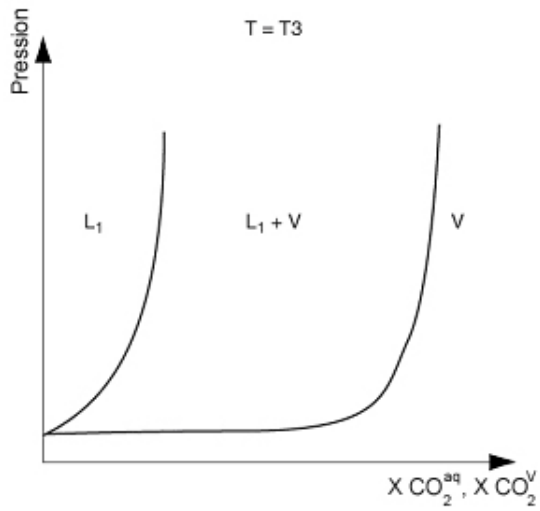


Figure II.4. Diagramme de phases à T3. (Mougin, 2000).

## II-2 Revue bibliographique des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses

Une revue des données expérimentales de la littérature et une base de données ont été élaborées dans le cadre de ce travail (Annexe B). En raison du nombre important de publications, nous n'avons retenu pour valeurs de référence que celles issues de publications décrivant un domaine de température, pression et/ou concentration suffisamment vaste. On entend par valeurs expérimentales des valeurs réellement mesurées, excluant les valeurs lissées c'est-à-dire générées à partir d'une équation dont les paramètres sont calculés à partir des données expérimentales.

### II-2.1 Méthodes expérimentales

Ce paragraphe fournit un aperçu rapide et succinct des techniques spécifiques utilisées pour mesurer les équilibres de phases dans les mélanges de gaz et d'eau ou solutions aqueuses.

Il existe un grand nombre de méthodes pour la détermination expérimentale des propriétés d'équilibre de phase des mélanges eau-gaz-(sels). Le choix d'une technique expérimentale donnée dépend non seulement du type de système étudié, mais aussi des conditions expérimentales en général (domaines de température, de pression, de concentration, ...).

On peut toutefois classer ces techniques en deux catégories : les techniques analytiques et les techniques synthétiques.

Le principe général des méthodes analytiques est le suivant : les constituants sont initialement mélangés selon un rapport approximatif ; le système est ensuite fermé et maintenu à température constante pendant une durée suffisante pour que l'équilibre s'établisse. Des échantillons d'une ou des deux phases sont prélevés et leurs compositions sont analysées.

Les méthodes synthétiques sont quant à elles fondées sur la mesure des propriétés pression-volume-température d'un système de composition connue. En conséquence, ces méthodes sont normalement plus adaptées à l'investigation de systèmes monophasiques, c'est à dire pour mesurer les points de bulle (PTY) ou de rosée (PTX). Les premières mesures de rapport gaz/eau (GLR) et de point de bulle, ont été mises au point par des compagnies pétrolières, au moyen de cellules dites PVT (Pression / Volume / Température), permettant de mesurer l'accroissement de volume d'un échantillon de fluide, en fonction de la baisse de pression, à température constante (la compressibilité).

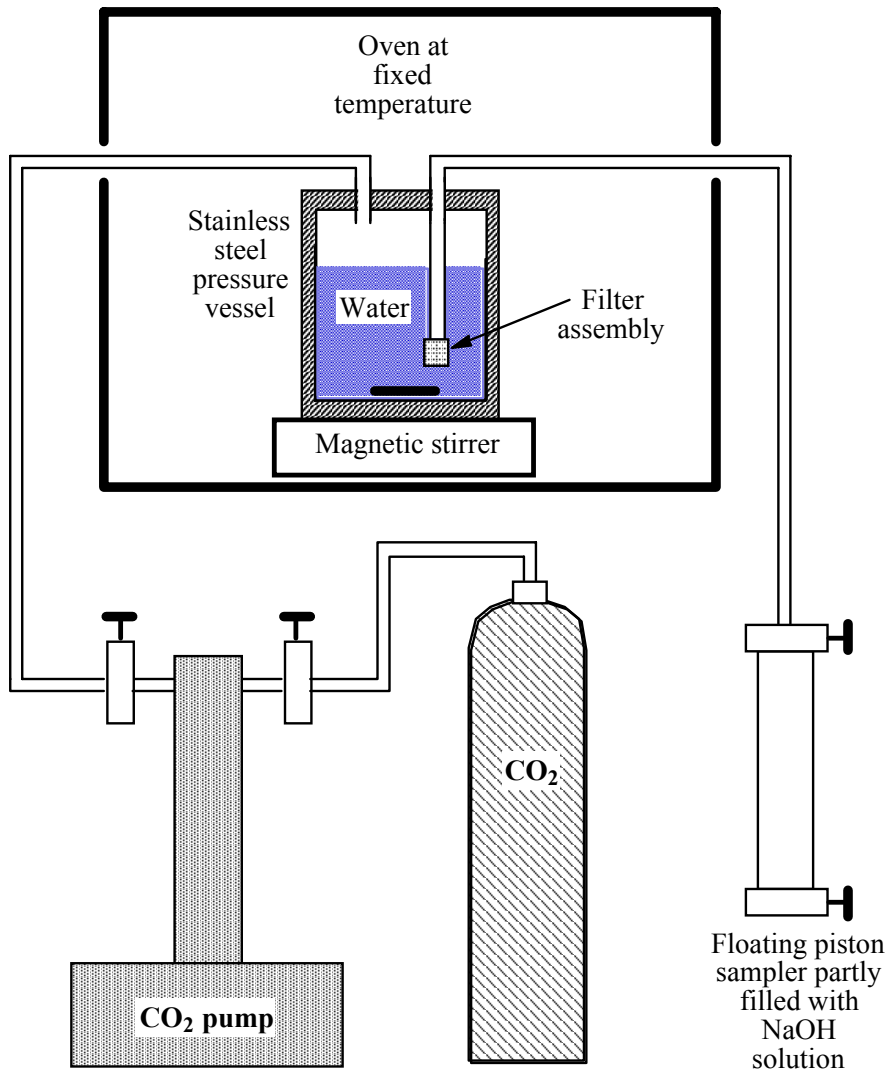
La pression de point de bulle est notée  $P_b$  et le GLR est le rapport du volume de gaz sur le volume de liquide à la pression atmosphérique. La pression de point de bulle est ainsi la valeur de la pression à partir de laquelle les premières bulles de gaz vont apparaître dans l'eau.



Les méthodes synthétiques permettent d'obtenir généralement des résultats plus précis que les méthodes analytiques qui, en revanche, peuvent être utilisées pour de véritables mesures d'équilibres liquide-vapeur (PTmX).

Les types de procédures expérimentales pour les études d'équilibres de phases de systèmes gaz-eau-(sel) sont très nombreux. Il apparaît que les mesures effectuées le plus souvent utilisent une méthode analytique sous une forme ou une autre. Ainsi, dans les cas impliquant des gaz purs, les phases vapeur sont habituellement mesurées volumétriquement ; dans les cas de mélanges de gaz, l'analyse est généralement réalisée grâce à un chromatographe en phase gazeuse.

Pour leur part, les échantillons de la phase liquide sont le plus souvent analysés soit par volumétrie, soit par pesage. Cependant, dans des cas spéciaux, les mesures peuvent impliquer une analyse chimique (titration) de la phase condensée. A titre d'exemple, la Figure II.5 représente un schéma d'appareil de mesures de solubilités de gaz en phase aqueuse.



**Figure II.5.** Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour déterminer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse (Rochelle, rapport 2002, BGS).

## II-2.2 Définition de la solubilité

La solubilité de  $\text{CO}_2(\text{g})$  est égale à la quantité totale d'espèces carbonatées en solution, notée  $T_{\text{CO}_2}$  :

$$T_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Eq.II.1})$$

Dans le cas particulier de  $\text{CO}_2$  il faut remarquer la présence de deux espèces, d'une part  $\text{CO}_2(\text{aq})$  (soit le  $\text{CO}_2$  dissous sous forme moléculaire) – dominante à  $P_{\text{CO}_2}$  élevée et/ou à pH faible –, d'autre part  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (l'acide carbonique). Les mesures ordinaires de solubilité ne les distinguent pas aisément (Udowski, 1982), et fournissent en général l'entité globale  $[\text{CO}_2^*]$  :

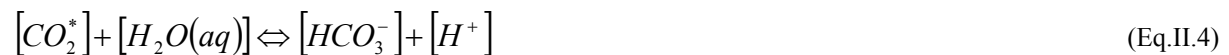
$$[\text{CO}_2^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (\text{Eq.II.2})$$

L'approximation selon laquelle la concentration de  $\text{CO}_2^*$  est égale à la solubilité n'est vérifiée qu'en milieu acide (Weiss, 1974). Plus près de la neutralité, il faut prendre en compte la dissociation de  $\text{CO}_2^*$  en  $\text{HCO}_3^-$ , la dissociation de  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$ , éventuellement aussi la formation des complexes carbonatés. Toutefois, la molalité de ces derniers reste négligeable par rapport à la molalité totale des espèces carbonatées en solution ; voir Chapitre IV.

Près de la neutralité, on peut calculer  $[\text{CO}_2^*]$  à partir des mesures de solubilité par la relation :

$$[\text{CO}_2^*] = T_{\text{CO}_2} - \sqrt{K_1^* \cdot T_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Eq.II.3})$$

où  $K_1^*$ , qui dépend de T, de P et de I, est la constante apparente de la première dissociation de  $\text{CO}_2^*$  (voir paragraphe IV.2.2.1) :



Quant à elle, la deuxième dissociation :



joue un rôle négligeable. Néanmoins, dans nombre d'expériences, les auteurs ont utilisé des solutions de NaCl acidifiées et ont négligé la contribution de  $\text{HCO}_3^-$  à la solubilité  $T_{\text{CO}_2}$ .

La solubilité de  $\text{CO}_2$  est souvent exprimée en molalité ( $\text{mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ ). Mais ce n'est pas toujours le cas. A titre d'exemple :

- Markham & Kobe (1941) expriment la solubilité comme le volume (en ml), ramené dans les conditions standard de température et de pression, de  $\text{CO}_2(\text{g})$  dissous par gramme de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Harned & Davis (1943) et Nighswander & al. (1989) définissent un coefficient de Henry ( $h_{\text{CO}_2}$ ) qui est la quantité totale de  $\text{CO}_2(\text{g})$  dissous (en  $\text{mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ ), par unité de pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ( $P_{\text{CO}_2}$  en atm).

- Malinin & Savelyeva (1972) et Malinin et Kurovskaya (1975), ou encore Takenouchi & Kennedy (1964, 1965), expriment la solubilité en grammes de CO<sub>2</sub>(g) dissous par kg d'eau.
- Ellis & Golding (1963) expriment la solubilité en moles de CO<sub>2</sub>(g) dissous par mole de H<sub>2</sub>O.

### II-2.3 Données dans l'eau pure

L'étude de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure a été entreprise par de nombreux auteurs, sur un large domaine de température et de pression (Tab.II.3, voir aussi Tab.II.5 et Tab.II.6 pour certaines données). Ces données sont reportées sur les figures du chapitre III. Les données disponibles sur la solubilité de l'eau dans le CO<sub>2</sub> supercritique sont référencées dans le Tableau II.4.

**Tableau II.3.** Domaine d'études expérimentales réalisées sur la solubilité de CO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>O, à pression élevée. D'autres données sont disponibles à pression de vapeur saturante (de Hemptinne et al., 2000).

Solution aqueuse	Température (K)	Pression (bar)	Référence
Eau pure	285,15 – 373,15	30 - 800	Wiebe et Gaddy (1939, 1940)
	476,15 – 510,15	30 - 700	Prupton et Savage (1945)
	344,15	100 - 1000	Dhima et al. (1998)
	288,71 – 533,15	6.9 - 202.7	Gillepsie et Wilson (1982)
	383,15 – 533,15	100 - 700	Takenouchi et Kennedy (1964)
	523,15 – 623,15	200 - 3500	Toedheide et Franck (1963)

**Tableau II.4.** Conditions T-P des données expérimentales de solubilité de H<sub>2</sub>O dans la phase gazeuse riche en dioxyde de carbone.

Gaz	Température (°C)	Pressure (bar)	Référence
CO <sub>2</sub>	25 - 75	1 - 710	Wiebe and Gaddy (1941)
	25 - 100	17 - 51	Coan and King (1971)
	100 - 200	2 - 50	Zawisza and Malesinska (1981)
	16 - 260	6,9 – 202,7	Gillepsie et al. (1984)
	-28 - 25	7 - 138	Song and Kobayashi (1987)
	100 - 200	3 - 81	Müller et al. (1988)
	15 - 40	52 - 203	King et al. (1992)

### II-2.4 Données dans les solutions de chlorure de sodium

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de NaCl est bien connue, dans un large domaine de pressions et de températures (Tab.II.5). Ces données ont essentiellement été déterminées en tant que données P-T-m (température, pression et composition de la phase liquide). On constate, de plus, que peu de mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> sont disponibles à relativement basse température et haute pression. Les données relatives aux domaines de l'étude sont reportées sur les figures du chapitre III.

Plus la teneur en sel augmente et plus la solubilité du dioxyde de carbone diminue. La présence de sel conduit aussi à une diminution de la tension de vapeur de l'eau et donc à une teneur plus faible d'eau en phase vapeur.

**Tableau II.5.** Domaines d'études expérimentales réalisées sur la solubilité de CO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>O + NaCl. Une astérisque (\*) signifie que les valeurs sont exprimées en molarités (mol l<sup>-1</sup>).

Sel	Molalité sel (mol . kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Température (K)	Pression (bar)	Référence
NaCl	0 - 6	323,15 - 673,15	30 - 266	Drummond (1981)
	0 - 2	445,15 - 603,15	16 - 93	Ellis et Golding (1963)
	0 - 3	273,15 - 298,15	1.0	Harned et Davis (1943)
	0 - 6	298,15 - 423,15	48	Malinin et Kurovskaya (1975)
	0 - 4	298,15 - 348,15	48	Malinin et Savalyeva (1972)
	0,1 - 4	273,15 - 313,15	1	Markham et Kobe (1941)
	0 - 6	313,15 - 433,15	2 - 96	Rumpf et al. (1994)
	0 - 10% masse	353,15 - 473,15	1 - 100	Nighswander et al. (1989)
	0 - 3	298,15	1	Onda et al. (1970)
	0 - 4,3	423,15 - 523,15	100 - 1400	Takenouchi et Kennedy (1965)
	0,49 - 5,096*	288,15 - 308,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)

## II-2.5 Cas des autres sels

A l'inverse, peu de données existent pour des systèmes comportant des sels autres que NaCl. Les données de la littérature recensées pour les systèmes CO<sub>2</sub>-eau-sel figurent dans le tableau II.6. Nous avons indiqué le type d'électrolyte considéré en phase aqueuse, ainsi que les intervalles de concentration, de température, de pression et l'astérisque "\*" signifie que les valeurs sont exprimées en molarité (mol.l<sup>-1</sup> de solution).

**Tableau II.6.** Domaines d'études expérimentales réalisées sur les mesures de la solubilité de CO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>O + sel (sels autres que NaCl). Une astérisque signifie que les valeurs sont exprimées en molarités (mol.l<sup>-1</sup>).

Sel	Molalité sel (mol/kg)	Température (K)	Pression (bar)	Référence
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25 - 2	298,15 - 313,15	1	Markham et Kobe (1941)
	1 - 2	313,15 - 433,15	0,1 - 98	Rumpf et Maurer (1993)
	0,210 - 2,205*	288,15 - 308,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
CaCl <sub>2</sub>	0 - 7	373,15 - 423,15	48	Malinin et Kurovskaya (1975)
	0,4 - 3,4	298,15 - 348,15	48	Malinin et Savalyeva (1972)
	0 - 5,7	348,15 - 393,15	15 - 885	Prutton et Savage (1945)
	0,227 - 4,528*	298,15 - 308,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,186 - 0,850*	298,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
AlCl <sub>3</sub>	0,411 - 2,570*	298,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
BaCl <sub>2</sub>	0,155 - 1,564*	298,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,093 - 0,454*	298,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
KCl	0,1 - 4	273,35 - 313,15	1	Markham et Kobe (1941)
	0,420 - 4,131*	288,15 - 308,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
MgCl <sub>2</sub>	0,146 - 3,955*	288,15 - 308,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
MgSO <sub>4</sub>	0,118 - 2,274*	298,15	1	Yasunishi et Yoshida (1979)
	0,5 - 2	273,35 - 313,15	1	Markham et Kobe (1941)

## II-3 Modèles permettant de calculer la composition des phases

Les modèles choisis devront être capables de simuler les équilibres liquide – vapeur. La première approche mise en oeuvre consiste à utiliser deux modèles thermodynamiques distincts, pour représenter chacune des deux phases. Cette approche est parfois appelée « hétérogène ». La seconde approche consiste à employer un même modèle pour décrire les deux phases, il s'agit de l'approche « homogène ».

### II-3.1 Approches hétérogènes

Une première approche hétérogène consiste à utiliser deux équations d'état : une pour chacune des deux phases en présence. Ainsi, Soreide et Whitson (1992) ont proposé un modèle basé sur l'équation de Peng et Robinson (1976). Pour cela, ils ont apporté deux modifications : d'une part ils ont modifié le terme attractif de l'eau pour reproduire au mieux la tension de vapeur de l'eau ; d'autre part, ils ont proposé des coefficients d'interaction binaire différents selon la nature de la phase. Ce modèle permet de représenter les données d'équilibre de phase du système eau – dioxyde de carbone. Cette méthode sera reprise plus en détail dans le chapitre III, paragraphe 3, et des exemples de calcul seront montrés, pour le système  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  en même temps que pour des systèmes  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ .

Une seconde approche pour calculer séparément la composition de chacune des deux phases consiste à utiliser (1) une équation d'état telle que l'équation de Peng et Robinson (1976), ou encore celle de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972 ; Tableau de l'annexe A), pour représenter la phase vapeur ; et (2) un modèle de coefficients d'activité pour la phase aqueuse. Cette approche est détaillée ici.

#### II-3.1.1 Thermodynamique de l'équilibre gaz-solution

Les modèles d'équilibre gaz-solution dont il est question ici calculent la répartition à l'équilibre d'un constituant pur, ou d'un mélange, entre une phase aqueuse et une phase gazeuse. L'équilibre est calculé en utilisant le critère d'égalité des potentiels chimiques.

L'équilibre entre gaz et solution aqueuse, pour un constituant  $E_g$  présent dans les deux phases, s'écrit :

$$E_g^{aq} \Leftrightarrow E_g^v \quad (\text{Eq.II.6})$$

et s'exprime par la loi d'action de masse :

$$K_g(T, P) = \frac{f_g^v}{(E_g^{aq})} \quad (\text{Eq.II.7})$$

où  $K_g(T, P)$  est la constante d'équilibre entre l'espèce  $E_g$  dans la phase liquide et dans la phase gazeuse à la température  $T$  et à la pression  $P$ ,  $(E_g^{aq})$  est l'activité de  $E_g^{aq}$  dans le liquide et  $f_g^v$  est la fugacité de  $E_g^v$  dans le gaz.

On a de plus :

$$f_g^v = X_g \cdot P \cdot \varphi_g \quad (\text{Eq.II.8})$$

où  $X_g$  et  $\varphi_g$  sont respectivement la fraction molaire (dans le gaz) et le coefficient de fugacité de  $E_g^v$ .

Et :

$$(E_g^{aq}) = [E_g^{aq}] \gamma_g \quad (\text{Eq.II.9})$$

où  $[E_g^{aq}]$  et  $\gamma_g$  sont respectivement la molalité et le coefficient d'activité de  $E_g^{aq}$ .

Le calcul de la fugacité des gaz se base sur le calcul du volume molaire du gaz en fonction de la composition de la phase gazeuse, de la pression et de la température. Les méthodes les plus utilisées sont basées sur les équations d'état cubiques. Les paramètres des corps purs sont obtenus à partir des mesures de tensions de vapeur de ces corps, et les paramètres d'interactions binaires résultent du calage des grandeurs calculées sur des mesures d'équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires.

Parmi les équations d'état disponibles dans la littérature, on a décrit l'équation de Peng-Robinson (voir annexe A). D'autres, adaptées au cadre de cette étude, proviennent des travaux réalisés par l'équipe de Duan et al. (1992 – 2003). La forme générale de ces équations est la suivante :

$$Z = \frac{P_r V_r}{RT_r} = 1 + \frac{b(T_r)}{V_r} + \frac{c(T_r)}{V_r^2} + \frac{d(T_r)}{V_r^4} + \frac{e(T_r)}{V_r^5} + \frac{f(T_r)}{V_r^2} \left( \beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left( \frac{-\gamma}{V_r^2} \right) \quad (\text{Eq.II.10})$$

$$\ln \varphi = Z - 1 - \ln Z + \frac{b(T_r)}{V_r} + \frac{c(T_r)}{2V_r^2} + \frac{d(T_r)}{4V_r^4} + \frac{e(T_r)}{5V_r^5} + G(T_r, V_r) \quad (\text{Eq.II.11})$$

où  $Z$  est le facteur de compressibilité,  $\varphi$  est le coefficient de fugacité,  $P_r$  est la pression réduite,  $T_r$  est la température réduite,  $V_r$  est le volume molaire réduit,  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.31441 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et  $b, c, d, e, f, g, \beta$  et  $\gamma$  sont des paramètres propres à la phase gazeuse considérée. Duan et al. (1992a) traitent respectivement de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en tant que systèmes purs. Duan et al. (1992b) traitent les mélanges binaires entre ces gaz et fournissent des équations permettant de calculer les coefficients de mélange à partir des paramètres des composés purs. Duan et al. (1996) considèrent les mélanges  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Les domaines P-T de validité de ces différentes équations sont respectivement 1 – 3500 bar et 0-1000°C pour  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

La constante d'équilibre entre les espèces dans la phase liquide et dans la phase gazeuse dérive de la différence entre l'énergie libre standard de formation de l'espèce gazeuse et celle de l'espèce dissoute :

$$K_g(T, P) = \exp\left( \frac{\Delta G_{(P, T, E_g^v)}^0 - \Delta G_{(P, T, E_g^{aq})}^0}{RT} \right) \quad (\text{Eq.II.12})$$

Les équilibres en phase aqueuse sont définis à partir des activités des espèces. La définition de l'activité est :

$$(E_g^{aq}) = \frac{f_g^{aq}}{f_g^{aq,ref}} \quad (\text{Eq.II.13})$$

où  $f_g^{aq}$  est la fugacité de  $E_g^{aq}$  dans les conditions du mélange (pression, température et composition) et  $f_g^{aq,ref}$  est la fugacité de référence pour  $E_g^{aq}$ . Deux choix s'offrent pour la fugacité de référence :

- Pour les constituants présents en grande quantité dans la phase aqueuse (comme l'eau), on choisit la fugacité du corps pur liquide, à la même pression et à la même température que le mélange ;
- Pour les constituants dilués, ou pour les sels et les ions, qui ne peuvent pas exister à l'état pur liquide dans les mêmes conditions de pression et de température, on choisit l'état de dilution infinie.

Tandis qu'en phase vapeur la référence naturelle est le gaz parfait, en phase aqueuse, des références différentes sont utilisées selon le constituant. Ainsi pour  $H_2O$ , solvant dont la fraction molaire est majoritaire, on utilise l'état de référence du corps pur. A l'inverse pour  $CO_2$ , qui est présent en proportion minoritaire, on utilise l'état de référence infiniment dilué. Cette approche est qualifiée de « dissymétrique » car selon leurs concentrations, les constituants en phase aqueuse sont traités comme des solvants ou comme des solutés.

### II-3.1.2 Calcul de l'équilibre de phase pour $H_2O$

On peut définir un état d'équilibre de la relation :



L'égalité des potentiels chimiques s'écrit, pour le solvant :

$$X_{H_2O} \cdot P \cdot \varphi_{H_2O} = (H_2O) \cdot K_{H_2O}(T, P) \quad (\text{Eq.II.15})$$

où  $P$  est la pression totale ; où  $\varphi_{H_2O}$  est son coefficient de fugacité dans le gaz ; où  $(H_2O)$  est l'activité de l'eau dans la solution aqueuse et  $X_{H_2O}$  est la fraction molaire de solvant dans la phase vapeur. Avec les choix décrits précédemment, on a :

$$K_{H_2O}(T, P) = P_{H_2O}^{sat}(T) \cdot \exp\left(\frac{\bar{v}_{H_2O}^{-aq}(T)}{RT}(P - P_{H_2O}^{sat})\right) \quad (\text{Eq.II.16})$$

où  $P_{H_2O}^{sat}(T)$  est la pression de vapeur saturante de l'eau et  $\exp\left(\frac{\bar{v}_{H_2O}^{-aq}(T)}{RT}(P - P_{H_2O}^{sat})\right)$  est un

terme correctif pour la pression.  $\bar{v}_{H_2O}^{-aq}(T)$  est le volume molaire partiel de  $H_2O$  dans la solution aqueuse saturée, considéré comme indépendant de la pression et tel que (Saul et Wagner, 1987) :



$$\frac{-a_q}{v_{H_2O}(T)} = \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (\text{Eq.II.17})$$

et (Eq.II.18) :

$$\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_c} = 1 + 1.99206.\theta^{1/3} + 1.10123.\theta^{2/3} - 0.512506.\theta^{5/3} - 1.75263.\theta^{16/3} - 45.4485\theta^{43/3} - 675615.\theta^{110/3}$$

où  $\rho_c$  est la densité critique de l'eau égale à  $322 \text{ kg.m}^{-3}$  et :

$$\theta = 1 - \frac{T}{T_c}$$

avec  $T_c$ , la température critique de l'eau (647,14 K). Saul et Wagner (1987) donnent l'expression suivante pour  $P_{H_2O}^{sat}$ , (Eq.II.19) :

$$\ln\left(\frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_c}\right) = \frac{T_c}{T} \left( 1.83991.\theta^{3/2} - 7.85823.\theta - 11.7811.\theta^3 + 22.6705.\theta^{7/2} - 15.9393.\theta^4 + 1.77516.\theta^{15/2} \right)$$

où  $P_c$ , la pression critique de l'eau, est égale à 220,64 bar.

L'activité de l'eau est calculée en fonction de la composition de la solution. Par approximation, on peut prendre l'activité de l'eau d'une solution salée égale à celle d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) de même force ionique. Cette approximation est justifiée au vu des données expérimentales disponibles dans le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-sels}$  (voir paragraphe II.2). L'activité de l'eau d'une solution salée est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\ln(H_2O) = -0.03603.I.\Theta_{NaCl} \quad (\text{Eq.II.20})$$

où  $\Theta_{NaCl}$  est le coefficient osmotique calculé à partir des données d'Helgeson (1969), qui a calculé une valeur approchée du coefficient osmotique par interpolation et extrapolation à partir des mesures de l'activité de l'eau dans des solutions de chlorure de sodium de molalité 0, 1, 2 et 3 (voir annexe A).

### II-3.1.3 Calcul de l'équilibre de phase pour $\text{CO}_2$

La dissolution du gaz carbonique et sa constante d'équilibre sont représentées par :



$$K_{\text{CO}_2}(T, P) = \frac{f_{\text{CO}_2}^v}{(\text{CO}_2^*)} \quad (\text{Eq.II.22})$$

Pour le dioxyde de carbone, l'équilibre entre les deux phases s'exprime de la manière suivante :

$$X_{\text{CO}_2}.P.\varphi_{\text{CO}_2} = \gamma_{\text{CO}_2^*}[\text{CO}_2^*]K_{\text{CO}_2}(T, P) \quad (\text{Eq.II.23})$$

où les notations sont équivalentes à celles qui viennent d'être introduites pour  $\text{H}_2\text{O}$  et où  $K_{\text{CO}_2}(T, P)$  est la constante d'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone.

L'activité des espèces aqueuses dépend de leur concentration et de leur coefficient d'activité. Ce dernier prend en compte l'influence de la concentration des autres espèces aqueuses. A faible salinité, les coefficients d'activité tendent vers l'unité, en présence d'une salinité croissante, ce n'est plus le cas. Ils sont alors fonction de la composition de la solution (voir paragraphe II-2.2).

En effet, les coefficients d'activité prennent en compte l'influence de la concentration des autres espèces aqueuses. Pour les solutions diluées cette influence peut être considérée comme un effet de l'ensemble de la solution et calculée à partir de la force ionique de la solution en utilisant une équation de type Debye-Hückel (Helgeson et al., 1981 et voir Annexe A). Pour les solutions plus concentrées, il est nécessaire de différencier l'influence des diverses espèces en solution et de faire appel au formalisme de Pitzer (Pitzer 1973 ; Harvie et al., 1984 et voir Annexe A). On peut ainsi tenir compte des différents ions présents en solution. Si l'on s'intéresse uniquement à la solubilité du dioxyde de carbone dans des saumures, il est possible d'employer des constantes apparentes de dissolution qui sont fonction de la teneur en sel (Onda et al., 1970 ; Weisenberger et Schumpe, 1996).

### II-3.2 Approche homogène

Une équation d'état munie des lois de mélange classiques ne permet pas de reproduire le comportement de systèmes faisant intervenir des corps polaires. Depuis les travaux de Vidal (1978), il existe de nouvelles lois de mélange qui permettent d'appliquer aux équations d'état les modèles d'enthalpie d'excès qui s'utilisent normalement pour la phase liquide. Ainsi l'équation d'état de Peng et Robinson couplée aux lois de mélange de Huron et Vidal (1979) permet de reproduire les données expérimentales du binaire eau – dioxyde de carbone. Cette équation d'état et ses lois de mélange sont les suivantes (voir aussi Annexe A) :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (\text{Eq.II.24})$$

avec P, la pression, T la température, R la constante des gaz parfait et v le volume molaire. Cette équation fait intervenir deux paramètres a et b. Le premier paramètre est le « terme d'attraction » et b est le « covolume ». Ils sont définis par les relations :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_R) \quad (\text{Eq.II.25})$$

et :

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{Eq.II.26})$$

Dans ces deux expressions, on trouve les grandeurs critiques température  $T_c$  et pression  $P_c$ , ainsi que deux constantes  $\Omega_a$  et  $\Omega_b$ . Il apparaît également un terme d'attraction réduit, fonction uniquement de la température réduite (*i.e.*,  $T/T_c$ ). Pour améliorer la restitution des tensions de vapeur, on peut utiliser la forme de Twu *et al.* (1991) :

$$\alpha(T_r) = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp[C_1(1 - T_r^{C_3 C_2})] \quad (\text{Eq.II.27})$$

Les coefficients  $C_i$  prennent des valeurs empiriques ajustées pour représenter au mieux les tensions de vapeur des corps purs.

La loi de mélange classique est utilisée pour le covolume :

$$b = \sum_i b_i X_i \quad (\text{Eq.II.28})$$

où  $X_i$  est la fraction molaire du constituant dans la phase considérée.

La forme originale des lois de Huron et Vidal (1979) est appliquée pour le terme attractif :

$$\frac{a}{b} = \sum_i X_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{G_\infty^E}{\Lambda} \quad (\text{Eq.II.29})$$

avec :

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left( \frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right) \quad (\text{Eq.II.30})$$

$G_\infty^E$  est donné par un modèle d'enthalpie d'excès classique : Van Laar (1910), Wilson (1964), NRTL, UNIQUAC (Abrams & Prausnitz, 1975), *etc.*

Les paramètres pour le modèle UNIQUAC sont disponibles dans la littérature pour la plupart des liquides. Ces modèles restent cependant limités aux liquides sous pression modérée. Il reste à les étendre aux domaines qui intéressent les conditions du stockage de  $\text{CO}_2$  en aquifère. En revanche, ce modèle n'étant pas conçu pour traiter des gaz, les paramètres correspondants n'existent généralement pas. La seule publication, à notre connaissance, utilisant un tel modèle pour les gaz est celle de Li et al. (1997).

## II-4 Conclusion

La présence d'électrolytes au sein d'une solution modifie les équilibres liquide-vapeur. Il convient donc, lorsque le stockage de gaz acides affecte des nappes aquifères, d'évaluer la solubilité des différents constituants gazeux en fonction de la salinité de l'eau.

On a rappelé que dans le domaine de l'ingénierie pétrolière, il est habituel d'utiliser des équations d'état pour décrire les équilibres de phases. Ces équations qui s'avèrent, pour certaines d'entre elles, très performantes, ne peuvent toutefois pas être appliquées aux systèmes complexes comportant des sels sans modification majeure. C'est l'approche hétérogène, plus flexible, qui permet actuellement de calculer les diagrammes de phase de systèmes saumure - dioxyde de carbone (Duan *et al.*, 1995). Le choix d'une approche hétérogène pour décrire un système polyphasique consiste en un modèle spécifique à chaque phase. Dans le cas qui nous occupe, ce choix est approprié car la phase aqueuse est toujours très fortement dissymétrique vis-à-vis des teneurs en eau et en gaz.

En ce qui concerne le calcul des solubilités de gaz dans les solutions salées, nombre d'auteurs ont développé des approches qui associent une équation d'état à un modèle de coefficient d'activité. L'approche utilisant une équation d'état pour chacune des phases peut également être employée. Le modèle de Soreide et Whitson met en jeu des paramètres fonction de la salinité de la solution. D'un point de vue théorique, c'est une approche qui n'a aucune justification. Cependant, cela peut constituer un outil d'ingénieur qui fonctionne correctement en première approximation (Mougin, 2000 et 2001).

Ayant ainsi examiné les approches de calcul des équilibres de phases, on ne peut qu'insister sur l'importance qu'il convient d'accorder aux données expérimentales. Si l'on dispose d'expressions empiriques très variées, les lois de la thermodynamique ne permettent généralement pas de calculer les paramètres sans recours aux valeurs expérimentales. Ainsi, connaissant les conditions de température, de pression et de salinité dans un réservoir donné, on peut en général appliquer des modèles calés sur des données expérimentales, et qui permettent de calculer la solubilité totale du  $\text{CO}_2$ . Néanmoins, certains contextes de température et de pression, ou de mélanges gazeux, sont moins bien couverts par les données de solubilité mesurée, et les modèles y sont moins sûrs.

Dans le chapitre suivant, nous allons chercher à calculer la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les solutions salées et dans les conditions P,T qui intéressent la séquestration géologique de  $\text{CO}_2$ , soit entre 40 et 150°C, et entre 70 et 300 bar.

## CHAPITRE III- SOLUBILITE DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES SOLUTIONS SALEES



Pour étudier l'injection de CO<sub>2</sub> dans des réservoirs naturels souterrains, la question de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les eaux de formation, et particulièrement dans les saumures, revêt une importance primordiale. En effet cette solubilité contribue au piégeage, et d'autre part le CO<sub>2</sub> dissous est à l'origine d'éventuelles interactions chimiques avec la matrice rocheuse. Dans les deux cas, l'ingénieur de réservoir comme le géochimiste ont besoin de connaître précisément la part du gaz injecté qui peut passer en phase aqueuse, et les conséquences de la dissolution sur les propriétés de l'eau. Ainsi, on s'intéresse dans ce chapitre à la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions salées (TDS < 300 g/l, soit I < 5 mol kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O), et dans les conditions du piégeage géologique du gaz acide. Les domaines de pression et de température concernés sont respectivement de 70 à 300 bar et de 40 à 150°C.

La méthode CAD-PR (Constante Apparente de Dissolution – Peng Robinson) décrite ici est utilisée pour calculer la solubilité des gaz acides dans des saumures. Nous avons appliqué le couplage entre l'équation d'état de Peng-Robinson et une constante d'équilibre apparente de dissolution du gaz à la caractérisation des équilibres liquide-vapeur en présence de solutions d'électrolytes et au calcul de la solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de chlorure de sodium dans les domaines des hautes pressions sur une large gamme de températures. Ainsi, la méthode proposée ici consiste à ajuster la constante apparente de dissolution du dioxyde de carbone par un modèle paramétrique, à partir des jeux de données expérimentales présentés dans l'annexe B. Les références bibliographiques utilisées sont inventoriées au chapitre II (Tableau II.5). La limitation de cette méthode réside dans le caractère spécifique de son domaine d'application (constituants, température-pression-composition).

Afin de tester la pertinence de cette méthode, nous avons procédé à des calculs de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et dans des solutions salées. Il est en effet indispensable d'avoir une bonne restitution des solubilités expérimentales des gaz dans l'eau pure, avant de rechercher une bonne représentation de l'effet des sels sur la solubilité. On utilisera les mesures du BGS comme validation de la méthode de calcul de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une saumure naturelle de salinité équivalente à celle de l'eau de mer. Enfin, les résultats de calcul issus de nos travaux ont été comparés aux résultats d'autres modèles qui, issus des travaux de Soreide et Whitson (1992) et de Duan et Sun (2003), s'avèrent pertinents pour étudier la séquestration géologique du CO<sub>2</sub>.

### III-1 Modèle de solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions salées (modèle CAD-PR)

La solubilité du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse dépend de l'équilibre de la réaction :



Il est donc possible de calculer la quantité de gaz dissous dans une solution aqueuse en fonction de la composition de la solution aqueuse, de la composition de la phase gazeuse, de la température et de la pression par la relation, tirée de (Eq.II.23) :

$$[CO_2^*] = \frac{X_{CO_2} \cdot P \cdot \varphi_{CO_2}}{K_{CO_2}(T, P) \cdot \gamma_{CO_2^*}} \quad (\text{Eq.III.2})$$

Pour calculer la solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions salées, on a choisi d'utiliser (1) l'équation d'état de Peng et Robinson (1976) pour représenter la phase vapeur ; et (2) une constante apparente de dissolution fonction de la teneur en sel de la solution aqueuse. Cette méthode a ainsi été baptisée CAD-PR pour « Constante Apparente de Dissolution - Peng-Robinson (EOS) ».

#### III-1.1 Méthode de calcul

La littérature procure des données expérimentales sur la solubilité de constituants gazeux comme CO<sub>2</sub>, dans des saumures de diverses compositions et de diverses forces ioniques I. C'est alors la quantité T<sub>CO2</sub> ou [CO<sub>2</sub>\*]<sub>exp</sub> que l'on mesure, dans ces conditions particulières (lorsque la température, la pression totale P, et la force ionique de la solution (I) sont connues et fixées), (voir paragraphe II.2.2).

La fraction molaire de CO<sub>2</sub> en phase vapeur est calculée à partir de la relation suivante :

$$X_{CO_2} = \frac{P - P_{H_2O}^{sat}}{P} \quad (\text{Eq.III.3})$$

Puisqu'on ne dispose pas d'un modèle de solubilité de CO<sub>2</sub> et des carbonates dans les saumures du niveau de performance des modèles de type Pitzer, on peut chercher à extrapoler (à hautes T, P et salinité) les modèles du système carbonaté disponibles pour l'océan. Ils sont en effet basés, eux aussi, sur des constantes apparentes, mais dans les conditions de l'océan (T entre 0 et 40°C, P jusqu'à 500 bar et salinité jusqu'à 40%). La constante apparente de dissolution, notée  $K_{CO_2}^*(T, P, I)$  n'est pas uniquement fonction du corps CO<sub>2</sub>. En effet, elle est fonction de la composition totale de la solution aqueuse. Si le solvant est une solution d'électrolytes, la constante apparente de dissolution sera fonction de la teneur en sels. L'approche la plus simple (Carroll, 1992) est d'utiliser une expression du type de celle de Setchenow :



$$\ln \left( \frac{(K_{CO_2}^*(T, P, I))_{NaCl}}{(K_{CO_2}^*(T, P, I))_{eau}} \right) = k_S \cdot I \quad (\text{Eq.III.4})$$

avec  $(K_{CO_2}^*(T, P, I))_{NaCl}$ , la constante apparente de dissolution dans la solution d'électrolytes (ou saumure) ;  $(K_{CO_2}^*(T, P, I))_{eau}$ , la constante apparente de dissolution dans l'eau pure ; I, la force ionique (ou parfois la concentration molaire) du sel et  $k_S$ , la constante de Setchenow.

La constante de dissolution thermodynamique est reliée à la constante apparente de dissolution du  $CO_2$ , qui dépend de la température, de la pression mais aussi de la composition de la solution aqueuse, par la relation :

$$K_{CO_2}^*(T, P, I) = K_{CO_2}(T, P) \gamma_{CO_2}^* \quad (\text{Eq.III.5})$$

La constante apparente extrapolée à dilution infinie (ou à  $I=0$ ) est la constante thermodynamique.

En utilisant les données expérimentales (annexe B), notées  $[CO_2^*]_{exp}$ , la valeur calculée pour le coefficient de fugacité du  $CO_2$  dans la phase gazeuse par l'équation d'état de Peng-Robinson (paragraphe III.1.2) et une correction de pression de la constante de dissolution (paragraphe III.1.3.1), on a déterminé la constante apparente de dissolution du  $CO_2$  (paragraphe III.1.3.2) en utilisant le critère d'égalité des potentiels chimiques (Eq.III.2).

### III-1.2 Coefficient de fugacité du $CO_2$ en phase vapeur

Le coefficient de fugacité de chacun des constituants gazeux ( $CO_2$  et  $H_2O$ ) en phase vapeur est calculée à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson (1976). Cette équation d'état est couramment utilisée dans les conditions de réservoir. La forme générale de cette équation est donnée par (voir aussi Annexe A) :

$$\left( \frac{Pv}{RT} \right)^3 + (1-B) \left( \frac{Pv}{RT} \right)^2 + (A-2B-3B^2) \left( \frac{Pv}{RT} \right) - (AB-B^2-B^3) \quad (\text{Eq.III.6})$$

avec  $v$  le volume molaire du mélange gazeux, et dans le cas du système  $CO_2$ - $H_2O$ (-sels) :

$$A = \frac{(X_{CO_2} X_{H_2O} (a_{CO_2} a_{H_2O})^{1/2} (1 - k_{CO_2, H_2O})) P}{RT^2} \quad (\text{Eq.III.7})$$

$$B = \frac{(X_{CO_2} b_{CO_2} + X_{H_2O} b_{H_2O}) P}{RT} \quad (\text{Eq.III.8})$$

Pour appliquer l'équation cubique à l'eau pure (sous forme vapeur), au-dessous de  $195^\circ C$  (soit  $\sqrt{T_{r, H_2O}} < 0.85$ ), une fonction  $\alpha$  spécifique due à Peng et Robinson (1980) a été introduite pour que l'équation (Eq.II.3) représente bien la tension de vapeur d'eau :

$$\alpha_{H_2O}(T_{r, H_2O}) = \left[ 1.0085677 + 0.82154 (1 - \sqrt{T_{r, H_2O}}) \right]^2 \quad (\text{Eq.III.9})$$

### CHAPITRE III – SOLUBILITE DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES SOLUTIONS SALEES

Pour les systèmes qui nous intéressent, on a admis l'hypothèse que, dans les conditions de température et de pression de notre étude, les sels restent confinés dans la phase aqueuse, leur température critique étant de l'ordre de 3000°C.

Les valeurs des paramètres critiques des corps purs CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, nécessaires à la résolution de l'équation d'état cubique, sont données dans le Tableau II.1. La valeur du paramètre d'interaction binaire nécessaire au calcul de la fugacité du gaz carbonique dans le mélange CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O est de 0,1896.

La relation suivante est utilisée afin de calculer le coefficient de fugacité du CO<sub>2</sub> en phase vapeur :

$$\ln \varphi_{CO_2} = -\ln\left(Z - \frac{Pb}{RT}\right) + (Z-1)B_{CO_2} - \frac{a}{2^{3/2}bRT}(A_{CO_2} - B_{CO_2}) \ln\left(\frac{v + (\sqrt{2} + 1)b}{v - (\sqrt{2} + 1)b}\right) \quad (\text{Eq.III.10})$$

où Z est le facteur de compressibilité défini par :

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{Eq.III.11})$$

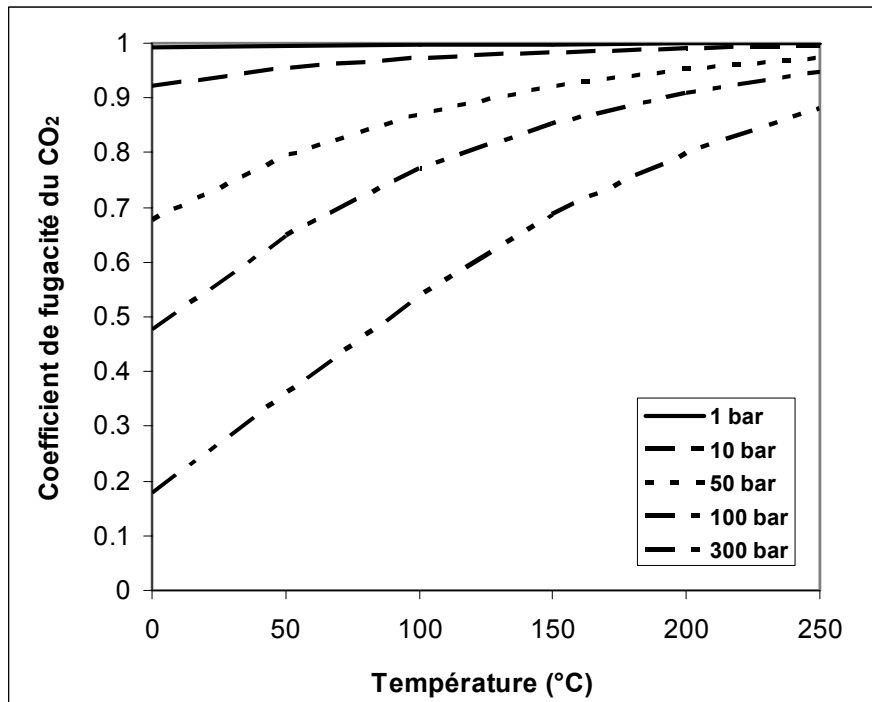
et :

$$A_{CO_2} = \frac{1}{a} \left[ 2 \cdot \sqrt{a_{CO_2}} \cdot X_{H_2O} \sqrt{a_{H_2O}} (1 - k_{CO_2, H_2O}) \right]$$

$$B_{CO_2} = \frac{b_{CO_2}}{b}$$

La Figure III.1 montre l'évolution du coefficient de fugacité du CO<sub>2</sub> pur en fonction de la température et de la pression, calculé à partir de l'équation de Peng et Robinson (1976). Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (Spycher et Reed, 1987), y compris dans la zone de transition entre phase gazeuse et phase supercritique.

Le Tableau III.1 présente l'effet de la présence de vapeur d'eau sur la fugacité du CO<sub>2</sub> pour des températures comprises entre 100 et 200°C et pour une pression totale de 100 bar. Pour le mélange CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, au-dessus de la pression de vapeur saturante, en effectuant un calcul sous 100 bar de pression totale avec 95% de CO<sub>2</sub> à 100°C ou 80% de CO<sub>2</sub> à 200°C, on obtient les valeurs données dans le Tableau III.1. On constate que l'écart obtenu sur le coefficient de fugacité reste relativement faible, de sorte que l'écart de fugacité reste proportionnel à la différence de fraction molaire.



**Figure III.1.** Coefficient de fugacité du CO<sub>2</sub> pur en fonction de la température à différentes pressions (d’après le formalisme de Peng et Robinson 1976).

**Tableau III.1.** Effet de la présence de vapeur d’eau sur la fugacité du CO<sub>2</sub> pour des températures comprises entre 100 et 200°C et pour une pression totale de 100 bar.

Température T (°C)	Fraction molaire de CO <sub>2</sub> X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mol. mol <sup>-1</sup> solution)	Coefficient de fugacité $\varphi_{CO_2}$ (sans unité)	Fugacité de CO <sub>2</sub> f <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bar)
100	1	0,7691	76,91
100	0,95	0,7711	71,39
200	1	0,9088	90,88
200	0,8	0,9191	73,19

### III-1.3 Constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub>

Nous avons paramétré la constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression totale (paragraphe III.1.3.1), de la température absolue (273,15 – 573,15 K) et de la force ionique (ou la concentration de NaCl 0 – 5 m), (paragraphe III.1.3.2), en utilisant les données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub>, reportées en Annexe B et la valeur calculée pour le coefficient de fugacité du CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse par l'équation d'état de Peng-Robinson (paragraphe III.1.2).

On présente, ensemble, le modèle calibré et les données de référence sur les figures de la section III.1.3.4. Toutes les données ont été intégrées à la calibration du modèle, elles ne sont pas utilisées ensuite pour conforter celui-ci.

#### III-1.3.1 Influence de la pression

En général, les codes géochimiques (EQ3/6, PHREEQC) tiennent compte seulement de l'influence de la température sur des constantes d'équilibre, négligeant de ce fait l'effet de la pression, qui est considéré comme moins significatif. Cependant, dans des problèmes géologiques de séquestration de CO<sub>2</sub>, la pression peut atteindre plusieurs centaines de bar, et dans ce cas-ci, son effet sur certaines constantes d'équilibre devient significatif. À haute pression, la constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub> doit être corrigée. En regard de l'approche dissymétrique adoptée ici, l'expression de Krichevsky-Kasarnovsky permet de décrire cette fonction (Prausnitz *et al.*, 1986) pour les constantes apparentes de dissolution des gaz, avec pour CO<sub>2</sub> :

$$\ln K_{CO_2}(T, P) = \ln K_{CO_2}(T, P_{H_2O}^{sat}) + \frac{\bar{v}_{CO_2}^{\infty}(T)}{RT} (P - P_{H_2O}^{sat}) \quad (\text{Eq.III.12})$$

où  $P_{H_2O}^{sat}$  est une pression de référence choisie (la pression de saturation du solvant) et  $\bar{v}_{CO_2}^{\infty}(T)$  est le volume molaire partiel du constituant gazeux dissous à dilution infinie, dont on verra une formulation pour le calcul.  $\bar{v}_{CO_2}^{\infty}(T)$  est pris indépendant de la pression.

Brelvi et O'Connell (1972), de même que Lyckman *et al.* (1965), ont proposé des corrélations permettant de décrire ce paramètre pour un grand nombre de couples solvant-soluté. Le volume molaire partiel à dilution infinie dans l'eau,  $\bar{v}_{CO_2}^{\infty}(T)$ , peut être estimé à l'aide d'une corrélation proposée par Lyckman *et al.* (1965) et revue par Heidmann et Prausnitz (1977) :

$$\bar{v}_{CO_2}^{\infty}(T) = R \cdot \frac{T_c}{P_c} \cdot \left( 0,095 + 2,35 \frac{P_c}{T_c} \cdot \frac{T}{c} \right) \quad (\text{Eq.III.13})$$

avec  $P_c$  et  $T_c$  la pression et la température critiques du gaz considéré,  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $c$  la densité d'énergie de cohésion de l'eau, donnée par :

$$c = \frac{\Delta U_{H_2O}}{v_{H_2O}^{aq}} \quad (\text{Eq.III.14})$$

$v_{H_2O}^{aq}$  est le volume molaire de l'eau liquide saturée,  $\Delta U_{H_2O}$  est l'énergie de vaporisation à pression nulle de l'eau à la température T, qui vaut encore :

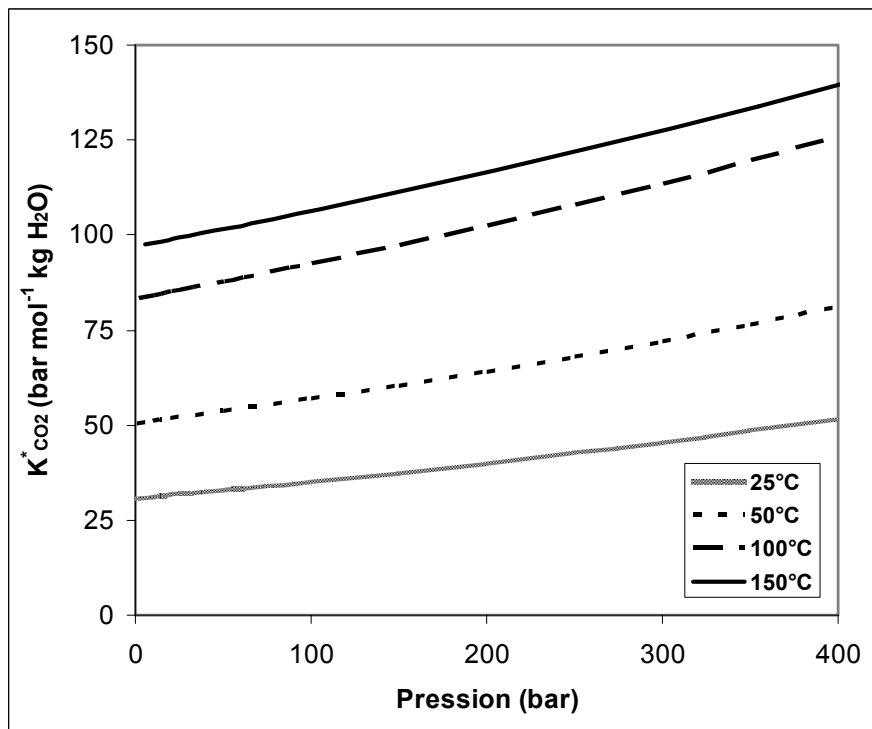
$$\Delta U_{H_2O} = \Delta H_{H_2O} - RT \quad (\text{Eq.III.15})$$

avec  $\Delta H_{H_2O}$  l'enthalpie de vaporisation.

Dhima (1998) a montré que le volume molaire du dioxyde de carbone à dilution infinie peut être considéré comme constant entre 0 et 150 °C. Il recommande de prendre :

$$\bar{v}_{CO_2}^{\infty} = 32 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq.III.16})$$

La Figure III.2 illustre l'effet de pression pour la réaction  $CO_{2,aq} \leftrightarrow CO_{2,gaz}$ . Il est intéressant de noter que la pente des courbes augmente avec la température. Ainsi, considérant le domaine de température qui correspond à la séquestration géologique de  $CO_2$ , ce résultat conforte l'intérêt de prendre en compte cet effet de pression pour augmenter la précision du modèle.



**Figure III.2.** Influence de la pression sur la constante apparente de dissolution du gaz carbonique (soit de la réaction  $CO_{2,aq} \leftrightarrow CO_{2,gaz}$ ).

### III-1.3.2 Paramétrisation de la constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub> à la pression de vapeur saturante

Les séries de mesures disponibles présentées en Annexe B permettent de calculer les constantes d'équilibre apparentes à la pression de vapeur saturante :

$$\ln K_{CO_2}^*(T, P_{H_2O}^{sat}, I) = \ln \left[ \frac{f_{CO_2}^v}{[CO_2]_{exp}} - \left[ \frac{v_{CO_2}^{-\infty}}{RT} (P - P_{H_2O}^{sat}) \right] \right] \quad (\text{Eq.III.17})$$

Le choix de la forme de notre équation est guidé par des considérations thermodynamiques (Tsonopoulos, 1999), pour permettre l'extrapolation à haute T ou bien à forte I.

Plusieurs auteurs ont corrélié la constante de dissolution avec la température (Harvey, 1996). Néanmoins, Tsonopoulos (1999) indique que, dans un domaine de température donné, la chaleur de solution des hydrocarbures dans l'eau est une fonction linéaire de la température. Alors d'après la relation de Van't Hoff (voir Annexe A), la corrélation la plus adaptée de la constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température est la suivante :

$$\ln K_{CO_2}^*(T, P_{H_2O}^{sat}) = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + a_3 \ln T \quad (\text{Eq.III.18})$$

Des paramètres seront proposés pour cette corrélation, pour CO<sub>2</sub>.

Pour analyser les variations de la constante apparente de dissolution du gaz carbonique en fonction de la concentration en NaCl de la solution de chlorure de sodium, on introduit la constante de Setchenow, notée  $k_S$ , définie par (Eq.III.4) :

$$k_S = \frac{1}{I} \cdot \ln \frac{K_{CO_2, NaCl}^*}{K_{CO_2, eau}^*}$$

On a remarqué, en accord avec Malinin et Savelyeva (1972), que pour une température donnée,  $k_S$  varie de façon linéaire avec la force ionique si la molalité de NaCl est inférieure à 3 mol. kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O (Figure II.2). Au-delà de cette concentration en NaCl (> 3 mol. kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O),  $k_S$  ne varie plus de façon linéaire. Dans cette étude, nous modéliserons donc  $k_S$  par une expression du type :

$$k_S(T, I) = k_S^0(T) + A(T) \cdot I^{-1/2} + B(T) \cdot I^{1/2} \quad (\text{Eq.III.19})$$

où  $k_S^0(T)$ , A(T) et B(T) sont des paramètres ajustables fonction de la température.

D'après les deux équations précédentes, on a :

$$\ln K_{CO_2, NaCl}^*(T, I) = \ln K_{CO_2, eau}^*(T) + k_S^0(T) \cdot I + A(T) \cdot I^{1/2} + B(T) \cdot I^{3/2} \quad (\text{Eq.III.20})$$

Pour chaque référence bibliographique, nous avons d'abord calculé  $k_S(T, I)$ , puis nous avons déduit  $k_S^0(T)$ , A(T) et B(T). En calculant les valeurs de ( $k_S$ ) d'après les données de Ellis et Golding (1963), nous avons constaté que les mesures de solubilité de ces auteurs sont trop élevées pour des solutions de NaCl à 0,5 mol. kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O de 175 à 225°C et pour toute concentration de NaCl à 250°C. En effet entre 175 et 225°C, le  $k_S$  déduit de leurs mesures

semble d'abord augmenter en fonction de la concentration en NaCl, et présenterait un maximum pour une molalité voisine de 1 mol. NaCl kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O. Par ailleurs, à 250°C, k<sub>s</sub> semble augmenter pour toute concentration de NaCl. Or, toutes les autres courbes déduites des références bibliographiques présentent une allure décroissante. Nous n'avons donc pas tenu compte des mesures de Ellis et Golding pour une concentration de NaCl de 0.5 mol kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O de 175 à 225°C ni de celles à 250°C pour aucune concentration de NaCl.

Pour une concentration donnée de NaCl, les trois quantités,  $\ln K_{CO_2,NaCl}^*(T)$ ,  $k_s^0(T)$ , A(T) et B(T) sont homogènes entre elles. Les expressions de ces quantités en fonction de la température doivent donc avoir la même forme. Nous avons constaté que jusqu'à 150°C environ, A et B sont indépendants de la température. Ainsi, nous avons considéré que dans l'intervalle 0-250°C, A et B sont constants.

Avec les choix décrits ci-dessus, l'expression analytique de la constante apparente de dissolution du dioxyde de carbone en fonction de la température et de la force ionique est la suivante, (Eq.III.21) :

$$\ln K_{CO_2}^*(T, P_{H_2O}^{sat}, I) = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + a_3 \ln T + \left( a_4 + \frac{a_5}{T} + \frac{a_6}{T^2} + a_7 \ln T \right) \cdot \sqrt{I} + a_8 \cdot I + a_9 \cdot I^{3/2}$$

où T est la température absolue (en K), où I est la force ionique en mol. kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O (équivalente à la molalité en NaCl de la solution lorsque ce sel y est seul) et où a<sub>0</sub> à a<sub>9</sub> sont des coefficients de régression.

Les coefficients de cette équation ont été déterminés en minimisant la relation :

$$\Delta = \sum_k \left( \frac{\left( K_{CO_2}^*(T, I, P_{H_2O}^{sat}) \right)^{exp} - \left( K_{CO_2}^*(T, I, P_{H_2O}^{sat}) \right)^{calc}}{\left( K_{CO_2}^*(T, I, P_{H_2O}^{sat}) \right)^{exp}} \right)^2 \quad (\text{Eq.III.22})$$

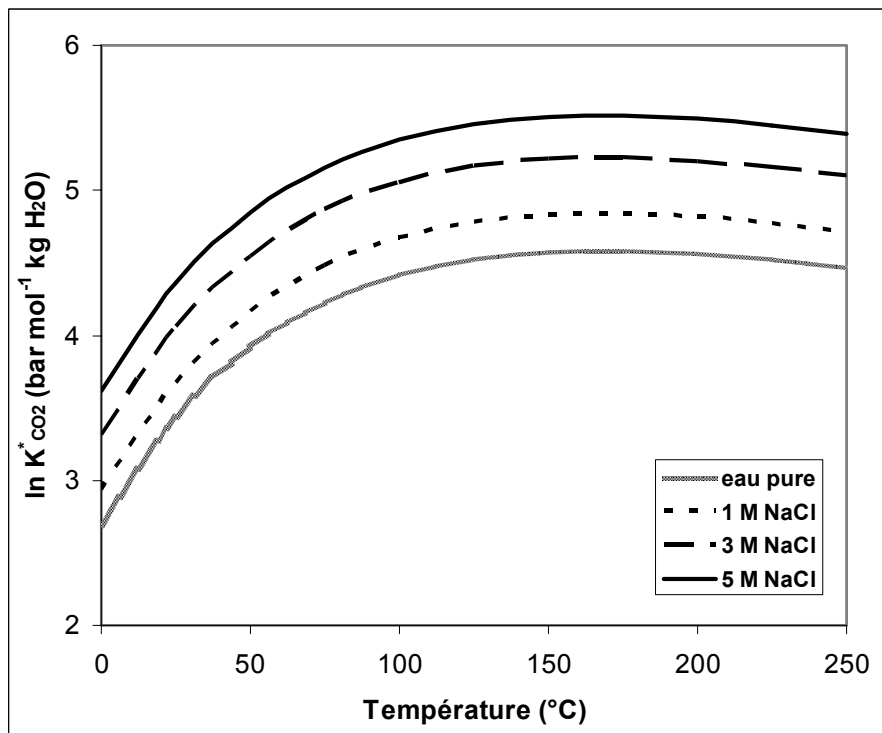
Pour le dioxyde de carbone à la pression de référence (la pression de vapeur saturante de l'eau), les valeurs numériques des coefficients obtenus sont donnés dans le Tableau III.2 (voir aussi Figure III.3).

Nous avons représenté sur la Figure III.3 les variations de la constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub> en fonction de la température (courbes d'isoconcentration) pour différentes concentrations en NaCl. On retrouve bien le phénomène de diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> lorsque la concentration en sel augmente (dégazage salin ou effet d'expulsion, ou « *salting-out effect* »). Cet effet est mieux décrit par le coefficient d'activité de CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>.

L'ajustement du modèle sur les données expérimentales qui ont servi à le calibrer est présenté dans le paragraphe III.1.4.

**Tableau III.2.** Valeurs numériques des coefficients de régression de la constante apparente de dissolution de CO<sub>2</sub> dans le système CO<sub>2</sub>–eau-NaCl.

Indice des coefficients a <sub>i</sub>	valeurs
0	-0,4084
1	4430,118
2	-977652,3
3	-0,0035
4	1,279434
4	-940,3269
6	162828,2
7	0,2985415
8	-0,05051694



**Figure III.3.** Valeurs du logarithme népérien de la constante d'équilibre apparente ( $\ln K^*_{CO_2}(T,I)$ ), en fonction de la température, pour différentes concentrations de NaCl de la solution, à la pression de vapeur saturante de l'eau.



### III-1.3.3 Activité du CO<sub>2</sub> dissous

Le coefficient d'activité de CO<sub>2</sub>\* ( $\gamma_{CO_2^*}$ ) est déduit des valeurs des constantes apparentes de dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et dans une solution salée,  $(K_{CO_2}^*(T, P, I))_{eau}$  et  $(K_{CO_2}^*(T, P, I))_{NaCl}$ , à pression et température constantes :

$$\gamma_{CO_2^*} = \frac{(K_{CO_2}^*(T, P, I))_{NaCl}}{(K_{CO_2}^*(T, P, I))_{eau}} \quad (\text{Eq.III.23})$$

La variation du coefficient d'activité de CO<sub>2</sub>\* ( $\gamma_{CO_2^*}$ ) en fonction de la concentration en sel peut être exprimée à l'aide de la relation de Setchenow :

$$\ln \gamma_{CO_2^*} = k_s \cdot I \quad (\text{Eq.III.24})$$

On voit ainsi que la constante de Setchenow correspond à la variation du logarithme népérien du coefficient d'activité de CO<sub>2</sub>\* par unité de concentration de sel.

A partir de l'équation (Eq.III.14) et sur la base des résultats précédents, nous proposons pour le cas où la force ionique est égale à la molalité en NaCl :

$$\ln \gamma_{CO_2^*} = \left( \frac{162828.2}{T^2} - \frac{940.3269}{T} + 1.279434 \right) \cdot \sqrt{I} + 0.2985415 \cdot I - 0.05051694 \cdot I^{3/2} \quad (\text{Eq.III.25})$$

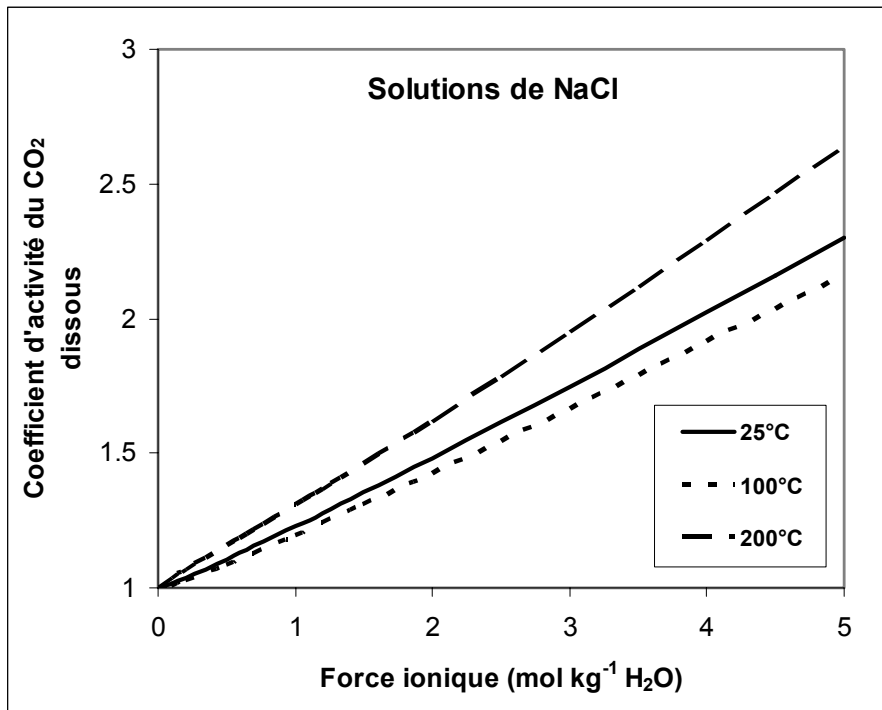
Cette expression a été ajustée sur l'ensemble des données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub> jusqu'à des forces ioniques élevées (5 mol NaCl kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O).

L'effet d'expulsion par le sel confère à celui-ci une valeur supérieure à l'unité. A concentration de NaCl constante, la température n'accroît cet effet qu'à partir de 150°C environ, mais à température constante la concentration en sel ne cesse de l'amplifier (Figures III.4 et III.5).

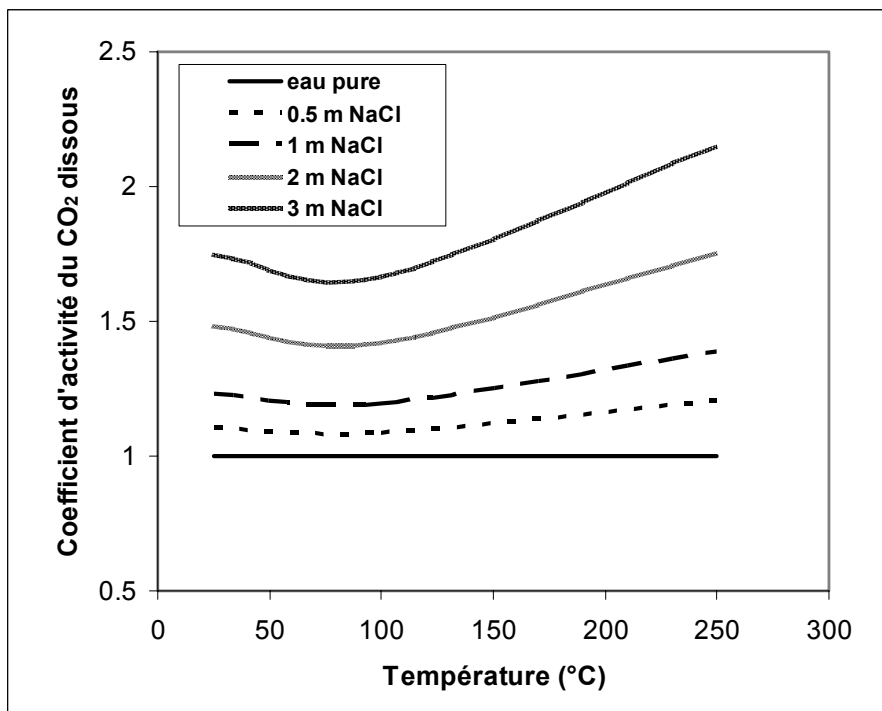
En utilisant les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de NaCl de Ellis et Golding (1963), Helgeson (1969) donne l'expression suivante pour le calcul du coefficient d'activité de CO<sub>2</sub>\* (voir aussi Figure III.6) :

$$\log \gamma_{CO_2^*} = (1,64 \cdot 10^{-6} T^2 - 4,51 \cdot 10^{-4} T + 0,105) I \quad (\text{Eq.III.26})$$

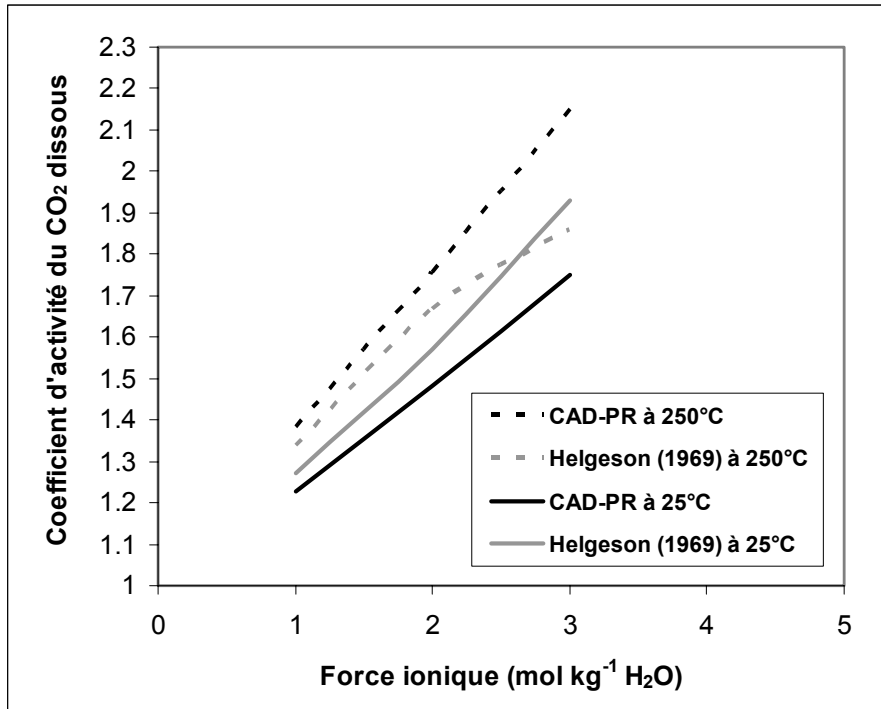
Rappelons que nous n'avons pas tenu compte de ces mesures de Ellis et Golding (1963) pour une concentration de NaCl de 0.5 mol kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O de 175 à 225°C ni de celles à 250°C pour aucune concentration de NaCl (voir paragraphe III.3.2). Les valeurs calculées à partir de l'expression de Helgeson (1969) sont comparées à nos calculs sur la Figure III.6. Au-delà d'une force ionique de 1 mol kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O, on constate que l'expression fournie par Helgeson pour calculer le coefficient d'activité du CO<sub>2</sub> dissous n'est plus valable.



**Figure III.4.** Variation, en fonction de la force ionique, du coefficient d'activité du CO<sub>2</sub> dissous dans les solutions de NaCl à différentes températures. Calculs effectués avec le modèle CAD-PR ajusté aux données expérimentales.



**Figure III.5.** Variation, en fonction de la température, du coefficient d'activité du CO<sub>2</sub> dissous dans les solutions de NaCl à différentes concentrations. Calculs effectués avec le modèle CAD-PR ajusté aux données expérimentales.



**Figure III.6.** Coefficient d'activité du CO<sub>2</sub> dissous en fonction de la force ionique. Comparaison des calculs dans les solutions de NaCl à 25°C et 250°C d'après cette étude et le formalisme de Helgeson (1969). La courbe CAD-PR est ajustée aux données expérimentales.

### III-1.4 Résultats : ajustement du modèle CAD-PR sur les données de référence

Les figures ci-dessous montrent comment le modèle CAD-PR ajuste, par construction, les données expérimentales. Les valeurs expérimentales ou calculées sont reportées sur les figures de ce paragraphe, limité autant que possible aux domaines de température (40 à 150°C) et de pression (70 à 300 bar) qui correspondent à ceux rencontrés dans les réservoirs perméables susceptibles de piéger du CO<sub>2</sub>.

On a représenté sur les Figures III.7 à III.11 quelques résultats de calcul pour examiner comment l'effet de la pression, de la température, et de la présence de sels en solution, sur la solubilité de CO<sub>2</sub> (exprimée en mol.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O), est calculé par le modèle CAD-PR.

La Figure III.7 présente la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure. Les Figures III.8 et III.9 présentent les solubilités du dioxyde de carbone dans les solutions de chlorure de sodium pour différentes salinités (m en mol. NaCl kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O), à différentes températures et pressions. Quelques points expérimentaux ont été reportés. Les résultats que nous avons obtenus sont ajustés aux valeurs expérimentales. Nos calculs sont ajustés aux données de référence à un pourcentage relatif de 10%. La "qualité" de l'ajustement.

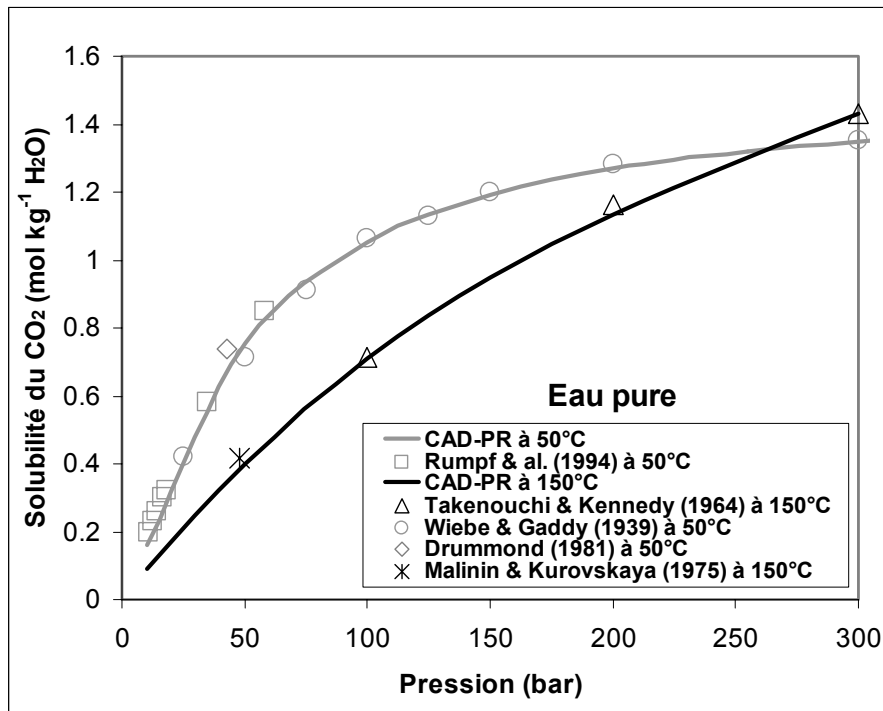
Dans les Tableaux III.3 et III.6 à III.7 (voir paragraphe III.2.2.3), on montre à quel pourcentage relatif nos calculs sont ajustés aux données expérimentales. Dans ces tableaux, on mentionnera par « ERM », l'erreur relative moyenne en valeur absolue définie par :

$$ERM(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left( \frac{([CO_2^*]_{calc} - [CO_2^*]_{exp})}{[CO_2^*]_{exp}} \right)$$

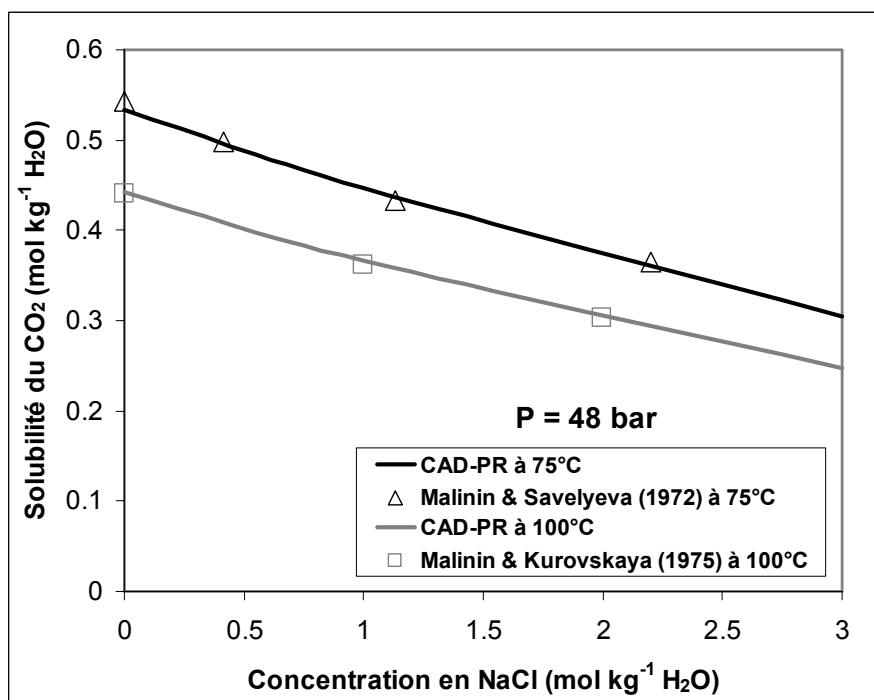
où  $[CO_2^*]_{calc}$ ,  $[CO_2^*]_{exp}$  représentent respectivement les molalités de CO<sub>2</sub> dissous calculées et expérimentales et N, le nombre de points expérimentaux. Le Tableau III.3 indique les déviations relatives moyennes entre solubilités calculées et expérimentales du CO<sub>2</sub> à 1 bar et à 48 bar. Le Tableau III.6 fait référence aux données de Rumpf et al. (1994) avec des salinités de 4 à 6 moles par kilogramme d'eau et des pressions inférieures à 100 bar. Le Tableau III.7 exprime nos résultats comparés aux mesures de Drummond (1981). Notre ajustement est qualitativement bon. Nos calculs sont ajustés à l'ensemble des données de calibration à un pourcentage relatif inférieur à 10%.

**Tableau III.3.** Erreurs relatives moyennes entre solubilités du CO<sub>2</sub> calculées et expérimentales dans les solutions de NaCl.

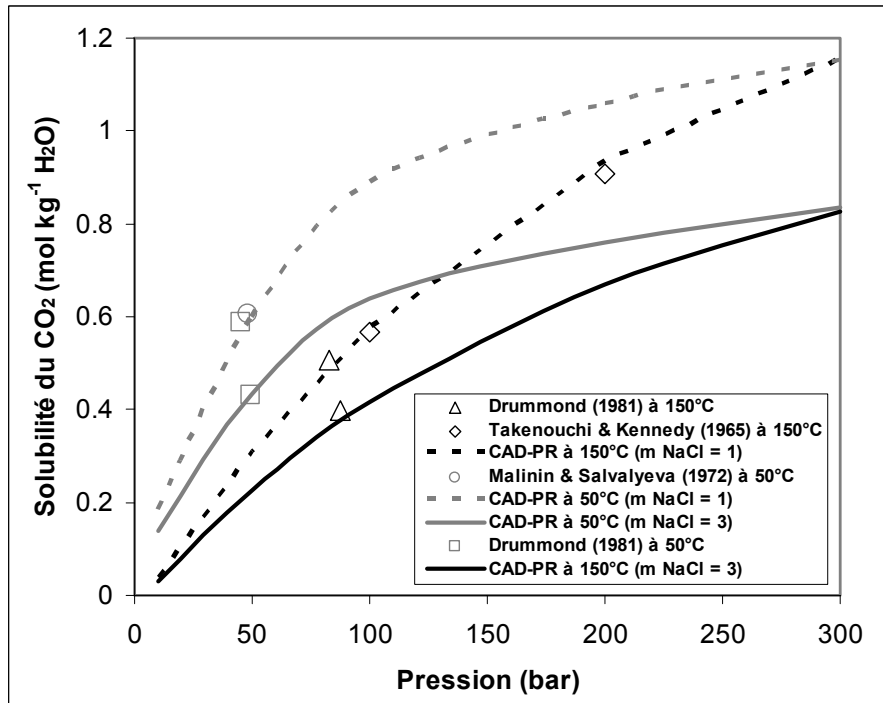
Température (K)	Pression (bar)	Molalité NaCl (mol/kg)	CAD-PR	Référence
			ERM (%)	
25	1	0,1 – 4	2,23	Markham et Kobe (1941)
25	1	0 – 3	2,16	Harned et Davis (1943)
25	48	0 – 5,04	2,32	Malinin et Kurovskaya (1975)
100	48	0 – 5,91	2,05	Malinin et Kurovskaya (1975)
150	48	0 – 5,75	1,02	Malinin et Kurovskaya (1975)



**Figure III.7.** Solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression dans l'eau pure. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 50 et 150°C.



**Figure III.8.** Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de NaCl en fonction de la concentration en NaCl de la solution, à 48 bar. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 75 et 100°C.



**Figure III.9.** Solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression dans les solutions de NaCl de 1 et 3 m. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 50 et 150°C.

### CHAPITRE III – SOLUBILITE DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES SOLUTIONS SALEES

La Figure III.10 illustre la variation de la solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la nature et de la concentration du sel en solution à 25 °C et 1 bar. On observe dans tous les cas une diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> avec l'augmentation de la salinité de la solution. On note, de plus, qu'à force ionique constante, la solubilité du dioxyde de carbone dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) diffère de celle dans une solution de chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>) ou de chlorure de potassium (KCl) (Figure III.10).

Comme précédemment dans les solutions de chlorure de sodium, on a alors procédé à un ajustement de la constante apparente d'équilibre du CO<sub>2</sub> entre la phase gazeuse et la solution aqueuse dans les solutions de chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>, sel divalent) à partir des jeux de données expérimentales inventoriés dans le système CO<sub>2</sub>-eau-CaCl<sub>2</sub> (voir Tableau II.6). Les valeurs numériques des coefficients obtenus sont donnés dans le Tableau III.4. La Figure III.11 présente le calcul de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution de chlorure de calcium avec le modèle CAD-PR ajusté sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>. Les calculs sont ajustés aux données expérimentales.

Dans le paragraphe III.2, d'autres données analytiques mesurées dans des saumures naturelles seront comparées à nos calculs.

**Tableau III.4.** Valeurs numériques des coefficients de régression de la constante apparente de dissolution de CO<sub>2</sub> dans le système CO<sub>2</sub>-eau-CaCl<sub>2</sub>

Indice des coefficients a <sub>i</sub>	valeurs
0	-0,4084
1	4430,118
2	-977652,3
3	-0,0035
4	1,809392
4	-1329,823
6	230273,84
7	0,597082
8	-0,15144691

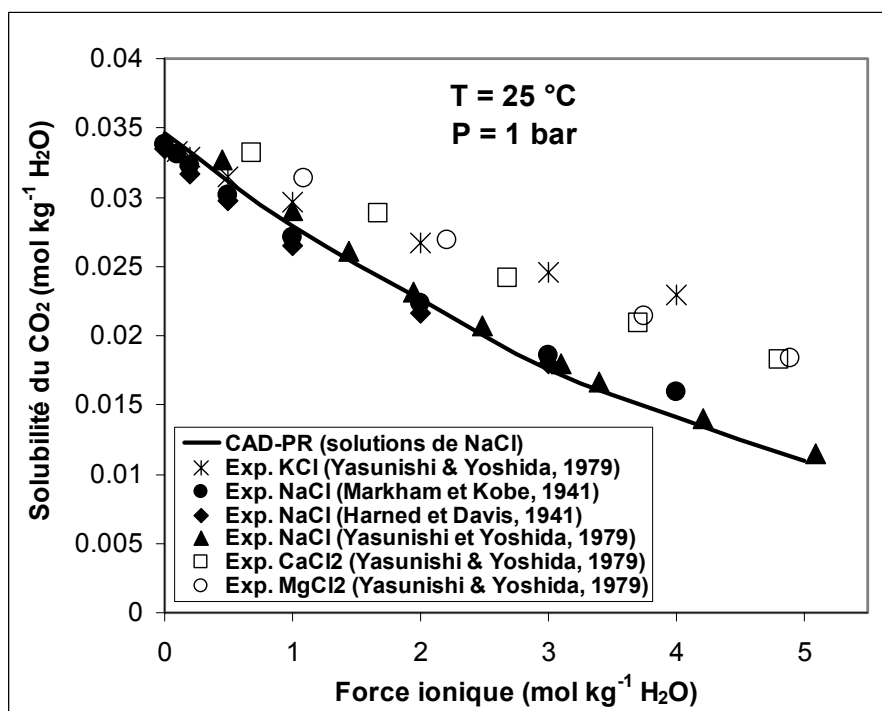


Figure III.10. Solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la force ionique (en mol/kg H<sub>2</sub>O). Comparaison des calculs aux données expérimentales à 25°C.

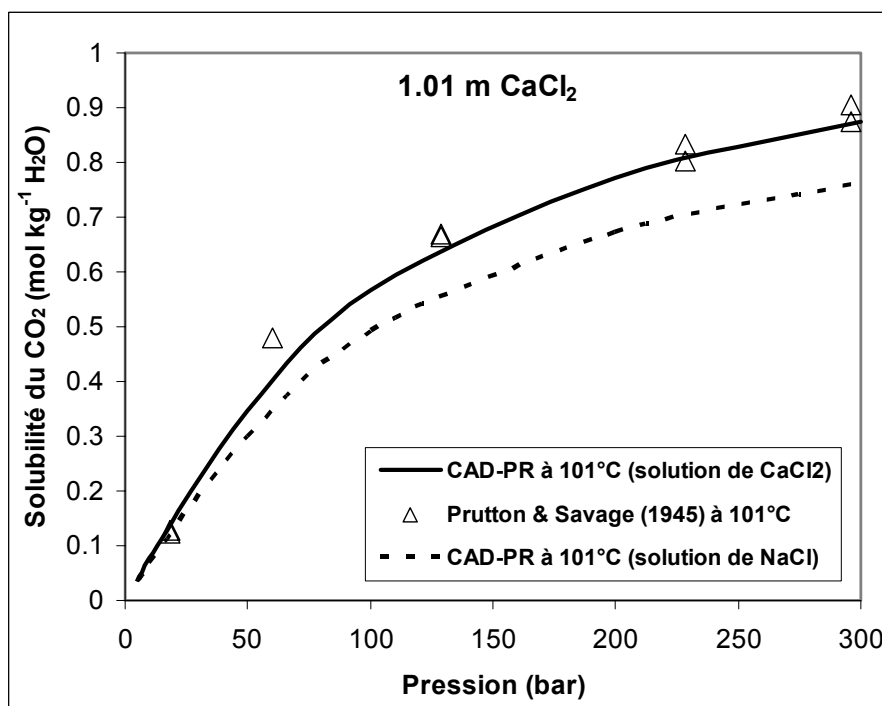


Figure III.11. Solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression dans une solution de CaCl<sub>2</sub> de 1.01 M. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 101°C.



## III-2 Discussion : validation du modèle

Afin de conforter la validité du modèle CAD-PR, nous montrons ici comment le modèle rend compte d'autres données de solubilité de CO<sub>2</sub> dans des solutions mixtes d'électrolytes de salinité équivalente à celle de l'eau de mer (mesurées au BGS). Nos calculs de solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau pure comme dans les solutions de NaCl seront ensuite comparés à ceux effectués à partir de deux autres modèles issus de la littérature (SW et Duan).

### III-2.1 Calcul de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les saumures naturelles

Le *British Geological Survey* (BGS) a mesuré, sous diverses conditions de température et de pression, la solubilité de CO<sub>2</sub> dans une eau synthétique représentant l'eau de l'aquifère Utsira à Sleipner (Tableau III.5). L'eau du BGS est baptisée « *Synthetic Utsira Porewater* » (SUP) (voir Tableau I.3).

Ces données ne sont pas assimilables aux données expérimentales de la littérature car il n'existe pas de mesures de la solubilité dans les solutions mixtes d'électrolytes à basse température pour une pression modérée (40°C et 100 bar). Toutefois, une comparaison est possible à partir des données de Teng et Yamasaki (1998) (Figure III.12). Ces auteurs ont mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> liquide dans l'eau de mer à basse température et haute pression, mesure appropriée dans une perspective de stockage de CO<sub>2</sub> dans les océans.

On peut constater qu'entre 30 et 90°C, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans SUP diminue (Figures III.13 à III.15). On observe que les données expérimentales sont bien reproduites par les calculs réalisés à l'aide du modèle CAD-PR, dans la calibration faite pour NaCl (Eq.III.21 et Tableau III.2) (Figures III.13 à III.15). L'écart entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées est compris entre 5 % et 12 %, ce qui est satisfaisant pour une solution salée équivalente à celle de l'eau de mer ( $I = 0,7$ ). On peut noter que l'erreur de mesure, dans certains cas, est susceptible d'expliquer l'écart entre mesures et modèle (*e.g.*, dégazage partiel en fin d'expérience, ou encore atteinte incertaine de l'équilibre). Il est regrettable, à cet égard, que les expériences du BGS (comme la plupart des expériences de la littérature) n'aient pas permis d'évaluer l'erreur expérimentale liée à ces mesures.

Ainsi, la méthode CAD-PR permet de calculer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure, dans les solutions de NaCl jusqu'à des forces ioniques élevées comme dans les solutions mixtes d'électrolytes dominées par NaCl.

CHAPITRE III – SOLUBILITE DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES SOLUTIONS SALEES

**Tableau III.5.** Synthèse des expériences de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de formation synthétique d'Utsira (SUP).

Numéro de l'échantillon	Température (°C)	Pression (MPa)	% massique du CO <sub>2</sub> (g CO <sub>2</sub> par 100g de solution)
901/1	50	10	3,90
903/1	70	10	2,55
903/2	70	10	2,84
903/3	70	10	3,01
903/4	70	10	3,06
907/1	37	10	3,91
907/2	35	10	3,98
909/1	70	8	2,85
909/2	70	8	2,77
928/1	37	8	4,09
928/2	37	8	4,15
928/3	37	12	4,78
938/1	18	10	5,47
940/1	50	8	3,69
940/2	50	8	3,82
940/3	70	12	3,34
940/4	70	12	3,54
943/1	80	10	3,06
943/2	80	10	3,34
943/3	18	10	5,07
945/1	37	9	4,47
945/2	37	11	4,98
945/3	50	12	4,48
947/1	50	12	4,40
947/2	37	12	4,35
947/3	70	11	3,65
947/4	70	9	3,38
999/1	37	8	4,07
999/2	37	8	4,07
999/3	37	8	3,89
999/4	37	12	4,54
1003/1	37	10	4,35
1003/2	37	10	4,41
1003/3	37	10	4,40
1003/4	37	12	4,66

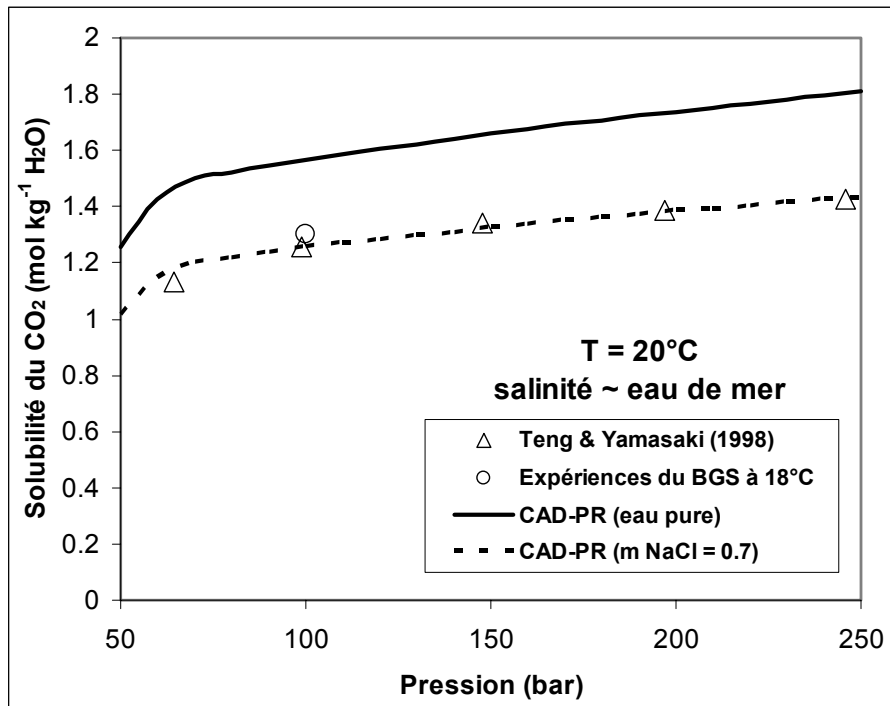


Figure III.12. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer en fonction de la pression. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 20°C.

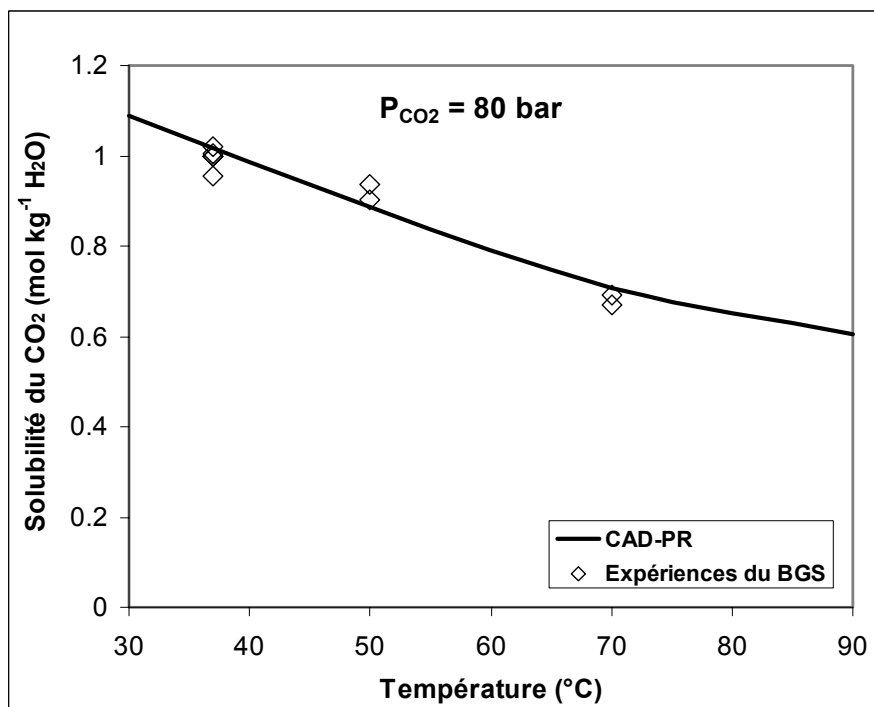
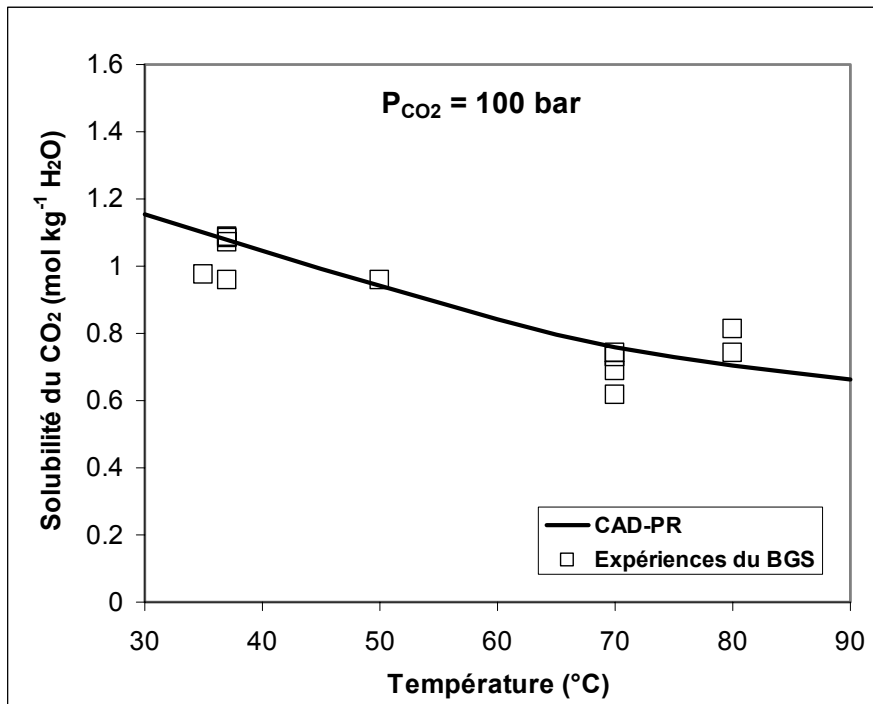
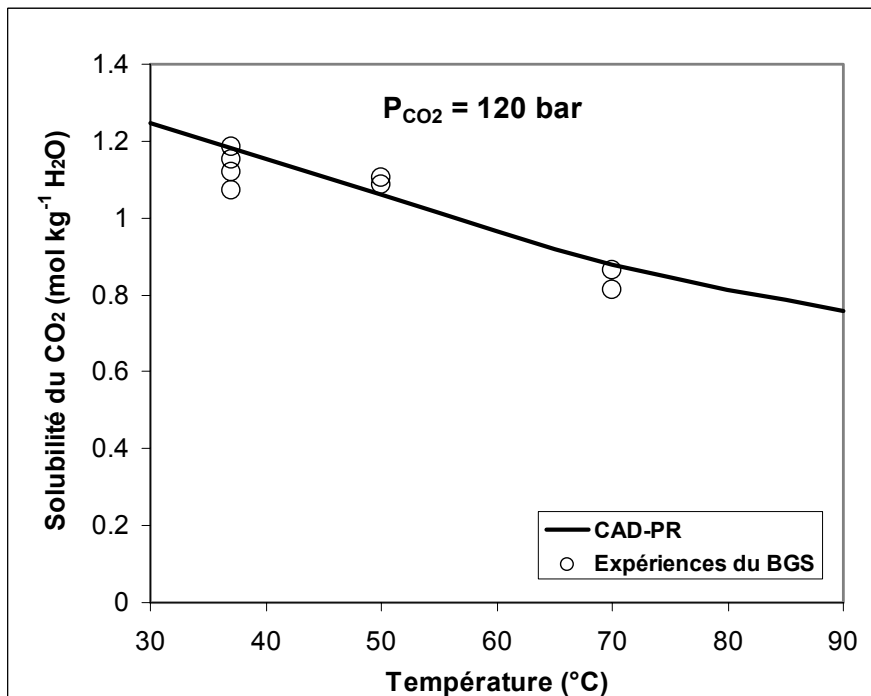


Figure III.13. Calcul de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de SUP en fonction de la température à 80 bar. Les points représentent les résultats expérimentaux fournis par le BGS.



**Figure III.14.** Calcul de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de SUP en fonction de la température à 100 bar. Les points représentent les résultats expérimentaux fournis par le BGS.



**Figure III.15.** Calcul de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de SUP en fonction de la température à 120 bar. Les points représentent les résultats expérimentaux fournis par le BGS.

### III-2.2 Comparaison des performances de différents modèles

L'objectif de ce paragraphe est de comparer la performance de notre modèle, baptisé CAD-PR avec deux autres modèles pour le calcul de solubilité de CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium à haute pression et haute température. Plusieurs modèles ont été décrits dans la littérature pour restituer les propriétés de systèmes comportant une phase aqueuse contenant des sels en équilibre avec une phase vapeur.

Parmi ces modèles, deux approches différentes du calcul de la solubilité de gaz en solution électrolytique à haute pression et haute température sont présentées ici. D'une part, Soreide et Whitson (1992) ont proposé une approche simple en adaptant l'équation d'état cubique proposée par Peng et Robinson (1980) et en incluant les effets de salinité de la phase aqueuse. D'autre part, le travail de Duan et Sun (2003) couplant l'équation d'état de Duan et al. (1992b) avec le modèle de Pitzer sera rapporté. Le modèle semi-empirique introduit par Pitzer (1973) a connu un remarquable succès pour la représentation des propriétés thermodynamiques d'électrolytes dans des systèmes aqueux complexes jusqu'à des forces ioniques élevées et sur un large domaine de température et de pression permettant une prévision correcte des solubilités de minéraux (Harvie et Weare, 1980). Ce modèle a aussi prouvé sa validité dans la représentation de propriétés thermodynamiques d'électrolytes faibles en incluant des systèmes contenant une paire d'ions neutre. Nous verrons que ce couplage permet de calculer la solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de chlorure de sodium à hautes pressions et températures.

#### III-2.2.1 Le modèle de Soreide et Whitson

On rappelle qu'une méthode hétérogène consiste à utiliser deux équations d'état (voir paragraphe II.4) : une pour chacune des deux phases en présence. Ainsi, Soreide et Whitson (1992) ont proposé un modèle basé sur l'équation de Peng et Robinson (1980).

Peng et Robinson proposent en 1980 deux modifications par rapport à la version originale de leur équation d'état, pour représenter l'interaction particulière des molécules d'eau qui détermine le comportement de la phase aqueuse dans les mélanges binaires eau-gaz. D'une part, ils introduisent un terme  $\alpha$ , intervenant dans l'expression de la constante « a » de l'équation d'état, spécifique pour l'eau, qui améliore le calcul de la pression de vaporisation de l'eau. D'autre part, deux types de paramètres d'interaction binaire sont proposés pour les mélanges binaires eau-gaz, des paramètres d'interaction binaire constants pour la phase non aqueuse et des paramètres d'interaction binaire fonction de la température pour la phase aqueuse.

L'objectif de Soreide et Whitson (1992) fut de proposer une approche simple et nouvelle pour le calcul des solubilités mutuelles dans des mélanges eau salée – gaz à hautes pressions et hautes températures en adaptant l'équation d'état cubique proposée par Peng et Robinson (1980) pour inclure les effets de salinité dans la phase aqueuse. Pour cela, ils ont apporté deux modifications : d'une part ils ont modifié le terme attractif de l'équation d'état, spécifique pour l'eau dans la phase aqueuse salée, pour reproduire au mieux la tension de vapeur de l'eau ; d'autre part, ils ont proposé des coefficients d'interaction binaire différents selon la nature de la phase, et fonction de la température et de la salinité :

$$\alpha_{H_2O}^{1/2} = 1 + 0.4530 \left[ 1 - T_{r,H_2O} \left( 1 - 0.0103 c_s^{1.1} \right) \right] + 0.0034 \left( T_{r,H_2O}^{-3} - 1 \right) \quad (\text{Eq.III.27})$$

et :

$$k_{ij}^{aq} = A_0 (1 + \alpha_0 c_s) + A_1 T_{r,i} (1 + \alpha_1 c_s) + A_2 T_{r,i}^2 (1 + \alpha_2 c_s) \quad (\text{Eq.III.28})$$

où l'indice i représente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S ; l'indice j, l'eau salée et c<sub>s</sub> est le contenu en sel (ici NaCl), exprimé en molalité. Les paramètres A<sub>k</sub>, et α<sub>k</sub> sont des coefficients empiriques et T<sub>r,i</sub> est la température réduite de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S. Les paramètres k<sub>ij</sub><sup>aq</sup> ont été calculés pour les binaires eau/saumure - CO<sub>2</sub>, à partir des données expérimentales de Wiebe and Gaddy (1940, 1941), Prutton and Savage (1945), Takenouchi and Kennedy (1964) et Yasunishi and Yoshida (1979). Ainsi, les auteurs proposent une corrélation qui permet de caractériser des mélanges contenant un gaz tel que CO<sub>2</sub>, ou H<sub>2</sub>S en présence d'une solution de chlorure de sodium. Pour le binaire CO<sub>2</sub>/eau salée (NaCl), sur l'intervalle 14 bar < P < 970 bar et 150°C < T < 350°C, et sur la gamme 25 bar < P < 620 bar et 12°C < T < 350°C pour le binaire CO<sub>2</sub>/eau, ils donnent :

$$k_{CO_2, \text{eau}_\text{salée}}^{aq} = -0.31092 \left( 1 + 0.15587 c_s^{0.7505} \right) + 0.23580 T_{r,CO_2} \left( 1 + 0.17837 c_s^{0.979} \right) - 21.2566 T_{r,CO_2}^2 \cdot \exp \left( -6.7222 T_{r,CO_2} - c_s \right) \quad (\text{Eq.III.29})$$

Un exemple de calcul sera montré pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (Figures III.16 et III.17).

### III-2.2.2 Le modèle de Duan et Sun

Le modèle de Duan et Sun (2003) utilise (1) l'équation d'état de Duan et al. (1995) applicable au système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl pour représenter la phase vapeur ; (2) un modèle d'interaction ionique basé sur les équations de Pitzer paramétrées pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (Duan et Sun, 2003) pour la phase liquide aqueuse. Cette méthode sera désignée par "modèle Duan".

Dans l'approche de Duan et Sun (2003), le potentiel chimique de CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur est calculé à partir d'une équation d'état spécifique (Duan et al. 1992b), le potentiel chimique de CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse est décrit par le modèle d'interaction ionique (Pitzer, 1973, et voir Eq.II.90). Ainsi, ce modèle est utilisé pour calculer le coefficient d'activité de CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse salée :

$$\ln \gamma_{CO_2} = \sum_c 2\lambda_{CO_2-c} [E_c] + \sum_a 2\lambda_{CO_2-a} [E_a] + \sum_c \sum_a \zeta_{CO_2-c-a} [E_c] [E_a] \quad (\text{Eq.III.30})$$

où λ<sub>CO<sub>2</sub>-c</sub> et λ<sub>CO<sub>2</sub>-a</sub> sont des paramètres d'interaction binaires et ζ<sub>CO<sub>2</sub>-c-a</sub>, des paramètres d'interaction ternaire, [E<sub>c</sub>] et [E<sub>a</sub>] désignent les molalités d'un cation et d'un anion, respectivement. Ces paramètres dépendent de la température et de la pression totale (Pitzer et al., 1984). Ils sont représentés par la fonction empirique suivante :

$$\begin{aligned} \text{par}(T, P) = & p_1 + p_2 T + \frac{p_3}{T} + p_4 T^2 + p_5 (630 - T) + p_6 P \\ & + p_7 P \ln T + p_8 \frac{P}{T} + p_9 \frac{P}{(630 - T)} + p_{10} \frac{P^2}{(630 - T)^2} \end{aligned} \quad (\text{Eq.III.31})$$

Les coefficients  $p_i$  ont été évalués à partir du plus grand nombre de données expérimentales possible sur le domaine 273-533 K, 0-2000 bar et 0-4 M NaCl. Du fait du manque de données expérimentales dans les systèmes CO<sub>2</sub> - eau - sels (voir Tableau II.6), le modèle proposé par Duan et Sun (2003) a été ajusté sur les mesures de solubilité dans le système CO<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O (Wiebe and Gaddy, 1939, 1940; Malinin, 1959; Todheide and Franck, 1963; Takenouchi and Kennedy, 1964, 1965; Zawisza and Malesinska, 1981; Müller *et al.*, 1988; King *et al.*, 1992; Markham and Kobe, 1941; Harned and Davis, 1943; Ellis and Golding, 1963; Malinin and Savelyeva, 1972; Malinin and Kurovskaya, 1975; Gehrig, 1980; Drummond, 1981; Nighswander *et al.*, 1989; Rumpf *et al.*, 1994; Prutton and Savage, 1945).

Cependant, dans le but de traiter des systèmes plus complexes, Duan et Sun ont inclus Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans leur modèle en faisant l'approximation que tous les paramètres d'interaction binaire CO<sub>2</sub>-cation monovalent et CO<sub>2</sub>-cation bivalent et tous les paramètres d'interaction ternaires étaient respectivement égaux à ceux pour NaCl soit  $\lambda_{CO_2-Na}$ ,  $2\lambda_{CO_2-Na}$  et  $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$  (Duan et al., 1992a). Cette approche s'est avérée adaptée pour prévoir la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de CaCl<sub>2</sub> ou des saumures à hautes pressions.

### III-2.2.3 Avantages et inconvénients des trois modèles considérés

Les équations de Duan et Sun (2003) et celles de Soreide et Whitson (1992) ont été utilisées pour calculer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et dans des solutions de NaCl ; ces modèles sont désignés par « modèle Duan » et « modèle SW » respectivement (Figures III.16 et III.17).

Les Tableaux III.6 et III.7 illustrent à quel pourcentage relatif les calculs sont ajustés aux données expérimentales pour chacun des trois modèles. Dans ces tableaux, on a mentionné par « ERM (%) », l'erreur relative moyenne en valeur absolue Le Tableau III.6 fait référence aux données de Rumpf et al. (1994) avec des salinités de 4 à 6 moles par kilogramme d'eau et des pressions inférieures à 100 bar. Le Tableau III.7 exprime les résultats de calculs comparés aux mesures de Drummond (1981).

Le modèle Duan permet de reproduire les données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub> avec une remarquable précision (Figures III.16 et III.17, Tableaux III.6 et III.7). Les solubilités calculées avec le modèle SW s'écartent des données expérimentales dans l'eau pure et dans les solutions de NaCl (Tableau III.7).

Les calculs effectués avec le modèle SW sont peu satisfaisants, le domaine d'étude est hors du domaine de définition. Le modèle SW surestime la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure à 50°C et à haute pression (> 100 bar) de plus de 10% (Figure III.16). Le modèle SW décrit mal l'effet d'une augmentation de concentration en NaCl (Tableau III.7). Il est montré que ce modèle sous-estime l'effet de dégazage (effet de « *salting out* ») sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de NaCl à haute pression de plus de 20% (Figures III.16 et III.17).

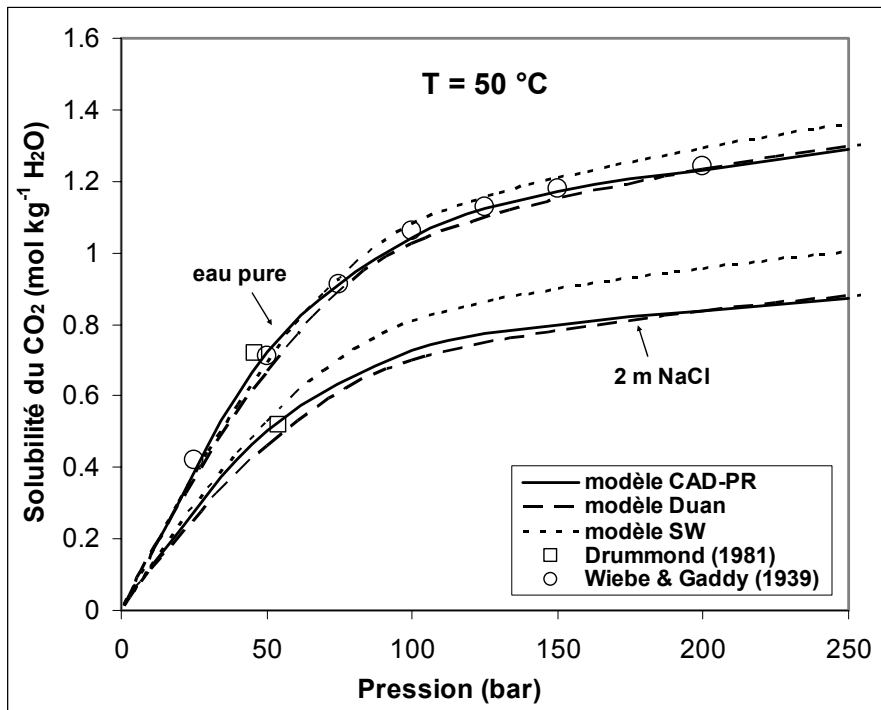


Figure III.16. Solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 50°C. Comparaison des modèles et des données.

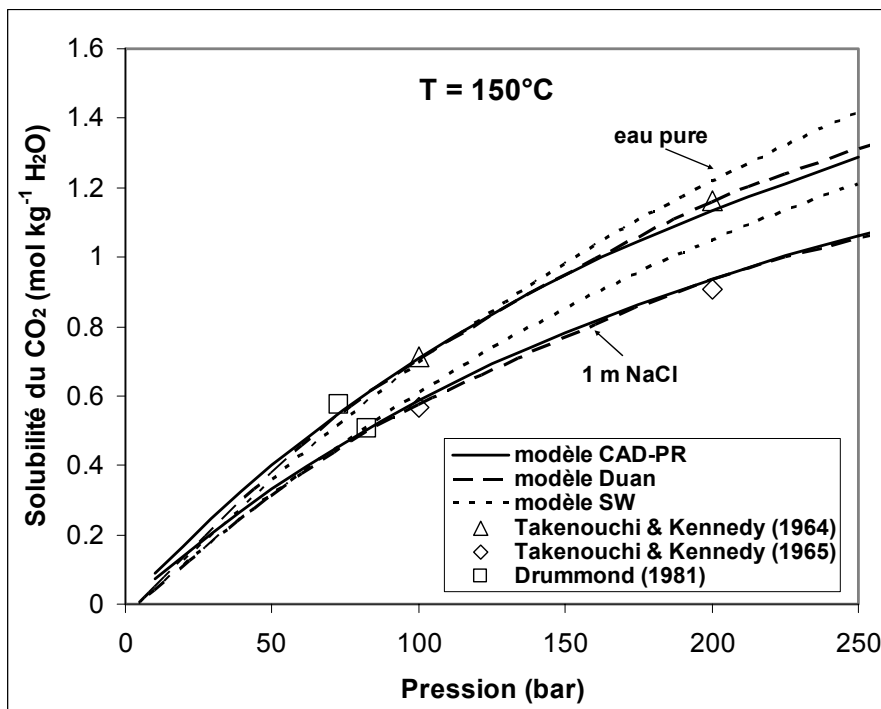


Figure III.17. Solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 150°C. Comparaison des modèles et des données.



**Tableau III.6.** Erreurs relatives moyennes entre solubilités calculées et expérimentales (Drummond, 1981) du CO<sub>2</sub> dans les solutions de NaCl.

Température (°C)	Pression (bar)	Molalité NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	SW	Duan	CAD-PR
			ERM (%)		
30,7 – 291	38,59 – 169,02	0	10,09	6,77	5,33
26,9 – 291	41,65 – 186,98	1	6,61	5,19	5,5
27,7 – 290,2	42,21 – 196,71	2	8,6	4,51	5,87
27 - 285	39,96 – 185,14	3	15,71	9,38	6,49
27 - 265	36,6 – 148,39	4	31,34	9,07	8,43

**Tableau III.7.** Erreurs relatives moyennes entre solubilités calculées et expérimentales (Rumpf et al., 1994) du CO<sub>2</sub> dans les solutions de NaCl.

Température (°C)	Pression (bar)	Molalité NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	SW	Duan	CAD-PR
			ERM (%)		
40	4,67 – 69,17	3,997	29,08	3,72	3,92
40	6,02 – 84,27	5,999	47,72	3,53	2,08
60	6,25 – 96,42	3,997	29,09	4,23	4
60	8,2 – 86,7	5,999	49	3,32	3,36
80	8,17 – 96,37	4,001	28,27	5,18	2,58
80	9,97 – 90,44	5,999	50,13	5,04	5,71
120	1,69 – 93,28	4,003	27,5	5,92	4,29
120	1,51 – 91,35	5,999	50,94	5,51	10,78
140	3,01 – 86,71	4,003	26,94	10,22	6,36
140	2,75 – 92,01	5,999	49,57	7,31	11,35
160	5,15 – 90,48	4,003	25,67	22,32	7,96
160	4,71 – 89,81	5,999	49,39	13,22	15,4

Avec les modèles SW, Duan et CAD-PR, on parlera de corrélations de données qui ne devrait pas permettre des prédictions d'équilibres liquide-vapeur.

L'avantage du modèle SW est d'être simple et rapide à mettre en œuvre. Cependant, on notera que les corrélations établies par ces auteurs sont limitées, dans le cas de systèmes électrolytiques, au traitement d'équilibres liquide-vapeur en présence de NaCl exclusivement. De plus, deux types de paramètres d'interaction binaire sont proposés, un pour la phase non aqueuse et l'autre pour la phase aqueuse. Cette procédure représente un avantage empirique, mais l'utilisation de deux valeurs différentes pour la constante « a » de l'équation d'état peut conduire à une incohérence thermodynamique (Robinson et al., 1985). Le modèle SW est simple mais d'application limitée.

Les données expérimentales reportées sur les Figures III.16 et III.17 sont dans la base de calibration des deux modèles CAD-PR et Duan. En effet, on rappelle que les paramètres de Pitzer utilisés par le modèle Duan ont été ajustés sur ces données. Les calculs menés avec les modèles CAD-PR et Duan sont globalement satisfaisants. En comparant les deux modèles entre eux, on montre quels sont leurs avantages / inconvénients respectifs.

Le couplage, proposé par Duan et Sun (2003), d'une équation d'état avec le modèle de Pitzer présente l'avantage d'utiliser le modèle semi-empirique introduit par Pitzer (1973) qui a connu un remarquable succès pour la représentation des propriétés thermodynamiques d'électrolytes dans des systèmes aqueux complexes jusqu'à des forces ioniques élevées. On remarquera que ce modèle fait intervenir des paramètres d'interaction fonctions de la pression ainsi que des paramètres d'interaction ternaire. Il est très demandeur en données expérimentales du fait du nombre élevé de paramètres à définir.

Le modèle proposé ici (baptisé CAD-PR) a été ajusté sur les données expérimentales reportées sur les Figures III.16 et III.17 et permet donc de calculer la solubilité du CO<sub>2</sub> avec une grande précision. Ce modèle est, dans son domaine de définition, très satisfaisant et exige moins de paramètres que le modèle Duan. La phase vapeur est décrite à l'aide d'une équation d'état cubique (Peng-Robinson EOS). Nous avons utilisé la constante apparente de dissolution de CO<sub>2</sub> (déterminée dans cette étude) ainsi que le volume molaire partiel à dilution infinie du CO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse, aux température et pression désirées, pour calculer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau et des saumures. L'avantage essentiel de l'utilisation de la constante apparente de dissolution est sa simplicité. En ce qui concerne les solutions d'électrolytes, elle a en outre l'avantage, comme nous le verrons plus loin, de pouvoir s'adapter relativement facilement aux méthodes déjà existantes de description des équilibres ioniques.

### III-3 Application : description phénoménologique de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les conditions du piégeage

Dans la perspective d'un piégeage de CO<sub>2</sub> au sein d'aquifères profonds et salés (chapitre I), on pourra chercher à maximiser la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau. Les modèles et les figures présentés dans ce chapitre aident à effectuer ce choix. De manière générale, la solubilité de CO<sub>2</sub> augmente avec la pression totale et passe par un maximum en fonction de la température. Une augmentation de salinité de l'eau diminue la solubilité du dioxyde de carbone de façon significative : ceci se traduit par un effet de « *salting-out* ».

Parmi les questions posées par le procédé d'injection du gaz, il y a tout d'abord la connaissance de l'influence relative de la pression et de la température sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau. Pour une température donnée, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau augmente avec une élévation de pression (Figure III.18). En revanche, pour une pression donnée, la solubilité du gaz ne diminue pas nécessairement avec une augmentation de la température. A pression donnée, la solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau passe par un minimum lorsque la température augmente entre 25 et 300°C, environ 120 °C pour une pression de 150 bar, 80 °C pour 250 bar. Pour les pressions supérieures à 100 bar, au-delà du minimum local, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau croît avec la température, atteignant ainsi des valeurs plus fortes à haute température qu'à faible température. Enfin, le minimum de solubilité est atteint pour des températures de plus en plus basses lorsque la pression augmente (Figure III.18). Donc, le taux d'augmentation de la solubilité avec la pression diminue significativement avec l'augmentation de pression. Ce comportement est dû aux propriétés du CO<sub>2</sub> (Span et Wagner, 1996). Dans le cadre de notre étude, aux conditions P/T de 40-150°C et 70-300 bar, l'effet de la pression est généralement plus sensible que celui de la température. Il est à noter toutefois que pour des pressions intermédiaires de 50 et 100 bar, il y a une réduction importante de la

solubilité avec la température alors que pour des pressions extrêmes (10 ou 200 bar) la diminution est plus progressive, au-delà de 20 à 30 °C.

Dans les solutions de chlorure de sodium, en fonction de la pression et de la température, les mêmes tendances sont observées que pour le système binaire CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O. De plus, une augmentation de salinité de l'eau diminue la solubilité du dioxyde de carbone de façon significative : ceci se traduit par un effet de rejet de gaz « *salting-out effect* ». Ainsi, à la pression partielle de CO<sub>2</sub> de 1 bar et à 25°C, la solubilité est égale à 0.034 mol.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O dans l'eau pure et est égale à 0.0085 mol.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O dans une solution aqueuse de NaCl de concentration 6 mol.kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O. L'effet de la salinité sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les eaux de formation est illustré sur la Figure III.19. Les eaux de formation contiennent des solutés, et leur présence diminue la solubilité des gaz légers comme CO<sub>2</sub>. Ainsi la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les saumures diminue de cinq fois pour une augmentation de la salinité de 0% à 30%.

Ainsi, si les caractéristiques de l'eau de formation *in situ* (pression, température et salinité) sont connues, le contenu de CO<sub>2</sub> à saturation en phase aqueuse peut être estimé en utilisant le modèle CAD-PR. On peut calculer que, à 0°C et 250 bar, on peut dissoudre environ 100 kg de CO<sub>2</sub> par tonne d'eau saturée en CO<sub>2</sub> (conditions océaniques). Cette quantité chute à 25 kg.t<sup>-1</sup> à la même température et 10 bar. A 80 °C et 200 bar on peut dissoudre environ 45 kg de CO<sub>2</sub> par tonne d'eau. Néanmoins, on a besoin d'estimer la densité de l'eau de formation pour déterminer la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en solution dans un aquifère (voir chapitre V).

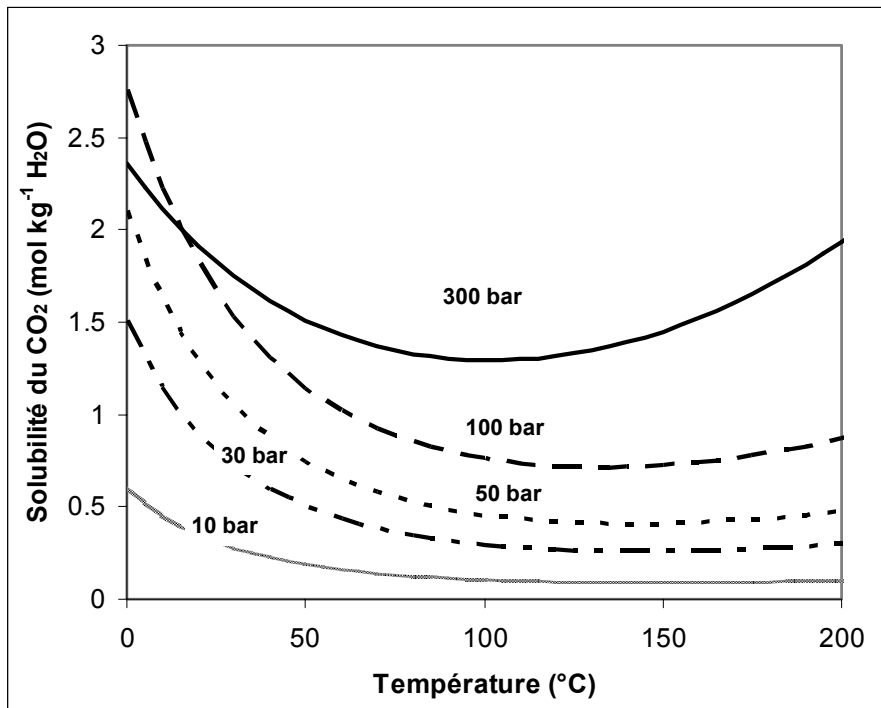


Figure III.18. Variation, en fonction de la température, de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure pour différentes conditions de pression.

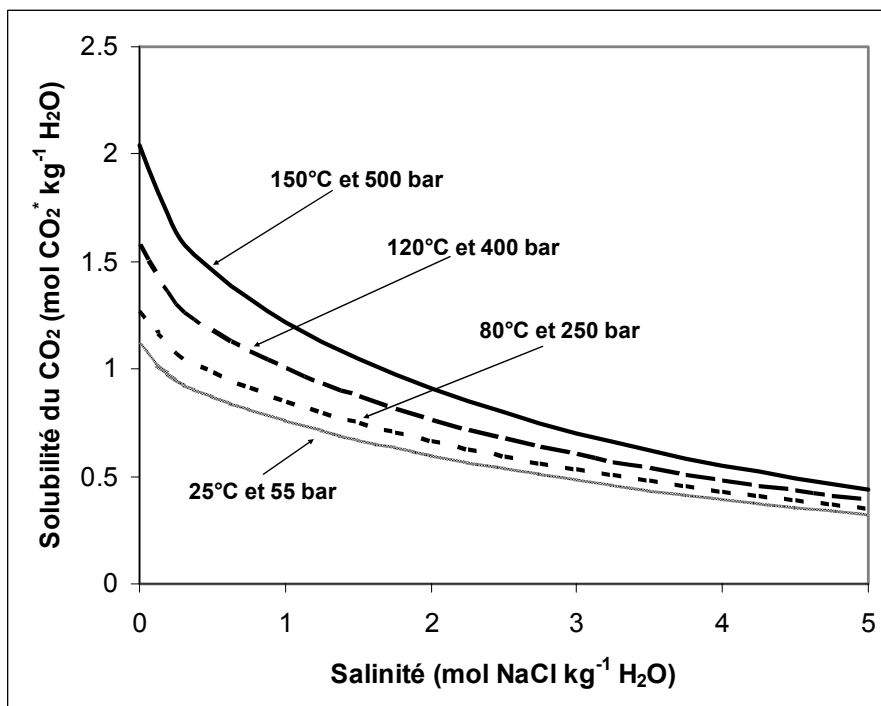


Figure III.19. Variation, en fonction de la force ionique de la solution, de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et les solutions de NaCl pour différentes conditions P/T représentatives des bassins sédimentaires.

### III-4 Conclusion

Connaissant les conditions de température, de pression et de salinité dans un réservoir donné, le modèle proposé (baptisé CAD-PR) permet de calculer la solubilité totale du CO<sub>2</sub>. Nous avons utilisé la constante apparente de dissolution de CO<sub>2</sub> (déterminée dans cette étude) ainsi que le volume molaire partiel à dilution infinie du CO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse, aux température et pression désirées, pour calculer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau et des saumures. La phase vapeur est décrite à l'aide d'une équation d'état cubique (Peng-Robinson EOS). L'avantage essentiel de l'utilisation de la constante apparente de dissolution est sa simplicité. En ce qui concerne les solutions d'électrolytes, elle a en outre l'avantage, comme nous le verrons plus loin, de pouvoir s'adapter relativement facilement aux méthodes déjà existantes de description des équilibres ioniques.

Une augmentation de la concentration en NaCl à température et à pression constantes est à l'origine d'une diminution de la solubilité du dioxyde de carbone dans la solution aqueuse de chlorure de sodium. Pour une température donnée, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau augmente avec une élévation de pression. Par contre, pour une pression donnée dans la gamme investiguée, la solubilité du gaz ne diminue pas nécessairement avec une augmentation de la température. Pour chaque courbe à pression constante, il existe un minimum en température, à environ 120 °C pour une pression de 150 bar, 80 °C pour 250 bar. Pour les pressions supérieures à 100 bar, au-delà du minimum local, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau croît avec une augmentation de la température.

Le modèle CAD-PR a été comparé à deux autres modèles, celui de Duan et Sun (Duan) et celui de Soreide et Whitson (SW). On retiendra en règle générale que le modèle CAD-PR est, dans son domaine d'application, très satisfaisant. Le modèle Duan met en jeu davantage de paramètres et il a fait largement ses preuves. En revanche, à haute pression, dans l'eau pure comme dans les solutions de NaCl, les solubilités du CO<sub>2</sub> calculées avec le modèle SW s'écartent rapidement des mesures expérimentales. Le modèle SW est beaucoup plus simple que les deux autres, mais d'application limitée.

La solubilité des gaz acides dans les solutions aqueuses apporte une complexité nouvelle, du fait qu'ils se comportent comme des électrolytes en milieux aqueux. Ainsi, au contact entre l'eau enrichie en CO<sub>2</sub> et la roche, il peut se produire des dissolutions ou des précipitations de minéraux. Nous verrons dans le chapitre suivant les équilibres en milieu aqueux qui régissent la dissociation du dioxyde de carbone dans le but de calculer la solubilité des carbonates de calcium dans les solutions aqueuses salées enrichies en dioxyde de carbone.



**CHAPITRE IV- SOLUBILITE DE LA CALCITE  
DANS LE CONTEXTE DE LA SEQUESTRATION  
GEOLOGIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE**





La solubilité des gaz acides dans les solutions aqueuses apporte une complexité nouvelle, du fait qu'ils se comportent comme des électrolytes en milieux aqueux. Ainsi, au contact entre l'eau enrichie en  $\text{CO}_2$  et la roche, il peut se produire des dissolutions ou des précipitations de minéraux.

Dissous dans les saumures naturelles du sous-sol, le dioxyde de carbone est susceptible d'entraîner des réactions avec les carbonates, par acidification des eaux de formation. Un des objectifs de la recherche sur la séquestration du  $\text{CO}_2$  dans les formations géologiques est de déterminer les effets possibles de ces interactions : effets positifs au cas où la capacité de séquestration offerte par la roche hôte se trouve augmentée (concept de « piégeage minéralogique ») ; effets négatifs, en revanche, si les réactions minérales sont une cause d'endommagement du réservoir (cimentations : risque pour l'injectivité ; dissolutions : risque de tassement).

Pratiquement tous les minéraux constitutifs des sédiments sont sensibles aux variations de pH induites par la solubilisation de  $\text{CO}_2$  dans les saumures interstitielles. Par des dissolutions, éventuellement accompagnées de précipitations (plus tard, ou ailleurs), ils répondent au déséquilibre créé par la solubilisation. Les carbonates y répondent avec une cinétique particulièrement rapide, susceptible d'entraîner des effets à court terme. Ils forment la matrice des roches carbonatées, mais seulement une part minoritaire (grains ou ciment) des roches gréseuses.

L'objectif de ce chapitre est de calculer la solubilité des carbonates de calcium dans les solutions aqueuses salées enrichies en dioxyde de carbone.

Dans la première partie de ce chapitre, on présentera les données de la littérature qui permettent d'établir l'effet de  $P_{\text{CO}_2}$  sur la solubilité de la calcite dans l'eau douce comme dans les solutions de NaCl.

Dans une deuxième partie, les résultats de ces études expérimentales à des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  élevées seront ensuite utilisées pour calculer le produit apparent de solubilité de la calcite à  $P_{\text{CO}_2}$  élevée et forte salinité aux conditions de température rencontrées dans les aquifères envisagés pour le stockage. Nous verrons que l'interprétation des expériences de dissolution de la calcite dans l'eau pure et les solutions concentrées de NaCl passe par le calcul des concentrations des espèces carbonatées à l'équilibre dans les solutions utilisées. Pour ce faire, nous aurons besoin de connaître les constantes apparentes de dissociation de l'acide carbonique dans les conditions expérimentales, et en particulier jusqu'à des  $P_{\text{CO}_2}$  de l'ordre de 100 bar.

Enfin, nos calculs de solubilité de la calcite permettront d'identifier et de quantifier les principaux paramètres qui contrôlent la solubilité de la calcite dans les saumures enrichies en dioxyde de carbone.

## IV-1 Revue bibliographique des mesures de solubilité de la calcite dans les solutions salées à $P_{CO_2}$ élevée

La solubilité de la calcite dans l'eau pure et les solutions de NaCl a été l'objet d'un grand nombre de publications depuis 1930. Ce paragraphe rend compte des données bibliographiques, qui permettent de mieux connaître la solubilité de la calcite, dans le contexte du piégeage, c'est-à-dire pour :

- des fortes salinités ( $I > 0,5$ ) généralement rencontrées dans ces milieux ;
- des très fortes  $P_{CO_2}$  liées à la séquestration géologique de ce gaz.

Les domaines couverts par les expériences sont donnés dans le tableau IV.1.

En premier lieu, dans les deux paragraphes suivants, on définira la solubilité de la calcite et on montrera comment elle est reliée aux paramètres mesurables du système carbonaté.

### IV-1.1 Définition de la solubilité de la calcite

La solubilité de la calcite, notée  $s_c$ , est la propriété de ce minéral à se dissoudre dans une solution aqueuse ou dans un acide. Mesurée dans une solution aqueuse donnée contenant  $[Ca^{2+}]_{initial}$ , elle peut être estimée d'après :

$$s_c = \Delta[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_{final} - [Ca^{2+}]_{initial} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Ainsi, dans les solutions de NaCl, la solubilité de la calcite est égale à la quantité en calcium total de la solution, notée  $Ca_T$  (en molalité).

D'un point de vue pratique, pour calculer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces du système des carbonates, on part de paramètres mesurables. Les quantités mesurées dans les expériences indiquées en IV.1.3 sont soit la concentration en calcium total de la solution ( $Ca_T$ ), soit l'alcalinité totale ( $A_T$ ), de laquelle on déduit l'alcalinité carbonatée ( $A_C$ ), la pression partielle de  $CO_2$  ( $P_{CO_2}$ ) qui est fixée tout au long de l'expérience, et le carbone inorganique total ( $T_{CO_2}$ ). Ils permettront d'exprimer la concentration de l'acide carbonique et des ions bicarbonate  $HCO_3^-$  et carbonate  $CO_3^{2-}$  en fonction des différents couples de paramètres mesurables (voir section IV.2).

### IV-1.2 Paramètres mesurables du système carbonaté

#### IV-1.2.1 Le pH

Le pH est défini par :

$$pH = -\log(H^+) \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Le pH est mesuré par le biais d'électrodes et il est nécessaire de préciser dans quelle échelle de référence il est donné, c'est-à-dire, quelle est la procédure d'étalonnage des électrodes. Fixer une échelle de pH c'est adopter une convention (Bates et Guggenheim, 1960). Le pH de

n'importe quelle solution est alors calculé par rapport à l'étalonnage de l'électrode avec le couple (solution 1, pH<sub>1</sub>). Seules les constantes stoechiométriques sont indépendantes de l'échelle de pH.

#### IV-1.2.2 Pression partielle de CO<sub>2</sub>(g)

Ce paramètre est utilisé lorsqu'on travaille en présence d'une phase gazeuse. Fixer P<sub>CO<sub>2</sub></sub> revient à supposer un milieu ouvert vis-à-vis du gaz, et communicant à une réserve « infinie » de celui-ci.

#### IV-1.2.3 Teneur totale en espèces carbonatées : T<sub>CO<sub>2</sub></sub>

Rappelons (voir aussi paragraphe II-2.2) que le carbone inorganique total (T<sub>CO<sub>2</sub></sub>) représente la totalité du dioxyde de carbone qui peut être obtenu à partir d'une solution si celle-ci a été acidifiée et du CO<sub>2</sub> résultant de la dissolution du gaz carbonique. Il est défini comme :

$$T_{CO_2} = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Ce paramètre caractérise le milieu sans phase gazeuse (milieu fermé). S'il n'y a pas de phase solide carbonatée, T<sub>CO<sub>2</sub></sub> est constante et les différents équilibres acido-basiques sont régis par le pH. Si, au contraire, il existe une phase solide carbonatée, alors les variations de T<sub>CO<sub>2</sub></sub> reflètent aussi la dissolution ou la précipitation des carbonates.

#### IV-1.2.4 Alcalinité carbonatée et alcalinité totale : A<sub>C</sub> et A<sub>T</sub>

L'alcalinité carbonatée est la quantité de bases dues aux espèces carbonatées. L'alcalinité carbonatée, notée A<sub>C</sub>, correspond à la quantité de H<sup>+</sup> susceptible d'être neutralisés par les espèces carbonatées :

$$A_C = [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{2-}] \quad (\text{Eq.IV.4})$$

L'alcalinité carbonatée dépend de la pression partielle du dioxyde de carbone, tandis que l'alcalinité totale (ici exprimée dans un contexte où le système carbonaté est seul) est constante :

$$A_T = A_C + A_w = [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Si A<sub>T</sub> est exprimée en unités gravimétriques (eq/kg sol), alors c'est une quantité indépendante de la température et de la pression. Ainsi, la valeur de A<sub>T</sub> dans des conditions *in situ* est égale à la valeur mesurée dans les conditions de laboratoire. Les variations de concentration des différentes espèces en fonction de la température et de la pression se compensent de sorte que A<sub>T</sub> reste inchangée. Contrairement à A<sub>T</sub>, A<sub>C</sub> n'est pas une quantité conservative même lorsqu'elle est exprimée en unités gravimétriques. Elle enregistre, par exemple, les dissolutions ou précipitations de minéraux carbonatés.

### IV-1.3 Données expérimentales de la littérature

Bien que de nombreuses études aient été consacrées à la solubilité des carbonates (surtout la calcite), le rôle exact de la pression partielle de gaz carbonique est encore peu étudié. Plummer et Busenberg (1982) ont montré que, dans une eau très peu minéralisée, l'augmentation de  $P_{CO_2}$  (avec  $0.003 < P_{CO_2} < 1$  atm) provoque une augmentation de la solubilité. Cependant, il convient de souligner que l'étude de la solubilité a été conduite à des  $P_{CO_2} < 1$  atm et, qu'à notre connaissance, il n'existe pas de mesures de la solubilité en solution aqueuse des carbonates autres que la calcite pour des  $P_{CO_2}$  supérieures à une atmosphère. En ce qui concerne les autres carbonates (dolomite, magnésite et sidérite), les données sont très peu nombreuses (limitées aux conditions de l'eau de mer). L'acquisition de données sous fortes  $P_{CO_2}$ , pour des carbonates comme la dolomite ou la sidérite, serait donc importante pour la caractérisation des effets à long terme induits par le stockage de ce gaz dans les formations géologiques.

La solubilité de la calcite dans l'eau aux conditions ambiantes a été largement étudiée. Miller (1952) a résumé la plupart des données existantes jusqu'alors et a mené les premières expériences de solubilité de la calcite à  $P_{CO_2}$  élevée jusqu'à 100°C. Ellis (1959 et 1963) a mesuré la solubilité de la calcite dans l'eau et les solutions de NaCl jusqu'à 300°C sous une  $P_{CO_2}$  de 12 à 62 bar. Segnit et al. (1962) ont mesuré la solubilité de la calcite dans l'eau entre 75 et 200°C sous des pressions partielles de  $CO_2$  jusqu'à 70 bar.

L'effet de la force ionique ( $0 < I < 6$  mol NaCl  $kg^{-1}$   $H_2O$ ) sur la solubilité de la calcite a été étudiée par Wolf et al. (1989) qui ont montré que son accroissement avait pour effet d'augmenter la solubilité de ce minéral pour des forces ioniques inférieures à 2 mol NaCl  $kg^{-1}$   $H_2O$ . Au-delà de cette force ionique ( $I > 2$  mol NaCl  $kg^{-1}$   $H_2O$ ), au contraire, ces auteurs ont mis en évidence une diminution de la solubilité de la calcite avec l'accroissement de la force ionique.

**Tableau IV.1.** Domaine d'études expérimentales réalisées sur la solubilité de la calcite dans l'eau pure et les solutions de NaCl à une  $P_{CO_2}$  supérieure à la  $P_{CO_2}$  atmosphérique (égale à  $10^{-3.5}$  bar).

Auteurs	Composition de la solution	Température (°C)	$P_{CO_2}$ (bar)
Segnit et al. (1962)	0-3 NaCl	75-200	1-60
Ellis (1959, 1963)	Eau pure 0-1 NaCl	100-350	1-62
Wolf et al. (1989)	0-6 NaCl 0-6 KCl	10-60	0,01
Miller (1952)	NaCl Eau de mer	0-100	1-100
He et Morse (1993)	0-5 NaCl plusieurs sels	0-90	1
Plummer et Busenberg (1982)	Eau pure	0-90	0,3-1

## IV-2 Calcul de la solubilité de la calcite dans les solutions aqueuses à $P_{CO_2}$ élevée

Pour parvenir à décrire le comportement de la calcite en présence d'une solution salée enrichie en  $CO_2$  dissous, et avec l'objectif général de comprendre quels sont les paramètres qui gouvernent sa solubilité, on a besoin d'interpréter les jeux de données expérimentales disponibles à l'aide des relations thermodynamiques.

La solubilité des minéraux est gouvernée par les lois d'action de masse qui dépendent à la fois de la nature du minéral, de la température, de la pression et des caractéristiques de la solution (pH,  $P_{CO_2}$ , force ionique, chimie de la solution...).

Considérons la réaction entre l'eau liquide, le gaz carbonique et la calcite, caractérisée par une constante apparente  $K_A^*$  :



$$K_A^* = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{P_{CO_2}} \quad (\text{Eq.IV.7})$$

Une autre expression de la même réaction globale fait intervenir la concentration de l'ion hydrogène et une constante apparente  $K_B^*$  qui dépend de T, de P et de I :



$$K_B^* = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]} \quad (\text{Eq.IV.9})$$

Ainsi, la solubilité de la calcite est favorisée par l'augmentation de la pression partielle de  $CO_2$  (Eq. IV.28) et tout aussi bien par l'augmentation de la concentration en ions hydrogène (c'est-à-dire la diminution du pH) (Eq.IV.30).

Dans le prochain paragraphe, les équilibres en milieu aqueux qui régissent le système carbonaté sont décrits dans le but de calculer la solubilité des carbonates de calcium dans les solutions aqueuses salées enrichies en dioxyde de carbone.

### IV-2.1 Equilibres chimiques dans le système $CO_2$ - $H_2O$ - $CaCO_3$

Le système carbonaté  $CO_2$ - $H_2O$ - $CaCO_3$  est régi par les équilibres suivants entre les espèces  $CaCO_3(s)$ ,  $CO_2(g)$ ,  $H_2O(aq)$ ,  $CO_2^*(aq)$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$  et  $H^+$ :



Notons que la réaction (Eq.IV.12) prend en compte l'hydratation de  $CO_2(aq)$  en  $H_2CO_3$ .

A l'équilibre, les activités de ces espèces intervenant dans la dissociation de l'acide carbonique comme de l'eau suivent la loi d'action de masse (voir Eq.A.108) et les constantes d'équilibre thermodynamiques  $K_1$ , la première constante de dissociation de l'acide carbonique ;  $K_2$ , la deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique ;  $K_w$ , la constante de dissociation de l'eau, et  $K_c$ , le produit de solubilité de la calcite s'expriment respectivement par :

$$K_1 = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(CO_2^*)(H_2O)} \quad (\text{Eq.IV.15})$$

$$K_2 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} \quad (\text{Eq.IV.16})$$

$$K_w = (OH^-)(H^+) \quad (\text{Eq.IV.17})$$

$$K_c = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \quad (\text{Eq.IV.18})$$

Les constantes thermodynamiques du système carbonaté  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_c$  sont connues (Plummer et Busenberg, 1982). Néanmoins on a besoin de calculer les coefficients d'activités pour calculer les concentrations des espèces carbonatées. Or on ne sait pas calculer les coefficients d'activité dans le système carbonaté à  $P_{CO_2}$  élevée et forte concentration (voir Annexe A). On propose alors d'utiliser des constantes apparentes ou stoechiométriques qu'on extrapolera à haute concentration.

Pour le système  $CO_2-H_2O$ , une étude bibliographique a montré la présence de données numériques dans les domaines de T, P et I qui nous intéressent.

## IV-2.2 Données sur les constantes apparentes de dissociation dans le système $CO_2-H_2O$

### IV-2.2.1 Constantes d'acidité du $CO_2$ dissous

Pour  $CO_2$ , ces constantes de dissociation ont été calibrées par Patterson et al. (1982 et 1984), en fonction de la pression, de la température et de la concentration en NaCl.

En solution aqueuse, le constituant noté ici  $CO_2^*$ , subit deux dissociations successives (Eq.IV.12 et Eq.IV.13) dont les constantes stoechiométriques de dissociation  $K_1^*$  et  $K_2^*$  s'expriment par :

$$K_1^* = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2^*]} \quad (\text{Eq.IV.19})$$

$$K_2^* = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (\text{Eq.IV.20})$$

Patterson et al. (1982, 1984) ont calibré ces constantes stoechiométriques dans des solutions de NaCl de 0 à 5 M à des températures comprises entre 0 à 300°C sous des pressions totales

variables de la pression de saturation ( $P_{H_2O}^{sat}$ ) à ( $P_{H_2O}^{sat} + 70$  atm). Ces auteurs proposent une paramétrisation de  $K_1^*$  et  $K_2^*$  en utilisant leurs propres mesures ainsi que les données de la littérature concernant l'eau pure et les solutions de NaCl (pour  $K_1^*$ , Harned et Davis, 1943 ; Harned et Bonner, 1945 ; Ellis, 1959 et Read, 1975 ; pour  $K_2^*$ , Dyrssen et Hansson, 1972-1973 ; Peiper et Pitzer, 1982 et Thurmond et Millero, 1982).

Pour paramétrer les constantes stoechiométriques de dissociation  $K_1^*$  et  $K_2^*$ , dans la gamme de température 0-300°C, nous avons utilisé les données expérimentales ci-dessus. Les paramétrisations de  $K_1^*$  et  $K_2^*$  en fonction de la température et de la force ionique ont été effectuées par une méthode de moindres carrés. Les équations obtenues sont les suivantes :

$$\ln K_1^* = \frac{-2936978}{T^2} + \frac{17882,99}{T} - 41,45888$$

$$+ \left( \frac{1141179}{T^2} - \frac{7220,094}{T} + 13,40776 \right) \cdot \sqrt{I} - 1,414245 \cdot I + 0,2677258 \cdot I^{3/2}$$

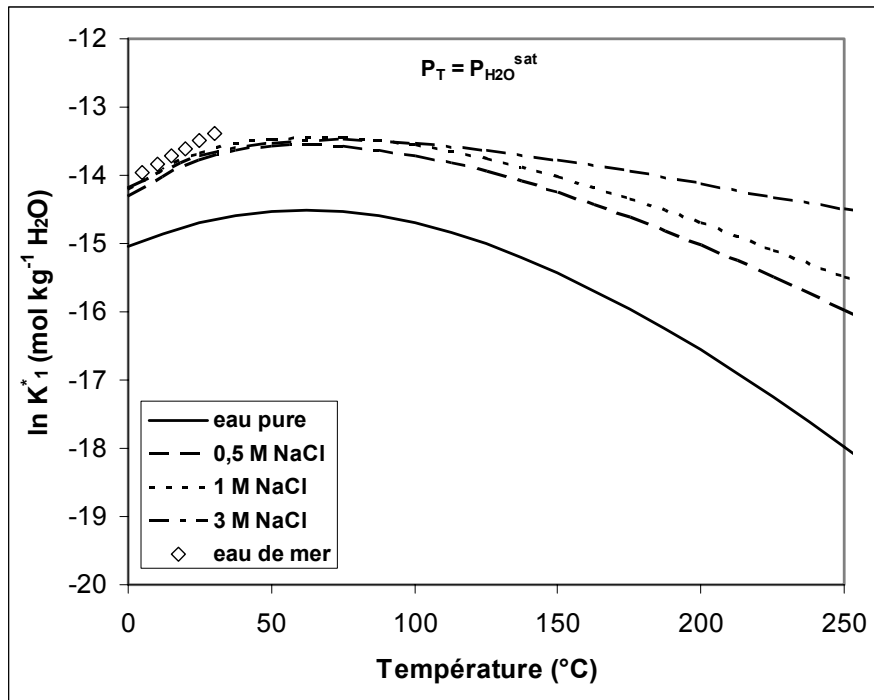
(Eq.IV.21)

$$\ln K_2^* = \frac{-1787193}{T^2} + \frac{10102,03}{T} - 37,54334$$

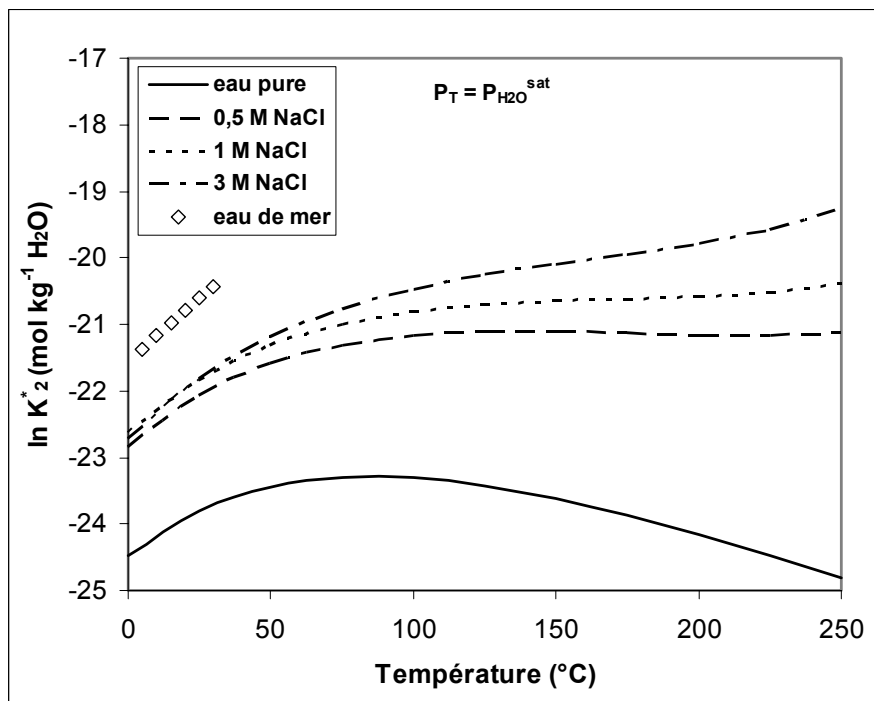
$$+ \left( \frac{1005319}{T^2} - \frac{6959,099}{T} + 17,21748 \right) \cdot \sqrt{I} - 5,106261 \cdot I + 1,462817 \cdot I^{3/2}$$

(Eq.IV.22)

Les courbes de variation, en fonction de la température et à la pression de vapeur saturante, des constantes stoechiométriques  $K_1^*$  et  $K_2^*$  sont portées respectivement sur les Figures IV.1 et IV.2. Les points de mesure relatifs à l'eau de mer sont décalés par rapport aux courbes du modèle de Patterson, à NaCl équivalent (Figures IV.1 et IV.2). Pour une même température,  $K_1^*$  est au minimum 25% plus élevé dans l'eau de mer que dans une saumure de NaCl alors que  $K_2^*$  est au moins trois fois plus grand dans l'eau de mer que dans NaCl. Ce décalage important empêche de s'appuyer sur les mesures réalisées dans les solutions de NaCl pour prédire l'influence de la température sur la composition des espèces carbonatées, dans l'eau de mer, au-delà de 40°C.



**Figure IV.1.** Variation, en fonction de la température, de la première constante stoechiométrique de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau pure et les solutions de NaCl. Patterson et al., 1982.



**Figure IV.2.** Variation, en fonction de la température, de la deuxième constante stoechiométrique de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau pure et les solutions de NaCl. Patterson et al., 1984.



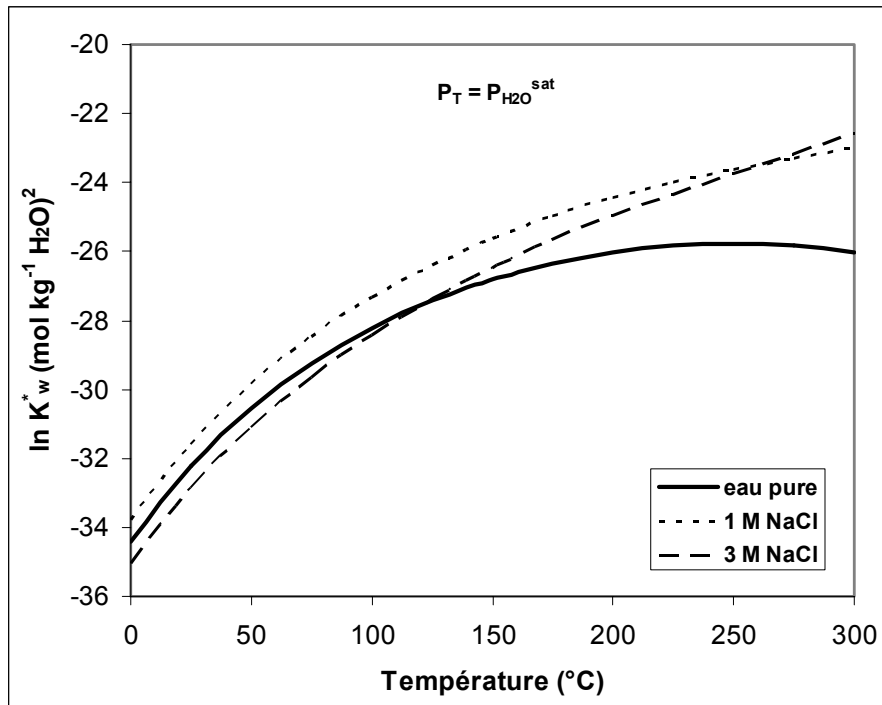
#### IV-2.2.2 Constante de dissociation de l'eau

La constante stoechiométrique  $K_w^*$  s'écrit :

$$K_w^* = [H^+][OH^-] \quad (\text{Eq.IV.23})$$

où  $[H^+]$  et  $[OH^-]$  sont des concentrations (en mol kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O).

Busey et Mesmer (1978) ont calibré cette constante dans des solutions aqueuses de NaCl de 0 à 5 M et de 0 à 300°C sous des pressions totales variables de la pression de saturation ( $P_{H_2O}^{\text{sat}}$ ) à ( $P_{H_2O}^{\text{sat}} + 70$  atm). Les courbes paramétrées par Busey et Mesmer (1978) sont portées sur la figure IV.3.



**Figure IV.3.** Variation, en fonction de la température, de la constante stoechiométrique de dissociation de H<sub>2</sub>O dans l'eau pure et les solutions de NaCl. Busey et Mesmer, 1978.

### IV-2.2.3 Application au calcul des concentrations et de la distribution des espèces carbonatées dans le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

#### IV-2.2.3.1 Expression des concentrations des espèces carbonatées

En faisant intervenir la constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub> et les constantes stoechiométriques de dissociation de CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, les relations précédentes (Eq.IV.1 à 3) s'écrivent pour les concentrations (en mol kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O). On peut exprimer les concentrations des espèces carbonatées en fonction de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> et de la concentration de l'ion hydrogène, en réarrangeant les équations IV.11 et IV.12 :

$$[CO_2^*] = \frac{f_{CO_2}^g}{K_{CO_2}^*} = \frac{\varphi_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{CO_2}^*} \quad (\text{Eq.IV.24})$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1^*}{K_{CO_2}^*} \cdot \left( \frac{\varphi_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{[H^+]} \right) \quad (\text{Eq.IV.25})$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1^* \cdot K_2^*}{K_{CO_2}^*} \cdot \left( \frac{\varphi_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2} \right) \quad (\text{Eq.IV.26})$$

T<sub>CO<sub>2</sub></sub> peut aussi être exprimé en fonction de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> et de [H<sup>+</sup>] :

$$T_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} \cdot \varphi_{CO_2}}{K_{CO_2}^*} \cdot \left( 1 + \frac{K_1^*}{[H^+]} + \frac{K_1^* \cdot K_2^*}{[H^+]^2} \right) \quad (\text{Eq.IV.27})$$

De même pour l'alcalinité, on trouve :

$$A_C = \frac{K_1^* \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_{CO_2}}{K_{CO_2}^*} \cdot \left( \frac{1}{[H^+]} + \frac{2 \cdot K_2^*}{[H^+]^2} \right) \quad (\text{Eq.IV.28})$$

L'alcalinité carbonatée dépend de la pression partielle du dioxyde de carbone.

On peut alors exprimer la concentration de l'ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en fonction des différents couples possibles de paramètres mesurables. Ainsi pour le couple A<sub>C</sub> – [H<sup>+</sup>] :

$$[CO_3^{2-}] = \frac{A_C}{2 + \frac{[H^+]}{K_2^*}} \quad (\text{Eq.IV.29})$$

Pour le couple P<sub>CO<sub>2</sub></sub> - [H<sup>+</sup>] :

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1^* \cdot K_2^*}{K_{CO_2}^*} \cdot \left( \frac{\varphi_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2} \right) \quad (\text{Eq.IV.30})$$

Pour le couple T<sub>CO<sub>2</sub></sub> – P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, il faut calculer au préalable la concentration de l'ion H<sup>+</sup>, via :

$$A_C \cdot [H^+]^2 - \frac{K_1^* \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_{CO_2}}{K_{CO_2}^*} \cdot [H^+] - 2 \frac{K_1^* \cdot K_2^* \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_{CO_2}}{K_{CO_2}^*} = 0 \quad (\text{Eq.IV.31})$$

Ensuite, on calcule la concentration de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  avec un des couples ( $[H^+], P_{CO_2}$ ) ou ( $A_C, [H^+]$ ). Cette dernière expression se simplifie lorsque, dans les conditions expérimentales,  $A_C \approx [HCO_3^-]$ . La concentration de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  est alors donnée par :

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{CO_2}^* \cdot K_2^* \cdot (A_C)^2}{K_1^* \cdot \varphi_{CO_2} \cdot P_{CO_2}} \quad (\text{Eq.IV.32})$$

en première approximation.

#### IV-2.2.3.2 Distribution des espèces carbonatées du système $CO_2$ - $H_2O$ en milieu fermé

La variance  $v$  est le nombre de degrés de liberté d'un système (voir annexe A). Dans un système  $CO_2$ - $H_2O$  fermé sans phase gazeuse, si les valeurs numériques des trois constantes d'équilibre  $K_w^*$ ,  $K_1^*$  et  $K_2^*$  sont connues à  $T$ ,  $P_T$  et  $I$  alors la variance du système est égale à 2. Ainsi, pour déterminer la distribution des espèces il suffit de mesurer expérimentalement un couple quelconque de variables parmi : ( $T_{CO_2}$ , pH), ( $A_C$ , pH), ( $T_{CO_2}$ ,  $A_C$ ).

Le diagramme de la figure IV.4 montre la quantité relative des différentes espèces dans un système acide-base en conditions fermées (c'est-à-dire lorsque la concentration totale de tous les éléments est constante). Pour le système  $CO_2$ - $H_2O$ , le diagramme représente le logarithme des molalités de  $CO_2^*$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$  et  $OH^-$ , pour  $T_{CO_2}$  constante (soit lorsque la somme des molalités de  $CO_2^*$ ,  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$  est constante). Sur les Figures IV.4 et IV.5, la distribution des espèces carbonatées dans l'eau pure en milieu fermé est représentée en fonction de  $-\log[H^+]$  et pour deux exemples où  $T_{CO_2}$  est fixée à  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1} H_2O$  et à  $1,3 \text{ mol.kg}^{-1} H_2O$ .

A partir du logarithme des deux équations (Eq.IV.19) et (Eq.IV.20), on peut obtenir :

$$pH = -\log[H^+] = pK_1^* + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2^*]} \quad \text{et} \quad pH = -\log[H^+] = pK_2^* + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Par exemple, à température, pression et force ionique données, si  $pH = pK_1^*$ , les molalités de  $CO_2^*$  et de l'ion bicarbonate sont égales. Pour  $pH < pK_1^*$ ,  $CO_2^*$  est dominant et sa concentration représente presque 100% du carbone inorganique total, et est alors approximativement constante :

$$\log[HCO_3^-] = pH - pK_1^* + \log[CO_2^*]$$

A  $pK_1^* < pH < pK_2^*$ , l'ion bicarbonate est l'espèce dominante et représente presque 100% du carbone inorganique total, enfin à  $pH > pK_2^*$ , l'ion carbonate est prédominant.

Ainsi, les diagrammes peuvent être construits en résolvant les expressions de la loi d'action de masse et de l'électroneutralité du système pour les concentrations de chacune des espèces.

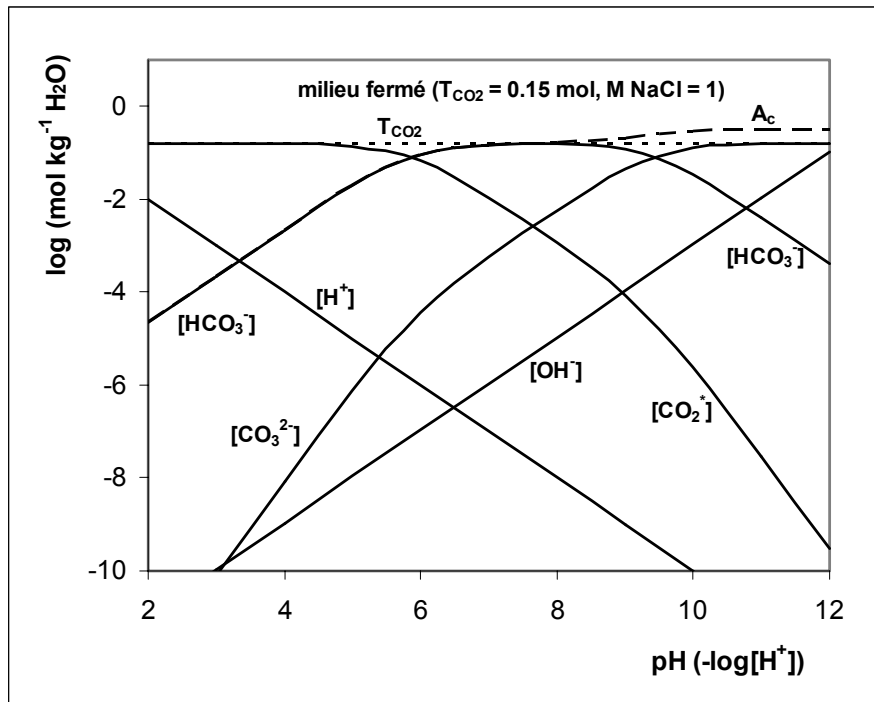


Figure IV.4. Distribution des espèces carbonatées en milieu fermé ( $T_{\text{CO}_2} = 0,15 \text{ mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ ) dans une solution de une mole de NaCl en fonction du pH à 50°C.

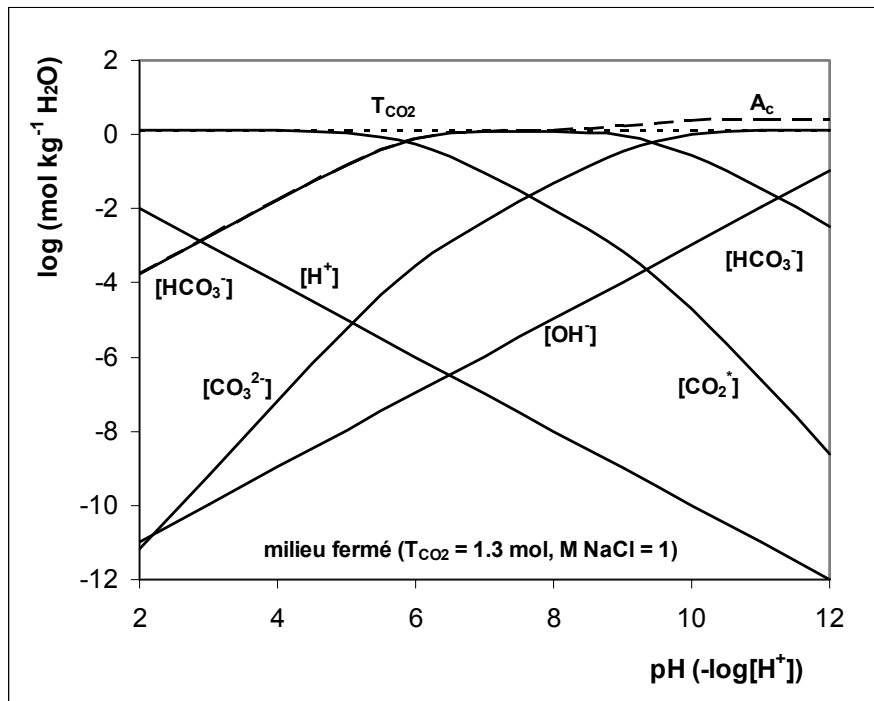


Figure IV.5. Distribution des espèces carbonatées en milieu fermé ( $T_{\text{CO}_2} = 1,3 \text{ mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ ) dans une solution de une mole de NaCl en fonction du pH à 50°C.

#### IV-2.2.3.3 Distribution des espèces carbonatées du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en milieu ouvert

En milieu ouvert vis-à-vis du CO<sub>2</sub>, où CO<sub>2</sub> est libre d'entrer comme de sortir, si toutes les constantes d'équilibre sont connues, alors la variance est égale à 2. Au groupe de couples précédents, il faut ajouter les couples comportant P<sub>CO2</sub>, soit : (P<sub>CO2</sub>, [H<sup>+</sup>]), (P<sub>CO2</sub>, A<sub>C</sub>) et (P<sub>CO2</sub>, T<sub>CO2</sub>). Sur les Figures IV.6 et IV.7, la distribution des espèces dans l'eau pure en milieu ouvert est représentée en fonction du pH (assimilé ici à -log[H<sup>+</sup>]) et pour P<sub>CO2</sub> donnée.

Dans un système ouvert vis-à-vis du CO<sub>2</sub>, il n'y a aucune garantie que la concentration en carbone inorganique total reste constante. Si P<sub>CO2</sub> est fixée, alors la concentration en CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> est fixée, indépendamment du pH. Cependant, cela n'implique pas que le carbone inorganique total reste constant car les concentrations des formes dissociées du carbonate, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, seront présentes et elles dépendent du pH. La connaissance de pH et de P<sub>CO2</sub>, pour un système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ouvert, est suffisante pour calculer les concentrations de toutes les espèces du système à partir des lois d'action de masse (K<sup>\*</sup><sub>CO2</sub>, K<sup>\*</sup><sub>1</sub>, K<sup>\*</sup><sub>2</sub>, K<sup>\*</sup><sub>w</sub>). Le diagramme de la Figure IV.6 représente le logarithme de la concentration de chacune des espèces en fonction du pH pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ouvert avec P<sub>CO2</sub> égale à 1 bar. Notons que l'on peut tirer des informations similaires à celles fournies par un diagramme en système fermé. Ce diagramme indique les domaines de pH pour lesquels les trois espèces carbonatées sont respectivement prédominantes. Cependant ce diagramme montre aussi la valeur du carbone total du système. A pH < pK<sup>\*</sup><sub>1</sub>, la courbe du carbone total coïncide avec la ligne qui représente la concentration de CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>. De plus, parce que la concentration de CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> est indépendante du pH, T<sub>CO2</sub> l'est aussi dans cette gamme de pH. A pH = pK<sup>\*</sup><sub>1</sub>, CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont présents en concentrations égales, ainsi la concentration du carbone total est égale au double de la concentration de chacune de ces espèces. A pK<sup>\*</sup><sub>1</sub> < pH < pK<sup>\*</sup><sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est l'espèce prédominante et sa concentration est approximativement égale au carbone total tandis que la concentration en carbone total augmente d'une unité log avec l'augmentation d'une unité de pH. A P<sub>CO2</sub> plus élevée (Fig.IV.7), quel que soit le pH, le carbone total est plus élevé. Cependant la gamme de pH pour laquelle chacune des espèces est prédominante n'est pas différente. En d'autres termes, les points d'intersection sont exactement les mêmes, ils sont donc indépendants de P<sub>CO2</sub>. Les concentrations de H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> sont restées identiques également.

En conclusion, en système ouvert, la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente avec le pH, une fois que le pH est supérieur à pK<sup>\*</sup><sub>1</sub>. A pH faible, la solubilité du CO<sub>2</sub> est indépendante du pH.

Nous sommes maintenant en position d'ajouter une dimension supplémentaire à ce système. Nous allons examiner l'équilibre du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCO<sub>3</sub>.

CHAPITRE IV – SOLUBILITE DE LA CALCITE DANS LE CONTEXTE DE LA SEQUESTRATION GEOLOGIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE

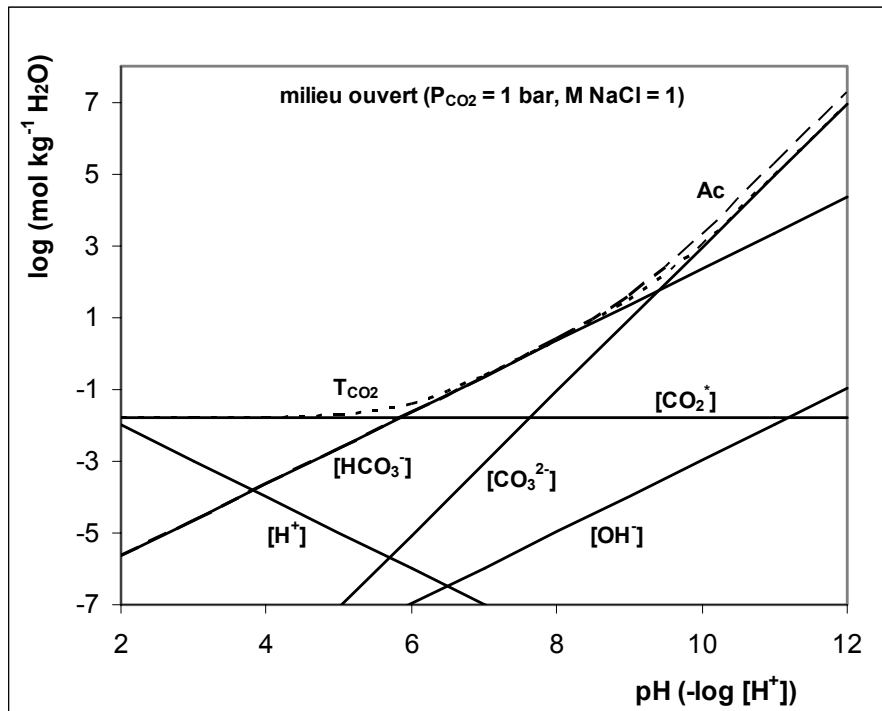


Figure IV.6. Distribution des espèces carbonatées en milieu ouvert ( $P_{CO_2} = 1 \text{ bar}$ ) dans une solution de une mole de NaCl en fonction du pH à 50°C.

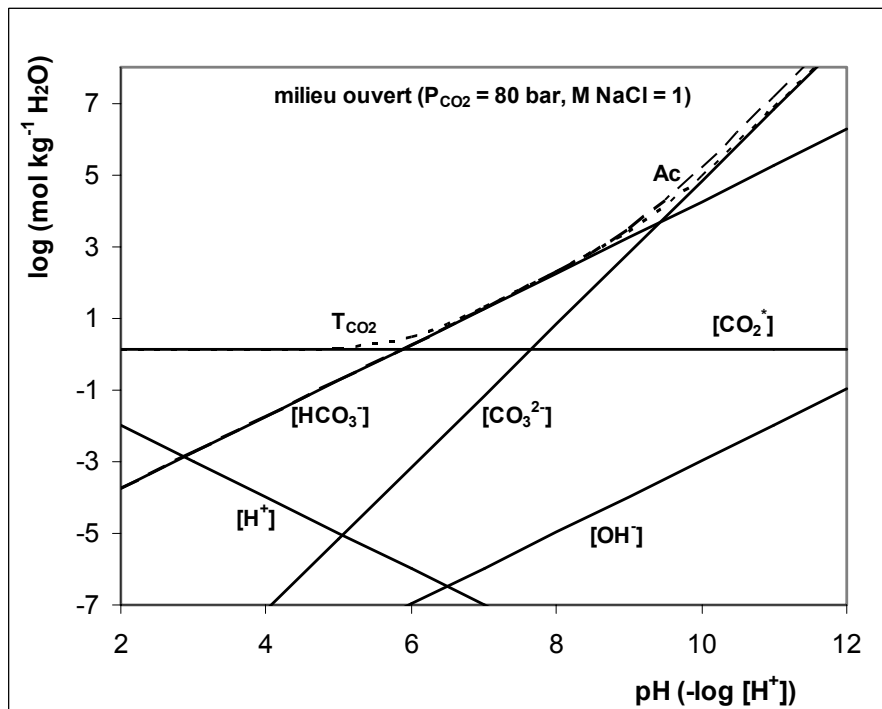
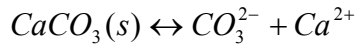


Figure IV.7. Distribution des espèces carbonatées en milieu ouvert ( $P_{CO_2} = 80 \text{ bar}$ ) dans une solution de une mole de NaCl en fonction du pH à 50°C.

### IV-2.3 Calcul du produit apparent de solubilité de la calcite dans les solutions de NaCl à $P_{CO_2}$ élevée

L'équilibre de la solution aqueuse avec la calcite peut s'écrire (Eq.IV.10) :



A une température, une pression et une composition chimique de la solution données, si la solution est saturée vis-à-vis de la calcite ( $CaCO_3$ ), le produit des concentrations des ions  $Ca^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  est égal au produit apparent de solubilité de la calcite noté  $K_c^*$  :

$$K_c^*(T, P, I) = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (\text{Eq.IV.33})$$

Plus la valeur du produit apparent de solubilité est élevée, plus le minéral est soluble.

L'objectif ici est de calculer le produit apparent de solubilité de la calcite dans les solutions concentrées de NaCl de 40 à 150°C à  $P_{CO_2}$  élevée (de 1 à 100 bar). La concentration en  $Ca^{2+}$  est mesurée tandis que la concentration en  $CO_3^{2-}$  est calculée à l'aide de deux quantités mesurables expérimentalement parmi  $T_{CO_2}$ ,  $P_{CO_2}$ , pH et  $A_c$ .

#### IV-2.3.1 Exploitation des travaux expérimentaux de la littérature

Dans les expériences de Ellis (1963) comme de Segnit et al. (1962), la solubilité de la calcite est égale à la concentration en calcium (en molalité), laquelle est liée à l'alcalinité ( $A_T$ ) de la solution par :

$$s_c = [Ca^{2+}] = \frac{A_T}{2} \quad (\text{Eq.IV.34})$$

En utilisant les définitions de la constante d'équilibre apparente de dissolution du gaz carbonique, et aussi des constantes d'équilibre stoechiométriques de dissociation de l'acide carbonique, la concentration en ions carbonate est calculée par (voir Eq.IV.23):

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2^* \cdot K_{CO_2}^* \cdot [HCO_3^-]^2}{K_1^* \cdot P_{CO_2} \cdot \phi_{CO_2}} \quad (\text{Eq.IV.35})$$

Sous les conditions expérimentales, l'alcalinité se trouve essentiellement sous forme de bicarbonate ; nous avons donc, d'après l'équation IV.10 :

$$[HCO_3^-] = A_T = 2 \cdot [Ca^{2+}] \quad (\text{Eq.IV.36})$$

Finalement, la relation entre le produit de solubilité apparent et la solubilité de la calcite est :

$$[Ca^{2+}]^3 \approx \frac{K_1^* \cdot K_c^* \cdot \phi_{CO_2}}{4K_2^* \cdot K_{CO_2}^*} \cdot P_{CO_2} \quad (\text{Eq.IV.37})$$

soit :

$$K_c^* = \frac{4.K_2^*.K_{CO_2}^*}{K_1^*.P_{CO_2} \varphi_{CO_2}} \cdot [Ca^{2+}]^3 \quad (\text{Eq.IV.38})$$

Les mesures de  $A_T$  ou  $Ca_T$  sont tirées de la littérature à différentes conditions de  $P_{CO_2}$ , de pression et de température dans l'eau pure et les solutions de NaCl. La constante de dissolution du gaz carbonique est tirée de la présente étude, les constantes stoechiométriques  $K_1^*$  et  $K_2^*$  sont données par Patterson et al. (1982 et 1984). Les valeurs du coefficient de fugacité de  $CO_2(g)$  dans le mélange gazeux  $CO_2(g)+H_2O(vap)$  sont calculées à partir de l'équation de Peng et Robinson (1976 et 1980) pour une pression égale à la pression totale du mélange gazeux.

#### IV-2.3.2 Calibration et ajustement sur les données de référence

En utilisant une méthode de moindres carrés non linéaire et l'ensemble des données reportées dans le tableau IV.1, soit 657 mesures, nous avons déterminé l'équation représentant les variations de  $\ln K_c^*$  en fonction de la température, de la pression partielle de  $CO_2$  et de la force ionique.

Pour chaque référence bibliographique, nous avons d'abord calculé  $K_c^*(T,I,P)$ , puis nous avons déduit  $K_c^*(T, 1 \text{ bar})$ ,  $B(T)$ ,  $b_0$ ,  $C(T)$ ,  $c_0$  et  $c_1$ .

La figure IV.8 indique que le produit apparent de solubilité de la calcite dans l'eau pure, à  $P_{CO_2}$  égale à 1 bar, n'est pas une fonction linéaire de la température, dans le domaine de température 0-250°C. Ainsi, la corrélation la plus adaptée du produit apparent de solubilité de la calcite dans l'eau en fonction de la température est la suivante :

$$\ln K_c^*(T) = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} \quad (\text{Eq.IV.39})$$

où T est la température absolue (K).

A  $P_{CO_2}$  plus élevée, nous avons tracé les courbes de variation en fonction de  $P_{CO_2}$  du rapport des produits apparents de solubilité de la calcite calculés à 1 bar et à  $P_{CO_2}$  supérieure. Ces courbes ont été tracées pour plusieurs températures.

$$\frac{(\ln K_c^*(T, I, P))_{P_{CO_2}}}{(\ln K_c^*(T, I, P))_{1 \text{ bar}}} = B(T).P_{CO_2} + b_0.(P_{CO_2})^2 \quad (\text{Eq.IV.40})$$

Pour analyser les variations du produit apparent de solubilité de la calcite en fonction de la concentration en NaCl de la solution de chlorure de sodium, nous avons utilisé les courbes de variation du rapport des produits apparents de solubilité de la calcite calculés dans des solutions de NaCl et dans l'eau pure en fonction de la force ionique. Ces courbes ont été tracées pour plusieurs températures. L'équation sélectionnée pour représenter la dépendance de la force ionique sur le produit apparent de solubilité est de la forme :

$$\frac{(\ln K_c^*(T, I))_{NaCl}}{(\ln K_c^*(T, I))_{eau}} = C(T).\sqrt{I} + c_0.I + c_1.I^{3/2} \quad (\text{Eq.IV.41})$$

où  $C(T)$ ,  $c_0$  et  $c_1$  sont les coefficients de régression.



Pour une concentration de NaCl et  $P_{CO_2}$  données, l'expression du logarithme népérien du produit de solubilité en fonction de la température et celle de la quantité  $C(T)$  sont homogènes et ces quantités en fonction de la température doivent donc avoir la même forme.

Avec les choix décrits au-dessus, l'expression analytique du produit apparent de solubilité de la calcite en fonction de la température et de la force ionique et de  $P_{CO_2}$  est la suivante :

$$\ln K_c^*(T, P, I) = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + b_0 \cdot (P_{CO_2})^2 + (b_1 + b_2 \cdot T + b_3 \cdot T^2) P_{CO_2} + c_0 \cdot I + c_1 \cdot I^{3/2} + \left( c_2 + \frac{c_3}{T} + \frac{c_4}{T^2} \right) \sqrt{I} \quad (\text{Eq.IV.42})$$

où  $T$  est la température absolue (en K),  $I$  est la force ionique en mol.  $\text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$  (équivalente à la molalité en NaCl de la solution lorsque ce sel y est seul),  $P_{CO_2}$  est la pression partielle du dioxyde de carbone (en bar).

Les coefficients de cette équation ont été déterminés en minimisant la relation :

$$\Delta = \sum_k \left( \frac{(K_c^*(T, I, P))^{\text{exp}} - (K_c^*(T, I, P))^{\text{calc}}}{(K_c^*(T, I, P))^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (\text{Eq.IV.43})$$

Les valeurs numériques des coefficients obtenus sont donnés dans le Tableau IV.2 (voir aussi Figure IV.9). Ces coefficients sont valables de 0 à 300°C dans les solutions de NaCl de 0 à 5 moles sous une pression totale de 1 à 100 bar :

Nous avons représenté sur la Figure IV.9 les variations du produit apparent de solubilité de la calcite en fonction de la température et de la force ionique à  $P_{CO_2} = 1$  bar. Le produit apparent de solubilité de la calcite diminue avec la température dans l'eau pure mais n'est plus une fonction décroissante de la température dans les solutions très concentrées de NaCl.

Sur les Figures IV.10 à IV.13, nous montrons avec quelle précision le modèle proposé ajuste les données expérimentales à partir desquelles il a été paramétré.

CHAPITRE IV – SOLUBILITE DE LA CALCITE DANS LE CONTEXTE DE LA SEQUESTRATION  
GEOLOGIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE

**Tableau IV.2.** Valeurs numériques des coefficients de régression du produit apparent de solubilité de la calcite dans le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>-NaCl.

Coefficients	valeurs
a <sub>0</sub>	-54,76793
a <sub>1</sub>	19104,25
a <sub>2</sub>	-2482052
b <sub>0</sub>	-0,00022771
b <sub>1</sub>	-0,7417547
b <sub>2</sub>	0,00371852
b <sub>3</sub>	-0,000004292018
c <sub>0</sub>	-3,626453
c <sub>1</sub>	0,8445884
c <sub>2</sub>	36,05491
c <sub>3</sub>	-18861,66
c <sub>4</sub>	2809710

CHAPITRE IV – SOLUBILITE DE LA CALCITE DANS LE CONTEXTE DE LA SEQUESTRATION GEOLOGIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE

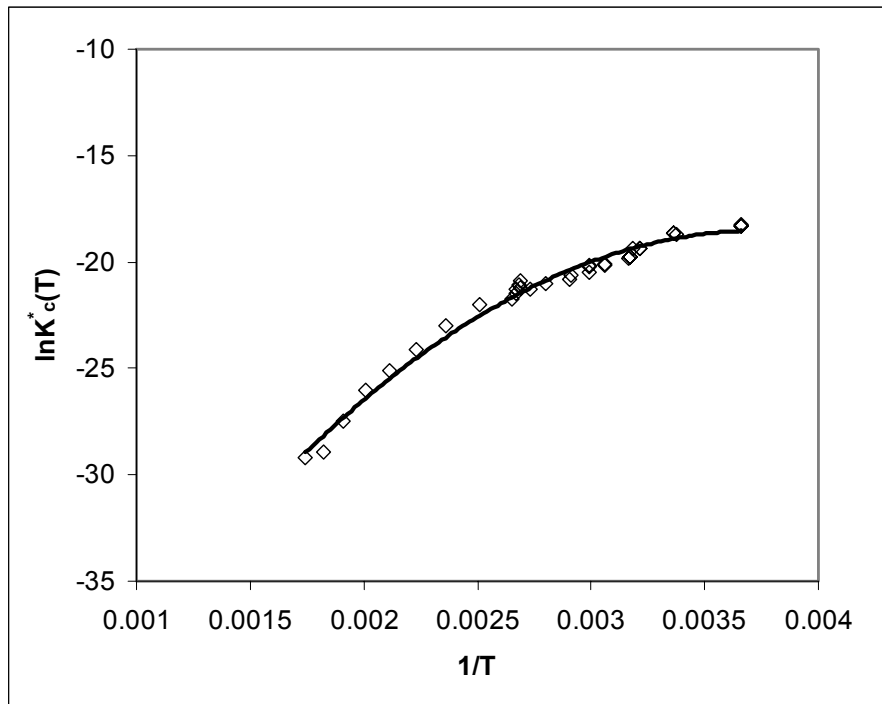


Figure IV.8. Variation, en fonction de la température, du produit apparent de solubilité de la calcite dans l'eau pure à  $P_{CO_2} = 1$  bar.

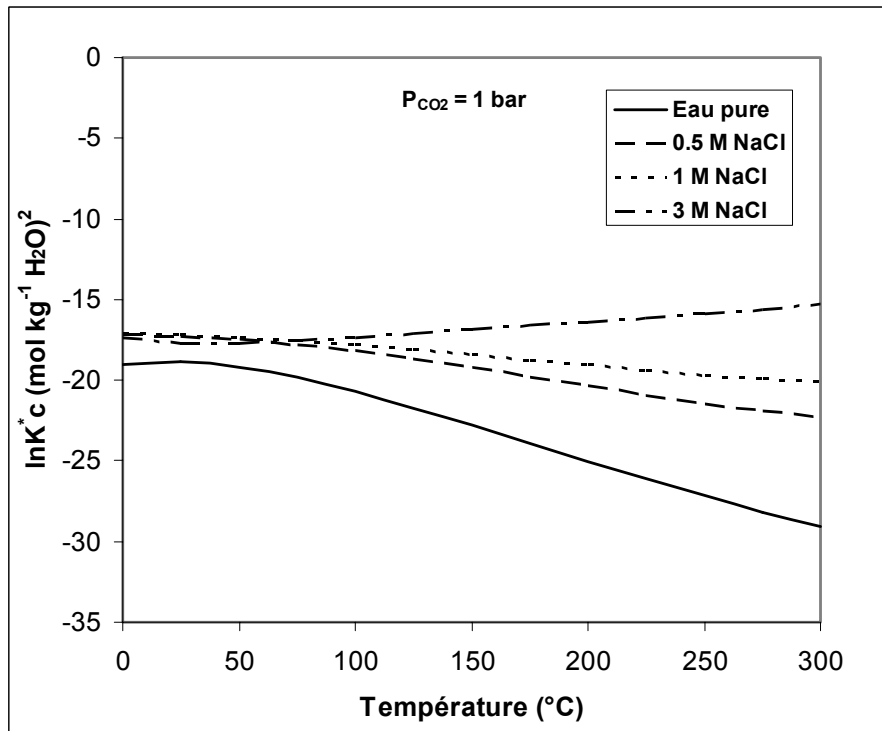
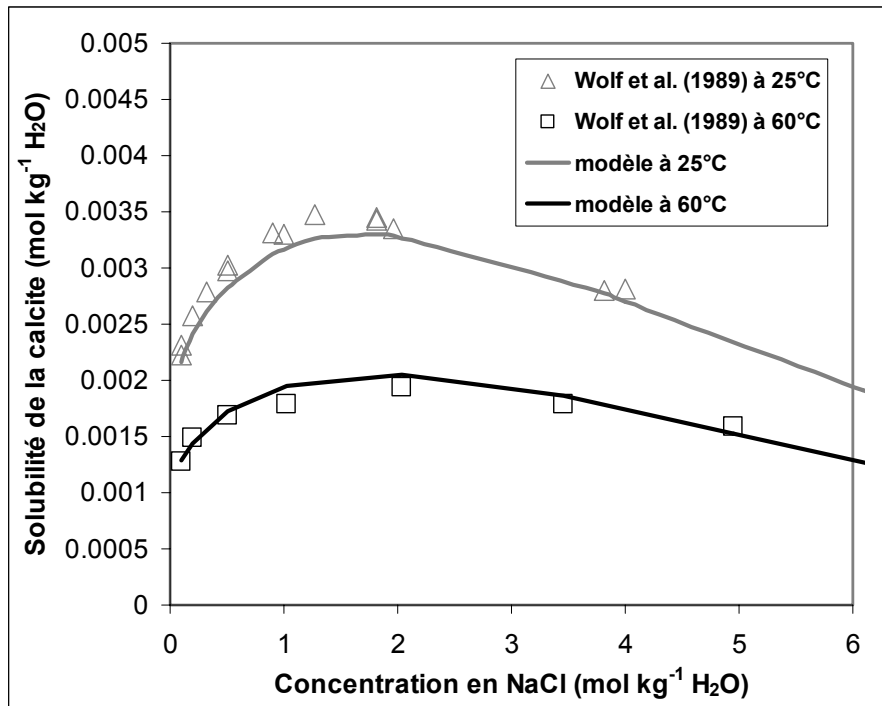
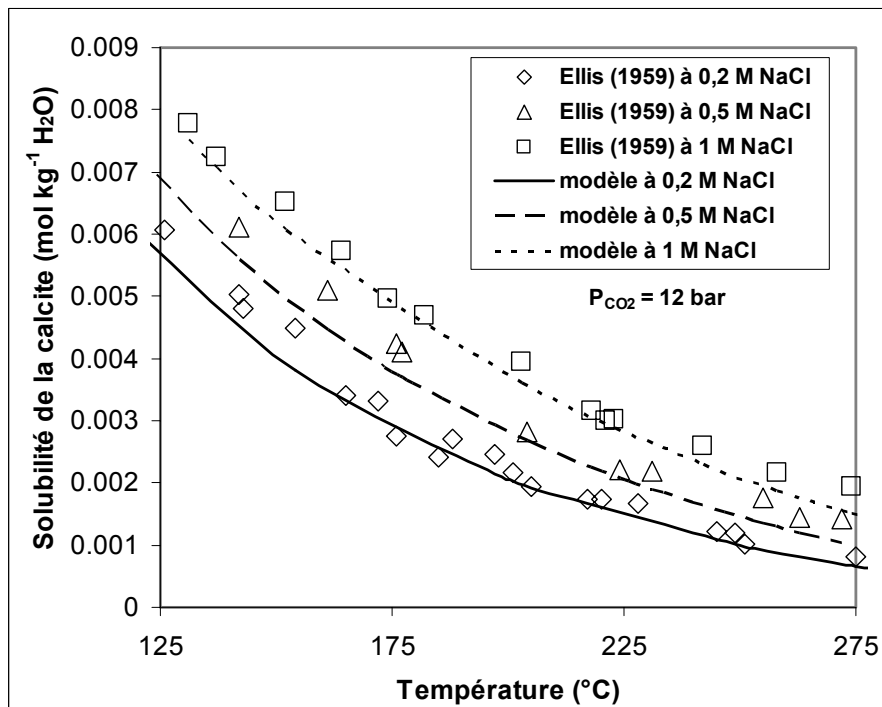


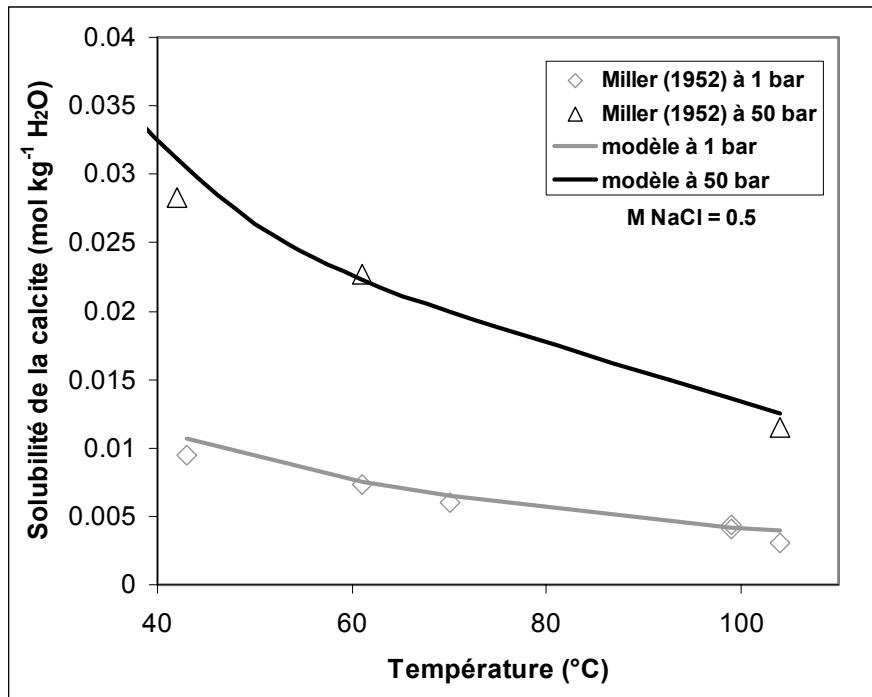
Figure IV.9. Variation, en fonction de la température, du produit apparent de solubilité de la calcite dans l'eau pure et dans des solutions de NaCl, à une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar.



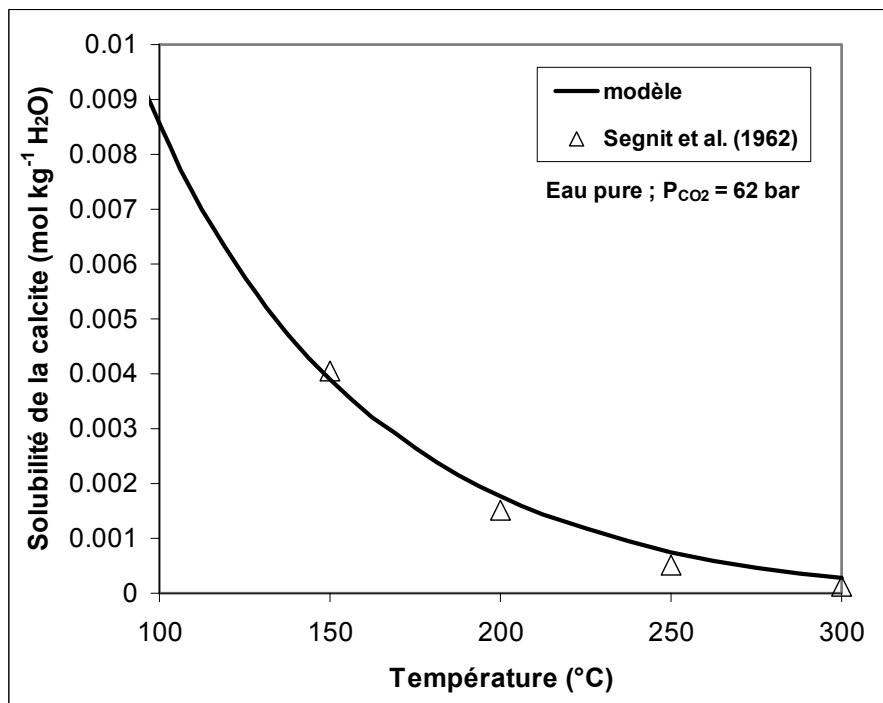
**Figure IV.10.** Solubilité de la calcite en fonction de la concentration en NaCl, à différentes températures, et à  $P_{CO_2} = 0.01$  bar. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales à 25 et 60°C.



**Figure IV.11.** Solubilité de la calcite en fonction de la température à différentes concentrations en NaCl, et à  $P_{CO_2} = 12$  bar. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales.



**Figure IV.12.** Solubilité de la calcite dans une solution de 0,5 moles de NaCl à différentes  $P_{CO_2}$  en fonction de la température. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales à  $P_{CO_2} = 1$  bar et 50 bar.



**Figure IV.13.** Solubilité de la calcite dans l'eau pure en fonction de la température. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales à  $P_{CO_2} = 62$  bar.

### IV-3 Application au calcul de la solubilité de la calcite en présence d'une saumure enrichie en CO<sub>2</sub> dissous

Nous appliquons ici le modèle introduit précédemment dans le but d'indiquer la solubilité de la calcite, exprimée comme la concentration en ion calcium [Ca<sup>2+</sup>] de la solution à l'équilibre avec la calcite, en fonction de divers paramètres (la température, le pH, la pression partielle de CO<sub>2</sub> et la salinité) aux valeurs pertinentes dans le contexte du stockage géologique de CO<sub>2</sub>.

La quantité de calcite dissoute dans une eau de formation enrichie en CO<sub>2</sub> dissous dépend également de l'hypothèse que l'on fait quant au maintien de la P<sub>CO2</sub> constante ou non. Si on considère que l'eau de formation reste en équilibre avec le CO<sub>2</sub> en phase gazeuse, alors le système est ouvert. Une telle hypothèse est par exemple vérifiée en période d'injection de gaz carbonique dans un réservoir. Inversement, après l'arrêt de l'injection, on peut considérer que P<sub>CO2</sub> n'est plus constante mais par exemple que la totalité du carbone inorganique en solution reste constant pendant un certain délai.

Pendant la période d'injection du CO<sub>2</sub> dans l'aquifère (soit dans le cas du système ouvert où P<sub>CO2</sub> est considérée constante), on rappelle (Eq.IV.37) que :

$$[Ca^{2+}]^3 = \frac{K_1^* \cdot K_c^* \cdot \varphi_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{4K_2^* \cdot K_{CO_2}^*}$$

Pour une pression donnée, la solubilité de la calcite diminue avec une augmentation de la température (Figure IV.14). En revanche, pour une température donnée, la solubilité de la calcite dans l'eau augmente avec une élévation de pression partielle de CO<sub>2</sub> (Figure IV.15). On observe également que la solubilité de la calcite ne varie pas linéairement avec P<sub>CO2</sub>. Le minimum de solubilité de la calcite est atteint pour des températures de plus en plus hautes lorsque la pression augmente (Figures IV.14 et IV.15). Donc, le taux d'augmentation de la solubilité avec la pression diminue significativement avec l'augmentation de température.

Ce résultat d'augmentation de la solubilité avec la pression, à température donnée, peut apparaître inattendu : mais s'il est vrai que l'augmentation de P<sub>CO2</sub> tend à accroître la concentration en ion carbonate, à pH fixé (paragraphe IV.1.3), elle a par ailleurs un fort effet sur le pH. Et si le pH baisse, la solubilité augmente. Notons que, sur ces Figures IV.14 et IV.15, le pH n'est pas précisé, on voit donc la combinaison de plusieurs effets. Pour distinguer ces effets, nous avons illustré, à pH constant, l'influence de P<sub>CO2</sub> sur la solubilité de la calcite, Figure IV.16 ; et la variation de la solubilité de la calcite en fonction du pH, Figure IV.17. On montre ainsi que le dioxyde de carbone dissous dans la solution aqueuse entraîne l'augmentation de la solubilité de la calcite, par acidification de la solution aqueuse (Figure IV.17) beaucoup plus que de manière intrinsèque (Figure IV.16).

La solubilité de la calcite est aussi influencée par la présence de chlorure de sodium en solution, comme l'illustrent les Figures IV.18 et IV.19. A température et pression données, la solubilité de la calcite dans une solution de chlorure de sodium passe par un maximum lorsque la force ionique augmente entre 0.5 et 1.5 (Figure IV.16 et IV.17).

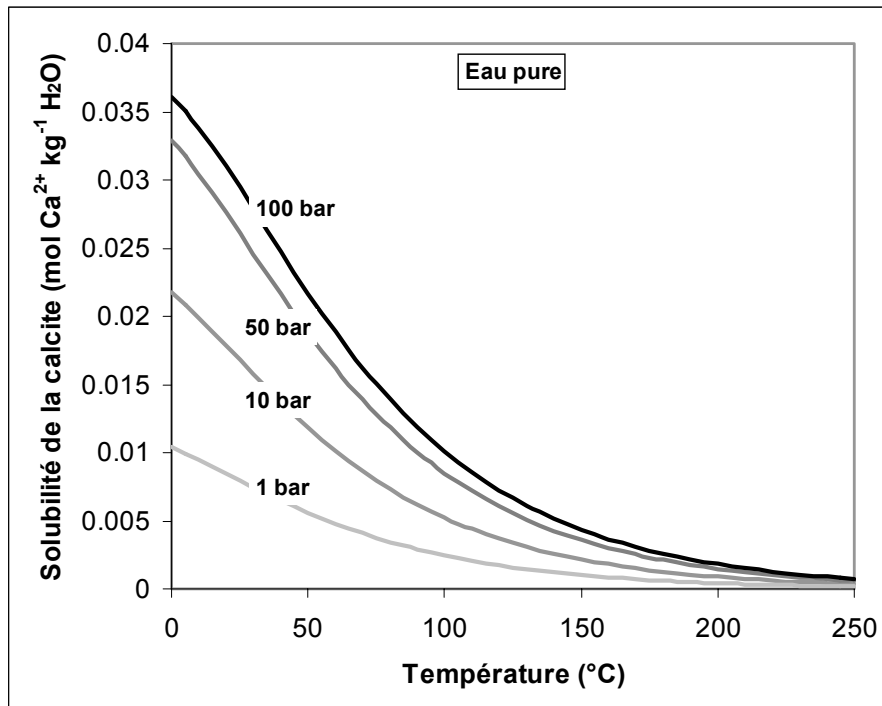


Figure IV.14. Variation, en fonction de la température, de la solubilité de la calcite dans l'eau pure à différentes  $P_{CO_2}$ .

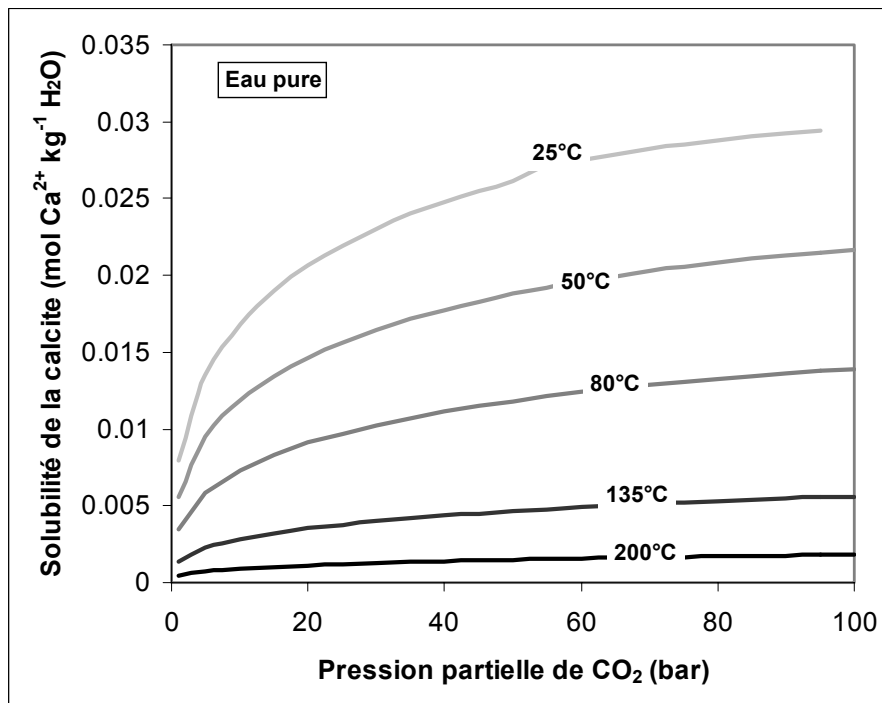
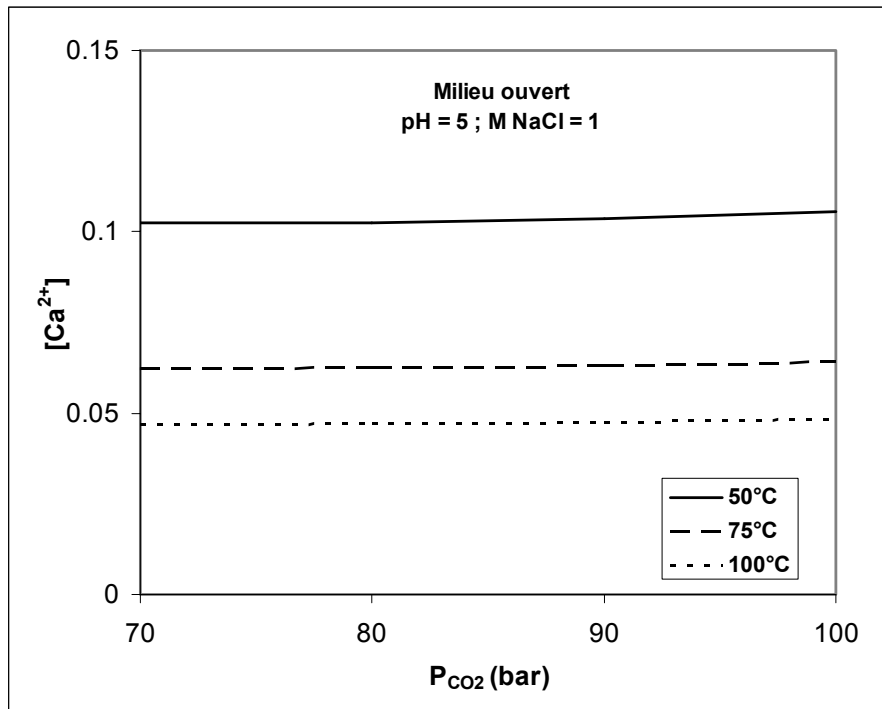
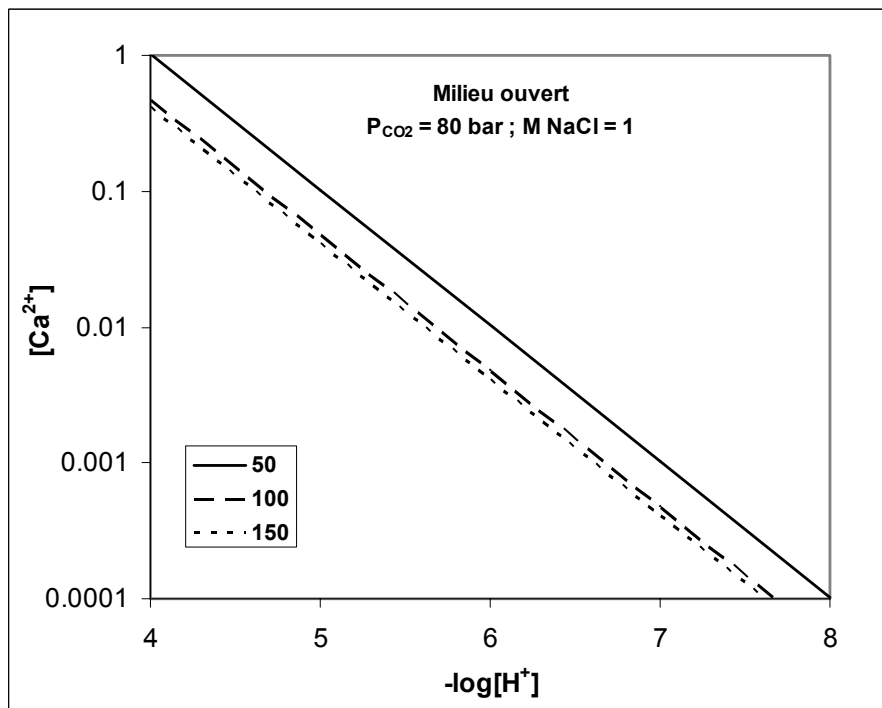


Figure IV.15. Variation, en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone, de la solubilité de la calcite dans l'eau pure à différentes températures.

CHAPITRE IV – SOLUBILITE DE LA CALCITE DANS LE CONTEXTE DE LA SEQUESTRATION GEOLOGIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE



**Figure IV.16.** Variation, en fonction de  $P_{CO_2}$ , de la solubilité de la calcite dans une solution de 1 mole de NaCl à différentes températures et à pH constant de 5. (Situation examinée pendant l'injection de  $CO_2$ , à  $P_{CO_2}$  constante).



**Figure IV.17.** Variation, en fonction du pH, de la solubilité de la calcite dans une solution de 1 mole de NaCl à différentes températures et à  $P_{CO_2}$  constante de 80 bar. (Situation examinée pendant l'injection de  $CO_2$ , à  $P_{CO_2}$  constante).



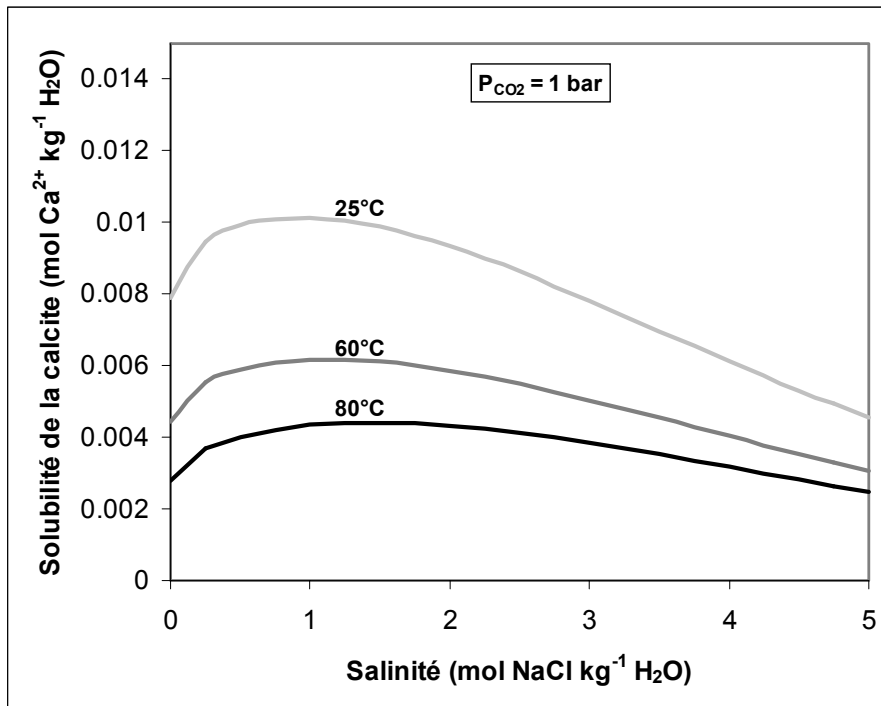


Figure IV.18. Variation, en fonction de la force ionique de la solution, de la solubilité de la calcite dans les solutions de NaCl à différentes températures à une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 1 bar.

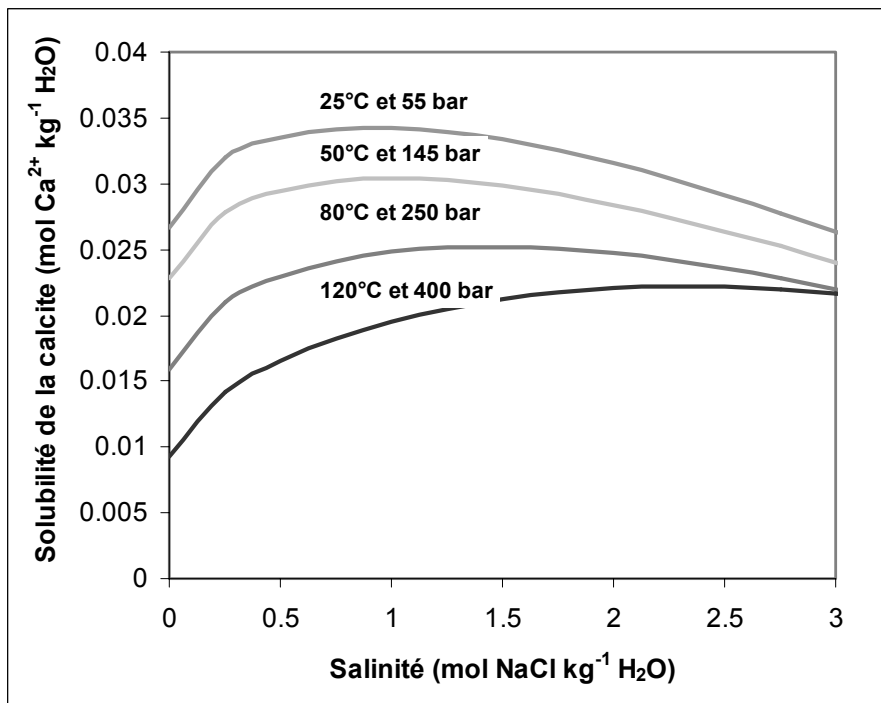


Figure IV.19. Variation, en fonction de la force ionique de la solution, de la solubilité de la calcite dans l'eau pure et les solutions de NaCl pour différentes conditions P/T représentatives des bassins sédimentaires.

Après la période d'injection (en système fermé), si la solution aqueuse enrichie en CO<sub>2</sub> reste en équilibre avec la calcite alors cette condition d'équilibre s'écrit :

$$\Delta[Ca^{2+}] = \Delta T_{CO_2} \quad (\text{Eq.IV.44})$$

Etant donné que le système est clos vis-à-vis du carbone (CO<sub>2</sub> n'est plus injecté), alors le contenu en carbone total est donné par la relation :

$$T_{CO_2} = (T_{CO_2})_{initial} + (T_{CO_2})_{dissolution\_calcite} \quad (\text{Eq.IV.45})$$

soit :

$$T_{CO_2} = \left( \frac{f_{CO_2}^v}{K_{CO_2}^*} \right)_{initial} + [Ca^{2+}] \quad (\text{Eq.IV.46})$$

Mais à pH inférieur à 9, on a la relation suivante :

$$T_{CO_2} = [CO_2^*] + [HCO_3^-] \quad (\text{Eq.IV.47})$$

En combinant les deux relations précédentes, il vient :

$$[CO_2^*] + [HCO_3^-] - [Ca^{2+}] = \left( \frac{f_{CO_2}^v}{K_{CO_2}^*} \right)_{initial} \quad (\text{Eq.IV.48})$$

et on peut écrire :

$$\frac{K_1^*}{K_2^*} = \frac{4[Ca^{2+}]^3}{K_c^* [CO_2^*]}$$

ou :

$$\frac{K_1^*}{K_2^*} = \frac{4[Ca^{2+}]^3}{K_c^* \left( \left( \frac{f_{CO_2}^v}{K_{CO_2}^*} \right)_{initial} - [Ca^{2+}] \right)} \quad (\text{Eq.IV.49})$$

soit :

$$[Ca^{2+}]^3 - \frac{K_1^* \cdot K_c^*}{4K_2^*} \left( \frac{\varphi_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{CO_2}^*} \right)_{initial} + [Ca^{2+}] \frac{K_c^* \cdot K_1^*}{4K_2^*} = 0 \quad (\text{Eq.IV.50})$$

Cette équation cubique peut être résolue pour calculer la solubilité de la calcite, soit la molalité en calcium total de la solution aqueuse équilibrée avec la calcite.

Après l'épisode d'injection, la solubilité de la calcite est toujours inférieure à celle calculée en période d'injection (si on fait l'hypothèse que P<sub>CO2</sub> initiale après la période d'injection du CO<sub>2</sub> est équivalente à P<sub>CO2</sub> maintenue constante pendant la période d'injection) (Figure IV.20).

La valeur finale de  $P_{CO_2}$  à l'équilibre peut être calculée à partir des relations suivantes :

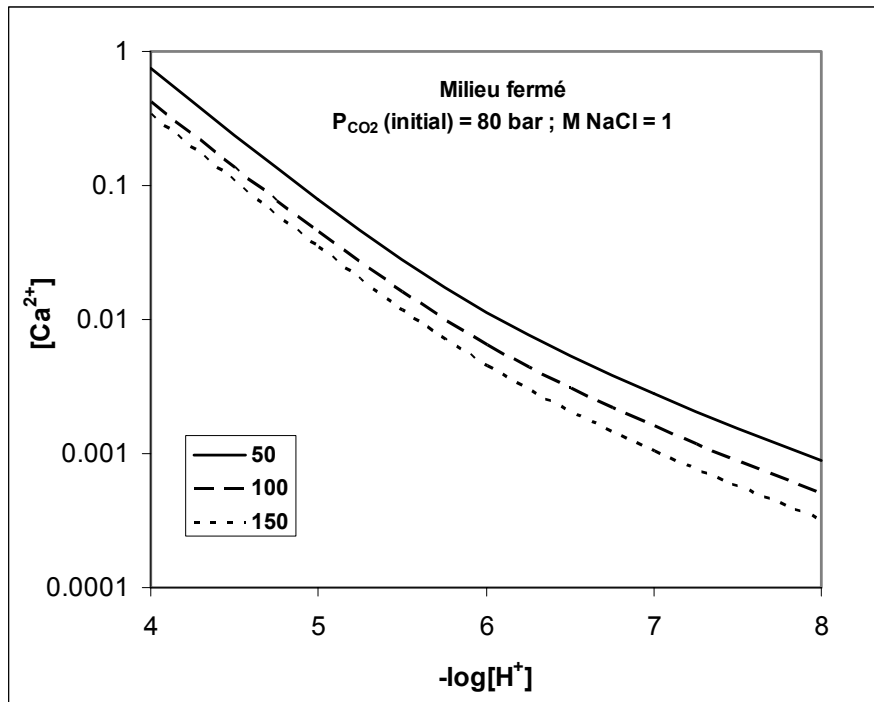
$$f_{CO_2}^v = \frac{4K_2^* \cdot K_{CO_2}^* \cdot [Ca^{2+}]^3}{K_1^* \cdot K_c^*} \quad (\text{Eq.IV.51})$$

$$P_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}^v}{\varphi_{CO_2}}$$

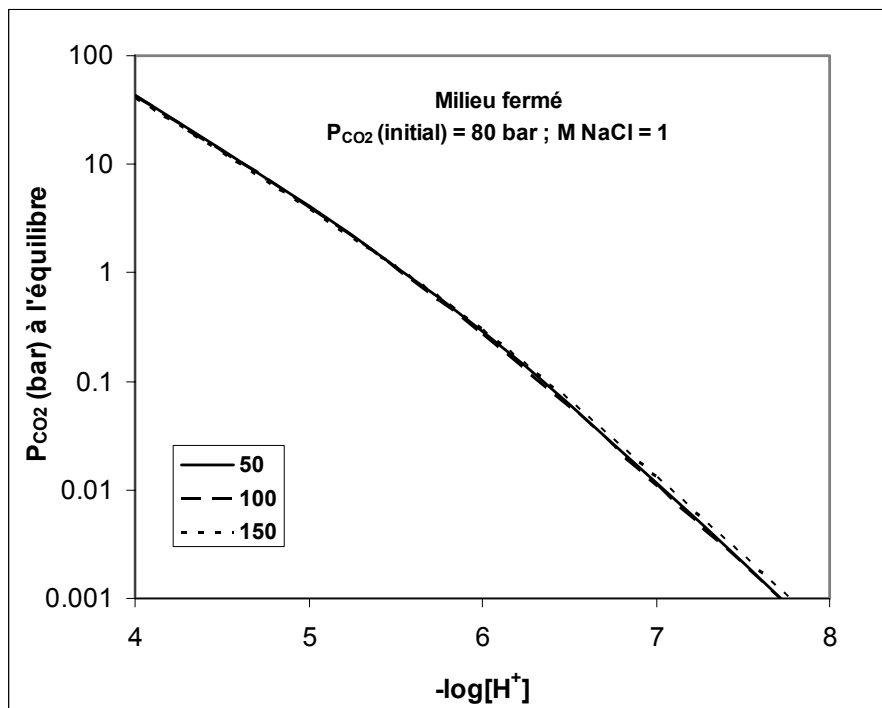
En substituant  $[Ca^{2+}]^3$  à sa valeur, on obtient la valeur de  $P_{CO_2}$  de la solution aqueuse équilibrée par rapport à la calcite (Figure IV.21).

Les chemins de réaction dans l'espace  $P_{CO_2}$ - $[Ca^{2+}]$  sont représentés sur les Figures IV.22 et IV.23. On montre que la valeur de la solubilité de la calcite pendant la période d'injection, soit lorsque la pression de  $CO_2$  est maintenue constante, est toujours supérieure à la valeur de la solubilité à la fin de l'injection, lorsque le  $CO_2$  n'est plus injecté et que  $P_{CO_2}$  chute (Figures IV.22 et IV.23 et comparaison des Figures IV.20 et IV.17).

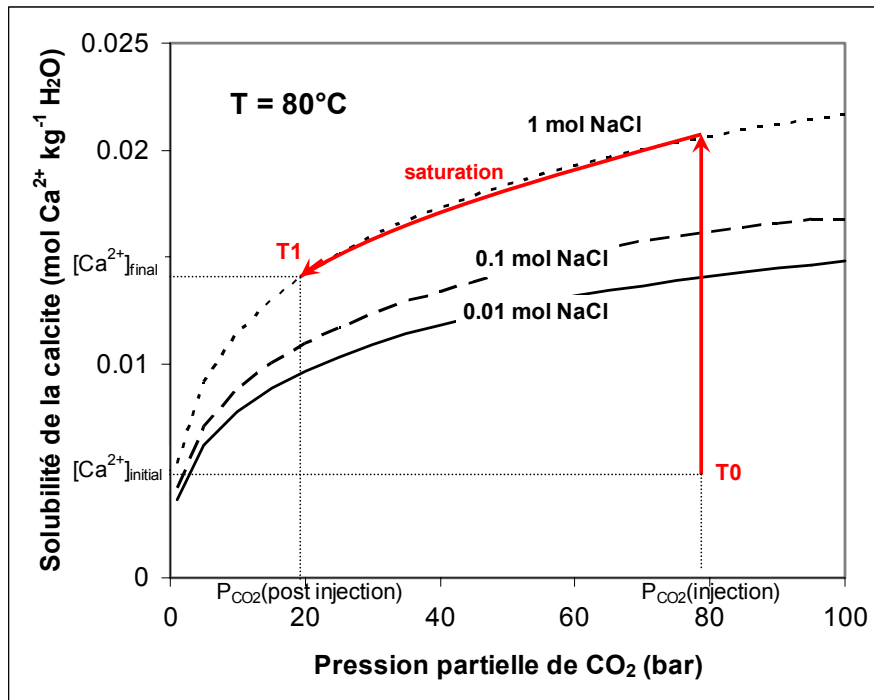
Dans la suite de ce travail (voir paragraphe V.4.2), nous estimerons, sur la base des résultats précédents, la capacité de dissolution de la calcite d'une eau chargée en dioxyde de carbone dissous dans les conditions T/P requises pour le stockage. Nous présenterons des calculs de bilan à l'échelle de  $1m^3$  de roche.



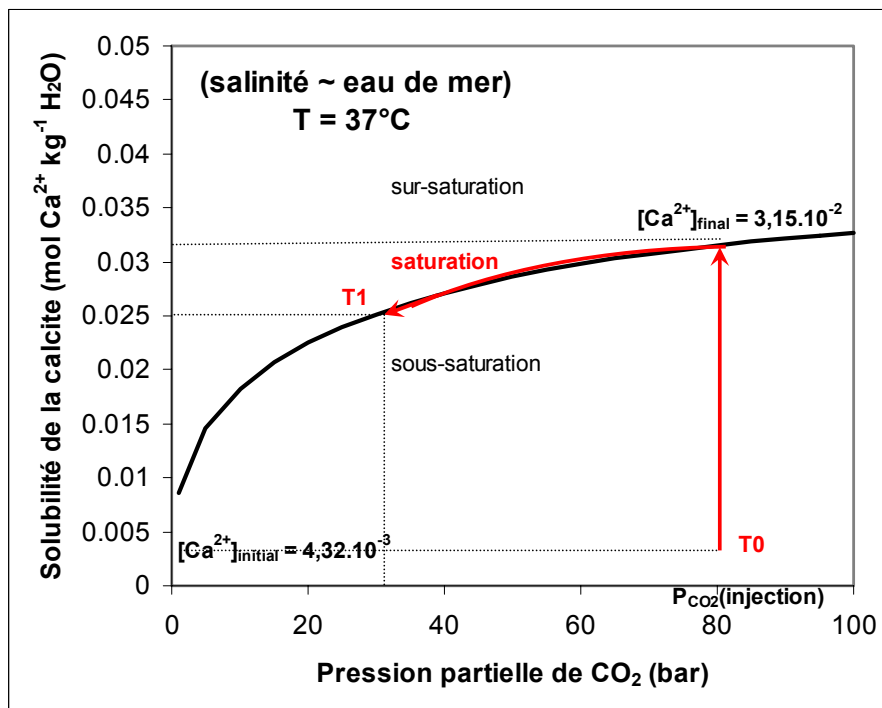
**Figure IV.20.** Variation, en fonction du pH, de la solubilité de la calcite dans une solution de 1 mole de NaCl à différentes températures. (Situation examinée après l’injection de  $CO_2$ , où  $P_{CO_2}$  n’est pas constante).



**Figure IV.21.** Variation, en fonction du pH, de la pression partielle de  $CO_2$  dans une solution de 1 mole de NaCl à l’équilibre avec la calcite à différentes températures. Situation examinée après l’injection de  $CO_2$ , où  $P_{CO_2}$  n’est pas constante).



**Figure IV.22.** Variation, en fonction de la  $P_{CO_2}$ , de la solubilité de la calcite dans les solutions de NaCl à 80°C. (Chemin de réaction schématique pendant la durée de vie du stockage de  $CO_2$ ).



**Figure IV.23.** Variation, en fonction de la  $P_{CO_2}$ , de la solubilité de la calcite dans une solution de NaCl de salinité équivalente à celle de l'eau de mer à 37°C. (Chemin de réaction schématique pendant la durée de vie du stockage de  $CO_2$ ).

## IV-4 Conclusion

Les mesures de solubilité de la calcite disponibles dans la littérature ont permis d'identifier les principaux paramètres qui contrôlent la solubilité de la calcite dans les saumures. Nos résultats montrent que, dissous dans les saumures naturelles du sous-sol, le dioxyde de carbone entraîne des réactions avec les carbonates, notamment avec la calcite, par acidification des eaux de formation.

On peut ainsi appliquer les résultats précédents pour prévoir la solubilité de la calcite dans le contexte du stockage de CO<sub>2</sub> dans une formation géologique. Différents effets (température, pH, P<sub>CO2</sub>, salinité) affectent la solubilité de la calcite et donc la composition de l'eau de formation. L'effet de la force ionique sur la solubilité de la calcite est important dans les solutions interstitielles à salinité modérée. L'effet de P<sub>CO2</sub> (entre 1 et 100 bar), très important, a été examiné à travers ses conséquences sur la spéciation en solution. Enfin, l'influence de la température a été examinée pour différentes forces ioniques et différentes valeurs de P<sub>CO2</sub>. Pour un stockage souterrain de CO<sub>2</sub>, ce sont ainsi les propriétés de l'aquifère qui peuvent être modifiées, notamment vis-à-vis de la stabilité des minéraux.

Dans la suite de ce travail, on se propose d'appliquer les résultats précédents pour prévoir, à diverses échéances, le devenir du gaz injecté, et le bilan de son évolution (ou encore des réactions induites). Les résultats de cette étude permettront d'estimer, dans certaines conditions, la part de CO<sub>2</sub> dans chacune des phases fluides, en première approximation grâce à des hypothèses simplificatrices.

## CHAPITRE V- CAPACITE DES AQUIFERES SALES A SEQUESTERER DU DIOXYDE DE CARBONE





Savoir prédire, à diverses échéances, le devenir du gaz injecté, et le bilan de ses avatars au sein du réservoir ou même, éventuellement, des formations voisines, est l'un des résultats attendus de la modélisation géochimique appliquée au contexte de la séquestration.

Un bilan n'exigera pas le même degré d'exactitude selon que l'opérateur cherchera à dresser un schéma optimal d'injection, ou bien seulement à estimer, à la fin d'une injection configurée au préalable, puis pour une situation ultérieure déjà relativement proche de l'équilibre, la part de CO<sub>2</sub> dans chacune des phases fluides ainsi que la part minéralisée. Les résultats des études actuelles ne permettent d'aborder que le second type de calculs, via des hypothèses simplificatrices (par exemple, la réalisation de l'équilibre chimique).

Les aquifères profonds salés, qui représentent une part significative en volume des bassins sédimentaires, peuvent séquestrer ou stocker du CO<sub>2</sub> par trois mécanismes principaux (Bachu, 2003) :

1. Piégeage hydrodynamique en phase constituée (« bulle » de CO<sub>2</sub> supercritique) ;
2. Piégeage en phase aqueuse par dissolution dans l'eau de formation ;
3. Piégeage minéralogique par l'intermédiaire des réactions géochimiques avec les roches et les fluides de l'aquifère.

Ainsi la capacité de séquestration d'un aquifère est la somme de CO<sub>2</sub> libre dans l'espace poreux, la part de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau de formation et la part de CO<sub>2</sub> converti en ciment carbonaté dans la formation.

Le bilan est fonction du temps écoulé. A court terme, CO<sub>2</sub> sera surtout présent en phase constituée. A court et moyen terme, partiellement dissous dans l'eau de formation, il restera confiné aux phases fluides ; la durée de la solubilisation, très liée au contexte, est encore mal contrainte. A long terme, s'il existe un mécanisme efficace de transfert dans l'eau de formation, et des minéraux pourvoyeurs de cations, CO<sub>2</sub> pourra aussi être piégé, dans des minéraux carbonatés au sein des roches affectées par le piégeage.

Afin d'évaluer et de comparer les différents mécanismes de séquestration de CO<sub>2</sub> nous aurons besoin d'une mesure générale commode des contributions relatives du stockage de CO<sub>2</sub> en phases gazeuse, aqueuse, et solides. A cet effet nous présenterons le facteur de capacité (FC) d'une formation géologique, défini comme la fraction du volume de pore de la couche aquifère qui est accessible au CO<sub>2</sub>. Ce facteur sera distribué en une somme de sous-facteurs, correspondant aux phases gazeuse, aqueuse et solides respectivement.

Ci-dessous, nous présentons les modèles simples pour obtenir les premières perspectives semi-quantitatives sur les différents composants du facteur de capacité, de sorte que l'importance relative du stockage de CO<sub>2</sub> en phase gazeuse, en phase aqueuse, et en phases solides puisse être évaluée.

Pour aborder la question du bilan du CO<sub>2</sub> piégé en solution dans une formation géologique en contexte réel, la deuxième partie de ce chapitre présente un exemple d'application à des scénarii hypothétiques d'injection de CO<sub>2</sub> dans la formation d'Utsira (Norvège). Nous étudierons ainsi les effets potentiels de l'injection de CO<sub>2</sub> dans un réservoir profond qui contient une saumure typique des aquifères gréseux visés pour la séquestration géologique de CO<sub>2</sub>. Nous montrerons l'influence des conditions de température (40 < T < 150 °C), de P<sub>CO2</sub> (70 < P<sub>CO2</sub> < 300 bar) et de salinité (10 < TDS < 250 g.l<sup>-1</sup>), sur la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> en solution. Les conditions de température, de pression et de salinité des eaux de formation envisagées ici sont inspirées des travaux de Gunter (1993). Notre analyse emploie le modèle précédemment développé pour les propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique et les mélanges CO<sub>2</sub>-eau-sels.

## V-1 Définition du facteur de capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en aquifère

Afin d'évaluer et comparer les différents mécanismes de séquestration de CO<sub>2</sub> nous avons besoin d'une mesure générale commode des contributions relatives du stockage de CO<sub>2</sub> en phases gazeuse, aqueuse, et solides. A cet effet nous introduisons le facteur de capacité (FC) de la formation, qui peut être défini comme la fraction du volume de pore de la couche aquifère qui est accessible au CO<sub>2</sub> (Pruess et al., 2001). La masse totale de CO<sub>2</sub> présente dans un réservoir de volume V peut être écrite comme la somme des masses de CO<sub>2</sub> dans chacune des phases :

$$M_{CO_2}^t = M_{CO_2}^g + M_{CO_2}^{aq} + M_{CO_2}^s \quad (\text{Eq.V.1})$$

Une mesure quantitative utile pour le facteur de capacité peut être définie en comparant la masse totale de CO<sub>2</sub> à la masse de CO<sub>2</sub> qui pourrait être stockée dans le même volume V de réservoir si l'espace poreux était entièrement rempli de CO<sub>2</sub> pur aux mêmes conditions de température et de pression. Si on note M<sub>g</sub><sup>t</sup> cette masse hypothétique de CO<sub>2</sub>, on a :

$$M_g^t = V \cdot \Phi \cdot \rho_g(T, P, x) \quad (\text{Eq.V.2})$$

où  $\Phi$  est la porosité,  $\rho_g$  est la densité du gaz, qui dépend de la température et de la pression.

Remarque : dans ce qui suit nous négligeons la petite contribution de la vapeur d'eau à la densité du gaz, et nous supposons que le gaz injecté est CO<sub>2</sub> pur.

En combinant les équations V.1 et V.2, le facteur de capacité est défini comme (Pruess et al., 2001) :

$$FC = \frac{M_{CO_2}^t}{M_g^t} = FC_g + FC_{aq} + FC_s \quad (\text{Eq.V.3})$$

Les contributions des différentes phases au facteur de capacité de séquestration sont données par :

$$FC_g = \overline{S}_g \quad (\text{Eq.V.4})$$

$$FC_{aq} = \frac{\overline{S}_{aq} \cdot \rho_{aq} \cdot x_{CO_2}^{aq}}{\rho_g} \quad (\text{Eq.V.5})$$

$$FC_s = \frac{\phi_s \cdot \rho_s \cdot x_{CO_2}^s}{\Phi \cdot \rho_g} \quad (\text{Eq.V.6})$$

où  $\overline{S}$  est la saturation volumique moyenne,  $\rho$  est la densité ou masse volumique et  $x_{CO_2}$  est la fraction massique du  $CO_2$  de la phase concernée (gaz ou solution aqueuse ou minéral).  $\phi_s$  est la fraction du volume de réservoir occupée par les minéraux qui ont fixé chimiquement le  $CO_2$  injecté. La matrice rocheuse est l'ensemble des minéraux de la roche hôte. Contrairement aux minéraux elle ne constitue pas une phase au sens thermodynamique du terme.

Ainsi,  $FC_g$  est égal à la saturation moyenne en gaz dans le volume de stockage. On note que  $FC_g$  et  $FC_{aq}$  dépendent des saturations de phase mais pas de la porosité. Des évaluations raisonnables des saturations de phase dans les couches aquifère peuvent être facilement faites, de sorte que  $FC_g$  et  $FC_{aq}$  permettent une comparaison robuste du stockage de  $CO_2$  en phases gazeuse et aqueuse. En comparant la capacité de séquestration minéralogique à celle des phases fluides, il n'est pas possible d'éviter une dépendance au rapport entre le volume de minéral susceptible de piéger le  $CO_2$  et le volume poreux, ce qui rend  $FC_s$  moins utile comme mesure générale de la capacité de séquestration.

$FC_g$  dépend des caractéristiques partielles d'écoulement, c'est-à-dire du comportement de la perméabilité relative et des viscosités des fluides. Les données absolues et relatives de perméabilité sont disponibles, de sorte que des facteurs de capacité de phase gazeuse peuvent être estimés. Les facteurs de capacité de phase gazeuse s'étendent d'approximativement 40 % pour des milieux avec de grands perméabilités ( $> 1$  darcy), à moins de 20 % pour des milieux moins perméables. Dans les conditions de température et de pression envisagées ici, la viscosité de  $CO_2$  est inférieure à la viscosité de l'eau pure d'un facteur s'étendant de 10 à 40; le contraste de viscosité est encore plus grand par rapport aux saumures. L'injection du  $CO_2$  dans un milieu poreux rempli d'eau est donc sujette à des instabilités hydrodynamiques dont nous ne tiendrons pas compte ici. Un plus grand contraste de viscosité (une plus petite viscosité de  $CO_2$  à une plus basse pression) a également comme conséquence de plus petits facteurs de capacité en phase gazeuse. Nous soulignons que les facteurs de capacité de phase gazeuse obtenus ci-dessus s'appliquent aux milieux uniformément balayés. S'il existe des hétérogénéités au sein de la formation, celles-ci entraînent des déviations significatives et les facteurs de capacité sont alors encore réduits.

Pour obtenir les premières perspectives semi-quantitatives sur les différents composants du facteur de capacité, de sorte que l'importance relative du stockage de  $CO_2$  en phase gazeuse, en phase aqueuse, et en phases solides puissent être évaluée, nous présentons ci-dessous des modèles simples permettant de calculer les masses volumiques des phases fluides.

## V-2 Modèles permettant de calculer les propriétés volumétriques

Connaissant l'état des phases, on cherche à calculer les masses volumiques des deux phases en équilibre : d'une part une phase aqueuse contenant quelques pour cents molaires de dioxyde de carbone ; d'autre part une phase vapeur constituée principalement de dioxyde de carbone avec des traces d'eau. La masse volumique d'une phase,  $\rho$ , sera calculée selon :

$$\rho = \frac{M}{v} \quad (\text{Eq.V.7})$$

où  $M$  est la masse molaire de la phase et  $v$  son volume molaire.

Le problème revient donc à estimer le volume molaire des phases.

### V-2.1 Masse volumique du gaz

Pour la phase vapeur, le volume molaire est fourni par l'équation d'état du gaz, c'est-à-dire l'équation de Peng et Robinson (voir chapitre III et annexe A). Les Figures V.1 et V.2 représentent respectivement la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  dans le mélange  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  et la masse volumique de la phase vapeur riche en  $\text{CO}_2$  en fonction de la température et de la pression. Comme la phase vapeur est composée principalement de dioxyde de carbone, la masse volumique de la vapeur ne varie guère avec la salinité de la solution.

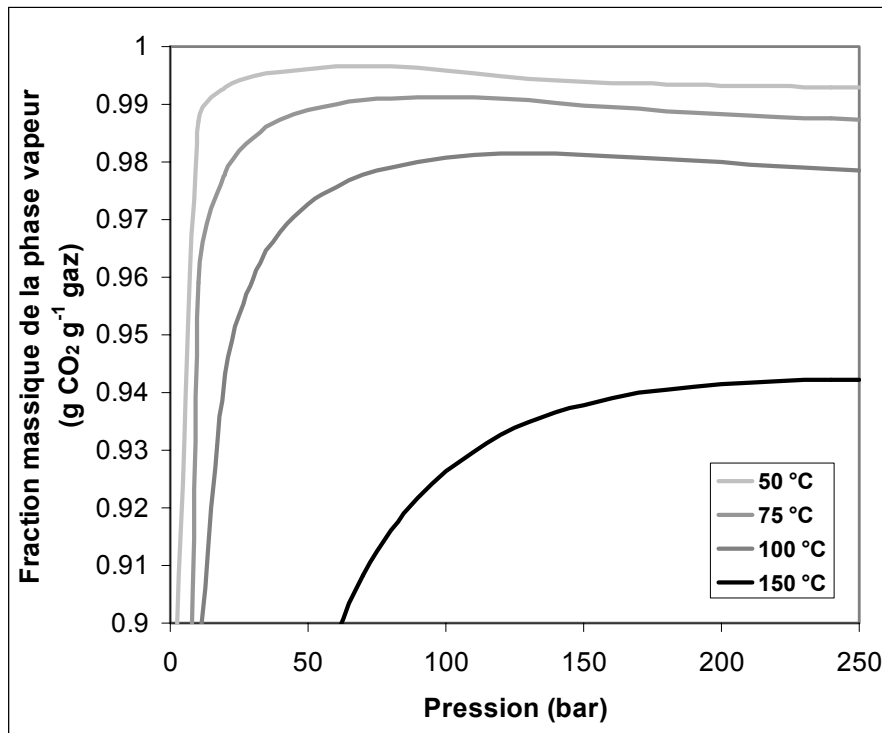


Figure V.1. Variation, en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>, de la fraction massique de CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse pour différentes températures, et pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

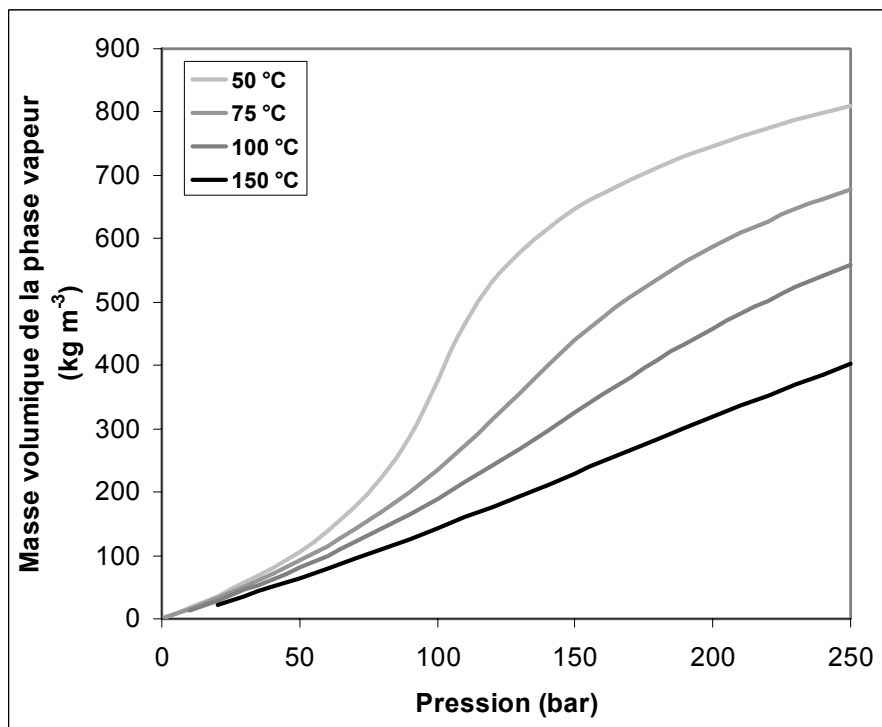


Figure V.2. Variation, en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>, de la masse volumique de CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse pour différentes températures, et pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

## V-2.2 Masse volumique d'une eau de formation contenant du CO<sub>2</sub>

La solution aqueuse peut être caractérisée par une composition, une charge totale en sels dissous (TDS qui peut s'exprimer en unité de molalité), une densité (sans dimension) ou une masse volumique (en kg.m<sup>-3</sup>) et une force ionique.

Pour la phase aqueuse, le volume molaire peut être exprimé de la manière classique :

$$v = X_{H_2O} \cdot \bar{v}_{H_2O} + X_{CO_2} \cdot \bar{v}_{CO_2} \quad (\text{Eq.V.8})$$

qui fait intervenir les volumes molaires partiels de l'eau et du dioxyde de carbone dans la phase aqueuse. Il est possible d'utiliser en première approximation le volume molaire de l'eau pure et le volume molaire apparent du CO<sub>2</sub> dans l'eau,  $\bar{v}_{CO_2}^*$ , en lieu et place des volumes molaires partiels en phase aqueuse :

$$v = X_{H_2O} \cdot v_{H_2O} + X_{CO_2} \cdot \bar{v}_{CO_2}^* \quad (\text{Eq.V.9})$$

La densité d'une eau contenant du CO<sub>2</sub> dissous, notée  $\rho_{aq}$  ici, est calculée par la relation :

$$\rho_{aq} = \frac{\rho_{H_2O}}{1 - x_{CO_2} \cdot \left( 1 - \frac{\bar{v}_{CO_2}^*}{M_{CO_2}} \cdot \rho_{H_2O} \right)} \quad (\text{Eq.V.10})$$

où  $\rho_{H_2O}$  est la valeur de la masse volumique de l'eau pure, en cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

Pour le volume molaire apparent du dioxyde de carbone en phase aqueuse, nous avons utilisé la corrélation de Garcia (2001). Des résultats expérimentaux publiés, revus par Garcia (2001), montrent que le volume molaire apparent du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure dépend faiblement de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> et, d'une manière négligeable de la pression tant que la température est inférieure à 300°C. Sur la base de 53 points de données, Garcia (2001) propose l'expression suivante pour le volume molaire apparent du CO<sub>2</sub> (en cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) :

$$\bar{v}_{CO_2}^* = 37.51 - 9.585 \times 10^{-2} \cdot T + 8.740 \times 10^{-4} \cdot T^2 - 5.044 \times 10^{-7} \cdot T^3 \quad (\text{Eq.V.11})$$

Le volume molaire apparent du dioxyde de carbone en phase aqueuse est très proche du volume molaire à dilution infinie, obtenu à partir de l'analyse de données d'équilibre liquide-vapeur, pour des températures allant jusqu'à 50°C et des fractions molaires en CO<sub>2</sub> inférieures à 0.8% (Parkinson et de Nevers, 1969).

Le CO<sub>2</sub> dissous a pour effet d'augmenter la densité de l'eau, de 2-3% dans la gamme de températures 5-300°C (Teng et al., 1997 ; Garcia, 2001). Par exemple, la densité mesurée de l'eau contenant 2.58 % de CO<sub>2</sub> à une température de 20°C et une pression de 98.7 bar est de 1014.8 kg.m<sup>-3</sup> (Teng et al., 1997). En comparaison avec l'augmentation de la densité de l'eau de formation lorsque la salinité augmente, la contribution des gaz dissous, incluant CO<sub>2</sub>, est très petite.

En ce qui concerne, le calcul de la masse volumique de l'eau pure et des solutions de chlorure de sodium, nous avons utilisé les corrélations suivantes, présentées par Rowe et Chou (1970), pour la gamme de température 20-350°C, de pression 5-1000 bar et de salinité jusqu'à 300 g.l<sup>-1</sup> :

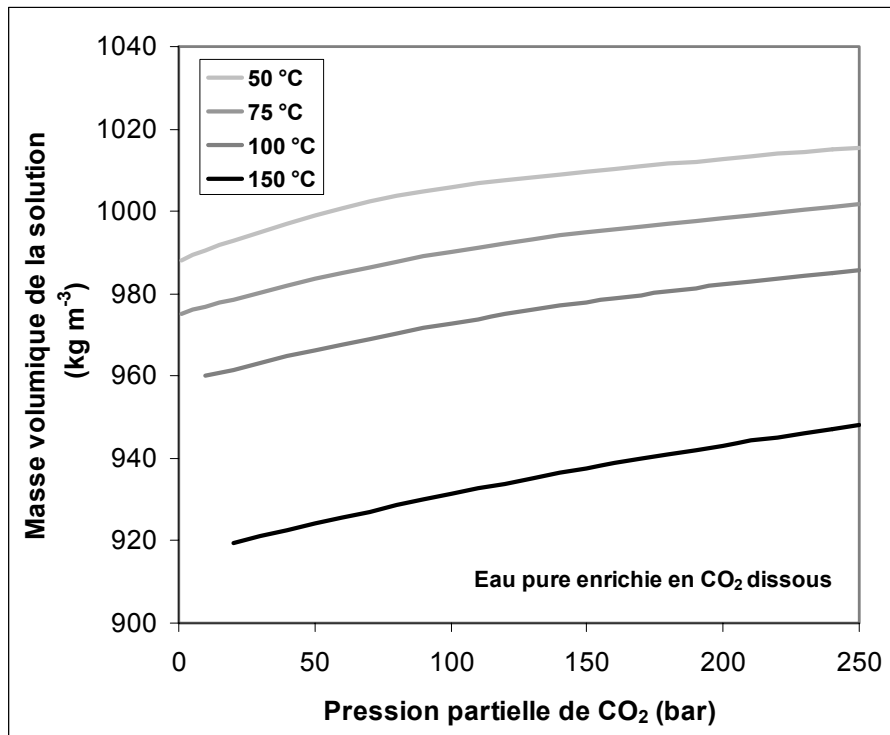
$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_{H_2O}} &= (5.916365 - 0.01035794.T + 0.9270048.10^{-5}.T^2 - \frac{1127.522}{T} + \frac{100674.1}{T^2}) \\ &- P.(0.5204914.10^{-2} - 0.10482101.10^{-4}.T + 0.8328532.10^{-8}.T^2 - \frac{1.1702939}{T} + \frac{102.2783}{T^2}) \quad (\text{Eq.V.12}) \\ &- P^2.(0.118547.10^{-7} - 0.6599143.10^{-10}.T) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_{NaCl}} &= \frac{1}{\rho_{H_2O}} + x_{NaCl}.(-2.5166 + 0.0111766.T - 0.170552.10^{-4}.T^2) \\ &+ x_{NaCl}^2.(2.84851 - 0.0154305.T + 0.223982.10^{-4}.T^2) \\ &- x_{NaCl}.P.(-0.0014814 + 0.82969.10^{-5}.T + 0.12469.10^{-7}.T^2) \quad (\text{Eq.V.13}) \\ &- x_{NaCl}^2.P.(-0.0027141 - 0.15391.10^{-4}.T + 0.22655.10^{-7}.T^2) \\ &- \frac{1}{2}x_{NaCl}.P^2.(0.62158.10^{-6} - 0.40075.10^{-8}.T + 0.65972.10^{-11}.T^2) \end{aligned}$$

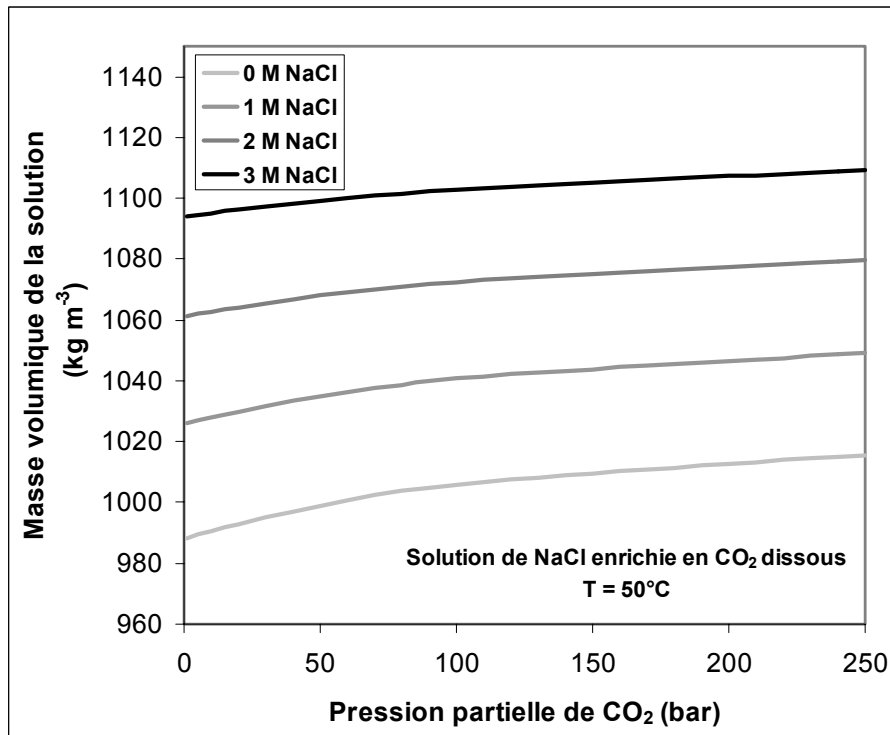
où T est la température en K, P est la pression en bar,  $x_{NaCl}$  est la fraction massique de NaCl en solution et  $\rho_{H_2O}$  et  $\rho_{NaCl}$  sont les valeurs des masses volumiques de l'eau pure et de la saumure de NaCl, respectivement, en cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

La masse volumique de l'eau pure diminue quand la température croît et augmente moins sensiblement (d'un ordre de grandeur inférieur) avec la pression. La masse volumique d'une solution salée augmente significativement avec la salinité, de plus de 30% pour les saumures saturées (40% en fraction molaire de solides dissous).

En utilisant les résultats précédents, le contenu en carbone inorganique total présent dans l'eau de formation, le contenu en CO<sub>2</sub> dissous maximum à saturation, et la densité de l'eau de formation (Figures V.3 à V.5) peuvent être déterminés en tout point de l'aquifère. Il est ainsi possible de calculer le facteur de capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en solution dans un aquifère à partir de l'équation (Eq.V.5).

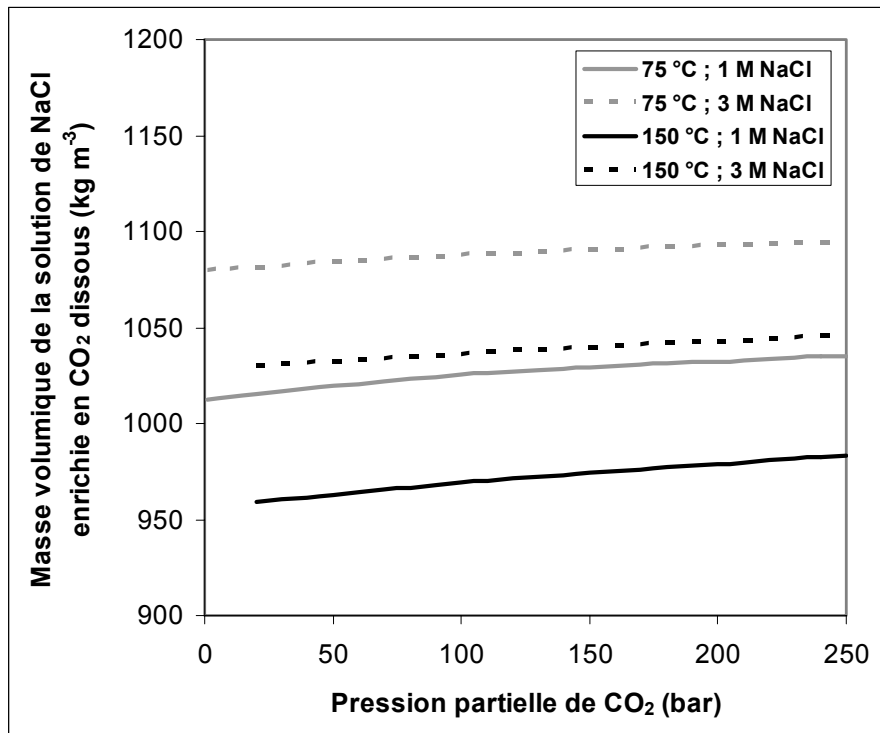


**Figure V.3.** Variation, en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, de la masse volumique de l'eau enrichie en CO<sub>2</sub> dissous à différentes températures.



**Figure V.4.** Variation, en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, de la masse volumique de la solution aqueuse de NaCl enrichie en CO<sub>2</sub> dissous à différentes forces ioniques à 50 °C.





**Figure V.5.** Variation, en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>, de la masse volumique de la solution aqueuse de NaCl enrichie en CO<sub>2</sub> dissous à différentes forces ioniques à 50°C.

### V-3 Calculs de la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en contexte réel

On présente ici des calculs relatifs à la capacité volumique d'un aquifère salé à séquestrer du CO<sub>2</sub> en solution et en phase constituée, à court terme, c'est-à-dire en négligeant le piégeage minéralogique.

#### V-3.1 Hypothèses examinées

Si l'on fait l'hypothèse que la dissolution du CO<sub>2</sub> est plus rapide que la précipitation de carbonates (Gunter et al., 1993), alors il est possible de découpler les deux processus et de considérer uniquement le piégeage en phase gazeuse et aqueuse comme les principaux responsables de la séquestration du CO<sub>2</sub>. Autrement dit, on considère uniquement un contrôle des processus physiques non-réactifs sur la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub>.

Nous avons employé les équations (V.3 à V.5) pour estimer les facteurs de capacité en phase gazeuse et en phase aqueuse pour une gamme de conditions très probablement rencontrées lors du stockage de gaz acide dans un aquifère, à savoir, les températures: 37 - 150 °C, pressions: 80 - 300 bar, et des salinités allant de très faibles valeurs aux saumures saturées en NaCl. Afin de faire ces évaluations, nous considérons une saturation en gaz moyenne de 20 % dans la région balayée par le CO<sub>2</sub> injecté, de sorte que FC<sub>aq</sub> n'est pas très sensible aux variations de la saturation en gaz ( $\bar{S}_{aq} = 1 - \bar{S}_g \gg \bar{S}_g$ ).

Plus précisément, la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en solution d'un aquifère est la différence entre la teneur en carbone de la solution à saturation et le contenu en carbone initial de la solution dans cet aquifère. La capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en solution offerte par un aquifère est définie comme la quantité totale de CO<sub>2</sub> qui peut être théoriquement dissous à saturation dans l'eau de formation de cet aquifère et est piégé en permanence dans un état d'équilibre. Le contenu en carbone initial représente la quantité de carbone inorganique initialement en solution dans les eaux de formation résultant de processus géologiques naturels. D'après l'équation (Eq.V.5), la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en solution, notée C<sub>aq</sub>, est exprimée par :

$$C_{aq} = V \cdot \Phi \cdot \bar{S}_{aq} \cdot (\rho_{aq}^{sat} \cdot x_{CO_2}^{aq,sat} - \rho_{aq}^{init} \cdot x_{CO_2}^{aq,init}) \quad (\text{Eq.V.14})$$

où  $x_{CO_2}^{aq}$  est la fraction massique de CO<sub>2</sub> dissous en solution, et les indices « init » et « sat » indiquent le contenu initial en carbone et à saturation, respectivement.

Pour calculer la capacité de séquestration d'un aquifère vis-à-vis de CO<sub>2</sub>, on a besoin d'estimer la géométrie de l'aquifère (profondeur et épaisseur en fonction de la localisation), la porosité, la pression, la température, la densité de l'eau et le contenu en CO<sub>2</sub> initial et à saturation en tout point de l'aquifère. De telles estimations sont par exemple fournies par Bachu (2002), pour un aquifère canadien.

La fraction massique de CO<sub>2</sub> à saturation,  $x_{CO_2}^{aq,sat}$ , est fonction de la force ionique de l'eau de formation, de la température et de la pression et est calculée à partir de la méthode

exposée au chapitre III. Pour estimer la masse volumique de la phase aqueuse, nous avons employé la méthode exposée au paragraphe V.2.2. Nous avons considéré des solutions de chlorure de sodium (NaCl).

Idéalement, le contenu en carbone inorganique total de l'eau de formation devrait être mesuré avec une procédure qui respecte – ou qui restaure – l'état du fluide dans les conditions in situ. Toutefois, un fluide remonté en surface aura, en général, dégazé et de ce fait perdu une partie des gaz dissous. Pour des conditions non réactives, le carbone inorganique total peut être calculé suivant l'équation (Eq.IV.8). La concentration des ions carbonate et bicarbonate dans l'eau de formation est mesurée, mais la concentration du  $\text{CO}_2^*$  ne l'est pas. Cependant la concentration de  $\text{CO}_2^*$  peut être estimée sur la base de relations entre la molalité de ces espèces à l'équilibre. Ainsi sur la base de la concentration des ions bicarbonate et carbonate dans un environnement non réactif et connaissant les mesures de la température et de la pression, il est possible d'estimer le contenu en carbone inorganique total dans un échantillon d'eau. Une hypothèse plus réaliste consiste à considérer que l'échantillon de l'eau de formation était à l'origine en équilibre chimique avec les roches de la formation, particulièrement avec les minéraux carbonatés. Ainsi, si la minéralogie de la roche est connue, les modèles de spéciation géochimique peuvent être utilisés pour déterminer la composition des eaux de formations échantillonnées aux conditions in situ.

### V-3.2 Cas de la formation de Utsira (Mer du Nord)

La formation gréseuse d'Utsira couvre une aire de plus de 26000 km<sup>2</sup> sur des profondeurs comprises entre 550 et 1500 m (Chaldwick et al., 2000). Cette formation occupe deux bassins de dépôt distincts, qui sont probablement en faible contact hydraulique. L'épaisseur maximum du réservoir est de 300 m environ et le volume poreux du réservoir est estimé à  $5.5 \cdot 10^{11}$  m<sup>3</sup> (en excluant les unités gréseuses stratigraphiquement différentes (mais probablement en contact hydraulique avec la formation d'Utsira). En appliquant la procédure de calcul d'Holloway (1996) à l'unité d'Utsira, on estime le volume de stockage dans les pièges topographiques à approximativement  $6.6 \cdot 10^8$  m<sup>3</sup>. Plus de 4 millions de tonnes de  $\text{CO}_2$  ont été injectés dans la formation d'Utsira dans la Mer du Nord et éventuellement 25 millions de tonnes seront injectés avant que la production de gaz ne cesse à Sleipner. Le  $\text{CO}_2$  est injecté près de la base de l'unité gréseuse d'Utsira à une profondeur de 1012 m sous le niveau de la mer. La composition de l'eau de formation d'Utsira a été déterminée sur la base des données analytiques (Gregersen et al., 1998). Sa composition chimique détaillée est donnée dans le tableau I.3.

La capacité de séquestration du  $\text{CO}_2$  est calculée pour la situation rencontrée à Utsira (Mer du Nord). Pour nos calculs, cette situation est simplifiée car on considère ici que les minéraux initialement présents dans l'aquifère d'Utsira (les alumino-silicates notamment) restent inertes pendant toute l'injection. Ces calculs tiennent compte d'une phase gazeuse qui contient  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et d'une phase aqueuse dont la salinité est équivalente à celle de l'eau de formation de l'aquifère d'Utsira (mais représentée par le seul sel NaCl). Pour nos calculs, nous avons choisi une solution de NaCl de 35 g.l<sup>-1</sup> et nous avons considéré des états in situ de pression et de température constants (100 bar et 37°C). On suppose ici que l'injection est opérée sous une pression de 100 bar de  $\text{CO}_2$  pur. Autour de la zone d'injection, et vers le haut jusqu'aux couches moins perméables, s'établit un panache de gaz, qui a balayé les fluides

présents. Dans la zone du panache (ou reliée au panache) la saumure mouillante est maintenue saturée par le gaz acide CO<sub>2</sub> dont la pression et la fugacité sont entretenues à leur valeur d'injection. La masse volumique de la phase riche en CO<sub>2</sub> in situ est de 570 kg m<sup>-3</sup> approximativement (Figure V.6). En considérant la région de 26000 km<sup>2</sup> dans laquelle la majeure partie du CO<sub>2</sub> injecté pourrait au maximum résider, en phase gazeuse supercritique dense (CO<sub>2</sub> supercritique à 37°C et 100 bar), tout en se dissolvant partiellement dans la phase aqueuse, la capacité de l'aquifère d'Utsira à séquestrer du CO<sub>2</sub> en solution est de 22,4 Gt CO<sub>2</sub>, (voir Tableau V.1). Si l'on considère que toute cette région est balayée par le panache de gaz, le taux de CO<sub>2</sub> stocké dans la formation d'Utsira est de 85 Gt CO<sub>2</sub>. A raison d'un million de tonnes de CO<sub>2</sub> injecté par an, on calcule qu'environ 0,3 km<sup>2</sup> de l'aquifère sont saturés en CO<sub>2</sub> en un an soit 2,1 km<sup>2</sup> depuis le début de l'injection (en 1996).

Des calculs plus réalistes que le précédent (calcul de référence à 100 bar) dans les parties de l'aquifère situées plus loin du point d'injection, ou bien à des époques postérieures à la fin de l'injection, sont présentés dans le Tableau V.1. Les premiers calculs visent à tester le comportement du système en un point plus éloigné de l'injection donc de la poche de gaz, où la pression partielle de CO<sub>2</sub> est plus faible : par exemple, P<sub>CO2</sub> = 80 bar. P<sub>CO2</sub> est beaucoup plus élevé près de la poche de gaz et diminue au fur et à mesure qu'on s'en éloigne. Les calculs montrent une évolution des réactions avec cette distance, c'est-à-dire avec P<sub>CO2</sub> décroissant. D'autres résultats présentés correspondent à des situations où CO<sub>2</sub> est injecté à une pression supérieure dans des aquifères plus profonds. Nos résultats indiquent que la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en solution augmente avec l'augmentation de la P<sub>CO2</sub>.

Les calculs présentés dans le Tableau V.2 sont effectués pour des températures in situ plus élevées (50°C à 150°C) par rapport à la température de référence (37°C), (tableau V.4). Seule la température au sein du système diffère par rapport au système de référence. Ces calculs peuvent refléter la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> plus en profondeur (profondeur de l'aquifère supérieure à 1000 m). L'effet de la température sur le calcul de capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> en solution est important. Les calculs montrent que cette capacité de séquestration diminue avec l'augmentation de température régnant dans l'aquifère. Ainsi, les variations de température modifient de façon importante les bilans de CO<sub>2</sub> piégé.

Les calculs reportés dans le tableau V.3 visent à tester le comportement du système avec la variation de salinité de la solution interstitielle. Les résultats présentés peuvent aussi correspondre à des zones bien distinctes dans la formation (situées plus en profondeur). Les calculs indiquent que la salinité est un paramètre sensible. Les calculs montrent que la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en solution est plus élevée lorsque la salinité de l'eau de formation est faible. Le facteur de capacité de séquestration en phase aqueuse dépend fortement de la salinité, s'étendant de 4 % en saumures riches en NaCl à 8 % pour les eaux diluées.

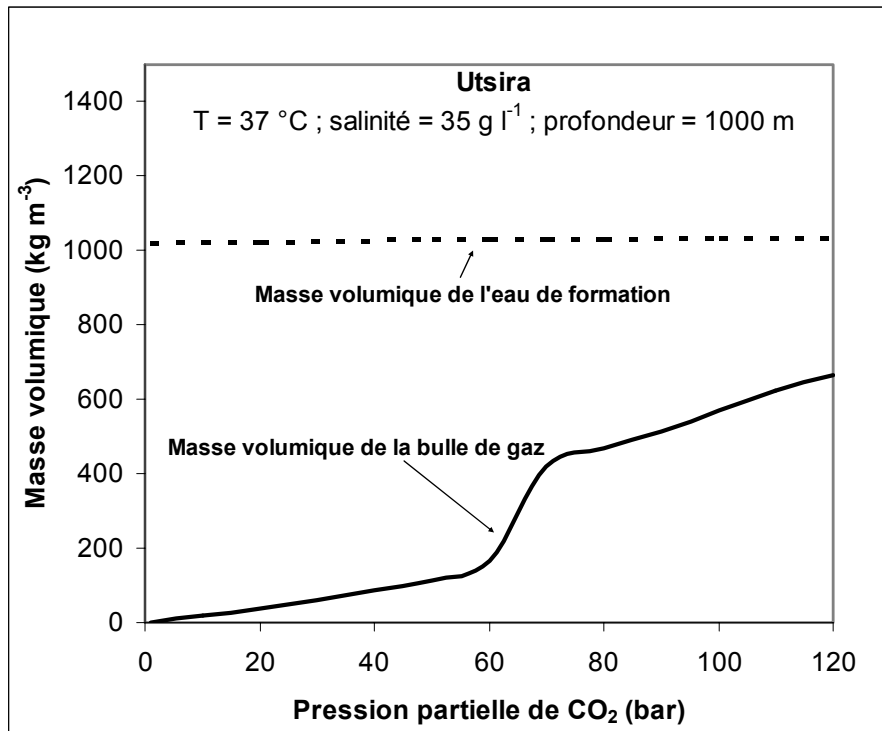
Dans le cas de référence, l'aquifère présente des propriétés pétrophysiques relativement bonnes (porosité = 30 % en moyenne). Pour des porosités plus médiocres (porosité de l'ordre de 15% plus typique des formations géologiques dans lesquelles on envisage d'injecter du CO<sub>2</sub>), on calcule des valeurs de capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> inférieures. Il est évident que l'augmentation de la porosité, et par là l'augmentation du volume des pores saturés en eau, favorise la séquestration du CO<sub>2</sub> en solution. Dans ces

calculs, on a supposé que l'eau conserve une saturation importante, mais il se peut que la saturation en eau soit moindre de l'ordre de 45 %.

L'effet de la pression sur le facteur de capacité en phase aqueuse reflète les effets combinés de pression sur la densité du gaz et la fraction massique de CO<sub>2</sub> dissous à saturation. Ces effets tendent à se compenser aux pressions envisagées pour la réinjection de gaz acides (80-200 bar) de sorte que le facteur de capacité en phase aqueuse reste peu dépendant de la pression (Tableau V.1). Egalement mais dans une moindre mesure, les effets de la température sur la densité du gaz et sur la fraction massique de CO<sub>2</sub> dissous à saturation ont tendance à se compenser. L'effet de la température sur la densité du gaz est généralement plus important que sur la fraction massique de CO<sub>2</sub> dissous à saturation. Ainsi, la dépendance à la température du facteur de capacité en phase aqueuse est encore relativement élevée (voir Tableau V.2). Le facteur de capacité en phase aqueuse dépend fortement de la salinité, de 4 % dans les saumures riches en NaCl à 8 % pour les eaux diluées (Tableau V.3). Comme la valeur de la constante de dissolution apparente du gaz augmente avec la salinité de la solution aqueuse, on calcule une importante dépendance à la salinité du facteur de capacité en solution. Cet effet de « *salting-out* » génère une diminution du facteur de capacité en phase aqueuse d'un facteur 3 approximativement entre les solutions diluées et les solutions saturées en NaCl.

L'ensemble des résultats montre que, si on estime la saturation moyenne en gaz à 20 %, alors la capacité de stockage du CO<sub>2</sub> en phase aqueuse est approximativement égale à un tiers de la quantité stockée comme gaz.

La combustion des combustibles fossiles tels que le pétrole, le gaz naturel, et le charbon produit actuellement 23 Gt de dioxyde de carbone par an dans le monde entier, rejetés dans l'atmosphère. Une centrale thermique à charbon d'une capacité de 1.000 MW (électrique) produit approximativement 30000 tonnes de CO<sub>2</sub> par jour. Si l'on envisage de stocker ce CO<sub>2</sub> produit dans une formation géologique (pendant 30 ans), il faudra injecter 0,33 Gt de CO<sub>2</sub> dans ce réservoir. En considérant uniquement le piégeage du CO<sub>2</sub> en phase constituée et partiellement dissous dans l'eau de formation, soit un facteur de capacité d'approximativement 0,3, la quantité de CO<sub>2</sub> stockée par unité de volume du réservoir dans la région balayée par le panache de gaz est donnée par la relation  $\Phi(FC_g + FC_{aq})\rho_g$ . Sur la base des résultats précédents, on estime le facteur de capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en phase constituée et dissous dans l'eau de formation (soit  $FC_g + FC_{aq}$ ) à 0,3 et la masse volumique du gaz in situ typique de l'ordre de 650 kg m<sup>-3</sup> (à T = 50°C et P = 150 bar). Alors, en considérant une porosité de 12% typiquement rencontrée dans les réservoirs, le piégeage de CO<sub>2</sub> est estimé à 23,4 kg par m<sup>3</sup> de réservoir. Ce CO<sub>2</sub> résiderait dans un volume de réservoir de  $0,33 \cdot 10^{12} / 23,4 = 1,4 \cdot 10^{10}$  m<sup>3</sup>. Si l'épaisseur moyenne de la couche aquifère est de 100 m, le panache de CO<sub>2</sub> s'étendrait sur une aire de 140 km<sup>2</sup> environ.



**Figure V.6.** Variation, en fonction de la pression d’injection du CO<sub>2</sub>, des masses volumiques de la phase gazeuse et de la solution interstitielle calculées dans les conditions P/T/I représentatives de la formation d’Utsira.

**Tableau V.1.** Variation, en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>, des calculs de capacité d’un aquifère à séquestrer du CO<sub>2</sub> par rapport aux calculs faits dans les conditions régnant dans l’aquifère d’Utsira en Mer du Nord.

Formation d’Utsira : T = 37°C ; salinité = 35 g. l <sup>-1</sup> ; volume poreux = 5,5.10 <sup>11</sup> m <sup>3</sup>					
Type de calcul de capacité	Pression d’injection : P <sub>CO2</sub> (bar)				
	80	100	120	150	200
Masse volumique du CO <sub>2</sub> en phase gazeuse (kg CO <sub>2</sub> . m <sup>-3</sup> )	465,6	569,1	666,2	745	820,6
Facteur de capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase gazeuse (%)	20	20	20	20	20
Capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase constituée (Gt)	51,2	62,6	73,3	81,9	90,2
Contenu en CO <sub>2</sub> dissous à saturation (kg CO <sub>2</sub> . m <sup>-3</sup> d’eau de formation)	45,83	50,87	54,49	58,03	60,72
Facteur de capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase aqueuse (%)	7,9	7,1	6,5	6,2	5,9
Capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en solution (Gt)	20,17	22,38	23,98	25,53	26,72

CHAPITRE V – CAPACITE DES AQUIFERES SALES A SEQUESTERER DU DIOXYDE DE CARBONE

**Tableau V.2.** Variation, en fonction de la température régnant dans l'aquifère, des calculs de capacité d'un aquifère à séquestrer du CO<sub>2</sub> par rapport aux calculs faits dans les conditions régnant dans l'aquifère d'Utsira en Mer du Nord.

Formation d'Utsira : P <sub>CO2</sub> = 100 bar ; salinité = 35 g. l <sup>-1</sup> ; volume poreux = 5,5.10 <sup>11</sup> m <sup>3</sup>					
Type de calcul de capacité	Température (°C)				
	37	50	75	100	150
Masse volumique du CO <sub>2</sub> en phase gazeuse (kg CO <sub>2</sub> . m <sup>-3</sup> )	569,1	375,3	235,53	189,51	142,67
Facteur de capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase gazeuse (%)	20	20	20	20	20
Capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase constituée (Gt)	62,6	41,28	25,9	20,84	15,69
Contenu en CO <sub>2</sub> dissous à saturation (kg CO <sub>2</sub> . m <sup>-3</sup> d'eau de formation)	50,87	43,19	34,67	30,49	27,91
Facteur de capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase aqueuse (%)	7,1	9,2	11,77	12,87	15,65
Capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en solution (Gt)	22,38	19,01	15,25	13,42	12,28

**Tableau V.3.** Variation, en fonction de la salinité de la solution interstitielle, des calculs de capacité d'un aquifère à séquestrer du CO<sub>2</sub> par rapport aux calculs faits dans les conditions régnant dans l'aquifère d'Utsira en Mer du Nord.

Formation d'Utsira : T = 37°C ; P <sub>CO2</sub> = 100 bar ; volume poreux = 5,5.10 <sup>11</sup> m <sup>3</sup>						
Type de calcul de capacité	Salinité : TDS (g NaCl.l <sup>-1</sup> )					
	10	35	50	100	150	200
Masse volumique du CO <sub>2</sub> en phase gazeuse (kg CO <sub>2</sub> . m <sup>-3</sup> )	569	569,1	568,98	568,84	568,7	568,65
Facteur de capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase gazeuse (%)	20	20	20	20	20	20
Capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase constituée (Gt)	62,59	62,6	62,58	62,57	62,55	62,55
Contenu en CO <sub>2</sub> dissous à saturation (kg CO <sub>2</sub> . m <sup>-3</sup> d'eau de formation)	56,11	50,87	49,26	43,31	37,74	32,23
Facteur de capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en phase aqueuse (%)	7,88	7,1	6,92	6,09	5,31	4,54
Capacité de séquestration de CO <sub>2</sub> en solution (Gt)	24,68	22,38	21,67	19,05	16,61	14,2

## V-4 Discussion

### V-4.1 Fin de l'injection

Deux approches, menant à des résultats différents, ont été utilisées pour estimer la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> d'un aquifère, hors immobilisation minéralogique.

Une approche analogue à celle de l'ingénierie de réservoir suppose que le CO<sub>2</sub> injecté, en phase séparée, déplace simplement l'eau de formation dans l'espace poreux, de façon similaire au déplacement de l'huile lors d'une opération de récupération assistée. Les simulations numériques rendent compte des déplacements gouvernés par les forces visqueuse et gravitaire (Krom et al., 1993). On observe éventuellement le développement de digitations visqueuses, qui contribuent à répartir le gaz et influencent sa mise en solution. Les estimations de capacités présentées indiquent que CO<sub>2</sub> occupe quelques pourcents de l'espace poreux (Krom et al., 1993 ; Korbol et al., 1995 ; Law et al., 1996). Cependant même dans certaines de ces simulations, on estime que le CO<sub>2</sub> est soluble dans l'eau avec une solubilité variant entre 3 et 10% selon la pression. Les simulations montrent qu'en fonction de l'échelle de temps de la simulation et de la distance de flux, un taux significatif du CO<sub>2</sub> injecté se dissout dans l'eau de formation sur les bords de la bulle de CO<sub>2</sub>, un taux qui varie entre 30% pour le flux à l'échelle du réservoir (Law et al., 1996) et 100% pour le flux à l'échelle du bassin (McPherson et al., 2000). Précédemment, Holt et al. (1995) ont utilisé un modèle de réservoir d'huile et arrivent à la conclusion que le taux de CO<sub>2</sub> stocké en solution (~2% du volume poreux équivalent) est négligeable en comparaison du taux de CO<sub>2</sub> stocké en phase séparée (~30% du volume de pores). Ces résultats apparemment contradictoires sont le produit de simulations conduites à différentes échelles spatiales et temporelles.

L'autre approche considère que la dissolution est le premier mode de séquestration du CO<sub>2</sub>, et les estimations de capacité sont basées sur de simples hypothèses volumétriques. Koide et al. (1992) ont utilisé la méthode de projection de réserves de ressources naturelles et supposent que 1% de l'aire totale des bassins sédimentaires du monde peut être utilisée pour séquestrer du CO<sub>2</sub>. D'autres études ont considéré que 2 à 6% de l'aire d'un aquifère peut être utilisée pour séquestrer du CO<sub>2</sub>. Les calculs de capacité considèrent ainsi une densité du CO<sub>2</sub> de 40-60 kg CO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> de solution (Koide et al., 1995 ; Holt et al., 1995). Actuellement, les deux approches par déplacement et par dissolution ont considéré uniquement des conditions non réactives (c'est-à-dire qu'aucune réaction géochimique n'a lieu simultanément à l'injection de CO<sub>2</sub>, sa migration et sa dissolution).

Une approche plus réaliste et rigoureuse est de considérer que le CO<sub>2</sub> injecté va se dissoudre dans les eaux de formation jusqu'à saturation, et que le piégeage minéralogique aura lieu simultanément ou après la saturation, en fonction des conditions locales et de la cinétique des processus mis en jeu. Le CO<sub>2</sub> injecté en excès par rapport à la saturation va continuer à migrer en tant que phase séparée dans une bulle, conduite par les forces visqueuse et gravitaire, le cas échéant aussi par l'hydrodynamisme de l'aquifère. Ce processus va se poursuivre, soit jusqu'à solubilisation complète soit jusqu'à un retour partiel dans l'atmosphère.



Ainsi, on considère deux étapes majeures dans le piégeage du dioxyde de carbone. La première étape est très rapide et concerne un piégeage dans le fluide, elle résulte de la mise en équilibre entre la saumure et le gaz carbonique sous la pression d'injection. La deuxième étape concerne le piégeage dans une phase minérale et peut durer de plusieurs dizaines de milliers jusqu'à des millions d'années, temps nécessaire à la lente dissolution des minéraux qui apportent les espèces ioniques (Ca, Mg, Fe...) captées par la précipitation des minéraux carbonatés.

#### V-4.2 Evolution à long terme

Sur le long terme, un des objectifs est de passer en revue les effets possibles de ces interactions : effets bénéfiques au cas où la capacité de séquestration offerte par la roche hôte se trouve augmentée (concept de « piégeage minéralogique ») ; effet pervers, en revanche, si les réactions minérales sont une cause d'endommagement du réservoir (cimentations : risque pour l'injectivité ; dissolutions : risque de tassement), ou même d'altération de la couverture (dissolutions dans la matrice ou les fractures : risque pour la tenue mécanique, pour l'étanchéité, et donc pour la sûreté).

L'un des mécanismes susceptibles d'accroître la capacité de piégeage d'une roche magasin est l'incorporation minérale de la molécule CO<sub>2</sub> par précipitation au sein de minéraux carbonatés. Ce processus s'appelle le piégeage minéralogique, qui est potentiellement attrayant parce qu'il pourrait immobiliser le CO<sub>2</sub> pour de longues échelles de temps, et empêcher son retour à l'atmosphère. La formation de carbonates est possible dans la mesure où la roche hôte du gaz contient certains minéraux « précurseurs », solubles en présence de la saumure enrichie en CO<sub>2</sub> dissous, et capables d'apporter des espèces ioniques (de Ca, Mg, Fe...) aptes à se recombinaison avec le bicarbonate. Bien sûr, il faut aussi que la précipitation des carbonates soit possible, thermodynamiquement et cinétiquement. Ainsi, après l'étape de solubilisation du CO<sub>2</sub> dans la saumure, le potentiel de piégeage est limité par la quantité totale d'ions Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup> et Fe<sup>++</sup> présents dans les minéraux primaires (Tableau V.4). Cette relation linéaire correspond à la phase de piégeage dans une phase minérale carbonatée. Les potentiels de piégeage des assemblages dépendent donc de la composition minéralogique et des teneurs relatives de différents minéraux.

Ce concept de piégeage minéral a été formulé par Bachu et al. (1994), puis discuté par plusieurs chercheurs canadiens. Il semble s'agir d'un mécanisme dont les conséquences seraient appréciables dès lors qu'un hydrodynamisme régional significatif (ou tout autre mécanisme efficace de transfert à l'échelle régionale) permet de transporter le CO<sub>2</sub> dissous et de le mettre en contact avec un volume important de roche réactive. Par ailleurs, Gunter et al. (1999) ont montré que ce genre de mécanisme est plus efficace dans les aquifères silico-clastiques que dans les aquifères carbonatés. Le piégeage minéralogique résultant de la précipitation de minéraux et du retour à l'équilibre assure la permanence du stockage en empêchant le gaz de retourner dans l'atmosphère. Toutefois, si des alumino-silicates doivent être dissous, les vitesses de réaction mises en jeu seront lentes.

CHAPITRE V – CAPACITE DES AQUIFERES SALES A SEQUESTERER DU DIOXYDE DE CARBONE

**Tableau V.4.** Capacité de différents minéraux constitutifs des roches à séquestrer du CO<sub>2</sub> (d'après Pruess et al., 2001)

Nom du minéral	Formule du minéral	Quantité potentielle de CO <sub>2</sub> piégé (kg CO <sub>2</sub> m <sup>-3</sup> de minéral)
Plagioclase (Anorthite)	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	436,4
Olivine (Forsterite- Fayalite)	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> – Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2014,7 – 1896,3
Pyroxène–Enstatite	(Mg,Fe) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1404,2
Augite	(Ca,Mg,Fe(II),Al) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1306,3
Amphibole	(Mg,Fe(II),Fe(III)) <sub>5,7</sub> Al <sub>0,2</sub> [Si <sub>6,8</sub> Al <sub>2,0</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub>	1169,5 – 1041,8
Hornblende commune	Ca <sub>2</sub> Na <sub>0,1</sub> (Mg,Fe(II)) <sub>3,5</sub> (Al,Fe(III)) <sub>2,0</sub> [Si <sub>6,8</sub> Al <sub>2,0</sub> O <sub>22</sub> ](O,OH) <sub>2</sub>	1000,4
Amphibole calcique- Trémolite	Ca <sub>2</sub> Na <sub>0,1</sub> (Mg,Fe(II)) <sub>3,5</sub> (Al,Fe(III)) <sub>2,0</sub> [Si <sub>6,8</sub> Al <sub>2,0</sub> O <sub>22</sub> ](O,OH) <sub>2</sub>	1119,3
Mica–Glauconite	(K,Na,Ca) <sub>1,2-2</sub> (Fe(III),Al,Fe(II),Mg) <sub>4</sub> [Si <sub>7,7,6</sub> Al <sub>1,0,4</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O	61,97
Mica–Phlogopite	K <sub>2</sub> (Mg,Fe(II)) <sub>6</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>4</sub>	881,8
Mica–Biotite	K <sub>2</sub> (Mg,Fe(II)) <sub>6,4</sub> (Fe(III),Al) <sub>0,2</sub> [Si <sub>6,5</sub> Al <sub>2,3</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>4-2</sub>	671
Serpentine	Mg <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	1232,7
Chlorite	(Mg,Al,Fe(II)) <sub>12</sub> [(Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>16</sub>	923,4
Argile-Illite	K <sub>1-1,5</sub> (Fe(III),Al,Fe(II),Mg) <sub>4</sub> [Si <sub>7-6,5</sub> Al <sub>1-1,5</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>4</sub>	78,42
Argile-Smectite	(1/2Ca,Na) <sub>0,7</sub> (Al,Mg,Fe) <sub>4</sub> (Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O	161,2

Néanmoins, il se peut que l'impact de l'injection de CO<sub>2</sub> sur les interactions fluides-roches puisse avoir des effets indésirables. Un premier type d'endommagement est la dissolution des grains et la diminution de la tenue mécanique, qu'il s'agisse du réservoir ou de la couverture. Dans ce cas, des zones de faiblesse pourraient se former sur le long terme, permettant aux fluides de migrer hors du réservoir, le long de drains préférentiels, et finalement au gaz piégé de s'échapper vers la surface.

Un second type d'endommagement peut être envisagé. Si les interactions entre la saumure enrichie en CO<sub>2</sub> et la matrice rocheuse mettent en jeu la formation de minéraux caractérisés par une forte réactivité (autrement dit, par une cinétique de précipitation élevée) alors il existe un risque de voir, à court terme (c'est-à-dire pendant les opérations d'injection), la formation hôte localement obturée par des ciments carbonatés, avec des conséquences fâcheuses pour l'injectivité. Typiquement, ce risque doit être envisagé avec la calcite. Des expériences de laboratoire l'ont montré (Svec et Grigg, 2001).

On note que l'équilibre entre les constituants des phases fluides est une hypothèse constamment faite pour les calculs d'interaction gaz-eau-roche. En revanche, on considère en général que les réactions de dissolution ou de précipitation des minéraux doivent être simulées à l'aide de formalismes cinétiques. Cela est particulièrement vrai lors d'une injection de gaz acides, où l'intervention humaine est susceptible de perturber très fortement l'état naturel du système. Avant de passer à des calculs où les vitesses de réaction seront prises en compte, il est intéressant toutefois d'examiner une hypothèse d'équilibre de la saumure enrichie en CO<sub>2</sub> dissous avec les minéraux réputés présents dans le réservoir. On a traité ici de la calcite. Compte tenu de la vitesse relativement élevée avec laquelle ce minéral réagit, compte tenu aussi de la température du réservoir, on suppose que l'état naturel de la roche est un état d'équilibre, en particulier entre la saumure et le minéral carbonaté.

Moyennant ces hypothèses faites lors d'une situation de stockage (voir aussi paragraphe IV.3), il est intéressant de faire un calcul de bilan à l'échelle par exemple de 1 m<sup>3</sup> de roche, pour estimer le volume de calcite qui va être dissoute pour faire revenir P<sub>CO2</sub> à une certaine valeur. Le volume de calcite dissoute par unité de volume du réservoir dans la région balayée par le panache de gaz est donné dans les Tableaux V.5 et V.6 pour différentes conditions P/T/I. Sur la base des résultats précédents, on estime que 91,9 cm<sup>3</sup> de calcite est dissoute par m<sup>3</sup> d'aquifère pendant la période d'injection (à T = 37°C, P = 80 bar et pour une salinité de l'eau de formation égale à 35g.l<sup>-1</sup>), en considérant une porosité de 15% typiquement rencontrée dans les réservoirs), (voir aussi Tableaux V.5 et V.6). Après la période d'injection, la dissolution de la calcite est estimée à 66,4 cm<sup>3</sup> par m<sup>3</sup> d'aquifère lorsque la pression partielle de CO<sub>2</sub> a chuté à 20 bar (voir aussi Tableaux V.5 et V.6). On montre ainsi que le volume de calcite dissoute pendant la période d'injection, soit lorsque la pression de CO<sub>2</sub> est maintenue constante, est toujours supérieure au volume de la calcite dissoute à la fin de l'injection, lorsque le CO<sub>2</sub> n'est plus injecté et que P<sub>CO2</sub> chute.

CHAPITRE V – CAPACITE DES AQUIFERES SALES A SEQUESTREER DU DIOXYDE DE CARBONE

**Tableau V.5.** Variation, en fonction de la température, des calculs de dissolution de la calcite dans un aquifère en situation de stockage du CO<sub>2</sub>.

Calculs de bilan à une pression d'injection du CO <sub>2</sub> de 100 bar				
Dissolution de la calcite (cm <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> d'aquifère)				
Température (°C)	Période d'injection (P <sub>CO2</sub> constante = 100 bar)		Long terme (P <sub>CO2</sub> finale = 20 bar)	
	Eau pure	Salinité = 100 g.l <sup>-1</sup>	Eau pure	Salinité = 100 g.l <sup>-1</sup>
50	68,8	66,9	46,6	45,3
100	32,8	44,8	20,9	28,6
150	18,8	42,8	11,6	26,4

**Tableau V.6.** Variation, en fonction de la salinité de l'eau de formation, des calculs de dissolution de la calcite dans un aquifère en situation de stockage du CO<sub>2</sub>.

Calculs de bilan pour des conditions T/P caractéristiques des aquifères adaptés au stockage				
Dissolution de la calcite (cm <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> d'aquifère)				
Salinité (g.l <sup>-1</sup> )	37°C et 80 bar		60°C et 100 bar	
	37°C et 20 bar	60°C et 20 bar	37°C et 20 bar	60°C et 20 bar
35	91,9	63,7	66,4	63,4
60	99,6	73	72	72,5
175	66,3	50,2	72	72,5

## V-5 Conclusion

Nous avons défini les facteurs de capacité de séquestration du CO<sub>2</sub>, pour le gaz et la phase aqueuse respectivement, et nous avons fait des évaluations préliminaires de la capacité de séquestration, en utilisant les résultats de cette étude comme des évaluations volumétriques.

Aux conditions de la température et de pression d'intérêt, la phase riche en CO<sub>2</sub> est moins dense que l'eau de formation. Ainsi, le CO<sub>2</sub> en phase constituée aura tendance à migrer vers le haut de l'aquifère dans lequel il a été injecté. Le facteur de capacité en phase gazeuse, égal à la saturation moyenne en gaz exigée pour stocker la même masse de CO<sub>2</sub> aux mêmes conditions de température et de pression, est typiquement de l'ordre de 20 - 30 %.

Le facteur de capacité en phase aqueuse ne dépend que faiblement de la pression, modérément de la température et plus fortement de la salinité (4 % dans les saumures riches en NaCl à 8 % dans les eaux diluées). A travers l'ensemble des calculs effectués, les bilans montrent que le CO<sub>2</sub> piégé en solution comparé au CO<sub>2</sub> injecté dans l'aquifère est relativement faible et ne peut dépasser 15 % du CO<sub>2</sub> injecté. Ce rapport dépend de la pression d'injection de CO<sub>2</sub>, de la température in situ et de la salinité de l'eau de formation.

Au sein de l'aquifère d'Utsira, la quantité maximale de CO<sub>2</sub> qui peut être séquestrée par dissolution du CO<sub>2</sub> dans les eaux interstitielles est de l'ordre de 22 Gt CO<sub>2</sub>. Dans des conditions favorables, le montant total de CO<sub>2</sub> qui peut être stocké sous la forme d'une phase constituée et dissous partiellement dans l'eau de formation est de l'ordre de 30 kilogrammes par m<sup>3</sup> de volume de l'aquifère.



## CONCLUSION GENERALE





Cette thèse part du constat que la combustion des énergies fossiles entraîne des rejets de CO<sub>2</sub>, gaz à effet de serre, avoisinant les 20 milliards de tonnes par an, conduisant inexorablement à une augmentation de concentration dans l'atmosphère contribuant au réchauffement climatique observé depuis un siècle. Il est maintenant admis, depuis deux décennies de recherche et trois rapports du GIEC, que le changement climatique est une menace potentielle pour les systèmes naturels et socio-économiques, et ce constat est maintenant connu de tous, ayant été abondamment relayé par les médias. Aussi, le ralentissement du taux d'accumulation du CO<sub>2</sub> et d'autres gaz à effet de serre dans l'atmosphère, puis la stabilisation de ces concentrations à des niveaux acceptables est devenu un enjeu planétaire. C'est dans ce contexte que, très tôt dans le débat, est apparue la question de l'injection de CO<sub>2</sub> dans le sous-sol pour limiter la croissance du contenu atmosphérique en CO<sub>2</sub>.

Cette thèse soulève la question de la capacité des réservoirs du sous-sol à recevoir et conserver de grandes quantités de CO<sub>2</sub>. L'évaluation des conséquences à court et long terme de l'injection de CO<sub>2</sub> dans les aquifères nécessite à la fois des expérimentations en laboratoire et l'utilisation de modèles afin de mieux comprendre les différents processus physico-chimiques induits. Pour le procédé de réinjection de CO<sub>2</sub> dans les aquifères salés profonds, la quantité de CO<sub>2</sub> stockée dépend de la solubilité de celui-ci dans les eaux interstitielles aux conditions de température et pression in-situ. La conduite du procédé et la quantité finale de CO<sub>2</sub> piégé dépendent donc de la connaissance de la solubilisation du gaz acide dans les saumures naturelles. Dans ce cadre, dans une première étape, le travail réalisé a pour objectif d'apporter à l'ingénieur, une méthode de calcul de la solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions salées aux conditions régnant dans l'aquifère. Néanmoins, La solubilité des gaz acides dans les solutions aqueuses apporte une complexité nouvelle, du fait qu'ils se comportent comme des électrolytes en milieux aqueux. Ainsi, au contact entre l'eau enrichie en CO<sub>2</sub> et la roche, il peut se produire des dissolutions ou des précipitations de minéraux, par acidification des eaux de formation. Ainsi, dans une deuxième étape, ce travail pose la question du devenir des minéraux carbonatés de l'encaissant en présence d'eaux de formation enrichies en CO<sub>2</sub> dissous.

L'objectif de ce travail était de concevoir un outil pertinent amenant à une meilleure maîtrise de la connaissance de la quantité de CO<sub>2</sub> piégé dans les aquifères salés. Pour répondre à cet objectif, trois résultats principaux ont été obtenus :

(1) Le développement d'une méthode permettant de calculer la solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions salées aux conditions régnant dans l'aquifère. Ce résultat a été acquis par :

- la formalisation du comportement thermodynamique des solutions eau salée + CO<sub>2</sub> dans une formation géologique (aquifère ou gisement exploité) et donc des équilibres gaz-solution aqueuse. Une fois identifiés les processus importants se rapportant au calcul de la solubilité des gaz acides (fugacité, constante d'équilibre de dissolution et activité en solution), l'étude s'est portée principalement sur le calcul de la constante apparente de

dissolution du CO<sub>2</sub> dans les solutions salées de 0-6 m NaCl de 0 à 300°C pour des pressions élevées.

- le développement et la validation d'une méthode de calcul de solubilité du CO<sub>2</sub>
  - (a) La connaissance/recherche de données fiables sur la solubilité de CO<sub>2</sub>. Ces mesures constituent à la fois, une base de données riche en informations et une base de travail pour la partie modélisation de l'étude.
  - (b) La conception d'une méthode d'estimation qui intègre l'ensemble des données disponibles. Cette méthode est basée sur le développement de deux modèles:
    - un premier modèle basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson pour la phase gazeuse qui permet d'estimer l'état de la phase gazeuse, son volume molaire et le coefficient de fugacité de CO<sub>2</sub>, ainsi que du mélange gazeux binaire CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.
    - un deuxième modèle de régression linéaire multiple qui fournit une mesure indirecte de la constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub> à partir des mesures de solubilité de la littérature.

La méthode développée a été validée par les résultats expérimentaux, effectués en enceinte contrôlée dans le laboratoire du BGS, de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de formation de l'aquifère d'Utsira (rejet de CO<sub>2</sub> venant du gisement de Sleipner en Mer du Nord), dont toutes les données, géologiques et expérimentales, sont accessibles à l'IFP, lié à Statoil par un projet CEE. Le couplage des modèles apporte une estimation satisfaisante de l'état du système eau salée + CO<sub>2</sub>. L'association des modèles développés fournit ainsi une estimation de la solubilité du CO<sub>2</sub>, en l'absence de mesure. Cette méthode permet le calcul de la solubilité de CO<sub>2</sub> dans les saumures de type NaCl, de type CaCl<sub>2</sub> et dans l'eau de mer à haute pression et haute température, avec une incertitude inférieure à 10%. Elle présente l'avantage d'être simple et de pouvoir s'adapter relativement facilement aux méthodes déjà existantes de description des équilibres ioniques.

On a montré ainsi que la température et la pression ont un effet non uniforme sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pour une gamme de température allant de 30 à 250 °C et une gamme de pression de 10 à 250 bar. Pour une température donnée, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau augmente avec une élévation de pression. Par contre, pour une pression donnée dans la gamme investiguée, la solubilité du gaz ne diminue pas nécessairement avec une augmentation de la température. Pour chaque courbe à pression constante, il semble exister un minimum local en température, à environ 120 °C pour une pression de 150 bar, 80 °C pour 250 bar. Pour les pressions supérieures à 100 bar, au-delà du minimum local, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau croît avec une augmentation de la température. Il est à noter toutefois que pour des pressions intermédiaires de 50 et 100 bar il y a une réduction importante de la solubilité avec la température alors que pour des pressions extrêmes (1 ou 250 bar) l'évolution est plus lente, au-delà de 20 à 30 °C. De plus, une augmentation de salinité de l'eau diminue la solubilité du dioxyde de carbone de façon significative : ceci se traduit par un effet de rejet de gaz « *salting-out effect* ».

(2) Le développement d'une méthode permettant de calculer la solubilité de la calcite dans les solutions salées à  $P_{CO_2}$  élevée. Ce résultat a été acquis par :

- la formalisation des équilibres en milieu aqueux qui régissent la dissociation du dioxyde de carbone et des équilibres minéral-solution aqueuse. Une fois identifiés les processus importants se rapportant au calcul de la solubilité des carbonates, l'étude s'est portée principalement sur le calcul du produit apparent de solubilité de la calcite dans les solutions salées de NaCl de 0 à 300°C pour des pressions partielles de  $CO_2$  élevées.
- le développement et la validation d'une méthode de calcul de solubilité de la calcite dans le contexte de la séquestration de  $CO_2$ .
  - (a) La connaissance/recherche de données fiables sur la solubilité de la calcite à  $P_{CO_2}$  élevée. Les mesures de solubilité de la calcite disponibles dans la littérature ont permis d'identifier les principaux paramètres qui contrôlent la solubilité de la calcite dans les saumures.
  - (b) la recherche de données fiables sur la dissociation du dioxyde de carbone dans les solutions salées et la connaissance des équilibres en milieu aqueux qui régissent la dissociation du dioxyde de carbone
  - (c) La conception d'une méthode d'estimation de la solubilité de la calcite qui intègre l'ensemble des données disponibles. Cette méthode est basée sur le développement d'un modèle de spéciation du système carbonaté.

Cette méthode permet d'estimer la solubilité de la calcite dans le contexte du stockage de  $CO_2$  dans une formation géologique. Différents effets (température, pH,  $P_{CO_2}$ , salinité) affectent la solubilité de la calcite et donc la composition de l'eau de formation. A l'issue de cette étude, il est établi que l'effet de  $P_{CO_2}$  (entre 1 et 100 bar) sur la solubilité de la calcite, examiné à travers ses conséquences sur la spéciation en solution, est très important. On montre ainsi que le dioxyde de carbone dissous dans la solution aqueuse entraîne l'augmentation de la solubilité de la calcite, par acidification de la solution aqueuse beaucoup plus que de manière intrinsèque.

Cette deuxième partie du travail de modélisation montre la possibilité d'obtenir par mesure indirecte, la valeur de la solubilité de la calcite, à partir de paramètres du système carbonaté. Cette partie représente une première voie de travail intéressante qui pourrait être améliorée en performances, par l'acquisition d'autres données.

(3) L'utilisation d'une méthode permettant de calculer les propriétés volumétriques des phases fluides, notamment la masse volumique d'une solution salée enrichie en  $CO_2$  dissous aux conditions régnant dans l'aquifère.

A partir de la définition des facteurs de capacité et de l'utilisation de corrélations volumétriques, nous avons fait des évaluations préliminaires de la capacité de séquestration d'un aquifère, soit la part de  $CO_2$  dans chacune des phases fluides, dans certaines conditions, via des hypothèses simplificatrices. Nous avons montré que la phase riche en  $CO_2$  est moins dense que l'eau de formation, aux conditions de température et de pression d'intérêt. Ainsi, le  $CO_2$  en phase constituée aura tendance à émigrer vers le haut de l'aquifère dans lequel il a été

injecté. Le facteur de capacité en phase gazeuse est typiquement de l'ordre de 20 - 30 %. Le facteur de capacité en phase aqueuse, relativement faible, dépend fortement de la salinité de l'eau de formation (4 % dans les saumures riches en NaCl à 8 % dans les eaux diluées) et ne peut dépasser 15 % du CO<sub>2</sub> injecté. On a calculé que, dans des conditions favorables, la quantité totale de CO<sub>2</sub> qui peut être stockée sous la forme d'une phase constituée et dissous partiellement dans l'eau de formation est de l'ordre de 30 kilogrammes par m<sup>3</sup> de volume de l'aquifère. Les conséquences en termes de capacité de piégeage minéralogique de l'aquifère ont été discutées.

En résumé, nous avons ainsi pu montré qu'il est possible de proposer un outil d'estimation de la capacité des aquifères salés à séquestrer du dioxyde de carbone, dans un contexte de travail où il n'existe pas de modèle de connaissances, où les données sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les saumures naturelles aux conditions T/P régnant dans les aquifères, hormis l'expertise du BGS, comme celles de la solubilité de la calcite à hautes pressions partielles de CO<sub>2</sub>, sont peu nombreuses et difficiles à générer.

Cependant, des études complémentaires pourraient être menées afin de :

- acquérir de nouvelles mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions concentrées en KCl ou en MgCl<sub>2</sub> comme dans des saumures naturelles (à haute salinité) même si les saumures naturelles ne présentent qu'exceptionnellement de telles concentrations en KCl et/ou MgCl<sub>2</sub>.; ceci apporterait des informations, sur la capacité de la méthode à calculer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des saumures complexes
- travailler sur la généralisation de la méthode à d'autres gaz ; ceci apporterait des informations, sur la capacité de la démarche, des méthodes et des modèles choisis, à s'adapter à d'autres et permettrait également, d'identifier les points à adapter pour rendre l'outil généralisable,
- intégrer à cette méthode une estimation de la diffusion du CO<sub>2</sub> dans l'huile (cas des gisements exploités) ; en effet, le CO<sub>2</sub>, ayant une affinité plus grande pour l'huile que pour l'eau, devrait diffuser dans l'huile au sein d'un réservoir. La quantité de CO<sub>2</sub> injectée en surface pourra être supérieure à celle requise pour une solubilité totale dans l'eau de formation aux conditions de pression et de température in situ.
- étendre ces calculs à des systèmes plus réalistes en termes de minéralogie et sur des périodes longues (en connaissant la cinétique des processus mis en jeu),
- poursuivre une réflexion approfondie sur les scénarii, en liaison avec la phénoménologie des écoulements pendant l'injection.

Ce travail représente une étape à l'étude plus générale de mélanges complexes de gaz, d'eau et de sels et ainsi aux interactions gaz-eau-roches qui intéresse l'industrie pétrolière en raison de leur implication dans les procédés de réinjection et de séquestration de gaz.

# ANNEXES



## **ANNEXE A- Fondements et relations thermodynamiques**

Pour étudier les propriétés des fluides, des gaz réels ou des mélanges les plus complexes, les thermodynamiciens ont proposé des équations reliant pression, température, volume et quantité de matière, c'est-à-dire des paramètres d'équilibre du système. Ces équations sont regroupées sous la terminologie générale d'équations d'état. Dans le domaine particulier de l'ingénierie pétrolière, il est habituel d'utiliser des équations d'état pour décrire les équilibres de phase entre les différents constituants des coupes pétrolières, dès lors que ces dernières n'impliquent pas des électrolytes.

Dans l'étude de l'injection de gaz acides, la prise en compte des solutions d'électrolytes est de première importance puisque le gaz se trouvera au contact d'eaux interstitielles contenant divers sels. Il est donc essentiel de disposer d'outils permettant de décrire le comportement physico-chimique des solutions d'électrolytes pour pouvoir caractériser des mélanges plus complexes formés de gaz, d'eau et de sels.

Les relations thermodynamiques fondamentales utilisées dans les différents modèles descriptifs des équilibres de phases seront brièvement rappelées dans cette annexe. Nous présenterons également les équations d'état et en particulier celle établie par Peng et Robinson en 1976. Quelques modèles développés dans la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle qui ont servi de base au modèle d'interaction ionique spécifique établi par Pitzer en 1973 seront ensuite exposés. Enfin, nous présenterons brièvement la démarche générale dans l'étude et la prédiction des précipitations de minéraux, qui consiste à choisir une équation représentant la variation de la constante de dissociation en fonction de la température et de la pression, puis à déterminer à l'aide d'un modèle de coefficient d'activité la concentration de saturation.

### **A-1 Définitions et fondements thermodynamiques**

Pour la clarté des sections qui suivent, il est nécessaire de rappeler les notions de thermodynamique qui seront utilisées tout au long de ce travail.

Seules les bases utiles à la compréhension des phénomènes thermodynamiques sont décrites. Notamment, les notions d'énergie libre de Gibbs et de potentiel chimique sont rappelées, ainsi que les fonctions thermodynamiques qui en dérivent dans chaque phase : la fugacité des constituants gazeux et les activités des espèces aqueuses.

#### **A-1.1 Notions de phase et de constituant**

Au sein d'un système géochimique, qui correspond à un ensemble de corps matériels soumis à une étude thermodynamique, défini soit par les masses qui le composent, soit par le domaine de l'espace qu'il occupe, on précisera :

- les phases présentes,
- les constituants,
- les variables intensives (température, pression, volume, quantité de matière...).

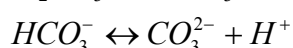
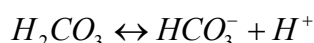
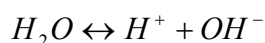
Un système qui contient plusieurs phases est dit hétérogène. Une phase est définie comme une partie de l'univers, homogène dans toutes les directions et séparée du reste de l'univers par des limites distinctes. En géochimie, les phases sont le (ou les) fluides interstitiels tels que la solution aqueuse, le mélange de gaz, et les minéraux constitutifs de la roche. La composition de chaque phase du système est décrite par un ensemble d'entités chimiques, appelées constituants. On appelle espèce chimique toute entité chimique (ionisée ou non) ayant une existence en tant qu'unité identifiable : particule, atome, molécule... En géochimie, on parle d'espèce aqueuse pour un constituant dissous dans un fluide, d'espèce gazeuse pour un constituant d'un mélange gazeux et d'espèce minérale pour une phase minérale pure.

Le nombre de constituants d'un système est fixé, puisqu'il s'agit du nombre minimum d'entités indépendantes nécessaires pour décrire la composition de ces phases, qui est donné par la règle suivante:

$$N_c = N - r \quad (\text{Eq.A.1})$$

où  $N_c$  est le nombre de constituants indépendants,  $N$  est le nombre d'entités et  $r$  est le nombre de réactions chimiques indépendantes qu'il est possible d'écrire entre ces entités.

Par exemple, en présence des six espèces suivantes:  $H_2O$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$  et  $OH^-$ , on peut écrire trois réactions qui relient ces espèces entre elles:



On détermine alors que l'on a besoin de  $3 = 6 - 3$  constituants dits « indépendants » pour décrire le système: par exemple  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$ , et  $OH^-$ .

### A-1.2 Règle des phases de Gibbs

La variance d'un système est le nombre de variables intensives, décrivant ce système à l'équilibre, qu'il est possible de modifier sans changer le nombre ou la nature des phases en équilibre. La variance  $v_{T,P}$ , ou le degré de liberté d'un système à l'équilibre, est donnée par la règle des phases de Gibbs:

$$v_{T,P} = N_c + 2 - \alpha \quad (\text{Eq.A.2})$$

où  $N_c$  est le nombre de constituants indépendants, et  $\alpha$  le nombre de phases du système.

Cette règle se simplifie lorsque la pression et la température du système sont fixées, elle prend alors la forme suivante:

$$v_{T,P} = N_c - \alpha$$



### A-1.3 Notion d'énergie libre et de potentiel chimique

Lorsqu'un système ouvert échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur, ses modifications peuvent être caractérisées par les variations de l'énergie interne  $U$ , de l'enthalpie  $H$  et de l'énergie libre de Gibbs  $G$ .

L'énergie libre de Gibbs, notée  $G$ , est une fonction d'état, qui permet de caractériser l'état énergétique d'un système à pression et température données. Elle est définie par la relation :

$$G = H - TS \quad (\text{Eq.A.3})$$

où  $T$  est la température absolue ;  $S$  est l'entropie, et  $H$ , l'enthalpie du système, définie par :

$$H = U + PV \quad (\text{Eq.A.4})$$

où  $P$  est la pression,  $V$ , le volume, et  $U$  l'énergie interne du système.

L'énergie interne  $U$  est une fonction d'état qui évolue en fonction des échanges d'énergie avec le milieu environnant, c'est-à-dire avec la chaleur  $Q$ , le travail mécanique  $W_{\text{méca}}$  et le travail chimique  $W_{\text{chim}}$  :

$$dU = \delta Q + \delta W_{\text{méca}} + \delta W_{\text{chim}} \quad (\text{Eq.A.5})$$

Mais elle peut aussi s'exprimer en fonction du nombre de moles de chaque constituant  $E_i$ , noté  $n_i$ , et de  $\mu_i$ , le potentiel chimique de ce constituant, qui est par définition l'énergie libre molaire partielle:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{Eq.A.6})$$

Pour un système multiphasique, la variation de l'énergie libre s'obtient en combinant les équations précédentes, en sommant sur toutes les phases  $\alpha$  et en ajoutant le travail des tensions superficielles à chaque interface  $\Lambda$ :

$$dG = -\sum_{\alpha} S^{\alpha} dT^{\alpha} + \sum_{\alpha} V^{\alpha} dP^{\alpha} + \sum_{\Lambda} A_{\Lambda} d\sigma_{\Lambda} + \sum_i \sum_{\alpha} \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (\text{Eq.A.7})$$

avec  $A_{\Lambda}$ , la tension superficielle à l'interface  $\Lambda$  (en  $\text{J.m}^{-2}$ ) et  $\sigma_{\Lambda}$ , la surface de contact entre deux phases à l'interface  $\Lambda$ . Dans la suite de ce travail, ces tensions de surface seront négligées.

Le potentiel chimique d'une espèce  $E_i$  dans la phase  $\alpha$  est défini à partir de l'énergie libre de Gibbs totale du système, à pression et température constantes et à nombres de moles des constituants  $E_{j \neq i}$  constants:

$$\mu_i^{\alpha} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (\text{Eq.A.8})$$

Le potentiel chimique traduit donc la variation de l'énergie libre de Gibbs du système lorsque la concentration de l'espèce  $E_i$  varie d'une unité, les autres variables demeurant constantes.

L'énergie libre de Gibbs du système, à température et pression constantes, peut ainsi être définie en fonction du nombre de moles de chaque constituant  $E_i$  dans la phase  $\alpha$  :

$$G = \sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha n_i^\alpha \quad (\text{Eq.A.9})$$

La différentielle totale de G s'écrit alors :

$$dG = \sum_i \sum_\alpha (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + n_i^\alpha d\mu_i^\alpha)$$

En comparant les deux expressions de la différentielle totale de G, on en déduit la loi de Gibbs-Duhem:

$$\sum_i \sum_\alpha n_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0 \quad (\text{Eq.A.10})$$

Cette loi donne la relation qui existe entre les potentiels chimiques de tous les constituants d'un mélange. Elle permettra de déterminer l'activité du solvant (voir section A-4.2) à travers l'expression du potentiel chimique en fonction de la composition dans chaque phase.

Un modèle géochimique qui décrit un système est complet une fois que les potentiels chimiques de toutes les espèces dans toutes les phases sont donnés en fonction de la composition, de la température et de la pression.

#### A-1.4 L'équilibre thermodynamique

Pour déterminer l'équilibre thermodynamique d'un système, il faut revenir à la définition de l'entropie S dont la variation s'écrit comme la somme des variations à l'intérieur du système ( $d_i S$ ) et des échanges avec son environnement ( $d_e S$ ) :

$$dS = d_i S + d_e S = d_i S + \frac{dQ}{T} \quad (\text{Eq.A.11})$$

En différenciant l'équation (Eq.A.3) à T et P constantes, on obtient :

$$dG = dU + PdV - TdS \quad (\text{Eq.A.12})$$

De la définition de l'énergie interne U et de cette dernière équation, on tire l'expression de la variation interne de l'entropie :

$$d_i S = \frac{TdS - dU - PdV}{T} = -\frac{dG}{T} \quad (\text{Eq.A.13})$$

Le second principe de la thermodynamique stipule que la variation interne de l'entropie est nulle pour un processus réversible (à l'équilibre) et strictement positif pour un processus irréversible. Par conséquent, un système géochimique est en équilibre lorsque :

$$dG = \sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0 \quad (\text{Eq.A.14})$$

Les processus géochimiques spontanés doivent vérifier :

$$dG = \sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha dn_i^\alpha < 0 \quad (\text{Eq.A.15})$$

L'énergie libre de Gibbs est une fonction dite potentielle pour les transformations à T et P constantes.

### A-1.5 Fugacité et activité

Pour écrire le potentiel chimique, Lewis a introduit les notions de fugacité et d'activité (en 1901). Dans un premier temps, Lewis a utilisé l'analogie avec un gaz parfait dont les variables d'état respectent la loi des gaz parfaits basée sur la loi de Boyle-Mariotte : « à température constante, une même masse d'air occupe un volume inversement proportionnel à sa pression ». La loi des gaz parfaits s'écrit sous la forme de l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT \quad (\text{Eq.A.16})$$

où V et n sont, respectivement, le volume et le nombre de moles de gaz et R la constante des gaz parfaits.

D'après l'équation (Eq.A.7) :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V = n \frac{RT}{P}$$

Pour un gaz parfait, la variation d'énergie libre liée à une transformation où seule la pression varie de  $P^0$  à P s'écrit :

$$G(T, P) = G(T, P^0) + nRT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{Eq.A.17})$$

De la même manière, on obtient le potentiel chimique :

$$\mu_g^v(T, P) = \mu_g^v(T, P^0) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{Eq.A.18})$$

Dans la notation, nous différencions maintenant les expressions des grandeurs dans chaque phase. Le potentiel chimique d'un constituant gazeux dans un mélange de gaz parfaits s'écrit en fonction de sa pression partielle  $P_g$  (ici, comme souvent,  $P^0$  est la pression atmosphérique standard : 1.013 bar) :

$$\mu_g^v(T, P) = \mu_g^v(T, P^0) + RT \ln P_g \quad (\text{Eq.A.19})$$

Pour un constituant gazeux réel, Lewis a proposé de remplacer la pression partielle par la fugacité  $f_g^v$ , une quantité qui reflète l'écart par rapport au comportement du gaz parfait. Le potentiel chimique du constituant en phase gazeuse est alors :

$$\mu_g^v(T, P) = \mu_g^v(T, P^0) + RT \ln \frac{f_g^v}{f_g^{v,0}} \quad (\text{Eq.A.20})$$

De même, en définissant l'activité des constituants en phase aqueuse ou solide :

$$(E_i) = \frac{f_i^{aq}}{f_i^{aq,0}} \quad (\text{Eq.A.21})$$

Le potentiel chimique dans ces deux phases (ici, l'indice aq pour la phase aqueuse, mais c'est aussi vrai pour la phase solide) peut s'écrire :

$$\mu_i^{aq}(T, P) = \mu_i^{aq}(T, P^0) + RT \ln(E_i) \quad (\text{Eq.A.22})$$

Nous allons voir comment le potentiel chimique des constituants est calculé en fonction de la composition dans chacune des phases.

## A-2 Thermodynamique en phase vapeur

### A-2.1 Potentiel chimique en phase vapeur : fraction molaire et fugacité

La pression partielle d'un gaz  $E_g$  dans un mélange gazeux est la pression qu'aurait le gaz si  $E_g$  pur occupait seul le volume offert au mélange (la température étant la même). Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, la pression totale du mélange  $P$  est la somme des pressions partielles  $P_i$ :

$$P = \sum_g P_g \quad (\text{Eq.A.23})$$

Si  $n_g$  est le nombre de moles d'un constituant gazeux  $E_g$  et  $n_T$  le nombre total de moles dans le mélange gazeux :

$$X_g = \frac{n_g}{\sum_g n_g} = \frac{n_g}{n_T} \quad (\text{Eq.A.24})$$

la pression partielle de ce gaz est alors liée à la pression totale  $P$  par la relation:

$$P_g = \frac{n_g}{n_T} P = X_g P \quad (\text{Eq.A.25})$$

où  $X_g$  est la fraction molaire du constituant gazeux  $E_g$  dans le mélange en phase vapeur.

Par analogie avec les relations définies dans le cas de mélanges de gaz parfaits, et en remplaçant la pression partielle par la fugacité, le potentiel chimique d'un constituant gazeux réel  $E_g$  s'écrit (voir Eq.A.20):

$$\mu_g^v(T, P) = \mu_g^{v,0}(T) + RT \ln \left( \frac{f_g^v}{f_g^{v,0}} \right)$$

où  $f_g^{v,0}$  représente la fugacité de l'état standard. L'état standard pour  $\mu_g^{v,0}$  et  $f_g^{v,0}$  doit être le même. On choisira souvent comme état standard un état hypothétique dans lequel la fugacité prend 1 bar pour valeur. L'équation précédente devient alors :

$$\mu_g^v(T, P) = \mu_g^{v,0}(T) + RT \ln f_g^v \quad (\text{Eq.A.26})$$

Cette écriture possède l'avantage de conserver au potentiel chimique la même forme que celle associée au cas d'un mélange de gaz parfaits.

La fugacité exprime la tendance d'un constituant à fuir le milieu dans lequel il se trouve. Elle s'exprime en unités de pression (bar, Pa ou atm). La fugacité, notée  $f_g^v$  est une quantité qui reflète l'écart par rapport au comportement du gaz parfait :

$$f_g^v = P_g \cdot \varphi_g = X_g P \varphi_g \quad (\text{Eq.A.27})$$

avec  $\varphi_g$  le coefficient de fugacité du gaz  $E_g$  (sans dimension), qui peut-être interprété comme une correction de la pression pour tenir compte d'un comportement différent de celui du gaz parfait.

Comme le comportement d'un gaz réel est proche, à basse pression, de celui d'un gaz parfait, pour des pressions inférieures ou égales à quelques atmosphères, la fugacité  $f_g$  et la pression partielle  $P_g$  peuvent être confondues:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_g^v}{P_g} = 1 \quad (\text{Eq.A.28})$$

Les variables d'état d'un gaz réel pur ou d'un mélange, telles que la température, la pression et la composition du mélange, sont liées par une équation d'état.

On calcule le coefficient de fugacité d'un constituant  $E_g$  dans le mélange gazeux ( $E_g + E_h$ ) par l'intermédiaire de la relation suivante (Prausnitz, 1968) :

$$\ln \varphi_g = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[ \frac{RT}{v} - \left( \frac{\partial P}{\partial n_g} \right)_{T,v,n_h} \right] dv - \ln Z \quad (\text{Eq.A.29})$$

avec  $v$  le volume molaire du mélange gazeux et  $Z$  le facteur de compressibilité défini par :

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{Eq.A.30})$$

L'équation d'état du gaz est introduite dans le terme de dérivation du volume par rapport au nombre de moles du constituant gazeux.

Notons qu'on retrouve bien un coefficient égal à l'unité dans le cas d'un gaz parfait. Cette équation est valable quelque que soit le gaz car c'est dans le terme de dérivation que l'on va introduire les informations sur la phase gazeuse, c'est-à-dire une équation d'état. Ces relations seront utilisées afin de calculer le coefficient de fugacité de chacun des constituants présents en phase vapeur.

Pour les systèmes qui nous intéressent, on a admis l'hypothèse que, dans les conditions de température et de pression de notre étude, les sels restent confinés dans la phase aqueuse, leur température critique étant de l'ordre de 3000°C. En revanche, le solvant, ici l'eau, est également présent en phase gazeuse (voir chapitre II.1.).

## A-2.2 Equations d'état

Les équations d'état permettent de caractériser l'état d'un fluide et constituent l'outil de base de l'étude des propriétés de gaz ou de liquides purs, ou de leurs mélanges, voire même des mélanges les plus complexes. L'équation d'état, dans sa forme usuelle, est une fonction mathématique qui relie les variables d'état d'un gaz :  $P$ ,  $V$ ,  $T$  et  $n$ . Elle prend la forme générale suivante :

$$f(P, V, T, n) = 0$$

En introduisant la température et la pression réduites, et le facteur acentrique  $\omega$ , on peut formuler cette équation de manière adimensionnelle. Pour une mole de gaz pur, on obtient :

$$f(P_r, T_r, Z, \omega) = 0$$

où  $Z$  est le facteur de compressibilité,  $P_r$  et  $T_r$  sont les paramètres réduits définis à partir des propriétés critiques  $P_c$  et  $T_c$  :

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (\text{Eq.A.31})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{Eq.A.32})$$

$$\omega = -\log\left(\frac{P_s}{P_c}\right)_{T_r=0.7} - 1 \quad (\text{Eq.A.33})$$

et  $P_s$  est la pression de saturation du gaz à  $T_r = 0.7$ .

### A-2.2.1 Bref historique

En 1873, Van der Waals propose la première équation d'état capable de représenter la thermodynamique d'un gaz réel:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{Eq.A.34})$$

Cette équation traduit l'équilibre de deux forces opposées : une force de répulsion prépondérante aux très fortes densités, caractérisée par un paramètre  $b$  et une force d'attraction caractérisée par l'autre paramètre,  $a$ . Les paramètres caractéristiques du corps,  $a$  et  $b$ , sont contraints de vérifier les conditions suivantes au point critique :

$$\left[ \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial^2 v} \right)_T = 0 \right]_{T=T_c, P=P_c, V=V_c}$$

D'autres physiciens ont ensuite recherché une formulation plus appropriée du terme d'attraction  $\frac{a}{v^2}$  des équations d'état de forme cubique, en introduisant une dépendance en température et une correction du terme volumique.

La plupart des équations dérivant de l'équation de Van der Waals peuvent s'écrire sous la forme générale suivante:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2}$$

$u$  et  $w$  prenant des valeurs propres à chaque équation. Les plus fréquemment exploitées sont les suivantes:

- Soave (1972) :  $u=1, w=0$ ;
- Peng et Robinson (1976) :  $u=2, w=-1$ ;
- Harmens (1980) :  $u=3, w=-2$ ;
- Adachi et Lu (1984) :  $u=0, w=0$ .
- Soreide et Whitson (1992) :  $u=2, w=-1$ ;

Il existe une grande variété d'équations d'état de forme cubique incluant un nombre plus ou moins important de paramètres. On mentionnera l'usage courant de certaines d'entre elles en ingénierie pétrolière du fait de leur simplicité et de la rapidité de calcul qui en découle :

- l'équation de Soave-Redlich-Kwong, notée SRK (Soave, 1972);
- l'équation de Peng-Robinson, notée PR (Peng et Robinson, 1976);
- l'équation de Peng-Robinson corrigée par Rauzy-Peneloux, notée PRRP (Peneloux et al., 1982) ;
- l'équation de Peng-Robinson corrigée par Stryjek-Vera, notée PRSV (Peneloux et al., 1982).

L'intérêt des équations cubiques, appréciées par leur simplicité d'utilisation, réside dans leur capacité à restituer correctement les équilibres liquide-vapeur.

Il convient cependant de ne pas ignorer les autres familles d'équations d'état qui, au prix d'une formulation plus complexe impliquant un nombre de paramètres souvent conséquent, peuvent s'avérer plus précises quant à la restitution de certaines grandeurs. On citera par exemple les équations basées sur un développement de type Viriel (voir paragraphe II.1.3.1), ou quelques équations d'état dont les bases reposent sur des concepts moléculaires contrairement à la majorité des autres, dont la formulation est, pour l'essentiel, semi-empirique.

### A-2.2.2 Les règles de mélange

L'objectif est d'obtenir des résultats satisfaisants pour des mélanges avec un nombre quelconque de constituants en utilisant des informations dérivées exclusivement des constituants purs et des résultats expérimentaux de mélanges binaires.

Une règle de mélange performante doit permettre à l'équation d'état de prédire correctement des équilibres liquide-vapeur de mélanges incluant des composés polaires, des composés formant des liaisons hydrogène, des substances très différentes physiquement ou chimiquement ou encore des mélanges électrolytiques.

Les règles de mélange affectent autant, si ce n'est plus, la qualité des résultats que la forme de l'équation d'état proprement dite.

Le gain obtenu au niveau des corps purs par l'apport de paramètres supplémentaires au sein des équations d'état conduit généralement à une détérioration de la représentation lorsque l'on s'intéresse aux propriétés des mélanges. Ceci explique pourquoi, malgré leurs insuffisances constatées, les équations d'état cubique à deux paramètres telle que l'équation de Soave

(1972) ou celle de Peng-Robinson (1976) sont encore les plus employées pour la représentation des équilibres de phase.

Les équations d'état sont utilisées tout spécialement pour tenir compte de l'influence du paramètre pression sur le comportement thermodynamique des corps purs et des mélanges par l'adjonction de règles de mélange.

On distingue trois types de règles de mélange : les règles de mélange internes, externes et les règles de mélanges dites d'énergie d'excès ( $G^E$ ). Ces dernières sont des règles de mélange basées sur des expressions d'énergie libre de Gibbs. Les règles de mélange externes combinent les propriétés critiques de chaque constituant sous la forme de propriétés pseudo-critiques du mélange global ainsi assimilé à un corps unique. Leur utilisation étant moins fréquente en pratique, nous ne nous étendrons pas sur ces règles.

#### Règles de mélange internes

Les divers paramètres de l'équation sont corrélés aux paramètres analogues relatifs aux corps purs, et à chaque paramètre correspond une règle de mélange de structure différente. En outre, chaque équation dispose de ses propres règles de mélange internes. Pour les équations d'état de forme cubique dans lesquelles figurent les deux paramètres  $a$  et  $b$  liés respectivement aux termes d'attraction et de répulsion, on peut employer les lois de composition dites classiques :

$$a = \sum_g \sum_h X_g X_h \sqrt{a_g a_h} (1 - k_{gh}) \quad (\text{Eq.A.35})$$

avec  $k_{gh} = k_{hg}$ ,  $k_{gg} = k_{hh} = 0$

$$b = \sum_g X_g b_g \quad (\text{Eq.A.36})$$

Les paramètres d'interaction binaire  $k_{gh}$ , ajustés sur des données expérimentales de mélanges à deux constituants  $E_g$  et  $E_h$ , sont destinés à améliorer la qualité de restitution des équilibres liquide-vapeur des mélanges.

Ces règles de mélange de type Van der Waals sont probablement les plus largement utilisées bien qu'elles soient limitées aux mélanges non polaires ou faiblement polaires.

Dans le but d'élargir leur domaine d'application, de nombreuses modifications ont été proposées, dont :

- la règle de mélange classique à deux paramètres (Shibata et Sandler, 1989) :

$$a = \sum_g \sum_h X_g X_h \sqrt{a_g a_h} (1 - k_{gh})$$

$$b = \sum_g \sum_h X_g X_h \frac{1}{2} (b_g + b_h) (1 - d_{gh})$$

- la règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid (1986) :

$$a = \sum_g \sum_h X_g X_h \sqrt{a_g a_h} (1 - k_{gh} + X_g (k_{gh} - k_{hg}))$$



- Schwartzenuber et al. (1989) proposèrent des coefficients d'interaction variant avec la composition suivant des lois empiriques :

$$a = \sum_g \sum_h X_g X_h \sqrt{a_g a_h} (1 - K_{gh})$$

$$\text{avec } K_{gh} = k_{gh} + l_{gh} (X_g - X_h), \quad k_{gh} = k_{hg}, \quad l_{gh} = -l_{hg}$$

- - Stryjek et Vera (1986) suggèrent des coefficients d'interaction fonctions de la composition et de la température :

$$a = \sum_g \sum_h X_g X_h \sqrt{a_g a_h} (1 - k_{gh})$$

$$\text{avec } k_{gh} = X_g K_{hg} + X_h K_{gh} \text{ et } K_{gh} = m_{hg} + n_{gh} T$$

De même pour des mélanges très particuliers, tels que eau-hydrocarbures, des règles de mélange spécifiques dans lesquelles les paramètres  $a_{gg}$  dépendant de la composition ont été développées. Pour tenir compte du rôle particulier de l'eau, la dépendance en composition au sein de la règle de mélange n'est plus symétrique car elle fait intervenir explicitement la composition de l'eau.

Ces équations ont l'inconvénient d'exiger de nombreux paramètres pour une amélioration limitée.

### A-2.2.3 Equation d'état de Peng et Robinson

Pour calculer les coefficients de fugacité des différents constituants présents en phase vapeur, on peut utiliser l'équation d'état de Peng et Robinson (1976, 1980). Ce choix est la résultante de plusieurs facteurs. Il s'agit tout d'abord d'une équation de type cubique, donc aisée à programmer et à manipuler. D'autre part, de nombreuses confrontations de ses prévisions aux résultats expérimentaux ont prouvé son efficacité.

#### A-2.2.3.1 Formulation de l'équation

En 1976, Peng et Robinson modifièrent l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) afin d'améliorer la prévision des masses volumiques (Tableau A.1). En 1980 ils apportèrent une autre modification, détaillée plus loin, destinée à améliorer le calcul des diagrammes de phases.

L'équation d'état de Peng et Robinson est représentée par :

$$P = \frac{RT}{v - b_g} - \frac{a_g(T)}{v(v + b_g) + b_g(v - b_g)} \quad (\text{Eq.A.37})$$

où la constante de Van der Waals,  $a_g(T)$ , est une fonction de la température dont nous donnerons plus loin l'expression.

Le covolume  $b$  est corrélé au volume "propre" des molécules, limitant le volume libre offert à leur mouvement, et est assimilé à une constante indépendante de la température.

### A-2.2.3.2 Cas des corps purs

Les propriétés isothermes P(V) du gaz au point critique permettent de déduire l'expression des différents coefficients en fonction des paramètres critiques.

Le covolume  $b_g$  de l'équation cubique est défini par :

$$b_g = \Omega_b \frac{RT_{cg}}{P_{cg}} \quad (\text{Eq.A.38})$$

où  $\Omega_b$  est une constante égale à 0.077796,  $T_{cg}$  désigne la température critique du corps pur et  $P_{cg}$  sa pression critique.

La constante de Van der Waals,  $a_g(T)$ , prend pour expression :

$$a_g(T) = a_g(T_{cg}) \alpha_g(T_{rg}, \omega_g) \quad (\text{Eq.A.39})$$

où  $a_g(T_{cg})$  est défini par :

$$a_g(T_{cg}) = \Omega_a \frac{R^2 T_{cg}^2}{P_{cg}} \quad (\text{Eq.A.40})$$

(R étant la constante des gaz parfaits et  $\Omega_a$  une constante égale à 0.42748),

et la fonction  $\alpha_g(T_{rg}, \omega_g)$  par :

$$\alpha_g(T_{rg}, \omega_g) = \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.54226\omega_g - 0.26992\omega_g^2 \right) \left( 1 - \sqrt{T_{rg}} \right) \right]^2 \quad (\text{Eq.A.41})$$

où  $\omega_g$  est le facteur acentrique du corps pur et  $T_{rg}$  sa température réduite définis précédemment.

Si on veut appliquer l'équation cubique à l'eau pure (sous forme vapeur), au-dessous de 195°C (soit  $\sqrt{T_{r,H_2O}} < 0.85$ ), une fonction  $\alpha$  spécifique due à Peng et Robinson (1980) doit être introduite pour que l'équation (II.41) représente bien la tension de vapeur d'eau :

$$\alpha_{H_2O}(T_{r,H_2O}) = \left[ 1.0085677 + 0.82154 \left( 1 - \sqrt{T_{r,H_2O}} \right) \right]^2 \quad (\text{Eq.A.42})$$

### A-2.2.3.3 Cas des mélanges

Dans le cas de systèmes contenant plusieurs constituants gazeux, on a besoin d'introduire le formalisme et les valeurs numériques correspondants aux mélanges.

En effet, dans le cas d'un système à plusieurs constituants (mélange de gaz réels) où il convient d'introduire des règles de mélange qui permettent de prendre en considération la composition du gaz, l'équation d'état utilisée (Peng & Robinson, 1976, notée [P-R] par la suite) s'écrit, pour une mole du mélange gazeux :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

où V est le volume molaire du mélange gazeux et a et b les paramètres de mélange.

Dans le cas de systèmes contenant plusieurs composés, il convient d'introduire des règles de mélange qui permettent de prendre en considération la composition du gaz. Peng et Robinson proposent de recourir aux lois de pondération suivantes qui caractérisent les interactions entre les constituants  $E_g$  et  $E_h$  :

$$a = \sum_g \sum_h X_g X_h a_{gh} \quad (\text{Eq.A.43})$$

$$b = \sum_g X_g b_g \quad (\text{Eq.A.44})$$

avec :

$$a_{gh} = (1 - k_{gh}) a_g^{1/2} a_h^{1/2} \quad (\text{Eq.A.45})$$

où  $k_{gh}$  est une constante empirique relative aux interactions binaires entre les constituants gazeux  $E_g$  et  $E_h$ .

Des paramètres d'interaction binaire  $k_{gh}$  sont proposés pour les binaires eau-gaz et gaz-gaz. Ces paramètres d'interaction binaire sont indépendants de la température.

Les coefficients d'interaction binaire  $k_{gh}$  pour les binaires eau-gaz sont déterminés expérimentalement par régression numérique de données d'équilibre liquide - vapeur des mélanges binaires. Les valeurs de  $k_{gh}$  retenues sont celles qui permettent d'obtenir une déviation minimale lors du calcul des points de bulle (voir paragraphe II.1.3.1).

#### A-2.2.3.4 Calcul du coefficient de fugacité en phase gazeuse

En partant de la définition du coefficient de fugacité du constituant  $E_g$  donnée par Prausnitz (1968), on parvient à l'expression suivante :

$$\ln \varphi_g = -\ln \left( Z - \frac{Pb}{RT} \right) + (Z - 1)B_g - \frac{a}{2^{1.5} bRT} (A_g - B_g) \ln \left( \frac{v + (2^{0.5} + 1)b}{v - (2^{0.5} + 1)b} \right) \quad (\text{Eq.A.46})$$

où :

$$A_g = \frac{1}{a} \left[ 2a_g^{0.5} \sum_j^N X_j a_j^{0.5} (1 - k_{gj}) \right]$$

et :

$$B_g = \frac{b_g}{b}$$

**Tableau A.1.** Comparaison des équations d'état (PR et SRK).

	Soave Redlich Kwong	Peng Robinson
	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}$ $Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}$ $Z^3 + (1-B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$
b	$\sum_{g=1}^N X_g b_g$	$\sum_{g=1}^N X_g b_g$
b <sub>g</sub>	$0.08664 \frac{RT_{cg}}{P_{cg}}$	$0.077796 \frac{RT_{cg}}{P_{cg}}$
a	$\sum_{g=1}^N \sum_{h=1}^N X_g X_h (a_g a_h)^{0.5} (1 - k_{gh})$	$\sum_{g=1}^N \sum_{h=1}^N X_g X_h (a_g a_h)^{0.5} (1 - k_{gh})$
a <sub>g</sub>	$a_{cg} \alpha_g$	$a_{cg} \alpha_g$
a <sub>cg</sub>	$0.42748 \frac{(RT_{cg})^2}{P_{cg}}$	$0.42748 \frac{(RT_{cg})^2}{P_{cg}}$
α <sub>g</sub> <sup>0.5</sup>	$1 + m_g (1 - T_{rg}^{0.5})$	$1 + m_g (1 - T_{rg}^{0.5})$
m <sub>g</sub>	$0.48 + 1.574\omega_g - 0.176\omega_g^2$	$0.37464 + 1.5422\omega_g - 0.26992\omega_g^2$ lorsque le facteur acentrique > 0.49 on utilise une forme corrigée: $0.379642 + (1.48503 - (0.164423 - 1.016666\omega_g)\omega_g)\omega_g$
A	$\frac{aP}{(RT)^2}$	$\frac{aP}{(RT)^2}$
B	$\frac{bP}{RT}$	$\frac{bP}{RT}$

## A-3 Thermodynamique en phase aqueuse

### A-3.1 Potentiel chimique en phase aqueuse : molalité et activité

Une solution aqueuse est un mélange homogène de plusieurs constituants dans une seule phase condensée (liquide ici).

L'expression du potentiel chimique d'un constituant E<sub>i</sub> dans une solution aqueuse réelle est ainsi :

$$\mu_i^{aq}(T, P) = \mu_i^{aq,0}(T) + RT \ln \left( \frac{f_i^{aq}}{f_i^{aq,0}} \right) = \mu_i^{aq,0}(T) + RT \ln(E_i) \quad (Eq.A.47)$$

où  $f_i^{aq,0}$  correspond à la fugacité du constituant E<sub>i</sub> dans l'état standard et (E<sub>i</sub>) est l'activité de l'espèce E<sub>i</sub> exprimée dans l'échelle des molalités.

Le potentiel chimique  $\mu_i^{aq,0}$  peut être considéré comme la composante du potentiel chimique  $\mu_i^{aq}$  indépendante de la concentration.

L'activité ( $E_i$ ) est définie comme une concentration multipliée par un coefficient d'activité  $\gamma_i$ , qui dépend de la température, de la pression et de la concentration du système :

$$(E_i) = [E_i] \gamma_i \quad (Eq.A.48)$$

où  $[E_i]$  est la molalité du constituant  $E_i$  dans la solution et  $\gamma_i$  le coefficient d'activité exprimé dans l'échelle des molalités.

On notera  $[E_i]$  la molalité du constituant  $E_i$  dans la solution. La molalité est définie comme le nombre de moles de l'espèce  $E_i$  par kilogramme de solvant (ici l'eau) :

$$[E_i] = \frac{n_i}{n_{H_2O} M_{H_2O}} \quad (Eq.A.49)$$

où  $M_{H_2O}$  représente la masse molaire de l'eau.

La molalité présente l'avantage d'être indépendante de la température et de la pression. Contrairement à la molalité, l'activité dépend de la température et de la pression.

Le potentiel chimique  $\mu_i^{aq}$  de l'espèce  $E_i$  dans la solution idéale devient alors :

$$\mu_i^{aq} = \mu_i^{aq,0} + RT \ln[E_i]$$

L'état standard que l'on choisit est très différent selon le type de constituant, solvant ou soluté. Pour le solvant, l'état standard est celui du corps pur à 1 bar et à la température du système (Spear, 1993). Dans le cas des solutés, l'état standard est défini comme celui d'une solution fictive de molalité unité, pour laquelle le coefficient d'activité du soluté est égal à 1 (Robinson et Stockes, 1949). On reviendra sur le choix de l'état standard, dans le paragraphe A-3.2.4.

Toute déviation à l'idéalité est donc mesurée par le coefficient d'activité, avec comme conséquences selon le type de constituant :

- pour un constituant très majoritaire :  $\gamma_i \rightarrow 1$  si  $[E_i] \rightarrow 1$
- pour un constituant minoritaire :  $\gamma_i \rightarrow 1$  si  $[E_i] \rightarrow 0$

Dans le cas du solvant, on peut écrire que (loi de Raoult ; Figure A.1) :

$$\lim_{[E_i] \rightarrow 1} \frac{(E_i)}{[E_i]} = 1 \quad (Eq.A.50)$$

Le comportement de  $\mu_i$  dans ce cas est proche de celui dans une solution idéale :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln[E_i]$$

Dans le cas d'un soluté, on a (loi de Henry ; Figure A.1) :

$$\lim_{[E_i] \rightarrow 0} \frac{(E_i)}{[E_i]} = 1$$

soit :

$$\lim_{[E_i] \rightarrow 0} \frac{(f_i^{aq})}{[E_i]} = h_{is} \quad (Eq.A.51)$$

où  $h_{is}$  est la constante de Henry du soluté  $E_i$  dans le solvant  $s$ . Par définition,  $h_{is}$  est indépendante de  $[E_i]$  à  $T$  et  $P$  constantes et contribue à l'ajout d'une quantité fixe au potentiel chimique de référence (Spear, 1993).

Le potentiel chimique s'exprime dans ce cas par :

$$\mu_i^{aq} = \mu_i^{aq,0} + RT \ln h_{is} + RT \ln(E_i)$$

ou :

$$\mu_i^{aq} = \mu_i^{aq,0} + RT \ln h_{is}(E_i)$$

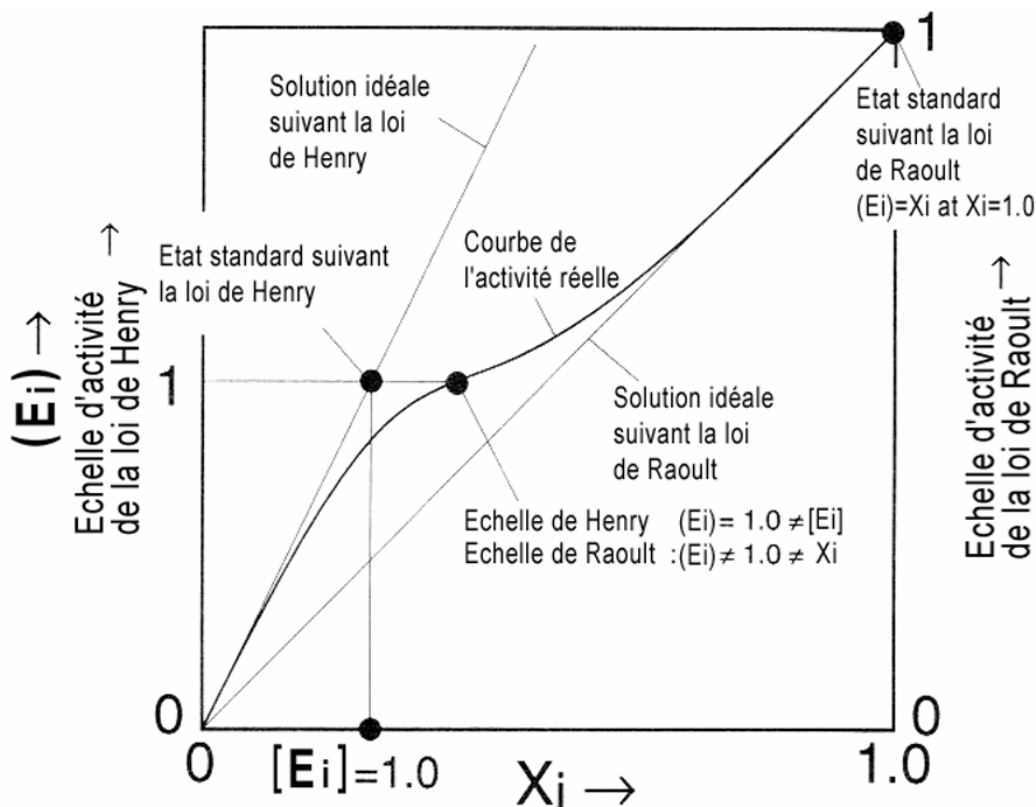


Figure A.1. Représentation des expressions de la loi de Raoult et de la loi de Henry dans les solutions aqueuses réelles. Spear, 1993.

### A-3.2 Solution d'électrolytes

Dans cette section, on se propose de rappeler quelques particularités du traitement thermodynamique des solutions aqueuses d'électrolytes.

Une solution aqueuse d'électrolyte (ou sel) AB a pour solvant H<sub>2</sub>O et pour solutés les espèces ioniques qui apparaissent par dissociation de AB.

#### A-3.2.1 Echelle de concentration

Soit un volume V d'une solution aqueuse donnée, formant un système isolé et à l'équilibre à la température T et à la pression P. Trois échelles de concentration permettent de caractériser la quantité de matière contenue dans ce système. Si  $n_i$  est le nombre de moles du constituant  $E_i$ , on définit :

- la molarité :  $C_i = \frac{n_i}{V}$  ; c'est le nombre de moles de  $E_i$  par unité de volume de la solution (unité : moles par litre de solution) ;
- la molalité :  $[E_i] = \frac{1000n_i}{n_{H_2O}M_{H_2O}}$  ;  $n_{H_2O}$  est le nombre de moles du solvant (H<sub>2</sub>O ici) et  $M_{H_2O}$  sa masse molaire exprimée en grammes (unité : nombre de moles du soluté  $E_i$  par kilogramme de solvant) ;
- la fraction molaire :  $X_i = \frac{n_i}{n_{H_2O} + \sum_{i \neq H_2O} n_i}$  représente le rapport entre le nombre de moles de soluté et le nombre total de moles du système (sans dimension).

La molarité, concentration exprimée en  $\text{g.l}^{-1}_{\text{solution}}$ , est d'un emploi courant pour exprimer les analyses de laboratoire. Mais cette grandeur dépend de la température et de la pression. La molalité est l'échelle de concentration la plus utilisée dans l'étude des solutions aqueuses d'électrolytes. Elle ne dépend ni de la température ni de la pression.

La molalité de l'eau est toujours égale à  $55,51 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ . Sa concentration ne peut s'exprimer qu'en fraction molaire ou en molarité.

#### A-3.2.2 Force ionique

Dans les solutions d'électrolytes, on définit une quantité qui exprime la force ionique, notée I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [E_i] z_i^2 \quad (\text{Eq.A.52})$$

où  $z_i$  est la charge électrique de l'espèce  $E_i$ .

Par exemple, la force ionique d'une solution de 1 mole de NaCl est :

$$I = \frac{1}{2} (1 * 1^2 + 1 * (-1)^2) = 1 \text{ mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$$

alors que celle d'une solution de 1 mole de  $\text{CaCl}_2$  est :

$$I = \frac{1}{2} (1 * 2^2 + 2 * (-1)^2) = 3 \text{ mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$$

La force ionique dépend donc de la concentration et de la charge des espèces en solution.

### A-3.2.3 Electroneutralité

Une solution aqueuse d'électrolytes est électriquement neutre. La somme des charges des ions positifs doit correspondre à la somme des charges des ions négatifs :

$$\sum_i [E_i] z_i = 0 \quad (\text{Eq.A.53})$$

Une solution naturelle contient principalement les ions majeurs  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . Les concentrations de ces ions ne sont pas indépendantes et doivent vérifier l'équation d'électroneutralité :

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

On peut la réordonner en :

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Dans le premier terme de l'équation (appelé réserve alcaline), on regroupe tous les composés de l'eau qui sont « inactifs » tant que d'autres phases (e.g., minéraux) ne réagissent pas (sans propriétés acido-basiques, non concernées par les variations de pH, de température ou de pression). Le second terme regroupe, quant à lui, les ions des bases et acides faibles. Il constitue l'alcalinité totale ( $A_T$ ).

Le dosage de l'alcalinité de l'eau, somme des concentrations des espèces du second membre de l'équation, se fait par colorimétrie ou potentiométrie en présence d'un acide fort ( $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

N.B. : Les concentrations en  $\text{OH}^-$  et en  $\text{H}^+$  sont souvent négligeables face à la concentration en espèces carbonatées et dans la plupart des eaux naturelles ( $6 < \text{pH} < 8$ ),  $A_T$  correspond en première approximation à la teneur en bicarbonates.

Dans certaines conditions, ou pour certaines eaux particulières, d'autres espèces actives, en plus du système carbonate, peuvent intervenir dans la détermination de l'alcalinité totale ; ce sont, par ordre d'importance décroissante dans les eaux de réservoirs pétroliers :

- les anions d'acides organiques ;
- les sulfures ;
- les borates (eau de mer, saumures naturelles) ;
- les silicates (eaux sulfurées basiques) ;



- l'ammonium et les phosphates (eaux dépourvues d'oxygène).

### A-3.2.4 Conventions

L'activité d'un soluté dans une solution aqueuse dépend de la température, de la pression, de la composition et de la concentration de toutes les espèces en solution. Elle n'a aucune signification tant que l'état standard pour le soluté n'est pas défini. Comme celui-ci est arbitraire, il peut être défini d'une manière qui facilite les calculs. En choisissant l'état standard de telle sorte que, dans cet état, le potentiel chimique du constituant dans la solution considérée comme idéale ( $\gamma_i = 1$ ) soit  $\mu_i^{aq,0}$  (à T et P données), il se déduit de (Eq.A.47) et de (Eq.A.48) que :

$$RT \ln [E_i^0] = 0$$

où  $[E_i^0]$  est la concentration du constituant dans l'état standard. Par conséquent, dans l'état standard :

$$[E_i^0] = 1$$

mais aussi, à cause de l'hypothèse d'idéalité :

$$(E_i^0) = 1$$

En revanche, une solution réelle (non idéale) pour laquelle on aurait  $(E_i) = 1$  ne serait évidemment pas dans l'état standard (Figure A.1).

Défini de la sorte, l'état standard est évidemment un état fictif, dont le mérite est d'alléger l'expression du potentiel chimique (et celles qui en dérivent) sous l'hypothèse d'idéalité. Pour les solutions réelles, on peut avoir besoin d'accéder, par la mesure, à un état de référence. Pour un soluté, compte tenu du fait qu'en solution aqueuse la fraction molaire d'une espèce reste en général assez faible par rapport à celle de H<sub>2</sub>O, on choisit comme état de référence la « dilution infinie », c'est-à-dire en pratique la très grande dilution (Figure A.1). Dans cet état limite, le comportement de la solution est idéal, et donc :

$$\lim_{[E_i] \rightarrow 0} \frac{(E_i)}{[E_i]} = 1$$

Soit encore :

$$(E_i^{ref}) = [E_i^{ref}]$$

et en termes de potentiel chimique :

$$\mu_i^{ref} = \mu_i^0 + RT \ln [E_i^{ref}]$$

Pour le solvant, l'état standard est celui du liquide pur à un bar quelle que soit la température.

### A-3.2.5 Coefficient d'activité ionique moyen

Bien que l'on puisse calculer le potentiel chimique d'un ion en utilisant différentes expressions disponibles dans la littérature, cette grandeur ne correspond à aucune réalité physique. En effet, la définition du potentiel chimique (Eq.A.8) appliquée à un ion implique que l'on puisse

faire varier le nombre de moles de l'ion  $i$  sans faire varier le nombre de moles des autres ions, ce qui physiquement n'est pas possible puisque l'électroneutralité de la solution ne serait alors plus respectée.

En laboratoire, on mesure des potentiels chimiques moyens. On est donc amené à introduire la notion de coefficient d'activité moyen,  $\gamma_{MX}$ .

Pour un électrolyte MX de molalité [MX] qui comporte  $\nu_M$  cations de charge  $z_M$  et  $\nu_X$  anions de charges  $z_X$ , la loi de composition sur les potentiels chimiques est linéaire :

$$\mu_{MX}(T, P) = \nu_M (\mu_M^0 + RT \ln [M^{z_M}] \gamma_M) + \nu_X (\mu_X^0 + RT \ln [X^{z_X}] \gamma_X) \quad (Eq.A.54)$$

Mais on peut écrire aussi :

$$\mu_{MX}(T, P) = \mu_{MX}^0 + \nu RT \ln ([MX] \gamma_{MX})$$

où :

$$\mu_{MX}^0 = \nu_M \mu_M^0 + \nu_X \mu_X^0$$

$$[MX] = ([M]^{\nu_M} [X]^{\nu_X})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$\gamma_{MX} = (\gamma_M^{\nu_M} \gamma_X^{\nu_X})^{\frac{1}{\nu}}$$

avec :

$$\nu = \nu_M + \nu_X$$

Le coefficient d'activité dépend de la température, de la pression et de la concentration de la solution. Dans un travail de modélisation, il sera plus aisé de manipuler les potentiels chimiques des ions ainsi que les coefficients d'activité des ions.

### A-3.2.6 Coefficient osmotique : activité de l'eau solvant

Les écarts à l'idéalité d'une solution d'électrolytes dilués sont beaucoup plus importants que ceux d'une solution non électrolytique ; ceci est dû à l'influence des forces électrostatiques. Cependant, du fait de la prédominance de l'eau, l'activité de celle-ci dans une solution diluée est très proche de 1.

Les déviations par rapport à l'idéalité dans de telles solutions sont plus visibles sur les activités ou les coefficients d'activité ioniques que sur l'activité de l'eau.

Ce phénomène peut être montré en utilisant l'équation de Gibbs-Duhem écrite pour un seul sel MX dans une solution aqueuse:

$$d \ln(H_2O) = \frac{n_{MX}}{n_{H_2O}} d \ln(MX)$$

Il s'ensuit que dans une solution diluée, où  $n_{H_2O} \gg n_{MX}$ , la sensibilité de l'activité de l'eau, notée  $(H_2O)$ , est beaucoup plus faible que celle de l'activité du sel,  $(MX)$ .

En conséquence, l'activité du solvant variant faiblement avec la concentration en sel, il faut introduire un paramètre de non-idéalité qui soit plus sensible que le coefficient d'activité. C'est le coefficient osmotique, noté  $\Theta$ , défini par la relation :

$$\Theta = -\frac{1000 \ln(H_2O)}{M_{H_2O} \sum_{i \neq H_2O} [E_i]} \quad (Eq.A.55)$$

où  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau (kg/mol).

Le coefficient osmotique et le coefficient d'activité ionique reflètent les déviations par rapport à l'idéalité avec un ordre de grandeur comparable.

On verra ultérieurement qu'il existe différentes méthodes pour le calcul de ces coefficients.

La figure A.2 donne une idée des variations des deux paramètres ( $H_2O$ ) et  $\Theta$  pour une solution de NaCl à 25°C et 1 bar, en fonction de la molalité en sel. Les valeurs numériques sont tirées du Handbook of electrolytes solutions (part B, 1989).

La caractérisation d'une solution idéale par :

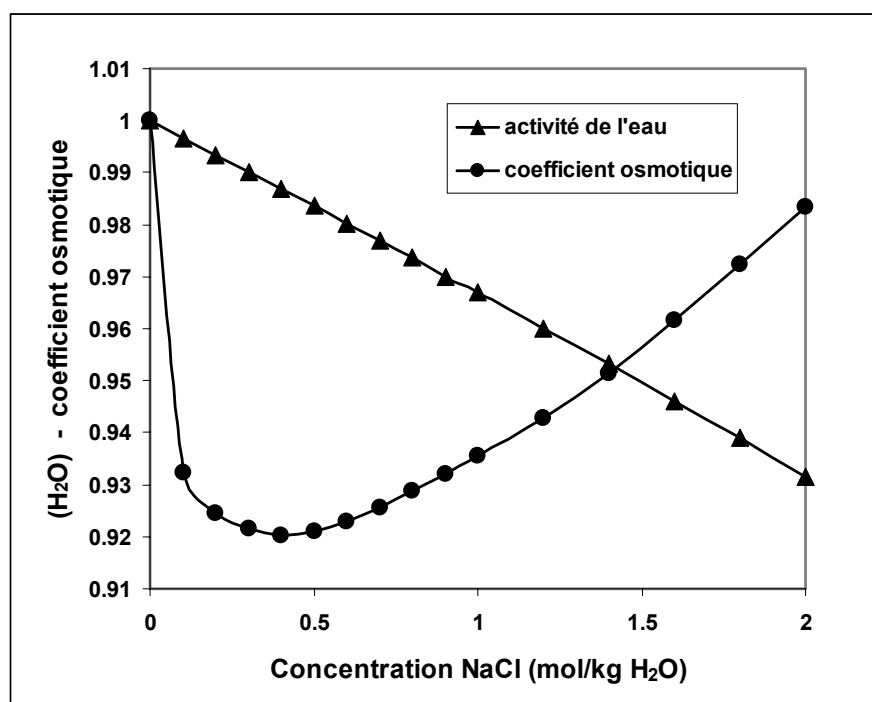
$$\Theta^{id} = 1 \quad (Eq.A.56)$$

suppose alors l'approximation :

$$n_{H_2O} \gg \sum_{i \neq H_2O} n_i \quad (Eq.A.57)$$

En effet l'expression  $\Theta^{id} = 1$  n'est égale à un que si l'approximation précédente est satisfaite et ainsi :

$$\Theta^{id} = -\frac{1000 \ln X_{H_2O}}{M_{H_2O} \sum_{i \neq H_2O} [E_i]} = \frac{\ln \left( 1 + \frac{\sum n_i}{n_{H_2O}} \right)}{\frac{\sum n_i}{n_{H_2O}}} = 1$$



**Figure A.2.** Valeurs de l'activité de l'eau et du coefficient osmotique de la solution en fonction de la molalité en chlorure de sodium de la solution à 25 °C et 1 bar. Handbook of electrolytes solutions (part B, 1989).

### A-3.3 Modèles de coefficient d'activité

La compréhension et la modélisation du comportement des électrolytes dissous nécessitent la connaissance de la structure des solutions aqueuses et des forces qui agissent entre leurs constituants.

Les forces mises en jeu au sein de ces solutions peuvent être divisées en deux catégories selon la nature du potentiel électrique dont elles dérivent :

- les interactions coulombiennes,
- les interactions à courte distance.

On appelle interactions à courte distance les forces de dispersion de London et les diverses interactions dérivant des phénomènes de polarisation, induite ou non. Le potentiel dont elles dérivent est représenté par une fonction du type  $\frac{1}{r^n}$  avec  $n > 6$ , ce qui fait que leur effet ne se fait sentir que lorsque les deux espèces concernées sont proches l'une de l'autre.

Les interactions coulombiennes, en revanche, sont les interactions dominantes entre les ions. A cause de la forme en  $\frac{1}{r}$  de leur potentiel électrique ( $r$  étant la distance entre un ion et le point de l'espace où ce potentiel est mesuré), elles ont une influence notable même à grande distance de l'ion qui leur donne naissance.

L'objectif de ce paragraphe est de présenter brièvement les théories et les modèles qui ont permis d'atteindre l'état actuel de compréhension des propriétés physiques et chimiques des solutions électrolytiques aqueuses, et par là de calculer le coefficient osmotique du solvant ainsi que les coefficients d'activité des espèces dissoutes. Dans la littérature, spécialement après 1970, une très grande variété de modèles est répertoriée pour ce type de solutions. La plupart de ces modèles sont des extensions et des modifications des théories plus anciennes élaborées par Brønsted (1922), Debye-Hückel (1923) et Guggenheim (1935).

### A-3.3.1 Les modèles d'association ionique

#### A-3.3.1.1 La théorie

La théorie de base de la dissociation électrolytique des sels en cations chargés positivement et en anions chargés négativement, quand il y a dissolution dans un milieu diélectrique tel que l'eau, a été proposée pour la première fois par Arrhenius (1887). Arrhenius pensait que la distribution des ions dans une solution était similaire à celle des molécules dans un gaz idéal sans aucune force interne entre les espèces. Bien que cette théorie ait permis d'avancer dans la compréhension du comportement physique des solutions d'électrolytes, elle était insuffisante pour décrire la très grande déviation par rapport au comportement d'une solution idéale, déviation qui est observée même dans le cas de solutions très diluées. Il est apparu nécessaire qu'un modèle approprié pour les solutions d'électrolytes inclue l'influence des interactions de longue portée entre des charges opposées, ces interactions étant prédominantes particulièrement aux faibles concentrations. La principale percée dans l'évolution de la thermodynamique des solutions électrolytes est le travail de Debye et Hückel.

Debye et Hückel (1923) ont en effet proposé une théorie qui permet de connaître la répartition du potentiel électrique autour d'un ion dans une solution. Le raisonnement consiste à calculer le travail nécessaire pour amener un ion de l'infini au voisinage de l'ion de référence. En admettant que les énergies sont distribuées suivant la loi de Boltzmann, on peut calculer la densité de charge qui règne autour de l'ion central. Cette densité est reliée au potentiel électrostatique par la loi de Poisson :

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho$$

$\Delta \psi$  est le laplacien du potentiel électrostatique,  $\varepsilon$  la constante diélectrique du milieu et  $\rho$  sa densité de charge. Si on écrit :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{-q\psi}{kT}\right)$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $q$  la charge de l'ion central, l'expression précédente devient une équation différentielle, que Debye et Hückel ont résolu en linéarisant l'exponentielle. A grande distance de l'ion central, on peut en effet écrire :

$$\rho \approx -nq \cdot \frac{q\psi}{kT}$$

avec  $n$  le nombre d'ions par unité de volume. La relation précédente n'étant vérifiée que lorsque les ions sont suffisamment éloignés les uns des autres, son application est limitée au

cas des solutions diluées. Après quelques transformations mathématiques, on arrive à la forme connue de l'équation de Debye-Hückel.

### A-3.3.1.2 Les équations du modèle de Debye-Hückel

Le modèle de Debye-Hückel repose essentiellement sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- les électrolytes se dissocient complètement dans l'eau pour donner des espèces chargées (ions),
- les ions sont assimilés à des sphères dures non polarisables,
- la seule force prise en compte est d'origine électrostatique,
- la répartition des ions dans la solution est désordonnée,
- le solvant est considéré comme un milieu continu de constante diélectrique  $\epsilon$  non modifiée par la présence des ions.

A partir de ces hypothèses, l'expression du coefficient d'activité moyen d'un électrolyte, noté MX, dans une solution aqueuse est donnée par :

$$\ln \gamma_{MX} = - \frac{A |z_{M^+} z_{X^-}| \sqrt{I}}{1 + a_{MX}^\circ B \sqrt{I}} \quad (\text{Eq.A.58})$$

Dans cette expression, A et B sont deux paramètres spécifiques du solvant (ou constantes universelles) qui dépendent de la température, de la densité et de la constante diélectrique de l'eau. La "distance moyenne de plus petite approche",  $a_{MX}^\circ$ , est le seul paramètre d'ajustement de l'équation de Debye-Hückel. Ce paramètre est relié à la taille des ions en solution.

Les constantes A et B de la loi de Debye-Hückel sont définies par :

$$A = \frac{1}{2.303} \left( \frac{2\pi N_0 \rho_{H_2O}}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon \kappa T} \right)^{3/2} \quad (\text{Eq.A.59})$$

$$B = 10^{-8} \left( \frac{4\pi N_0 \rho_{H_2O} e^2}{1000 \epsilon \kappa T} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.A.60})$$

où  $N_0$ , est le nombre d'Avogadro,  $\epsilon$  la constante diélectrique de l'eau,  $\rho_{H_2O}$  la masse volumique de l'eau,  $e$  la charge électrique du proton et  $\kappa$  la constante de Boltzmann ( $\kappa = 1.38054 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Ces deux paramètres A et B dépendent donc de la température, mais aussi des propriétés diélectriques et thermodynamiques du solvant par le biais de  $\epsilon$  et de  $\rho_{H_2O}$ . Leurs valeurs retenues sont rassemblées dans le tableau A.2.

Pour une solution suffisamment diluée, le produit  $Ba\sqrt{I}$  devient négligeable devant l'unité. On obtient alors la loi limite de comportement d'une solution d'électrolytes qui corrèle coefficient d'activité et force ionique :

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (\text{Eq.A.61})$$

Dans ce modèle, la non-idéalité de la solution est supposée provenir seulement des interactions électrostatiques à longue distance. Le modèle de Debye et Hückel est valable dans un domaine restreint ; il est applicable aux solutions à un seul électrolyte et à faible concentration. On attribue à la loi de Debye-Hückel stricto sensu un domaine de validité limité à des forces ioniques inférieures à 0,001 ou 0,01, suivant les auteurs et les sels.

Ces restrictions de validité du modèle sont à l'origine des aménagements apportés de façon à étendre les possibilités de caractérisation des solutions d'électrolytes tant vers les hautes températures et les hautes pressions que pour des concentrations élevées.

En prenant en considération la taille de l'ion en solution,  $a_i^\circ$  (en cm), ce paramètre étant connu pour plusieurs ions (Shock et Helgeson, 1990), l'expression de Debye-Hückel s'écrit pour un ion  $i$  en solution :

$$\log \gamma_i = -\frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B \sqrt{I}} \quad (\text{Eq.A.62})$$

Si  $a_i^\circ B$  est égal à 1.0, l'équation se réduit à celle de Güntelberg (1926). Si  $a_i^\circ B$  est pris égal à 1.5, l'équation correspond alors à celle proposée par Scatchard (1936).

Comme le paramètre  $a^\circ$  n'est que grossièrement relié à la taille des ions en solution, ceci a incité divers auteurs à prendre une valeur constante de  $a^\circ$  pour tous les électrolytes et à inclure les variations de rayon ionique des solutés dans un terme additionnel à la loi de Debye-Hückel (Pitzer, 1973).

L'extension du domaine de concentration dans lequel l'équation serait applicable nécessite l'introduction d'un terme additif, fonction de  $I$  (force ionique) conformément à l'expression transformée suivante :

$$\log \gamma_i = -\frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B \sqrt{I}} + b_\gamma I \quad (\text{Eq.A.63})$$

où  $b_\gamma$  constante d'écart à la loi de Debye-Hückel peut être décrite également comme une fonction de la température. L'expression précédente (Eq.II.67) est connue sous le nom de « la loi de Debye-Hückel étendue. Si  $a_i^\circ B_\gamma$  est égal à 1.0, l'équation se ramène à celle de Guggenheim (1935).

Avec ces lois, les coefficients d'activité diffèrent nettement de l'unité et ce d'autant plus que la charge de l'ion est élevée et que son paramètre  $a_i^\circ$  est faible.

Toujours pour expliquer les déviations à la loi de Debye-Hückel, le concept d'association ionique a été introduit par Bjerrum (1926). Celui-ci a émis l'hypothèse que les forces électrostatiques pouvaient suffire à s'opposer à l'agitation thermique et ainsi maintenir associés deux ions de charges opposées. Cette association, de caractère purement électrostatique, peut être décrite par un équilibre chimique entre la paire d'ions et les espèces libres. Par exemple, pour un sel  $MX$  en solution, on écrira :



avec une constante d'équilibre, notée  $K_j$ , telle que :

$$K_j = \frac{(M^+)(X^-)}{(MX)}$$

La composition et les propriétés thermodynamiques de la solution sont déterminées par la relation précédente et les diverses relations de conservation de la masse. On doit alors calculer le coefficient d'activité de la paire d'ions. Lorsque cette dernière est chargée, on utilise l'équation de Debye-Hückel ; si en revanche elle est neutre, son coefficient d'activité est soit pris égal à l'unité soit calculé à partir d'une corrélation. La méthode des paires d'ions permet de calculer les propriétés thermodynamiques des électrolytes aqueux jusqu'à des forces ioniques d'environ 0,1.

Etant donné qu'en matière de représentation des équilibres de phases de systèmes électrolytiques, la majorité des modèles/auteurs combinent la théorie de Debye-Hückel étendue avec des méthodes ayant fait leurs preuves pour des mélanges de non-électrolytes (voir paragraphe A.3.2), nous détaillons cette théorie dans le paragraphe suivant.

#### A-3.3.1.2.1 La loi de Debye-Hückel étendue

Helgeson (1969) propose d'écrire :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B \sqrt{I}} + CI \quad (\text{Eq.A.64})$$

avec A, B, les constantes de Debye-Hückel,  $a_i^\circ$ , le paramètre de taille de l'espèce aqueuse  $E_i$  (tableau 3.3), I la force ionique. Le coefficient C de Debye-Hückel dépend de la température (tableau II.2) mais ne dépend pas du type d'ions en solution (à la différence des méthodes dites de Pitzer, cf plus loin). Il est calculé par ajustement aux données expérimentales.

Comme nous l'avons vu dans les relations précédentes, les coefficients de Debye-Hückel A et B dépendent de la température, mais aussi des propriétés diélectriques et thermodynamiques du solvant par le biais de  $\epsilon$  et de  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  pouvant être calculées à partir d'équation d'état comme celle de Saul et Wagner (1987).

Les paramètres de taille des ions (tableau A.3) sont considérés comme des constantes à toute température.



**Tableau A.2.** Valeurs des constantes A, B et C de la loi de Debye-Hückel étendue. Helgeson et Kirkham (1974b) et Helgeson et al. (1971).

Température (°C)	Constante A	Constante B * 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Constante C
0	0.4913	0.3247	0.0174
25	0.5092	0.3283	0.041
60	0.5450	0.3343	0.044
100	0.5998	0.3422	0.046
150	0.6898	0.3533	0.047
200	0.8099	0.3655	0.047
250	0.9785	0.3792	0.034
300	1.2555	0.3965	0.000

**Tableau A.3.** Valeurs des paramètres de taille des ions utilisées dans l'expression de Debye-Hückel pour le calcul du coefficient d'activité d'un ion. D'après Helgeson et al., (1981).

a <sub>i</sub> <sup>o</sup> (10 <sup>8</sup> cm)	Espèces aqueuses
9	H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup>
8	Mg <sup>2+</sup>
6	Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Al(OH) <sup>2+</sup>
5.2	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
5	S <sup>2-</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Si <sup>2+</sup>
4.5	NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
4.3	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
4	Na <sup>+</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , autres E <sub>k</sub>
3.8	KCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
3.5	OH <sup>-</sup> , KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup>
3	K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
2.5	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup>

## A-3.3.1.2.2 Activité de l'eau

L'activité de l'eau d'une solution complexe est généralement prise égale à celle d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) de même force ionique. Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\ln(H_2O) = -0.03603.I.\Theta(\text{NaCl}) \quad (\text{Eq.A.65})$$

où  $\Theta$  est le coefficient osmotique calculé à partir des données d'Helgeson (1969), qui a calculé une valeur approchée du coefficient osmotique par interpolation et extrapolation à partir des mesures de l'activité de l'eau dans des solutions de chlorure de sodium de molalité 0, 1, 2 et 3, tel que :

$$\Theta(\text{NaCl}) = I - \frac{2.303A}{b_1^3 I} \left( u - 2 \ln u - \frac{1}{u} \right) + \frac{b_2}{2} I^2 + \frac{2b_3}{3} I^3 + \frac{3b_4}{4} I^4 \quad (\text{Eq.A.66})$$

et :

$$u = 1 + b_1 \sqrt{I}$$

avec A la constante de Debye-Hückel introduite précédemment, et b<sub>1</sub> à b<sub>4</sub> des coefficients introduits par Fritz (1981).

## A-3.3.1.2.3 Activité des espèces neutres

Les solutés ne sont pas nécessairement des espèces chargées, ils peuvent être des espèces neutres (des gaz dissous par exemple). Le coefficient d'activité des espèces neutres est calculé de manière spécifique. Helgeson suppose que le coefficient d'activité d'une espèce neutre est identique à celui du CO<sub>2</sub> dissous dans une solution de NaCl (Helgeson, 1969). Lorsque la force ionique de la solution augmente, on observe une augmentation du coefficient d'activité des gaz dissous (Markham et Kobe, 1941). Pour toute force ionique, Helgeson a calculé une valeur approchée de  $\gamma_{\text{CO}_2}$  par interpolation à partir des mesures de  $\log \gamma_{\text{CO}_2}$  mesurées dans des solutions de chlorure de sodium de molalité 0, 1, 2 et 3. Les coefficients d'activité des espèces neutres  $E_n$  sont alors liés à la force ionique de la solution par une relation empirique (Helgeson, 1969) :

$$\log(\gamma_n) = \sigma_n \cdot I \quad (\text{Eq.A.67})$$

avec :

$$\sigma_n(T) = 1.64 \cdot 10^{-6} T^2 - 4.51 \cdot 10^{-4} T + 1.05 \cdot 10^{-1} \quad (\text{Eq.A.68})$$

où la variation du coefficient de proportionnalité  $\sigma_n$  en fonction de la température est décrite, pour des températures comprises entre 25 et 300°C.

## A-3.3.1.3 Domaine de validité et limites

Les principes sur lesquels elle repose et sa démonstration ont valu à la loi de Debye-Hückel de fréquentes remises en cause. Néanmoins, dans un domaine de concentration certes restreint, elle représente effectivement assez bien le comportement des électrolytes aqueux. Les lois limites de Debye-Hückel forment de véritables lois empiriques auxquelles tout modèle doit se ramener à dilution élevée. A plus forte concentration, il est courant d'utiliser l'écart entre les lois limites et les coefficients d'activité ou osmotiques comme mise en évidence de phénomènes autres que l'interaction coulombienne.

De nombreux modèles basés sur la loi de Debye-Hückel et tenant compte de la complexation des espèces aqueuses permettent d'évaluer l'écart à l'idéalité des solutions d'électrolytes. Mais, de par leur conception même, ces modèles se limitent aux faibles concentrations. De ce fait de nombreuses solutions aqueuses impliquées dans les phénomènes naturels et qui contiennent des quantités importantes de sels dissous ne peuvent être décrites. Par exemple, l'eau de mer est une solution multi-électrolytique bien trop complexe pour que les formules classiques utilisées pour évaluer les coefficients d'activité soient valables. Il faut faire appel à d'autres modèles, impliquant la théorie des interactions spécifiques. Les modèles d'interaction spécifique sont basés sur l'idée, à l'origine suggérée par Guggenheim, que le comportement thermodynamique de solutions aqueuses de sels peut être décrit par un terme de Debye-Hückel combiné avec une fonction de la force ionique pour la description des interactions de courte portée.

Un des modèles d'interaction spécifique les plus largement utilisés pour les solutions aqueuses d'électrolytes est le modèle dit de Pitzer (1973).

### A-3.3.2 Les modèles d'interaction ionique spécifique

Alors que dans la loi de Debye-Hückel, le coefficient d'activité d'un soluté ne dépend que de la force ionique de la solution, l'expression proposée par Pitzer prend en compte le détail de la composition de la solution et reconnaît que, dans deux solutions de forces ioniques égales mais de compositions différentes, les coefficients d'activité des solutés peuvent ne pas être égaux. Sans nier la réalité de l'association ionique, cette méthode propose un autre moyen de la prendre en compte en la complétant pour les solutions de force ionique élevée.

#### A-3.3.2.1 Equations du modèle de Pitzer

Pour étendre le domaine de concentration des modèles précédents, on ajoute à l'expression du coefficient d'activité fourni par la loi de Debye-Hückel un polynôme fonction de la force ionique. Les coefficients de ce polynôme sont calculés par une méthode de moindres carrés à partir de données expérimentales. Dans le modèle de Pitzer (1973), on considère l'énergie libre de Gibbs d'une solution comme la somme d'un terme idéal et d'un terme d'excès :

$$G = G^{id} + G^{ex} \quad (Eq.A.69)$$

Or, on a vu que l'énergie libre d'une solution s'exprime comme la somme pondérée des potentiels chimiques des constituants (voir Eq.A.47 et A.48) :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^0 + RT \ln[E_i] + RT \ln \gamma_i)$$

Ainsi,  $G^{id}$  et  $G^{ex}$  représentent respectivement les quantités :

$$G^{id} = n_{H_2O} \mu_i^0 + \sum_{i \neq H_2O} n_i \mu_i^0 + RT \sum_{i \neq H_2O} n_i \ln[E_i] - RT \sum_{i \neq H_2O} n_i \quad (Eq.A.70)$$

$$G^{ex} = RT \sum_{i \neq H_2O} n_i \ln \gamma_i + RT \sum_{i \neq H_2O} n_i (1 - \Theta) \quad (Eq.A.71)$$

L'énergie libre d'excès de Gibbs exprime, comme toute propriété d'excès, la différence entre une grandeur thermodynamique et la valeur de cette dernière si la solution était idéale. En termes d'énergie libre d'excès de Gibbs, la formulation générale du modèle semi-empirique de Pitzer se compose de deux parties. La première est celle de Debye-Hückel, fonction de la force ionique et de la constante diélectrique du solvant. La deuxième prend en considération les interactions binaires et ternaires négligées dans le modèle de Debye-Hückel. L'énergie d'excès de Gibbs se présente sous la forme :

$$\frac{G^{ex}}{n_{H_2O} RT} = f_{DH}(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) \cdot n_i \cdot n_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} \cdot n_i \cdot n_j \cdot n_k \quad (Eq.A.72)$$

où  $n_i$  désigne la nombre de moles du soluté  $E_i$  (ion  $E_i$ ),  $n_{H_2O}$  est le nombre de moles d'eau et  $f_{DH}(I)$  un terme du type Debye-Hückel pour l'interaction coulombienne. Les forces à courte distance sont prises en compte par les deux termes suivants :  $\lambda_{ij}(I)$ , fonction de la force ionique pour les interactions entre deux ions  $i$  et  $j$  et  $\mu_{ijk}$ , constante pour les interactions entre les trois espèces  $i$ ,  $j$ , et  $k$ . Ces coefficients sont symétriques :

$$\lambda_{ij}(I) = \lambda_{ji}(I); \mu_{ijk} = \mu_{jik}, \dots$$

A partir de l'écart à l'idéalité, on peut déterminer à l'aide de fonctions dérivées appropriées les fonctions d'état qui permettent de caractériser une solution d'électrolytes. En partant de la définition du coefficient osmotique:

$$(\Theta - 1) = - \frac{\left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_{H_2O}} \right)_{n_i}}{RT \sum_i [E_i]} \quad (Eq.A.73)$$

et en utilisant l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs, on déduit (Eq.A.74) :

$$(\Theta - 1) = \frac{1}{\sum_i [E_i]} \left\{ [f'_{DH}(I) - f_{DH}(I)] + \sum_i \sum_j [\lambda_{ij}(I) + I \lambda'_{ij}(I)] [E_i] [E_j] + 2 \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} [E_i] [E_j] [E_k] \right\}$$

où  $f'$  et  $\lambda'$  représentent respectivement les dérivées premières, par rapport à  $I$ , de  $f$  et de  $\lambda$ .

De même, les coefficients d'activité définis par:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \right)_{n_{j(j \neq i)}, T, P} \quad (Eq.A.75)$$

prennent pour expression :

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2}{2} f'_{DH}(I) + 2 \sum_j \lambda_{ij} [E_j] + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \lambda_{jk} [E_j] [E_k] + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} [E_j] [E_k] \quad (Eq.A.76)$$

Dans ces expressions les propriétés des solutions dépendent de combinaisons linéaires des quantités  $\lambda$  et  $\mu$ . Les coefficients  $\mu_{ijk}$  pour lesquels  $i, j$  et  $k$  ont le même signe, sont égaux à zéro. Les valeurs individuelles de  $\lambda$  et  $\mu$  n'étant pas accessibles, car on ne peut pas modifier indépendamment les concentrations des ions, on introduit des quantités mesurables (expérimentalement) qui par combinaison vont permettre de remonter aux valeurs de  $\lambda$  et  $\mu$ .

Les quantités mesurables sont :

- pour chaque paire cation-anion :  $\beta_{MX}^0, \beta_{MX}^1, \beta_{MX}^2, C_{MX}^\ominus, \alpha_{MX}$  ;
- pour chaque paire cation-cation et anion-anion :  $\theta_{ij}$  ;
- pour chaque paire ion-espèce neutre :  $\lambda_{ni}$  ;
- pour chaque triplet cation-cation-anion et anion-anion-cation :  $\psi_{ijk}$  ;
- pour chaque espèce considérée : la molalité  $[E_i]$  et la charge  $z_i$ .

Pour un électrolyte pur  $MX$  se décomposant en  $\nu_M$  cations  $M$  de charge  $z_M$  et  $\nu_X$  anions  $X$  de charge  $z_X$ , l'électroneutralité de la solution impose :

$$z_M \nu_M + z_X \nu_X = 0$$

En outre si  $[MX]$ ,  $[M]$  et  $[X]$  représentent respectivement la molalité de l'électrolyte  $MX$ , de l'anion  $M$  et du cation  $X$ , on dispose des relations :

$$[M] = \nu_M [MX]$$

$$[X] = \nu_X [MX]$$

En appliquant l'expression du coefficient osmotique déterminée précédemment à une solution à un seul électrolyte, et en introduisant les notations suivantes :

$$f^\ominus = \frac{1}{2} \left( f'(I) - \frac{f(I)}{I} \right) = -A_\ominus \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} \quad (\text{Eq.A.77})$$

avec :

$$A_\ominus = \frac{1}{3} A \quad (\text{Eq.A.78})$$

( $A$  étant la constante de Debye-Hückel) et  $b = 1,2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  ;

$$f(I) = \frac{4A_\ominus I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (\text{Eq.A.79})$$

ainsi que les paramètres mesurables  $B_{MX}^\ominus$  et  $C_{MX}^\ominus$  définis par :

$$B_{MX}^\ominus(I) = \left( \lambda_{MX} + I \frac{d\lambda_{MX}}{dI} \right) + \frac{\nu_M}{2\nu_X} \left( \lambda_{MM} + I \frac{d\lambda_{MM}}{dI} \right) + \frac{\nu_X}{2\nu_M} \left( \lambda_{XX} + I \frac{d\lambda_{XX}}{dI} \right) \quad (\text{Eq.A.80})$$

$$C_{MX}^\ominus(I) = \frac{3}{\sqrt{(\nu_M \nu_X)}} (\nu_M \mu_{MMX} + \nu_X \mu_{MXX}) \quad (\text{Eq.A.81})$$

on obtient pour le coefficient osmotique, la relation :

$$\Theta - 1 = |z_M z_X| f^\ominus + [MX] \left[ \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right] B_{MX}^\ominus + [MX]^2 \left[ \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MX}^\ominus \quad (\text{Eq.A.82})$$

Pour le terme  $B$ , qui tient compte des interactions cation-anion, Pitzer a proposé d'adopter la représentation :

$$B_{Ma} = \beta_{Ma}^{(0)} + \beta_{Ma}^{(1)} g(\alpha\sqrt{I}) + \beta_{Ma}^{(2)} g(12\sqrt{I}) \quad (\text{Eq.A.83})$$

où la fonction  $g(x)$  a pour forme :

$$g(x) = 2 \frac{(1 - (1+x)e^{-x})}{x^2} \quad (\text{Eq.A.84})$$

Pour un électrolyte uni-univalent comme pour un électrolyte de type 1-2 et 2-1,  $\alpha$  équivaut à 2.0. Pour des électrolytes 2-2 ou de plus forte valence,  $\alpha=1.4$ . Les paramètres du modèle  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  et  $C_{MX}^\ominus$  dépendent de la température et de la pression.

En introduisant les notations :

$$f^\gamma(I) = A_\ominus \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (\text{Eq.A.85})$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (\text{Eq.A.86})$$

$$B_{MX}^\gamma = B_{MX} + B_{MX}^\ominus \quad (\text{Eq.A.87})$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2} C_{MX}^\ominus \quad (\text{Eq.A.88})$$

les paramètres  $\beta_{MX}^{(0)}, \beta_{MX}^{(1)}, \beta_{MX}^{(2)}, C_{MX}^\ominus$  étant ceux définis précédemment, le coefficient d'activité moyen pour un électrolyte pur étant défini par :

$$\ln \gamma_{\pm MX} = (\nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln \gamma_X)$$

on obtient alors :

$$\ln \gamma_{\pm MX} = -|z_M z_X| f^\gamma(I) + [MX] \left[ \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right] B_{MX}^\gamma + [MX]^2 \left[ \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MX}^\gamma \quad (\text{Eq.A.89})$$

Pour les solutions à plusieurs constituants, de nombreuses règles empiriques de mélange ont été proposées pour tenter de prédire les propriétés des solutions complexes à partir de celles des solutions binaires et ternaires à ion commun. Les paramètres binaires  $\beta_{MX}^{(0)}, \beta_{MX}^{(1)}, \beta_{MX}^{(2)}, C_{MX}^\ominus$  couplés à deux autres paramètres de mélange  $\Phi_{ij}$  et  $\Psi_{ijk}$  permettent de traiter tous les mélanges électrolytiques aussi complexes soient-ils, à condition de disposer des données expérimentales de calage du modèle.

Dans la conception des interactions spécifiques, les ions demeurent non associés, et la force ionique de la solution est directement calculable à partir de la molalité des sels (force ionique stoechiométrique). Ceci simplifie beaucoup les calculs puisqu'il n'y a plus besoin d'effectuer des itérations pour obtenir la force ionique effective I. On peut calculer l'activité des ions majeurs de l'eau de mer par les formules de Pitzer. Pour les sels dont les coefficients d'activité ont été mesurés, on constate un très bon accord avec l'expérience.

#### A-3.3.2.2 Cas des systèmes contenant une espèce neutre

Développée pour des solutions contenant des espèces chargées électriquement, la méthodologie reste valable dans le cas de solutions contenant aussi des solutés neutres. Les coefficients d'activité doivent alors décrire les interactions entre les différentes espèces présentes en solution. Ces interactions sont de trois types : molécule-molécule, molécule-ion et ion-ion. L'expression qui en résulte pour le coefficient d'activité des solutés neutres  $E_n$  est la suivante:

$$\ln \gamma_n = \sum_M [M] (2\lambda_{nM}) + \sum_X [X] (2\lambda_{nX}) + \sum_c \sum_a [M] [X] \zeta_{nMX} \quad (\text{Eq.A.90})$$

où  $[M]$  et  $[X]$  sont respectivement les molalités des cations et des anions,  $\lambda_{nM}$  est le terme d'interaction binaire à courte portée et  $\xi_{nMX}$  est le terme d'interaction ternaire.

Dans le cas d'une solution contenant un soluté neutre et un seul électrolyte MX (se décomposant en  $\nu_M$  cations M et  $\nu_X$  anions X) et en considérant comme nuls les paramètres d'interactions entre espèces neutres, le coefficient d'activité de l'espèce neutre  $E_n$  se réduit à l'expression :

$$\ln \gamma_n = 2\lambda_{nM} [M] + 2\lambda_{nX} [X] + [M][X]\zeta_{nMX}$$

Les seconds coefficients du viriel,  $\lambda_{nM}, \lambda_{nX}$ , et le troisième coefficient du viriel,  $\zeta_{nMX}$ , tiennent compte des interactions des espèces neutres avec les cations et les anions. Ils sont également dépendants de T et P mais sont pris indépendants de la force ionique.

Pour traduire l'influence des interactions qui se manifestent entre les espèces neutres et les ions présents en solution, il est nécessaire d'introduire une dépendance des paramètres binaires en fonction de la température. De nombreuses relations ont été formulées dans cette perspective, en s'appuyant sur des données d'équilibre liquide-vapeur.

Ces relations sont réactualisées fréquemment en fonction de résultats expérimentaux nouvellement publiés. Il faut cependant vérifier l'origine des données ainsi que le modèle utilisé pour calculer les paramètres, afin de ne pas inclure dans une base de données des valeurs incohérentes.

Le fait de prendre en compte l'influence de la pression en plus de celle de la température complique évidemment la formulation.

Un gaz dissous non dissocié en solution est une espèce neutre. Pour calculer le coefficient d'activité d'un gaz dissous à une température, une pression et une composition en sel données, il est nécessaire de déterminer les paramètres d'interaction binaire et ternaire. Harvie et al. (1980, 1984) ont généré numériquement des résultats en accord remarquable avec les données expérimentales; le calcul d'équilibre polyphasique appliqué au système Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C et 1 bar fait office de référence en la matière.

Sur l'ensemble du domaine de température et de pression correspondant aux conditions des réservoirs pétroliers, quelques modèles de solubilité existent (Duan et Sun, 2003). Ces modèles ne représentent qu'une régression de données expérimentales ; ils se limitent à une restitution précise des données à partir desquelles ils ont été établis. Ces modèles peuvent donc être utilisés pour interpoler des données mais en aucun cas ne peuvent prétendre être prédictifs. Indiquons que certains codes de calcul incluent ces modèles, parfois étendus aux hautes températures et hautes pressions : EQ3&6 (Wolery, 1992), PHREEQC (Parkhurst, 1995). En fait, il s'agit essentiellement d'outils fournissant des données interpolées en température, pression et concentration.

#### A-3.3.2.3 Régression des paramètres d'interaction du modèle

Les coefficients d'activité des électrolytes ainsi que le coefficient osmotique du solvant, dans le cas de mélanges d'électrolytes, sont accessibles à 25°C, 1 bar pour de très nombreux

composés. Robinson et Stockes (1965) en ont fourni une compilation, réactualisée depuis, et dont l'ensemble des références est rassemblé dans l'ouvrage de Pitzer (1991).

Les termes d'interaction binaire sont déterminés à partir de données expérimentales. Ces données établies pour des systèmes contenant deux ions sont obtenues grâce à un ensemble de méthodes qui permettent de mesurer les coefficients d'activité du solvant et des solutés comme les mesures de solubilité, potentiométriques, isopièstiques, calorimétriques ou de tension de vapeur. Les paramètres ternaires sont calculés à partir de solutions formées de deux sels ayant un ion commun. Des formules de régression permettent de calculer les paramètres du modèle. Dans la plupart des cas, les données expérimentales s'étendent sur un intervalle de concentration allant de quelques millimoles à 6 mol. kg<sup>-1</sup>. C'est pourquoi la régression des paramètres d'interaction a été effectuée pour des concentrations ne dépassant pas 6 mol. kg<sup>-1</sup>. Lorsque les écarts entre valeurs calculées et expérimentales le permettent, l'intervalle de validité des paramètres s'étend sur l'ensemble du domaine de concentration précité. Le développement en série retenu s'arrêtant à l'ordre trois, seules les interactions binaires et ternaires sont prises en compte.

Enfin, le calcul des propriétés des solutions binaires nécessite un nombre important de données expérimentales pour ajuster les paramètres introduits dans les équations précédentes. Néanmoins, lorsque cet ajustement est réalisé c'est-à-dire lorsque l'on dispose de suffisamment de données expérimentales pour des solutions binaires, les équations de Pitzer permettent de décrire les propriétés des solutions binaires jusqu'à la limite de solubilité.

#### **A-3.3.2.4 Extrapolation en température et en pression**

Le modèle de Pitzer a initialement été développé à partir de résultats expérimentaux obtenus à 25°C, 1 bar. En conséquence, les paramètres ajustés sur de telles bases ne sont généralement pas valables loin de ces conditions standard.

Néanmoins, les problèmes géochimiques que l'on se pose et auxquels on veut répondre traitent de phénomènes survenant à des températures bien supérieures à 25°C. Les limites sont inhérentes à l'existence des données expérimentales pour les systèmes géochimiques dans les conditions P, T qui intéressent la séquestration géologique des gaz acides.

Périodiquement, avec la publication de nouveaux résultats expérimentaux relatifs à des domaines de température plus étendus, de nouvelles équations décrivant les variations en fonction de la température des coefficients du modèle d'interaction spécifique ont pu être établies.

Les corrections les plus significatives proposées dans la littérature pour accroître la représentativité du modèle de Pitzer vers des valeurs de P et T plus élevées que 1 bar et 25 °C reposent sur des développements limités de Taylor. En effet, pour la majorité des systèmes, l'effet de la température sur un coefficient d'interaction peut être décrit à l'aide d'un développement en série de Taylor limité au deuxième ordre. Toutefois, les développements de ce type ne donnent accès qu'à un domaine restreint de température encadrant T (T ± 5°).



Comme peu de systèmes ont été étudiés de manière systématique en pression et en température, de nombreux auteurs se sont résolus à développer une expression valable pour un sel en vue d'une application spécifique donnée : par exemple la restitution de solubilités.

A titre d'exemple, Greenberg et Moller (1989) ont proposé l'expression empirique suivante :

$$F(T) = a_1 + a_2T + \frac{a_3}{T} + a_4 \ln T + \frac{a_5}{(T - 263.0)} + a_6T^2 + \frac{a_7}{(680.0 - T)} + \frac{a_8}{(T - 227.0)} \quad (\text{Eq.A.91})$$

qui établit les variations des coefficients binaires en fonction de la température T (°K) et dans laquelle les coefficients  $a_1, \dots, a_8$  sont spécifiques du sel et des paramètres calculés.

Cependant, la dépendance des coefficients de Pitzer en fonction du paramètre de la pression est très souvent négligée.

Dans le tableau A.4, on a répertorié les modèles qui ont été paramétrés à partir des équations de Pitzer en fonction de la température et à 1 bar. Les espèces aqueuses représentées dans les modèles sont pour l'instant  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}^+$ . On notera l'absence des éléments Al et Fe dans ces paramétrages. Ceci posera problème pour aborder les conditions de stabilité de la majorité des silicates.

**Tableau A.4.** Systèmes géochimiques pour lesquels les paramètres d'interaction de Pitzer ont été calculés en fonction de la température et à 1 bar.

Auteurs	Système
Holmes et al. (1987)	H-Cl (0 à 350°C)
Pabalan & Pitzer (1987a)	Na-OH (25 à 250°C)
Pabalan & Pitzer (1987a)	Mg-Cl-SO <sub>4</sub> (25 à 250°C)
Holmes & Mesmer (1992)	H-HSO <sub>4</sub> -SO <sub>4</sub> (25 à 200°C)
Greenberg & Moller (1989)	Na-K-Ca-Cl-SO <sub>4</sub> (0 à 250°C)
Moller et al. (1998)	Mg-Na-Cl-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (<320°C)
He & Morse (1993)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Na-K-Mg-Ca-Cl (0 à 90°C)
Monnin (1999)	SO <sub>4</sub> -Na-K-Mg-Ca-Ba-Sr-Cl-H <sub>2</sub> O (25 à 250°C)
Azaroual et al. (1997)	HCO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> -Na-K-Mg-Ca-Cl-H <sub>2</sub> O (<250°C)
Harvie et al. (1984)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -HCO <sub>3</sub> -CO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Na-K-Mg-Ca-H-Cl-OH-H <sub>2</sub> O (25°C)

### A-3.4 Equilibre chimique en solution : la spéciation

La spéciation en solution aqueuse est la distribution entre différentes formes chimiques d'un élément dissous, qui toutes ensemble constituent sa concentration totale, dans une solution et un environnement donné. Le calcul de la spéciation d'une solution, dont les concentrations totales d'éléments dissous sont connues, passe par un calcul d'équilibre (on utilise un modèle thermodynamique en supposant l'équilibre en phase homogène aqueuse).

#### A-3.4.1 Constantes d'équilibre pour les constituants de la solution aqueuse

Soit une réaction en système homogène décrite par l'équation suivante :

$$\sum_i \nu_i E_i \Leftrightarrow 0 \quad (\text{Eq.A.92})$$

En introduisant la notion de degré d'avancement  $\xi$  de la réaction qui exprime la variation du nombre de moles,  $\Delta n_i$ , de l'espèce  $E_i$  entre l'état final et l'état initial, on peut établir le bilan molaire instantané de la réaction :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (\text{Eq.A.93})$$

Cela permet d'écrire le nombre de moles  $n_i$  de l'espèce  $E_i$  à l'issue de la réaction en fonction du nombre de moles de cette espèce à l'instant initial, du coefficient stœchiométrique de cette espèce dans la réaction, noté  $\nu_i$ , et du degré d'avancement de cette réaction :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i d\xi \quad (\text{Eq.A.94})$$

Et on peut définir la variation de l'énergie libre de Gibbs associée à cette réaction,  $\Delta G_r$  :

$$\Delta G_r = \frac{\partial G}{\partial \xi} \quad (\text{Eq.A.95})$$

où  $G$  est l'énergie libre du système.

Or, pour un système monophasique :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

Ce qui donne :

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{Eq.A.96})$$

En remplaçant le potentiel chimique de  $E_i$  dans le système par son expression (Eq.A.24):

$$\Delta G_r = \sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln(E_i) = \Delta G_r^0 + RT \ln \prod_i (E_i)^{\nu_i} \quad (\text{Eq.A.97})$$

avec :

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \mu_i^0 \nu_i$$

On peut alors définir le produit d'activités ioniques  $Q$  :

$$Q = \prod_i (E_i)^{\nu_i} \quad (\text{Eq.A.98})$$

Or, comme on l'a vu, la condition nécessaire et suffisante de l'équilibre thermodynamique, pour une transformation à pression et température constantes, est :

$$\Delta G_r = 0$$

En définissant la constante d'équilibre  $K$  de la réaction comme le produit ionique d'activité lorsque l'équilibre est réalisé, c'est à dire  $K = Q_{\text{équilibre}}$ , on obtient la loi d'action de masse qui correspond à la condition d'équilibre pour un système fermé :

$$K = \left( \prod_i (E_i)^{\nu_i} \right)_{\text{équilibre}} \quad (\text{Eq.A.99})$$

La condition d'équilibre devient donc :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

La constante d'équilibre  $K$  est différente pour chaque réaction. Elle dépend de la température, de la pression, de l'équation de bilan réactionnel et du choix de l'état standard effectué pour chaque constituant.

La constante d'équilibre  $K$  est un nombre sans dimension. Elle dépend de la température et de la pression. Néanmoins,  $K$  est en général déterminée à une pression de référence, notée  $P^0$ , souvent prise égale à la pression de vapeur saturante de l'eau (c'est-à-dire le long de la courbe liquide-vapeur de l'eau) qui est inférieure à 1 bar pour des températures  $T < 100^\circ\text{C}$ . Ainsi, l'influence de la pression sur la constante d'équilibre, loin d'être négligeable, n'est pas toujours prise en compte.

Dans le paragraphe suivant, on s'intéresse aux effets respectifs de la température et de la pression sur la constante d'équilibre.

#### A-3.4.2 Influence de la pression sur la constante d'équilibre

L'effet de la pression sur la constante d'équilibre, notée  $K$ , d'une réaction à température donnée est exprimée par :

$$K(T, P) = K(T, P^0) \cdot \exp \left( \int_{P^0}^P \frac{\overline{\Delta v}_r^0}{RT} dP \right) \quad (\text{Eq.A.100})$$

où  $R$  est la constante du gaz parfait,  $P^0$  est la pression de référence et  $\overline{\Delta v}_r^0$  est le volume molaire standard de la réaction. Si on fait l'hypothèse que  $\overline{\Delta v}_r^0$  est indépendant de la pression  $P$ , on écrira :

$$\ln K(T, P) = \ln K(T, P^0) + \frac{\overline{\Delta v}_r^0}{RT} (P - P^0) \quad (\text{Eq.A.101})$$

### A-3.4.2 Influence de la température sur la constante d'équilibre

On décrit également l'influence de la température sur la constante d'équilibre d'une réaction. L'enthalpie libre standard d'une réaction est donnée par :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K(T, P)$$

On démontre que l'enthalpie standard d'une réaction, notée  $\Delta H_r^0$ , peut s'exprimer en fonction de la dérivée de  $K(T, P^0)$  par rapport à la température :

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_{f(\text{produits})}^0 - \sum \Delta H_{f(\text{réactifs})}^0 = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln K(T, P)}{\partial T} \right)_P$$

Si  $\Delta H_r^0$  est indépendant de la température, on a :

$$\ln K(T, P) = \ln K(T^0, P) - \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (\text{Eq.A.102})$$

où  $T^0$  est la température de référence (généralement égale à 298.15 K).

La capacité calorifique est la dérivée de la fonction enthalpie en fonction de la température :

$$\Delta C_p_r^0 = \sum C_{p(\text{produits})}^0 - \sum C_{p(\text{réactifs})}^0 = \left( \frac{\partial \Delta H_r^0}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Eq.A.103})$$

où l'indice "P" signifie que la pression est prise constante dans le système.

Ces expressions nous permettront de calculer l'effet de la température et de la pression sur la solubilité des gaz et des minéraux.

## A-4 Thermodynamique des phases solides

Dans l'étude des systèmes géochimiques, la roche est en général formée de plusieurs phases solides : les minéraux constitutifs.

### A-4.1 Nombre de moles et activités

La composition de la roche est déterminée par le nombre de moles de chaque minéral pour une quantité donnée de roche de référence. Dans ce mémoire, les interactions eau-roche sont considérées dans un milieu poreux saturé en eau, et le nombre de moles de chaque minéral est rapporté à la quantité de solution occupant la porosité.

Dans ce travail, nous ne considérerons que les minéraux purs, par opposition aux solutions solides. Comme pour le solvant en phase aqueuse pour lequel la référence au corps pur conduit à une activité égale à l'unité, l'activité des minéraux purs, notée  $(M_m)$ , vérifie la même relation :

$$(M_m) = 1 \quad (\text{Eq.A.104})$$

Conformément à la définition du potentiel chimique, il résulte de cette propriété que le potentiel chimique d'un minéral pur s'écrit :

$$\mu_m = \mu_m^0 \quad (\text{Eq.A.105})$$

#### A-4.2 Equilibre et saturation

Dans un système où un minéral est en présence d'une phase aqueuse, nous écrivons la réaction élémentaire de dissolution du minéral, noté  $M_m$ , en fonction des espèces aqueuses qui le constituent :



avec  $\nu_{mi}$  le coefficient stoechiométrique de l'espèce aqueuse  $E_i$  dans la réaction de dissolution du minéral  $M_m$ .

L'interface entre un minéral et la solution aqueuse est caractérisée par la surface de contact et la tension superficielle. Une augmentation de la surface de contact nécessite l'apport d'une quantité d'énergie égale au produit de la tension superficielle par la variation de surface. La variation d'énergie libre au cours de la réaction s'écrit donc, à T et P constantes :

$$\Delta G = \mu_m^0 + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + A_\Lambda d\sigma_\Lambda = \Delta G^0 + RT \ln Q_m + A_\Lambda d\sigma_\Lambda \quad (\text{Eq.A.107})$$

avec  $Q_m$ , le produit ionique d'activité du minéral  $M_m$ ,  $A_\Lambda$ , la tension superficielle ( $J.m^{-2}$ ), et  $\sigma_\Lambda$  la surface de contact (interface) entre la solution et le minéral.

Dans la suite de cette étude, nous ferons l'hypothèse que le travail des tensions de surface est négligeable. A l'équilibre, les activités des espèces de base intervenant dans la dissociation du minéral suivent la loi d'action de masse :

$$Q_m(T, P) = K_m(T, P) = \prod_{i=1}^n (E_i)^{\nu_{mi}} \quad (\text{Eq.A.108})$$

où  $K_m(T, P)$  est la constante d'équilibre du minéral  $M_m$ . Par convention, l'activité d'un minéral pur est égale à l'unité. En faisant apparaître les molalités des espèces aqueuses dissoutes, il vient :

$$K_m(T, P) = \prod_{i=1}^n [E_i]^{\nu_{mi}} \cdot \prod_{i=1}^n \gamma_i^{\nu_{mi}} \quad (\text{Eq.A.109})$$

où  $\prod_{i=1}^n \gamma_i^{\nu_{mi}}$  est le produit des coefficients d'activité à la puissance de leur coefficient stoechiométrique.

Si l'on dispose d'un modèle permettant de déterminer les coefficients d'activités des espèces aqueuses dissoutes qui soit indépendant du modèle calculant les constantes thermodynamiques de dissociation, on peut alors déterminer les concentrations de saturation aux températures et pressions désirées.

L'indice de saturation du minéral s'exprime par le rapport ( $Q_m/K_m$ ). La sous-saturation de la solution par rapport au minéral  $M_m$  se caractérise par un rapport inférieur à 1 ( $Q_m/K_m < 1$ ) et peut conduire à la dissolution spontanée du minéral, la saturation (ou équilibre) par un rapport égal à 1 ( $Q_m/K_m = 1$ ) et la sursaturation par un rapport supérieur à 1 ( $Q_m/K_m > 1$ ) qui peut conduire à la précipitation spontanée du minéral.

## ANNEXE B- Données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et les solutions de NaCl (d'après la bibliographie)

Données expérimentales de Markham et Kobe (1941)						
T (°C)	NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>CO2</sub> (bar)	P <sub>H2O</sub> (bar)	P <sub>T</sub> (bar)	φ <sub>CO2</sub> (sans unité)
0	0	1.7025	1	0.006	1.006	0.99271
	0.2	1.6043				
	1	1.2978				
	2	1.0210				
	3	0.8218				
	4	0.6755				
25	0	0.7587	1	0.031	1.031	0.99456
	0.1	0.7413				
	0.2	0.7243				
	0.5	0.6767				
	1	0.6074				
	2	0.5017				
40	0	0.5173	1	0.073	1.073	0.99546
	1	0.4195				
	2	0.3487				
	3	0.296				

Données expérimentales de Harned et Davis (1943)						
T (°C)	NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	-log([CO <sub>2</sub> <sup>*</sup> ]/P <sub>CO2</sub> ) (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O. atm <sup>-1</sup> )	P <sub>T</sub> (bar)	P <sub>H2O</sub> (bar)	P <sub>CO2</sub> (bar)	φ <sub>CO2</sub> (sans unité)
0	0	1.1148	1	0.006	0.994	0.993
	0.2	1.1385				
	0.5	1.1738				
	1	1.2309				
	2	1.3355				
	3	1.4266				
5	0	1.1928	1	0.009	0.991	0.993
	0.2	1.2153				
	0.5	1.2492				
	1	1.3082				
	2	1.4063				
	3	1.4972				
10	0	1.2690	1	0.012	0.988	0.994
	0.2	1.2915				
	0.5	1.3256				
	1	1.3796				
	2	1.4772				
	3	1.5659				
15	0	1.3425	1	0.017	0.983	0.994
	0.2	1.3658				
	0.5	1.3995				
	1	1.4462				
	2	1.5449				
	3	1.6284				
20	0	1.4078	1	0.023	0.977	0.994
	0.2	1.4310				
	0.5	1.4613				
	1	1.5138				
	2	1.6037				
	3	1.6851				
25	0	1.4619	1	0.031	0.969	0.995
	0.2	1.4858				
	0.5	1.5134				
	1	1.5631				
	2	1.6521				
	3	1.7315				
30	0	1.5210	1	0.042	0.958	0.995
	0.2	1.5409				
	0.5	1.5709				
	1	1.6189				



## ANNEXES

	2	1.7054				
	3	1.7808				
35	0	1.5722	1	0.056	0.944	0.995
	0.2	1.5914				
	0.5	1.6248				
	1	1.6648				
	2	1.7477				
	3	1.8253				
40	0	1.6205	1	0.073	0.927	0.996
	0.2	1.6395				
	0.5	1.6673				
	1	1.7133				
	2	1.7975				
	3	1.8712				
45	0	1.6557	1	0.095	0.905	0.996
	0.2	1.6770				
	0.5	1.7073				
	1	1.7559				
	2	1.8400				
	3	1.9160				
50	0	1.7079	1	0.122	0.878	0.996
	0.2	1.7263				
	0.5	1.7545				
	1	1.7987				
	2	1.8833				
	3	1.9623				

Données expérimentales de Yasunishi et Yoshida (1979)			
T (°C)	NaCl (mol. l <sup>-1</sup> de solution)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (coefficient de Ostwald en ml. g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>CO2</sub> (mm Hg)
15	0.478	0.9404	760
	0.965	0.8309	
	1.506	0.7314	
	2.055	0.6346	
	3.071	0.5032	
	3.205	0.4939	
	3.753	0.4363	
	4.722	0.3487	
25	0.455	0.7343	760
	1.0	0.6508	
	1.442	0.5842	
	1.945	0.5187	
	2.486	0.4653	
	3.098	0.4037	
	3.4	0.3727	
	4.216	0.3144	
	5.096	0.2584	
35	0.449	0.6016	760
	0.88	0.5456	
	1.438	0.4821	
	1.949	0.4307	
	2.264	0.4036	
	2.767	0.3637	
	2.997	0.3456	
	3.544	0.3083	
	4.014	0.2782	
	4.86	0.2330	

Données expérimentales de Malinin et Savelyeva (1972)						
T (°C)	NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (g. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>CO2</sub> (kg. cm <sup>-2</sup> )	P <sub>H2O</sub> (bar)	P <sub>T</sub> (bar)	φ <sub>CO2</sub> (sans unité)
25	0	52.84	48.9	0.031	47.331	0.766
	0.905	43.25				
	1.793	36.14				
	2.597	30.43				
50	0	32.84	48.9	0.122	47.422	0.821
	0.358	30.38				
	1.012	26.72				
	1.794	23.14				
	2.741	19.95				
75	0	23.92	48.9	0.380	47.68	0.860
	0.4162	21.92				
	1.133	19.06				
	2.2	16.03				
	3.216	13.89				
	4.429	11.64				
	4.458	11.6				

Données expérimentales de Malinin et Kurovskaya (1975)						
T (°C)	NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (g. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>CO2</sub> (kg. cm <sup>-2</sup> )	P <sub>H2O</sub> (bar)	P <sub>T</sub> (bar)	φ <sub>CO2</sub> (sans unité)
25	0	52.35	48.9	0.031	47.331	0.766
	2.081	33.66				
	3.039	28.29				
	4.037	24.06				
	5.04	20.48				
100	0	19.41	48.9	1.000	48.300	0.890
	0.9978	15.9				
	1.9968	13.34				
	3.0979	11.5				
	3.9849	10.2				
	4.9873	9.202				
	5.9154	8.255				
150	0	15.28	48.9	4.698	51.998	0.925
	1.0839	12.39				
	2.5208	9.899				
	5.6522	6.696				

Données expérimentales de Ellis et Golding (1963)				
T (°C)	NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (mmol. mol <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>CO2</sub> (bar)	φ <sub>CO2</sub> (sans unité)
177	0	2.24	15.7	0.985
202		2.84	17.7	0.992
204		5.85	36.1	0.983
229		7.73	46.3	0.983
229		7.6	43.5	0.984
235		4.75	29.7	0.99
261		10.9	53.1	0.992
261		10.2	459.6	0.992
265		4.74	23.1	0.992
265		4.28	20.4	0.999
309		21.6	75.5	1.01
309		19.6	72.1	1.01
309		18.6	68.1	1.01
334		21.7	62.6	1.02
334		20.3	59.2	1.02
176	0.5	9.01	65.3	0.945
176		8.46	62.6	0.947
236		10.4	67.4	0.978
236		9.79	63.3	0.977
267		11.4	63.0	0.993
267		10.4	59.5	0.995
286		11.3	57.8	1.00
286		10.9	55.8	1.00
309		11.9	54.3	1.01
309		11.0	48.8	1.01
309		10.7	47.5	1.01
172	1	5.51	45.1	0.962
172		5.36	43.9	0.962
177		3.18	26.4	0.978
195		6.14	51.5	0.972
195		6.3	50.0	0.973
195		5.87	48.7	0.973
219		4.48	34.7	0.987
227		7.9	61.4	0.976
227		8	59.3	0.978
255		6.10	40.8	0.985
264		10.5	71.1	0.99
264		10.1	69.0	0.99
292		8.13	48.8	1.01
292		7.95	46.7	1.01
306		10.6	67	1.01
325		17.6	91.9	1.02

## ANNEXES

325		18.4	87.8	1.02
176	2	6.79	68.8	0.942
176		6.62	64.6	0.945
199		7.00	67.7	0.96
199		6.73	65.6	0.961
228		7.41	66.5	0.975
228		6.8	63.1	0.975
262		7.69	64.5	0.977
306		8.54	64.5	1.01
306		7.58	60.5	1.01
306		7.52	56.3	1.01
330		7.48	54.9	1.01

Données expérimentales de Takenouchi et Kennedy (1964 et 1965)					
T (°C)	NaCl (g. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (g. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>T</sub> (bar)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (bar)	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bar)
150	0	3.1	100	4.698	95.302
		5.1	200		195.302
		6.1	300		295.302
		6.9	400		395.302
		7.5	500		495.302
		8	600		595.302
150	6	2.5	100	4.698	95.302
		4.0	200		195.302
		4.7	300		295.302
		5.2	400		395.302
		5.6	500		495.302
		6.0	600		595.302
150	20	0.9	100	4.698	95.302
		1.6	200		195.302
		2.2	300		295.302
		2.5	400		395.302
		2.8	500		495.302
		3.2	600		595.302
200	0	3.2	100	15.536	84.464
		6.1	200		184.464
		7.9	300		284.464
		9.5	400		384.464
		10.8	500		484.464
		11.8	600		584.464
200	6	2.5	100	15.536	84.464
		4.4	200		184.464
		5.6	300		284.464
		6.5	400		384.464
		7.2	500		484.464
		7.9	600		584.464
250	0	2.3	100	39.66	60.34
		6.0	200		160.34
		9.6	300		260.34
		12.1	400		360.34
		14.3	500		460.34
		16.4	600		560.34
250	6	2.4	100	39.66	60.34
		4.9	200		160.34
		6.8	300		260.34

## ANNEXES

		8.5	400		360.34
		10.0	500		460.34
		11.5	600		560.34
250	20	1.0	100	39.66	60.34
		2.0	200		160.34
		2.8	300		260.34
		3.4	400		360.34
		4.1	500		460.34
		4.7	600		560.34
300	0	1.0	100	85.838	14.162
		6.4	200		114.162
		12.2	300		214.162
		18.2	400		314.162
		26.4	500		414.162
300	6	0.9	100	85.838	14.162
		4.6	200		114.162
		7.6	300		214.162
		10.5	400		314.162
		13.0	500		414.162
		15.53	600		

Données expérimentales de Nighswander (1988)					
T (°C)	NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>T</sub> (bar)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (bar)	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bar)
80	0	0.262	23.3	0.4737	22.8263
		0.476	43.1		42.6283
		0.47	43.4		42.9263
		0.629	61.1		60.6263
		0.771	77.6		77.1263
		0.777	78.4		77.9263
		0.925	101.6		101.126
		0.937	101.8		101.326
		0.414	40.4		39.9263
		0.425	41.3		40.8263
0.566	60.2	59.7263			
0.606	60.7	60.2263			
0.759	80.4	79.9263			
0.754	80.5	80.0263			
0.794	94.9	94.4263			
0.868	99.4	98.9263			
120	0	0.189	21.1	1.984	19.116
		0.195	21.3		19.316
		0.363	40.5		38.516
		0.374	40.9		38.916
		0.510	59.6		57.616
		0.510	60.5		58.516
		0.668	81.1		79.116
		0.674	81.6		79.616
		0.799	99.6		97.616
		0.817	99.8		97.816
120	0.2	0.161	21.1	1.984	19.116
		0.173	21.4		19.416
		0.329	40.4		38.416
		0.341	40.6		38.616
		0.544	60.2		58.216
		0.544	60.4		58.416
		0.674	81.5		79.516
		0.663	81.6		79.616
		0.782	99.7		97.716
		0.777	100.3		98.316
160	0	0.161	20.4	6.176	14.224
		0.161	20.6		14.424
		0.301	39.1		32.924
		0.313	39.4		33.224
		0.448	59.4		53.224
		0.617	80.6		74.424
		0.617	80.7		74.524
				-6.176	



160	0.2	0.156	21.5	6.176	15.324
		0.301	41		34.824
		0.307	41.2		35.024
		0.47	60.4		54.224
		0.487	60.6		54.424
		0.595	79.5		73.324
		0.578	80.3		74.124
		0.737	99.3		93.124
		0.765	99.7		93.524
200	0	0.122	24.5	15.536	8.964
		0.318	45.6		30.064
		0.29	46		30.464
		0.436	62.4		46.864
		0.595	79.7		64.164
		0.612	80.2		64.664
		0.731	102.0		86.464
		0.788	102.1		86.564
200	0.2	0.262	41.2	15.536	25.664
		0.262	41.5		25.964
		0.386	60.1		44.564
		0.425	60.1		44.564
		0.527	81.2		65.664
		0.549	81.3		65.764
		0.742	99.3		83.764

Données expérimentales de Rumpf et al. (1994)			
T (°C)	NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>CO2</sub> (bar)
40	3.997	0.0497	4.67
		0.0995	9.11
		0.1996	19
		0.3098	31.47
		0.4529	51.23
		0.5497	69.17
40	5.999	0.0517	6.02
		0.1035	12.32
		0.2074	26.4
		0.3133	44.3
		0.4177	67.99
		0.4693	84.27
50	0	0.196	10.59
		0.23	12.47
		0.259	14.32
		0.299	16.6
		0.323	18.09
		0.581	34.8
		0.871	57.98
60	3.997	0.0509	6.25
		0.0909	11.41
		0.1073	13.28
		0.1922	25.14
		0.2184	28.71
		0.257	35.21
		0.3305	47.37
		0.4472	73.03
		0.5272	96.42
60	5.999	0.0526	8.2
		0.1047	16.78
		0.2106	36.57
		0.3388	68.44
		0.3965	86.7
80	4.001	0.0505	8.17
		0.1014	16.42
		0.2032	33.87
		0.3084	55.92
		0.3594	69.4
		0.4116	83.37

## ANNEXES

		0.4613	96.37
80	5.999	0.0509	9.97
		0.1021	20.32
		0.2043	43.94
		0.3085	76.1
		0.3553	90.44
120	4.003	0.0	1.69
		0.0518	12.04
		0.1035	23.31
		0.2084	47.42
		0.3135	76.5
		0.3657	93.28
120	5.999	0.0	1.51
		0.0518	14.21
		0.1031	27.78
		0.2067	59.37
		0.3049	91.35
140	4.003	0.0	3.01
		0.0505	13.93
		0.1011	25.5
		0.2027	50.42
		0.3272	86.71
140	5.999	0.0	2.75
		0.0511	16.61
		0.1024	31.95
		0.2051	62.91
		0.2878	92.01
160	4.003	0.0	5.15
		0.0506	16.62
		0.1013	28.58
		0.2188	59.12
		0.3254	90.48
160	5.999	0.0	4.71
		0.0512	18.98
		0.1025	34.06
		0.2052	65.78
		0.2743	89.81

Données expérimentales de Drummond (1981)					
T (°C)	NaCl (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité du CO <sub>2</sub> (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	P <sub>T</sub> (bar)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (bar)	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bar)
30.7	0	0.824	38.59	0.04405121	38.5459488
37.6	0	0.831	40.02	0.06468253	39.9553175
79.2	0	0.524	52.41	0.45753568	51.9524643
100	0	0.504	57.86	1.01109238	56.8489076
115	0	0.504	62.28	1.68686187	60.5931381
130	0	0.502	67.05	2.69521289	64.3547871
142.6	0	0.542	70.79	3.87887951	66.9111205
150	0	0.577	72.97	4.74914862	68.2208514
170	0	0.597	80.79	7.90257171	72.8874283
175.3	0	0.586	83.39	8.9678675	74.4221325
188.4	0	0.626	89.17	12.090718	77.079282
196.3	0	0.668	92.71	14.3501658	78.3598342
202.7	0	0.674	96.32	16.4117402	79.9082598
210	0	0.715	100.06	19.0371384	81.0228616
231.6	0	0.821	113.41	28.7454139	84.6645861
263	0	0.993	138.52	49.1688263	89.3511737
270	0	1.005	146.01	54.939562	91.070438
280.8	0	1.091	157.03	64.8411656	92.1888344
291	0	1.164	169.02	75.3927306	93.6272694
26.9	0.99	0.756	41.65	0.03534644	41.6146536
35.1	0.99	0.72	44.11	0.05640579	44.0535942
45	0.99	0.637	47.51	0.09562475	47.4143753
55.4	0.99	0.601	50.71	0.16013362	50.5498664
70.5	0.99	0.539	55.61	0.31778979	55.2922102
75	0.99	0.498	57.38	0.38471901	56.995281
85.2	0.99	0.482	60.58	0.58139091	59.9986091
95.2	1	0.469	63.78	0.84970971	62.9302903
118.5	1	0.444	71.58	1.88866971	69.6913303
123	1	0.458	72.84	2.1767263	70.6632737
130	1	0.471	75.14	2.69521289	72.4447871
140	1	0.469	78.96	3.6055672	75.3544328
150.5	1	0.507	82.5	4.81316534	77.6868347
161.2	1	0.515	86.99	6.35728907	80.6327109
170	1	0.476	91.9	7.90257171	83.9974283
180	1	0.513	96.32	10.004611	86.315389
191	1	0.575	101.08	12.8010837	88.2789163
200	1	0.561	106.87	15.5156543	91.3543457
210	1.01	0.62	112.18	19.0371384	93.1428616
221	1.01	0.645	119.8	23.5958125	96.2041875
230	1.01	0.611	127.97	27.9173167	100.052683
240	1.02	0.659	135.66	33.4076737	102.252326
250	1.02	0.798	141.58	39.6914054	101.888595
260	1.02	0.836	151.11	46.8427075	104.267292
270	1.03	0.891	161.12	54.939562	106.180438

280	1.04	0.901	173.57	64.0642177	109.505782
291	1.04	0.962	186.98	75.3927306	111.587269
27.7	1.95	0.641	42.21	0.03704271	42.1729573
35	1.95	0.628	44.38	0.05609476	44.3239052
40	1.95	0.587	46.42	0.07359614	46.3464039
45	1.95	0.574	48.05	0.09562475	47.9543753
50	1.95	0.548	49.96	0.12310528	49.8368947
55	1.95	0.516	52	0.15709782	51.8429022
60	1.95	0.484	55.92	0.19880857	55.7211914
70	1.95	0.473	57.44	0.31100198	57.128998
75.8	1.95	0.465	59.49	0.39778021	59.0922198
80	1.95	0.449	61.19	0.47264135	60.7173587
85	1.95	0.447	62.9	0.57685207	62.3231479
90	1.95	0.444	64.67	0.69963479	63.9703652
100	1.95	0.438	68.21	1.01109238	67.1989076
105.5	1.95	0.439	70.18	1.22641001	68.95359
112.5	1.95	0.438	72.83	1.55382425	71.2761757
120.5	1.95	0.439	75.7	2.0125808	73.6874192
130	1.95	0.435	79.84	2.69521289	77.1447871
140.1	1.95	0.442	84.12	3.61578366	80.5042163
150.4	1.96	0.457	88.02	4.80030701	83.219693
160	1.96	0.46	98	6.16670295	91.8332971
170.6	1.96	0.468	97.6	8.01787347	89.5821265
180	1.96	0.485	102.78	10.004611	92.775389
190	1.96	0.507	108.37	12.5241008	95.8458992
200	1.96	0.528	114.35	15.5156543	98.8343457
210	1.96	0.553	120.89	19.0371384	101.852862
220	1.97	0.587	127.7	23.1496148	104.550385
230	1.97	0.642	134.23	27.9173167	106.312683
240.7	1.97	0.671	143.63	33.8208692	109.809131
250	1.98	0.707	152.14	39.6914054	112.448595
260	1.98	0.751	162	46.8427075	115.157292
270	1.98	0.795	172.96	54.939562	118.020438
280	1.99	0.89	183.78	64.0642177	119.715782
290	1.99	0.917	196.71	74.3039043	122.406096
22.2	3	0.544	39.96	0.02668187	39.9333181
27	3	0.545	41.18	0.03555471	41.1444453
30	3	0.521	42.34	0.04232039	42.2976796
35	3	0.493	44.1	0.05609476	44.0439052
40	3	0.464	45.94	0.07359614	45.8664039
45	3	0.438	47.78	0.09562475	47.6843753
50	3	0.43	49.35	0.12310528	49.2268947
55	3	0.417	51.05	0.15709782	50.8929022
60.3	3	0.403	52.89	0.20158557	52.6884144
65	3	0.392	54.53	0.24960023	54.2803998
70.3	3	0.385	56.29	0.31505979	55.9749402
75	3	0.374	58	0.38471901	57.615281
80	3	0.37	59.69	0.47264135	59.2173587
85	3	0.363	61.47	0.57685207	60.8931479
90	3	0.365	63.1	0.69963479	62.4003652
110	3	0.372	70.05	1.42952623	68.6204738

## ANNEXES

115	3	0.37	71.95	1.68686187	70.2631381
125	3	0.376	75.55	2.31576189	73.2342381
135.5	3	0.38	79.64	3.16934955	76.4706504
145	3	0.381	83.59	4.14574303	79.444257
155	3.01	0.397	87.53	5.42099122	82.1090088
165	3.01	0.395	92.43	6.99193835	85.4380616
175	3.01	0.411	97.06	8.9046942	88.1553058
185	3.01	0.419	102.38	11.2088383	91.1711617
195	3.01	0.427	108.22	13.9573283	94.2626717
205	3.02	0.445	114.21	17.2064131	97.0035869
215	3.02	0.473	120.55	21.0155623	99.5344377
225	3.02	0.494	127.56	25.4474239	102.112576
235	3.03	0.525	135.14	30.5678221	104.572178
255	3.04	0.583	152.81	43.1538297	109.65617
265	3.04	0.613	163.02	50.7679072	112.252093
275	3.05	0.656	173.57	59.3680899	114.20191
285	3.06	0.7	185.14	69.0390099	116.10099
27	4	0.454	36.6	0.03555471	36.5644453
35	4	0.412	39.21	0.05609476	39.1539052
40	4	0.395	40.7	0.07359614	40.6264039
45	4	0.373	42.33	0.09562475	42.2343753
50.5	4	0.357	44.04	0.12619277	43.9138072
55.5	4	0.354	45.34	0.16090035	45.1790997
60	4	0.336	46.9	0.19880857	46.7011914
65	4	0.328	48.4	0.24960023	48.1503998
70	4	0.316	50.03	0.31100198	49.718998
75	4	0.326	51.12	0.38471901	50.735281
80	4	0.316	52.75	0.47264135	52.2773587
85	4	0.313	54.26	0.57685207	53.6831479
90	4	0.312	55.76	0.69963479	55.0603652
100	4	0.305	59.01	1.01109238	57.9989076
105	4	0.309	60.45	1.20539298	59.244607
110	4	0.309	62.08	1.42952623	60.6504738
115.4	4	0.311	63.78	1.70898925	62.0710107
125	4	0.315	66.91	2.31576189	64.5942381
135	4	0.316	70.45	3.12364094	67.3263591
145	4.01	0.319	74.12	4.14574303	69.974257
150	4.01	0.322	76.03	4.74914862	71.2808514
155	4.01	0.323	78.08	5.42099122	72.6590088
160	4.01	0.324	80.19	6.16670295	74.0232971
165	4.01	0.332	82.09	6.99193835	75.0980616
170	4.01	0.334	84.33	7.90257171	76.4274283
175	4.01	0.339	86.58	8.9046942	77.6753058
180	4.01	0.34	89.04	10.004611	79.035389
185	4.01	0.344	91.48	11.2088383	80.2711617
195	4.01	0.354	96.73	13.9573283	82.7726717
205	4.02	0.365	102.44	17.2064131	85.2335869
215	4.02	0.384	108.36	21.0155623	87.3444377
245	4.03	0.44	130.28	36.4458149	93.8341851
265	4.05	0.489	148.39	50.7679072	97.6220928

**ANNEXE C- Constantes de dissociation de CO<sub>2</sub>\* dans l'eau pure et les solutions de NaCl (d'après Patterson et al., 1982 et 1984)**

Température (°C)	$\ln K^*_1$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p1}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_1$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 0			
0	-15,1256815	-421	-30.4
25	-14,6191128	-338	-28.9
50	-14,4579318	-293	-28.5
75	-14,517799	-276	-29.4
100	-14,7296368	-278	-31.8
125	-15,0566039	-297	-35.7
150	-15,4756744	-330	-41.3
175	-15,9753354	-374	-48.5
200	-16,5532842	-430	-57.8
225	-17,2003106	-500	-70.2
250	-17,9210198	-622	-88.8
275	-18,7085039	-824	-121.3
300	-19,5673681	-1300	-186.8

Température (°C)	$\ln K^*_1$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p1}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_1$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 0.5			
0	-14,3082638	-405	-29
25	-13,7763666	-311	-27.3
50	-13,5737391	-256	-26.7
75	-13,5737391	-229	-27.3
100	-13,7049865	-224	-29.2
125	-13,935245	-233	-32.5
150	-14,2391862	-251	-37
175	-14,6075998	-270	-42.8
200	-15,0289729	-282	-50.2
225	-15,4894899	-279	-59.8
250	-15,977638	-278	-73.8
275	-16,4703912	-285	-97.9
300	-16,9378159	-433	-145.6

Température (°C)	$\ln K^*_1$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p1}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_1$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 1			
0	-14.1954371	-395	-28.3
25	-13.67275028	-298	-26.6
50	-13.46782021	-239	-25.9
75	-13.45170211	-209	-26.4
100	-13.55992361	-200	-28.1
125	-13.75564335	-206	-31.1
150	-14.01813805	-219	-35.2
175	-14.33819737	-231	-40.5
200	-14.69970323	-231	-47
225	-15.09344528	-210	-55.4
250	-15.49870026	-179	-67.6
275	-15.89244231	-137	-88.2
300	-16.23783008	-197	-128.5



Température (°C)	$\ln K^*_1$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p1}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_1$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 3			
0	-14.18852934	-359	-26.8
25	-13.71880198	-252	-24.9
50	-13.52308225	-184	-24
75	-13.47703055	-144	-24.2
100	-13.52308225	-126	-25.5
125	-13.624396	-120	-27.7
150	-13.76715627	-120	-30.8
175	-13.93754757	-114	-34.6
200	-14.12635955	-89	-39.1
225	-14.31747411	-31	-44.6
250	-14.49016799	+58	-52
275	-14.61450759	194	-64
300	-14.64674378	311	-85.8

Température (°C)	$\ln K^*_1$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p1}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_1$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 5			
0	-14.3658284	-325	-25.7
25	-13.95596825	-210	-23.8
50	-13.77406403	-134	-22.8
75	-13.70959164	-86	-22.7
100	-13.70268389	-58	-23.6
125	-13.72340715	-43	-25.4
150	-13.75794593	-31	-27.8
175	-13.79939246	-12	-30.6
200	-13.83393124	+29	-33.7
225	-13.85235192	110	-37.1
250	-13.82702348	234	-41.3
275	-13.72570974	425	-47.4
300	-13.50235899	646	-56.4

Température (°C)	$\ln K^*_2$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p2}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_2$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 0			
0	-24.46957178	-278	-30.4
25	-23.80182211	-260	-28.9
50	-23.44031625	-244	-28.5
75	-23.29525339	-231	-29.4
100	-23.30216114	-219	-31.8
125	-23.41959298	-210	-35.7
150	-23.61301013	-203	-41.3
175	-23.86629449	-200	-48.5
200	-24.15642021	-202	-57.8
225	-24.47647954	-212	-70.2
250	-24.81495955	-240	-88.8

Température (°C)	$\ln K^*_2$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_2$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_2$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 0.5			
0	-22.83473637	-261	-29
25	-22.06337036	-223	-27.3
50	-21.58903783	-190	-26.7
75	-21.31042504	-163	-27.3
100	-21.16305959	-139	-29.2
125	-21.10549496	-115	-32.5
150	-21.10319238	-84	-37
175	-21.1308234	-36	-42.8
200	-21.16536217	44	-50.2
225	-21.17457252	170	-59.8
250	-21.12391564	370	-73.8

Température (°C)	$\ln K^*_2$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p2}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_2$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 1			
0	-22.63671405	-256.5	-28.3
25	-21.82850668	-214.9	-26.6
50	-21.31503021	-178.7	-25.9
75	-20.99497088	-148.1	-26.4
100	-20.80385632	-121.3	-28.1
125	-20.6979374	-93.8	-31.1
150	-20.64497794	-57.3	-35.2
175	-20.61734692	0.7	-40.5
200	-20.5897159	97.4	-47
225	-20.52524352	254.9	-55.4
250	-20.38248324	497.6	-67.6

Température (°C)	$\ln K^*_2$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p2}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_2$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 3			
0	-22.72651487	-247	-26.8
25	-21.810086	-199	-24.9
50	-21.1929932	-157	-24
75	-20.76931754	-121	-24.2
100	-20.47228406	-89	-25.5
125	-20.25584106	-55	-27.7
150	-20.09005494	-9	-30.8
175	-19.94268949	65	-34.6
200	-19.78381112	190	-39.1
225	-19.57427588	400	-44.6
250	-19.2611243	720	-52

Température (°C)	$\ln K_2^*$ mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	$\Delta C_{p2}$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta V_2$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
I = 5			
0	-23.14558535	-241	-25.7
25	-22.13705308	-189	-23.8
50	-21.43246205	-144	-22.8
75	-20.92589333	-105	-22.7
100	-20.54826937	-71	-23.6
125	-20.25353848	-34	-25.4
150	-20.00716187	17	-27.8
175	-19.77920595	99	-30.6
200	-19.53743451	237	-33.7
225	-19.23809845	466	-37.1
250	-18.82593572	826	-41.3

## ANNEXE D- Données expérimentales de solubilité de la calcite dans l'eau pure et les solutions de NaCl à pression de CO<sub>2</sub> élevée (d'après bibliographie)

Température (°C)	P <sub>CO2</sub> (bar)	Pression totale (bar)	Solubilité de la calcite (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	auteurs
EAU PURE				
100	1	2.01109	0.00216	Ellis (1959)
100	4	5.01109	0.0036	
100	12	13.01109	0.00555	
125	1	3.31576	0.00142	
125	4	6.31576	0.00244	
125	12	14.31576	0.00357	
150	1	5.74915	0.00094	
150	4	8.74915	0.00158	
150	12	16.74915	0.00221	
150	62	66.74915	0.00405	
175	1	9.90469	0.0006	
175	4	12.90469	0.00097	
175	12	20.90469	0.00144	
175	62	70.90469	0.00255	
200	1	16.51565	0.0004	
200	4	19.51565	0.00063	
200	12	27.51565	0.00091	
200	62	77.51565	0.00152	
225	1	26.44742	0.00027	
225	4	29.44742	0.00039	
225	12	37.44742	0.00059	
225	62	87.44742	0.00089	
250	1	40.69141	0.00015	

250	4	43.69141	0.00024	
250	12	51.69141	0.00036	
250	62	101.69141	0.00051	
275	1	60.36809	0.00008	
275	4	63.36809	0.00013	
275	12	71.36809	0.0002	
275	62	121.36809	0.00028	
300	1	86.75188	0.00006	
300	4	89.75188	0.00009	
300	12	97.75188	0.00012	
300	62	147.75188	0.00014	
0	1	1.00609	0.012992205	Miller (1952)
0	1	1.00609	0.012992205	
0	1	1.00609	0.013391965	
23	1	1.02801	0.008494903	
24	1	1.02975	0.008694783	
24	1	1.02975	0.008594843	
38	1	1.06610	0.005896462	
38	1	1.06610	0.005896462	
41	1	1.07761	0.005696582	
42	1	1.08182	0.004997002	
42	1	1.08182	0.004997002	
43	1	1.08621	0.004797122	
54	1	1.14972	0.003897661	
54	1	1.14972	0.003997601	
61	1	1.20819	0.003298021	
61	1	1.20819	0.003697781	
61	1	1.20819	0.003597841	
70	1	1.31100	0.002998201	
71	1	1.32470	0.002798321	
84	1	1.55460	0.002398561	
93	1	1.78325	0.002098741	
99	1	1.97553	0.002298621	
99	1	1.97553	0.002098741	
101	1	2.04772	0.001898861	
101	1	2.04772	0.001998801	

104	1	2.16425	0.001698981	
0	10	10.00609	0.024585249	
0	10	10.00609	0.024485309	
0	10	10.00609	0.024285429	
23	10	10.02801	0.018089147	
23	10	10.02801	0.018189087	
23	10	10.02801	0.017589446	
23	10	10.02801	0.017789326	
24	10	10.02975	0.017689386	
25	10	10.03159	0.017489506	
42	10	10.08182	0.013491905	
42	10	10.08182	0.013391965	
42	10	10.08182	0.013292025	
42	10	10.08182	0.013691785	
42	10	10.08182	0.013591845	
42	10	10.08182	0.013591845	
42	10	10.08182	0.013491905	
50	10	10.12311	0.011393164	
50	10	10.12311	0.011593044	
59	10	10.18979	0.009994004	
59	10	10.18979	0.009594243	
59	10	10.18979	0.009794124	
59	10	10.18979	0.009794124	
60	10	10.19881	0.009894064	
61	10	10.20819	0.009694183	
67	10	10.27280	0.008394963	
67	10	10.27280	0.008794723	
70	10	10.31100	0.007795323	
70	10	10.31100	0.008295023	
71	10	10.32470	0.007695383	
77	10	10.41807	0.007195683	
78	10	10.43564	0.007195683	
78	10	10.43564	0.007195683	
84	10	10.55460	0.006596042	
84	10	10.55460	0.006196282	
86	10	10.59985	0.006096342	

88	10	10.64814	0.005896462	
94	10	10.81290	0.005696582	
94	10	10.81290	0.005196882	
96	10	10.87501	0.005396762	
97	10	10.90751	0.005296822	
98	10	10.94101	0.005496702	
99	10	10.97553	0.005096942	
102	10	11.08544	0.005196882	
102	10	11.08544	0.005196882	
102	10	11.08544	0.004997002	
104	10	11.16425	0.004997002	
104	10	11.16425	0.004897062	
23	20	20.02801	0.022486508	
24	20	20.02975	0.021686988	
25	20	20.03159	0.021786928	
42	20	20.08182	0.016390166	
42	20	20.08182	0.016490106	
42	20	20.08182	0.016590046	
42	20	20.08182	0.016490106	
42	20	20.08182	0.016590046	
43	20	20.08621	0.016789926	
53	20	20.14265	0.013292025	
60	20	20.19881	0.012192684	
60	20	20.19881	0.011992804	
60	20	20.19881	0.012292624	
61	20	20.20819	0.011992804	
67	20	20.27280	0.010593644	
70	20	20.31100	0.009794124	
71	20	20.32470	0.009494303	
72	20	20.33891	0.009094543	
75	20	20.38472	0.008794723	
75	20	20.38472	0.008594843	
88	20	20.64814	0.007495503	
88	20	20.64814	0.007195683	
90	20	20.69963	0.006695982	
93	20	20.78325	0.006596042	



94	20	20.81290	0.006895862	
95	20	20.84348	0.006695982	
98	20	20.94101	0.006296222	
103	20	21.12427	0.005696582	
104	20	21.16425	0.005796522	
105	20	21.20539	0.005896462	
105	20	21.20539	0.005596642	
23	40	40.02801	0.02648411	
23	40	40.02801	0.02718369	
25	40	40.03159	0.02678393	
39	40	40.06976	0.021087348	
42	40	40.08182	0.020287827	
42	40	40.08182	0.020187887	
42	40	40.08182	0.020087947	
42	40	40.08182	0.020187887	
42	40	40.08182	0.019988007	
54	40	40.14972	0.015390766	
54	40	40.14972	0.015490706	
61	40	40.20819	0.014391365	
61	40	40.20819	0.014191485	
61	40	40.20819	0.014491305	
73	40	40.35364	0.011193284	
78	40	40.43564	0.010593644	
78	40	40.43564	0.010393764	
78	40	40.43564	0.010393764	
78	40	40.43564	0.010493704	
86	40	40.59985	0.008794723	
94	40	40.81290	0.007995203	
99	40	40.97553	0.007095743	
99	40	40.97553	0.007195683	
102	40	41.08544	0.006895862	
102	40	41.08544	0.006995803	
105	40	41.20539	0.006695982	
105	40	41.20539	0.006496102	
25	50	50.03159	0.02898261	
42	50	50.08182	0.021587048	

42	50	50.08182	0.021487108	
42	50	50.08182	0.021986808	
44	50	50.09081	0.020887468	
50	50	50.12311	0.018189087	
50	50	50.12311	0.018588847	
51	50	50.12935	0.017889266	
60	50	50.19881	0.015590646	
61	50	50.20819	0.015390766	
61	50	50.20819	0.015290826	
61	50	50.20819	0.015390766	
67	50	50.27280	0.013491905	
78	50	50.43564	0.011193284	
86	50	50.59985	0.009494303	
102	50	51.08544	0.007495503	
104	50	51.16425	0.007295623	
41	100	100.07761	0.024585249	
42	100	100.08182	0.023985609	
42	100	100.08182	0.023985609	
42	100	100.08182	0.024285429	
61	100	100.20819	0.017589446	
61	100	100.20819	0.018089147	
68	100	100.28506	0.015590646	
68	100	100.28506	0.015290826	
78	100	100.43564	0.012592445	
78	100	100.43564	0.012692385	
78	100	100.43564	0.012892265	
87	100	100.62360	0.010593644	
87	100	100.62360	0.010893464	
100	100	101.01109	0.008794723	
102	100	101.08544	0.008394963	
104	100	101.16425	0.008594843	
104	100	101.16425	0.008195083	
75	67.8136	68.19832	0.0130869	Segnit et al. (1963)
75	67.1698	67.55452	0.0127872	
75	5.365	5.74972	0.0063936	
75	16.7388	17.12352	0.0102897	

75	5.4723	5.85702	0.0063936	
75	18.8848	19.26952	0.0093906	
75	19.6359	20.02062	0.0095904	
75	35.409	35.79372	0.0111888	
75	63.8435	64.22822	0.012987	
75	63.307	63.69172	0.0131868	
75	66.526	66.91072	0.0128871	
75	66.526	66.91072	0.012987	
75	68.672	69.05672	0.0131868	
75	9.1205	9.50522	0.00785214	
75	58.3712	58.75592	0.01292706	
75	55.9033	56.28802	0.01263735	
75	55.9033	56.28802	0.01296702	
75	55.1522	55.53692	0.01296702	
75	33.5849	33.96962	0.01143855	
75	33.5849	33.96962	0.01112886	
75	33.263	33.64772	0.0110889	
75	11.4811	11.86582	0.01065933	
75	11.4811	11.86582	0.01013985	
75	11.6957	12.08042	0.00999999	
75	12.9833	13.36802	0.00774225	
75	13.1979	13.58262	0.00690309	
75	6.7599	7.14462	0.00655344	
75	20.7089	21.09362	0.00943056	
75	55.1522	55.53692	0.01301697	
75	55.1522	55.53692	0.01312686	
75	55.1522	55.53692	0.01293705	
75	40.774	41.15872	0.01232766	
100	66.526	67.53709	0.0104895	
100	31.117	32.12809	0.0074925	
100	31.117	32.12809	0.0075924	
100	63.8435	64.85459	0.0103896	
100	18.3483	19.35939	0.0066933	
100	18.3483	19.35939	0.0066933	
100	35.3017	36.31279	0.0080919	
100	35.3017	36.31279	0.0082917	

100	51.504	52.51509	0.010989	
100	51.504	52.51509	0.0095904	
100	51.504	52.51509	0.0095904	
100	51.504	52.51509	0.0095904	
100	61.2683	62.27939	0.0106893	
100	40.5594	41.57049	0.0087912	
100	40.5594	41.57049	0.0088911	
100	40.5594	41.57049	0.0087912	
100	40.5594	41.57049	0.0087912	
100	7.6183	8.62939	0.004995	
100	40.9886	41.99969	0.0084915	
100	40.9886	41.99969	0.0084915	
100	40.9886	41.99969	0.0083916	
100	34.7652	35.77629	0.0077922	
100	34.7652	35.77629	0.0077922	
100	34.9798	35.99089	0.0082917	
100	34.9798	35.99089	0.0082917	
100	64.9165	65.92759	0.0098901	
100	64.9165	65.92759	0.00999	
100	35.5163	36.52739	0.0080919	
100	35.5163	36.52739	0.0080919	
100	35.409	36.42009	0.0082917	
100	35.409	36.42009	0.0082917	
100	15.8804	16.89149	0.0064935	
100	15.8804	16.89149	0.0064935	
100	40.774	41.78509	0.0088911	
100	40.774	41.78509	0.0087912	
100	36.1601	37.17119	0.0084915	
100	36.1601	37.17119	0.0083916	
100	37.555	38.56609	0.0088911	
100	6.5453	7.55639	0.0044955	
100	40.0229	41.03399	0.0085914	
100	40.0229	41.03399	0.0085914	
100	38.628	39.63909	0.00847152	
100	37.9842	38.99529	0.00848151	
100	38.0915	39.10259	0.00851148	

100	37.2331	38.24419	0.00836163	
100	9.2278	10.23889	0.00543456	
100	9.9789	10.98999	0.00567432	
100	20.2797	21.29079	0.00705294	
100	20.9235	21.93459	0.00705294	
100	9.1205	10.13159	0.00541458	
100	9.8716	10.88269	0.00545454	
100	56.1179	57.12899	0.00940059	
100	55.796	56.80709	0.00942057	
100	19.0994	20.11049	0.00695304	
100	19.314	20.32509	0.00705294	
100	60.3026	61.31369	0.0093906	
100	61.161	62.17209	0.00977022	
100	59.4442	60.45529	0.00984015	
100	59.2296	60.24069	0.00985014	
100	8.584	9.59509	0.00520479	
100	9.1205	10.13159	0.00560439	
100	60.6245	61.63559	0.00926073	
100	61.2683	62.27939	0.00963036	
100	40.8813	41.89239	0.00971028	
100	41.5251	42.53619	0.0095904	
100	71.1399	72.15099	0.0095904	
100	67.4917	68.50279	0.01060938	
100	50.0018	51.01289	0.01030968	
100	50.0018	51.01289	0.01033965	
100	55.3668	56.37789	0.00905094	
100	55.1522	56.16329	0.00922077	
100	55.3668	56.37789	0.01051947	
100	18.6702	19.68129	0.0067932	
100	20.387	21.39809	0.00685314	
100	20.6016	21.61269	0.00686313	
100	63.4143	64.42539	0.0104895	
100	59.9807	60.99179	0.01036962	
100	58.0493	59.06039	0.01040958	
100	9.4424	10.45349	0.00588411	
100	33.263	34.27409	0.00995004	

100	31.7608	32.77189	0.00888111	
100	31.0097	32.02079	0.00866133	
100	47.1047	48.11579	0.00990009	
100	46.2463	47.25739	0.00922077	
100	22.533	23.54409	0.00766233	
100	27.3615	28.37259	0.00736263	
100	28.8637	29.87479	0.00763236	
100	28.8637	29.87479	0.00777222	
100	35.409	36.42009	0.0081918	
100	20.8162	21.82729	0.00785214	
100	39.0572	40.06829	0.00887112	
100	59.1223	60.13339	0.00976023	
100	59.1223	60.13339	0.00981018	
100	16.095	17.10609	0.00663336	
100	44.5295	45.54059	0.00871128	
100	44.5295	45.54059	0.00903096	
100	44.5295	45.54059	0.00910089	
100	51.3967	52.40779	0.01020978	
100	51.3967	52.40779	0.01013985	
100	20.8162	21.82729	0.00761238	
100	20.8162	21.82729	0.00760239	
100	6.2234	7.23449	0.00501498	
100	6.2234	7.23449	0.00492507	
100	19.7432	20.75429	0.00654345	
100	19.7432	20.75429	0.00657342	
100	51.2894	52.30049	0.00837162	
100	50.6456	51.65669	0.00867132	
100	32.0827	33.09379	0.0077922	
100	31.5462	32.55729	0.00775224	
100	59.3369	60.34799	0.00895104	
100	44.5295	45.54059	0.0087912	
100	44.5295	45.54059	0.00883116	
100	58.8004	59.81149	0.00910089	
100	8.2621	9.27319	0.00502497	
100	8.2621	9.27319	0.00502497	
100	34.2287	35.23979	0.00814185	

100	62.6632	63.67429	0.01015983	
100	13.7344	14.74549	0.00603396	
100	13.7344	14.74549	0.0060939	
100	59.5515	60.56259	0.00975024	
100	26.6104	27.62149	0.0076923	
100	26.6104	27.62149	0.00777222	
125	42.92	45.23576	0.004995	
125	41.847	44.16276	0.0051948	
125	42.92	45.23576	0.0051948	
125	42.92	45.23576	0.0052947	
125	39.2718	41.58756	0.0047952	
125	38.9499	41.26566	0.0047952	
125	41.0959	43.41166	0.0052947	
125	61.161	63.47676	0.0058941	
125	66.526	68.84176	0.0061938	
125	45.066	47.38176	0.0057942	
125	16.095	18.41076	0.0041958	
125	3.4336	5.74936	0.0023976	
125	4.5066	6.82236	0.0025974	
125	15.022	17.33776	0.0038961	
125	15.022	17.33776	0.0037962	
125	26.825	29.14076	0.0045954	
125	26.825	29.14076	0.0045954	
125	50.3237	52.63946	0.00585414	
125	50.3237	52.63946	0.00585414	
125	49.1434	51.45916	0.0057942	
125	26.0739	28.38966	0.00454545	
125	26.1812	28.49696	0.00464535	
125	43.2419	45.55766	0.00551448	
125	43.0273	45.34306	0.0055944	
125	6.1161	8.43186	0.0028971	
125	6.7599	9.07566	0.00290709	
125	5.0431	7.35886	0.00256743	
125	19.314	21.62976	0.00447552	
125	19.5286	21.84436	0.00444555	
125	56.3325	58.64826	0.00627372	

125	54.6157	56.93146	0.00607392	
125	33.1557	35.47146	0.00536463	
125	34.0141	36.32986	0.0052947	
125	55.9033	58.21906	0.00637362	
125	34.9798	37.29556	0.00534465	
125	7.9402	10.25596	0.00324675	
150	26.825	31.57415	0.0033966	
150	26.825	31.57415	0.0031968	
150	26.825	31.57415	0.0032967	
150	53.65	58.39915	0.003996	
150	4.292	9.04115	0.0014985	
150	4.292	9.04115	0.0015984	
150	56.2252	60.97435	0.00405594	
150	57.0836	61.83275	0.00431568	
150	28.0053	32.75445	0.0030969	
150	44.6368	49.38595	0.00385614	
150	19.4213	24.17045	0.00297702	
150	20.1724	24.92155	0.00301698	
150	39.8083	44.55745	0.00370629	
150	56.3325	61.08165	0.00421578	
150	59.2296	63.97875	0.00422577	
150	39.8083	44.55745	0.0037962	
150	40.6667	45.41585	0.00377622	
150	19.4213	24.17045	0.00302697	
150	56.0106	60.75975	0.0040959	
150	51.9332	56.68235	0.00421578	
150	23.8206	28.56975	0.0033966	
150	24.8936	29.64275	0.00348651	
150	31.117	35.86615	0.00355644	
150	27.4688	32.21795	0.0032967	
150	31.117	35.86615	0.00347652	
150	53.2208	57.96995	0.0040959	
150	44.8514	49.60055	0.00400599	
150	58.8004	63.54955	0.00423576	
150	3.219	7.96815	0.00150849	
150	3.219	7.96815	0.0014985	



150	9.0132	13.76235	0.00207792	
150	5.5796	10.32875	0.00180819	
150	5.5796	10.32875	0.0017982	
150	10.9446	15.69375	0.00226773	
150	21.2454	25.99455	0.00307692	
150	21.9965	26.74565	0.00308691	
150	7.4037	12.15285	0.00202797	
150	9.4424	14.19155	0.00230769	
150	7.9402	12.68935	0.00205794	
150	3.219	7.96815	0.00146853	
200	4.292	19.80765	0.0007992	
200	53.65	69.16565	0.0015984	
200	53.65	69.16565	0.0013986	
200	4.292	19.80765	0.0004995	
200	26.825	42.34065	0.000999	
200	10.73	26.24565	0.0008991	
200	21.8892	37.40485	0.0012987	
200	52.8989	68.41455	0.0017982	
200	30.044	45.55965	0.0013986	
200	52.8989	68.41455	0.0017982	
200	36.1601	51.67575	0.00141858	
200	49.4653	64.98095	0.00148851	
200	40.8813	56.39695	0.00160839	
200	46.4609	61.97655	0.00155844	
200	15.8804	31.39605	0.00104895	
200	27.3615	42.87715	0.00137862	
200	49.1434	64.65905	0.00166833	
200	26.0739	41.58955	0.00131868	
200	24.7863	40.30195	0.00127872	
200	28.4345	43.95015	0.00138861	
200	44.5295	60.04515	0.00153846	
200	47.3193	62.83495	0.0015984	
200	10.8373	26.35295	0.00100899	
200	11.1592	26.67485	0.00102897	
200	42.2762	57.79185	0.00157842	
200	8.4767	23.99235	0.00095904	

200	8.7986	24.31425	0.00092907	
200	37.4477	52.96335	0.00150849	
200	3.7555	19.27115	0.00066933	
200	4.1847	19.70035	0.00068931	
200	38.1988	53.71445	0.00157842	
10	0.02164	0.0094	0.00203	Wolf et al. (1989)
25	0.04079	0.0092	0.00161	
25	0.04079	0.0092	0.00165	
25	0.04079	0.0092	0.00153	
60	0.20641	0.0076	0.00084	
60	0.20641	0.0076	0.00085	
0.1	0.993865718	1.00000	0.0143	Plummer et Busenberg (1982)
0.2	0.993821039	1.00000	0.01401	
0.3	0.993776072	1.00000	0.01404	
3.8	0.992007631	1.00000	0.0132	
4.6	0.991545866	1.00000	0.0133	
5	0.991306257	1.00000	0.0132	
9.9	0.987844796	1.00000	0.0119	
10	0.987763036	1.00000	0.01195	
14.7	0.983329844	1.00000	0.01101	
15.1	0.982894398	1.00000	0.01113	
24.6	0.969159113	1.00000	0.0091	
25	0.968413587	1.00000	0.0091	
25.5	0.967459608	1.00000	0.009	
35	0.943905243	1.00000	0.0075	
35.1	0.943594212	1.00000	0.0075	
37.8	0.934612152	1.00000	0.0073	
38	0.933900196	1.00000	0.00725	
45	0.904375252	1.00000	0.0062	
45.1	0.903882372	1.00000	0.0062	
51	0.870653605	1.00000	0.0056	
51.2	0.869373377	1.00000	0.0056	
51.6	0.866780325	1.00000	0.0056	
54.8	0.844401548	1.00000	0.0052	
55	0.842902182	1.00000	0.0052	
55.2	0.841390487	1.00000	0.0052	

57.6	0.822258208	1.00000	0.0049	
64.5	0.755929814	1.00000	0.0043	
64.7	0.75373041	1.00000	0.0043	
65.1	0.749281104	1.00000	0.0043	
72.4	0.655262732	1.00000	0.0036	
73	0.646362355	1.00000	0.0033	
75.2	0.612050061	1.00000	0.0032	
75.4	0.608796304	1.00000	0.0032	
80.1	0.525441337	1.00000	0.00277	
81	0.507889721	1.00000	0.0027	
81.7	0.493864769	1.00000	0.00267	
82	0.487752283	1.00000	0.00262	
88.5	0.339294216	1.00000	0.00206	
89.7	0.308300308	1.00000	0.0019	

Température (°C)	P <sub>CO2</sub> (bar)	Pression totale (bar)	Force ionique (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	Solubilité de la calcite (mol. kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	auteurs
SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM					
10	0.02164	0.0094	0.11	0.00281	Wolf et al. (1989)
10	0.02164	0.0094	0.2	0.00298	
10	0.02164	0.0094	0.62	0.00366	
10	0.02164	0.0094	1.04	0.00399	
10	0.02164	0.0094	1.81	0.00418	
10	0.02164	0.0094	2.33	0.00419	
10	0.02164	0.0094	2.5	0.00415	
10	0.02164	0.0094	2.5	0.00412	
10	0.02174	0.0095	4.1	0.00359	
10	0.02174	0.0095	5.54	0.00301	
10	0.02174	0.0095	6.07	0.00253	
10	0.02174	0.0095	6.07	0.00259	
25	0.04079	0.0092	0.1	0.00223	
25	0.04079	0.0092	0.1	0.00231	
25	0.04079	0.0092	0.2	0.00257	
25	0.04079	0.0092	0.32	0.00279	
25	0.04079	0.0092	0.5	0.00297	
25	0.04079	0.0092	0.5	0.00303	
25	0.04079	0.0092	0.9	0.00331	
25	0.04079	0.0092	1	0.0033	
25	0.04089	0.0093	1.27	0.00348	
25	0.04089	0.0093	1.82	0.00343	
25	0.04089	0.0093	1.82	0.00345	
25	0.04089	0.0093	1.96	0.00335	
25	0.04089	0.0093	3.82	0.0028	
25	0.04089	0.0093	4	0.00281	
25	0.04089	0.0093	6.09	0.00203	
25	0.04089	0.0093	6.14	0.00205	
60	0.20641	0.0076	0.1	0.00128	
60	0.20651	0.0077	0.2	0.00149	
60	0.20651	0.0077	0.51	0.00169	

60	0.20651	0.0077	1.02	0.00179	
60	0.20661	0.0078	2.04	0.00194	
60	0.20671	0.0079	3.46	0.00179	
60	0.20681	0.008	4.95	0.00159	
60	0.20691	0.0081	6.24	0.00139	
119	12	13.91905	0.2	0.0065	Ellis (1963)
126	12	14.38794	0.2	0.00606	
142	12	15.81437	0.2	0.00504	
143	12	15.92237	0.2	0.00481	
154	12	17.28089	0.2	0.00448	
165	12	18.99194	0.2	0.0034	
172	12	20.29209	0.2	0.00332	
176	12	21.11665	0.2	0.00275	
185	12	23.20884	0.2	0.00242	
188	12	23.98423	0.2	0.00271	
197	12	26.56524	0.2	0.00245	
201	12	27.84297	0.2	0.00217	
205	12	29.20641	0.2	0.00194	
217	12	33.85006	0.2	0.00173	
220	12	35.14961	0.2	0.00174	
228	12	38.90817	0.2	0.00168	
245	12	48.44581	0.2	0.00122	
249	12	51.02524	0.2	0.00119	
251	12	52.36624	0.2	0.00102	
275	12	71.36809	0.2	0.00082	
278	12	74.15295	0.2	0.00067	
124	12	14.24537	0.5	0.00765	
142	12	15.81437	0.5	0.00612	
161	12	18.32520	0.5	0.0051	
176	12	21.11665	0.5	0.00424	
177	12	21.33257	0.5	0.00411	
204	12	28.85731	0.5	0.00282	
224	12	36.97436	0.5	0.0022	
231	12	40.43269	0.5	0.00219	
255	12	55.15383	0.5	0.00176	
263	12	61.16883	0.5	0.00145	

272	12	68.67955	0.5	0.00141	
131	12	14.77684	1	0.00778	
137	12	15.30973	1	0.00725	
152	12	17.00937	1	0.00652	
164	12	18.82025	1	0.00574	
174	12	20.69665	1	0.00496	
182	12	22.47341	1	0.0047	
203	12	28.51374	1	0.00394	
218	12	34.27680	1	0.00315	
221	12	35.59581	1	0.003	
223	12	36.50812	1	0.00302	
242	12	46.59863	1	0.0026	
258	12	57.33936	1	0.00217	
274	12	70.46132	1	0.00194	
290	12	86.30390	1	0.0016	
320	12	124.68568	1	0.0014	
322	12	127.70200	1	0.00132	
23	1	1.02801	0.7	0.008195083	Miller (1952)
24	1	1.02975	0.7	0.007795323	
24	1	1.02975	0.7	0.008295023	
42	1	1.08182	0.7	0.005696582	
42	1	1.08182	0.7	0.005696582	
42	1	1.08182	0.7	0.005196882	
42	1	1.08182	0.7	0.005296822	
61	1	1.20819	0.7	0.003997601	
61	1	1.20819	0.7	0.004597242	
70	1	1.31100	0.7	0.003697781	
70	1	1.31100	0.7	0.003298021	
86	1	1.59985	0.7	0.002598441	
86	1	1.59985	0.7	0.002298621	
96	1	1.87501	0.7	0.001499101	
96	1	1.87501	0.7	0.001698981	
96	1	1.87501	0.7	0.001698981	
96	1	1.87501	0.7	0.001798921	
24	10	10.02975	0.7	0.024985009	
24	10	10.02975	0.7	0.023785729	

42	10	10.08182	0.7	0.018588847	
42	10	10.08182	0.7	0.018888667	
42	10	10.08182	0.7	0.018588847	
42	10	10.08182	0.7	0.018189087	
61	10	10.20819	0.7	0.012492504	
70	10	10.31100	0.7	0.010493704	
70	10	10.31100	0.7	0.011293224	
86	10	10.59985	0.7	0.009194483	
96	10	10.87501	0.7	0.008095143	
96	10	10.87501	0.7	0.007195683	
43	1	1.08621	0.5	0.009494303	
61	1	1.20819	0.5	0.007295623	
70	1	1.31100	0.5	0.005996402	
99	1	1.97553	0.5	0.004397362	
99	1	1.97553	0.5	0.004097541	
104	1	2.16425	0.5	0.003098141	
24	10	10.02975	0.5	0.024285429	
42	10	10.08182	0.5	0.018688787	
42	10	10.08182	0.5	0.018988607	
70	10	10.31100	0.5	0.012792325	
96	10	10.87501	0.5	0.008894663	
104	10	11.16425	0.5	0.007595443	
24	20	20.02975	0.5	0.02908255	
42	20	20.08182	0.5	0.022786328	
61	20	20.20819	0.5	0.017889266	
104	20	21.16425	0.5	0.008794723	
24	50	50.02975	0.5	0.035878473	
42	50	50.08182	0.5	0.02828303	
61	50	50.20819	0.5	0.022686388	
104	50	51.16425	0.5	0.011493104	
42	100	100.08182	0.5	0.035278833	
61	100	100.20819	0.5	0.02728363	
104	100	101.16425	0.5	0.013491905	





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABER, J.D. NADELHOFFER, K.J., STEUDER, P. & MELILLO, J.M. (1989). Nitrogen saturation in northern forest ecosystems. *Bioscience*, 39, 378-386.
- ABRAMS, D.S. & PRAUSNITZ, J.M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures : a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, 21, 116-127.
- ADACHI, Y. & LU, B.C.Y. (1984). Simplest equation of state for vapor-liquid equilibrium calculation: a modification of the Van der Waals equation. *AIChE J.*, 30, 991-993.
- ANGUS, S., ARMSTRONG, B. & DE REUK, K.M. (1976). International Thermodynamics tables of the fluid state. 3. Carbon dioxide. *Int. Union of Pure and Applied Chemistry. Pergamon Press.*
- ARRHENIUS, S. (1887). Über die dissociation der in wasser gelösten stoffe. *Z. Phys. Chem.*, 1, 631-649.
- ATKINS, P.W. (1982). *Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- AZAROUAL, M., FOUILLAC, C. & MATRAY, J.M. (1997). Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, I. Activity coefficients of aqueous silica from 25° to 250°C, Pitzer's parametrisation. *Chemical Geology*, 140, 155-165.
- AZAROUAL, M. (1992). Modélisation des interactions solutions hydrothermales-granite. *Thèse de Doctorat*. Université PARIS VII.
- BACHU, S., GUNTER, W.D. & PERKINS, E.H. (1994). Aquifer disposal of CO<sub>2</sub> : hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion and Management*, 35, 269-279.
- BACHU, S. (2002). Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: roadmap for site sélection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub>-phase space. *Energy Convers. Managt.*, 43, 87-102.
- BACHU, S & ADAMS, J.J. (2003). Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change : capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution.
- BARNOLA, J.M., ANKLIN, M., PORCHERON, J., RAYNAUD, D., SCHWANDER, J. & STAUFFER, B. (1995). CO<sub>2</sub> evolution during the last millenium as recorded by antarctic and Greenland iceland. *Tellus*, 47, 264-272.
- BATES, R. G. & GUGGENHEIM, E.A. (1960). Report on the standardization of pH and related terminology. *Pure and Appl. Chem.*, 1, 163-168.
- BILDSTEIN, O. (1998). Modélisation géochimique des interactions gaz-eau-roche. Application à la diagenèse minérale dans les réservoirs géologiques. *Thèse Doc. Es-Sci., Géochimie*, Univ. L. Pasteur, Strasbourg.
- BRONSTED, J.N. (1922). *J. Am. Chem. Soc.*, 44.
- BROSSE, E. (2001). Le piégeage de CO<sub>2</sub> dans les réservoirs géologiques : phénomènes induits et méthodes d'étude. *Pétrole et Techniques*, 435, 50-57.
- BROSSE, E. (1999). "SACS"-Saline Aquifer CO<sub>2</sub> Storage. Technical report. 9p.
- BUSEY, R.H. & MESMER, R.E. (1978). Thermodynamic quantities for the ionization of water in sodium chloride media to 300°C. *J. Chem. Eng. Data*, 23, 175-176.
- CARROLL, J.J. (1992). Use Henry's law for multicomponent mixtures. *Chem. Eng. Progress*, 88(8), 53-58.
- CARROLL, J.J. & MATHER, A.E. (1989). Phase equilibrium in the system water-hydrogen sulfide : Modelling the phase behaviour with an equation of state. *Can. J. Chem. Eng.*, 67, 999-1003.
- CHADWICK, R.A., HOLLOWAY, S., KIRBY, G.A., GREGERSEN, U. & JOHANNESSEN, P.N. (2000). The Utsira Sand, Central North Sea – An assessment of its potential for regional CO<sub>2</sub> disposal. *5<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns (Australia), August 2000.*
- COAN, C.R. & KING, A.D. (1971). Solubility of Water in Compressed Carbon Dioxide, Nitrous Oxide, and Ethane: Evidence for Hydration of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in the Gas Phase. *Journal of the American Chemical Society*, 93, 1857-1862.
- CZERNICHOWSKI, I. (1996). Final report of JOULE II project no. CT92-0031/The underground disposal of carbon dioxide.
- CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I., SANJUAN, B., ROCHELLE, C., BATEMAN, K., PEARCE, J. & BLACKWELL, P. (1996). Area 5: Inorganic Geochemistry, Ch 7 in 'The underground disposal of carbon dioxide' (S. Holloway ed.). Final report for the CEC, contract number JOU2-CT92-0031.
- DAI, A. & FUNG, I. (1993). Can climate variability contribute to the „missing“ CO<sub>2</sub> sink ? *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 599-609.
- DE HEMPTINNE, J.-C. & BÉHAR, E. (1998). Propriétés thermodynamiques de systèmes contenant des gaz acides – Étude bibliographique. *Rapport IFP N. 44427.*
- DE HEMPTINNE, J.-C., DUCHET-SUCHAUX, P., ZHOU, H., RAUZY, E., YE, S. & DORDAIN, L. (2000 a). Propriétés des systèmes eau-hydrocarbures. Rapport de synthèse. *Rapport IFP N. 52 982.*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- DE HEMPTINNE, J-C, DHIMA, A. & SHAKIR, S. (2000 b). The Henry constant for 20 hydrocarbons, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in water as a function of pressure and temperature. *Proceedings of the 14th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, June 2000*, p. 25-30.
- DEBYE, P. & HÜCKEL, E. (1923). Zur theorie der electrolyte.: Gefrierpunktsemiedrigung und verwandte erscheinungen. *Phys. Z.*, 24 (9), 185-207.
- DEBYE, P. & HÜCKEL, E. (1923). Zur theorie der electrolyte. II : Das grenzgesets für die elektrische leitfähigkeit. *Phys. Z.*, 24 (15), 305-325.
- DHIMA, A. (1998). Solubilité des gaz naturels dans l'eau à pression élevée. Thèse de l'Université Lyon I.
- DHIMA, A., DE HEMPTINNE, J.C., & MORACCHINI, G. (1998). Solubility of light hydrocarbons and their mixtures in pure water under high pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 145, 129-150.
- DIPPR (1985). Data Compilation of Pure Compound Properties Version 8.0. NIST Standard Reference Database 11, *AIChE*.
- DIXON, R.K., BROWN, S., HOUGHTON, R.A., SOLOMON, A.M., TREXLER, M.C. & WISNIEWSKI, J. (1994). Carbon pools and flux of global forest ecosystems. *Science*, 263, 185-190.
- DRUMMOND, S.E. (1981). Boiling and mixing of Hydrothermal fluids : Chemical effects on mineral precipitation. Ph.D. dissertation, the Pennsylvania States University.
- DUAN, Z., MOLLER, N., WEARE, J.H., (1992A). An equation of state for the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: I. Pure systems for 0 to 1000 °C and 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2605-2617.
- DUAN, Z., MOLLER, N. & WEARE, J.H. (1992B). An equation of state for the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system : II. Mixtures from 50 to 1000 °C and 0 to 1000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2619-2631.
- DUAN, Z., MOLLER, N. & WEARE, J.H. (1995). Equation of state for the NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2869-2882.
- DUAN, Z., MOLLER, N. & WEARE, J.H. (1996). Prediction of the solubility of H<sub>2</sub>S in NaCl aqueous solution : an equation of state approach. *Chemical Geology*, 130, 15-20.
- DUAN, Z. & SUN, R. (2003) An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 5333 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 193, 257-271.
- DYRSSEN, D. & HANSSON, I. (1972-1973). Ionic medium effect in seawater – A comparison of acidity constants of carbonic acid and boric acid in sodium chloride and synthetic seawater. *Mar. Chem.*, 1, 137-149.
- ELLIS, A.J. (1959). The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. *AJS*, 257, 354-365.
- ELLIS, A.J. (1963). The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures. *Am. J. Sci.*, 261, 259-267.
- ELLIS, A.J. & GOLDING, R.M. (1963). The solubility of carbon dioxide above 100 °C in water and in sodium chloride solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 449-454.
- ENICK, R.M. & KLARA, S.M. (1990). CO<sub>2</sub> solubility in water and brine under reservoir conditions. *Chem. Eng. Comm.*, 90, 23-33.
- FRITZ, B. (1981). Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Mémoire Sciences Géologiques, n° 65, Strasbourg.
- GARCIA, J.E. (2001). Density of aqueous solutions of CO<sub>2</sub>. Report LBNL-49023 Lawrence Berkeley National Laboratory, CA. 8 p.
- GEHRIG, M. (1980). Phasengleichgewichte und PVT-daten ternärer mischungen aus wasser, kohlendioxid und natriumchlorid bis 3 kbar and 550°C. *PhD thesis, Univ. Karlsruhe, Freiburg*.
- GILLEPSIE, C. & WILSON, G.M. (1982) Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria : Water-Carbon dioxide. *Rapport GPA, RR48*, Provo, UT.
- GILLESPIE, P.C. & al. (1984). Sour Water Equilibria Extended to High Temperatures and with Inerts Present. *AIChE Winter Meeting, Paper 34-b, Atlanta, GA*.
- GREGERSEN, U., JOHANNESSEN, P.N., MØLLER, J.J., KRISTENSEN, L., CHRISTENSEN, N.P., HOLLOWAY, S., CHADWICK, A., KIRBY, G., LINDEBERG, E., ZWEIGEL, P. (1998). Saline Aquifer CO<sub>2</sub> Storage (S.A.C.S.) Phase Zero 1998.
- GREGERSEN, U., JOHANNESSEN, P.N., MØLLER, J.J., KRISTENSEN, L., CHRISTENSEN, N.P. (1998).
- GUNTER, W.D., PERKINS, E.H. & McCANN, T.J. (1993). Aquifer Disposal of CO<sub>2</sub>-rich gases : reaction design for added capacity. *Energy Convers. Mgmt.*, 34, N° 9-11, 941-948.
- GREENBERG, J.P. & MOLLER, N. (1989). The prediction of mineral solubilities in natural waters : a chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration from 0 to 250 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2503-2518.
- GUGGENHEIM, E.A. (1935). The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *Phil. Mag.*, 19, 588.
- GÜNTEMBERG, E. (1926). Untersuchungen über ioneninteraktion. *Phys. Chem. Z.*, 123, 199-247.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- GUNTER, W.D. (1999). Aquifer disposal of acid gas : modelling of water-rock reaction for trapping of acid wastes. *Applied Geochemistry*.
- HANDBOOK of electrolytes solutions. (1989). Part B.
- HAO, H.S., LIU, M.H. & CRUTZEN, P.J. (1990). Estimates of annual and regional release of CO<sub>2</sub> and other trace gases to the atmosphere from fires in the Tropics, based on the FAO statistics for the period 1975-1980. *Fires in the tropical biota : ecosystem processes and global challenges*, G.J. Goldammer Ed., Berlin, 440-462.
- HARMENS, A. & KNAPP, H. (1980). Three-parameter cubic equation of state for normal substances. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, 291-294.
- HARNED, H.S. & BONNER, F.T (1945). The first ionization of carbonic acid in aqueous solutions of sodium chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1026-1031.
- HARNED, H.S. & DAVIS, R. (1943). The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 °C to 50 °C. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2030-2037.
- HARVEY, A.H. (1996). Semiempirical correlation for Henry's constants over large temperature ranges. *AIChE J.*, 42, 1491-1494.
- HARVEY, A.H. & PRAUSNITZ, J.M. (1989). Thermodynamics of high-pressure aqueous systems containing gases and salts. *AIChE J.*, 35, 635-644.
- HARVIE, C.E., MOLLER, N. & WEARE, J.H. (1984). The prediction of mineral solubilities in natural water : the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 723-751.
- HARVIE, C.E. & WEARE, J.H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters : The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 981-997.
- HE, S. & MORSE, J. W. (1993). The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> solutions from 0 to 90 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 3533-3554.
- HEIDEMANN, R.A. & PRAUSNITZ, J.M. (1977). Equilibrium data for wet-air oxidation, water content and thermodynamic properties of saturated combustion gases. *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, 16, 375-381.
- HELGESON, H.C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 267, 729-804.
- HELGESON, H.C., KIRKHAM, D.H. & FLOWERS, G.C. (1981). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. *Am. J. Sci.*, 281, 1249-1516.
- HELGESON, H.C. & KIRKHAM, D.H. (1974a). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.*, 274, 1089-1198.
- HELGESON, H.C. & KIRKHAM, D.H. (1974b). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molar properties. *Am. J. Sci.*, 274, 1199-1261.
- HOLLOWAY, S., HEEDERIK, J.P., VAN DER MEER, L.G.H., CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I., HARRISON, R., LINDEBERG, E., SUMMERFIELD, I.R., ROCHELLE, C., SCHWARTKOPF, T., KAARSTAD, O. & BERGER, B. (1996). The underground disposal of Carbon Dioxide - Summary Report. *British Geological Survey Report for JOULE II project CT92-0031*.
- HOLLOWAY, S., CHADWICK, A., KIRBY, G., LINDEBERG, E. & ZWEIGEL, P. (1998). *Saline Aquifer CO<sub>2</sub> Storage (S.A.C.S.) Phase Zero 1998*.
- HOLMES, H.F. & MESMER, R.E. (1992). Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal sulfates. *J. Soil. Chem.*, 15, 495-518.
- HOUGHTON, R.A., BOONE, R.D., FRUCI, J.R., HOBBIE, J.E., MELLILO, J.M., PALM, C.A., PETERSON, B.J., SHAVER, G.R., WOODWELL, G.M., MOORE, B., SKOLE, D.L. & MYERS, N. (1987). The flux of carbon from terrestrial ecosystems to the atmosphere in 1980 due to changes in land use : geographic distribution of the global flux. *Tellus*, 39B, 122-139.
- HOLT, T., JENSEN, J.I. & LINDEBERG, E. (1995). Underground storage Of CO<sub>2</sub> in aquifers and oil reservoirs. *Energy Convers. Managt.*, 36(6-9), 535-8.
- HURON, M.J. & VIDAL, J. (1979). New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 3, 255.
- IEA 1996. Pioneering CO<sub>2</sub> reduction. Greenhouse Issues, Number 27.
- IPCC, (1995). Climate Change 1994. Radiative forcing of climate change. An evaluation of the IPCC IS92 emissions scenarios. Cambridge University Press, 329p.
- IPCC, (2001). IPCC Third Assessment Report: Climate Change 2001.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- KING, M.B., MUBARAK, A., KIM, J.D. & BOTT, T.R. (1992). The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, 5, 296-302.
- KOIDE, H.G., TAZAKI, Y., NOGUCHI, Y., NAKAYAMA, S., IJIMA, M. & ITO, K. (1992). Subterranean containment and long-term storage of carbon dioxide in unused aquifers and in depleted natural gas reservoirs. *Energy Convers. Managt.*, 33(5-8), 619-626.
- KOIDE, H.G., TAKAHASHI, M. & TSUKAMOTO, H. (1995). Self-trapping mechanisms of carbon dioxide. *Energy Convers. Managt.*, 36(6-9), 505-508.
- KORBOL, R. & KADDOUR, A. (1995). Sleipner Vest CO<sub>2</sub> disposal injection of removed CO<sub>2</sub> into the Utsira Formation. *Energy Convers. Managt.*, 36, 509-512.
- KRICHEVSKY, I.R. & KASARNOVSKY, J.S. (1935). Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2168-2172.
- KROM, T.D., JACOBSEN, F.L. & IPSEN, K.H. (1993). Aquifer based carbon dioxide disposal in Denmark: Capacities, feasibility, implications and state of readiness. *Energy Convers. Manage.*, 34(9-11), 933-40.
- KUENEN, J. & ROBSON, W. (1899). *Phil. Mag.*, 48, 180.
- LAW, D.H.S. & BACHU, S. (1996). Hydrogeological and numerical analysis of CO<sub>2</sub> disposal in deep aquifers in the Alberta sedimentary basin. *Energy Convers. Managt.*, 37, 1167-74.
- LEWIS (1901).
- LI, J.D., VANDERBEKEN, I., YE, S., CARRIER, H. & XANS, P. (1997). Prediction of the solubility and gas-liquid equilibria for gas-water and light hydrocarbon-water systems at high temperatures and pressures with a group contribution equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 131, 107-118.
- LI, Y.K. & NGHIEM, L.X. (1986). Phase equilibria of oil, gas and water/brine mixtures from a cubic equation of state and Henry's law. *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 486-496.
- LYCKMAN, E.W., ECKERT, C.A. & PRAUSNITZ, J.M. (1965). Generalized reference fugacities for phase equilibrium thermodynamics. *Chem. Eng. Science*, 20, 685-691.
- MAIER-REIMER, E. & HASSELMANN, K. (1987). Transport and storage of CO<sub>2</sub> in the ocean – an inorganic ocean-circulation carbon cycle model. *Climate Dynamics*, 2, 63-90.
- MALININ, S.D. & KUROVSKAYA, N.A. (1975). The solubility of CO<sub>2</sub> in chloride solutions at elevated temperatures and CO<sub>2</sub> pressures. *Geochem. Int.*, 12, 199-201.
- MALININ, S.D. & SAVALYEVA, N.I. (1972). The solubility of CO<sub>2</sub> in NaCl and CaCl<sub>2</sub> solutions at 25, 50 and 75 °C under elevated CO<sub>2</sub> pressures. *Geokhimiya*, 6, 643-653.
- MARKHAM, A.E. & KOBE, K.A. (1941). The solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in aqueous salt solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 449-454.
- MARLAND, G., ROTTY, R.M. & TREAT, N.L. (1985). CO<sub>2</sub> from fossil fuel burning : global distribution of emissions. *Tellus*, 37B, 243-258.
- MCPHERSON, B.J.O.L. & COLE, B.S. (2000). Multiphase CO<sub>2</sub> flow, transport and sequestration in the Powder River basin, Wyoming, USA. *J. Geochem. Explor.*, 69-70, 65-70.
- MILLER, J.P. (1952). A portion of the system calcium carbonate-carbon dioxide-water, with geological implications. *Am. J. Sci.*, 250, 161-203.
- MOLLER, N. (1988). The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system, to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 821-837.
- MOLLER, N., GREENBERG, J.P. & WEARE, J.H. (1998). Computer modeling for geothermal systems: predicting carbonate and silica scale formation, CO<sub>2</sub> breakout and H<sub>2</sub>S exchange. *Transport in porous media*, 33, 173-204.
- MONNIN, C. (1999). A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in seawater and electrolyte solutions from 0 to 200°C and to 1 Kbar. *Chem. Geol.*, 153, 187-209.
- MONNIN, C. (1995). Thermodynamic properties of the Na-K-Ca-Ba-Cl-H<sub>2</sub>O system to 473.15 K and solubility of barium chloride hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, 40, 828-832.
- MONNIN, C. (1990). The influence of pressure on the activity coefficients of the solutes and on the solubility of minerals in the system Na-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O to 200 °C and 1 kbar, and to high NaCl concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3265-3282.
- MOUGIN, P. (2001). Modélisation thermodynamique des systèmes eau – hydrocarbures par une équation d'état. *Rapport IFP N. 56056*.
- MOUGIN, P. (2000). Modélisation thermodynamique des systèmes eau – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S. *Rapport IFP N. 53154*.
- MÜLLER, G., BENDER, E. & MAURER, G. (1988). Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 92, 148-160.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- MURRAY, C.N., RILEY, J.P. (1971). The solubility of gases in distilled water and seawater : IV. Carbon dioxide. *Deep-Sea Res.*, 18, 533-541.
- NEFTEL, A., OESCHGER, H., SCHWANDER, J., STAUFFER, B. & ZUMBRUNN, R. (1982). Ice core sample measurements give atmospheric CO<sub>2</sub> content during past 40,000 years. *Nature*, 295, 220-223.
- NIGHSWANDER, J.A., KALOGERAKIS, N. & MEHROTRA, A.K. (1989). Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt% NaCl solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 34, 355-360.
- NICOLAISEN, H. (1994). Phase equilibria in aqueous electrolyte solutions. *Ph.D. dissertation*, Technical University of Denmark Lyngby.
- NIST CHEMISTRY WEBBOOK. (2001).
- OESCHGER, H., SIEGENTHALER, U., SCHOTTERER, U. & GUGELMANN, A. (1975). A box diffusion model to study the carbon dioxide exchange in nature. *Tellus*, 27, 168-191.
- ONDA, K., SADA, E., KOBAYASHI, T., KITO, S. & ITO, K. (1970). Salting-out parameters of gas solubility in aqueous salt solution. *J. Chem. Eng. Japan*, 3, 18-24.
- PABALAN, & PITZER, K.S. (1987). Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2429-2443.
- PANAGIOTOPOULOS, A.Z. & REID, R.C. (1986). Multiphase high pressure equilibria in ternary aqueous systems. *Fluid Phase Equilibria*, 29, 525-534.
- PARKHURST, D.L. (1995). User's guide to PHREEQC- A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculations. *U. S. geological Survey*, Lakewood, Colorado.
- PARKINSON, W. & DE NEVERS, N. (1969). In : *I&EC Fundamentals*, 8 (4), 709- 713.
- PATTERSON, C.S., SLOCUM, G.H., BUSEY R.H. & MESMER, R.E. (1982). Carbonate equilibria in hydrothermal systems : first ionization of carbonic acid in NaCl media to 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1653-1663.
- PATTERSON, C.S., BUSEY R.H. & MESMER, R.E. (1984). Second ionization of carbonic acid in NaCl media to 250 °C. *J. Soln. Chem.*, 13, 647-661.
- PEIPER, J.C. & PITZER, K.S. (1982). Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride. *JCT*, 14, 613-638.
- PENELOUX, A., RAUZY, E. & FREZE, R. (1982). A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8, 7-23.
- PENG, D.Y. & ROBINSON, D.B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64.
- PENG, D.Y. & ROBINSON, D.B. (1980). Two- and three-phase equilibrium calculations for coal gasification and related processes. Thermodynamics of Aqueous Systems in the Industrial Applications. *ACS Symp. Ser.*, 393, 393-414.
- PITZER, K. (1998). Aqueous electrolytes at near-critical and supercritical temperature. *International Journal of Thermophysics*, 19, 355-366.
- PITZER, K.S., (1973). Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 77, 268-277.
- PITZER, K.S., PEIPER, J.C., BUSEY, R.H., (1984). Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 1-102.
- PITZER, K.S. (1991). Ion interaction approach : theory and data correlation. Activity coefficients in electrolyte solution. *CRC Press Boca Raton*, 2<sup>nd</sup> edition, 76-153.
- PITZER, K.S., PEIPER, J.C., BUSEY, R.H., (1984). Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 1-102.
- PLATH, D.C., JOHNSON, K.S. & PYTKOWICZ, R.M. (1980). The solubility of calcite – probably containing magnesium – in seawater. *Mar. Chem.*, 10, 9-29.
- PLUMMER, L.N. & BUSENBERG, E. (1982). The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1011-1040.
- PRAUSNITZ, J.M. & SCHIEH, P.L. (1968). Computer calculations for high pressure vapor liquid equilibria. *Prentice-Hall*.
- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N. & AZEVEDO, E.G. (1986). Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. *PTR Prentice-Hall, Inc.*, New Jersey, 860p.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- PRUESS, K., XU, T., APPS, J. & GARCIA, J. (2001). Numerical modelling of aquifer disposal of CO<sub>2</sub>. *SPE 66537, SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference, San Antonio, Texas, February 2001*.
- PRUESS, K. & GARCIA, J. (2001). Multiphase flow dynamics during CO<sub>2</sub> disposal into saline aquifers. *Environmental Geology*.
- PRUTTON, C.F. & SAVAGE, R.L. (1945). The solubility of carbon dioxide in calcium chloride-water solutions at 75, 100, 120 °C and high pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1550-1554.
- READ, A.J. (1975). The first ionization constant of carbonic acid from 25 to 250 °C and to 2000 bar. *J. Soln. Chem.*, 4, 53-70.
- REDLICH, O. & KWONG, J.N.S. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44, 233-244.
- ROBINSON, R.A. & STOCKES, R.H. (1949). Electrolyte solutions. *Ibid.*, 45.
- ROBINSON, R.A. & STOCKES, R.H. (1965). Electrolyte solutions: the measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolyte. *Butterworth & Co.*, London.
- ROCHELLE, C.A. AND MOORE, Y.A. (2002). The solubility of CO<sub>2</sub> into pure water and synthetic Utsira porewater. *British Geological Survey Commissioned Report, CR/02/052*, 28 p.
- ROWE, A.M & CHOU, J.C.S. (1970). Pressure-volume-temperature-concentration relation of aqueous NaCl solutions. *J. Chem. Eng. Data.*, 15, 61-66.
- RUMPF, B. & MAURER, G. (1993). An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1, 85-97.
- RUMPF, B., NICOLAISEN, C., ÖCAL, C. & MAURER, G. (1994). Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride : experimental results and correlation.. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1, 431-447.
- SAUL, A. & WAGNER, W. (1987). International equations for the saturation properties of ordinary water substance. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 893-901.
- SCHWARTZENTRUBER, J., RENON, H. & WATANASIRI, S. (1989). development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 52, 127-134.
- SCOTT, R.L. & VAN KONYNENBURG, P.H. (1970). *Discuss. Faraday Soc.*, 49, 87.
- SEGNIT, E.R., HOLLAND, H.D. & BISCARDI, C.J. (1962). The solubility of calcite in aqueous solutions I : The solubility of calcite in water between 75 °C and 200 °C at CO<sub>2</sub> pressures up to 60 atm. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 1301-1331.
- SHIBATA, S.K. & SANDLER, S.I. (1989). Critical evaluation of equation of state mixing rules for the prediction of high pressure phase equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1893-1898.
- SHOCK, E.L., OELKERS, E.H., JOHNSON, J.W., SVERJENSKY, D.A. & HELGESON, H.C. (1992). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures : effective electrostatic radii, dissociation constant and standard partial molal properties to 1000°C and 5 Kbar. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (6), 803-826.
- SHOCK, E.L. & HELGESON, H.C. (1990). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 915-945.
- SOAVE, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203.
- SOAVE, G. (1995). A non cubic equation of state for the treatment of hydrocarbon fluids at reservoir conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3981-3994.
- SONG, K.Y. & KOBAYASHI, R. (1987). Water Content of CO<sub>2</sub> in Equilibrium with Liquid Water and/or Hydrates. *SPE Formation Evaluation*, 500-508.
- SOREIDE, I. & WHITSON, C. (1992). Peng - Robinson predictions for hydrocarbons, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equilibria*, 77, 217.
- SPAN, R. & WAGNER, W. (1996). A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 25, 1509-1596.
- SPEAR, F.S. (1993). Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. *Mineralogical Society of America*.
- SPENCER, R.J., MOLLER, N. & WEARE, J.H. (1990). The prediction of mineral solubilities in natural waters. A chemical model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at temperatures below 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 575-590.
- SPYCHER, N.F. & REED, M.H. (1987). Fugacity coefficients of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures: a virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 739-749.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- STUDLICK, J.R.J., SHEW, R.D., BASYE, G.L. & RAY, J.R.. (1990). A giant carbon dioxide accumulation in the Norphlet formation, Pisgah anticline, Mississippi. *Sandstone petroleum reservoirs*, Springer Verlag, New York, 181-203.
- STRYJEK, R. & VERA, J.H. (1986). PRSV - An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. *The Canadian J. of Chem. Eng.*, 64, 334-340.
- SULEIMENOV, O.M. & KRUPP, R.E. (1994). Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320 °C and at saturation pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2433-2444.
- TAKENOUCI, S. & KENNEDY, G.C. (1964). The binary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 262, 1055-1074.
- TAKENOUCI, S. & KENNEDY, G.C. (1965). The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 263, 445-454.
- TENG, H., YAMASAKI, A., CHUN, M.K. & LEE, H. (1997). Solubility of liquid CO<sub>2</sub> in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa, and densities of the corresponding aqueous solutions. *J. Chem. Thermodynamics*, 29, 1301-1310.
- TENG, H. & YAMASAKI, A. (1998). Solubility of liquid CO<sub>2</sub> in synthetic sea water at temperatures from 298 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa, and densities of the corresponding aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 43, 2-5.
- THURMOND, V. & MILLERO, F.J. (1982). Ionization of carbonic acid in sodium chloride solutions at 25°C. *J. Soln. Chem.*, 11, 447-456.
- TODHEIDE, K. & FRANCK, E.U. (1963). Das Zweiphasengebiet und die kritische kurve im system kohlendioxid-wasser bis zu drucken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem.*, 37, 387-401.
- TOWNSEND, A.R., BRASWELL, B.H., HOLLAND, E.A. & PENNER, J.E. (1995). Nitrogen deposition and terrestrial carbon storage : linking atmospheric chemistry and the global carbon budget. *Ecological Applications*, 6, 806-814.
- TSONOPOULOS, C. (1999). *Fluid Phase Equilibria*, 156, 21.
- TWU C., BLUCK D., CUNNINGHAM, J. & COON, J. (1991). A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, 69, 33.
- USDOWSKI, E. (1982). Reactions and equilibria in the systems CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (0 – 50°C). A review. *N.Jb.Mineral.Abh*, 144, 148-171.
- VAN DER WAALS, J.D. (1873). De continuïteit van den gas en vloeïstoftoestand. PhD. dissertation - University of Leiden, Netherlands.
- VAN KONYNENBURG, P.H. & SCOTT, R.L. (1980). *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A.*, 298-495.
- VARGARFTIK, N.B. (1975). Tables on the thermophysical properties of liquids and gases, 2<sup>nd</sup> Ed., *John Wiley & Sons, New York, NY*.
- VIDAL, J. (1978). Mixing rules and excess properties in cubic equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 787-791.
- WEISENBERGER, S. & SCHUMPE, A. (1996). Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273K to 363K. *Am. J. Sci.*, 261, 47-60.
- WEISS, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2, 203-215.
- WIEBE, R. & GADDY, V.L. (1939). The solubility in water of carbon dioxide at 50°, 75° and 100° at pressures to 700 atm. *Am. Chem. Soc. J.*, 61, 315-318.
- WIEBE, R. & GADDY, V.L. (1940). The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40° and at pressures to 500 atm. *Am. Chem. Soc. J.*, 62, 815-817.
- WIEBE, R. & GADDY, V.L. (1941). Vapor phase composition of carbon dioxide – water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atmospheres. *Am. Chem. Soc. J.*, 63, 475-477.
- WOLERY, T.J. (1992). EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, users guide and related documentation. *Lawrence Livermore National Laboratory*, California.
- WOLF, M., BREITKOPF, O. & PUK, R. (1989). Solubility of calcite in different electrolytes at temperatures between 10 and 60°C and at CO<sub>2</sub> partial pressures of about 1 kPa. *Chemical Geology*, 76, 291-301.
- YASUNISHI, Y. & YOSHIDA, F. (1979). Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 24, 11-14.
- ZAWISZA, A. & MALESINSKA, B. (1981). Solubility of Carbon Dioxide in Liquid Water and of Water in Gaseous Carbon Dioxide in the Range 0.2 to 5 MPa at Temperatures up to 473 K. *J. Chem. Eng. Data*, 26, 388-391.

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Paramètres critiques de CO <sub>2</sub> pur. (NIST Chemistry Webbook, 2001).	27
<b>Tableau I.2.</b> Exemples de compositions d'eaux de nappes profondes du Bassin de Paris (Worden et al., 1994 et Rojas et al., 1989).	30
<b>Tableau I.3.</b> Composition des eaux interstitielles de SUP en Mer du Nord (les unités sont en mg l <sup>-1</sup> ).	31
<b>Tableau II.1.</b> Caractéristiques des corps purs CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O. Banque de données DIPPR (1985).	38
<b>Tableau II.2.</b> Pression triphasique pour le binaire eau – dioxyde de carbone, et tension de vapeur du dioxyde de carbone pur au point critique.	41
<b>Tableau II.3.</b> Domaine d'études expérimentales réalisées sur la solubilité de CO <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O, à pression élevée. D'autres données sont disponibles à pression de vapeur saturante (de Hemptinne et al., 2000).	48
<b>Tableau II.4.</b> Conditions T-P des données expérimentales de solubilité de H <sub>2</sub> O dans la phase gazeuse riche en dioxyde de carbone.	48
<b>Tableau II.5.</b> Domaines d'études expérimentales réalisées sur la solubilité de CO <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O + NaCl. Une astérisque (*) signifie que les valeurs sont exprimées en molarités (mol l <sup>-1</sup> ).	49
<b>Tableau II.6.</b> Domaines d'études expérimentales réalisées sur les mesures de la solubilité de CO <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O + sel (sels autres que NaCl). Une astérisque signifie que les valeurs sont exprimées en molarités (mol.l <sup>-1</sup> ).	49
<b>Tableau III.1.</b> Effet de la présence de vapeur d'eau sur la fugacité du CO <sub>2</sub> pour des températures comprises entre 100 et 200°C et pour une pression totale de 100 bar.	63
<b>Tableau III.2.</b> Valeurs numériques des coefficients de régression de la constante apparente de dissolution de CO <sub>2</sub> dans le système CO <sub>2</sub> -eau-NaCl.	68
<b>Tableau III.3.</b> Erreurs relatives moyennes entre solubilités du CO <sub>2</sub> calculées et expérimentales dans les solutions de NaCl.	73
<b>Tableau III.4.</b> Valeurs numériques des coefficients de régression de la constante apparente de dissolution de CO <sub>2</sub> dans le système CO <sub>2</sub> -eau-CaCl <sub>2</sub>	75
<b>Tableau III.5.</b> Synthèse des expériences de solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau de formation synthétique d'Utsira (SUP).	78
<b>Tableau III.6.</b> Erreurs relatives moyennes entre solubilités calculées et expérimentales (Drummond, 1981) du CO <sub>2</sub> dans les solutions de NaCl.	85
<b>Tableau III.7.</b> Erreurs relatives moyennes entre solubilités calculées et expérimentales (Rumpf et al., 1994) du CO <sub>2</sub> dans les solutions de NaCl.	85
<b>Tableau IV.1.</b> Domaine d'études expérimentales réalisées sur la solubilité de la calcite dans l'eau pure et les solutions de NaCl à une P <sub>CO2</sub> supérieure à la P <sub>CO2</sub> atmosphérique (égale à 10 <sup>-3.5</sup> bar).	96
<b>Tableau IV.2.</b> Valeurs numériques des coefficients de régression du produit apparent de solubilité de la calcite dans le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCO <sub>3</sub> -NaCl.	110
<b>Tableau V.1.</b> Variation, en fonction de la pression de CO <sub>2</sub> , des calculs de capacité d'un aquifère à séquestrer du CO <sub>2</sub> par rapport aux calculs faits dans les conditions régnant dans l'aquifère d'Utsira en Mer du Nord.	138
<b>Tableau V.2.</b> Variation, en fonction de la température régnant dans l'aquifère, des calculs de capacité d'un aquifère à séquestrer du CO <sub>2</sub> par rapport aux calculs faits dans les conditions régnant dans l'aquifère d'Utsira en Mer du Nord.	139
<b>Tableau V.3.</b> Variation, en fonction de la salinité de la solution interstitielle, des calculs de capacité d'un aquifère à séquestrer du CO <sub>2</sub> par rapport aux calculs faits dans les conditions régnant dans l'aquifère d'Utsira en Mer du Nord.	139
<b>Tableau V.4.</b> Capacité de différents minéraux constitutifs des roches à séquestrer du CO <sub>2</sub> (d'après Pruess et al., 2001)	142
<b>Tableau V.5.</b> Variation, en fonction de la température, des calculs de dissolution de la calcite dans un aquifère en situation de stockage du CO <sub>2</sub> .	144
<b>Tableau V.6.</b> Variation, en fonction de la salinité de l'eau de formation, des calculs de dissolution de la calcite dans un aquifère en situation de stockage du CO <sub>2</sub> .	144
<b>Tableau A.1.</b> Comparaison des équations d'état (PR et SRK).	168
<b>Tableau A.2.</b> Valeurs des constantes A, B et C de la loi de Debye-Hückel étendue. Helgeson et Kirkham (1974b) et Helgeson et al. (1971).	181
<b>Tableau A.3.</b> Valeurs des paramètres de taille des ions utilisées dans l'expression de Debye-Hückel pour le calcul du coefficient d'activité d'un ion. D'après Helgeson et al., (1981).	181

**Tableau A.4.** Systèmes géochimiques pour lesquels les paramètres d'interaction de Pitzer ont été calculés en fonction de la température et à 1 bar. 189

## Liste des Figures

<b>Figure I.1.</b> Augmentation de la température moyenne globale et de la concentration atmosphérique en CO <sub>2</sub> à l'ère industrielle. (D'après IPCC, 2001).....	15
<b>Figure I.2.</b> Quantités de carbone (GtC) stockées dans les réservoirs naturels (atmosphère, océan, biosphère continentale). Représentation des flux nets d'échange indiqués en gras (GtC/an) lors de la décennie 1980-89. (D'après IPCC, 2001).....	17
<b>Figure I.3.</b> Exemples de formations géologiques envisageables pour stocker du CO <sub>2</sub> . (D'après IEA, 1996). ....	22
<b>Figure I.4.</b> Localisation et schéma illustrant la réinjection de CO <sub>2</sub> à Sleipner (Mer du Nord). (Opérateur pétrolier Statoil, Projet européen SACS). ....	24
<b>Figure I.5.</b> Diagramme de phase du dioxyde de carbone. (D'après Atkins, 1982). ....	27
Cadre a. ....	28
cadre b. ....	28
<b>Figure I.6.</b> Cadre a : Correspondances pression-température pour un gradient de pression "normal" de 100 bar/km lorsque l'on envisage un gradient géothermique de 25°C/km, 30°C/km, 40°C/km et 60°C/km. Cadre b : Evolution de la zone de stabilité du CO <sub>2</sub> supercritique en fonction du gradient de température. ....	28
<b>Figure I.7.</b> Exemples des conditions P/T explorées pour le stockage du CO <sub>2</sub> dans les formations géologiques. (Brosse, 2001). ....	29
<b>Figure II.1.</b> Diagramme de phases dans le référentiel pression – température – composition (reprise de Tödheide et Franck, 1963). Le point noté LCEP correspond au point noté plus loin UCEP (page suivante et Figure II.2).....	40
<b>Figure II.2.</b> Diagramme de phases pour le système CO <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O, à composition fixée (projection du diagramme de la Figure II.1). (Mougin, 2000). ....	41
<b>Figure II.3.</b> Cadre a : Diagramme de phases à T1. Cadre b : Diagramme de phases à T2. (Mougin, 2000).....	43
<b>Figure II.4.</b> Diagramme de phases à T3. (Mougin, 2000). ....	43
<b>Figure II.5.</b> Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour déterminer la solubilité du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse (Rochelle, rapport 2002, BGS).....	46
<b>Figure III.1.</b> Coefficient de fugacité du CO <sub>2</sub> pur en fonction de la température à différentes pressions (d'après le formalisme de Peng et Robinson 1976). ....	63
<b>Figure III.2.</b> Influence de la pression sur la constante apparente de dissolution du gaz carbonique (soit de la réaction CO <sub>2, aq</sub> ↔ CO <sub>2, gas</sub> ). ....	65
<b>Figure III.3.</b> Valeurs du logarithme népérien de la constante d'équilibre apparente (lnK* <sub>CO2(T,I)</sub> ), en fonction de la température, pour différentes concentrations de NaCl de la solution, à la pression de vapeur saturante de l'eau.....	68
<b>Figure III.4.</b> Variation, en fonction de la force ionique, du coefficient d'activité du CO <sub>2</sub> dissous dans les solutions de NaCl à différentes températures. Calculs effectués avec le modèle CAD-PR ajusté aux données expérimentales. ....	70
<b>Figure III.5.</b> Variation, en fonction de la température, du coefficient d'activité du CO <sub>2</sub> dissous dans les solutions de NaCl à différentes concentrations. Calculs effectués avec le modèle CAD-PR ajusté aux données expérimentales. ....	70
<b>Figure III.6.</b> Coefficient d'activité du CO <sub>2</sub> dissous en fonction de la force ionique. Comparaison des calculs dans les solutions de NaCl à 25°C et 250°C d'après cette étude et le formalisme de Helgeson (1969). La courbe CAD-PR est ajustée aux données expérimentales. ....	71
<b>Figure III.7.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression dans l'eau pure. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 50 et 150°C. ....	73
<b>Figure III.8.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> dans les solutions de NaCl en fonction de la concentration en NaCl de la solution, à 48 bar. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 75 et 100°C. ....	74
<b>Figure III.9.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression dans les solutions de NaCl de 1 et 3 m. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 50 et 150°C. ....	74
<b>Figure III.10.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> en fonction de la force ionique (en mol/kg H <sub>2</sub> O). Comparaison des calculs aux données expérimentales à 25°C. ....	76
<b>Figure III.11.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression dans une solution de CaCl <sub>2</sub> de 1.01 M. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 101°C. ....	76

<b>Figure III.12.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau de mer en fonction de la pression. Comparaison des calculs aux données expérimentales à 20°C. ....	79
<b>Figure III.13.</b> Calcul de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau de SUP en fonction de la température à 80 bar. Les points représentent les résultats expérimentaux fournis par le BGS. ....	79
<b>Figure III.14.</b> Calcul de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau de SUP en fonction de la température à 100 bar. Les points représentent les résultats expérimentaux fournis par le BGS. ....	80
<b>Figure III.15.</b> Calcul de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau de SUP en fonction de la température à 120 bar. Les points représentent les résultats expérimentaux fournis par le BGS. ....	80
<b>Figure III.16.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 50°C. Comparaison des modèles et des données. ....	84
<b>Figure III.17.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 150°C. Comparaison des modèles et des données. ....	84
<b>Figure III.18.</b> Variation, en fonction de la température, de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau pure pour différentes conditions de pression. ....	88
<b>Figure III.19.</b> Variation, en fonction de la force ionique de la solution, de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau pure et les solutions de NaCl pour différentes conditions P/T représentatives des bassins sédimentaires. ....	88
<b>Figure IV.1.</b> Variation, en fonction de la température, de la première constante stoechiométrique de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau pure et les solutions de NaCl. Patterson et al., 1982. ....	100
<b>Figure IV.2.</b> Variation, en fonction de la température, de la deuxième constante stoechiométrique de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau pure et les solutions de NaCl. Patterson et al., 1984. ....	100
<b>Figure IV.3.</b> Variation, en fonction de la température, de la constante stoechiométrique de dissociation de H <sub>2</sub> O dans l'eau pure et les solutions de NaCl. Busey et Mesmer, 1978. ....	101
<b>Figure IV.4.</b> Distribution des espèces carbonatées en milieu fermé (T <sub>CO2</sub> = 0,15 mol kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O) dans une solution de une mole de NaCl en fonction du pH à 50°C. ....	104
<b>Figure IV.5.</b> Distribution des espèces carbonatées en milieu fermé (T <sub>CO2</sub> = 1,3 mol kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O) dans une solution de une mole de NaCl en fonction du pH à 50°C. ....	104
<b>Figure IV.6.</b> Distribution des espèces carbonatées en milieu ouvert (P <sub>CO2</sub> = 1 bar) dans une solution de une mole de NaCl en fonction du pH à 50°C. ....	106
<b>Figure IV.7.</b> Distribution des espèces carbonatées en milieu ouvert (P <sub>CO2</sub> = 80 bar) dans une solution de une mole de NaCl en fonction du pH à 50°C. ....	106
<b>Figure IV.8.</b> Variation, en fonction de la température, du produit apparent de solubilité de la calcite dans l'eau pure à P <sub>CO2</sub> = 1 bar. ....	111
<b>Figure IV.9.</b> Variation, en fonction de la température, du produit apparent de solubilité de la calcite dans l'eau pure et dans des solutions de NaCl, à une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar. ....	111
<b>Figure IV.10.</b> Solubilité de la calcite en fonction de la concentration en NaCl, à différentes températures, et à P <sub>CO2</sub> = 0.01 bar. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales à 25 et 60°C. ....	112
<b>Figure IV.11.</b> Solubilité de la calcite en fonction de la température à différentes concentrations en NaCl, et à P <sub>CO2</sub> = 12 bar. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales. ....	112
<b>Figure IV.12.</b> Solubilité de la calcite dans une solution de 0,5 moles de NaCl à différentes P <sub>CO2</sub> en fonction de la température. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales à P <sub>CO2</sub> = 1 bar et 50 bar. ....	113
<b>Figure IV.13.</b> Solubilité de la calcite dans l'eau pure en fonction de la température. Comparaison entre le modèle et les données expérimentales à P <sub>CO2</sub> = 62 bar. ....	113
<b>Figure IV.14.</b> Variation, en fonction de la température, de la solubilité de la calcite dans l'eau pure à différentes P <sub>CO2</sub> . ....	115
<b>Figure IV.15.</b> Variation, en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone, de la solubilité de la calcite dans l'eau pure à différentes températures. ....	115
<b>Figure IV.16.</b> Variation, en fonction de P <sub>CO2</sub> , de la solubilité de la calcite dans une solution de 1 mole de NaCl à différentes températures et à pH constant de 5. (Situation examinée pendant l'injection de CO <sub>2</sub> , à P <sub>CO2</sub> constante). ....	116
<b>Figure IV.17.</b> Variation, en fonction du pH, de la solubilité de la calcite dans une solution de 1 mole de NaCl à différentes températures et à P <sub>CO2</sub> constante de 80 bar. (Situation examinée pendant l'injection de CO <sub>2</sub> , à P <sub>CO2</sub> constante). ....	116
<b>Figure IV.18.</b> Variation, en fonction de la force ionique de la solution, de la solubilité de la calcite dans les solutions de NaCl à différentes températures à une pression partielle de CO <sub>2</sub> de 1 bar. ....	117
<b>Figure IV.19.</b> Variation, en fonction de la force ionique de la solution, de la solubilité de la calcite dans l'eau pure et les solutions de NaCl pour différentes conditions P/T représentatives des bassins sédimentaires. ....	117
<b>Figure IV.20.</b> Variation, en fonction du pH, de la solubilité de la calcite dans une solution de 1 mole de NaCl à différentes températures. (Situation examinée après l'injection de CO <sub>2</sub> , où P <sub>CO2</sub> n'est pas constante). ....	120

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

**Figure IV.21.** Variation, en fonction du pH, de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans une solution de 1 mole de NaCl à l'équilibre avec la calcite à différentes températures. Situation examinée après l'injection de CO<sub>2</sub>, où P<sub>CO2</sub> n'est pas constante). ..... 120

**Figure IV.22.** Variation, en fonction de la P<sub>CO2</sub>, de la solubilité de la calcite dans les solutions de NaCl à 80°C. (Chemin de réaction schématique pendant la durée de vie du stockage de CO<sub>2</sub>). ..... 121

**Figure IV.23.** Variation, en fonction de la P<sub>CO2</sub>, de la solubilité de la calcite dans une solution de NaCl de salinité équivalente à celle de l'eau de mer à 37°C. (Chemin de réaction schématique pendant la durée de vie du stockage de CO<sub>2</sub>). ..... 121

**Figure V.1.** Variation, en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>, de la fraction massique de CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse pour différentes températures, et pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. .... 129

**Figure V.2.** Variation, en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>, de la masse volumique de CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse pour différentes températures, et pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. .... 129

**Figure V.3.** Variation, en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, de la masse volumique de l'eau enrichie en CO<sub>2</sub> dissous à différentes températures. .... 132

**Figure V.4.** Variation, en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, de la masse volumique de la solution aqueuse de NaCl enrichie en CO<sub>2</sub> dissous à différentes forces ioniques à 50°C. .... 132

**Figure V.5.** Variation, en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>, de la masse volumique de la solution aqueuse de NaCl enrichie en CO<sub>2</sub> dissous à différentes forces ioniques à 50°C. .... 133

**Figure V.6.** Variation, en fonction de la pression d'injection du CO<sub>2</sub>, des masses volumiques de la phase gazeuse et de la solution interstitielle calculées dans les conditions P/T/I représentatives de la formation d'Utsira. .... 138

**Figure A.1.** Représentation des expressions de la loi de Raoult et de la loi de Henry dans les solutions aqueuses réelles. Spear, 1993. .... 170

**Figure A.2.** Valeurs de l'activité de l'eau et du coefficient osmotique de la solution en fonction de la molalité en chlorure de sodium de la solution à 25 °C et 1 bar. Handbook of electrolytes solutions (part B, 1989). .. 176

## Liste des paramètres

$A$	nombre d'Avogadro
$A_C$	alcalinité carbonatée
$A_T$	alcalinité totale
$a_{55}$	nombre de moles d'eau dans 1 kg d'eau (55,506)
$a, a_g$	paramètres (composants purs, binaires) de l'équation d'état de Peng-Robinson
$a_i^\circ$	taile de l'espèce ionique $i$ (m)
$A, B, C$	constantes de la loi de Debye-Hückel
$b_1, b_2, \dots$	constantes de la loi de calcul de l'activité de l'eau (Fritz, 1981)
$b, b_g$	paramètres (composants purs, binaires) de l'équation d'état de Peng-Robinson
$dn_i$	variation du nombre de moles
$dQ$	chaleur apportée au système
$dW_{chim}$	travail des forces chimiques
$dW_{méca}$	travail des forces mécaniques
$dS$	variation d'entropie du système
$E_g$	espèce gazeuse
$E_i$	espèce aqueuse de la solution
$[E_i]$	molalité de l'espèce $i$ ( $\text{mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ )
$(E_i)$	activité de l'espèce $i$ dans la solution
$f_g^v$	fugacité du constituant gazeux $g$ dans la phase vapeur
$f_g^{aq}$	fugacité du constituant gazeux $g$ dans la phase aqueuse
$FC$	facteur de capacité
$C_{aq}$	capacité de séquestration du $\text{CO}_2$ en solution
$G$	enthalpie libre de Gibbs
$(\text{H}_2\text{O})$	activité de l'eau
$I$	force ionique de la solution
$K_c, K_a, \dots$	constantes d'équilibre de la calcite, de l'anhydrite
$K_j$	constante d'équilibre de la réaction de formation de l'espèce $j$
$M_i$	masse molaire du constituant $i$ ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$M_m$	masse molaire du minéral $m$
$M_i^t$	masse totale du constituant $i$ (en kg)
$N_c$	nombre total de constituants
$n_T$	nombre total de moles
$n_i$	nombre de moles de l'espèce aqueuse $i$
$n_g$	nombre de moles du constituant gazeux $g$
$n_m$	nombre de moles du minéral $m$
$P$	pression totale (bar)
$P_c$	pression critique (bar)
$P_g$	pression partielle du constituant gazeux $g$ (bar)
$P_r$	pression réduite (bar)
$P_{H_2O}^{sat}$	pression de vapeur d'eau saturante
$P^\circ$	pression de référence (bar)
$pe$	potentiel d'oxydoréduction
$qe$	charge de l'électron
$Q_m$	produit des activités des espèces de base dans la réaction de dissolution du minéral $m$
$R$	constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$S$	entropie du système
$\bar{S}_\alpha$	saturation volumique moyenne de la phase $\alpha$
$T$	température (K ou °C)
$T_c$	température critique (°C)
$T_r$	température réduite (°C)
$T_{\text{CO}_2}$	teneur totale en espèce carbonatées
$U$	énergie interne du système

## LISTE DES PARAMETRES

$V_{T,P}$	variance du système (à T, P fixés)
$V$	volume ( $\text{cm}^3$ )
$V_g$	volume molaire partiel du constituant gazeux g ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).
$V_m$	volume molaire du minéral m
$V_g^{-\infty}$	volume molaire partiel du constituant g à dilution infinie ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ .)
$V_i^{-\alpha}$	volume molaire partiel du constituant i dans la phase $\alpha$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ .)
$X_i$	fraction massique du constituant i
$X_i$	fraction molaire du constituant i
$Z$	facteur de compressibilité
$Z_i$	charge de l'espèce ionique i
$\epsilon$	constante diélectrique de l'eau
$\phi_g$	coefficient de fugacité d'un constituant gazeux g
$\gamma_i$	coefficient d'activité de l'espèce aqueuse i
$\lambda$	paramètre d'interaction binaire dans le modèle de Pitzer
$\mu_i^\alpha$	potentiel chimique du constituant i dans la phase $\alpha$
$\nu$	coefficient stoechiométrique
$\omega$	facteur acentrique
$\Theta$	coefficient osmotique dans le calcul de l'activité de l'eau
$\Phi$	porosité
$\phi$	fraction volumique
$\rho$	masse volumique
$c_i$	concentration (molarité de $E_i$ )
$C_s$	salinité
$E_i$	constituant ou espèce chimique
$E_g$	constituant gazeux
$f_i^\alpha$	fugacité du constituant i dans la phase $\alpha$ (bar)
$G$	énergie libre
$h_{is}$	constante de Henry pour l'espèce i dans le solvant s
$H$	enthalpie du système
$I$	force ionique ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$K_g^*$	constante apparente de dissolution du gaz

### Indices ou exposants

aq	fait référence à la solution aqueuse
g	fait référence à un gaz
0	fait référence à l'état standard
v	fait référence à la phase vapeur
$\alpha$	fait référence à une phase
s	fait référence à un solvant
c	fait référence aux propriétés critiques
ref	fait référence à l'état de référence
*	fait référence aux propriétés des fonctions apparentes





## Résumé

Le but de ce travail est de mieux connaître le comportement du système carbonaté dans les conditions de température, de pression et de salinité envisagés pour piéger CO<sub>2</sub> dans les formations géologiques. Le premier objectif est la modélisation du comportement thermodynamique de systèmes incluant un constituant supercritique (CO<sub>2</sub>) ainsi qu'une phase aqueuse salée à haute température et haute pression par une approche empirique. Une démarche a été menée à partir d'un recueil de connaissances sur les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> de la littérature. Une approche de modélisation, appliquée à l'ensemble des données acquises lors de cette démarche, a permis de construire un outil d'aide à l'estimation de la solubilité de CO<sub>2</sub>, comportant :

- un modèle basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson pour la phase gazeuse qui permet d'estimer le volume molaire et le coefficient de fugacité de CO<sub>2</sub>,
- un modèle de régression linéaire multiple pour la phase aqueuse qui fournit une paramétrisation de la constante apparente de dissolution du CO<sub>2</sub> à partir des mesures de solubilité de la littérature.

Cette combinaison permet une estimation satisfaisante de l'état du système eau salée-CO<sub>2</sub>, exprimé en capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> par m<sup>3</sup> de roche. Cette estimation est validée par les résultats expérimentaux effectués en enceinte contrôlée dans le laboratoire du BGS (exemple de l'aquifère d'Utsira, rejet de CO<sub>2</sub> venant du gisement de Sleipner en Mer du Nord), dont toutes les données, géologiques et expérimentales, sont accessibles à l'IFP, lié à Statoil par un projet CEE. Le second objectif est la formalisation et la modélisation du comportement thermodynamique des carbonates au contact d'une eau salée acidifiée à haute pression. En effet, le gaz carbonique dissous dans l'eau est un composé qui, par acidification de la solution, peut déterminer des dissolutions minérales importantes. Les résultats de cette étude permettent d'estimer, dans certaines conditions, la quantité de CO<sub>2</sub> piégé dans chacune des phases fluides, via des hypothèses simplificatrices.