



# Tenue capillaire des barrières ouvragées argileuses aux gaz issus de la décomposition des déchets nucléaires

V. Shah, P. Chiquet, D. Broseta, B. Amaziane

# Plan

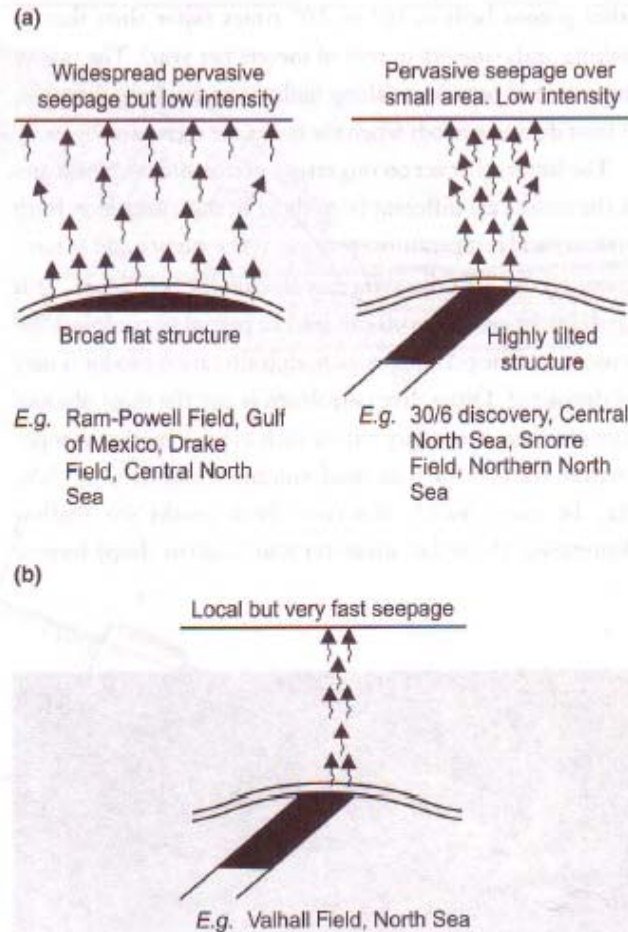
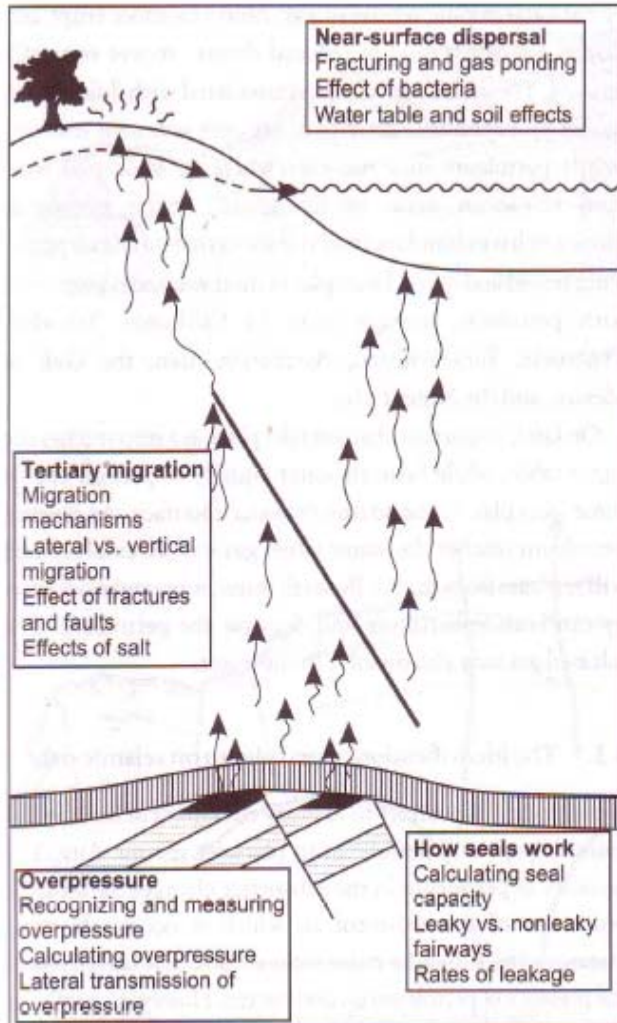
- Rappels sur le piégeage et les fuites de fluides (hydrocarbures) par les barrières naturelles (couvertures)
  - le piégeage sous la couverture: un effet capillaire
  - deux modes de fuites par la couverture : par rupture de l'étanchéité capillaire et par fracturation
- Travaux en cours réalisés dans le cadre du stockage géologique des gaz acides ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) sur les conditions de rupture de l'étanchéité capillaire.
- Quels enseignements/voies de recherche en tirer pour le comportement de gaz issus de la décomposition de déchets radioactifs ?



# Rappels sur le piégeage et les fuites des fluides pétroliers

extrait de *Petroleum Geoscience*, J. Gluyas & R. Swarbrick, Blackwell, 2004

2 modes de fuites:



(a) Perçage capillaire de la couverture :

fuites de basse intensité

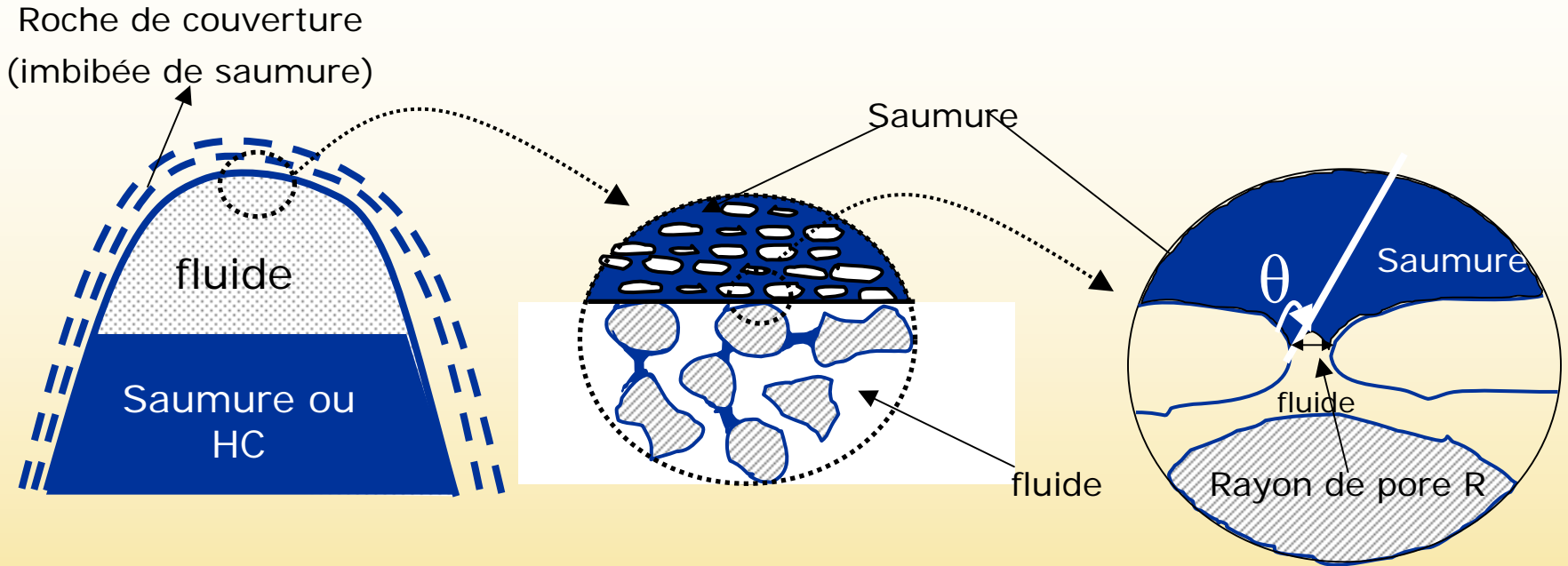
(b) Fracturation de la couverture:

fuites importantes

Fig.3.4 Capillary failure (a) and fracture failure (b) of a seal. Active faulting will focus flow; lateral migration will focus flow. (Reproduced courtesy of BP Amoco.)

Fig.3.3 Seal failure, tertiary migration, and dissipation. (Reproduced courtesy of BP Amoco.)

# La rétention du fluide sous la roche de couverture: un phénomène d'origine capillaire:



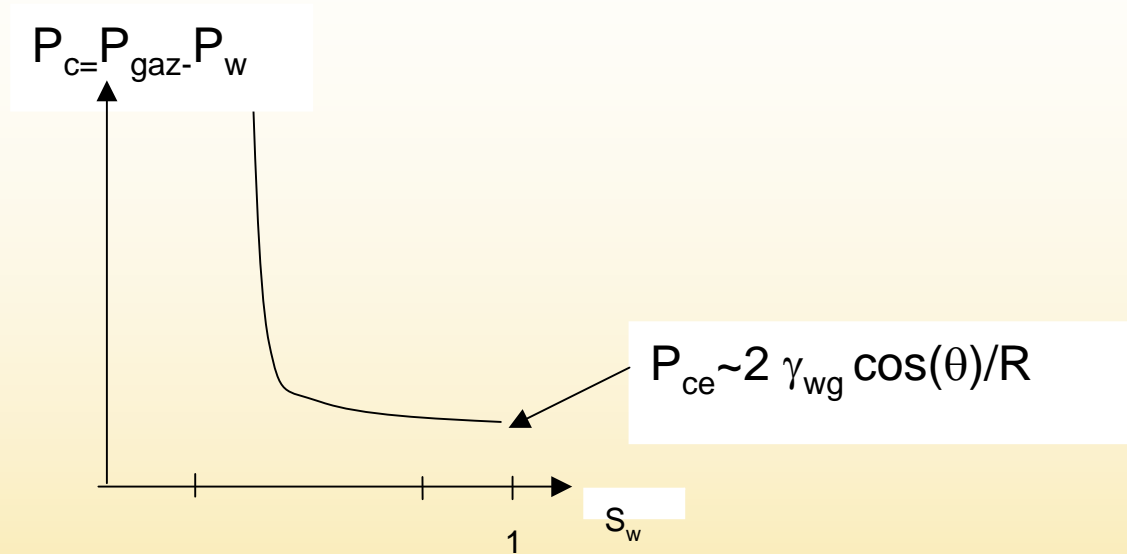
Il y a fuite capillaire du fluide au travers de la roche de couverture lorsque la pression dans le fluide devient excessive:

$$P_{\text{fluide}} \geq P_w + P_{\text{ce}} \quad P_{\text{ce}} = 2 \frac{\gamma_{w, \text{fluide}}}{R} \cos \theta$$

Cet excès de pression a par exemple pour origine la poussée d'Archimède:  $P_{\text{fluide}} - P_w = (\rho_w - \rho_{\text{fluide}})gH$ , où H est la hauteur du fluide.

- On peut définir/mesurer également une pression de fracturation  $P_f$  (leak-off tests).
- Dans une opération de stockage souterrain de gaz, la pression doit rester inférieure à  $P_f$  et à  $P_w + P_{ce}$  pour éviter les fuites;
- $P_f$  est plus « dangereuse » que  $P_w + P_{ce}$ : la fracturation crée un chemin de forte perméabilité;
- Dans le COX, a-t-on  $P_w + P_{ce} < P_f$  ou  $P_w + P_{ce} > P_f$  ?

# La pression capillaire d'entrée:



$P_{ce} = P_r$  dépend des propriétés interfaciales: tension eau/gaz et mouillabilité

- Rappels sur le piégeage et les fuites de fluides (hydrocarbures) par les barrières naturelles (couvertures)
  - le piégeage sous la couverture: un effet capillaire
  - deux modes de fuites par la couverture : par rupture de l'étanchéité capillaire et par fracturation
- **Travaux en cours réalisés dans le cadre du stockage géologique des gaz acides (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) sur les conditions de rupture de l'étanchéité capillaire.**
- Quels enseignements/voies de recherche en tirer pour le comportement de gaz issus de la décomposition de déchets radioactifs ?

# Thèses de P. Chiquet (Total/ADEME) et V. Shah (CIFRE)



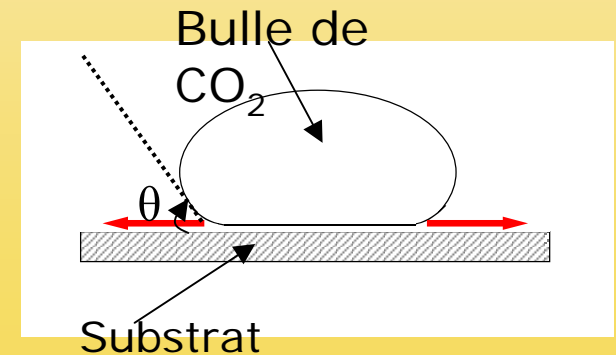
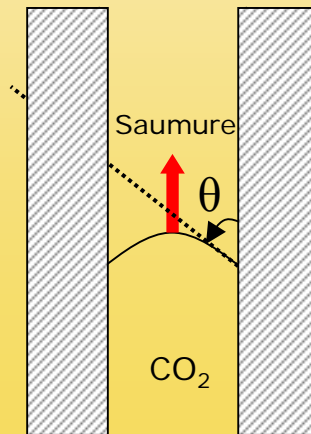


La pression capillaire d'entrée du gaz (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) dans la roche de couverture est contrôlée par les deux paramètres interfaciaux :

$$P_{ce} \approx \frac{2\gamma_{w,CO_2} \cos \theta}{R}$$

Tension interfaciale saumure/CO<sub>2</sub>

Angle de contact à la ligne triple roche/saumure/CO<sub>2</sub> en configuration drainage



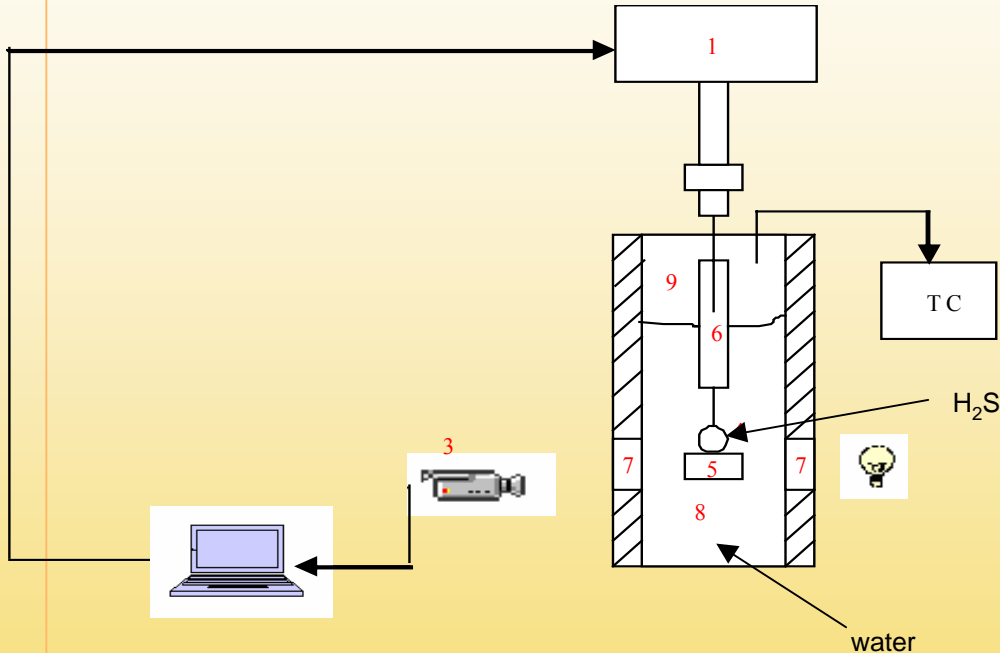
## Trois lignes de travaux:

- Mesure des tensions interfaciales eau (ou saumure)/CO<sub>2</sub> et des angles de contact substrats (mica et quartz)/eau/CO<sub>2</sub> dans les conditions P et T du stockage
- Mesures directes de pressions d'entrée  $P_{ce}$  sur des échantillons de couverture réels provenant de sites de stockage de gaz naturel.

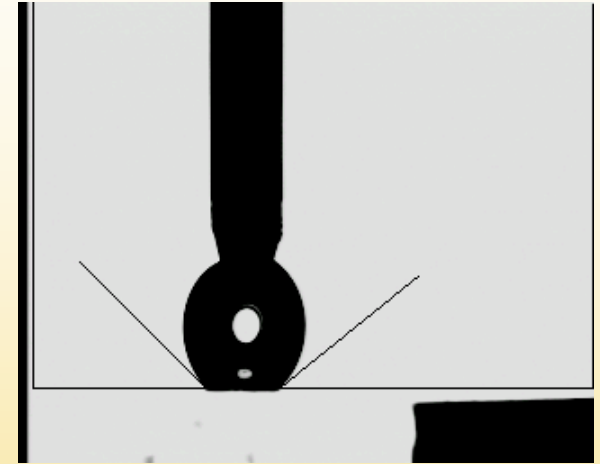
$$\text{Comparaison entre } P_{ce} \text{ et } 2 \frac{\gamma_{w,CO_2}}{R} \cos \theta$$

- Etude des conséquences pour le stockage souterrain: estimation des capacités de stockage

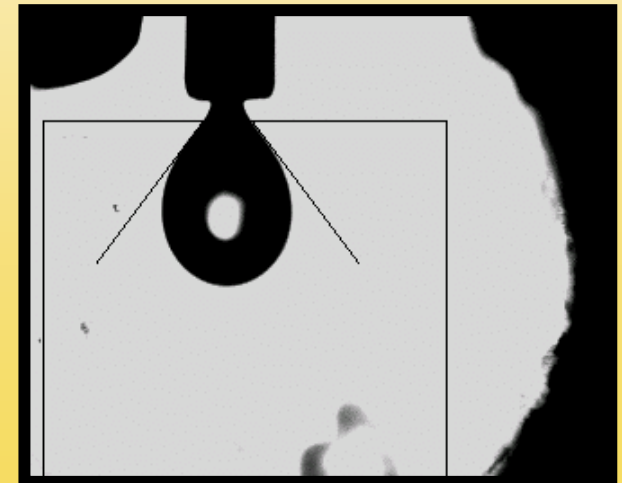
# 1. Mesure des tensions interfaciales et des angles de contact en conditions de P et T



Angle de contact

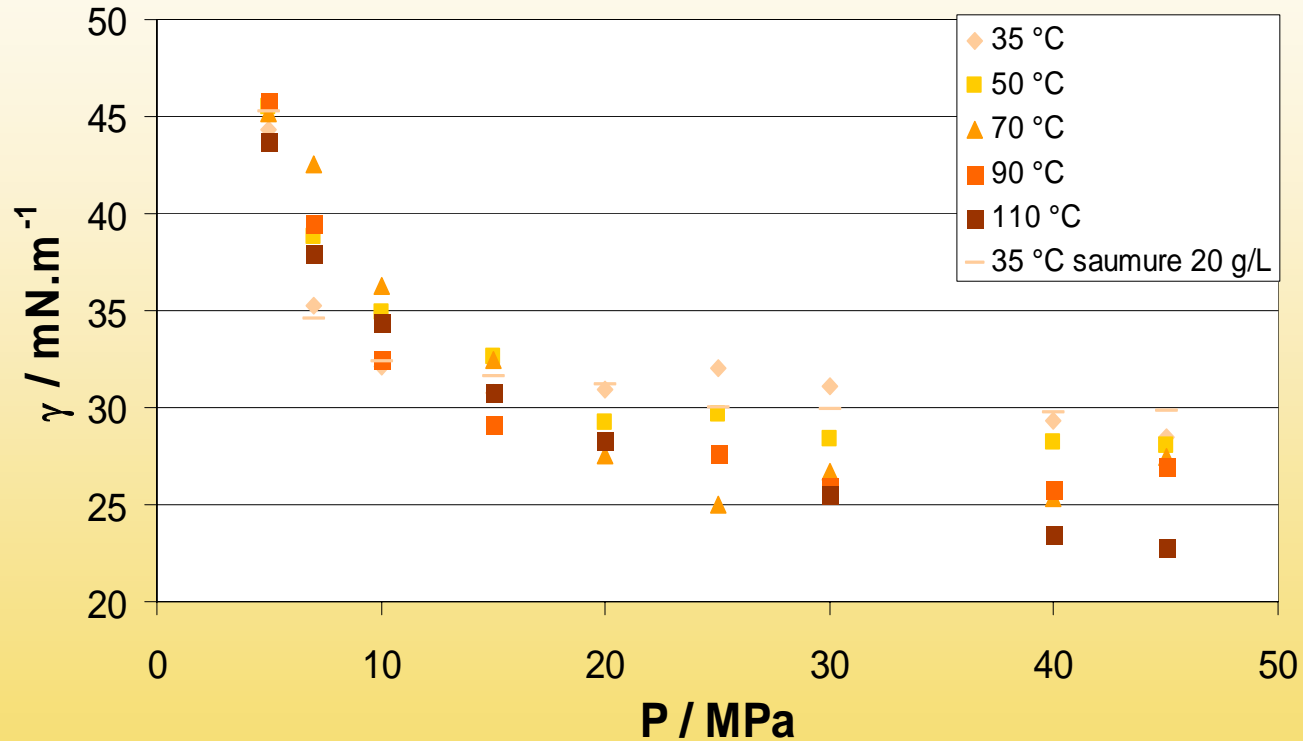


Tension Interfaciale



# Tensions interfaciales eau/CO<sub>2</sub>: résultats

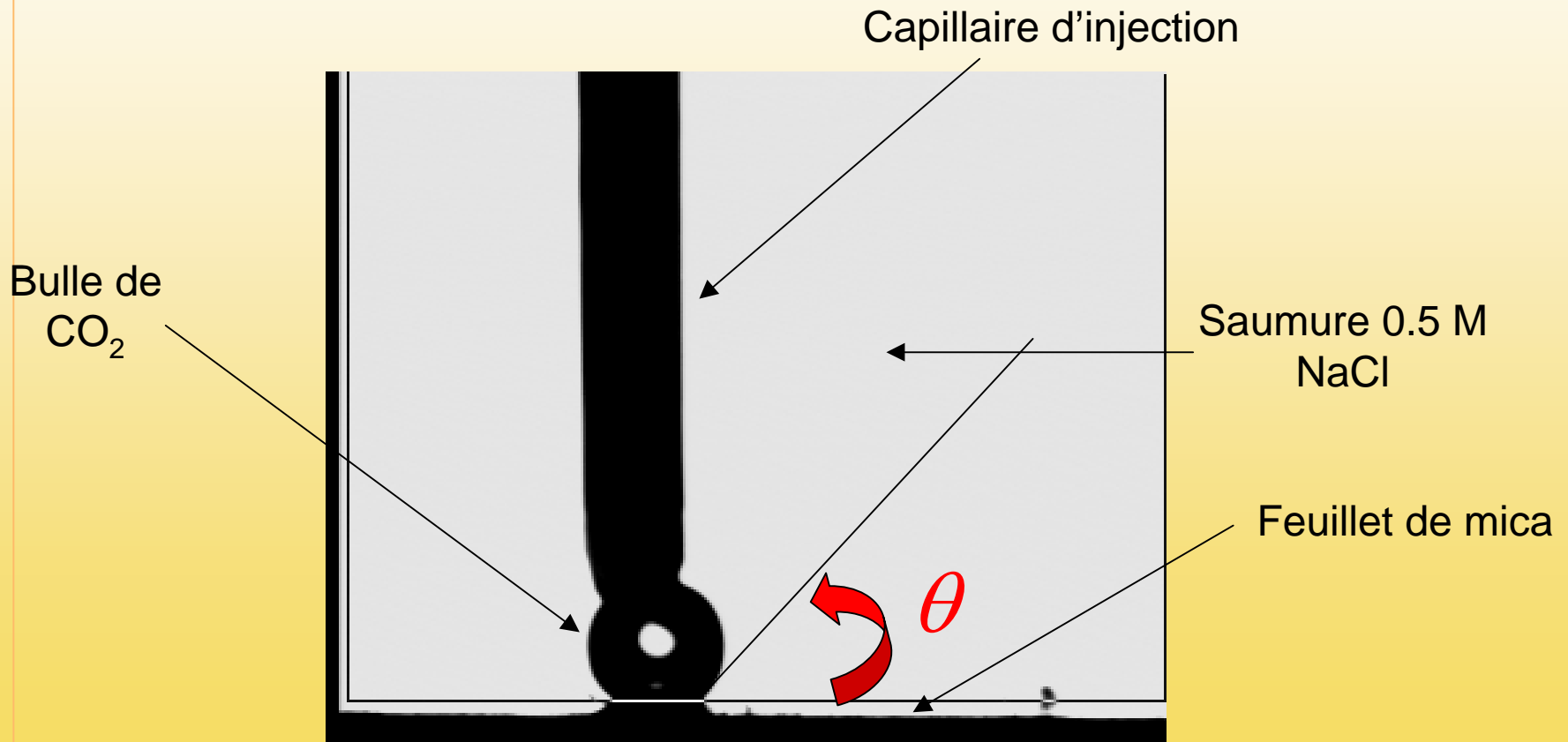
- 5 isothermes : de 35 à 110 °C
- Pressions de 5 à 45 MPa.
- Effet de la salinité testé à 35 °C (20 g.l<sup>-1</sup> NaCl)



- Influence de T sensible à partir de 20 MPa :  $\gamma$  ? lorsque T ?
- Effet de la salinité < aux incertitudes expérimentales
- $\gamma$  se stabilise à des valeurs significatives  $\approx$  de 25 mN.m<sup>-1</sup>

## Angles de contact minéral/eau/CO<sub>2</sub>

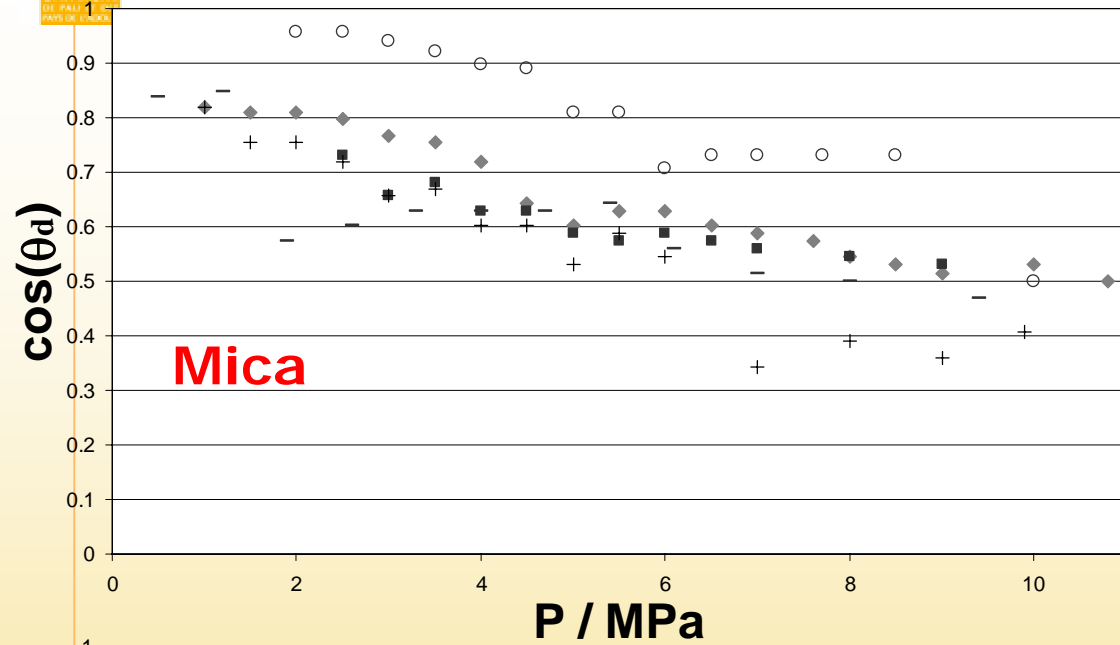
- Mesures sur mica muscovite et du quartz poli à 35 °C
- Pressions de 1 à 10 MPa
- Salinités de 10<sup>-2</sup> à 1 M NaCl



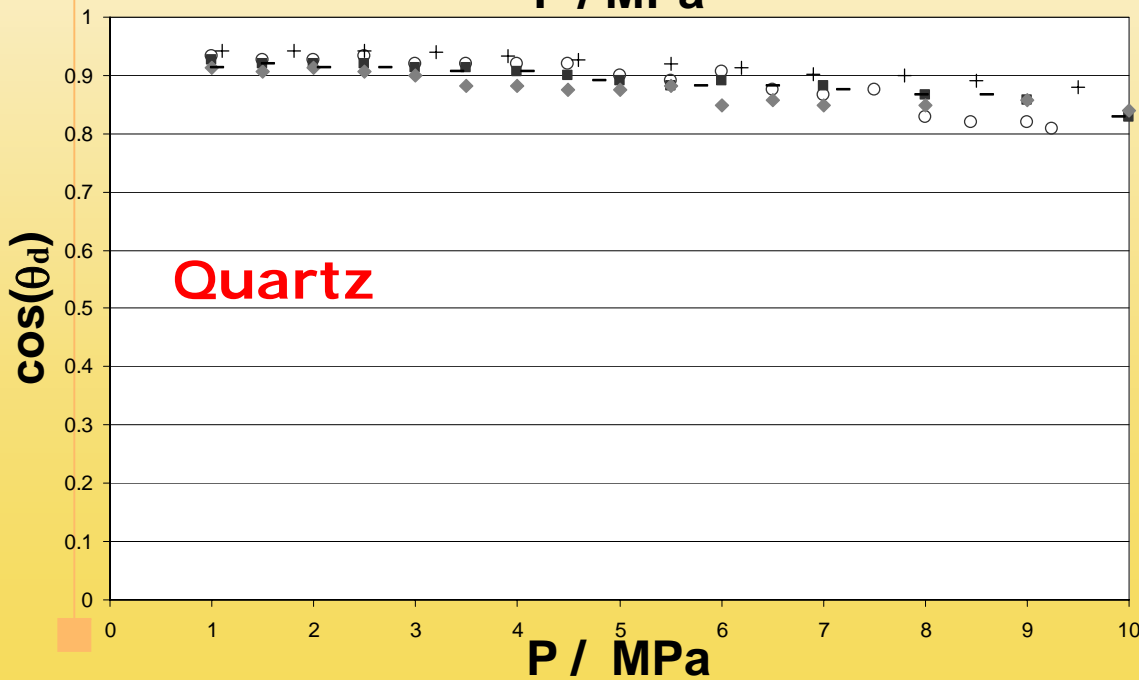
Angle de contact mica/CO<sub>2</sub>/saumure 0.5 M à 5.5 MPa



# Angles de contact: résultats



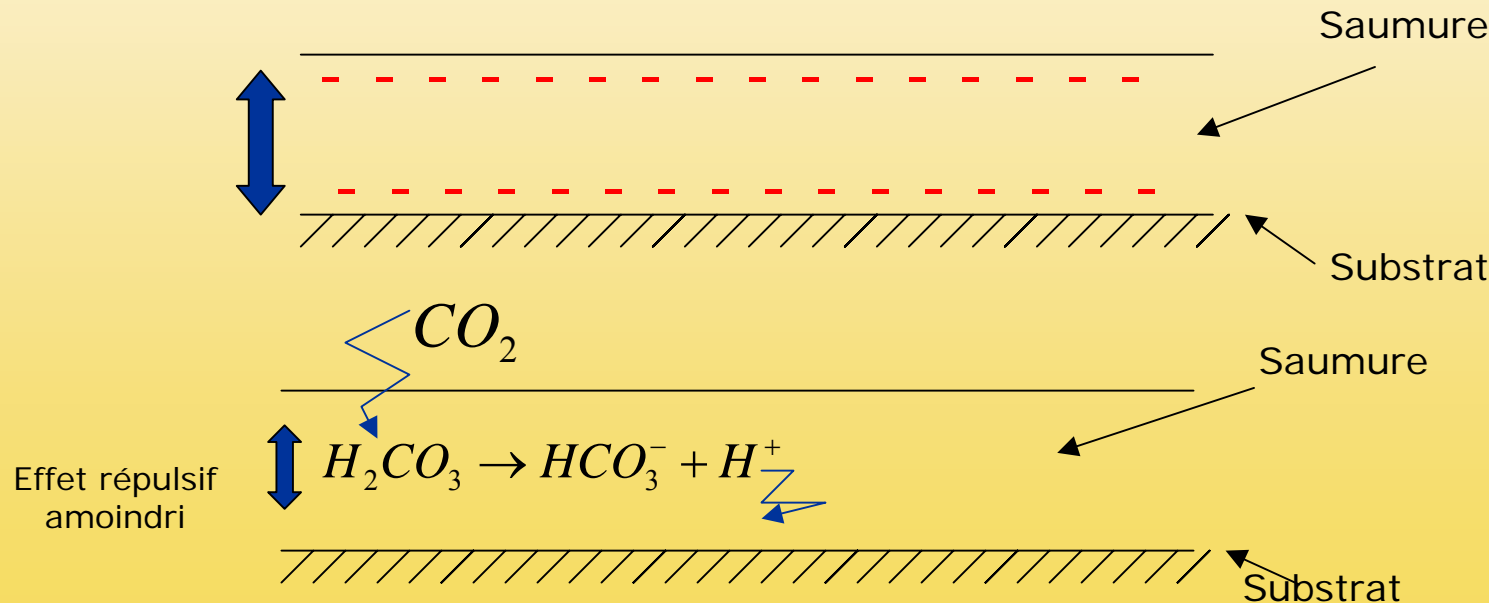
0.01 M	(-)
0.1 M	( )
0.2 M	(◆)
0.5 M	( )
1 M	(+)



- Altération plus sensible sur le mica (30°? 60°) que sur le quartz (20°? 30°).
- Effet de la salinité peu marqué.

# Interprétation

- La solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les saumures augmente avec la pression  $\Rightarrow$  le pH varie de 7 aux faibles pressions à  $\sim 3$  à 10 MPa.
- Les interfaces saumure/ $\text{CO}_2$  et saumure/minéral deviennent moins chargées (le point de charge nulle du mica et du quartz est autour de pH 2-3).
- Les forces électrostatiques répulsives s'affaiblissent facilitant le mouillage du  $\text{CO}_2$  par déstabilisation du film de saumure.



- Essai de modélisation dans le cadre de l'approche DLVO

## 2. Mesures directes de pression d'entrée



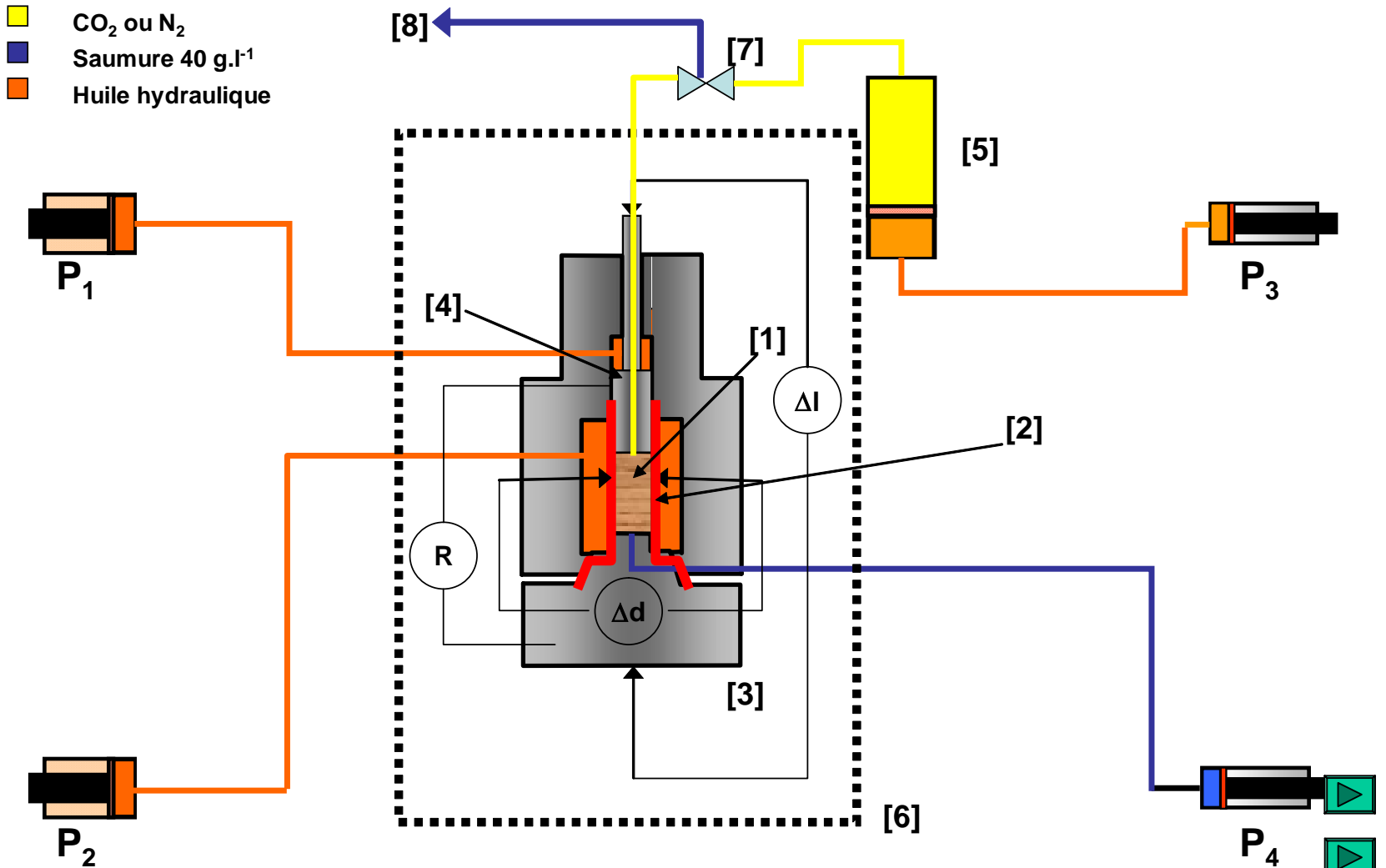
La mouillabilité à l'eau des roches réelles est-elle altérée de la même façon ?

Validité de la loi de Laplace ( $P_{ce} \approx \frac{2\gamma_{w,CO_2} \cos\theta}{R}$ ) pour des roches complexes?

- Argile consolidée provenant d'un site de stockage aquitain de CH<sub>4</sub> (côte de 512 mètres)
- Préservation de l'évaporation dès le carottage
- Analyse scanner préliminaire pour s'assurer de l'absence de fracturation (notamment due à la déplétion)



## Dispositif Labo. de Pétrophysique TOTAL



[1] Echantillon; [2] gaine viton; [3] Piston fixe; [4] Piston mobile; [5] Bouteille à piston

[6] Housse chauffante; P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub> circulation des fluides; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> Pompe axiales et radiales

### Plan d'expériences

- Deux échantillons issus d'une même carotte

- Sur chaque échantillon :

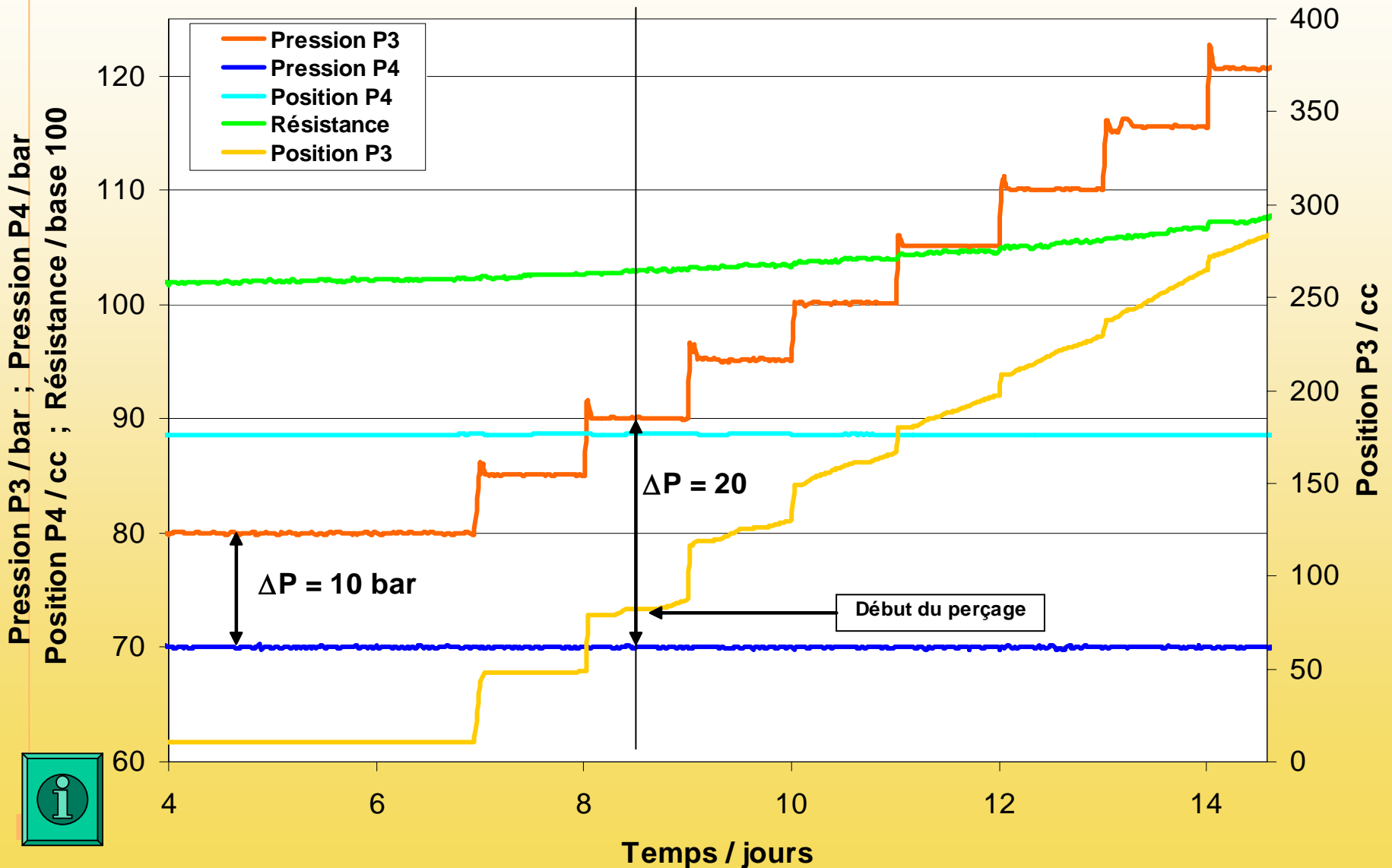
- Pression d'entrée à l'azote  $\longrightarrow R = \frac{2\gamma_{N_2/w}}{P_{ce,N_2}}$  (en supposant  $\theta_{N_2} \sim 0^\circ$ )

- Pression d'entrée au  $CO_2$   $\longrightarrow \cos \theta_{CO_2/w} \approx R \frac{P_{ce,CO_2}}{2\gamma_{CO_2/w}} \approx \frac{P_{ce,CO_2}}{P_{ce,N_2}} \frac{\gamma_{N_2/w}}{\gamma_{CO_2/w}}$

- Pression d'entrée à l'azote  $\longrightarrow R$  altéré par le  $CO_2$  ?

- Pression d'entrée au  $CO_2$  (2<sup>eme</sup> échantillon)

## Exemple d'acquisition (2<sup>ème</sup> échantillon, 2<sup>nd</sup> test au CO<sub>2</sub>)



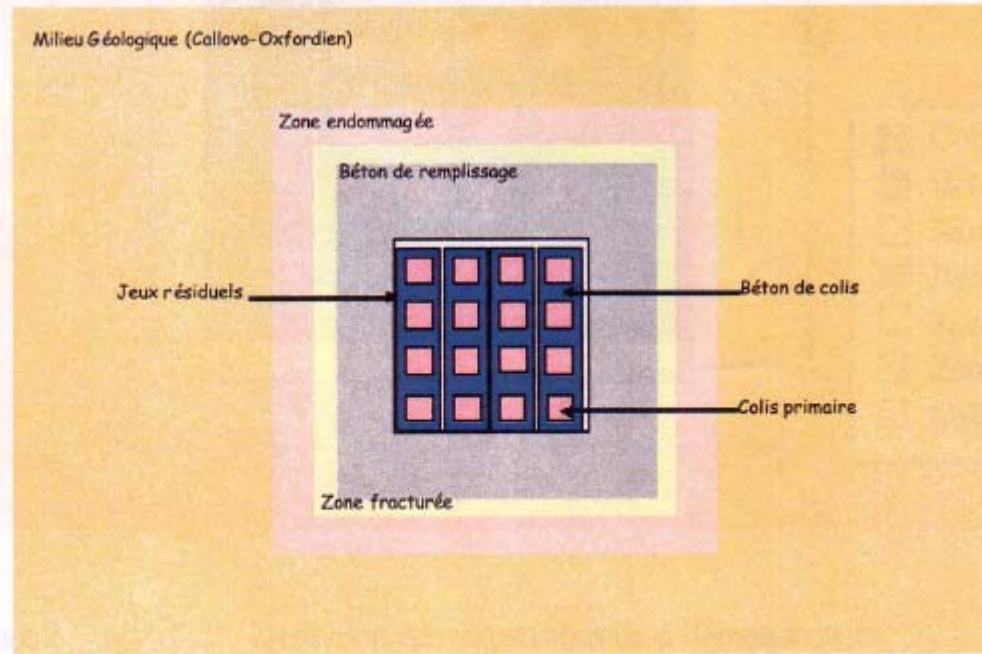
# Résultats des travaux sur le CO<sub>2</sub> (et H<sub>2</sub>S: en cours)

Perte d'étanchéité capillaire due:

- à une faible tension interfaciale eau/CO<sub>2</sub>:  
25 mN/m vs. 70 mNm
- à une moindre mouillabilité à l'eau en  
présence de CO<sub>2</sub>:  $\cos(\theta) < 1$

- Rappels sur le piégeage et les fuites de fluides (hydrocarbures) par les barrières naturelles (couvertures)
  - le piégeage sous la couverture: un effet capillaire
  - deux modes de fuites par la couverture : par rupture de l'étanchéité capillaire et par fracturation
- Travaux en cours réalisés dans le cadre du stockage géologique des gaz acides (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) sur les conditions de rupture de l'étanchéité capillaire.
- **Quels enseignements/voies de recherche en tirer pour le comportement de gaz issus de la décomposition de déchets radioactifs ?**

# Cas de l'alvéole de déchets B



*Figure 1* *Vue en coupe verticale d'une alvéole de déchets B*

- Le « réservoir » perméable contenant les gaz (principalement H<sub>2</sub>) et de l'eau :  $10^{-18} < K(m^2) < 10^{-12}$
- La « couverture » argileuse (COX) saturée en eau:  
 $5.10^{-21} < k(m^2) < 5.10^{-20}$

## Que vaut la pression capillaire d'entrée du gaz (essentiellement H<sub>2</sub>) dans le COX ?

$$P_{ce} = 2 \frac{\gamma_{w, H_2}}{R} \cos \theta$$

Il n'existe ni données de tensions interfaciales eau/H<sub>2</sub>, ni données de mouillabilité aux conditions T (env. 30°C) et P (env. 10-15 MPa) .

Néanmoins:

- H<sub>2</sub> est très peu soluble dans l'eau: la mouillabilité franche à l'eau du COX ne devrait donc pas être altérée:  $\cos(\theta) \sim 1$
- Par examen de gaz "proches" de H<sub>2</sub>, la tension interfaciale eau/H<sub>2</sub> est environ égale à la tension de surface de l'eau

# Données de tensions interfaciales eau/gaz pour des gaz « proches » de H<sub>2</sub>

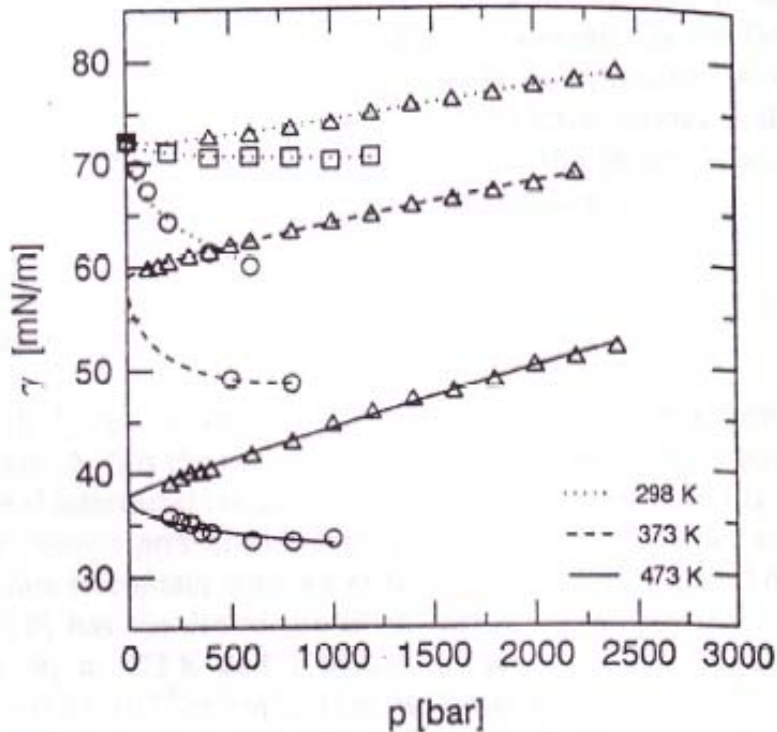


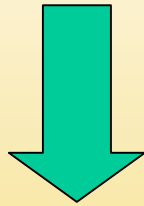
Fig. 6  
Interfacial tension  $\gamma$  in dependence of pressure  $p$  at constant temperatures for water in contact with the noble gases argon ( $\circ$ ), neon ( $\square$ ), and helium ( $\triangle$ )

H<sub>2</sub> ( $T_c = 33$  K,  $P_c = 1,3$  MPa) est intermédiaire entre l'He ( $T_c = 5$  K,  $P_c = 0,2$  MPa) et Ne ( $T_c = 44$  K,  $P_c = 2,8$  MPa)

$$\gamma_{wg} \sim 70 \text{ mN/m}$$



- $\cos(\theta) \sim 1$
- $\gamma_{w,H_2} \sim 0,07 \text{ N/m}$
- $R \sim (8k\tau/\phi)^{1/2} \sim (8 \times 10^{-20} \times 2 / 0,15)^{1/2}$



$$P_{ce} \approx 2 \frac{\gamma_{w, H_2}}{R} \cos \theta \approx 150 \text{ MPa}$$

ce qui est une valeur élevée, supérieure au  $P_r \sim 15 \text{ MPa}$  donné par l'ANDRA, et probablement supérieure à la pression de facturation  $P_f$

## Quelques voies d'études:

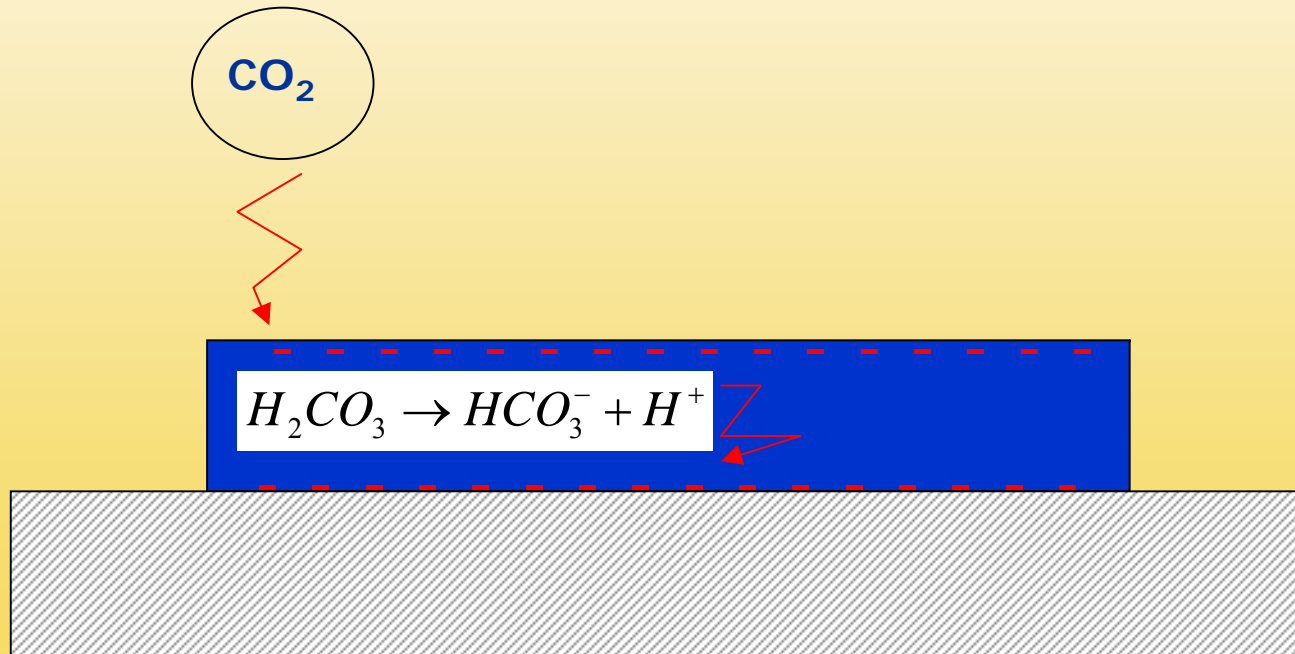
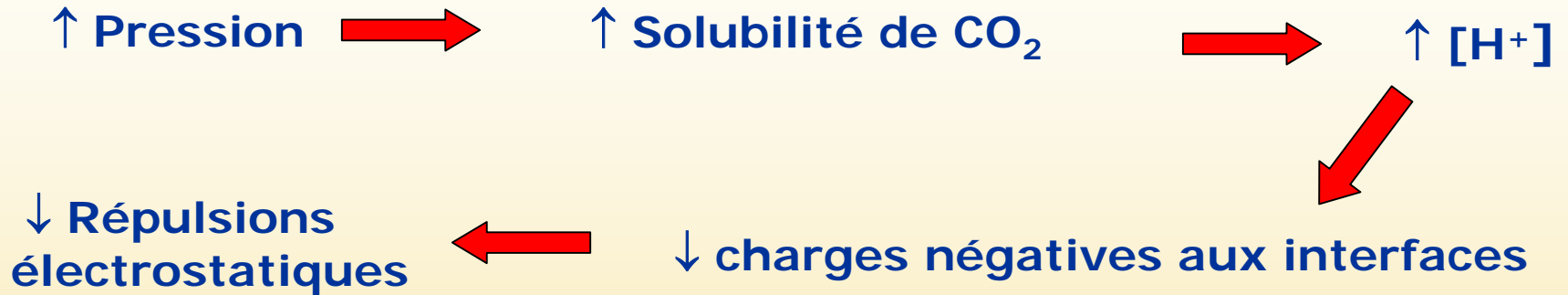
- autres gaz que H2 ? (effet non linéaire sur la tension interfaciale eau/gaz)
- COX : mesures directes des pressions de fracturation et de perçage capillaire par H2
- COX : exploitation d'éventuelles mesures de perçage au CO2 (et d'autres gaz) sur des échantillons similaires (cf. Krooss et al., Geofluids 2004; Li et al., Geofluids, 2005) et celles à venir dans le cadre du projet ANR Géocarbone Intégrité:

$$P_{ce,H2} \approx P_{ce,CO2} \frac{\gamma_{w,H2} \cos \theta_{H2}}{\gamma_{w,CO2} \cos \theta_{CO2}}$$



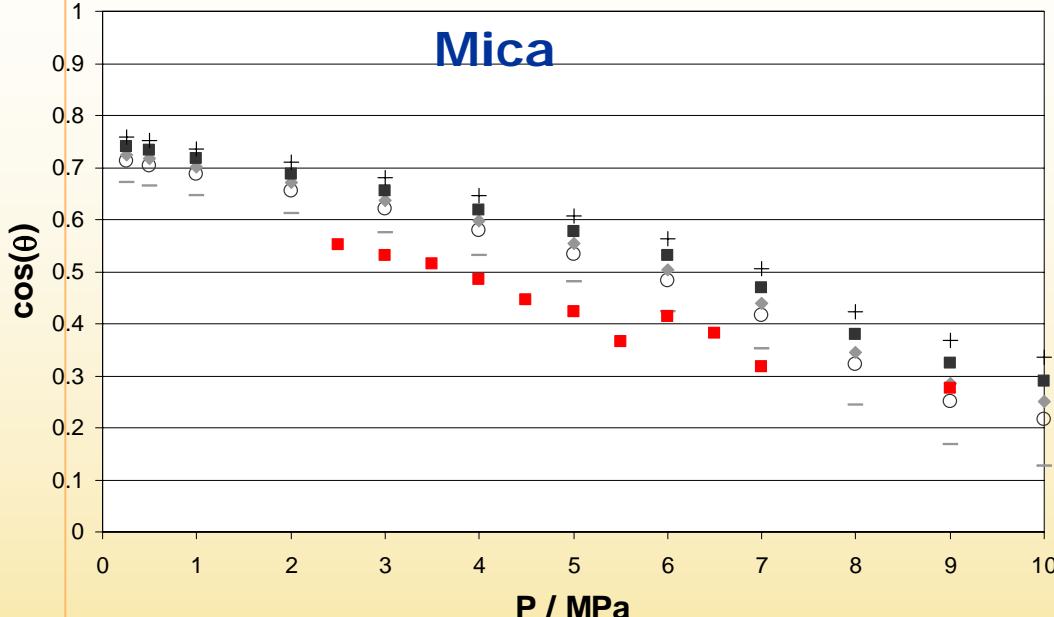
## 2.2 Angle de contact à la ligne triple roche/saumure/CO<sub>2</sub>

### Modélisation

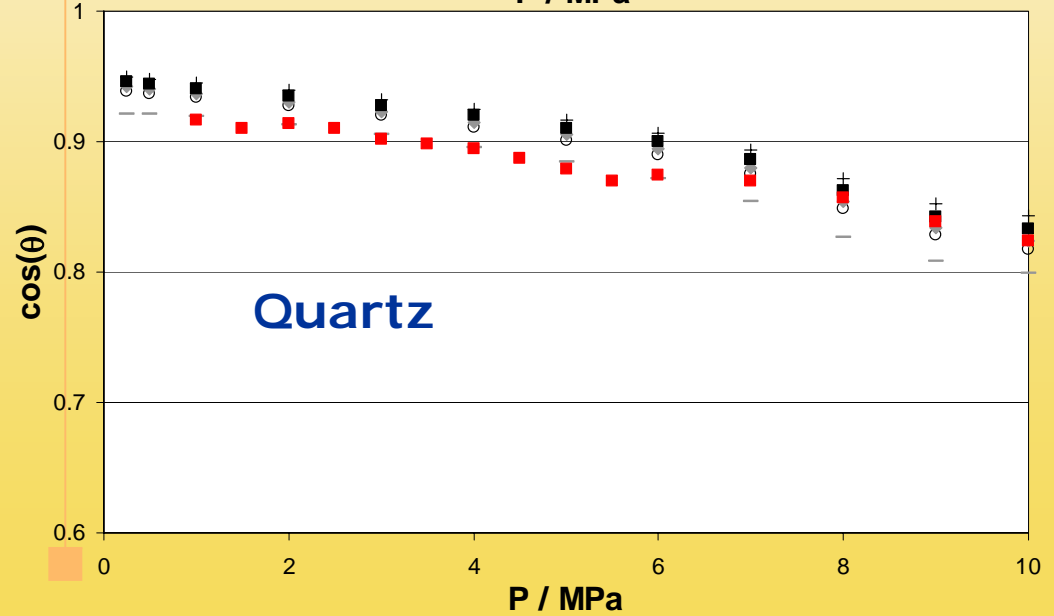




## Modélisation



0.01 M	(-)
0.1 M	( )
0.2 M	(◇)
0.5 M	( )
0.5 M	( ) Exp.
1 M	(+)



- Evolution avec la pression bien retanscrite
- Effet de la salinité peu marqué
- **Modèle non prédictif : des mesures sont nécessaires**

## 2. Fuites par perçage capillaire du CO<sub>2</sub>

$P_{ce}$  est à priori contrôlée par deux paramètres :

$$P_{ce} \approx \frac{2\gamma_{w,CO_2} \cos\theta}{R}$$

2.1 Tension interfaciale saumure/CO<sub>2</sub>

2.2 Angle de contact à la ligne triple  
roche/saumure/CO<sub>2</sub>

2.3 Mesures directes de pression d'entrée



### But

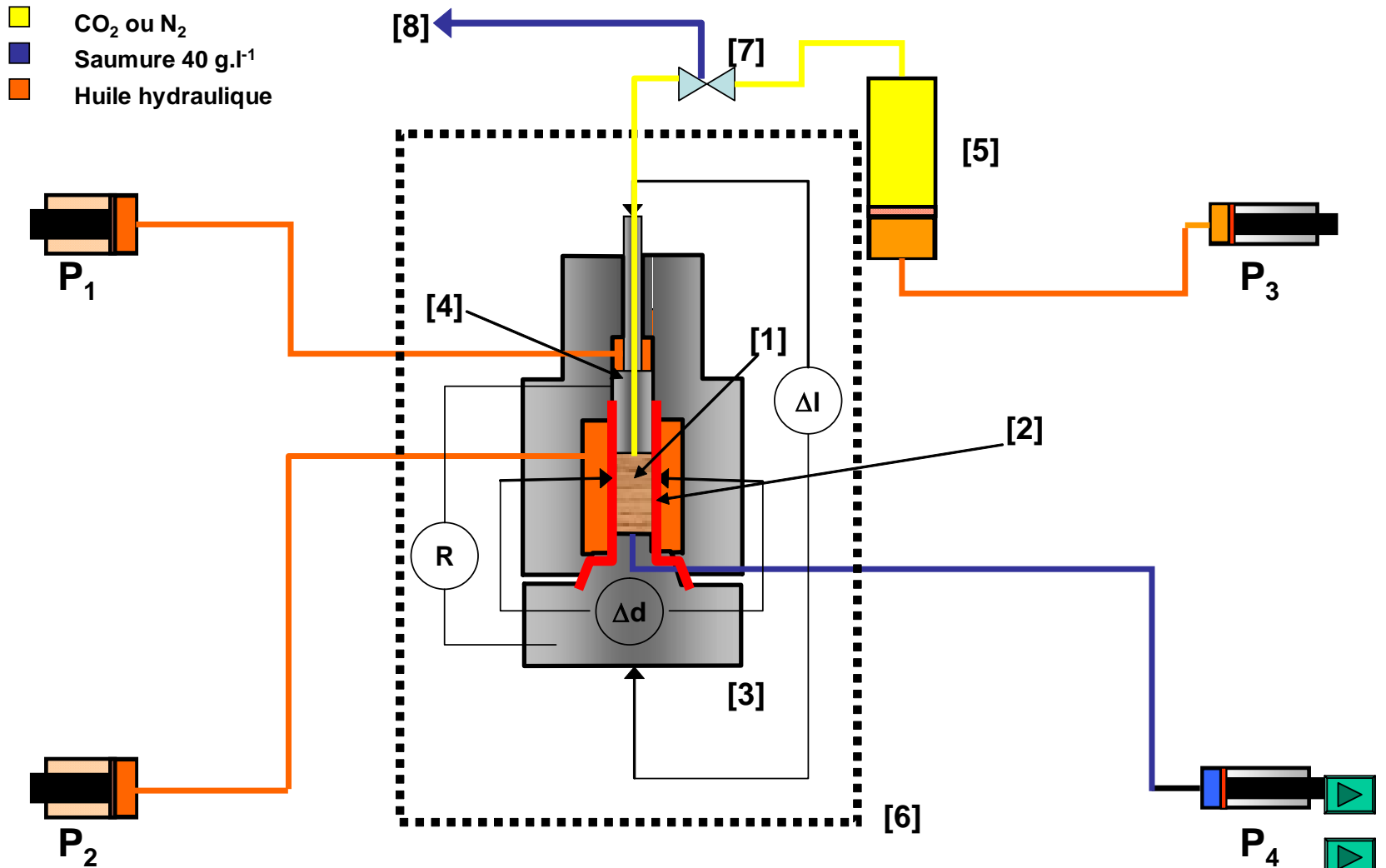
La mouillabilité à l'eau des roches réelles est-elle altérée de la même façon ?

Validité de la loi de Laplace ( $P_{ce} \approx \frac{2\gamma_{w,CO_2} \cos\theta}{R}$ ) pour des roches complexes?

- Argile consolidée provenant d'un site de stockage aquitain de  $CH_4$  (côte de 512 mètres)
- Préservation de l'évaporation dès le carottage
- Analyse scanner préliminaire pour s'assurer de l'absence de fracturation (notamment due à la déplétion)

## 2.3 Mesures directes de pression d'entrée

### Dispositif Labo. de Pétrophysique TOTAL



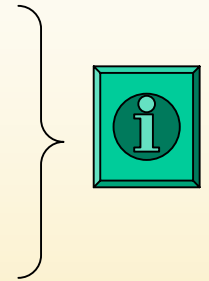
[1] Echantillon; [2] gaine viton; [3] Piston fixe; [4] Piston mobile; [5] Bouteille à piston

[6] Housse chauffante; P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub> circulation des fluides; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> Pompes axiales et radiales

## 2.3 Mesures directes de pression d'entrée

### Plan d'expériences

- Deux échantillons issus d'une même carotte
- Pression de pore ( $P_4$ ) = 2.5 MPa sur le 1<sup>er</sup> échantillon
- = 7.0 MPa sur le 2<sup>nd</sup>



- Sur chaque échantillon :

- Pression d'entrée à l'azote  $\longrightarrow R = \frac{2\gamma_{N_2/w}}{P_{ce,N_2}}$  (en supposant  $\theta_{N_2} \sim 0^\circ$ )

- Pression d'entrée au  $CO_2$   $\longrightarrow \cos \theta_{CO_2/w} \approx R \frac{P_{ce,CO_2}}{2\gamma_{CO_2/w}} \approx \frac{P_{ce,CO_2}}{P_{ce,N_2}} \frac{\gamma_{N_2/w}}{\gamma_{CO_2/w}}$

- Pression d'entrée à l'azote  $\longrightarrow R$  altéré par le  $CO_2$  ?

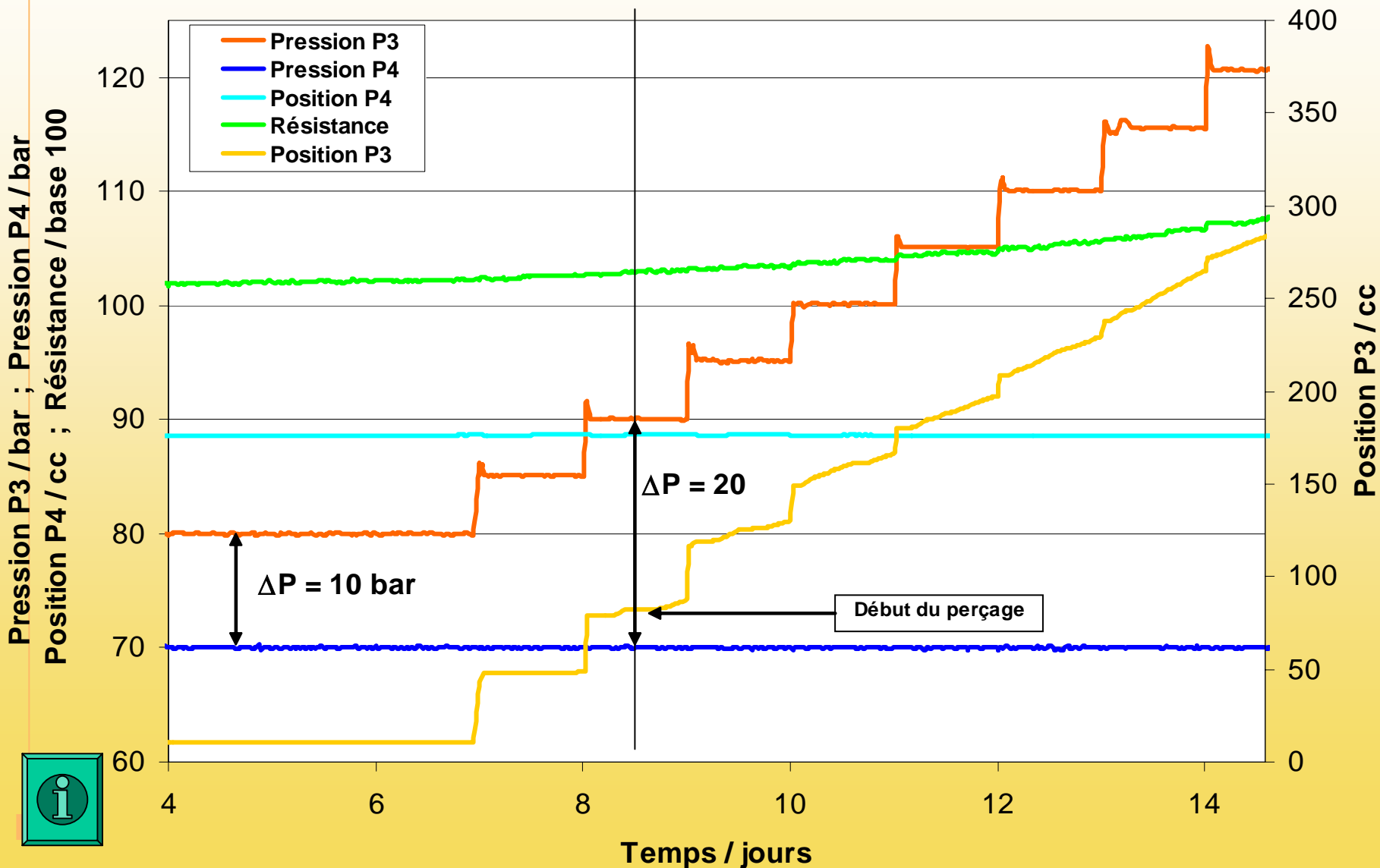
- Pression d'entrée au  $CO_2$  (2<sup>eme</sup> échantillon)



## 2.3 Mesures directes de pression d'entrée

### Exemple d'acquisition

(2<sup>ème</sup> échantillon, 2<sup>nd</sup> test au CO<sub>2</sub>)

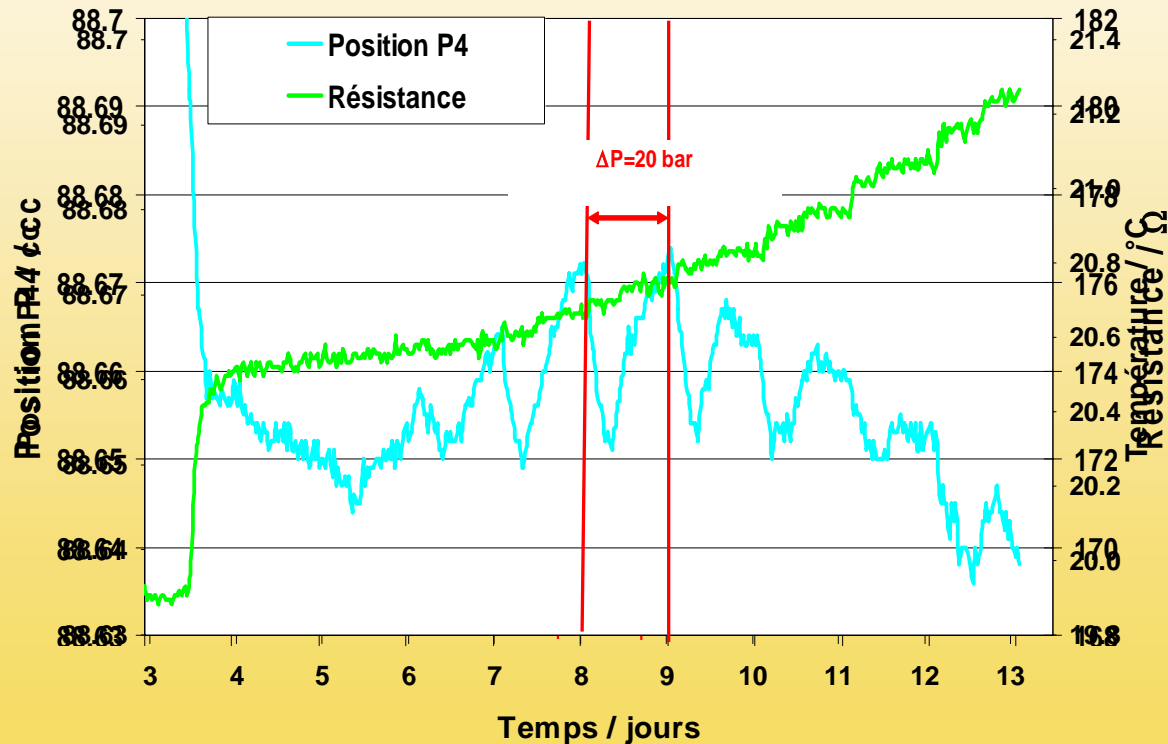
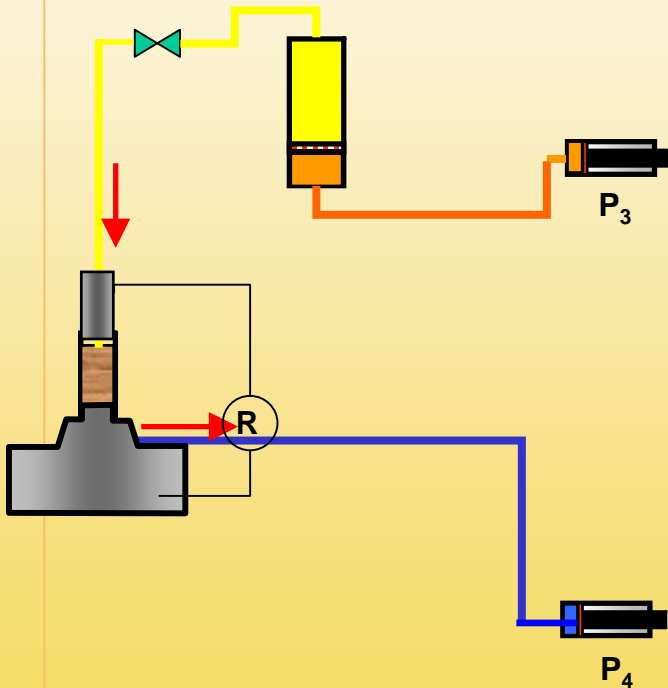


## 2.3 Mesures directes de pression d'entrée

### Indentification de la pression d'entrée

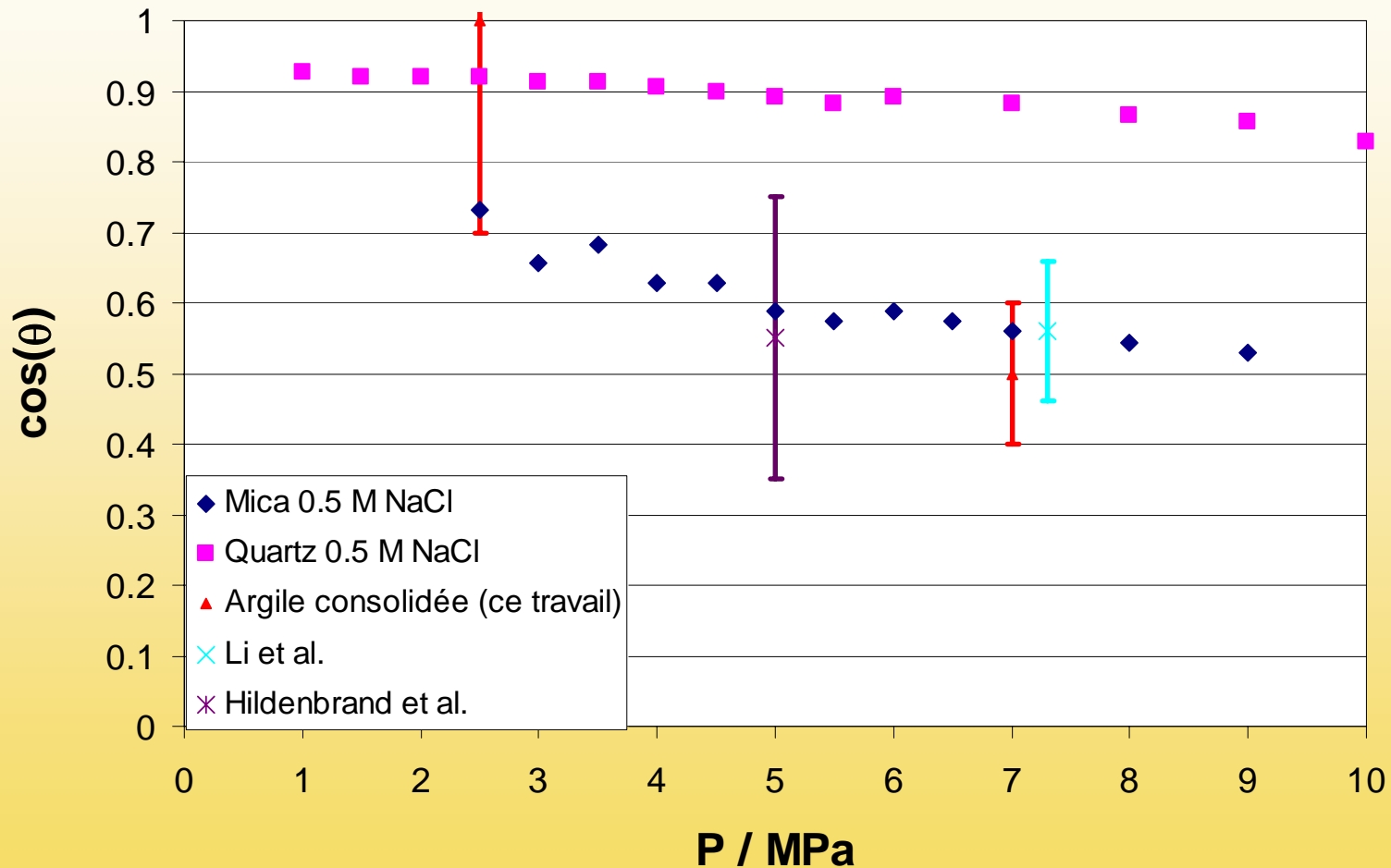
A priori, 3 indicateurs :

- Avancée de la pompe  $P_3$  (le gaz entre dans l'échantillon)
- Recul de la pompe  $P_4$  (l'eau est chassée de l'échantillon)
- Augmentation de la résistance électrique (gaz moins conducteur que l'eau)



## 2.3 Mesures directes de pression d'entrée

### Identification des angles de contact





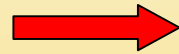
### Bilan

- Expériences difficiles et longues : 10 mois en continu
- Difficultés à choisir un paramètre de mesure fiable
- L'indentification des pressions d'entrée reste très intuitive et d'autres interprétations sont possibles



**Incertitudes importantes**

- L'écart entre  $P_{ce}$  à 2.5 et 7 MPa ne peut s'expliquer par une simple variation de  $\gamma$



**Altération la mouillabilité avec la pression**

- Résultats difficilement extrapolables aux mesures réalisées sur mica et quartz
  - incertitudes expérimentales
  - roches modèles  $\neq$  roches réelles

**PARTIE TRES OUVERTE**



### Perspectives

- **Améliorations techniques** : meilleure régulation thermique, utilisation d'un gaine CO2-proof
- **Retraiter les données en filtrant les variations de volume dues aux fluctuations thermiques**
- **Procédure d'identification des  $P_{ce}$  plus impartiale**
- **Tester de nouvelles roches et tenter des analogies avec des mesures d'angle de contact**

# 1. Diffusion moléculaire du CO<sub>2</sub>

## 2. Fuites par perçage capillaire

2.1 Détermination des tensions interfaciales eau/CO<sub>2</sub>

2.2 Détermination des angles de contact eau/CO<sub>2</sub>/substrat minéral

2.3 Mesures directes de pression d'entrée

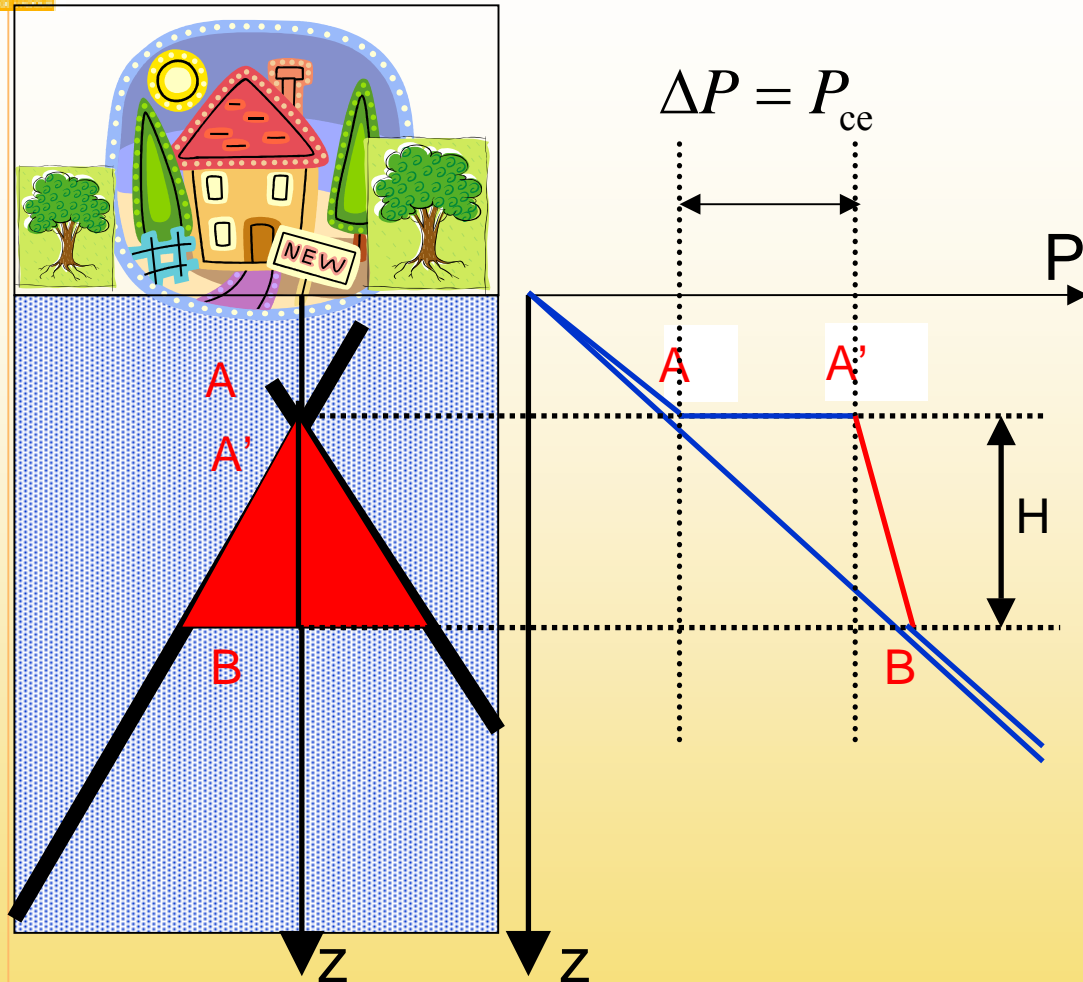
## 3. Conséquences sur les capacités de stockage

3.1 Stockage en aquifère

3.2 Cas des réservoirs à gaz déplétés

## 4. Conclusions et Perspectives

# 3.1 Stockage en aquifère



Couverture, loi de Laplace

$$P_{A',CO_2} - P_{A,H_2O} = P_{ce}$$

En B, interface plane

$$P_{B,CO_2} - P_{B,H_2O} = 0$$

Loi de l'hydrostatique

$$P_{A',CO_2} = P_B - \int_B^A \rho_{CO_2} g dz$$

$$P_{A,H_2O} = P_B - \int_B^A \rho_{H_2O} g dz$$

$$P_{ce} = \int_B^A \Delta \rho g dz \approx \Delta \rho g H$$

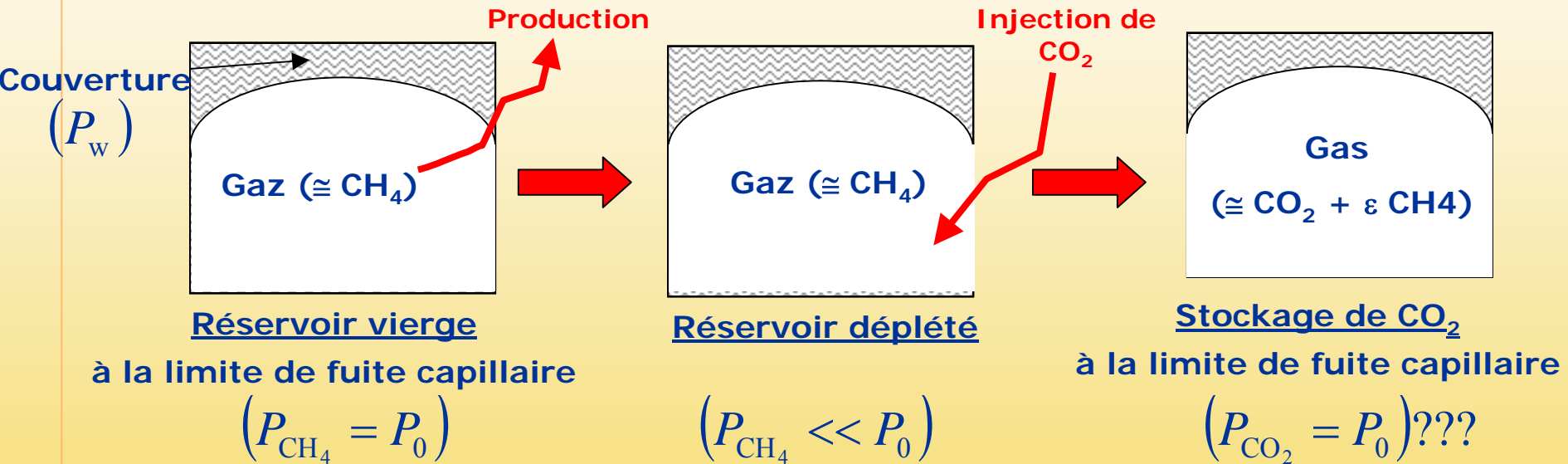
$$H = \frac{P_{ce}}{\Delta \rho g}$$





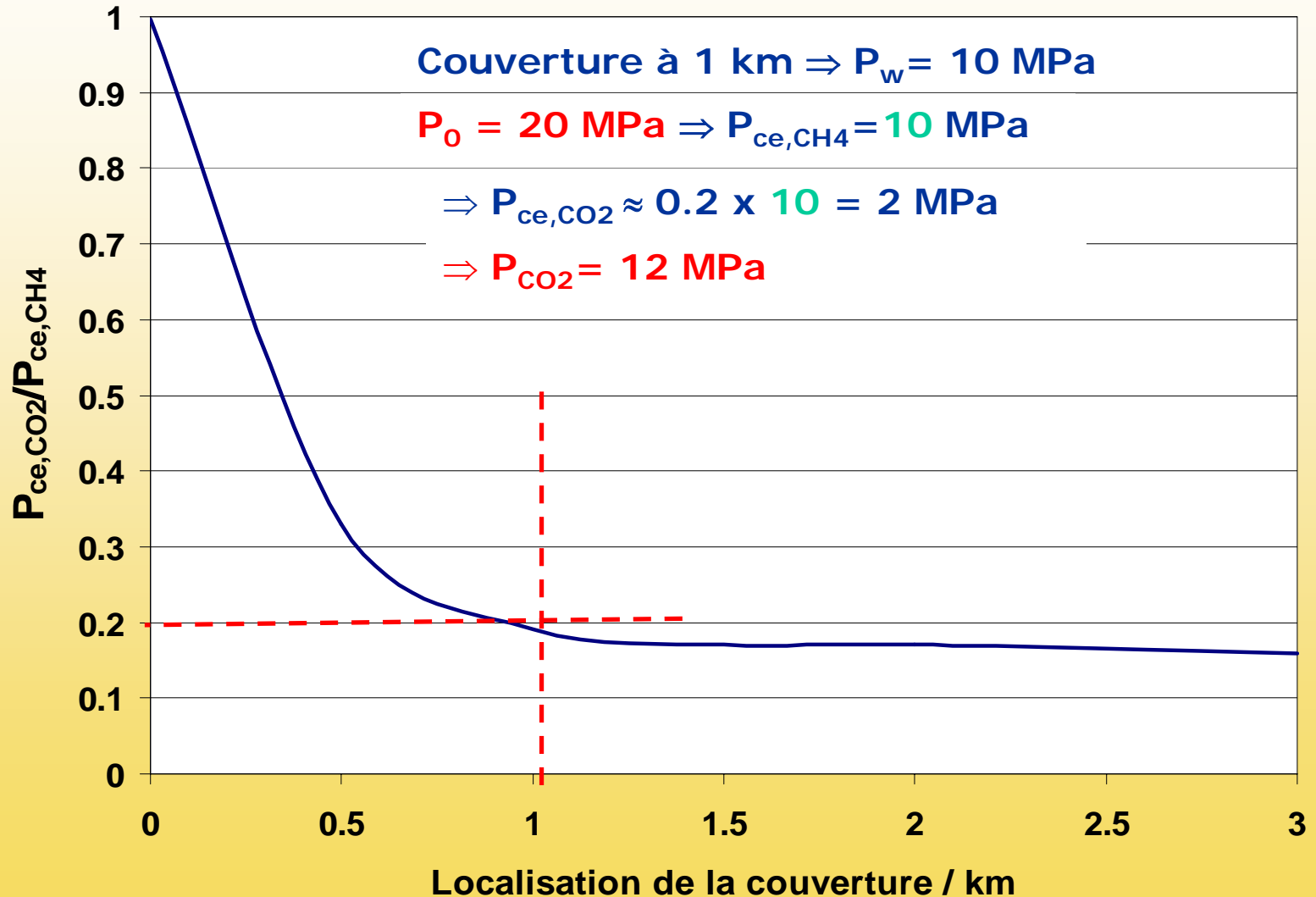
## 3.2 Cas des réservoirs à gaz déplétés

Peut-on recomprimer un champ à gaz jusqu'à sa pression initiale ?



## 3.2 Cas des réservoirs à gaz déplétés

Peut-on recomprimer un champ à gaz jusqu'à sa pression initiale ?



# **1. Diffusion moléculaire du CO<sub>2</sub>**

## **2. Fuites par perçage capillaire**

2.1 Détermination des tensions interfaciales eau/CO<sub>2</sub>

2.2 Détermination des angles de contact eau/CO<sub>2</sub>/substrat minéral

2.3 Mesures directes de pression d'entrée

## **3. Conséquences sur les capacités de stockage**

3.1 Stockage en aquifère

3.2 Cas des réservoirs à gaz déplétés

## **4. Conclusions et Perspectives**

## 4. Conclusions et Perspectives

2 types de fuite envisagés :



**Fuites par diffusion dans le milieu aqueux environnant**

- Mise en place d'un dispositif expérimental HP
- Acquisition de D de 4 à 40 MPa
- **Vitesses de fuite limitées**

**Fuites par rupture de l'étanchéité capillaire de la couverture**

- 3 études expérimentales
  - Tension interfaciales
  - Angle de contact sur des surfaces « idéales »
  - Pressions d'entrée dans des roches « réelles »
- Une modélisation DLVO des angles de contact explique l'évolution avec P mais n'est pas prédictive.
- Difficultés de corréler  $\theta$  avec les mesures de pressions d'entrée

- Amélioration de la modélisation des angles de contact
- Tester d'autres substrats modèles pour en caler les paramètres
- Lois de mélange de façon à prédire les pressions d'entrée dans des roches de couverture
- Thèse SIFRE LFC-TOTAL : H<sub>2</sub>S
- Réactivité des réservoirs : post-doc

**MERCI DE VOTRE  
ATTENTION**