

# Géochimie du stockage géologique du CO<sub>2</sub> outils d'études des risques de remobilisation des métaux lourds

Philippe Gombert, Jean Rillard

► **To cite this version:**

Philippe Gombert, Jean Rillard. Géochimie du stockage géologique du CO<sub>2</sub> outils d'études des risques de remobilisation des métaux lourds. Rapport Scientifique INERIS, 2012, 2011-2012, pp.57-59. ineris-01869425

**HAL Id: ineris-01869425**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-01869425>**

Submitted on 6 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Contributeurs



Philippe Gombert



Jean Rillard

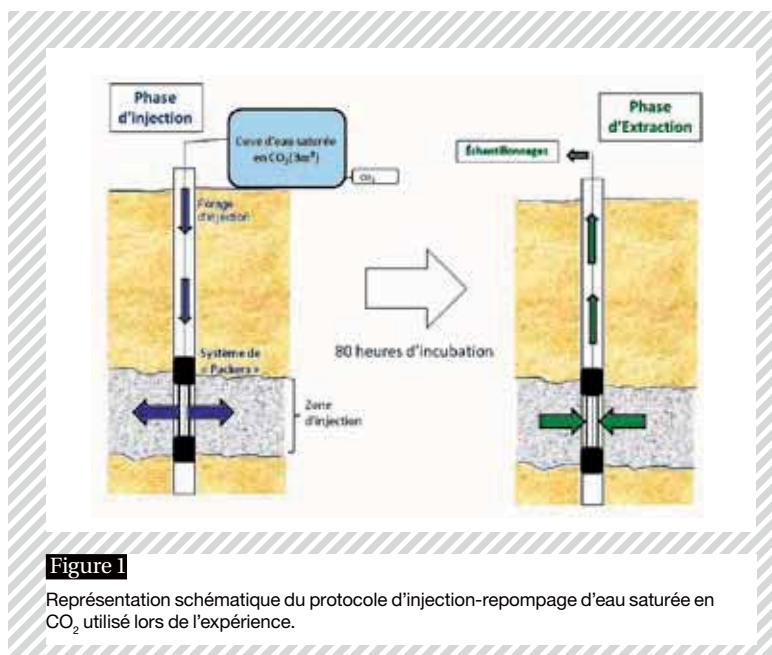


Figure 1

Représentation schématique du protocole d'injection-repompage d'eau saturée en  $\text{CO}_2$  utilisé lors de l'expérience.

## GÉOCHIMIE DU STOCKAGE GÉOLOGIQUE DU $\text{CO}_2$

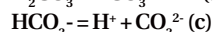
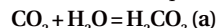
### OUTILS D'ÉTUDES DES RISQUES DE REMOBILISATION DES MÉTAUX LOURDS

Le stockage géologique du  $\text{CO}_2$  est l'une des solutions envisagées pour limiter l'accumulation de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère. La technique consiste à capter le  $\text{CO}_2$  auprès des sources d'émissions concentrées (centrales thermiques, chaufferies, cimenteries, etc.), à le transporter, puis à l'injecter dans des roches réservoirs profondes où il devra rester isolé de la surface pendant plusieurs milliers d'années. Les sites de stockage ciblés sont principalement des « aquifères salins profonds », qui sont des réservoirs d'eau profonde à forte salinité (ou « saumure »), non utilisable pour l'eau potable, ainsi que d'anciens réservoirs d'hydrocarbures épuisés ou encore des couches de charbon, du fait de leur grande capacité d'absorption du  $\text{CO}_2$ . Dans le cas des aquifères salins profonds, option étudiée ici, le stockage de  $\text{CO}_2$  s'effectue à la fois par un piégeage mécanique au sein du réservoir étanche, mais également par interactions physico-chimiques entre l'eau en place et la roche réservoir. Ces interactions  $\text{CO}_2$ -eau-roche piègent du  $\text{CO}_2$  par dissolution et par précipitation de nouveaux minéraux. Ces processus sont dépendants de nombreux paramètres intrinsèques du réservoir profond tels que la pression, la température, la porosité, la perméabilité, la composition minéralogique de la roche réservoir, la composition chimique de l'eau, etc.

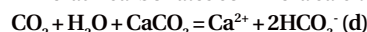
Dans ce contexte, l'INERIS étudie les risques liés à cette technologie émergente [A] [B].

#### Géochimie du système $\text{CO}_2$ -eau-roche

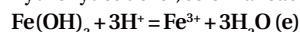
La dissolution du  $\text{CO}_2$  dans l'eau engendre une acidification du milieu par production d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  selon les réactions chimiques (a), (b) et (c).



L'acidification du milieu, qui résulte de la dissolution du  $\text{CO}_2$ , engendre la dissolution de certains minéraux, notamment les minéraux carbonatés comme la calcite selon la réaction (d).



Ce type de réaction – qui peut se produire avec d'autres minéraux carbonatés comme la dolomite (Ca, Mg), la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) [C], la cérusite (Pb), etc. – est à l'origine de la libération de nombreux éléments chimiques dans la phase aqueuse du réservoir. Cette dissolution pourra également concerner d'autres minéraux contenant des métaux, par exemple des hydroxydes de fer, selon la réaction (e).



Les hydroxydes de fer et d'autres minéraux, comme les argiles et les minéraux sulfurés, peuvent contenir des métaux lourds potentiellement toxiques (As, Pb, Zn, Cu, U, etc.). Leur dissolution pourra donc engendrer une libération de ces éléments dans l'eau du réservoir [D] [E].

En effet, des expériences antérieures ont montré que l'injection de  $\text{CO}_2$  en aquifère salin profond pouvait engendrer de fortes augmentations en métaux dissous tels que le fer (Fe) et le manganèse (Mn) dans la saumure profonde [F]. De plus, l'analyse des analogues naturels que sont les eaux profondes naturellement riches en  $\text{CO}_2$  (sources hydrothermales) montre la présence de concentrations significatives en métaux [G] [H]. Cette mise en solution de métaux dans l'eau profonde peut engendrer un risque en cas de migration de cette eau en dehors du réservoir de stockage : il s'agit donc d'un risque potentiel à long terme pour la ressource en eau souterraine. ▶



Photo 1

Filtration et conditionnement *in situ* des échantillons sous azote.



Photo 2

Mise en place de la colonne d'injection dans le forage.

## Références

- ④ Poirot N., Thoraval A., Gombert P. *Synthèse de l'état des connaissances sur les risques liés au stockage géologique du CO<sub>2</sub>*. Rapport INERIS DRS-08-95145-11842A, 2008.
- ⑤ Gombert P., Farret R., Lahaie F. *Adaptation des outils d'analyse de risques aux futurs complexes de stockage géologique de CO<sub>2</sub>*. Tunnels et ouvrages souterrains, n° 213, mai-juin 2009, pp. 142-153.
- ⑥ Bénézet P., Golubev S., Dandurand J.-L., Schott J. *Détermination du produit de solubilité de la sidérite (FeCO<sub>3</sub>) et de sa cinétique de dissolution en fonction de la température et de la pression de CO<sub>2</sub>*. Séminaire « Captage et stockage du CO<sub>2</sub> », 12-13 décembre 2007, Pau, pp. 18-19.
- ⑦ Knauss K. G., Johnson J. W., Steefel C. *Evaluation of the impact of CO<sub>2</sub> co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO<sub>2</sub>*. Chemical Geology, 2005, vol. 217, 3-4, pp. 339-350.
- ⑧ Wang F., Jaffe R. *Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO<sub>2</sub> releases from deep formations, effect of dissolution kinetics*. Energy conversion and management, 2004, 45, pp. 2833-2844.
- ⑨ Kharaka Y. K., Cole D. R., Hovorka S. D., Gunter W. D., Knauss K. G., Freifeld B. M. *Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO<sub>2</sub> injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins*. Geology, 2006, 34, pp. 577-580.
- ⑩ GIEC. *Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. Résumé à l'intention des décideurs et résumé technique*. Rapport spécial du GIEC, 2005, 66 p.
- ⑪ Rillard J. *Les fluides hydrothermaux continentaux comme analogues naturels de fuite de fluides profonds riches en CO<sub>2</sub>: synthèse bibliographique*. Rapport INERIS DRS-10-100887-09969A, 2010.
- ⑫ Rillard J., Toulhoat P., Gombert P. *Enseignements tirés de l'étude des éléments traces dans les sources carbogazeuses pour le stockage géologique du CO<sub>2</sub>*. Résumés de la 23<sup>e</sup> Réunion des sciences de la Terre, Bordeaux, 25-29 octobre 2010, pp. 247-248.
- ⑬ Rillard J., Gombert P., Zuddas P. *Impact of CO<sub>2</sub> injection on groundwater chemistry and trace elements behavior: results from a field experiment*. European Mineralogy Conference, septembre 2012, Francfort (Allemagne).
- ⑭ Little M. G., Jackson R. B. *Potential impacts of leakage from deep CO<sub>2</sub> geosequestration on overlying freshwater aquifers*. Environmental Science and Technology, 2010, 44 (23) pp. 9225-9232.

## Notes

1. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.
2. Inductively coupled plasma atomic mass spectrometry.

➔ Dans ce contexte, l'étude du comportement des métaux dans les processus d'interactions CO<sub>2</sub>-eau-roche apparaît primordiale pour envisager le stockage géologique du CO<sub>2</sub> comme une solution viable à long terme [1] [2].

## Protocole, matériel et méthode

Afin d'étudier le comportement des métaux intervenant dans ces processus d'interactions, une expérience d'injection d'eau saturée en CO<sub>2</sub> a été effectuée dans un aquifère contenu dans des terrains naturellement riches en métaux (Fe, Mn, Zn, As, Mo, Ba, U, etc.). L'expérience a consisté à injecter 3 m<sup>3</sup> d'eau saturée en CO<sub>2</sub> dans un forage à 56 mètres de profondeur. La solution injectée a été laissée en contact avec le milieu pendant quatre-vingts heures, puis a été pompée pendant soixante-douze heures **figure 1** et **photo 2**. Une analyse physico-chimique précise des eaux avant et après injection a été effectuée afin d'analyser et de quantifier les perturbations engendrées par l'injection d'eau saturée en CO<sub>2</sub>. À noter que la phase de repompage a été poursuivie jusqu'à ce que l'eau pompée soit revenue à sa composition chimique initiale, afin de récupérer l'intégralité de la perturbation générée par l'injection du mélange eau-CO<sub>2</sub>. Un suivi en continu des paramètres physico-chimiques (pH, température, redox, oxygène dissous) a été réalisé pendant les phases d'injections et de repompage. Des mesures de Fe<sup>2+</sup> par spectrophotométrie et des dosages à l'acide de la capacité tampon des eaux (alcalinité) ont également été effectués directement sur le terrain. Enfin, des échantillons ont été pris à intervalles réguliers pour des analyses ultérieures d'éléments traces suivant un protocole de filtration et d'acidification sous azote dans le but d'éviter toute mise en contact des échantillons avec l'atmosphère ou toutes autres pollutions externes **photo 1**.

Ces échantillons ont ensuite fait l'objet de trois séries d'analyses effectuées au laboratoire RESA (Ressources analytiques) de la Direction des risques chroniques de l'INERIS : par chromatographie ionique pour les cations et anions majeurs (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>), par ICPAES<sup>1</sup> pour les mesures de Si, Fe, Mn et U et, enfin, par ICPMS<sup>2</sup> pour les mesures de Al, Zn, Pb, Cu, As, B, Ba, Mo, Sr.

**Tableau 1** - Synthèse des principaux facteurs d'enrichissement mesurés lors de l'expérience d'injection du mélange eau-CO<sub>2</sub> en aquifère.

		Facteurs d'enrichissement après injection de CO <sub>2</sub>
Éléments majeurs	Mg	× 1,5
	Ca	× 1,5
	Si	× 1,5
Éléments traces métalliques	Zn	× 25
	Fe	× 13
	Mn	× 5
	Al	× 3
	As	× 2
	B	× 2
	Ba	× 1,5
	Rb	× 1,5
Alcalino-terreux	Li	× 1,3
	Sr	× 1,3

### Résultats et discussions

L'injection d'eau saturée en CO<sub>2</sub> a fortement perturbé le pH de l'eau de l'aquifère, qui est passé de 7,3 à 5,7, du fait de l'acidification induite par la dissolution du CO<sub>2</sub>. On a également observé une augmentation en Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans l'eau de l'aquifère, ce qui indique que le système CO<sub>2</sub>-eau-roche a bien réagi. Par ailleurs, une forte augmentation des concentrations en métaux a également été mesurée : la concentration en manganèse (Mn) a ainsi été multipliée par 5 (par rapport à la concentration initiale avant injection du mélange eau-CO<sub>2</sub>), celle en fer (Fe) par 13, et celle en zinc (Zn) par 25. D'autres éléments traces tels que l'arsenic (As) ont également montré une augmentation significative par rapport aux conditions initiales. Les principaux résultats sont résumés dans le [tableau 1](#).

À l'origine de ces enrichissements, on trouve les processus de dissolution des minéraux composant la roche réservoir, induits principalement par une acidification du milieu et, dans une moindre mesure, par une perturbation du redox de l'eau. Un résultat important à souligner est que les facteurs d'enrichissements mesurés sont différents selon les éléments chimiques. Ainsi, alors que le zinc (Zn) et l'arsenic (As) étaient dans des concentrations comparables dans l'eau avant l'injection, le facteur d'enrichissement du zinc est supérieur d'un ordre de grandeur à celui de l'arsenic. Ces résultats mettent en avant des phénoménologies différentes dans la phase aqueuse selon les espèces chimiques. En effet, des calculs d'équilibres thermodynamiques montrent que des éléments tels que le fer (Fe) et le zinc (Zn) sont beaucoup plus mobiles dans la phase aqueuse du fait de phénomènes de spéciation, notamment par des anions carbonatés (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ce processus de spéciation peut être à l'origine de ces différences de facteurs d'enrichissement entre les différentes espèces métalliques mesurées.

### Conclusion

Cette expérience a permis clairement d'identifier, dans les conditions choisies, un phénomène d'enrichissement de l'eau souterraine en métaux dissous suite à l'injection d'eau saturée en CO<sub>2</sub>. L'acidification du système par l'acide carbonique est le mécanisme principal à l'origine de cet enrichissement. Par

ailleurs, il a été mis en avant que cette dissolution des métaux est accentuée par des phénomènes de spéciation en phase aqueuse par des espèces telles que les anions carbonatés (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ce type de phénomène devra être étudié en détail dans la perspective des futurs sites de stockage de CO<sub>2</sub>.

En dehors de l'application spécifique au stockage géologique du CO<sub>2</sub>, ce travail a apporté de nombreuses informations intéressantes sur le transfert des métaux lourds dans les eaux souterraines. Il peut également avoir des applications dans d'autres domaines tels que la gestion des sites et sols pollués, la géothermie, l'exploitation des terres rares, le stockage souterrain des déchets, etc. ●

### Abstract

Carbon Capture and Storage (CCS) is considered as potential solution to mitigate accumulation of greenhouse gas into the atmosphere. However, since many years, several works highlighted the potential environmental impact of those technologies for a long term prospective. Special focus is based on the risk of remobilisation and transfer of metals species into groundwater induced by CO<sub>2</sub> perturbation. We performed a field experiment based on single well injection of small volume (3m<sup>3</sup>) of water-CO<sub>2</sub> saturated. This experience was performed in aquifer presented a rock reservoir

naturally concentrated in different metals species (Fe, Mn, U, As, Zn, Pb, etc.). We found that CO<sub>2</sub> perturbation produced important quantity of carbonate, and an enrichment of several orders of magnitude in metal species concentration (Fe, Mn, Zn, As, etc.) into the groundwater. We propose that acidification due to CO<sub>2</sub> injection induced dissolution of minerals, as a first source of metals species. Result showed different enrichment factors, depending on measured metals species. Those differences can be explained by secondary reaction of complexation of metals by carbonate species which could have increased the release of metals species into the groundwater.