



HAL
open science

Étude de la distribution des espèces soufrées et de la formation de l'hydrogène sulfuré dans les stockages de gaz naturel en aquifère

Olivier Maurer

► **To cite this version:**

Olivier Maurer. Étude de la distribution des espèces soufrées et de la formation de l'hydrogène sulfuré dans les stockages de gaz naturel en aquifère. Géologie appliquée. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992. Français. NNT: . pastel-00569430

HAL Id: pastel-00569430

<https://pastel.hal.science/pastel-00569430>

Submitted on 25 Feb 2011

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.

79958

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

NS 16734

(2)

ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION DES ESPÈCES SOUFRÉES
ET DE LA FORMATION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ
DANS LES STOCKAGES DE GAZ NATUREL EN AQUIFÈRE

THÈSE

présentée par

Olivier MAURER



pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

en

GÉOLOGIE DE L'INGÉNIEUR

Soutenue le 21 décembre 1992 devant le jury composé de :

M.	M. ARNOULD	Président
M.	P. MECHLER	Rapporteur
M.	J.L. MICHELOT	Rapporteur
Mme	A. WENTS	Examineur
M.	J.Ch. FONTES	Examineur
M.	C. GATTELIER	Examineur
M.	J. BILLIOTTE	Examineur



06

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier la formation de l'hydrogène sulfuré (H_2S) dans les aquifères utilisés pour le stockage de gaz naturel. L'étude des données de qualité gaz disponibles au global des stations nous a tout d'abord montré que la production d' H_2S était marginale à l'échelle des volumes mis en jeu. Puis le développement de méthodologies analytiques et un programme d'analyse du gaz en tête de puits d'exploitation ont permis de souligner le rôle majeur tenu par la périphérie du stockage saturée en eau. Enfin une approche géochimique pluridisciplinaire - minéralogique, bactériologique, statistique, thermodynamique (calculs d'équilibres au moyen du logiciel CHIMERE) et isotopique - a identifié les acteurs de la formation d' H_2S . Il s'agit de la combinaison entre, d'une part la désulfuration naturelle induite par le mélange du gaz injecté pauvre en H_2S avec une eau plus ou moins chargée en H_2S , et d'autre part une production d' H_2S directement induite par la qualité du gaz injecté. Cette production a plusieurs origines. Il s'agit d'une acidification qui enrichit le système en H_2S dissous et en H_2S gazeux. Cette acidification est générée par la dissolution instantanée d'une partie du dioxyde de carbone du gaz naturel injecté (CO_{2g}), par l'oxydation possible du méthane injecté (CH_4), et par la précipitation de sulfures de fer ($FeS-FeS_2$). D'autres transformations chimiques, minimes à l'échelle du Stockage, sont aussi responsables de la production de sulfures dissous. Il s'agit de l'hydrolyse totale et rapide de l'oxysulfure de carbone (COS) injecté, de la réduction d'une part infime mais suffisante des sulfates (SO_4^{2-}), par biocatalyse ou bien directement mais lentement par le méthane injecté. Il peut s'agir aussi de la lixiviation lente des sulfures de fer. On observe alors dans la bulle de gaz un gradient en sulfures dissous opposant une zone centrale pratiquement désulfurée à une périphérie sulfurée. Les soutirages de gaz ramènent une proportion croissante de gaz chargé en H_2S . La production d' H_2S est en partie contrôlée au niveau de la zone de soutirage par une précipitation de sulfures de fer selon la disponibilité du fer ferreux et ce contrôle est en partie responsable en début de soutirage des teneurs nulles en H_2S du gaz soutiré. La consommation de sulfates est suffisamment faible pour être indécélable par l'analyse physico-chimique des eaux de stockage lorsqu'elles sont riches en sulfates.

Ainsi, suite au stockage de gaz naturel acide, les eaux contenant une quantité non négligeable de sulfures (≥ 4 mg/l) ou de sulfates, produiront suffisamment d' H_2S pour nécessiter la désulfuration du gaz destocké. Cette production peut être minimisée au moyen d'une gestion optimisée du stockage du gaz, tel-que par un équilibrage du rapport volume de gaz injecté sur volume de gaz soutiré : ce rapport doit rester supérieur à 1 pour éviter le destockage de gaz "ancien", périphérique, chargé en H_2S . La production d' H_2S peut dans ce cas se concrétiser à terme par une désulfuration des eaux de la zone centrale du stockage. La phase d'acidification par le CO_{2g} est suivie par un tamponnage par les carbonates solides, plus ou moins importante selon la minéralogie des stockages et qui, avec la dissolution du CO_{2g} et l'oxydation potentielle du méthane, est directement responsable d'une carbonatation générale et significative des eaux de stockage.

Par ailleurs, une synthèse isotopique sur l'ensemble des stockages de gaz du Bassin de Paris a montré que les aquifères d'âges Trias supérieur et Lusitanien sont affiliés : on observe que les sulfates de l'ensemble des aquifères de stockage étudiés ont la marque isotopique d'un sulfate triasique ayant subi une bioréduction croissante. Cette bioréduction a pris place dans un système qui a permis des réhomogénéisations isotopiques à chaque étape de l'écoulement du fluide porteur du sulfate originel triasique. On a aussi mis en évidence des phénomènes de mélange entre des fluides de minéralisation plus ou moins importante dans chacun des stockages étudiés. Ce mélange est le résultat de mouvements de fluides verticaux et horizontaux induits par la respiration du stockage.

Cette étude a permis de souligner l'intérêt que représente pour son exploitant le suivi de la qualité de l'eau du Stockage de gaz naturel en aquifère. Ce suivi peut être réalisé au moyen d'outils adaptés : prélèvements et analyses d'eau et de gaz, en fond ou en tête de puits; constitution et traitement de fichiers de données; utilisation des méthodes isotopiques Il a aussi été réalisé, pour la première fois en France, un prélèvement bactérien dans une carotte nouvellement échantillonnée dans un niveau saturé en gaz stocké. Il s'agit de la seule technique véritablement significative pour l'étude bactérienne de tels milieux.

MOTS CLES : Aquifère - stockages de gaz - hydrogène sulfuré - Géochimie - isotopie - bactériologie - anaérobie -calcul thermodynamique - prélèvement - analyse - Bassin de Paris .

AVANT PROPOS

Quelques mots d'introduction avant de commencer cette lecture, pour expliquer pourquoi une approche globale par la "Géologie de l'Ingénieur" fut choisie pour mieux comprendre le système très particulier que constitue un stockage de gaz en aquifère.

La raison majeure était qu'une approche nouvelle était nécessaire. En effet, les études sur la formation de l'hydrogène sulfuré dans les stockages de gaz naturel en aquifère avaient toujours été basées sur des domaines scientifiques spécifiques, souvent essentiellement chimiques. Une approche globale et pluridisciplinaire n'avait encore jamais été mise en oeuvre, bien qu'un stockage de gaz constitue un système où interviennent des phénomènes physiques et chimiques, et où les outils d'investigations sont nécessairement divers : écoulements de fluides en milieu poreux, réactions chimiques en milieu triphasique, surveillance du comportements de puits, analyse in-situ, maîtrise du carottage, etc.

Il en résultait de ces choix historiques que de nombreuses données dont nous avons besoin en début de thèse, étaient souvent indisponibles quand elles n'étaient pas erronées. Gaz de France devait donc développer des moyens techniques nouveaux pour échantillonner et mesurer, en tête et en fond de puits, l'eau, la roche et le gaz.

Ce travail pourra parfois être perçu comme incomplet aux yeux de certains spécialistes, chimistes, bactériologistes ou physiciens; dans ce sens où il aborde ces différents domaines sans vouloir prétendre les posséder à fond. Il faut plutôt concevoir cette recherche comme une véritable exploration effectuée au moyen de méthodes multiples et nouvelles pour le gazier. L'objectif a été atteint puisque l'étude se termine par la proposition d'un modèle de distribution des sulfures dans le stockage et par l'ébauche d'une modélisation de la production d'hydrogène sulfuré.

La Géologie de l'Ingénieur était à l'origine spécifiquement orientée "géotechnique" et "hydrogéologie". Maintenant le métier intègre de plus en plus les questions de "géochimie" pour permettre une approche pluridisciplinaire, nécessaire à la compréhension des systèmes naturels. Cette évolution suit l'intérêt grandissant de nos sociétés pour la gestion de leur Environnement.

Finalement nous pouvons dire que cette recherche renoue avec la Géologie au sens propre du terme. Cette Science Naturelle qui se veut maîtriser la Physique et la Biologie, et dont un de mes professeurs disait au début de mes études, qu'elle n'était pas une Science exacte et faisait souvent appel au "nez" du Géologue.

REMERCIEMENTS

Lorsque je fais le bilan de ces trois années de Thèse je constate qu'un très grand nombre de personnes ont directement ou indirectement participé à la réalisation de ce travail, et cela en raison de son caractère pluridisciplinaire et de l'approche globale qui a été choisie. Il me sera impossible de toutes les passer en revue et je tiens à exprimer sincèrement combien j'ai pu profiter de leur expérience. Ce fut une excellente école, que je recommande à tout élève chercheur qui serait tenté par un doctorat.

J'aimerais remercier, pour leur gentillesse et leur disponibilité, l'ensemble des membres du Département Réservoirs Souterrains (DRS) de la Direction des Etudes et Techniques Nouvelles (DETN) du Gaz de France, et notamment du Service Etudes et Ingénierie (SEI), du Service Liaison Mesure et Contrôle (SLMC) ainsi que ceux du Service Géologie (SG). L'adjectif peut s'appliquer à l'ensemble de la DETN, je pense au Centre d'Etude et de Recherche sur les Sciences et Techniques Appliquées (CERSTA), et de tout le personnel des stations d'exploitation de gaz souterrain.

Je tiens à signaler que les stations d'exploitation de CHEMERY, SAINT CLAIR SUR EPTE et BEYNES ont toujours été extrêmement coopératives pour les questions d'analyse de gaz en tête de puits. Leurs directions, les équipes puits, les chimistes, y ont tous participées et le mode opératoire développé pour ces analyses n'aurait jamais vu le jour sans leur collaboration.

Merci aussi, bien sûr, aux chercheurs et élèves chercheurs du Centre de Géologie de l'Ingénieur (CGI), commun à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, qui m'ont accompagné durant ces années, ainsi qu'aux membres de l'Association des Chercheurs de l'Ecole des Mines de Paris (ACMIP) avec qui j'ai beaucoup appris : nous avons pu partager nos angoisses métaphysiques ainsi que nos réflexions sur la formation par la recherche et ce drôle de métier qu'est celui de Chercheur.

Certains personnages clés ont cependant directement encadré ou activement participé à cette étude dont le sujet fut passionnant pour moi, tout comme je l'espère pour eux. Je me dois de leur dire un mot, sans pour autant hiérarchiser mon propos.

Monsieur G. Fasanino a accueilli cette recherche dans son service (SEI) lors de mon stage de DEA au CGI en Avril 1989, et j'ai eu le privilège de pouvoir "tirer quelques bords" avec lui. Monsieur H. de Mœgen (SEI) était à cette époque en charge du dossier H₂S et c'est donc lui qui a encadré ce travail pendant les deux premières années de Thèse. Il a ensuite suivi avec intérêt son évolution jusqu'à son terme en participant aux corrections du mémoire. Monsieur G. Meunier a pris la relève de Monsieur G. Fasanino, et Madame A. Wents (SEI) s'occupe à ce jour des études d'impact sur les aquifères de Stockage et m'a fait amplement profiter de son expérience en encadrant la fin de cette recherche et en particulier lors des corrections du mémoire. Madame Wents a aussi accepté de participer au Jury de Thèse en tant que examinateur. Monsieur B. Labaune (SEI) est chargé de la mise en oeuvre des prélèvements et des analyses d'eaux de stockage et a collaboré aux corrections du mémoire. Monsieur G. Leclercq (SG) s'est intéressé de près à ce travail depuis le début et a toujours été très coopératif. Monsieur J.P. Gelly (SG) a bien voulu participer aux corrections, particulièrement pour ce qui concerne la partie Géologie.

Qu'ils soient tous ici remerciés pour leur collaboration.

Je n'oublierais pas Monsieur M. Arnould, directeur du CGI qui m'a accueilli en DEA puis en tant que directeur de Thèse et qui a présidé le Jury de Thèse. De même que Monsieur J. Billiotte, maître de recherche au CGI qui a directement encadré la démarche scientifique adoptée, qui a aussi patiemment corrigé les "nombreuses versions" du mémoire et participé en tant que examinateur au Jury de Thèse.

Merci aussi à Monsieur le Professeur P. Mechler, Directeur du Laboratoire de Géophysique Appliquée de Paris VI qui a bien voulu participer au Jury en tant que Rapporteur.

Merci au Laboratoire d'Hydrogéologie et de Géochimie Isotopique de Paris XI à Orsay, dirigé par Monsieur le Professeur J.C. Fontes, qui a accepté d'examiner mon travail dans le Jury de Thèse. Son assistant, Monsieur J.L. Michelot, directeur de recherche, a dirigé puis corrigé la partie géochimie isotopique de ce travail et a enfin bien voulu être Rapporteur pour la Soutenance. J'ai pu ainsi partager de nombreuses et enrichissantes discussions avec des spécialistes en la matière. Je tiens aussi à souligner que Monsieur P. Ricard a activement participé aux analyses de terrain et de laboratoire pendant sa thèse.

Merci tout particulièrement à Mademoiselle Agnès Vinsot du Centre d'Informatique Géologique de l'ENSMP dirigé par Monsieur Ledoux. Elle m'a grandement aidé pour tout ce qui concerne l'utilisation du logiciel CHIMERE et m'a initié à la modélisation des systèmes géochimiques.

J'ai eu la chance pendant cette recherche de travailler avec l'Institut Français du Pétrole (IFP). Monsieur Y. Mathieu, Ingénieur Géologue, dont les activités sont étroitement liées avec le DRS de GDF, nous a ouvert les portes de l'IFP. C'est ainsi que Madame Rosenberg s'est chargée des analyses minéralogiques. J'ai pu aussi collaborer avec la Division Biotechnologie et Environnement, dirigée par Monsieur C. Gattelier, qui a aimablement accepté de participer au Jury de Thèse en tant que examinateur. Monsieur D. Ballerini, de cette même Division, s'est intéressé aux problèmes bactériens dans les stockages. Madame M. Hermann y a effectué les analyses des anaérobies dans les locaux de l'Institut Pasteur et a bien voulu corriger la partie bactériologie de ce travail, et Monsieur Y. Benoit a réalisé de nombreux prélèvements ainsi que les analyses des aérobies. J'ai pu ainsi passer d'excellents moments avec lui sur le terrain. Qu'ils soient tous remerciés.

J'aimerais aussi remercier Monsieur P. Desgranges, de la Division Géochimie du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) pour ses conseils avisés et la gentillesse avec laquelle il a participé aux analyses de gaz dissous sur les eaux prélevées en surface ou en fond de puits.

Merci tout particulièrement à Monsieur Plantif du Logging (SLMC) qui a directement participé au développement des techniques de prélèvement d'eau en fond de puits. Nous avons aussi partagé des moments forts sympathiques sur le terrain, malgré parfois des conditions climatologiques pas toujours favorables. Sa connaissance du terrain et des "bonnes adresses" nous a alors été particulièrement utile.

Merci aussi à Jean Frédérick Thébault qui m'a aidé sur le plan informatique pendant sa thèse qu'il effectue au SEI. Ses connaissances en mécanique me furent d'un grand secours !

Merci enfin à Aude et Jean-Noël Mesnard pour leur accueil et leur amitié et qui, lors des nombreuses campagnes de mesures, m'ont fait découvrir cette belle campagne de Sologne, si riche en vins et châteaux.

SOMMAIRE

	pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. STOCKAGE DE GAZ NATUREL ET HYDROGENE SULFURE	5
1.1. Généralités sur les stockages souterrains de gaz naturel en aquifère	6
1.1.1. Historique.....	6
1.1.2. Fonctions du Stockage.....	9
1.1.3. Qualités requises et fonctionnement du Stockage	9
1.1.4. Respiration du Stockage.....	9
1.1.5. Répartition des saturations dans le stockage	11
1.1.6. Qualité du gaz naturel	12
1.1.7. Composés soufrés du gaz naturel	12
1.1.8. L'odorisation du gaz naturel.....	14
1.1.9. Equipements du stockage	15
1.1.10. Contrôle de la qualité du gaz soutiré en composés soufrés.....	17
1.1.11. Le bilan gaz journalier	17
1.2. Problématique analytique, le bilan soufre global.....	17
1.2.1 Introduction	17
1.2.2. Problème de la configuration de la station.....	17
1.2.3. Problème analytique.....	21
1.2.4. Discussion	21
CHAPITRE II. REVUE GEOCHIMIQUE SUR L'ORIGINE DE L'H ₂ S.....	23
2.1. Généralités sur l'origine de l'H ₂ S	24
2.1.2. Réduction du soufre par les hydrocarbures	25
2.1.3. Relation SO ₄ , Carbone organique ou inorganique, H ₂ S et soufre.....	25
2.1.3.1.. Oxydation anaérobie du méthane	25
2.1.3.2. Formation d'hydrates de méthane combinée avec la réduction directe de sulfates dissous (Mer d'Okhotsk).....	26
2.1.3.3. Oxydation de la matière organique et bioréduction des sulfates.....	26
2.1.3.4. Oxydation thermochimique des hydrocarbures par l'anhydrite ou les sulfates dissous	27
2.1.4. Décomposition thermique des kérogènes.....	28
2.2. Revue sur la production d'H ₂ S dans les stockages de gaz naturel.....	29
2.2.1. Origines présumées de l'H ₂ S.....	29
2.2.2. Les Bactéries Sulfato-Réductrices.....	30
2.2.2.1. Essais de bactéricides	30
2.2.2.2. Expertise bactériologique sur le Stockage d'IZAUTE.....	31
2.2.3. Impact du CO ₂ injecté sur la formation de l'H ₂ S.....	33
2.2.3.1. ST CLAIR SUR EPTE.....	33
2.2.3.2. CHEMERY.....	34
2.2.4. Réduction puis dissolution non oxydative de sulfures de fer.....	35

2.2.4.1. Présentation de l'étude de Bourgeois et al.....	35
2.2.5. Hydrolyse du COS - oxysulfure de carbone -	39
2.2.5.1. L'oxysulfure de carbone	39
2.2.5.2. Etude dans les stockages de KALLE et d'EPE.....	39
2.2.5.3. Résultats de terrain à CHEMERY.....	39
2.2.6. Etudes à partir de l'évolution des eaux de stockages.....	40
2.2.6.1. Stockage de BEYNES SUPERIEUR.....	40
2.2.7. Etude isotopique sur les stockages	41
2.2.8. Décomposition des mercaptans.....	43
2.3. Discussion	44
CHAPITRE III. ETUDE DE L'EQUILIBRE GEOCHIMIQUE DANS UN AQUIFERE.....	47
3.1. Prélèvement et non conservation des paramètres	48
3.1.1. Les paramètres instables.....	48
3.3.3. La feuille d'analyse d'eau.....	49
3.3.4. Le prélèvement classique de surface.....	50
3.3.5. Reconstitution d'une eau par le calcul.....	50
3.3.6. Discussion, intérêt des analyses d'eau.....	50
3.2. Calcul thermodynamique.....	51
3.3.1. Historique.....	51
3.3.2. Présentation de CHIMERE	52
3.3.3. Définitions.....	52
3.3.3.1. Le système géochimique.....	52
3.3.3.2. La spéciation.....	52
3.3.3.3. Paramétrisation	53
3.3.3.4. Les espèces majeures	53
3.3.3.5. Les composantes.....	53
3.3.3.6. Les espèces secondaires.....	54
3.3.4. Démarche mathématique de résolution d'un système aqueux.....	54
3.3.4.1. Changement de base.....	55
3.3.4.2. Changements au niveau des équations.....	56
3.3.4.3. Influence de la pression et de la température sur la réaction d'équilibre.....	56
3.3.5. Conclusion sur le calcul des équilibres thermodynamiques	57
CHAPITRE IV. APERÇU HYDROGEOLOGIQUE DU BASSIN DE PARIS ET DES STOCKAGES ETUDIÉS.....	59
4.1. Le Bassin de Paris	60
4.1.1. Le Keuper et le Rhétien.....	60
4.1.1.1. Remarques.....	60
4.1.1.2. Le Keuper	60
4.1.1.3. Le Rhétien	61
4.1.2. Le Dogger	61
4.2. Géologie des réservoirs étudiés.....	65
4.2.1. Réservoir de CHEMERY	65
4.2.1.1. Géologie du réservoir de CHEMERY.....	65
4.2.1.2. Aperçu hydrogéologique de CHEMERY	65

4.2.2. Réservoir du Stockage de ST CLAIR SUR EPTE	69
4.2.2.1. Géologie du Stockage de ST CLAIR SUR EPTE	69
4.2.1.2. Aperçu hydrogéologique à ST CLAIR SUR EPTE	69
4.3. Revue géochimique et isotopique bibliographique sur le Bassin de Paris	71
4.3.1. Observations par Matray (1988)	71
4.3.2. Etude du Dogger par Fouillac et al.	72
 CHAPITRE V. RESULTATS	 73
5.1. Présentation générale du programme de recherche	74
5.1.1. Introduction	74
5.1.2. Contenu du programme analytique sur les Stockages	74
5.1.2.1. Stockage de ST CLAIR SUR EPTE	74
5.1.2.2. Stockage de CHEMERY	75
5.1.2.3. Autres stockages	76
5.2. Observations globales à partir des historiques d'exploitation	76
5.2.1. Introduction : les Fichiers disponibles	76
5.2.2. Etudes globales à partir des fichiers QUAL et TJDB à CHEMERY et ST CLAIR SUR EPTE	76
5.2.2.1. CHEMERY	76
5.2.2.2. ST CLAIR SUR EPTE	84
5.2.3. Mesures de l'H ₂ S en tête de puits	88
5.2.3.1. SAINT CLAIR / EPTE	88
5.2.3.1.1. Relation débit de gaz et teneur en H ₂ S	88
5.2.3.2.2. Test et amélioration du mode opératoire DRÄGER	89
5.2.3.2. CHEMERY	89
5.2.3.2.1. variabilité spatiale de la production d'H ₂ S	89
5.2.3.2.2. Améliorations apportées pour la mesure DRÄGER	90
5.2.3.3. Cartographie des teneurs en H ₂ S à CHEMERY et à ST CLAIR SUR EPTE	94
5.2.3.3.1. CHEMERY	94
5.2.3.3.2. ST CLAIR SUR EPTE	94
5.2.3.4. Etude sur les injections profondes à ST CLAIR SUR EPTE	94
5.3. Développement de l'analyse de gaz au DRÄGER	97
5.4. Etude minéralogique à CHEMERY	99
5.4.1. Objectifs et contraintes	99
5.4.2. Méthodologie adoptée	99
5.4.2.1. Cs86 - R3	99
5.4.2.2. Cs96 - R2	99
5.4.3. Résultats sur le puits Cs96	100
5.4.4. Conclusions	100
5.5. Etude bactériologique à CHEMERY	101
5.5.1. Etude à partir du fichier d'analyse des eaux périphériques	101

5.5.2. Carottage in-situ	101
5.5.2.1. Présentation	101
5.5.2.2. Les opérations	102
5.5.2.3. Résultats	103
5.5.3. Synthèse microbiologique à CHEMERY	106
5.6. Développement du mode de prélèvement et d'analyse de l'eau	
.....	109
5.6.1. Prélèvement de fond.....	109
5.6.2. Prélèvement de surface "amélioré"	110
5.6.3. Conclusion.....	111
5.7. Traitement du fichier d'analyse d'eau à CHEMERY	114
5.7.1. Mode de triage pour la sélection des données	
significatives.....	114
5.7.2. Analyse statistique élémentaire.....	116
5.7.2.1. Histogrammes des valeurs.....	116
5.7.2.2. Matrice des corrélations linéaires.....	118
5.7.3. Analyses en composantes principales.....	119
5.7.3.1. ACP 1 (ensemble des eaux de stockage).....	120
5.7.3.2. ACP 2 (puits Cs5 et 17).....	126
5.7.4. Diagrammes espèces/chlorures à CHEMERY	131
5.8. Calculs d'équilibres thermodynamiques avec CHIMERE	135
5.8.1. Evolution de l'équilibre de l'eau du CS5 depuis 1966	
.....	135
5.8.2. Evolution de la qualité de l'eau sur le Cs86.....	139
5.8.3. Equilibre vis-à-vis des sulfures de fer à CHEMERY	141
5.8.3.1. Composition moyenne.....	141
5.8.3.2. Cs5.....	143
5.8.3.3. Cs86	143
5.8.3.4. Contrôle de la production d'H ₂ S par précipitation	
de sulfures de fer	144
5.8.4. Etude paramétrique - CHIMERE.....	144
5.8.4.1. Influence de la pression et de la température sur	
les sulfures.....	144
5.8.4.2. Influence du CO ₂ et du CH ₄	145
5.9. Conclusions.....	147
5.10. Etude isotopique	150
5.10.1. Introduction.....	150
5.10.2. Etude isotopique des sulfates dissous.....	150
5.10.2.1. Modèle de RAYLEIGH	150
5.10.2.2. Diagramme $\delta^{34}\text{S}$ versus $\delta^{18}\text{O}$	151
5.10.2.3. Diagramme $\delta^{34}\text{S}$ versus SO_4^{2-}	154
5.10.2.4. Diagramme SO_4/Cl versus SO_4	155
5.10.2.5. Conclusion.....	156
5.10.3 Etude isotopique du CITD	158
5.10.3.1. Observations.....	158
5.10.3.2. Enrichissement en ¹³ C du CITD par le CO _{2g}	
et la calcite.....	163
5.10.3.3. Conclusion.....	166
5.11. Modèle schématique des distributions en sulfures dans le	
stockage.....	168

CONCLUSIONS	171
BIBLIOGRAPHIE	177
ANNEXES	193
ANNEXE I RESULTATS DES ANALYSES D'EAUX	1
ANNEXE II RESULTATS STATISTIQUES.....	5
A2.1. Histogrammes des valeurs	6
A2.2. Analyse en composantes principales, ACP1	9
A2.3. Diagrammes ions/Cl versus Cl et ions versus Cl.....	12
ANNEXE III. MOYENS D'ANALYSE ET DE MESURE DES COMPOSES SOUFRES DU GAZ AU GDF	19
A3.1. Les Médors	20
A3.1.1. Historique	20
A3.1.2. Principe.....	20
A3.1.3. Evolution de l'appareil Médor	20
A3.1.4. Problèmes posés par le Médor.....	21
A3.2. Le Monocolor.....	25
A3.2.1. Principe de l'appareil.....	25
A3.2.2. Description des performances et critiques.....	25
A3.3. Le tube DRÄGER	26
A3.3.1. Principe.....	26
A3.3.2. Problèmes liés au tube DRÄGER.....	26
ANNEXE IV. GENERALITES SUR LES ANALYSES D'EAUX.....	27
A4.1. Introduction	28
A4.2. Définitions	28
A4.2.1. La solution aqueuse.....	28
A4.2.2. Concentrations.....	28
A4.3. Expression des analyses d'eau et conversions / corrections.....	29
A4.3.1. Paramètres physiques.....	29
A4.3.2. Paramètres chimiques.....	31
ANNEXE V REVUE SUR LES CONDITIONS THERMODYNAMIQUES DANS LES AQUIFERES.....	35
A5.1. Les réactions d'équilibre et la loi d'action de masse.....	36
A5.1.1. La réaction chimique.....	36
A5.1.2. L'énergie libre de GIBBS	36
A5.1.3. L'activité.....	36
A5.1.4. Le produit d'activité ionique et le degré de saturation.....	37
A5.1.5. La loi d'action de masse.....	38
A5.1.6. Influence de la température.....	38
A5.1.7. Influence de la pression	39

A5.1.8. Equation d'équilibre à toutes pressions et températures	39
A5.2. Les réactions d'équilibre	40
A5.2.1. Réactions entre espèces dissoutes.....	40
A5.2.1.1. Les réactions de dissociations.....	40
A5.2.1.2. Les réactions d'oxydo-réduction	40
A5.2.1.3. Les réactions entre la solution et la phase gazeuse.....	41
A5.3. Notion de cinétique	42
A5.4. Les phénomènes d'adsorption	42
A5.5. Les phénomènes de dissolution-précipitation.....	43
 ANNEXE VI REVUE SUR LA CHIMIE DU SOUFRE.....	 45
A6.1. Introduction	46
A6.2. Thermodynamique des composés du soufre en phase aqueuse	47
A6.2.1. Réactions et relations d'équilibre	47
A6.2.2. Stabilité du soufre, des sulfures et des sulfates.....	48
A6.2.2. Répartition des espèces sulfurées en solution	48
A6.2.3. Solubilité de l'hydrogène sulfuré.....	50
A6.2.4. Solubilité du soufre solide dans les gaz sulfurés.....	50
A6.3. La dissolution réductive (ou lixiviation) des sulfures de fer.....	51
A6.3.1. Les Diagrammes de Pourbaix.....	52
A6.3.2. Dissolution réductive des sulfures de fer	52
A6.3.3. Mécanismes proposés pour la dissolution réductive.....	55
A6.3.4. Le transfert de charge ionique	55
A6.3.5. Dissolution réductive de la pyrite,.....	56
 ANNEXE VII. REVUE BACTERIOLOGIQUE.....	 57
A7.1. Introduction	58
A7.2. Ecologie microbienne générale dans les aquifères	58
A7.2.1. Activité et présence des bactéries.....	58
A7.2.2. Besoins nutritionnels.....	58
A7.2.3. Types de bactéries	59
A7.2.4. Facteurs limitants et remarques d'ordre général.....	59
A7.2.5.1. Séquence rédox en aquifère	60
A7.2.5.2. Compétition et coexistence microbiennes.....	61
A7.2.5.3. Les flores sporulées.....	62
A7.2.6. Conclusions d'ordre générale.....	62
A7.3. Les bactéries du soufre, les sulfato-réductrices.....	62
A7.3.1. Présentation.....	62
A7.3.2. Historique et développements récents.....	63
A7.3.3. Classification	63
A7.3.4. Mécanisme général.....	64
A7.3.5. Les hydrocarbures comme source potentielle de carbone	65
A7.3.6. Lutte contre les BSR.....	66
A7.3.7. Conclusion.....	66
 ANNEXE VIII. REVUE ISOTOPIQUE	 67

A8.1. Intérêt des méthodes isotopiques.....	68
A8.2. Les isotopes.....	68
A8.3. Rappels et définitions.....	68
A8.3.1. Définitions	69
A8.3.2. Notations	70
A8.3.3. Notion de système et effet de réservoirs	71
A8.3.3.1. Système ouvert.....	71
A8.3.3.2. Système fermé.....	71
A8.4. Généralité sur les biocatalyseurs	72
A8.5. Géochimie isotopie du soufre.....	73
A8.5.1. Abondance et cycle du soufre	73
A8.5.1.1. Les sulfates.....	73
A8.5.1.2. Les évaporites.....	74
A8.5.1.3. Les sulfures	74
A8.5.2. Réduction des sulfates.....	75
A8.5.3. Précipitation du sulfate	75
A8.5.4. Mélange isotopique en phase aqueuse appliqué aux espèces soufrées	76
A8.5.5. Stabilité isotopique du soufre.....	78
A8.6 Isotopes stables des carbonates $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	80
A8.6.1. Les espèces du carbone	80
A8.6.2. Géochimie isotopique du carbone	80
A8.7. Application aux Aquifères de Floride et du Texas.....	83
A8.7.1. Aquifère de Floride.....	83
A8.7.2. Aquifère d'Edwards (Texas central).....	84

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. : Réseau de transport de gaz français, points d'entrée du gaz d'origine étranger et localisation des stockages de gaz naturel en aquifères.....	7
Figure 1.2. : Schéma d'un stockage de gaz naturel en nappe aquifère	8
Figure 1.3. : Illustration de la respiration du stockage sur le stockage de CHEMERY	10
Figure 1.4. : Schéma illustrant la notion de zone de transition d'un stockage	11
Figure 1.5. : Complétion schématique d'un puits d'exploitation.....	16
Figure 1.6. : Schéma des installations de surface sur un stockage de gaz naturel	16
Figure 1.7. : Configuration de la station de ST CLAIR SUR EPTE.....	18
Figure 1.8. : Isobathes au toit du stockage et répartition des puits.....	19
Figure 1.9. : Configuration de la distribution.....	20
Figure 1.10. : Isobathes au toit du stockage et répartition des puits	21
Figure 2.1 : Réduction de la pyrite par le fer,.....	36
Figure 2.2. : Contact gaz/eau/solide dans un réservoir de gaz naturel.....	38
Figure 3.1. : HCO ₃ ⁻ versus TAC - ensemble des eaux de CHEMERY.....	49
Figure 3.2. : Conceptualisation de CHIMERE (CIG/ENSMP).....	57
Figure 3.3. : Extrait de la base de données de CHIMERE, constituée pour le système Gaz naturel/Aquifère.....	58
Figure 4.1. : Coupe verticale schématique des aquifères profonds du Bassin de Paris et localisation des stockages.	62
Figure 4.2. : Coupe verticale schématique dans le Trias du Bassin de Paris	64
Figure 4.3. : Coupe schématique verticale dans le Dogger du Bassin de Paris.....	64
Figure 4.4. : Log synthétique du Puits Cs12, stockage de CHEMERY.....	66
Figure 4.5. : Log synthétique du réservoir de CHEMERY.....	67
Figure 4.6. : Log stratigraphique synthétique du stockage de ST CLAIR SUR EPTE.....	70
Figure 5.1. : Pourcentage d'information H ₂ S manquante au soutirage à CHEMERY	77
Figure 5.2. : Evolution de la production trimestrielle moyenne de soufre totale à CHEMERY de 1975 à 1989.....	77
Figure 5.3. : Evolution cumulée de la production totale de soufre H ₂ S	78
Figure 5.4. : Evolution comparée des teneurs en THT, H ₂ S et mercaptans du gaz produit à CHEMERY - Moyennes mensuelles de 1975 à 1989.....	80
Figure 5.5. : Comparaison des cumulés suivantes à CHEMERY, de 1968 à 1992:.....	81
Figure 5.6.a. : Evolution des quantités de gaz injecté par zone géographiques	81
Figure 5.6.b : Evolution des quantités de gaz soutiré par zone géographiques	82
Figure 5.7 : Comparaison des totaux annuels suivants à CHEMERY, de 1968 à 1992	83
Figure 5.8. : Comparaison des cumulés suivants à CHEMERY de 1968 à 1992.....	83
Figure 5.9. : Evolution de la production de soufre par hiver en fonction du stock.....	85

Figure 5.10.a. : Comparaison des cumulés suivants :.....	86
Figure 5.10.b. : ST CLAIR SUR EPTÉ 1979 - 1991 : Evolution des Volumes d'eau totaux annuels déplacés, Volume de gaz totaux injectés - soutirés et Tonnes de soufre H ₂ S produites par année	86
Figure 5.11. : Teneurs moyennes en CO ₂ et en COS du gaz injecté.....	87
Figure 5.12. : Evolution des cumulés suivants :.....	87
Figure 5.13. : Résultats des mesures H ₂ S en tête des puits Vn18 et Vn21.....	88
Figure 5.14. : Evolution des teneurs H ₂ S en tête des puits Cs33, 36, 48, 53 et 60 à CHEMERY (1982 - 1989).....	91
Figure 5.15. : Cartographie des teneurs en H ₂ S en tête de puits mesurées lors de l'étude de février 1990 à CHEMERY.....	92
Figure 5.16. : Résultats des mesures des teneurs en H ₂ S du gaz soutiré en tête des puits Cs33, 36, 48, 53 et 60 à CHEMERY (12 au 16 Mars 1990)	92
Figures 5.17. a : Cartographie des teneurs en H ₂ S du gaz soutiré à CHEMERY Décembre 1990.....	93
Figures 5.17. b : Cartographie des teneurs en H ₂ S du gaz soutiré à CHEMERY Mars 1992.....	93
Figure 5.18. : Cartographie des teneurs en H ₂ S du gaz soutiré.....	95
Figure 5.19. : Répartition des volumes injectés et soutirés sur le Vn19 et évolution de la production d'H ₂ S au soutirage.....	96
Figure 5.20. : Schéma explicatif de la forte production d'H ₂ S.....	97
Figure 5.21. : Représentation schématique de l'échangeur thermique pour l'analyse de gaz en tête de puits au DRÄGER.....	98
Figure 5.22. : Evolution des numérations bactériennes sur le stockage de CHEMERY.....	101
Figure 5.23. : H ₂ S _{aq} /SO ₄ versus stock à CHEMERY.....	106
Figure 5.24. : H ₂ S versus SO ₄ à CHEMERY.....	107
Figure 5.25. : Principe pour l'extraction et l'analyse terrain du fluide prélevé en fond de puits.....	112
Figure 5.26. : Principe proposé pour le banc de transfert Fond/Surface	112
Figure 5.27. : Principe du prélèvement de fond.....	113
Figure 5.28. : Principe du prélèvement de surface "amélioré".....	113
Figure 5.29. : Localisation des puits de contrôle de CHEMERY.....	119
Figure 5.30. : ACP1, représentation par variables sur les axes 1 et 2.....	121
Figure 5.31. : ACP1, représentation par variables sur les axes 1 et 3.....	122
Figure 5.32. : ACP1, représentation par variables sur les axes 1 et 4.....	122
Figure 5.33. : ACP1, représentation par variables sur les axes 2 et 3.....	122
Figure 5.34. : ACP1, représentation par variables sur les axes 2 et 4.....	123
Figure 5.35. : ACP1, représentation par variables sur les axes 3 et 4.....	123
Figure 5.36. : ACP1, représentation par puits sur les axes 1 et 2.....	125
Figure 5.37. : ACP1, représentation par puits sur les axes 1 et 3.....	125
Figure 5.38. : ACP1, représentation par puits sur les axes 1 et 4.....	126
Figure 5.39. : ACP2, représentation par variables sur les axes 1 et 2.....	128
Figure 5.40. : ACP2, représentation par variables sur les axes 1 et 3.....	128
Figure 5.41. : ACP2, représentation par variables sur les axes 2 et 3.....	128
Figure 5.42. : ACP2, représentation par classes de stocks sur les Axes 1 et 2.....	130
Figure 5.43. : ACP2, représentation par classes de stocks sur les Axes 1 et 3.....	130
Figure 5.44. : ACP2, représentation par classes de stocks sur les axes 2 et 3	131

Figure 5.45. : Diagramme Na^+/Cl^- versus Cl^- par puits.....	133
Figure 5.46. : Evolution de la résistivité en fonction du stock fond à CHEMERY par zones géographiques	133
Figure 5.47.a : Diagramme $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ versus Cl^-	134
Figure 5.47.b : Diagramme $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ versus Cl^-	134
Figure 5.48. : Diagramme $\log(\text{HCO}_3^- \text{ en mM/l})$ versus $\log(\text{Cl}^- \text{ en mM/l})$ par puits	135
Figure 5.49. : Evolution de la qualité de l'eau sur le Cs5 de 1966 à 1989.....	136
Figure 5.50. : Evolution dans le temps de la qualité de l'eau sur le puits Cs5	137
Figure 5.51. Evolution de la spéciation à l'équilibre sur le Cs86	140
Figure 5.52. : Evolution des sulfures dissous et gazeux en fonction de la température et de la pression - Eau de CHEMERY.....	145
Figure 5.53. : Evolution de la pression partielle d' H_2S et des carbonates dissous pour une pression partielle de CH_4 de 97 atm et en fonction de la pression partielle de CO_2	146
Figure 5.54. : Evolution de la pression partielle d' H_2S en fonction de la pression partielle de CO_2 pour des tot sulfures variables	147
Figure 5.55. : Diagramme $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$	157
Figure 5.56. : Diagramme $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ versus concentration en SO_4	157
Figure 5.57. : SO_4/Cl versus SO_4	158
Figure 5.58. : Diagramme $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{HCO}_3}$	159
Figure 5.59. : Diagramme $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ versus HCO_3/Cl	159
Figure 5.60. : Relation entre la composition isotopique du méthane et le fractionnement isotopique entre le méthane et le CO_2 dans des gaz naturels.....	160
Figure 5.61. : Diagramme $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ et $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ en fonction du $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$	163
Figure 5.62. : Evolution de l'enrichissement en ^{13}C du HCO_3^- après n cycles de dissolution de CO_2 et de calcite.....	165
Figure 5.63. Modèle schématique de distribution de l' H_2S dans un stockage de gaz naturel en aquifère	169

Annexes

Figure A2.1. : Histogrammes des variables pH, Cl^- , Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$, Mg^{2+} , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$	6
Figure A2.2. : Histogrammes des variables Na^+ , Na^+/Cl^- , K^+ , K^+/Cl^- , HCO_3^- , HCO_3/Cl^- , Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$	7
Figure A2.3. : Histogrammes des variables SO_4^{2-} , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, S^{2-} , $\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$, SiO_2 , SiO_2/Cl^- , CO_2 , CO_2/Cl^-	8
Figure A2.4. : Axes 2 et 3	9
Figure A2.5. : Axes 2 et 4	10
Figure A2.6. : Axes 3 et 4	11
Figure A2.7. : $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ versus Cl^-	12
Figure A2.8. : $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ versus Cl^-	12
Figure A2.9. : K^+/Cl^- versus Cl^-	13
Figure A2.10. : $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ versus Cl^-	13
Figure A2.11. : $\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$ versus Cl^-	14
Figure A2.12. : $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ versus Cl^-	14

Figure A2.13. : Na ⁺ versus Cl ⁻	15
Figure A2.14. : K ⁺ versus Cl ⁻	15
Figure A2.15. : Ca ⁺⁺ versus Cl ⁻	16
Figure A2.16. : Mg ²⁺ versus Cl ⁻	16
Figure A2.17. : SO ₄ ²⁻ versus Cl ⁻	17
Figure A2.18. : S ²⁻ versus Cl ⁻	17
Figure A2.19. : Fe ²⁺ versus Cl ⁻	18
Figure A2.20. : SiO ₂ versus Cl ⁻	18
Figure A3.1. : Schéma du détecteur électrochimique du MEDOR.....	22
Figure A3.2. : Chromatogramme du MEDOR.....	22
Figure A3.3. : Organisation d'un laboratoire au GDF.....	24
Figure A4.1. : Dissociation de l'acide carbonique en fonction du pH.....	33
Figure A6.1. : Rapport des concentrations en H ₂ S _{aq} et HS ⁻ en fonction du pH (25°C).....	50
Figure A6.2. (a & b) : Solubilité de l'H ₂ S en fonction de la salinité et de la température.....	51
Figure A6.3. : Diagramme Eh-pH pour le système Fer-Soufre-Eau à 25 °C et 1,013 bar.....	53
Figure A6.4. : Vitesses de dissolution de divers sulfures de fer en fonction du potentiel de surface.....	56
Figure A7.1. : Séquences rédox dans un aquifère.....	61
Figure A7.2. : Réactions principales dans le cycle naturel du soufre.....	64
Figure A8.1. : Processus de Rayleigh.....	72
Figure A8.2. : Evolution schématique des teneurs en isotopes lourds du sulfate marin au cours des temps géologiques.....	76
Figure A8.3. : Facteurs de fractionnement en ³⁴ S des différentes espèces du soufre par rapport à H ₂ S (gaz ou aqueux).....	77
Figure A8.4. : Etapes majeures de la réduction des sulfates.....	79
Figure A8.5. : Evolution des teneurs en isotopes lourds d'un sulfate sous l'effet de la réduction ou d'une précipitation de sulfate solide.....	79
Figure A8.6. : Variations des valeurs de δ ¹³ C du HCO ₃ ⁻ d'eaux de gisements d'hydrocarbures.....	82
Figure A8.7 : Composition isotopique du carbone de gaz naturels.....	82
Figure A8.8. : Diagramme du rapport sulfate sur chlorure en fonction des concentrations en sulfate.....	85
Figure A8.9. : Diagramme de la composition isotopique du sulfate en fonction des concentrations en sulfate.....	85
Figure A8.10. : Diagramme du rapport sulfate sur chlorure en fonction des concentrations en sulfate.....	86
Figure A8.11. : Diagramme de la composition isotopique du sulfate en fonction des concentrations en sulfate.....	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. : Stockages souterrains de gaz exploités par GDF	8
Tableau 1.2. : Critères de qualité du gaz	13
Tableau 1.3. Composés soufrés du gaz.....	14
Tableau 1.4. : Qualité du gaz émis sur le réseau en 1987, moyenne arithmétique des valeurs journalières (d'après Ancel, 1987)	15
Tableau 2.1. : Type de flore bactérienne sur le Stockage d'IZAUTE.....	31
Tableau 2.2. : Comparaison entre les productions de COS et d'H ₂ S en têtes de puits à CHEMERY en 1973	40
Tableau 2.3. : Résultats de l'étude isotopique sur les sulfates et l'H ₂ S effectuée par le BRGM (1978) (résultats en ‰).....	43
Tableau 4.1. : Cadre stratigraphique et aquifères du Bassin de Paris.....	63
Tableau 4.2. : Lithologie dominante au sein des différents ensembles.....	68
Tableau 4.3. : Enchaînement des types de séquences et des possibles contextes sédimentaires au travers des ensembles R3 et R2 du puits Cs83 à CHEMERY.....	68
Tableau 4.4. : Caractères de certains horizons argileux des ensembles lithologiques R2 et R3 du puits Cs83 à CHEMERY.....	68
Tableau 4.5. : Unités lithologiques et épaisseurs du réservoir de ST Clair SUR EPTE.....	69
Tableau 5.1. : Moyennes des teneurs en H ₂ S du gaz soutiré à ST CLAIR SUR EPTE.....	84
Tableau 5.2. : Détail de la phase soufrée minéralogique du R2b de CHEMERY	100
Tableau 5.3. : Résultats du carottage du Cs96	102
Tableau 5.4. : Composition moyenne de l'eau de stockage de CHEMERY	117
Tableau 5.5. : Matrice de corrélations réalisée à partir du fichier d'analyse des eaux périphériques de CHEMERY	118
Tableau 5.6. : Matrice des corrélations linéaires (Keuper CHEMERY).....	118
Tableau 5.7. : Nombres d'individus par couple (Keuper CHEMERY)	119
Tableau 5.8.a. : Evolution de la spéciation à l'équilibre du puits Cs5 de 1966 à 1989	138
Tableau 5.8.b. : Evolution de la spéciation à l'équilibre du puits Cs5 (Suite)	139
Tableau 5.9. : Evolution de la spéciation à l'équilibre sur le Cs86 (1990- 1991)	142
Tableau 5.10. Calcul de spéciation à l'équilibre sur une eau de composition moyenne CHEMERY	143
Tableau 5.11. : Résultats de la simulation CHIMERE sur l'eau du Cs3 (14/10/91)	152

Annexes

Tableau A1.1. : Résultats des analyses d'eaux effectuées	2
Tableau A1.1. : Suite	3
Tableau A3.1. : Caractéristique du MEDOR 8000.....	23
Tableau A4.1. : Conversion des différentes unités de concentration.....	29
Tableau A4.2. : Comparaison entre Résistivité et Conductivité et les valeurs de f associées, en fonction de la température et de la salinité de la solution.....	30

Tableau A6.1. : Abondance relative du soufre dans les sédiments.....	46
Tableau A6.2. : Eléments rangés par ordre d'abondance dans divers matériaux	47
Tableau A6.3. : Types de sulfures de fer.....	47
Tableau A6.4. : Corps chimiques principaux intervenant dans le système S/H ₂ O	49
Tableau A6.5. : Réactions et relations d'équilibre principales du système S- H ₂ O	49
Tableau A6.6. : Equations polynomiales pour la dissolution de H ₂ S = f((NaCl),T)	51
Tableau A8.1. : Abondance terrestre moyenne des isotopes des éléments majeurs utilisés dans les sciences de la terre.	69
Tableau A8.2. : Rapports isotopiques du soufre dans divers matériaux.....	74

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'exploitation saisonnière de stockages souterrains de gaz naturel en nappes aquifères conduit à des teneurs en hydrogène sulfuré - H₂S - dans le gaz soutiré supérieures en moyenne à leur valeur à l'injection. Sur certains de ces stockages (CHEMERY, ST CLAIR SUR EPTE ...) l'importance de ces teneurs nécessite, selon les normes françaises, un traitement du gaz naturel déstocké avant son introduction dans le réseau national en raison du caractère corrosif de l'H₂S en présence d'eau.

Ce travail de recherche a été réalisé au Centre de Géologie de l'Ingénieur (CGI), commun à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, et au Service Etude et Ingénierie (SEI) de Gaz de France à sa demande. Il développe une méthodologie nouvelle en vue d'expliquer et de contrôler la production d'H₂S à partir d'observations sur l'exploitation des stockages et en privilégiant l'information in-situ. Pour ne pas se limiter à l'étude des phénomènes chimiques naturels responsables d'une production d'H₂S une approche globale a été décidée : l'information, sous la forme d'analyses eau et gaz, a été recherchée au fond et en tête, sur les puits d'exploitation et de contrôle. Pour cela le développement d'outils de prélèvement et d'analyse a été nécessaire.

Nous nous sommes essentiellement intéressés à deux stockages en adoptant une logique différente en fonction de leurs caractéristiques propres :

- Le stockage de CHEMERY est doté d'un ensemble de puits très important et d'un historique d'exploitation très fourni. Il nous a permis d'étudier :
 - + le fonctionnement de différentes zones du stockage d'extension géographique réduites ;
 - + la variabilité à l'échelle de la semaine de la production d'H₂S pour chacune de ces zones ;
 - + le rôle de la chimie des eaux périphériques dans le cas d'un réservoir siliceux au travers du traitement d'un fichier de données constitué à partir des analyses des eaux périphériques sur une dizaine de puits pendant les 24 années d'exploitation ;
- Le Stockage de ST CLAIR SUR EPTE comporte 8 puits d'exploitation. Il nous a permis d'étudier :
 - + le comportement de la globalité de la bulle de gaz dans la formation de l'H₂S,
 - + le cas d'un réservoir carbonaté au niveau du chimisme des eaux à travers un fichier de données constitué à partir des puits de contrôle en eau.

De nombreux partenaires externes au CGI ont participé au fonctionnement de cette étude :

- le Département Réservoir Souterrain de la Direction des Etudes et Techniques Nouvelles (DETN) de Gaz de France en tant que demandeur de l'étude, avec divers services de Gaz de France : Service Etude et Ingénierie, Service Géologie, Service Liaison Mesure et Contrôle, le laboratoire d'analyse des gaz et de l'eau (CERSTA/SCA & SPA) et les exploitants des stockages de CHEMERY, ST CLAIR SUR EPTE et BEYNES (Direction Production et Transport (DPT)),
- le CIG, Centre d'Informatique Géologique à l'ENSMP, concepteur de CHIMERE (Mlle Vinsot),

- l'IFP, qui a réalisé dans ses locaux, l'étude minéralogique (Mme Rosenberg) et, en association avec l'Institut Pasteur, l'analyse bactérienne dans la bulle de gaz (M Ballerini, Mme Hermann et M Benoit),
- le laboratoire d'Hydrogéologie et de Géochimie Isotopique de l'Université d'Orsay, consulté pour les analyses isotopiques sur les phases sulfurées et carbonatées dissoutes (M Michelot),
- et le Service Géochimique du BRGM en charge d'analyses chromatographiques des gaz dissous sur les eaux prélevées en fond de puits (M Degranges).

D'autre part, les innovations réalisées dans le cadre de ce travail ont abouti à :

- la construction d'un échangeur thermique de terrain qui a été mis au point pour garantir une analyse de gaz fiable en tête de puits,
- le développement d'un échantillonneur de fond de puits appartenant au Gaz de France pour permettre le prélèvement d'eau dans des conditions garantissant la restitution d'une eau représentative du fond,
- le développement d'une méthodologie spécifique pour échantillonner l'eau en surface en conditions anaérobies,
- le développement en cours d'un système de transfert entre l'échantillonneur de fond et le banc d'analyse.

CHAPITRE I. STOCKAGE DE GAZ NATUREL ET HYDROGENE SULFURE

1.1. Généralités sur les stockages souterrains de gaz naturel en aquifère

1.1.1. Historique

La technique du stockage de gaz naturel en nappe aquifère est née aux ETATS UNIS :

Au début des années 50, les américains furent les précurseurs de l'utilisation des aquifères en tant que réservoirs naturels permettant le stockage d'hydrocarbures gazeux. En effet, les gisements de gaz en cours d'épuisement ("déplétés" au sens pétrolier du terme) qui pouvaient servir de stockage de gaz naturel ou manufacturé, étaient en nombre insuffisant pour assurer la modulation entre les grands champs de gaz et les zones industrielles et urbanisées du Nord-Est.

Le stockage en aquifère a trois fonctions primordiales, il doit permettre (figure 1.1.) :

1. de rapprocher la source "gaz naturel" du consommateur (particulier et industriel),
2. de fournir très rapidement une quantité importante d'hydrocarbures raffinés (souplesse d'exploitation impliquant des débits de pointe),
3. de parer aux aléas des approvisionnements (stockage stratégique).

Il y a actuellement près de 550 stockages dans le monde dont plus de 80 en nappes aquifères.

En France, à l'époque des usines à gaz traditionnelles (gaz de cokerie), l'éclairage et la cuisine étaient les utilisations majeures du gaz. Les variations journalières suivaient la demande du consommateur et les gazomètres suffisaient à réguler les débits. Le jour où les débits de gaz se sont considérablement accrus le réseau couvrit une part importante du territoire (figure 1.2.), et les variations saisonnières se firent de plus en plus marquées. La découverte du gisement de gaz naturel de LACQ entraîna de profondes mutations dans l'industrie du gaz : la croissance d'exploitation de LACQ accompagnée de la multiplication des sources étrangères de gaz naturel (Algérie, mer du Nord, Russie ...) entraînèrent une conversion progressive du réseau de distribution, ainsi que l'usage de plus en plus important de cette énergie nouvelle. Il fallut trouver une solution pour le stockage du gaz. Ne disposant pas de gisements en cours d'épuisement, nos ingénieurs choisirent la solution "aquifère". Ainsi, dès 1954, des recherches étaient entreprises en France et en Allemagne. Elles s'orientèrent vers l'exploration des structures aquifères plus ou moins profondes qu'offre la géologie de notre sous-sol et en 1956, commençait à BEYNES (Ouest région parisienne) l'injection de gaz provenant des cokeries minières et sidérurgiques de Lorraine. En 1970, le rapport de la plus forte émission à la plus faible était de 4,1. Des clauses d'interruption de livraison sur simple préavis virent le jour dans les nouveaux contrats de fourniture de gaz, pour les périodes à faible rentabilité des équipements de production. Puis de nouvelles techniques de stockage furent mises au point comme le stockage souterrain de gaz en cavité saline qui consiste à creuser une cavité par lessivage de formations salifères ou comme le stockage du gaz sous forme liquide (GNL), où le gaz occupe un volume 600 fois moins important. Mais encore aujourd'hui, le stockage souterrain en nappe aquifère demeure la technique la plus utilisée en France (tableau 1.1.).

Dans la bibliographie classique gazière, ces stockages sont communément appelés "stockages souterrains de gaz naturel en nappes aquifères". Mais le terme aquifère englobe par définition les termes "souterrain" et "nappe". Nous appellerons donc tout du long de notre exposé, le stockage de gaz naturel en aquifère par le terme général de "Stockage".

Figure 1.1. : Réseau de transport de gaz français, points d'entrée du gaz d'origine étranger et localisation des stockages de gaz naturel en aquifères et en cavités salines (données GDF)

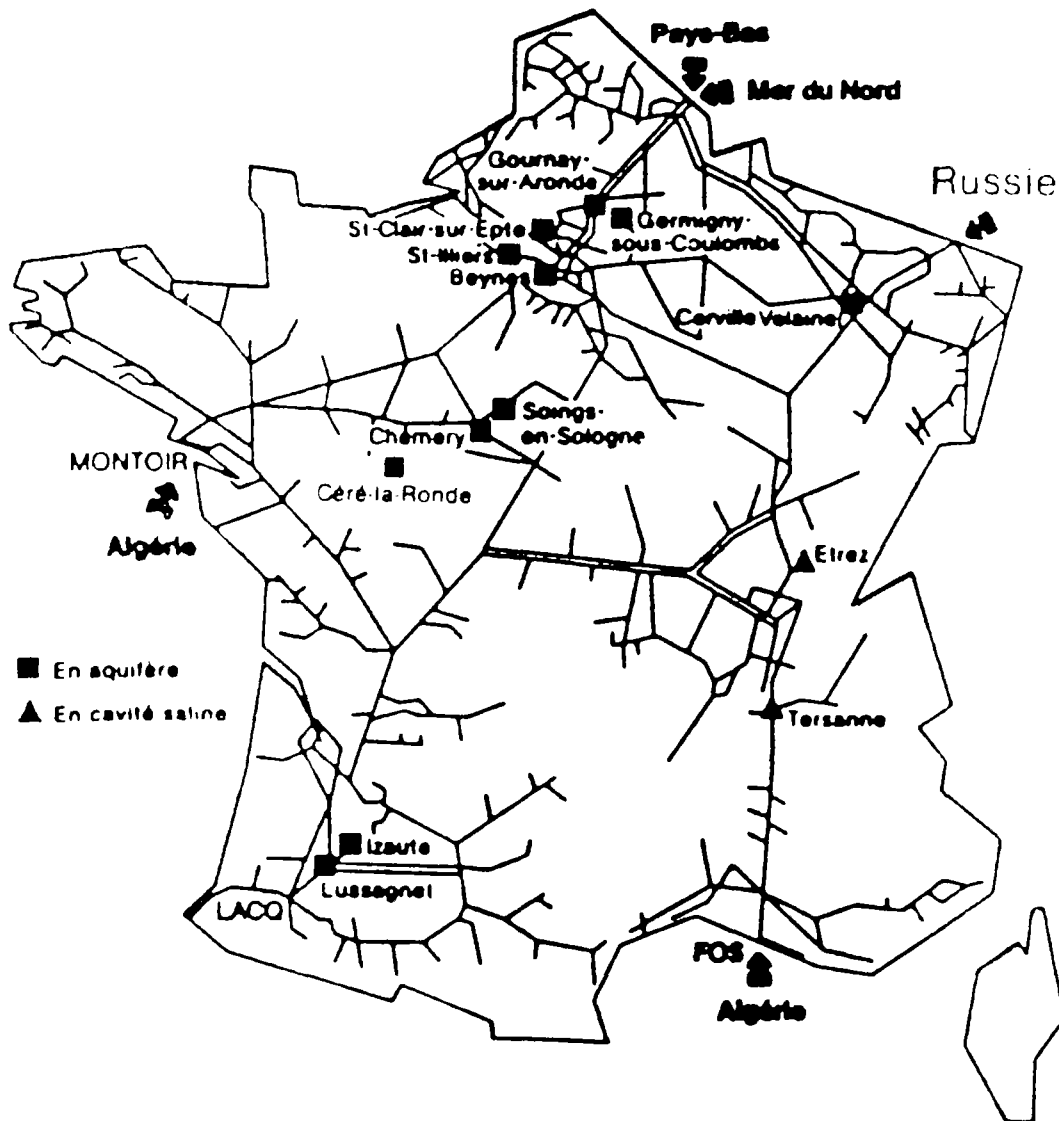
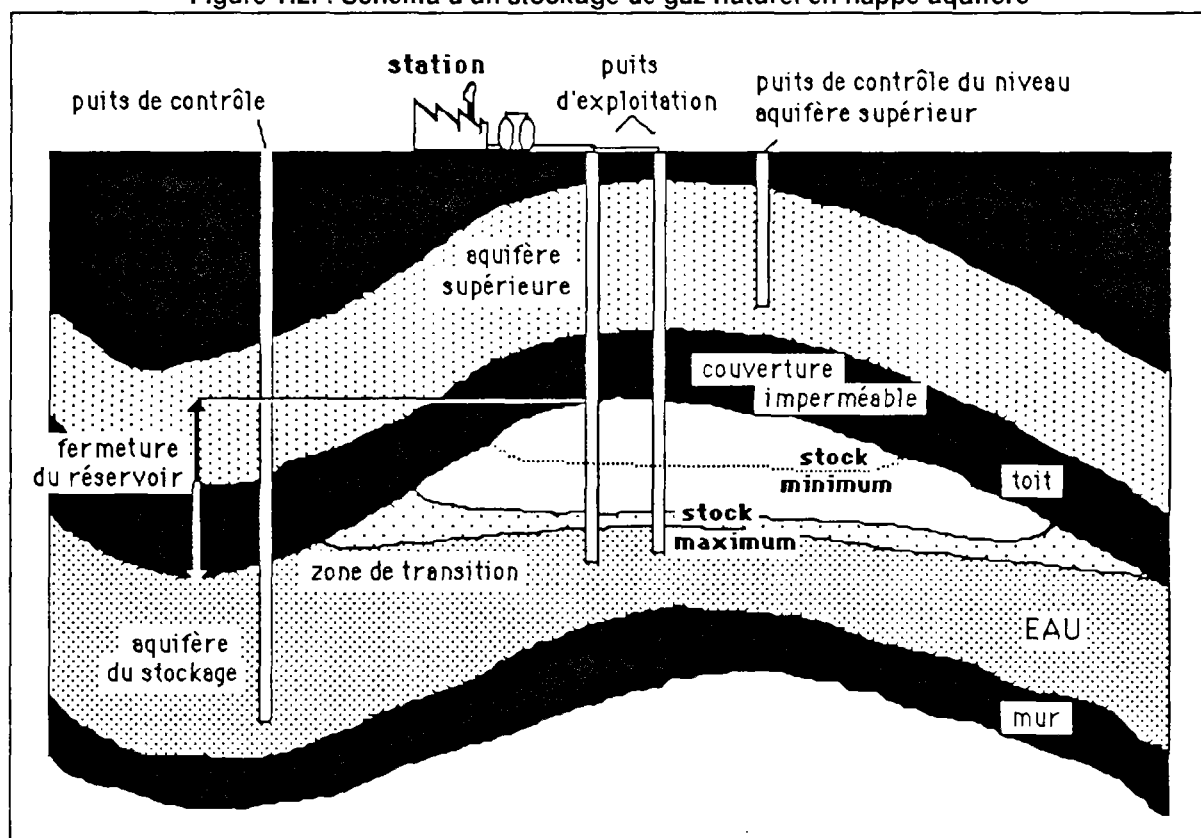


Tableau 1.1. : Stockages souterrains de gaz exploités par GDF (situation au 01/11/91)

Stockages	Type	Année de mise en service	Profondeur au top du réservoir (m)	Volume total du stock (hm ³ (n)) ¹⁽¹⁾	Energie utile TWh (10 ⁹ kWh)	Nombre de puits d'exploitation	Nombre de puits de contrôle
Beynes sup Yvelines	Aquifère	1956	405	451	2,1	14	14
St-Illiers Yvelines	Aquifère	1965	470	1340	6,6	28	16
CHEMERY Loir et Cher	Aquifère	1968	1120	6925	37,3	55	20
Cerville-Velaine M-et-Moselle	Aquifère	1970	470	1479	7,5	36	16
Beynes-prof Yvelines	Aquifère	1975	740	796	4,2	24	11
Gournay/Aronde Oise	Aquifère	1976	750	1668	5,8	40	15
St-Clair/Epte Val-d'Oise	Aquifère	1979	742	638	2,9	12	17
Soings en Sologne Loir-et-Cher	Aquifère	1981	1135	730	2,1	8	16
Germigny Sous Colomb Seine et Marne	Aquifère	1982	892	1849	5,4	16	22
Tersanne Drôme	Sel	1970	1400	419	3,0	11	-
Étrez Ain	Sel	1979	1400	619	4,2	6	-

Figure 1.2. : Schéma d'un stockage de gaz naturel en nappe aquifère



(1) 1 hm³(n) = 1 million de m³ en condition normale (1 bar et 0°C).

1.1.2. Fonctions du Stockage

Une partie du gaz injecté est destinée à assurer à la bulle de gaz ses qualités élastiques et doit ainsi rester en permanence à sa périphérie. Ce gaz est qualifié de "coussin". La partie centrale constitue par opposition le stock exploitable ou "stock utile". Le Stockage est conçu :

1. Pour rapprocher la source du consommateur .
2. Comme moyen de modulation saisonnière : la consommation de gaz naturel subit, en cours d'année, d'importantes variations liées aux variations saisonnières météorologiques. Le caractère aléatoire de ces variations impose à l'exploitant de posséder une capacité de stockage suffisante pour satisfaire la demande des consommateurs. Ainsi "le stockage assure l'ajustement saisonnier des consommations et des ressources en gaz (modulation saisonnière)" (in Manuel pour le transport et la distribution du gaz, stockages souterrains de gaz, vol XIII de l'Association Technique de l'Industrie du Gaz en France (ATG)).
3. Dans un intérêt stratégique : le Stockage joue un rôle dans la prévention des risques de rupture d'approvisionnement, compte tenu de l'éloignement de ces sources d'approvisionnement et des risques de défaillance technique des chaînes correspondantes.

1.1.3. Qualités requises et fonctionnement du Stockage

Le réservoir doit permettre le stockage d'une quantité de gaz importante sans possibilité de fuites, ainsi que la circulation rapide de ce gaz. La mise en oeuvre d'une telle structure suppose donc, qu'un certain nombre de caractéristiques géologiques soient réunies (figure 1.2.) :

1. structure piège, (ex: type anticlinal, faille ...),
2. couche supérieure étanche (ex: couverture argileuse ou calcaire imperméable).
3. fermeture suffisante,
4. réservoir suffisamment poreux et perméable (ex: sable, calcaire oolithique ou fissuré),

Le gaz est injecté sous pression dans les aquifères choisis qui répondent à tous ces critères. Il occupe alors la place de l'eau interstitielle pour former une bulle de gaz. Au soutirage, l'eau reprend naturellement sa place. On parle de "respiration du stockage".

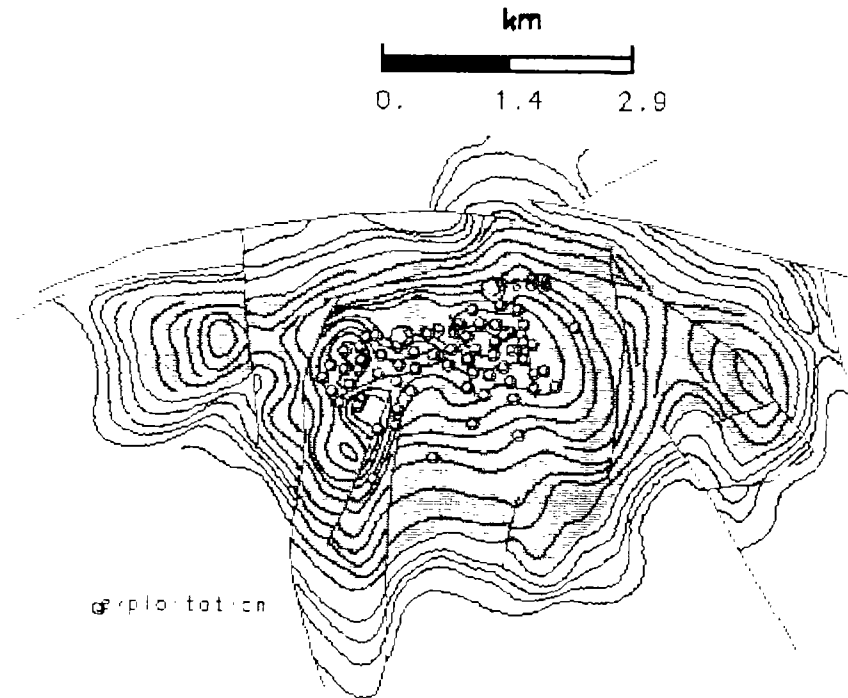
1.1.4. Respiration du Stockage

Après une période de remplissage assez longue souvent supérieure à 5 ans, l'exploitation du Stockage se caractérise par une succession de cycles d'injection et de soutirage (figure 1.3.). Un cycle se compose :

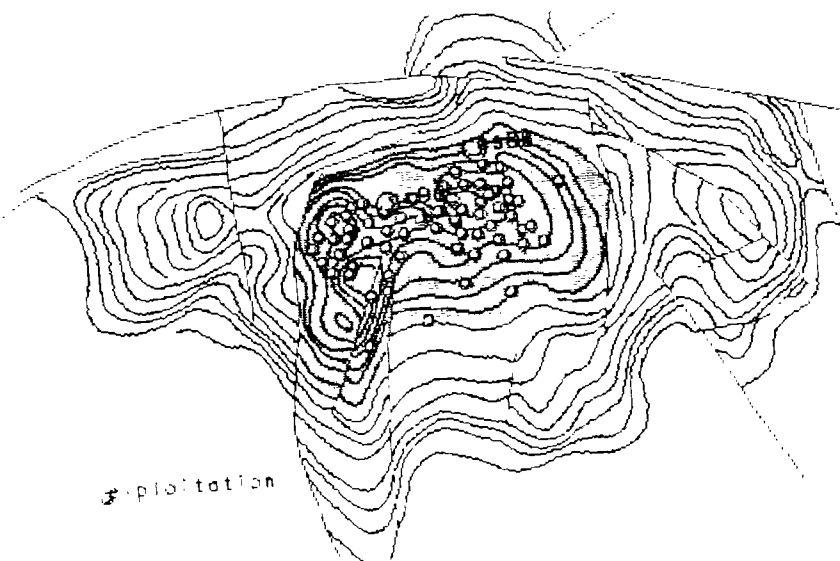
1. D'une phase d'injection en été pendant laquelle le gaz est injecté dans le réservoir. La pression dans le réservoir augmente progressivement et l'eau est refoulée en périphérie.
2. D'une phase de soutirage en hiver pendant laquelle le gaz est récupéré en tête de puits, pour être envoyé sur le réseau après son traitement et un rééquilibrage des pressions (compression ou décompression). Cette phase s'accompagne d'une baisse de la pression de fond et d'un déplacement de l'eau qui vient réoccuper les pores précédemment saturés par le gaz.

Figure 1.3. : Illustration de la respiration du stockage sur le stockage de CHEMERY
Les marques représentent les puits d'exploitation
(sont annotés les puits utilisés dans le cadre de cette étude).

Extension moyenne de la bulle de gaz en fin d'injection



Extension moyenne de la bulle de gaz en fin de soutirage

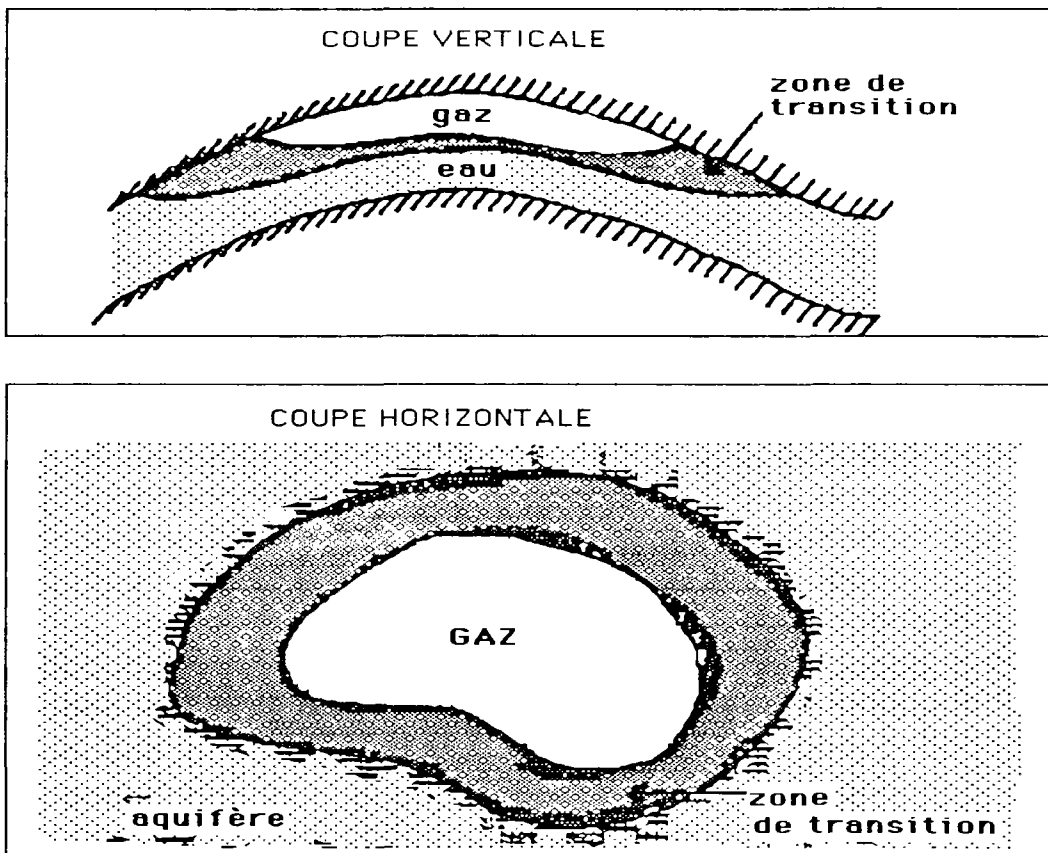


Le gaz coussin doit rester dans le réservoir pour qu'y soient maintenues une pression et une épaisseur de gaz suffisantes pour assurer les débits de soutirage souhaités, éviter l'envoyage des puits d'exploitation et permettre la reconstitution du stock sans surpression excessive au cours de l'été suivant. La quantité de gaz immobilisé correspond environ à la moitié de la capacité du stockage; sa valeur représente donc une part importante des investissements.

1.1.5. Répartition des saturations dans le stockage

Les saturations en gaz et en eau dans le stockage sont fonction des conditions locales de porosité et de perméabilité, ainsi que des pressions capillaires. L'étude des écoulements diphasiques en milieu poreux nécessitent la connaissance des pressions capillaires, du degré de saturation en gaz et des perméabilités relative (Billiotte, 1986). Les relations entre la pression capillaire et le degré de saturation permettent de quantifier les fluides en mouvement tandis que les relations entre la perméabilité relative et le degré de saturation donnent la facilité qu'ont ces fluides à s'écouler. Les vitesses d'écoulement dans un aquifère de stockage sont nettement plus importantes que dans un gisement de gaz classique (Amiell et al, 1989). Les écoulement de gaz et d'eau sont souvent en déséquilibre. Schématiquement on considère qu'une frontière sépare la partie centrale saturée en gaz qui constitue la bulle de gaz proprement dite, de la périphérie saturée en eau. Mais cette frontière est en réalité floue et il s'avère que la saturation en gaz à partir d'une certaine distance du centre de la bulle de gaz commence à fortement diminuer. Cette zone constitue la **zone de transition** où le gaz est intimement mélangé à l'eau ($S_w = \text{saturation en eau} \approx 80\%$) (figure 1.4.). En moyenne, nous pouvons dire que la saturation en gaz dans le stockage est d'environ 50 % .

Figure 1.4. : Schéma illustrant la notion de zone de transition d'un stockage



1.1.6. Qualité du gaz naturel

Deux types de gaz naturels sont utilisés sur le réseau divisant la France en deux zones :

- le gaz B à bas Pouvoir Calorifique Supérieur⁽¹⁾ au nord : PCS compris entre 9,5 et 10,5 kWh/m³(n), dont le seul gaz de type B est le gaz de groningen progressivement remplacé par du type H.
- le gaz H à haut PCS pour le reste du territoire : PCS compris entre 10,7 et 12,8 kWh/m³(n) (Algérie, Mer du Nord, ex URSS, Lacq ...).

Un arrêté du 28.01.1981 sur les teneurs du gaz naturel en produits soufrés pour le transport stipule que la teneur instantanée en H₂S ne doit pas dépasser 12 mg/m³ (n) pendant plus de 8 heures consécutives, que la teneur moyenne sur 8 jours doit rester inférieure à 7 mg/m³ (n), et que la teneur instantanée totale en soufre doit rester inférieure à 150 mg/m³ (n). Or l'exploitation saisonnière des Stockages conduit à des teneurs en H₂S supérieures en moyenne au soutirage à leurs valeurs à l'injection. Ainsi à CHEMERY, la teneur moyenne en H₂S du gaz soutiré dépasse fréquemment 20 mg/m³ (n) contre quelques mg/m³ (n) pour le gaz injecté. A ST CLAIR SUR EPTE en 1985-86 les teneurs atteignirent sur certains puits jusqu'à 90 mg/m³ (n). L'H₂S est très corrosif. Il l'est d'autant plus que le gaz est humide. C'est pourquoi les normes françaises pour le traitement du gaz sont sévères. Les unités de traitement correspondantes, désulfuration-déshydratation, représentent un investissement coûteux (exemple : 10 à 15 MF pour l'installation d'une tour de désulfuration au charbon actif) et des efforts ont donc été entrepris depuis les années 1970 pour tenter de d'expliquer et de contrôler cette production d'H₂S.

Les critères de qualité d'un gaz naturel moyen sont donnés sur le tableau 1.2. , les composés soufrés du gaz naturel sont représentés sur le tableau 1.3. et quelques chiffres concernant les compositions moyennes du gaz aux frontières en 1987 sont présentés dans le tableau 1.4. . Ce dernier montre la différence entre le gaz H et le gaz B. Il permet aussi de constater les différences de composition du gaz H selon sa provenance, notamment en ce qui concerne sa teneur en CO₂.

1.1.7. Composés soufrés du gaz naturel

Les composés soufrés du gaz sont (tableau 1.3.) :

H₂S	Hydrogène sulfuré ou sulfure d'hydrogène	origine naturelle diverse	soutiré
COS	Oxysulfure de Carbone	provenant du traitement du gaz naturel disparaît totalement dans le stockage	injecté
RSH RSR'	Mercaptans sulfures	produits soufrés organiques naturels Sulfures organiques naturels	injectés & soutirés injectés & soutirés
THT	Tetrahydrothiophène	manufacturé	injecté & soutiré

(1) Le pouvoir calorifique d'un combustible gazeux s'exprime en kWh/m³(n). Le Pouvoir calorifique est supérieur (PCS) quand l'eau qui résulte de la combustion du gaz hydrogène et des hydrocarbures est supposée ramenée à l'état liquide dans les produits de combustion. Inversement le Pouvoir calorifique est inférieur (PCI) quand cette eau de combustion est supposée à l'état de vapeur dans les produits de combustion (in Combustibles gazeux et principes de la combustion, Direction des Services Economiques et commerciaux, GDF, BT 104, 1984).

Ces composés sont tous susceptibles a priori de se décomposer et de former de l'H₂S. Nous verrons que c'est le cas pour certains (COS), que d'autres sont susceptibles d'en former (RSH), que c'est sans doute faux pour d'autres (THT). Tout dépend des conditions in-situ.

Mais de simples calculs de bilans entrée-sortie montrent que la somme de ces composés soufrés injectés est loin d'expliquer la totalité de l'H₂S produit. Ainsi par exemple, le gaz de Groningue injecté dans le stockage de Cerville en 1976 ne contenait aucun produit soufré et on observait au soutirage des teneurs en H₂S jusqu'à 15 mg/m³ (n).

Tableau 1.2. : Critères de qualité du gaz

	Gaz H	Gaz B	
PCS kwh/m ³ (n)	10,7 à 12,8	9,5 à 10,5	Arrêté du Ministre de l'Industrie (16.09.77) Consignes GDF
Indice Wobbe ⁽¹⁾ W depuis 01.01.86 Kwh/m ³ (n)	13,4 à 15,7	11,8 à 13	
Odorisation	≈ 25 mg/m ³ (n) équivalents THT		
Tous gaz transportés			
Point de Rosée "EAU"	t < -5°C à 80 bar (teneur < 75 mg/m ³ (n) à 80 bar) en fait t < -10° (teneur < 55 mg/m ³ (n))		Arrêté du Ministère de l'Industrie (28.01.81) Consigne GDF
Point de rosée Hydrocarbures	t < -5°C à 80 bar		Consigne GDF
Composés soufrés	H ₂ S : teneur moyenne < 7 mg/m ³ (n) sur 8 jours, teneur instantanée < 15 mg/m ³ (n) (durée de dépassement de 12 mg/m ³ (n) < 8 heures) Soufre total : teneur instantanée inférieure à 150 mg/m ³ (n) Teneur H ₂ S + COS < 6 mgS/m ³ (n) Teneur soufre mercaptique < 16,9 mgS/m ³ (n)		Arrêté ministériel 28.01.1981
Monoxyde de carbone Dioxyde de Carbone Hydrogène Oxygène Impuretés	Teneur CO < 2 % Teneur CO ₂ < 3 % Teneur H ₂ < 6 % teneur O ₂ < 0,5 % teneur Hg < 10 ng/m ³ (n) teneurs goudrons et poussières < 5 mg/m ³ (n)		Consigne GDF

(1) L'indice de Wobbe W est le rapport entre le PCS et la racine carrée de la densité par rapport à l'air :
 $W = \text{PCS} \cdot d^{-0,5}$ (in Combustibles gazeux et principes de la combustion, Direction des Services Economiques et commerciaux, GDF, BT 104, 1984).

1.1.8. L'odorisation du gaz naturel

Le gaz naturel est naturellement inodore, aussi pour des raisons de sécurité le gaz est odorisé aux entrées en France et en sortie de stockage au moyen de composés soufrés organiques. Ces odorisants sont :

- Les Mercaptans , composés soufrés organiques naturels,
- Le Tétrahydrothiophène, composé soufré polycyclique manufacturé.

Depuis la fin des années 60, pour des raisons de stabilité, liées à sa structure moléculaire cyclique, le THT est l'odorisant privilégié. Il a dès lors été utilisé en complément des mercaptans, puis exclusivement à partir de 1987 : on le trouve actuellement dans le gaz naturel distribué à une teneur d'environ 25 mg/m³ (n) de THT et pratiquement 0 mg/m³(n) de mercaptans.

Tableau 1.3. Composés soufrés du gaz

FAMILLE	NOM	FORMULE	CONCENTRATION	SPECIFICITE
MERCAPTANS R - SH	Méthanethiol	CH ₃ - SH	0 ≤ R-SH ≤ 10 mg/m ³ (n)	Odeur
	Ethanethiol	CH ₃ - CH ₂ - SH		
	1 - Propanethiol	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - SH		
	2 - Propanethiol	CH ₃ -CH-CH ₃ SH		
	1-Butanethiol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SH		
	2 - Butanethiol	CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₃ SH		
	2 - Méthyl -1- Propanethiol	CH ₃ -CH ₂ -CH-SH H ₃	+ Injection	
	2 - Méthyl - 2 - Propanethiol (ou TBM)	CH ₃ CH ₃ - C - CH ₃ SH	d'odorisant	
SULFURES ORGANIQUES R-S-R'	Diméthylsulfure	CH ₃ - S - CH ₃		Soufre Total
	Méthyléthylsulfure	CH ₃ - S - CH ₂ - CH ₃		(S.T.)
	Hydrogène sulfuré	H ₂ S		corrosion et S.T.
	Oxysulfure de carbone	COS		corrosion et S.T.
SULFURE CYCLIQUE	Tétrahydrothiophène ou THT	H ₂ C - CH ₂ H ₂ C - CH ₂ S	Injection contrôlée 0 ≤ THT ≤ 25 mg/m ³ (n)	odorisation

Tableau 1.4. : Qualité du gaz émis sur le réseau en 1987, moyenne arithmétique des valeurs journalières (d'après Ancel, 1987)

Grandeur Type	Unités	Sovietique H	Mer du Nord H	Lacq H	Fos H	Montoir H	Le Havre H	Groningue B
PCS	KWh/m ³ (n)	11,021	11,290	11,371	11,772	12,190	12,381	10,264
densité	à 0°C	0,576	0,626	0,575	0,604	0,626	0,635	0,640
masse vol.	kg/m ³ (n)	0,745	0,809	0,744	0,781	0,809	0,821	0,828
Ind. Wobbe	kwh/m ³ (n)	14,516	14,270	14,992	15,147	15,407	15,541	12,828
masse vol.	g/mole	16,683	18,084	16,590	17,447	18,063	18,301	18,516
Composition								
N ₂	% molaire	1,79	3,36	0,40	0,87	0,65	0,42	10,82
CH ₄	"	96,24	88,72	97,01	90,97	88,64	87,20	85,31
CO ₂	"	0,26	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	1,09
C ₂ H ₆	"	1,17	4,90	2,16	7,17	8,16	9,63	3,56
C ₃ H ₈	"	0,34	1,12	0,09	0,86	1,96	2,13	0,68
iso-C ₄	"	0,05	0,14	-	0,11	0,25	0,28	0,10
n-C ₄	"	0,08	0,21	0,15	0,02	0,34	0,33	0,12
iso-C ₅	"	0,02	0,04	-	0,00	0,00	0,00	0,03
n-C ₅	"	0,01	0,04	0,20	0,00	0,00	0,00	0,03
C ₆ +	"	0,03	0,07	-	0,00	0,00	0,00	0,08
Total		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Mercaptans	mg/m ³ (n)	0,1	0,1	9,5	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ S	"	0,0	0,1	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
COS	"	0,1	2,3	-	0,0	0,0	0,0	0,0
THT	"	25,6	25,0	-	25,0	25,0	26,3	20,0
Soufre total	mgS/m ³ (n)	9,4	11,6	7,8	9,1	9,1	9,6	7,3
H ₂ O	mg/m ³ (n)	18,6	25,3	18,8	0,0	0,0	0,0	31,7
Rosée H ₂ O	°C à 60 bar	-26,6	-22,6	-26,5	-	-	-	-19,6
Cp 15°	J/mole/K	35,76	36,78	36,04	36,91	37,77	38,09	35,85
Cv 15°	"	27,37	28,37	27,64	28,51	29,35	29,68	27,45
Gamma 15°	(Cp/Cv)	1,307	1,296	1,304	1,295	1,287	1,283	1,306
viscosité 15°	micropoise	108,20	108,90	106,70	105,80	104,70	104,20	115,30

1.1.9. Equipements du stockage

Equipement souterrain

Les stockages sont équipés de puits servant à leur exploitation. Ces puits sont crépinés (figure 1.5.) sur toute la hauteur du réservoir utile (jusqu'à 50 m pour le stockage de CHEMERY). Ils nécessitent un entretien permanent compte tenu des importants mouvements de gaz entraînant des particules solides ainsi que de l'eau dans les puits.

D'autres puits situés à la périphérie de la bulle de gaz permettent le contrôle du confinement de la bulle de gaz et de la qualité des eaux des nappes concernées et d'autres puits situés dans les niveaux aquifères supérieurs permettent le contrôle de l'étanchéité du stockage (figure 1.2.).

Equipements de surface

Les puits d'exploitation, sont reliés aux équipements de surface suivants (figure 1.6.) :

1. **séparateurs eau/gaz** : existent au niveau de certains puits fortement producteurs d'eau en fin de soutirage, ou bien au niveau des manifolds ;
2. **manifold** : unité centralisatrice des canalisations en provenance des puits, le manifold est équipé pour la débitmétrie et distribue le gaz vers la station ;

3. **unité de désulfuration** ramenant le taux d'hydrogène sulfuré du gaz destocké (H_2S) à moins de $7 \text{ mg/m}^3(n)$ en moyenne sur 8 jours, par lavage à la monoéthanolamine ou par passage sur du charbon actif à l'oxyde de fer ; ces unités n'existent que sur les stockages producteurs d' H_2S ;
4. **unité de déshydratation** ramenant le point de rosée du gaz à -12°C , par séparation mécanique eau-gaz puis traitement au glycol ;
5. **compresseurs** : unité participant à l'équilibrage des pressions entre le réseau de distribution - gazoducs - ($P \text{ max} \approx 68 \text{ bar}$) et le stockage ($P \approx 30 \text{ à } 150 \text{ bar}$) ;
6. **laboratoire de contrôle du gaz** : chargé de fournir un bilan journalier de la qualité du gaz injecté et soutiré (composés majeurs et soufrés, humidité, pouvoir calorifique etc) ;
7. **odorisation** unité dont le rôle est d'odoriser le gaz conformément aux normes (raisons de sécurité) .

Figure 1.5. : Complétion schématique d'un puits d'exploitation

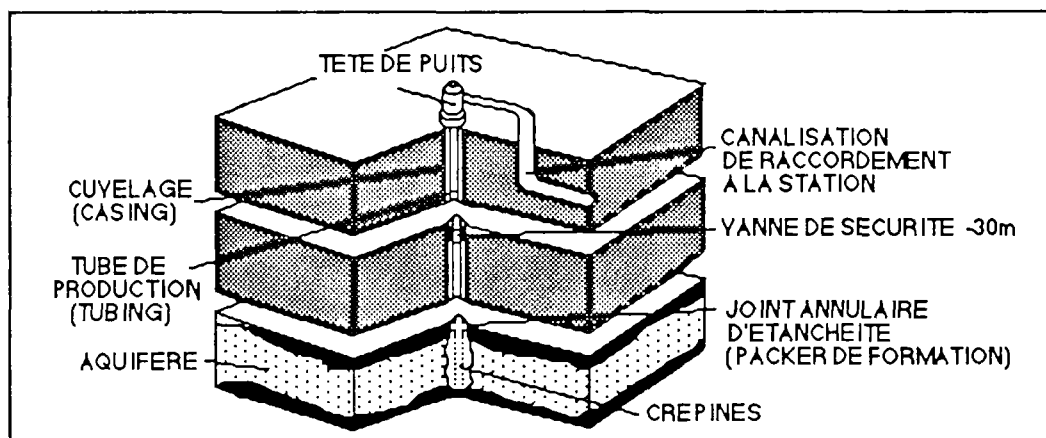
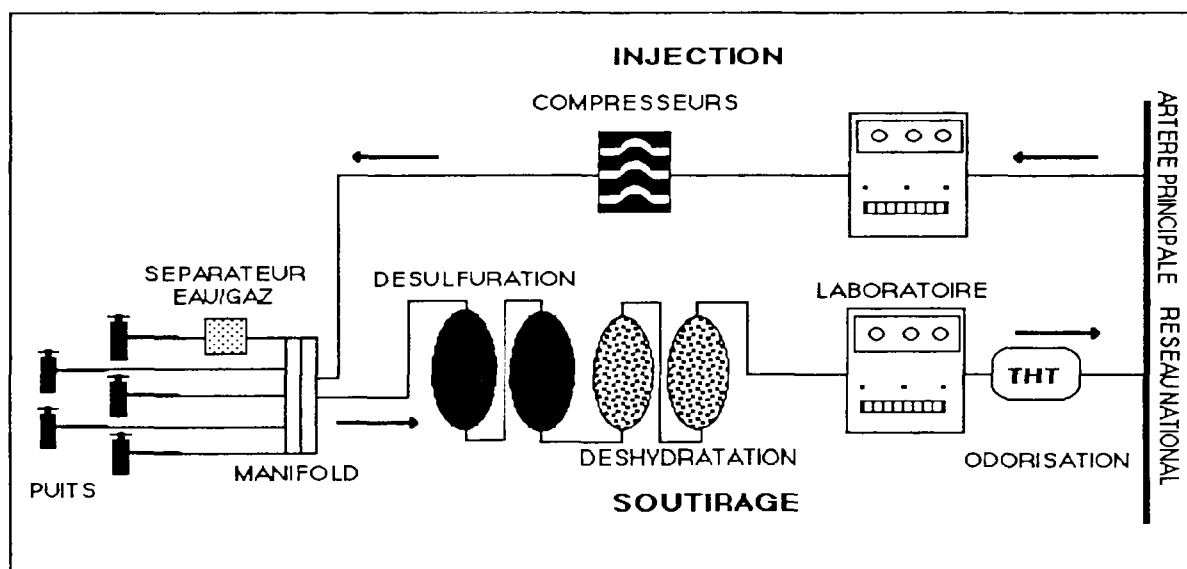


Figure 1.6. : Schéma des installations de surface sur un stockage de gaz naturel



1.1.10. Contrôle de la qualité du gaz soutiré en composés soufrés

La station comporte en général une unité de désulfuration et une unité de déshydratation (cf § 1.1.9.) pour traiter le gaz avant son introduction dans le réseau de distribution national. Pour des raisons économiques et de techniques analytiques, l'analyse complète du gaz se fait après son traitement. Certaines mesures sont réalisées avant traitement. Voici énumérés les points de mesure et les appareillages utilisés pour l'analyse des composés soufrés :

- + H₂S au global : son analyse est systématiquement effectuée avant et après traitement en raison du cahier des charges analytique imposé à l'exploitant (Médors après traitement et Monocolors avant traitement sauf à CHEMERY);
- + H₂S en tête de puits d'exploitation : l'analyse de l'H₂S en tête des puits d'exploitation est pratiquée depuis pratiquement toujours mais cette mesure est non systématique et se fait en général une à quatre fois par puits pendant le soutirage (DRÄGER ou ampoule + Médor) ;
- + THT, RSH et COS au global : leur mesure est systématiquement réalisée après traitement et après réodorisation (Médors), mais la désulfuration et la déshydratation ont un impact sur le bilan soufre total et une partie (non connue) des mercaptans et du THT y sont piégés; aussi certaines stations fournissent depuis quelques années leur analyse avant traitement comme à CHEMERY.
- + THT, RSH et COS en tête de puits d'exploitation : certaines mesures de THT sont pratiquées depuis 1991 en tête de puits à la demande de la DETN (DRÄGER).

1.1.11. Le bilan gaz journalier

Dans le cahier des charges concernant les données d'analyses des gaz imposé à chaque exploitant de Stockage est compris un bilan gaz journalier à fournir à la DETN. Ce bilan concerne :

- les composés majeurs : CH₄, CO₂, N₂, O₂, C₂, C₃, C₄, ...
- les paramètres physiques : PCS, densité, humidité, point de rosé, débits ...
- les composés soufrés
 - . Odorisants : THT et Σ RSH,
 - . COS,
 - . H₂S.

1.2. Problématique analytique, le bilan soufre global

1.2.1 Introduction

Le laboratoire d'analyse des gaz de la station fournit un bilan gaz journalier (cf § 1.1.9.). Très vite on constata, pour des raisons analytiques, que cette information de surface ne permet pas d'obtenir un bilan soufre du gaz entre l'injection et le soutirage significatif.

1.2.2. Problème de la configuration de la station

L'étude des bilans gaz sur chacun des stockage est dépendante de la configuration des stations et du mode de l'acquisition des données d'analyse : réseau

de canalisation, nombre de collecteurs, position des différents appareils de mesure par rapport au traitement ...

Exemple de ST CLAIR / EPTE

La station de ST CLAIR SUR EPTE (au Nord Ouest de la région parisienne Figure 1.1), comporte aujourd'hui 12 puits d'exploitation tous en zone centrale (figure 1.8.). La gestion des arrivées et des sorties est simple. Tous les puits sont centralisés au niveau d'un manifold qui distribue le gaz soutiré vers des unités de traitement banalisées. ST CLAIR SUR EPTE présente par contre des problèmes quant au suivi de la qualité du gaz en sortie du stockage en raison de la configuration adoptée pour son système d'analyse des gaz. En effet, il s'avère que l'analyse du THT, des mercaptans, de l'H₂S et du COS du gaz après traitement (déshydratation et désulfuration) se fait après mélange avec du gaz transitant par une artère en provenance de Bessancourt. Seule la teneur en H₂S du gaz au global de la station, mesurée au monocolor (cf Annexe III, § A3.2.) avant le traitement du gaz, est actuellement disponible. Ce constat est bien représenté sur la Figure 1.7. Par contre, à l'injection du gaz le COS, les RSH, le THT et l'H₂S sont analysés aux Médors en amont sur l'artère de Rouen. Par conséquence aucun bilan soufre entre l'injection et le soutirage du gaz n'est quantifiable.

Depuis environ un an, les services responsables ont été sensibilisés au problème et il est question d'installer sur la station, les Médors nécessaires (cf Annexe III, § A3.1.) après le traitement du gaz et avant le mélange avec le gaz en provenance de Bessancourt ou de Rouen.

Figure 1.7. : Configuration de la station de ST CLAIR SUR EPTE d'après Le Bitoux , 1989

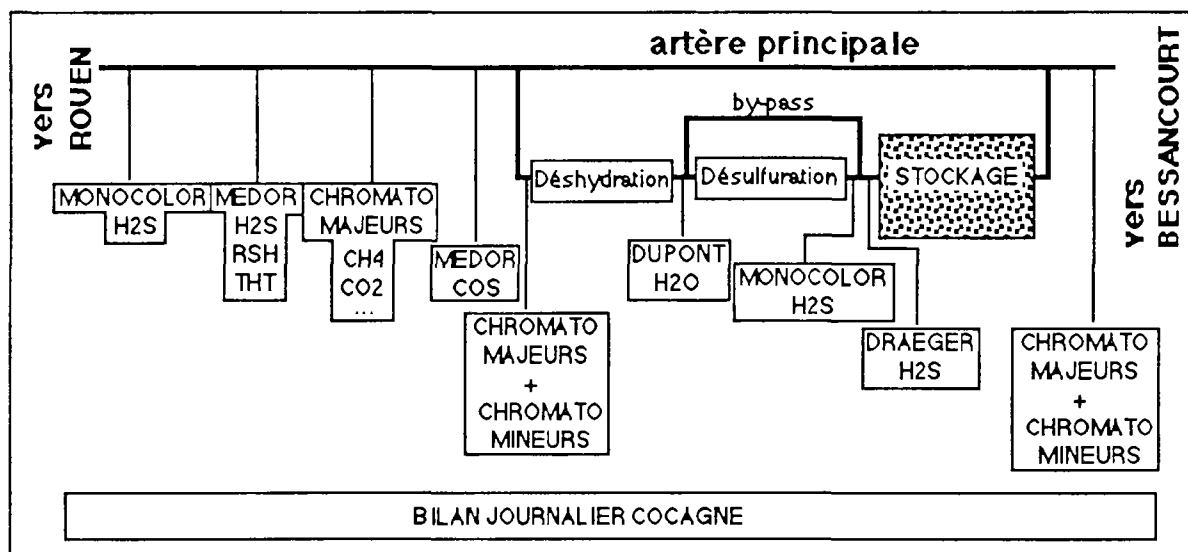
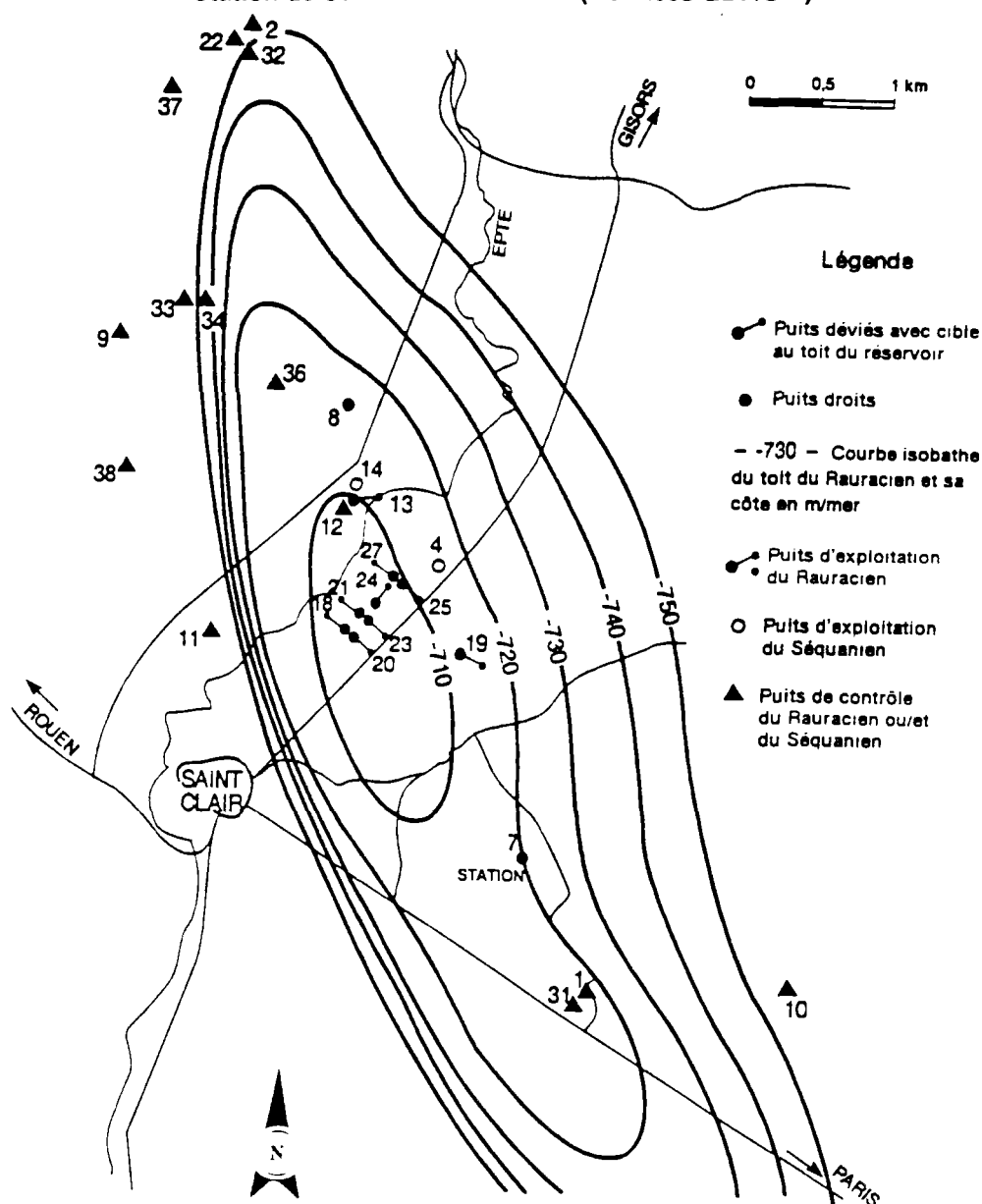


Figure 1.8. : Isobathes au toit du stockage et répartition des puits
Station de ST CLAIR SUR EPTE (Données GDF/SEI)



Exemple de CHEMERY

Deux zones d'exploitations peuvent être individualisées sur le Stockage de CHEMERY (Sologne) (figure 1.10.) :

1. une zone Est au champ de puits important (30), essentiellement réservée aux injections,
2. une zone Ouest au champ de puits moins important (16), et réservée essentiellement aux soutirages.

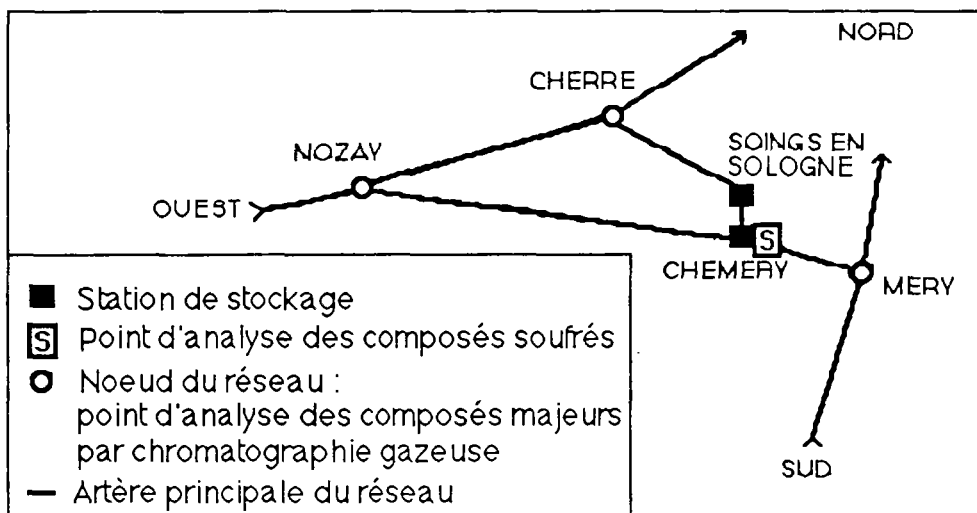
Le gaz arrive et sort par trois artères principales (NOZAY, CHERRE et MERY), respectivement à l'Ouest, au Nord et au Sud (figure 1.9.) . Sur le Stockage, on trouve de même 3 collecteurs (M_1C_1 , M_2C_2 et M_3C_3) qui sont utilisés au soutirage selon le taux d' H_2S du gaz. Cette configuration conditionne le choix des analyses du gaz. Les mesures sont réalisées selon le principe suivant :

Chromatographie gaz	Injection	Compositions mesurées aux départs de NOZAY, CHERRE et MERY, sans indications des volumes de gaz débités,
	Soutirage	Idem
Composés soufrés CHEMERY)	Injection	<u>avant l'été 1988</u> Mesures sur la station (au niveau des compresseurs de collecteur M_1C_1 = mélange CHERRE + MERY + NOZAY <u>depuis l'été 1988</u> (M_1C_1) = idem (M_2C_2) = en provenance des compresseurs de SOINGS en SOLOGNE et depuis l'été 1991, les volumes n'apparaissent plus.
	Soutirage	Aucune indication des volumes de gaz partiels par collecteurs <u>Avant l'hiver 1982-1983</u> Mesures seulement après désulfuration et avant déshydratation sauf H_2S . Un seul collecteur = (M_1C_1). <u>depuis l'hiver 1982-1983</u> Mesures avant traitement, y compris H_2S (M_1C_1) + (M_1C_3) = puits désulfurés ("sales") (M_2C_2) = puits propres (sans désulfuration) effectif depuis 1986/87 <u>depuis l'hiver 1991-1992</u> Mesures avant traitement. + 1 collecteur sur une extension du stockage

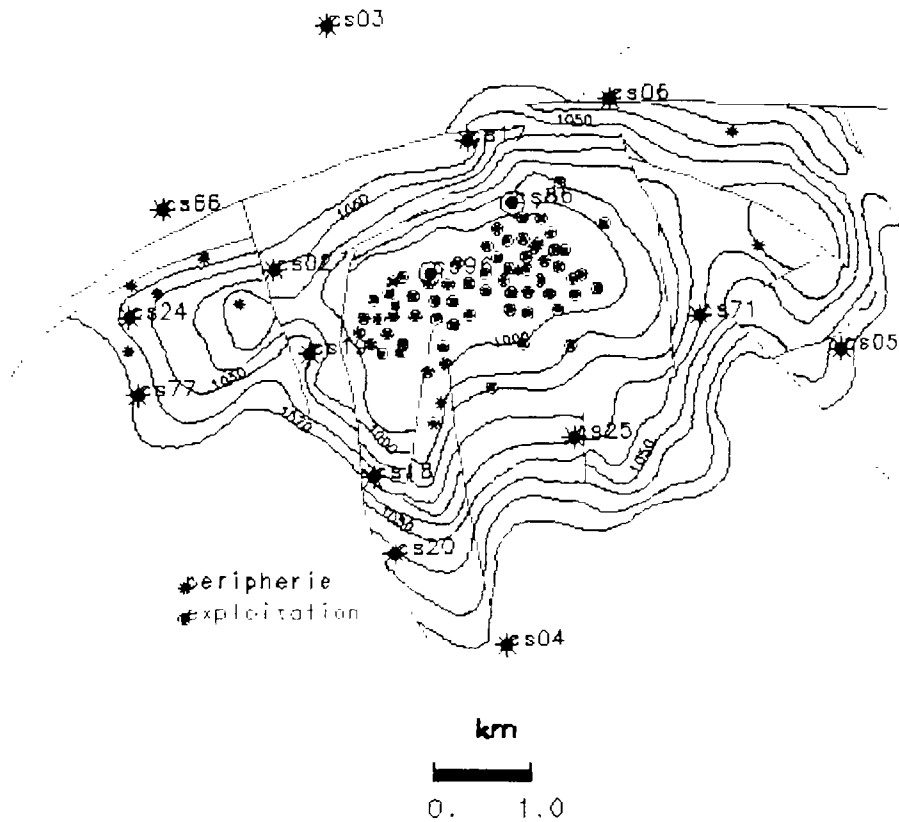
En injection cette configuration est valable en ce qui concerne les bilans chromatographie gaz et soufre. Par contre le manque d'informations sur les volumes injectés par collecteurs ne permet pas une quantification des volumes de composés soufrés ou d'autres constituants du gaz injecté.

Au soutirage, une fois le gaz traité puis réodorisé, il est difficile d'affirmer que les volumes de gaz partiels analysés sont exacts. En effet, la teneur en CO_2 peut très bien se trouver modifiée par le passage dans la désulfuration et la déshydratation. En ce qui concerne les bilans soufre, d'une part l'absence de volumes et d'autre part l'absence de mesure THT, RSH et COS avant traitement avant 1982, ne permettent pas de calculer les bilans soufres quantitatifs exacts.

Figure 1.9. : Configuration de la distribution du gaz et des points d'analyse gaz autour de CHEMERY



**Figure 1.10. : Isobathes au toit du stockage et répartition des puits
Station de CHEMERY (Données GDF/SEI)**



1.2.3. Problème analytique

D'autres problèmes importants existent, cette fois-ci d'ordre analytique, qui affectent le calcul du bilan soufre. Nous nous sommes intéressés de près aux appareillages utilisés par GDF. Pour contrôler l'odorisation du gaz et assurer ce contrôle de la façon la plus automatisée possible, GDF a développé depuis 1968 une série d'appareils de mesure qui sont décrits en annexe III. On constate ainsi que les appareils de laboratoire de type MEDOR, conçus en 1968 pour contrôler l'odorisation du gaz (THT), ne sont pas encore totalement au point pour mesurer précisément les teneurs en H_2S et en COS dans le gaz. Ils sont, par contre, valables pour le contrôle du THT après traitement (sans H_2S) à $\pm 10\%$ et des RSH à $\pm 30\%$. Le Monocolor qui mesure l' H_2S avant et après traitement pose aussi un problème de précision lié à l'entretien important qu'il nécessite et au fait qu'il semble tenir compte dans sa mesure de l' H_2S d'une partie des mercaptans et peut-être même du THT. Les appareils d'analyse des composés soufrés gazeux permettent, actuellement et au mieux, le suivi de l'évolution qualitative des teneurs au travers de moyennes hebdomadaires sur les années gazières. Les bilans soufre entre l'injection et le soutirage ne sont donc pas quantifiables actuellement.

1.2.4. Discussion

Pour toutes ces raisons, il est actuellement difficile, voire impossible, de calculer des bilans gaz globaux entre l'injection et le soutirage. De même il est impossible de distinguer entre les composés soufrés en provenance directe du fond, de ceux piégés en surface. Si par le passé les études H_2S menées sur les stockages à partir de son

analyse dans le gaz furent pauvres en conclusions, c'est en partie aussi en raison du manque de précision de ces mesures. Cet H₂S est très réactif avec les parois des canalisations de gaz : un certain temps est nécessaire avant l'équilibre entre le gaz injecté ou soutiré et les parois des canalisations pour toute variation de la teneur en H₂S de ce gaz. Aucune mesure véritablement instantanée en régime transitoire n'est réalisable . Il est donc souhaitable de privilégier l'information au plus près du Stockage et il apparait important de développer une méthodologie nouvelle pour l'analyse de l'H₂S en tête de puits et d'y multiplier les mesures.

CHAPITRE II. REVUE GEOCHIMIQUE SUR L'ORIGINE DE L'H₂S

2.1. Généralités sur l'origine de l'H₂S

Remarque préliminaire :

Nous allons faire appel dans cette revue bibliographique à des notions de physico-chimie, de bactériologie et de géochimie isotopique qui sont développées en annexes IV à VIII .

L'hydrogène sulfuré se retrouve souvent associé aux hydrocarbures gazeux dans les bassins sédimentaires, soit sous forme libre dans les gisements de gaz naturel, soit sous forme dissoute dans les huiles et les eaux de formation. La plupart de ces gisements à fortes teneurs en H₂S, "sour gas" en anglais, sont associés à des niveaux calcaires ou dolomitiques. La concentration de cet H₂S est très variable. Les pétroles bruts contiennent de 0,05 à 14 % de soufre, la plupart en contenant de 0,1 à 3 % en moyenne (Sémetin, 1976). En général, dans les gisements, le soufre en grande quantité est associé aux hydrocarbures les plus lourds. Ses produits les plus courants sont :

- + les sulfures R-S-R',
- + les Mercaptans R-S-H,
- + les disulfures (plus rares) R-S-S-R'.

Plusieurs hypothèses existent quant à l'origine de ce soufre :

Désulfuration : Par formation précoce par rupture thermique ou catalytique des liaisons chimiques soufrées dans les matières organiques fossiles des roches sédimentaires originelles. Ceci implique que l'abondance de soufre dans le pétrole est essentiellement dépendante de la quantité de soufre organique présente lors du dépôt de cette matière organique.

Sulfurisation : Par sulfurisation tardive du pétrole à des profondeurs relativement faibles, par oxydation de l'H₂S produit par les bactéries sulfato-réductrices. Des similitudes de rapports isotopiques entre l'H₂S et le soufre organique dans le pétrole associé suggèrent en effet une parenté biologique. Des rapports isotopiques voisins sont interprétés comme le résultat d'échanges de soufre permanent entre le gaz agissant en tant que réservoir infini en soufre et les hydrocarbures (effet isotopique cinétique) (cf Annexe VIII, § A8.4.) .

Anisimov (1971) étudia la présence d'H₂S dans les sédiments et le gaz naturel. D'après lui la quantité d'H₂S n'est pas liée à la richesse en soufre des huiles associées. Des hydrocarbures riches en soufre sont parfois associés à des gaz "propres" dépourvus d'H₂S. Par ailleurs les gaz acides sont caractéristiques de certaines régions géographiques, et presque exclusivement limités aux gisements en réservoir carbonaté. Il y a plusieurs raisons à cela :

- + les carbonates contiennent en général moins de fer et de ce fait piègent moins l'H₂S par formation de sulfures de fer,
- + l'anhydrite (sulfate de calcium) est plus courant dans les carbonates évaporitiques.

En ce qui concerne l'H₂S même, plusieurs hypothèses sont avancées pour son origine.

2.1.2. Réduction du soufre par les hydrocarbures

Toland (1960) a montré que le soufre en milieu légèrement basique est capable d'oxyder de nombreux composés organiques. Cette réaction est particulièrement effective sur les alkyls-benzène et elle se réalise également avec les hydrocarbures légers. La réduction du soufre se traduit par la formation d' H_2S . De même le soufre se décompose totalement en milieu basique (NaOH) à chaud et il est entièrement sollicité pour la formation d' H_2S . Cette réaction est initiée par l' H_2S ou le sulfure d'ammonium qui agissent comme catalyseurs. Il s'agit donc de réactions auto-catalytiques.

2.1.3. Relation SO_4 , Carbone organique ou inorganique, H_2S et soufre

2.1.3.1. Oxydation anaérobie du méthane

En annexe VII (§ A7.3.5.) est présenté le rôle que peut tenir le méthane dans la réduction du sulfate. De très nombreux auteurs ont étudié l'oxydation anaérobie du méthane et les résultats expérimentaux sont souvent contradictoires. Mais il semble bien que depuis quelques années de plus en plus de constatations expérimentales sont en faveur d'une telle réaction où les sulfates pourraient être impliqués. Voici les résultats récents d'une étude sur la question.

Hitchman et al (1991) ont étudié un site de stockage de déchets industriels et domestiques dans un aquifère de surface. Ce site a été exploité de 1947 à 1982 et les déchets stockés constituaient au début des rejets solides domestiques (1947-1967), puis des rejets industriels en abondance : hydrocarbures, produits de traitements riches en métaux lourds, acides, solvants organiques et résidus de peinture. L'aquifère de stockage a une épaisseur de 3 à 12 m et est intercalé entre deux bancs argileux. L'encaissant est formé de sables quartzeux, bien classés, non consolidés, formés de feldspaths, de calcite et de dolomie. Les déchets ont été entreposés dans des étangs en contact direct avec l'aquifère.

Après des analyses gazeuses, physico-chimiques et isotopiques sur les gaz et l'eau, ils mettent en évidence une séquence rédox en bonne concordance avec la bibliographie : conditions oxydantes en surface et très réductrices à la base (niveau à méthanogènes cf annexe VII, § A7.2.5.1.) . Les analyses montrent aussi que juste au dessus du niveau à méthanogènes, se trouve une zone de bioréduction des sulfates (BSR) associée à une oxydation du méthane produit plus profondément. Cette association produit du CO_2 et des sulfures.

Les auteurs font une revue assez détaillée des études antérieures sur la bioréduction des sulfates associée à l'oxydation anaérobie du méthane. Nous savons que l'oxydation aérobie du méthane est thermodynamiquement très favorable et que de nombreuses méthanotrophes aérobies ont été isolées et étudiées (Higgins, 1980). Cependant, de plus en plus d'arguments existent en faveur de l'existence d'une oxydation du méthane associée à une réduction des sulfates dans les milieux aqueux anoxiques et réducteurs. Ce phénomène a essentiellement été mis en évidence dans les milieux marins, lacustres et marécageux. Par contre il existe peu d'information concernant ce phénomène dans les aquifères (Reeburgh et Heggie, 1977; Oremland et Taylor, 1978; Alperin et Reeburgh, 1984; Devol et al, 1984). Les auteurs qui ont travaillé sur l'oxydation anaérobie du méthane sont d'accord pour dire qu'elle est directement associée à une réduction des sulfates (Reeburgh et Heggie, 1977; Panganiban et al, 1979; Zehnder et Brock, 1980; Iversen et Jørgensen, 1985). Il semblerait même que les BSR pourraient être des agents directs du processus. Mais à ce jour aucune culture microbiologique de ce type ne semble avoir été isolée.

Il semble que le méthane ne soit pas la source d'énergie dans cette réaction d'oxydation, car celle-ci ne pourrait se réaliser vers la droite sans un important apport énergétique:



Au cours de l'oxydation, le CH₄ se trouve enrichi en ¹³C et le CO₂ en ¹²C.

Cependant, si on considère que le méthane est un substrat oxydé par une enzyme, alors la réaction pourrait s'effectuer vers la droite avec un apport énergétique extérieur. La réaction serait aussi nettement favorisée par une consommation concomitante des produits de réactions : CO₂ et H₂. Or on sait que les BSR utilisent entre autre l'hydrogène gazeux. Dalton et Hocknull (1990) firent une revue bibliographique sur l'oxydation anaérobie du méthane et ils conclurent que ce phénomène est probablement lié à une association complexe bactérienne.

2.1.3.2. Formation d'hydrates de méthane combinée avec la réduction directe de sulfates dissous (Mer d'Okhotsk)

Cette étude (Esikov et Pashkina 1990), montre que la formation d'hydrates de gaz, liée à la détente du méthane par la décharge de l'eau interstitielle dans les sédiments du fond de la mer d'Okhotsk, altère la composition chimique de l'eau. Elle induit un décalage de l'équilibre des carbonates avec pour résultat, la formation de carbonates authigènes (contemporains de la diagenèse). Ces carbonates sont caractérisés par un appauvrissement en ¹³C (- 51,8 < δ¹³C < - 39,3 ‰ PDB) et une forte teneur en ¹⁸O (+ 2,7 < δ¹⁸O < + 6,3 ‰ PDB) en comparaison avec les carbonates marins originaux (cf Annexe 8, § A8.5.1.1. , figure A8.2.) . Ces caractéristiques isotopiques suggèrent aux auteurs une formation des carbonates authigéniques par une oxydation anaérobie du méthane associée à une réduction des sulfates.

Cette réaction serait : $^{13}\text{CH}_4 + ^{34}\text{S}^{18}\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{H}^{13}\text{C}^{18}\text{O}_3^- + \text{H}^{34}\text{S}^- + \text{H}_2^{18}\text{O}$.

Viendrait ensuite l'association du bicarbonate avec le calcium dissous, puis la précipitation finale de carbonate authigénique.

Aucune indication n'est fournie sur les cinétiques des réactions et sur la possibilité d'une participation microbienne au processus. Retenons que l'appauvrissement en ¹³C des carbonates est le signe de sa filiation avec le méthane.

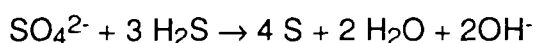
2.1.3.3. Oxydation de la matière organique et bioréduction des sulfates

Cette réaction s'applique d'après la bibliographie dans les stockages à basses pressions (< 150 bar) et faibles températures (< 80 °C), domaines qui nous intéressent.

On observe fréquemment que la bioréduction des sulfates est accompagnée de la précipitation de carbonates solides (calcite ou dolomie) (Trudinger, 1982). On constate que le carbone organique est appauvri en ¹³C en raison de la mobilisation préférentielle du ¹²C_{CO2} lors de la photosynthèse diagénétique. Les carbonates solides issus de carbonates riches en CO₂ biogénique tendent alors à être plus légers que la normale (appauvris en ¹³C). On observe alors que les carbonates précipités dans les milieux connaissant ou ayant connu une bioréduction de leur sulfate sont appauvris en ¹³C. D'autre part, d'après Michard et Allègre (1969), la bioréduction des sulfates est responsable en solution de corrélations négatives entre les concentrations en sulfures et en sulfates et de corrélations positives entre les teneurs en sulfures et en carbonates.

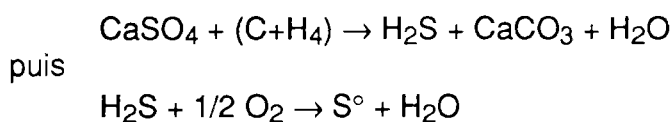
Ces concentrations peuvent être alors liées par des relations linéaires qui ont été expérimentalement mises en évidence dans la mer Noire (Skopintsev et al, 1958).

Feely et Kulp (1957) étudièrent l'origine du soufre dans les dômes de sel de la côte du golfe du Mexique. Ils montrèrent par une approche pluridisciplinaire: isotopique, chimique et biologique et des expériences en laboratoire, l'impossibilité cinétique d'une formation chimique du soufre à partir de la réduction des sulfates par des hydrocarbures. Ils constatèrent par ailleurs la possibilité d'une formation de soufre à 50 °C par réaction de l'H₂S directement sur les sulfates. L'H₂S est lui même oxydé en soufre par l'oxygène résiduel dissous dans l'eau en l'absence de sulfates. Par contre, les auteurs ont réussi à faire croître des colonies de BSR en ensemençant du pétrole originaire de la couverture des dômes de sel avec des matériaux contenant des BSR (huiles brutes, eaux). D'après eux, sachant que les bactéries peuvent produire 1 mg d'H₂S par litre et par jour, le soufre de la couverture des dômes de sel a pu être produit par les bactéries en moins de 100 ans. Les études isotopiques qu'ils ont menées montrent que les BSR peuvent enrichir l'H₂S en ³²S avec un facteur d'enrichissement de 27 ‰. Leurs conclusions sont donc que les bactéries sulfato-réductrices ont bioréduit le gypse et l'anhydrite au travers de leur développement sur du pétrole et qu'enfin les dépôts de soufre ont été générés par réaction directe à 50 °C entre l'H₂S et les sulfates selon la réaction suivante :



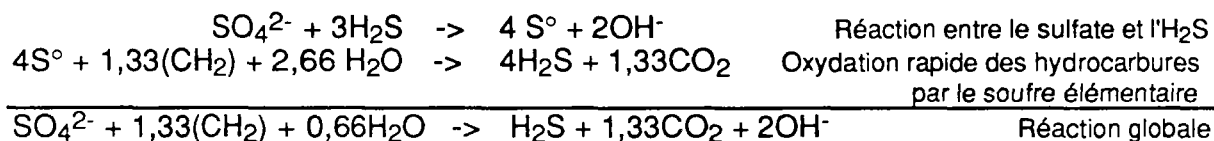
2.1.3.4. Oxydation thermochimique des hydrocarbures par l'anhydrite ou les sulfates dissous

Les dépôts de soufre biogénique, c'est-à-dire issues de la bioréduction des sulfates, sont généralement associés à des évaporites qui surmontent des niveaux réservoirs d'hydrocarbures. Dans le cas du gisement de LACQ contenant 15 % d'H₂S à des températures comprises entre 140 et 150°C, on observe que l'H₂S et les anhydrites avaient la même composition isotopique - $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{anhydrite}} \approx 16,1 \text{ à } 16,3 \text{ ‰}$ - (Orr, 1975). Ce résultat suggère fortement que l'H₂S proviendrait d'une réduction thermochimique directe des sulfates plutôt que de la désulfuration des hydrocarbures associée à la maturation que proposait Connan et al (1972) et Le Tran et al (1973). D'après Davis et Kirkland (1979) et Trudinger (1982) les hydrocarbures peuvent être la source de la matière organique pour la réduction des sulfates et le CO₂ biogénique peut réagir avec les ions calcium fournis par le sulfate de calcium. Le résultat global est le remplacement du Gypse ou de l'anhydrite par la calcite selon la réaction suivante :



Les isotopes des sulfures et du carbone de ces dépôts suggèrent que ce processus est réalisable. Le soufre est alors appauvri en ³⁴S par rapport au sulfate et la calcite associée se trouve généralement isotopiquement similaire aux hydrocarbures. Le problème réside dans le fait qu'encore aucune souche de BSR utilisant des hydrocarbures comme substrat n'a été identifiée. Cependant, il semble encore une fois, d'après Trudinger (1982), que l'oxydation anaérobie du méthane soit possible. Eliuk (1984) pense plutôt que dans ce cadre, l'anhydrite (CaSO₄) est capable d'oxyder directement et thermochimiquement les hydrocarbures.

Orr (1975) est convaincu que les fortes concentrations en H₂S dans les gisements profonds sont dus à la réduction thermochimique du sulfate. Ce mécanisme a été mis en évidence par les études isotopiques : la composition isotopique du sulfure H₂S devenait égale à celle du sulfate dans le réservoir avec l'augmentation de la température donc avec pour de plus grandes maturités. Les réactions proposées sont les suivantes :

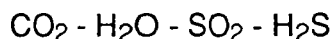


L'H₂S participe dans cette réaction en tant qu'auto-catalyseur. La matière organique ne peut réduire le sulfate qu'à très hautes températures en l'absence d'H₂S. La réaction globale est alors la même que pour la bioréduction des sulfates mis à part le rapport H₂S sur CO₂ qui varie avec l'état d'oxydation du substrat organique oxydé (ici le CH₂). Toland (1960) fut le premier à démontrer que ces réactions étaient rapides en laboratoire (de l'ordre de quelques heures) pour des températures comprises entre 300 et 350 °C. Orr a répété en 1975 ces expériences pour des températures comprises entre 175 et 250 °C. En une seule expérience il obtint 22 % de réduction des sulfates en 620 heures à 175 °C. L'auteur pense donc que cette réaction est significative à l'échelle des temps géologiques pour des températures comprises entre 75 et 120 °C.

Il est concevable que la production d'H₂S dans les réservoirs soit dû à un ensemble de mécanismes géochimiques et biologiques (Herbert, 1986). Dans ce cas l'interprétation isotopique de l'H₂S produit devient difficile. Quoiqu'il en soit les auteurs insistent sur le fait que les méthodes isotopiques sont fortement recommandées dans le cadre de toute étude sur la réduction des sulfates.

2.1.4. Décomposition thermique des kérogènes

L'évolution artificielle d'un kérogène peu évolué du Toarcien du Bassin de Paris, chauffé à la vitesse de 4°C/min sous atmosphère d'azote montre, d'après un diagramme H/C - O/C que cette évolution artificielle reproduit bien l'évolution naturelle observée sur les kérogènes de la lignée du Bassin de Paris (Sourm, 1974). La mesure au spectromètre de masse des composés libérés à chaque étape de cette maturation artificielle montre que cette pyrolyse s'accompagne toujours, quelque soit le kérogène étudié, par la formation de composés oxygénés, soufrés et hydrocarbonés :



Les produits oxygénés et soufrés se forment dans l'intervalle de température 200-400°C. Ces températures infirment donc a priori l'hypothèse de la formation de l'hydrogène sulfuré dans les réservoirs de gaz naturel en aquifères, par la décomposition des kérogènes. Néanmoins, d'après l'IFP, à 40 °C et à long terme la matière organique du sous sol semble pouvoir libérer de l'H₂S. Nous n'avons pas plus de détails sur cette question.

2.2. Revue sur la production d'H₂S dans les stockages de gaz naturel

2.2.1. Origines présumées de l'H₂S

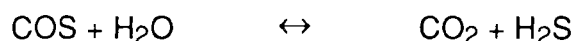
En raison d'une similitude globale, on a longtemps fait un rapprochement entre la présence de l'H₂S dans les Stockages et sa genèse dans les gisements d'hydrocarbures lourds ou légers et dans les sédiments à caractère pétrolifère. Ainsi, les premières hypothèses avancées pour expliquer la présence de l'H₂S dans le gaz naturel destocké n'étaient basées pratiquement que sur la réduction bactérienne des sulfates aqueux. Dans les années 1976 - 1978, l'hypothèse bactérienne ne s'avérant pas convaincante partout pour expliquer la totalité de l'H₂S produit, d'autres explications furent proposées.

Voici une revue de l'ensemble des réactions proposées pour les stockages de gaz naturel et les gisements d'hydrocarbures :

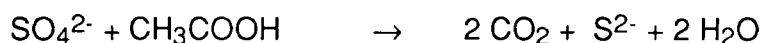
1. Passage à l'état H₂S gazeux des sulfures dissous par acidification :



2. Hydrolyse du COS injecté dans le réservoir (stockage seulement) :



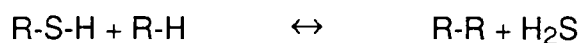
3. Réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices (BSR) :



4. Réduction directe des sulfates par le méthane :



5. Production d'H₂S par décomposition des mercaptans injectés (probable à hautes températures et à long terme) :



6. Production d'H₂S par lixiviation de la pyrite FeS₂ après acidification :



7. Dégradation thermique des sulfures organiques dans les huiles et les gaz à des températures supérieures à 80°C en milieux profonds. Les cinétiques sont lentes pour de plus basses températures.

8. Réduction thermochimique des sulfates dissous ou solides par les hydrocarbures à des températures supérieures à 80°C. La réaction est envisageable à long terme pour des températures inférieures si les transferts de masses ne sont pas limités.

Nous allons maintenant voir quelques études réalisées dans le cadre de la compréhension sur la formation de l'H₂S dans les stockages de gaz naturels.

2.2.2. Les Bactéries Sulfato-Réductrices

Les études montrent, en général, que la somme des sources de carbone oxydables (énergétiques) et le taux d'H₂S généré sont corrélés. Ceci soit par l'activité de BSR ou soit par d'autres processus. Ces BSR jouent sûrement un rôle dans la formation d'H₂S dans les stockages souterrains. Celles-ci sont plus ou moins abondantes dans les stockages et ce rôle doit varier d'un stockage et même d'un puits à l'autre en raison de l'hétérogénéité des milieux.

L'adjonction de bactéricides dans les boues de forage, seul moyen de lutte pratiqué depuis les années 70 par GDF ne suffit pas à stopper leur activité (§ 2.2.2.1.). Il permet au mieux la non contamination du réservoir par la surface, bien que les espèces sporulées puissent résister et se réactiver dans le stockage.

Une étude isotopique réalisée en 1978 par le BRGM dans les stockages de GDF (cf § 2.2.7.) conclut : "Il semble que, sans pouvoir indiquer si elle est passée ou actuelle, l'action des BSR soit à l'origine de la plus grande part de l'H₂S constatée à ST ILLIERS et VELAINE (stockages GDF). Par contre l'H₂S présent à CHEMERY a vraisemblablement pour sa plus grande part une autre origine". Mais ces résultats pèchent par le manque de mesures, leur ancienneté et par des numérations bactériennes remises en cause par l'IFP. Depuis les techniques d'extraction et de mesure ont évolué et nous avons tenté de prélever la flore dans une carotte de la zone réservoir de CHEMERY pour tenter d'infirmer ou de confirmer l'hypothèse bactérienne. Il apparaît en fait que la méthode la plus simple pour stopper la croissance des BSR est l'aération du milieu (O₂), elles se mettent en veille à partir de 0,5 mg d'O₂ dissous par litre.

2.2.2.1. Essais de bactéricides

Au cours de l'hiver 69/70 à CHEMERY, on nota une forte production d'H₂S. Le puits le plus producteur était le CS10 sur lequel les soutirages de gaz furent les plus importants. De 1970 à 1973 GDF injecta du bactéricide à CHEMERY, SAINT ILLIERS et VELAINE. Cette injection fut limitée à quelques puits d'exploitation. Elle s'accompagna du moussage intensif du produit utilisé (Foraquitaine 10) et d'une baisse notable de la capacité d'injection sur ces puits.

L'efficacité du produit fut estimée à partir de :

- + l'étude de l'évolution des teneurs en H₂S sur les puits traités,
- + l'étude des numérations bactériennes réalisées à partir des prélèvements d'eau en fond de puits ou au séparateur (en tête de puits),
- + le dosage du bactéricide dans les eaux des puits voisins pour évaluer la diffusion du produit.

Les résultats obtenus furent difficilement interprétables : la pénétration du bactéricide dans la formation resta très faible et l'effet très localisé; les mesures des teneurs en H₂S dans le gaz soutiré étaient en nombre très insuffisant (4 à 5 par puits sur l'hiver) et elles utilisaient des moyens analytiques différents.

Néanmoins il semble que l'effet fut légèrement positif à ST ILLIERS. Mais comme la baisse des teneurs en H₂S fut commune à l'ensemble du stockage, on peut exclure l'action du bactéricide seul. Il semble qu'il n'y eut aucun changement notable à VELAINE sur le puits traité (Va12) et que les teneurs en H₂S sur les puits traités à CHEMERY furent anormalement élevées.

Après les diverses numérations bactériennes sur les puits traités, on put constater la présence de bactéries avec du bactéricide en concentration normalement suffisante pour stopper leur développement. On constata par la suite la difficulté de faire la différence entre le bactéricide et ses produits de décomposition lors de l'analyse. Pour conclure, l'IFP contesta les méthodes de numération à partir de l'échantillonnage des eaux, car les bactéries ont besoin pour se développer d'un substrat solide. Depuis, seules les boues de forage sont traitées au bactéricide pour éviter toute contamination du stockage par la surface. Le type de bactéricide utilisé varia au cours du temps : Foraquitaine 10 , ck 137 et enfin le Sofrabax 521 depuis juin 1987. Mais les BSR, sous forme sporulées, ont la particularité de résister à des conditions de vie hostiles pour se réactiver dès que les conditions redeviennent favorables (cf Annexe VII, § A7.2.5.3.). Le même type d'essai à GERMIGNY SOUS COLOMBS en 1987 se solda aussi par le moussage intensif du bactéricide employé. Une telle technique s'avère donc incompatible avec l'exploitation industrielle d'un stockage de gaz naturel.

2.2.2.2. Expertise bactériologique sur le Stockage d'IZAUTE

Le Professeur Gasser de l'Institut Pasteur fut consulté en 1991 par la SNEA(P) pour expertiser le rôle tenu par les bactéries dans le stockage de gaz naturel d'IZAUTE (exploité par la SNEA(P)) et pour évaluer l'impact du stockage de gaz sur la flore microbienne en fond et apporter ses remarques sur le cahier des charges analytique concernant l'analyse bactérienne.

Caractéristiques du Stockage d'IZAUTE :

Ce stockage se trouve près de la commune d'Izaute dans le Gers, dans la nappe infra-molassique du Lutétien (Eocène moyen). Ces sables ont une puissance d'environ 50 à 80 m et le stockage se situe à environ 510 m de profondeur (m/sol au top de la structure). La porosité utile des sables est de 30 % et leur perméabilité de 4 Darcy. Ce stockage a vu les premières injections en 1981 et les premiers soutirages en 1983. Le gaz stocké est de type H et consiste en un mélange de diverses provenances (Lacq, Algérie ...). Il contient parfois jusqu'à 1,5 % de CO₂. La température en fond était avant l'exploitation de 41°C et depuis les exploitants ont constaté une baisse de température d'environ 4 à 5 °C.

Expertise bactériologique

D'après Gasser (1991), au vu des données qui lui ont été fournies, on peut, dans un premier temps, considérer que les flores bactériennes exposées dans le tableau 2.1. sont susceptibles de se développer dans le Stockage d'IZAUTE.

Tableau 2.1. : Type de flore bactérienne sur le Stockage d'IZAUTE

	Flore	Donneur d'e ⁻	Accepteur d'e ⁻
1.	B. méthylophiles	CH ₄	O ₂ - SO ₄ - ?
2.	B. sulfato - réductrices	?	SO ₄ , S ...
3.	B. méthanogènes	H ₂ , acétate	CO ₂
4.	B. sulfoxydantes	H ₂ S, S, S ₂ O ₃	O ₂ , NO ₃
5.	B. nitrifiantes	NH ₄ ⁺	O ₂
6.	B. ferroxidantes	Fe ²⁺	O ₂

Du fait de l'absence d'oxygène dans le milieu (d'après des mesures fines réalisées par l'IFP), l'auteur considère que les flores 4, 5 et 6 sont absentes et ne peuvent se développer. Puis il continue son expertise par la discussion suivante.

1. Les méthanotrophes

D'après Gasser, cette flore méthylo-trophe qui oxyde le méthane ne peut a priori se développer en anaérobiose. Et si un assemblage microbien complexe le permettait (ce qui est toujours possible), son développement qui serait induit par le stockage de méthane ne pourrait être que négligeable (à condition qu'il n'y ait pas d'injection d'oxygène). Le même raisonnement peut s'appliquer aux autres hydrocarbures, c'est-à-dire les aliphatiques saturés gazeux dont la dégradation exige aussi de l'oxygène.

2. Les BSR

L'auteur examine d'abord les 2 facteurs nutritionnels indispensables au développement des BSR :

Le couple SO_4 - H_2S :

Toutes les analyses montrent la présence constante de sulfates et de sulfures d'hydrogène dissous. Cependant le rapport molaire $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4$ reste toujours très faible depuis 1979 jusqu'en 1990 quels que soient les puits (0,007 à 0,015). Ainsi, si ces BSR existent comme le montrent a priori les résultats de numération à partir des eaux de contrôle, il est clair qu'il existe un ou des facteurs limitant leur développement. Le seul échantillon riche en H_2S , au puits IZA12 situé au top de la bulle de gaz (analyse du 23.08.89), donne un rapport $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4 = 0,694$, donc un accroissement d'un facteur 100 par rapport à la normale. L'accroissement de la concentration en H_2S s'accompagne d'une nette diminution des sulfates (respectivement 2,95 mg/l au lieu de 0,6 à 0,12 et 0,12 mg/l au lieu de 0,22). Compte tenu des faibles concentrations en sulfures mesurées dans l'eau, Gasser propose deux origines possibles pour cette évolution :

- 1° apport en composés soufrés par le gaz injecté. Cependant la somme molaire ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4$) est identique entre le IZA12 et les autres puits, ce qui rend caduque l'hypothèse de cet apport par le gaz injecté.
- 2° développement restreint de BSR en présence du gaz. Cependant Gasser rappelle que la tuyauterie du puits IZA12 doit plus ou moins être colonisée par des BSR et que d'autres analyses sont nécessaires pour conclure.

La source de carbone :

L'accepteur d'e⁻ n'est pas un facteur limitant et il faut examiner les sources de carbone et d'énergie disponibles : le CO_2 est abondant mais il demande une source d'énergie externe pour participer au développement des BSR. Or on note à partir des analyses d'eaux et de gaz injecté l'absence d'hydrogène H_2 . De plus la concentration de Carbone Organique Total (COT), qui est de 0,1 à 2 mg/l, ne peut que limiter la croissance des BSR. Il existe bien quelques observations sur la possibilité de l'oxydation du méthane en association avec une réduction des composés soufrés. Ces observations ont été réalisées dans les eaux de lacs et de leurs sédiments anoxiques au travers des distributions de CH_4 , SO_4 et H_2S , ainsi qu'à partir du comportement en anaérobiose du ^{13}C du CH_4 au contact de sédiments contenant des sulfates (cf § 2.1.3.1. & 2.1.3.2.). Mais d'après Gasser, il s'agit de phénomènes marginaux dont l'observation demande confirmation: "on constate que les bactéries méthanogènes peuvent réoxyder le CH_4 en CO_2 (de 1% à 20 % selon les auteurs), mais la réduction concomitante du SO_4^{2-} n'est pas le fait des méthanogènes et n'a jamais été obtenue en laboratoire à l'aide de cultures mixtes méthanogènes + BSR". Gasser cite une autre observation récente: certains sulfato-réducteurs utilisent l'acétate pour produire du CH_4

sans que l'on sache pourquoi. Si cette réaction est réversible, les électrons provenant de l'oxydation du CH_4 pourraient servir à la réduction du sulfate ($\Delta G_0 = -13 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cependant l'auteur insiste sur le fait que si ce phénomène est marginal pour des sédiments lacustres très riches en vie microbienne où les associations écologiques complexes sont facilitées, il n'y a aucune raison de penser que ces associations puissent se produire dans un aquifère profond.

Pour contrôler le développement des BSR, Gasser préconise :

- des analyses suivies des composés soufrés dissous ,
- des prélèvements d'eau en anaérobiose après dégorgement complet des puits ,
- des suivis d'analyses bactériennes en laboratoire en anaérobiose, sous atmosphère d'un mélange de $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ (ou He) pour se rapprocher des conditions de fond.

3. Les méthanogènes

L'accepteur final d' e^- est le CO_2 réduit en CH_4 . Les donneurs d' e^- peuvent être l'hydrogène, l'acétate, le formiate et le méthanol. De tous ces composés, seul le CO_2 est disponible dans l'eau des puits. Mais il serait préférable de pouvoir différencier les composés englobés sous l'appellation COT. Aussi Gasser n'écarte-t-il pas la possibilité pour ces bactéries de se développer. Notons toutefois que les puits d'exploitation sont traités au méthanol en début de soutirage pour lutter contre la formation d'hydrates. Certains stockages comme celui de BEYNES utilisent même le méthanol à cette fin pendant toute la durée du soutirage.

Conclusions de l'expertise bactériologique

Gasser conclut que "la possibilité de développement microbien est extrêmement limitée quels que soient les groupes bactériens considérés". Deux facteurs limitant majeurs existent dans ces stockages :

1. le phosphore nécessaire à tout développement microbien est absent (c'est aussi le cas à CHEMERY),
2. enfin, on note l'absence ou la faible abondance de la source de carbone, de la source d'énergie, de l'accepteur d' e^- ou de la combinaison de plusieurs de ces facteurs ou éléments.

Gasser termine enfin en notant que la surveillance microbiologique telle qu'elle est actuellement pratiquée n'est pas adaptée au milieu particulier considéré. Celle-ci est alignée sur des textes réglementaires adaptés à la surveillance hygiénique des eaux de surface et non pas à un cas de surveillance "écologique" tel qu'il consiste dans les stockages.

2.2.3. Impact du CO_2 injecté sur la formation de l' H_2S

2.2.3.1. ST CLAIR SUR EPTÉ

En 1978, lors d'un projet d'essai d'injection de $1 \text{ hm}^3(\text{n})$ de gaz "inerte", contenant 10 % de CO_2 sur le puits Vn7, pour constituer une partie du gaz coussin, un rapport interne GDF montre que suite à cette injection en périphérie dans des eaux contenant environ 2,5 mg/l de sulfures dissous à $\text{pH} \approx 7,3$, il y aurait des risques d'acidification de ces eaux suivis du passage des sulfures en phase gazeuse sous forme H_2S . Les quantités produites seraient alors importantes, mais limitées par le

tamponnage des eaux par la calcite du calcaire encaissant, ainsi que par la proportion d'O₂ contenu dans le gaz inerte. Cet oxygène augmenterait le potentiel oxydant du milieu. Un programme de suivi de la qualité des eaux sur la zone d'injection a alors été proposé (Gillette, 1978a). D'après ces analyses, on constate que les eaux contenaient à l'origine quelques mg/l d'H₂S dissous et que l'exploitation induisit la baisse générale de cette concentration, liée sans aucun doute au passage en phase gazeuse des sulfures.

L'étude hydrochimique des eaux de ST CLAIR SUR EPTE fut réalisée quelques années plus tard dans le cadre d'une étude sur "la disparition de l'oxygène dans les stockages d'air comprimé et de gaz naturel" par Doussan (1989). L'auteur observe bien une absence d'oxygène au soutirage après injection du gaz inerte qui contenait environ 2,3 % d'O₂ et 11 % de CO₂ pendant une période de 2 ans et demi. L'analyse de la spéciation de l'eau au moyen du modèle CHIMERE (développé au § 3.3.2.) au puits de contrôle Vn1, préalablement aux injections de gaz, révèle une eau déjà chargée en sulfures et une très forte sursaturation en pyrite, calcite et dolomite.

Après injection du gaz inerte il observe sur les puits Vn8 et Vn9 :

- + une chute de la concentration en H₂S dissous, en fer et en sulfates,
- + une augmentation du pH,
- + une disparition de l'oxygène.

Cette diminution des concentrations en H₂S dissous peut avoir 2 causes selon lui :

1. son oxydation par la partie d'oxygène injecté (qui expliquerait la disparition d'oxygène),
2. le passage de H₂S en phase gazeuse au soutirage, tendant à établir un équilibre H₂S_{aq}/H₂S_g.

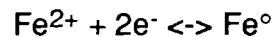
La concentration en sulfates décroît avec la teneur en sulfures et cela indique que l'oxydation de ces derniers est remise en cause . La deuxième hypothèse est par contre vraisemblable tout comme l'est l'oxydation du fer ferreux et la réduction des sulfates. On observe une augmentation du pH de ces eaux visiblement tamponnées par la calcite. L'utilisation de tels outils de calcul thermodynamique est donc particulièrement utile pour aider à la compréhension du système Stockage de gaz et aquifère.

2.2.3.2. CHEMERY

En 1977, environ 190 hm³(n) de gaz de Drenthe contenant de 0,2 à 1,2 % de CO₂ furent injectés sur 11 puits de CHEMERY Ouest (Gillette, 1978b). Les dosages de H₂S dans le gaz soutiré sur l'hiver suivant (77/78), ont mis en évidence des augmentations sensibles du taux d'H₂S sur ces puits par rapport à l'hiver précédent. Mais les résultats obtenus montrent que les taux élevés d'H₂S n'apparaissent qu'en fin de soutirage lorsque les volumes de gaz soutirés sur ces puits avoisinaient ou dépassaient les quantités de gaz injectées pendant l'été précédent. Le gaz soutiré avait donc séjourné au moins deux années au fond (gaz "ancien"). Enfin, l'auteur rapporta que les nombreuses incertitudes liées aux analyses d'H₂S et de gaz ne permirent pas de véritablement conclure sur cette question.

2.2.4. Réduction puis dissolution non oxydative de sulfures de fer⁽¹⁾

Peters (1976) indiqua que très peu de choses sont connues concernant la réduction de la pyrite. Il est possible que dans la formation, prenne place la réduction de pyrite jusqu'à des pyrrhotites de la forme $Fe_{1-x}S$ (selon l'équation 10) suivie d'une dissolution non oxydative de cette pyrrhotite. Bourgeois et al (1979), dans une recherche commanditée par GDF, étudièrent la réduction de la pyrite en présence de CO_2 . Ces études en laboratoire montrèrent comme attendu, que le CO_2 acidifie la solution et conduit à la formation d' H_2S . La réaction est exprimée au travers du couple Fe/Fe^{2+} :



2.2.4.1. Présentation de l'étude de Bourgeois et al

L'étude en laboratoire de Bourgeois, Aupaix, Bloise (ENSMP) et Millet (GDF) en 1979 (suite aux travaux de Sémetin, 1976) insista sur l'importance que représente la phase minérale vis-à-vis de la production d' H_2S dans les stockages, en constatant le peu de résultats obtenus à partir de l'hypothèse bactérienne. Nous savons que la quasi-totalité du soufre contenu dans les stockages s'y trouve sous forme de sulfates minéraux et que les nappes aquifères en contiennent des quantités importantes - 1 à quelques g/l -. Ils montrèrent que la réduction des sulfates par le gaz n'était pas possible après plusieurs jours à $130^\circ C$ et donc a fortiori à $T < 80^\circ C$ après plusieurs mois. Par contre, à partir d'observations à la micro-sonde électronique sur les carottes issues de plusieurs puits de divers stockages, ils déterminèrent les espèces soufrées contenues dans la roche et en particulier la pyrite FeS_2 disséminée et située en général à la périphérie des zones riches en matière organique (argiles). En général 90 % des sulfures minéraux sont sous forme de pyrite. De même les boues provenant des fonds de puits furent analysées et montrèrent leur richesse en sulfures de fer de rapport atomique Fe/S voisin de 1 de type mackinawite (Fe_9S_8).

L'analyse des eaux des puits de contrôle des nappes donne fréquemment des teneurs en sulfures dissous HS^- , S^{2-} de l'ordre du mg/l, lesquels sulfures constituent donc une source majeure immédiate d' H_2S . Un simple calcul de bilan matière justifie l'importance de cette source: un stockage produisant 3 millions de m^3 (n) d'un gaz à 20 mg/ m^3 (n) d' H_2S contient environ 57 kg de soufre sous forme d' H_2S gazeux.

Avec une densité moyenne de 2 (porosité de 25 %) pour la roche réservoir et une teneur en pyrite de 0,1 % on constate que ces 57 kg de soufre peuvent être apportés par la lixiviation (dissolution réductive) totale de la pyrite contenue dans 50 m^3 de roche seulement, soit beaucoup moins de 1/2000 ème du stockage.

La réaction intervient quand le fer et la pyrite sont en contact, en présence de fer on note une diminution rapide du potentiel Eh et une production d' H_2S jusqu'à une stabilisation du potentiel vérifiant la relation de Nernst qui traduit la réaction électrochimique de réduction de la pyrite :

$$Eh = -0,133 - 0,118 pH - 0,0296 \log ([Fe^{++}][H_2S_{aq}]^2) \quad (13)$$

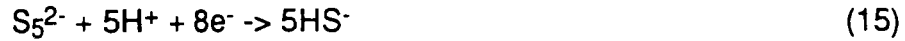
Avec ce type de couple galvanique, chaque solide se comporte l'un en anode et l'autre en cathode et chacun possède sa propre surface de contact. Bourgeois (1979) proposa d'autres couples réducteurs dans la formation :

(1) Pour plus de détails voir en Annexe A6.3.

1. le méthane,

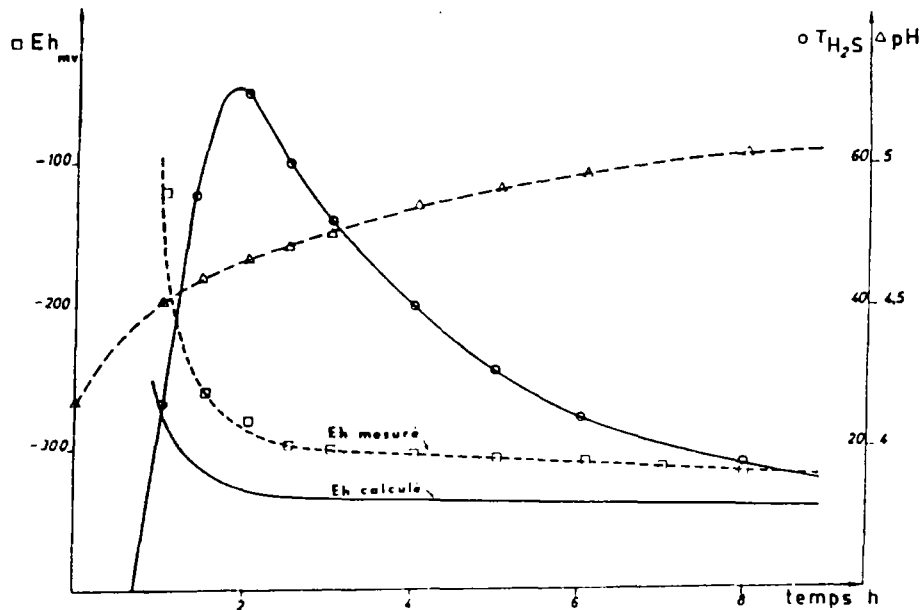


2. les polysulfures,



3. le casing et les crépines métalliques riches en fer et protégés cathodiquement.

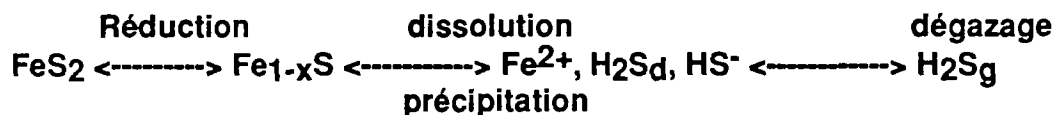
**Figure 2.1 : Réduction de la pyrite par le fer,
Evolution en fonction du temps de la teneur en H₂S : τ_{H_2S}
exprimée en mg/m³ (n) de la phase aqueuse, du pH et du potentiel Eh de la solution.
(τ_{H_2S}) = 1,410⁶ PH₂S (Bourgeois, 1979).**



Etudions l'ensemble de ces résultats :

Le potentiel du méthane indique que c'est un agent réducteur puissant, mais la réaction est contrôlée par une cinétique lente. Le diagramme Eh - pH pour le système S-Fe-H₂O (Annexe 6, figure A6.3.) indique que la zone de stabilité des polysulfures correspond à des conditions alcalines, ce qui remet en cause leur stabilité dans les conditions de réservoir. Enfin, le contact entre le casing et la formation est lui aussi remis en cause du fait de la cimentation et il semble que la protection cathodique soit vite interrompue sous le contact casing/crépines.

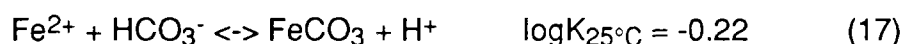
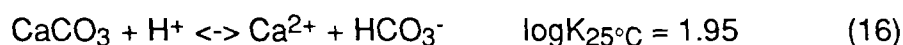
Bourgeois proposa que la production d'H₂S dans le stockage soit contrôlée par la réduction de pyrite en sulfures de fer de la forme Fe_{1-x}S. Ceux-ci précipiteraient à proximité du puits et seraient alors soumis à une dissolution non oxydative. Ce système peut-être schématisé par les réactions successives suivantes :



Orr (1975) constate que plus il y a de fer en contact avec le gaz acide (riche en H₂S), plus la production d'H₂S est faible du fait de la précipitation de sulfures de fer. On trouve effectivement en fond de puits d'exploitation des sulfures de fer instables de stoechiométrie proche de 1/1 comme la mackinawite. Ils sont produits par la précipitation de sulfures de fer après contact entre le fer et l'H₂S. Il y a donc effectivement un contrôle de la production d'H₂S par le fer. Ce fer se trouve dans les niveaux argileux et au niveau des crépines des puits où l'H₂S participe activement aux problèmes de corrosion.

D'après les résultats de Bourgeois, le stock de sulfures ainsi constitué au niveau des puits peut-être a priori remobilisé pour produire à nouveau de l'H₂S en conditions acides. Mais il est à noter que les pH responsables de la production d'H₂S obtenus par Bourgeois (1979) sont particulièrement acides (entre pH 4 et 5) (figure 2.1.).

Les carbonates présents dans la formation en proportions souvent importantes (CaCO₃, CaMg(CO₃)₂, ...) tamponnent le pH en produisant des carbonates en solution qui vont eux aussi précipiter le fer dissous:



Les cinétiques de réduction des pyrites et de dissolution des sulfures de fer de type pyrrhotite - mackinawite sont très peu connues. Elles dépendent en partie des vitesses d'oxydation des couples électrochimiques associés. Il semble que le méthane ne soit pas un réducteur à écarter et qu'il puisse être un facteur de production de l'H₂S à plus long terme.

Cette pyrite étant très disséminée, de petite taille, sa lixiviation est grandement facilitée et elle fait réagir les trois phases en présence dans le stockage : GAZ, LIQUIDE et SOLIDE. La phase liquide sert de phase transfert. En effet, l'eau est permanente dans le réservoir sous forme pelliculaire à la surface des grains de la roche magasin, même après l'injection du gaz. Les surfaces de contact eau/gaz se chiffrent alors en km² par m³.

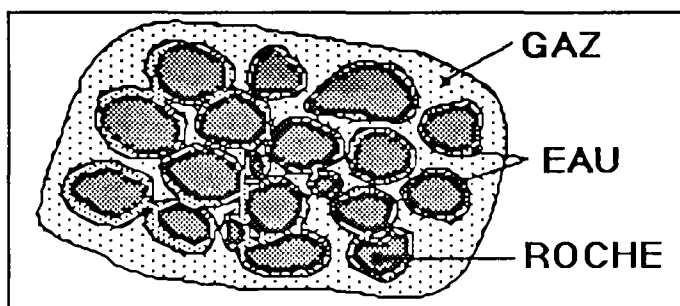
Le milieu connaît des vitesses de circulation de gaz importantes qui doivent homogénéiser le système en agissant comme de véritables agitateurs chimiques. Le stock de sulfures de fer constitue une source de soufre potentiel à ne pas négliger..

Marsland et al (1989) concluent leur revue générale sur la dissolution non oxydative des sulfures de fer en disant que très peu de données et d'études sont disponibles sur ces phénomènes. Il serait bon selon eux de réaliser des diagrammes de Pourbaix à haute température, haute pression et salinité croissante, car ils risquent d'être assez différents de ceux disponibles à 25°C en conditions standards. Notons que les cinétiques de ces réactions dépendent de nombreux facteurs : catalyseurs biologiques ou physiques ... Ceux-ci existent a priori dans les stockages et ces conditions sont très difficiles à reconstituer en laboratoire.

Pour clore cette discussion, Bourgeois (1979) propose quelques solutions pour réduire les teneurs en H₂S du gaz soutiré :

- + Toute action susceptible d'augmenter le pH du milieu (le plus près possible de 8) sera bénéfique.
- + La présence de CO_2 abaisse le pH, il serait donc intéressant de privilégier les stockages acides (siliceux) pour les gaz plus riches en CO_2 et inversement de stocker les gaz sans CO_2 dans des structures alcalines carbonatées.
- + Toute action susceptible d'aérer le milieu sera bénéfique.

Figure 2.2. : Contact gaz/eau/solide dans un réservoir de gaz naturel (zone saturée en gaz)



On saisit ici toute l'importance que peut représenter une bonne connaissance de la minéralogie du site et de la chimie des eaux. Voici les paramètres que Bourgeois préconise d'intégrer pour maîtriser la production d' H_2S :

- + température du stockage : T ;
- + pression totale du gaz naturel injecté : P_t ;
- + pression partielle de CO_2 en fond : P_{CO_2} ;
- + rapport volumique moyen, des phases gazeuse et liquide : V_g/V_l (ou bien la saturation en eau S_w ou en gaz S_g) dans les structures de stockage ;
- + concentrations dans la phase aqueuse des bicarbonates et autres constituants majeurs : ($\text{HCO}_3^- \dots$) ;
- + produits de solubilité du calcaire pK_s et des sulfures voisins des puits pK_x .

Ces paramètres permettent de calculer des teneurs en H_2S théoriques au travers des équations suivantes qui constituent un modèle géochimique simplifié autour du système carbonate + fer + sulfures :

- + les bilans matières relatifs aux sulfures et carbonates,
- + les équilibres chimiques entre les espèces sulfurées (HS^- , S^{2-}) et carbonatées (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}),
- + l'équilibre de FeS , CaCO_3 et FeCO_3 avec la solution aqueuse,
- + les équilibres entre les phases aqueuse et gazeuse relatifs aux espèces H_2S et CO_2 ,
- + l'électroneutralité de la solution aqueuse.

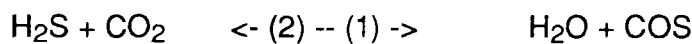
Un tel modèle peut servir, d'après Bourgeois, à la prédiction des teneurs en H_2S du gaz produit par un stockage, à condition de maîtriser parfaitement les paramètres en question, cela demande en particulier un suivi rigoureux de la chimie des eaux. C'est ce que nous nous sommes efforcés de faire au travers d'un programme de prélèvements et d'analyses d'eau et de gaz, ainsi qu'au travers d'une étude paramétrique à l'état statique avec le code de calcul CHIMERE.

2.2.5. Hydrolyse du COS - oxysulfure de carbone -

Parmi les différents processus de formation de l'H₂S dans les stockages, l'hydrolyse du COS est considérée actuellement comme la seule cause certaine de formation de l'H₂S. En 1973, les résultats d'analyses effectuées sur le gaz de LACQ alimentant CHEMERY font état de concentrations en COS comprises entre 1 et 10 mg/m³ (n) (Arcis, 1973). Or l'absence du COS au soutirage fut, semble-t-il, vérifiée par d'autres procédés analytiques que le MEDOR (notamment le chromatographe à photométrie à flamme réductrice -FPD-). Cependant les teneurs en COS injecté ne suffisent pas à expliquer la totalité de l'H₂S produit.

2.2.5.1. L'oxysulfure de carbone

Hervé (1986) a fait une revue détaillée sur l'hydrolyse de l'oxysulfure de carbone. Ce composé artificiel du gaz est vraisemblablement produit dans certaines unités de désulfuration suivant la réaction :



avec $K (25^\circ\text{C}) = 7,25 \cdot 10^5$ (Mick, 1976)

On constate que la réaction (2) ne s'opère pas dans les canalisations de transport, mais qu'elle semble possible dans les stockages souterrains de gaz naturel. Il semble aussi que l'alumine activée utilisée pour la déshydratation du gaz, catalyse l'hydrolyse du COS (Fails et Rumbaueh, 1962). La valeur de K indique une forte tendance à l'hydrolyse. Il semble toutefois qu'elle soit favorisée thermodynamiquement, mais sans toutefois être instantanée, en milieu riche en hydrocarbures. Elle est cependant rapide en phase aqueuse basique, les bases catalysent la réaction.

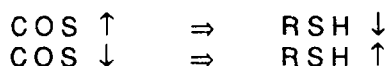
2.2.5.2. Etude dans les stockages de KALLE et d'EPE

L'étude sur la formation de l'H₂S dans le réservoir de gaz naturel de KALLE (ex RDA), menée par l'Institut des Combustibles de Freiberg, révèle une hydrolyse quasi-totale du COS dans le stockage (Schwab, 1989 et 1990). De même, Diener et al (1989) montrent la formation de l'H₂S par hydrolyse du COS dans les conditions du stockage de KALLE et dans les saumures du stockage en cavité saline d'EPE. Cette réaction peut se dérouler dans l'eau souterraine comme dans le gaz, mais est nettement plus rapide dans l'eau. De même, elle est plus rapide dans l'eau que dans la saumure. "Il est frappant que dans les deux cas, la formation de CO₂ concomitante à celle de l'H₂S est plus importante en teneur". D'après eux, ce "manque" d'H₂S est lié à des équilibres avec le fer qui entraînent la précipitation de sulfures de fer. En début de soutirage l'hydroxyde de fer (Fe₂O₃) piégerait l'H₂S jusqu'à saturation et les teneurs en H₂S résultantes seraient plus faibles.

2.2.5.3. Résultats de terrain à CHEMERY

En mai 1973, le COS fut mesuré à CHEMERY pendant une phase d'injection de 2 jours sur 2 puits producteurs d'H₂S, les CS13 et CS35, puis 2 jours plus tard pendant le soutirage (Arcis, 1973) (tableau 2.2.) . La limite de détection des appareils (chromatographes avec photométrie à flamme réductrice - FPD) était de 0,19 mg/m³ (n). Il a été constaté la disparition du COS une soixantaine d'heures après son injection. Cette disparition s'accompagnait d'une production d'H₂S légèrement supérieure aux teneurs injectées.

Il fut constaté aussi que les teneurs en COS et RSH (mercaptans) du gaz arrivant à CHEMERY évoluaient en sens opposé. Ce phénomène semblait indiquer que la production de COS lors du traitement du gaz en sortie de LACQ était accompagnée d'une consommation de mercaptans :



Enfin, en 1988, des essais de laboratoire au CERSTA à pression atmosphérique ont montré l'hydrolyse du COS avec une cinétique nettement suffisante pour former de l'H₂S au cours de la respiration du réservoir (cinétique du 1er ordre c'est à dire que la vitesse d'hydrolyse du COS fonction de sa concentration). Mais les conditions de l'expérience étaient trop éloignées de celles existant dans les stockages (milieu poreux hétérogène sous pression, variations de pression et de température, fortes salinités ...).

Tableau 2.2. : Comparaison entre les productions de COS et d'H₂S en têtes de puits à CHEMERY en 1973
Données en mg/m³(n) (d'après Arcis, 1973)

mesures	CS 13		CS 35	
	COS	H ₂ S	COS	H ₂ S
inj:16 mai	0,56	0,32	5,6	
17 mai	0,56	0,32	4,7	
sout:28 mai	< 0,19	< 0,1	0	
inj:23 mai	5	0,1	5	0,1
24 mai	5	-	4,5	-
25 mai	5	0,32	5	0,34
sout:28 mai	< 0,19	0,42	< 0,19	0,21
29 mai	< 0,19	1,06	< 0,19	0,64
30 mai	< 0,19	2,44	< 0,19	1,27

Nous pouvons dire que la phase aqueuse sert de milieu de réaction compte tenu des temps de contact entre le gaz et l'eau dans les stockages et de l'agitation du milieu. Il y a donc effectivement hydrolyse totale du COS pour former de l'H₂S et du gaz carbonique. Notons que le gaz carbonique produit vient alors participer à l'acidification du milieu et au dégazage des sulfures.

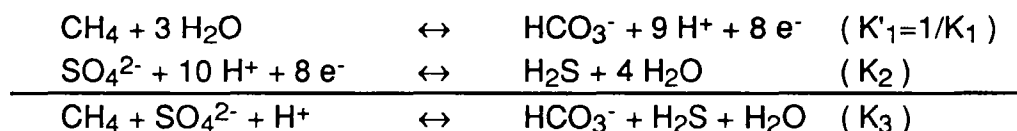
2.2.6. Etudes à partir de l'évolution des eaux de stockages

2.2.6.1. Stockage de BEYNES SUPERIEUR

Une étude fut menée par le BRGM à la demande de GDF en 1981 sur le stockage de BEYNES supérieur (mis en exploitation en 1956) (BRGM/GDF, 1981). Après deux études statistiques en composantes principales, les auteurs concluent que le phénomène dominant, provoqué par le stockage de méthane, est la carbonatation de l'aquifère. Deux processus peuvent l'expliquer, agissant simultanément :

- + l'existence de gaz carbonique dans les gaz injectés, qui en se dissolvant dans les eaux à pH compris entre 7,5 et 8 , augmente la somme des carbonates (rappelons que l'hydrolyse du COS produit par ailleurs du CO₂) ;
- + la dissolution plus importante de calcite liée à l'abaissement de température de l'aquifère constatée sur certains stockages (4 à 5°C), l'eau étant sous-saturée par rapport à ce minéral.

Conjointement à ces conclusions et d'après les résultats de l'étude statistique sur les eaux de BEYNES supérieur, le BRGM pense que la réduction directe des sulfates par le méthane, productrice d'H₂S, n'est pas un mécanisme à éliminer. Voici les équations d'oxydo-réduction responsables :



Les constantes relatives à ces équilibres sont d'après le BRGM :

T° C	logK ₁	logK ₂	logK ₃
14	32,37	41,92	9,54
19	1,62	41,29	9,67

On peut en déduire la relation suivante, linéaire, dans le faible domaine de température considéré :

$$\log K_3 = 0,026 T (\text{°C}) + 9,176$$

$$\text{avec : } K_3 = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{HCO}_3^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_4][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}$$

L'eau possède une faible force ionique et son activité est proche de 1 ([H₂O] ≈ 1). Les activités des espèces peuvent alors être assimilées à leurs concentrations. En prenant comme concentration moyenne en méthane dissous une mesure réalisée à BEYNES supérieur le 10.06.69 au puits B34 (CH₄) = 8,9 10⁻⁶ M/l , le BRGM a calculé, à partir des équations précédentes, les concentrations théoriques en H₂S à différentes dates et en des puits différents: ils sont du même ordre de grandeur que les mesures réelles. Le BRGM constata, par ailleurs, le caractère aléatoire et parcellaire des mesures de l'H₂S, liés aux problèmes de prélèvement et d'échantillonnage, qui les rend difficilement exploitables.

Ainsi, d'après eux, la teneur en H₂S du gaz soutiré serait liée au fonctionnement du stockage. Une variation de pression du méthane dans la structure est susceptible de modifier toutes les autres variables. On peut noter aussi que la carbonatation progressive des eaux de Beynes va déplacer l'équilibre d'oxydo-réduction dans le sens de la non-production d'H₂S. D'autre part, selon cette hypothèse la formation d'H₂S est plus à craindre en période de remplissage du réservoir, sous fortes pressions de méthane et par sa mise en solution. L'équilibre eau-gaz serait alors déplacé en sens inverse lors du soutirage.

Notons que le BRGM ne donne aucune indication sur la cinétique de l'oxydation anaérobie du méthane.

2.2.7. Etude isotopique sur les stockages

Le BRGM a étudié à la demande de GDF en 1978, les compositions isotopiques des sulfates aqueux et de l'H₂S produits dans les stockages de gaz naturel pour tenter de tracer la bioréduction des sulfates (cf Annexe VIII). Les mesures isotopiques ont été réalisées sur les sulfates d'eaux périphériques (prélèvements de surface), de puits d'exploitation (prélèvements aux séparateurs eau/gaz en surface) et sur l'H₂S produit prélevé dans le mélange gazeux soutiré. Voici les résultats de l'étude tels qu'ils furent présentés par le BRGM (cf tableau 2.3.).

SAINT ILLIERS :

Les sulfates des eaux de l'aquifère éloignées de la bulle de gaz ont une valeur de $\delta^{34}\text{S}$ nettement plus élevée que celle escomptée pour des eaux de ce niveau géologique ($\delta^{34}\text{S} = 36 \text{ ‰}$ au lieu de $\delta^{34}\text{S} = 20 \text{ ‰}$). L'examen des résultats obtenus sur le puits SI8 est significatif: $\delta^{34}\text{SO}_4 = 26 \text{ ‰}$ et $\delta^{34}\text{H}_2\text{S} = -5,6 \text{ ‰}$. Les résultats sont identiques pour le puits SI 21.

Conclusion : l'origine biochimique de l' H_2S de ST ILLIERS semble établie, mais il est impossible de déterminer avec certitude si cette production est totalement fossile ou toujours actuelle.

VELAINE :

Une activité bactérienne s'est exercée ou s'exerce sur les eaux de l'aquifère éloignées du gaz: $\delta^{34}\text{SO}_4 = +31 \text{ ‰}$, au lieu de $+11 < \delta^{34}\text{SO}_4 < +15 \text{ ‰}$. La répartition des teneurs isotopiques des composés soufrés est assez hétérogène. Ainsi on note que $\delta^{34}\text{SO}_4 = +12,5 \text{ ‰}$ pour un puits non producteur d' H_2S , ce qui est normal pour des eaux de ce niveau, alors que les valeurs trouvées sur les puits VA12 et C1 sont égales à $+20 \text{ ‰}$ et $+31 \text{ ‰}$, tous deux étant producteurs d' H_2S .

Cette hétérogénéité dans les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$, qui semble être liée à la production d' H_2S , montre a priori qu'une partie au moins de cet H_2S est d'origine biochimique. Cependant on trouve de la lignite et de la pyrite en quantité non négligeable au sein de l'aquifère. Il est donc probable, selon le BRGM, qu'une partie de cet H_2S soit d'origine minérale, qu'une autre partie de l' H_2S est fort vraisemblablement d'origine bactérienne et que le phénomène revêt géographiquement un aspect ponctuel. Enfin, encore une fois, il est impossible de conclure si la bioréduction est actuelle ou fossile.

CHEMERY:

On observe l'absence de différence entre les sulfates des eaux de l'aquifère non en contact avec le gaz et les sulfates des eaux des puits producteurs d' H_2S , ainsi qu'une valeur normale pour ce $\delta^{34}\text{S}$. Ces remarques amènent les auteurs à penser que l' H_2S n'a pas seulement une origine bactérienne. Ils constatent par contre une corrélation du $\delta^{34}\text{S}$ avec le taux d' H_2S dans le gaz soutiré : les sulfures du gaz de Lacq, après traitement, ont un $\delta^{34}\text{S}$ compris entre $+7$ et $+14 \text{ ‰}$, or les sulfures du gaz en sortie de LUSSAGNET⁽¹⁾ ont un $\delta^{34}\text{S}$ compris dans cette fourchette. Il semble donc qu'il n'y ait pas de changement notable de l'origine de l' H_2S injecté à CHEMERY. Cependant, ils remarquent aussi que l' H_2S en sortie de CHEMERY a un $\delta^{34}\text{S}$ légèrement plus faible que celui injecté. Cette diminution peut-être due, soit à la transformation en H_2S de composés soufrés injectés (COS et/ou RSH), dont on ignore les rapports isotopiques, soit à une légère action bactérienne, soit à la décomposition des sulfures minéraux ou dissous du réservoir ou enfin à l'ensemble des suppositions précédentes.

(1) Stockage de gaz naturel souterrain en nappe aquifère exploité par ELF AQUITAINE, Sud-Ouest.

Tableau 2.3. : Résultats de l'étude isotopique sur les sulfates et l'H₂S effectuée par le BRGM (1978) (résultats en ‰) (*) puits ayant pu être en contact avec le gaz injecté

STOCKAGES	Puits	$\delta^{34}\text{H}_2\text{S}_g$	$\delta^{34}\text{SO}_4$ Eaux périph.	$\delta^{34}\text{SO}_4$ Eaux exp Puits prod H ₂ S	$\delta^{34}\text{SO}_4$ Eaux exp Puits non prod H ₂ S	$\delta^{34}\text{SO}_4$ normal	$\delta^{34}\text{H}_2\text{S}$ bactérien fraction $\alpha = 1,2$	Observations
ST ILLIERS	SG SI21 SI8 SI26 SI6 SI22 SI18	-25,9 -27,1 -5,6	+36,1	+26,6 +31,6	+24,6	Séquanien ~ 20	+16,6	$\delta^{34}\text{H}_2\text{S} < 0$ et $\delta^{34}\text{SO}_4 > 0$ => bioréduction
VELAINE	SG VA12 C1 VA12 VA20 VA5	+10,3 +8,1 +13,0 (H ₂ S dissous)	+31,0	+20,1	+12,5	Trias 11 à 15	+11,7	idem ST ILLIERS mais moins affirmé
BEYNES SUP	SG B27 B6	-3,4 -1,3	+11,7			Wealdien ~ 12	-8,1	Pas de mise en évidence de bioréduction
CHEMERY	SG CS7 CS32 CS35 CS8 CS10	+3,8 +9,1 -1,8 +1,5	+15,6	+15,8		Trias 11 à 15	-3,6	Bioréduction très peu probable
LUSSAGNET	SG LUC8	+11,3	-1,8 (*)			non fourni		Bioréduction très peu probable
LACQ	Acide FW5	+14,1 +7,2						

BEYNES :

Le nombre de mesures est trop restreint pour pouvoir interpréter ces résultats. On peut cependant remarquer que les sulfates des eaux de l'aquifère non en contact avec le gaz n'ont pas subi d'action bactérienne.

CONCLUSION :

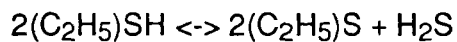
Il est dommage que ces analyses ne soient pas accompagnées des concentrations en sulfates dissous. Nous pourrions alors mieux les interpréter (cf Annexe VIII § A.8.5.) . Quoiqu'il en soit, ces résultats sont intéressants car ils montrent d'une part un caractère ponctuel du phénomène bactérien et d'autre part une impossibilité dans tous les cas de conclure sur l'actualité de la bioréduction des sulfates.

2.2.8. Décomposition des mercaptans

Il n'y a pas eu de recherche véritable sur la décomposition des mercaptans dans les stockages de gaz naturels et les données sont limitées. Des études bibliographiques internes ont bien été réalisées et l'étude comparative des teneurs en mercaptans dans le gaz injecté et soutiré que nous avons réalisées montrent que les teneurs au soutirage sont parfois plus faibles ou plus fortes. C'est notamment actuellement le cas sur le stockages de Beynes Supérieur sur lequel on n'injecte plus de mercaptans alors que l'on a anciennement injecté (dans les années 50 et 60) du gaz très riche en mercaptans (gaz de cokerie). Ce stockage, d'après les observations de la station, produit actuellement plus de mercaptans au soutirage. Par ailleurs des essais

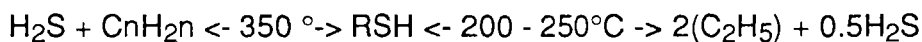
de dosages comparatifs pratiqués à CHEMERY dans le passé sur des puits plus ou moins producteurs d'H₂S n'ont pas montré de différences significatives des teneurs en mercaptans au soutirage entre les puits (rapport d'exploitation interne M.D5-PB/MLS-C1295). Il est donc difficile de conclure sur le rôle des mercaptans dans la production d'H₂S.

La décomposition des mercaptans peut a priori produire de l'hydrogène sulfuré, Limido (1949) rapporte que les mercaptans peuvent se transformer par perte d'H₂S sur l'alumine de deux manières : ils donnent de l'éthylène ou du thioéther. Mais alors que la première réaction est endothermique et lente, la seconde est thermoneutre et rapide, même à basse température. La décomposition des mercaptans donnera donc préférentiellement du thioéther et de l'H₂S :



Toujours d'après Limido, " les phénomènes d'adsorption deviennent prépondérants à basse température et voilent déjà la réaction pour des températures inférieures à 220° C".

Shelemina (1968) donne la décomposition du butylmercaptan au contact d'un silicate d'alumine selon des réactions intervenant à températures relativement élevées :



Il semble donc qu'en absence de catalyseurs comme l'alumine, dans les conditions de stockage, les mercaptans ne puissent se décomposer pour former de l'H₂S. Quoiqu'il en soit, l'exploitation des stockages montre qu'au soutirage une partie non connue des mercaptans semble être restée dans le stockage.

Notre problème est de faire la part entre la partie de mercaptans :

- dissoute dans l'eau ;
- adsorbée par la roche ou piégée lors du traitement du gaz en sortie de Stockage ;
- et celle réellement décomposée dans le Stockage.

Il est donc possible que la décomposition de ces RSH ait effectivement lieu à terme dans les Stockages, mais qu'elle soit masquée par les phénomènes d'adsorption et de dissolution.

2.3. Discussion

Premièrement nous pouvons d'ores et déjà saisir toute la complexité de la chimie du soufre. Celle-ci a été très étudiée dans les gisements naturels d'hydrocarbures. Dans ce cas, les températures, les pressions et le facteur temps sont beaucoup plus importants que dans le cas des stockages de gaz naturel en aquifère. On constate tout d'abord que l'hydrolyse du COS est admise, que l'hypothèse de la réduction des sulfates par les BSR semble prévaloir dans la majorité des cas et que des réactions à cinétiques lentes peuvent intervenir à terme : décomposition des mercaptans, lixiviation des sulfures de fer ou attaque directe des sulfates par le méthane. Il semble aussi que des auteurs sont aujourd'hui vivement intéressés par le rôle tenu par le méthane dans de tels systèmes.

Deuxièmement nous observons que comparativement aux études des analyses de gaz sur la station, l'étude géochimique des eaux de stockage apporte des réponses significatives concernant l'étude des équilibres entre phases dans les stockages. Des

outils de calcul thermodynamique comme CHIMERE sont aujourd'hui disponibles et particulièrement intéressants pour étudier les équilibres en fond de puits.

Troisièmement, on constate l'intérêt majeur que représente une étude isotopique pour la compréhension du système. Ainsi, les isotopes stables du soufre et de l'oxygène sont des marqueurs naturels des phénomènes géochimiques qui peuvent alors être étudiés indirectement sans perturbation du système.

Enfin, d'ores et déjà, nous pouvons dire que la première précaution à prendre dans le cadre de la gestion d'un Stockage de gaz naturel est de diminuer au maximum le taux de CO₂ injecté ou de tout autre gaz comme le COS, susceptible par transformation de donner du CO₂. C'est heureusement un effort qui est effectué depuis quelques années, bien que certains gaz injectés comme celui de Groningue ou de Mer du Nord en contiennent encore en quantités non négligeables.

CHAPITRE III. ETUDE DE L'EQUILIBRE GEOCHIMIQUE DANS UN AQUIFERE

3.1. Prélèvement et non conservation des paramètres

Pour retrouver les conditions d'équilibre en fond, une analyse d'eau doit être traitée par le calcul à partir des résultats de l'analyse et des informations sur les conditions de fond.

Le prélèvement de l'eau se fait soit :

- en surface sur des puits périphériques en eau (artésiens ou non), et c'est le cas le plus général;
- en fond de puits sur des puits en gaz présentant une interface eau/gaz et c'est le cas particulier des analyses d'eau que nous avons développées.

3.1.1. Les paramètres instables

Il est bien connu que les paramètres mesurés pour une analyse d'eau sont plus ou moins conservatifs : ils sont sujets à évoluer plus ou moins rapidement suite à toute variation de pression, de température et à une exposition à l'air. C'est notamment le cas des espèces réduites. En effet, l'eau étudiée provient d'un milieu profond sous pression, chaud et à l'abri de l'oxygène libre (en anaérobiose). La moindre partie d'oxygène apportée au système est alors immédiatement consommée par les espèces réduites. De même, les gaz très solubles (ex: le CO₂) vont rester en solution tandis que les moins solubles vont dégazer. Ce phénomène induit un équilibre phase aqueuse/phase vapeur apparent non représentatif de l'équilibre réel en fond de puits. De même certains ions vont se complexer pour finalement précipiter.

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow$ hydroxydes de Fer.

Les conditions acides et rédox vont donc changer, et si des composés sont perdus entre le fond et le moment de l'analyse par des dégazages et/ou des précipitations, il sera impossible de recalculer la composition du mélange dans les conditions de fond.

On mesure donc l'importance que représente un prélèvement et une analyse d'eau réalisés dans de bonnes conditions.

Les paramètres non conservés sont :

Chimiques

- + espèces réduites : les sulfures (S²⁻, H₂S_(g,d), HS⁻), et le fer ferreux (Fe²⁺),
- + composés gazeux : les plus solubles (CO_{2(g)}, H₂S_(g), O_{2(g)}) et le reste du mélange gazeux,
- + autres : pH, Eh,

Physiques

- + température, pression, conductivité - résistivité,
- + T.A.C.

Bactériologiques

- + espèces bactériennes aérobies et anaérobies.

Nous avons développé une méthodologie de prélèvement, d'échantillonnage et d'analyse adaptée aux eaux des Stockages (§ 5.6.). Elle consiste soit à mesurer

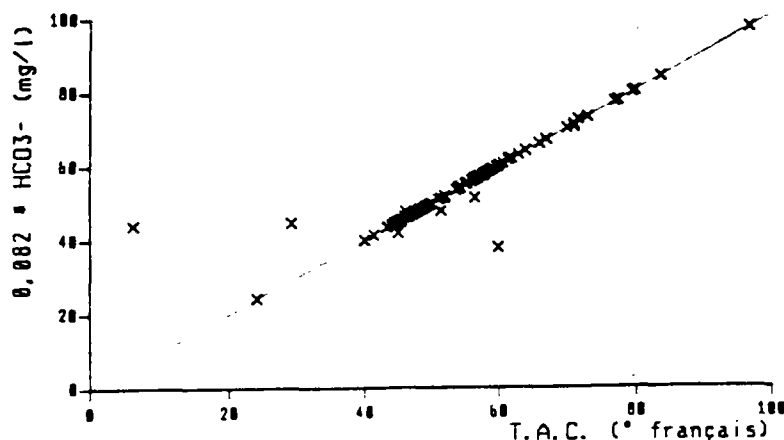
immédiatement certains paramètres (pH, Eh, T, S^{2-}_{tot} , Fe^{2+}_{tot} , Résistivité), soit à bloquer ou à conditionner de façon spécifique les autres.

3.3.3. La feuille d'analyse d'eau

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux paramètres physico-chimiques et chimiques fournis par les feuilles résultats des analyses d'eaux opérées dans le cadre du contrôle des aquifères de stockages. A partir de cet historique, plusieurs constats ont été faits dont certains seront développés plus loin:

1. Le cahier des charges "analytique" est variable dans le temps mais il reste dans son ensemble assez homogène.
2. Le cahier des charges "puits" est variable selon deux modes :
 1. les dates de prélèvement varient au cours des années,
 2. le nombre de puits ciblés varie en liaison avec l'augmentation du champ de puits, conséquence de la croissance en volume de la bulle de gaz: ex, les Cs66 et 77 apparaissent dans les feuilles d'analyse à partir de 1977;
 3. certains puits font constamment partie de la liste à surveiller (Cs4, 5, 6, 17 et 20).
3. Certains paramètres spécifiques des eaux de surface ne présentent aucun intérêt pour le suivi de la qualité géochimique des eaux (ex: coliformes fécaux).
4. D'autres paramètres correspondent au doublement d'une mesure : par exemple, le TAC ($^{\circ}$ Fr) est systématiquement égal à $0,082HCO_3^-$ (mg/l) (figure 3.1.) (cf Annexe A4.3.2).
5. Certains paramètres indispensables ne sont pas toujours mesurés comme le pH sur place, les sulfures dissous ou le fer ferreux.
6. Certains paramètres sont systématiquement en dessous des limites de détection (PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^-).
5. D'autres données ne présentent qu'un intérêt très qualitatif en raison du mode de prélèvement et d'analyse mis en oeuvre (ex: H_2S , CO_2 , BSR).
6. Les seules données statistiquement significatives sont les majeurs, sur lesquels nous avons pu travailler : pH sur place, résistivité, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} .
7. En ce qui concerne ces données, les unités demeurent les mêmes du début à la fin de l'historique.

Figure 3.1. : HCO_3^- versus TAC - ensemble des eaux de CHERMERY
droite, $TAC (^{\circ}Fr) = 0,082 HCO_3^-$ (mg/l)



Nous avons repris cette information qui existait sur support papier pour faire, après saisie, une analyse statistique élémentaire sur les paramètres significatifs (cf § 5.7.).

3.3.4. Le prélèvement classique de surface

Voici, brièvement présentée, la méthodologie classique suivie par GDF et les laboratoires agréés pour réaliser les analyses d'eau opérées dans le cadre de la surveillance des eaux de stockages (eaux des aquifères périphériques et supérieurs).

1. mise en débit du puits jusqu'à son dégorgement complet (24 à 48 h),
2. prélèvement de l'eau, en contact avec l'air ambiant ;
3. mesure sur place du pH, de l'oxygène dissous et de la conductivité-résistivité, toujours au contact de l'air ;
4. préparation sur place d'échantillons pour les analyses spécifiques (Fe^{2+} , $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$, bactériologie ...) ;
5. analyses au laboratoire plus ou moins complète de l'eau.

Cette méthodologie présente de nombreux inconvénients, on observe :

- + la précipitation plus ou moins marquée d'une phase minérale dans le puits pendant la remontée du fluide ;
- + des dégazages en surface sans prélèvement des gaz libres et dissous pour leur analyse en laboratoire;
- + le contact avec l'air, d'où une analyse non significative de la flore anaérobie (ex: BSR), l'oxydation des composés réduits et une mesure au laboratoire, sans réelle signification, du Fe^{2+} et de S^{2-} ;
- + pas de mesure sur le terrain du potentiel-rédox.

3.3.5. Recomposition d'une eau par le calcul

Une fois connues les valeurs des paramètres non conservatifs, les résultats de l'analyse permettent théoriquement de recalculer l'équilibre de l'eau en tête de puits puis en fond de puits, en fonction des conditions de fond (P & T). Finalement, en supposant que le fluide a évolué en système fermé entre le fond et la surface, on peut approcher l'état d'équilibre de l'eau dans son aquifère avec la phase minérale encaissante et la phase gazeuse présente en utilisant un logiciel comme CHIMERE, présenté au chapitre 2.5. .

3.3.6. Discussion, intérêt des analyses d'eau

Nous avons vu l'importance que revêt la bonne connaissance de la composition de l'eau pour déterminer l'état de l'équilibre entre cette eau et son encaissant dans les conditions de fond. Cette étape est indispensable pour étudier la formation de l'hydrogène sulfuré dans les Stockages. Nous constatons que les analyses d'eau opérées dans le cadre de la surveillance des stockages de gaz naturel méritent d'être développés et sont actuellement exploitables en partie seulement : seuls les paramètres les plus stables, c'est-à-dire les plus conservatifs, présentent un intérêt statistique. Il s'agit des espèces : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , pH et résistivité.

On peut aussi se demander quel intérêt présente l'étude d'une flore anaérobie stricte à partir d'une eau prélevée dans des conditions aérobies : les bactéries sulfato-réductrices et la globalité de la flore anaérobie (excepté les quelques bactéries sporulées) en sont irréversiblement endommagées. D'autres part les streptocoques

fécaux n'ont aucune chance d'être présents en fond de puits et leur présence suffit à conclure à une pollution de surface lors du prélèvement.

Lorsque le prélèvement de surface est impossible dans de bonnes conditions (puits non artésien, très faibles débits, puits en gaz ...), il est nécessaire d'effectuer des prélèvements en fond de puits. Cette technique est lourde à mettre en oeuvre et demande une certaine expérience de ce genre d'opération. Nous verrons la méthode qui a été développée dans le cadre de cette étude et qui est maintenant maîtrisée par GDF, (cf § 5.6.1.). Lorsque le prélèvement de surface est réalisable dans de bonnes conditions, il est nécessaire de procéder à un prélèvement en anaérobiose et d'effectuer les analyses des paramètres non conservatifs sur place. Une telle technique est décrite au § 5.6.2. .

Ces divers types de prélèvements sont à choisir en fonction des résultats recherchés. Dans le cas d'un point zéro où la qualité originelle de l'eau doit être connue de façon très fine, il faut doubler de toute façon avec un prélèvement de fond. Et dans le cas de la surveillance classique des réservoirs, il faut choisir le prélèvement de surface "amélioré" et impérativement mesurer sur place les paramètres suivants : les sulfures, le fer ferreux, le pH, la conductivité/résistivité et le potentiel redox .

Les analyses classiques sont actuellement réalisées par des laboratoires agréés habitués à travailler sur des eaux de surface (en aérobiose). L'expérience montre qu'il est nécessaire que le personnel chargé du prélèvement et de l'analyse de terrain soit préparé au prélèvement particulier que représente celui des eaux de stockage ou, en général, souterraines .

3.2. Calcul thermodynamique

3.3.1. Historique

L'utilisation de modèles basés sur les principes de la thermodynamique des équilibres chimiques est devenue courante en sciences de la terre à partir des années soixante avec les publications de R.M. Garrels, puis elle a pris son plein essor avec les travaux de H.C. Helgeson et de son équipe (1970).

Les modèles se répartissent en 2 groupes (Fabriol, 1987) :

1. Calcul de la spéciation en solution à partir de la composition chimique globale de l'eau et état de saturation par rapport aux minéraux : WATEQ, MINEQL-REDEQL, EQ3, EQUIL, GEOCHEM, SOLMINEQ.
2. Calcul de la spéciation en solution et précipitation-dissolution des minéraux nécessaires pour arriver à l'équilibre. Ces programmes permettent de suivre l'avancement des réactions et d'introduire la notion de cinétique de réaction : PATH1, DISSOL-EVAPOR, PHREEQE, EQ6.

Nous avons utilisé le code de calcul thermodynamique CHIMERE, développé par Coudrain-Ribstein (1988) au Centre d'Informatique Géologique (CIG) de l'ENSMP, pour l'étude paramétrique du système triphasique dans les stockages. De par sa conceptualisation, CHIMERE s'apparente plutôt au modèle MINEQL et le principal développement par rapport à ce dernier concerne la possibilité de changement de base.

Pour présenter CHIMERE et sa conceptualisation, nous utiliserons les travaux de Coudrain-Ribstein (1988) et de Vinsot (1991).

L'utilisation de la méthode des composantes permet de mener de façon simple des calculs spécifiques de spéciation simulant l'évolution de la température, de la dissociation d'un minéral, de l'ajout d'une espèce chimique, de la variation de pression ou enfin de la variation combinée de ces différents paramètres. Elle permet aussi d'effectuer certains calculs sur des systèmes rédox complexes où des problèmes numériques peuvent se poser.

La facilité apportée par la possibilité de changement de base rend CHIMERE particulièrement adapté au couplage avec un modèle de transport. De fait, CHIMERE a été développé par le CIG pour être couplé avec un code de transport, la version globale qui en résulte est le modèle STELE.

3.3.2. Présentation de CHIMERE

CHIMERE est un code de calcul thermodynamique à l'équilibre. Il permet le calcul de la spéciation géochimique à l'équilibre d'un fluide immobile. Plusieurs spéciations peuvent être calculées successivement pour montrer l'évolution d'un système (Coudrain-Ribstein, 1988). Agnes Vinsot du CIG a installé CHIMERE au Service Etude et Ingénierie du Gaz de France (DETN/SEI) pour les besoins de cette étude et elle a encadré son utilisation.

Les principes généraux qui ont présidé à sa conception permettent de :

- minimiser les temps de calcul et l'espace mémoire,
- poser clairement le problème : équations, inconnues et contraintes du système,
- assurer une certaine autonomie vis-à-vis du calcul de la force ionique, de la température et de la pression.

La méthode de modélisation est basée sur l'utilisation des composantes telle qu'elle est décrite par Morel (1983). Ce code est adapté à l'étude des stockages de gaz naturel dans la mesure où la variation de pression a été rendue opérationnelle par A. Vinsot et où nous avons modifié en conséquence la base de donnée (nouvelles espèces soufrées et homogénéisation par vérification des constantes thermodynamiques). De même une réflexion commune a été engagée avec le CIG pour poser efficacement le problème rédox tel qu'il se présente dans les stockages.

3.3.3. Définitions

3.3.3.1. Le système géochimique

Un système géochimique est constitué par l'ensemble des espèces et des réactions affectées de leur loi cinétique.

3.3.3.2. La spéciation

La spéciation est la répartition des éléments chimiques [H^+ , CO_3^{2-} , O_2 , Ca^{2+} ...] entre les différentes espèces géochimiques [H_2O , HCO_3^- , $CaCO_3(s)$, $CO_2(g)$...] de la solution et les phases minérales et gazeuses du système étudié. Son calcul est basé sur l'établissement de relations d'équilibre pour chaque réaction intervenant dans la solution aqueuse ou entre les phases.

La spéciation permet de vérifier la cohérence à l'équilibre des résultats d'une analyse chimique et de donner l'état de saturation de la solution vis-à-vis des phases associées. Elle permet aussi de simuler des changements de contraintes physiques (P, T) ou chimiques (pH, pCO_2 ...) dans un système pour en déterminer les changements de composition (quantité dissoutes ou précipités).

Soit la relation d'équilibre :



on a à l'équilibre :

$$K = \frac{\{E_3\}^{a_3}}{\{E_1\}^{a_1} \{E_2\}^{a_2}} \quad (2)$$

avec

E_i = ième espèce chimique,

a_i = ième coefficient stoechiométrique,

K = constante thermodynamique à l'équilibre,

$\{E_i\}$ = activité de l'espèce E_i .

3.3.3.3. Paramétrisation

Voici la liste des paramètres utilisés dans les équations chimiques qui seront utilisées plus loin :

- Nes = Nombre total d'espèces aqueuses du système,
- Nm = Nombre total d'espèces majeures aqueuses,
- Nr = Nombre total de réactions chimiques indépendantes,
- Nco = Nombre total de composantes (Nco = Nes - Nr)
- Nse = Nombre total d'espèces secondaires aqueuses (Nse = Nes - Nco = Nr)

3.3.3.4. Les espèces majeures

Dans le système étudié on choisit Nm espèces majeures qui correspondent tout d'abord aux éléments chimiques présents

[Na, K, Cl, H₂O, H, S, Fe, Ca, C, Mg ...],

puis qui correspondent ensuite aux espèces dont la concentration est grande

[Na⁺, K⁺, Cl⁻, H₂O, H⁺, S²⁻ ou SO₄²⁻, Fe²⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻, Mg²⁺ ...].

A partir de ces espèces majeures sont établies les équations de bilans :

$$TOT(C_i) = \sum_{j=1}^{Nes} \alpha_{ij} (C_j) \quad (3)$$

avec : TOT(Ci) = concentration totale de l'espèce majeure Ci

α_{ij} = coefficient stoechiométrique de l'espèce majeure Ci dans l'espèce Cj

3.3.3.5. Les composantes

L'ensemble des Nes espèces chimiques d'une unité de volume donnée peut-être considéré comme un espace vectoriel. Parmi ces Nes espèces on compte Nse espèces qui peuvent être exprimées, à partir de Nr réactions indépendantes, comme une combinaison linéaire d'autres espèces. Ainsi peut-être défini une base constituant un sous ensemble de cet espace telle que chacune des Nes espèces peut-être exprimée comme une combinaison linéaire unique des Nco espèces de cette base (Morel, 1983) :

$$N_{co} = N_{es} - N_r.$$

Les espèces de base sont définies comme les composantes (Bi). Pour un ensemble donné on peut définir plusieurs bases de même dimension Nco. Cette formulation permet d'effectuer les changements de base de composantes en fonction du problème à résoudre.

La concentration totale d'une composante est :

$$TOT(B_i) = \sum_{j=1}^{N_{es}} \alpha_{ij}(C_j) \quad (4)$$

3.3.3.6. Les espèces secondaires

Toute espèce chimique différente d'une composante est appelée espèce secondaire. Cette partition ne correspond pas à une hiérarchie des espèces d'un point de vue "chimique", mais est utilisée pour des raisons de traitement mathématique des équations de spéciation.

3.3.4. Démarche mathématique de résolution d'un système aqueux

Voici la démarche effectuée pour arriver au concept des composantes tel que défini au 3.3.3.5.

Les réactions chimiques dans les systèmes aqueux sont exprimées selon l'équation (3). A chaque espèce non majeure, correspond une réaction chimique de formation de cette espèce en fonction des autres espèces de l'ensemble Nes :



avec : j = indice de l'espèce non majeure

A chacune de ces réactions, est associée une constante d'équilibre K_j tel que :

$$|C_j| = K_j \prod_{k=1}^{N_{es}} |C_k|^{\alpha_{kj}} \quad (6)$$

avec $|C_j|$ = activité de l'espèce non majeure C_j
 K_j = constante thermodynamique correspondante
 k = indice sur l'ensemble des Nes espèces.

Le problème de spéciation comprend alors Nes inconnues. Pour le résoudre on dispose :

1. de l'équation de bilan (3),
2. d'une relation d'équilibre (6),
3. des relations entre activités et concentrations,

Et dans un système peu concentré on a :

$$|m| = \gamma (m) \quad (7)$$

avec $|m|$ = activité de l'espèce m
 γ = coefficient d'activité
 (m) = concentration de m

4. d'une équation de neutralité

$$\sum_{i=1}^{Nes} z_i(C_i) = 0$$

avec: z_i = charge de l'espèce ionique i.

Cette équation est nécessaire pour résoudre les problèmes d'oxydo-réduction où l'activité de l'électron e^- devient une inconnue.

Le système d'équation est non linéaire et il nécessite des méthodes itératives pour le résoudre.

Le fait de poser le problème en utilisant le concept des composantes tel que défini au § 3.3.3.5. , permet de simplifier le système. En effet pour les réactions chimiques entre une seule espèce non majeure et différentes espèces majeures les constantes thermodynamiques peuvent s'écrire :

$$|C_i| = K'_j \prod_{k=1}^{Nm} |C_k|^{\alpha_{kj}} \quad (8)$$

avec $|C_i|$ = activité de l'espèce non majeure
 K'_j = constante thermodynamique correspondante
 Nm = nombre total d'espèces majeures
 k = indice sur les Nm espèces majeures

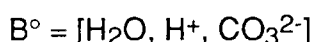
C'est le principe adopté par CHIMERE (cf figure 3.2.) ainsi que d'autres modèles (PHREEQE). Certains ont même été modifiés par la suite selon cette méthode qui, par opposition aux anciennes méthodes, peut être définie comme étant "améliorée" (DISSOL, EQUIL, ...). Le nombre d'inconnues se trouve réduit de Nes à Nm , c'est-à-dire au nombre d'éléments chimiques contenus dans le système.

La méthode de résolution peut aussi être améliorée : il n'est pas nécessaire de choisir les éléments chimiques comme entité élémentaire du système. On peut choisir les composantes chimiques du système, ce qui permet de poser encore plus clairement le problème de stoechiométrie.

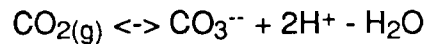
3.3.4.1. Changement de base

Nous avons vu que les Nes espèces chimiques peuvent être "engendrées" à partir d'une base de type vectoriel à Nco composantes. On peut alors changer de base à partir d'une base quelconque, en remplaçant une des composantes par une combinaison linéaire des autres composantes.

Soit le système géochimique suivant exprimé en fonction de sa base primaire B° :



Une nouvelle base B' est obtenue en remplaçant CO_3^{2-} par la combinaison linéaire :



on a : $B' = [\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{CO}_2(\text{g})]$

Ce qui permet de poser le problème de manière préférentielle pour la résolution d'un système où le CO_2 gazeux devient une espèce majeure.

3.3.4.2. Changements au niveau des équations

L'équation (3) devient alors :

$$\text{TOT}(\text{CO}) = (\text{CO}_i) + \sum_{j=1}^{\text{Nse}} \alpha_{ij}(\text{C}_j) \quad (10)$$

avec : CO_i = i ème composante de la base
 j = indice de la j ème espèce secondaire aqueuse
 α_{ij} = coefficient stoechiométrique de CO_i dans l'espèce secondaire C_j

Chaque espèce secondaire est associée à une réaction de formation à partir des composantes :

$$\text{C}_j = \sum_{k=1}^{\text{Nco}} \alpha_{kj} \text{CO}_k \quad (11)$$

et la relation d'équilibre associée est :

$$|\text{C}_j| = K_j \frac{\pi^{\text{Nco}}}{\pi} |\text{CO}_k|^{\alpha_{kj}} \quad (12)$$

3.3.4.3. Influence de la pression et de la température sur la réaction d'équilibre

Les variations des constantes d'équilibres en fonction de la température et de la pression sont connues au travers de l'équation suivante (cf annexe V, § A5.1.7.) :

$$\ln \left(\frac{K_T}{K_{T_0}} \right) = - \frac{\Delta H_R^\circ - \Delta C_P T_P}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta C_P}{R} \ln \frac{T}{T_0} - \frac{\Delta V_P}{RT} (p-1) \quad (13)$$

Pour cela il suffit de connaître l'énergie libre de GIBBS et l'enthalpie de la réaction, les capacités calorifiques des constituants mis en jeu, ainsi que leur volumes molaires standards. Ces données existent dans des bases de données disponibles dans la bibliographie et sont alors intégrées dans la base de données de CHIMERE (cf figure 3.3.) . Nous avons compilée plusieurs bases de données différentes pour vérifier ou trouver le maximum de paramètres thermodynamiques possibles par composés mis en jeu dans les réactions d'équilibre dans les Stockages (Naumov et al, 1974; Barner et Scheuerman, 1978; Sévère et al, 1985; Pankratz et al, 1987; Czernichowski-Lauriol, 1988; Michard, 1989; Techniques de l'Ingénieur - Traité de constantes physico-chimiques, 1990). Les capacités calorifiques de certains composés n'ont pas été trouvées, de même que nous n'avons pas pu intégrer de données sur les mercaptans et le THT qui sont pour ces raisons absents de la base de données utilisée.

3.3.5. Conclusion sur le calcul des équilibres thermodynamiques

Une fois les bases primaires et secondaires adaptées au système aquifère et gaz naturel, il est possible d'étudier à l'état statique (sans effets cinétiques) les équilibres triphasiques au moyen de CHIMERE. Ce logiciel permet aussi d'étudier l'évolution de l'équilibre en contraignant le système par des variations de pH, potentiel rédox, température, pression totale, concentrations, pressions partielles etc ... On conçoit aisément que l'abandon des effets cinétiques ne permet qu'une utilisation limitée de tels codes de calculs. Les réactions lentes ne peuvent être étudiées dans le cadre du suivi de la qualité de l'eau sur des échelles de temps courtes. Ainsi, la réduction directe et totale du sulfate par le méthane, thermodynamiquement réalisable, ne peut être étudiée dans ce cadre. De même des espèces stables comme le THT, les mercaptans et d'autres composés gazeux injectés ne peuvent actuellement être étudiés.

Figure 3.2. : Conceptualisation de CHIMERE (CIG/ENSMP)

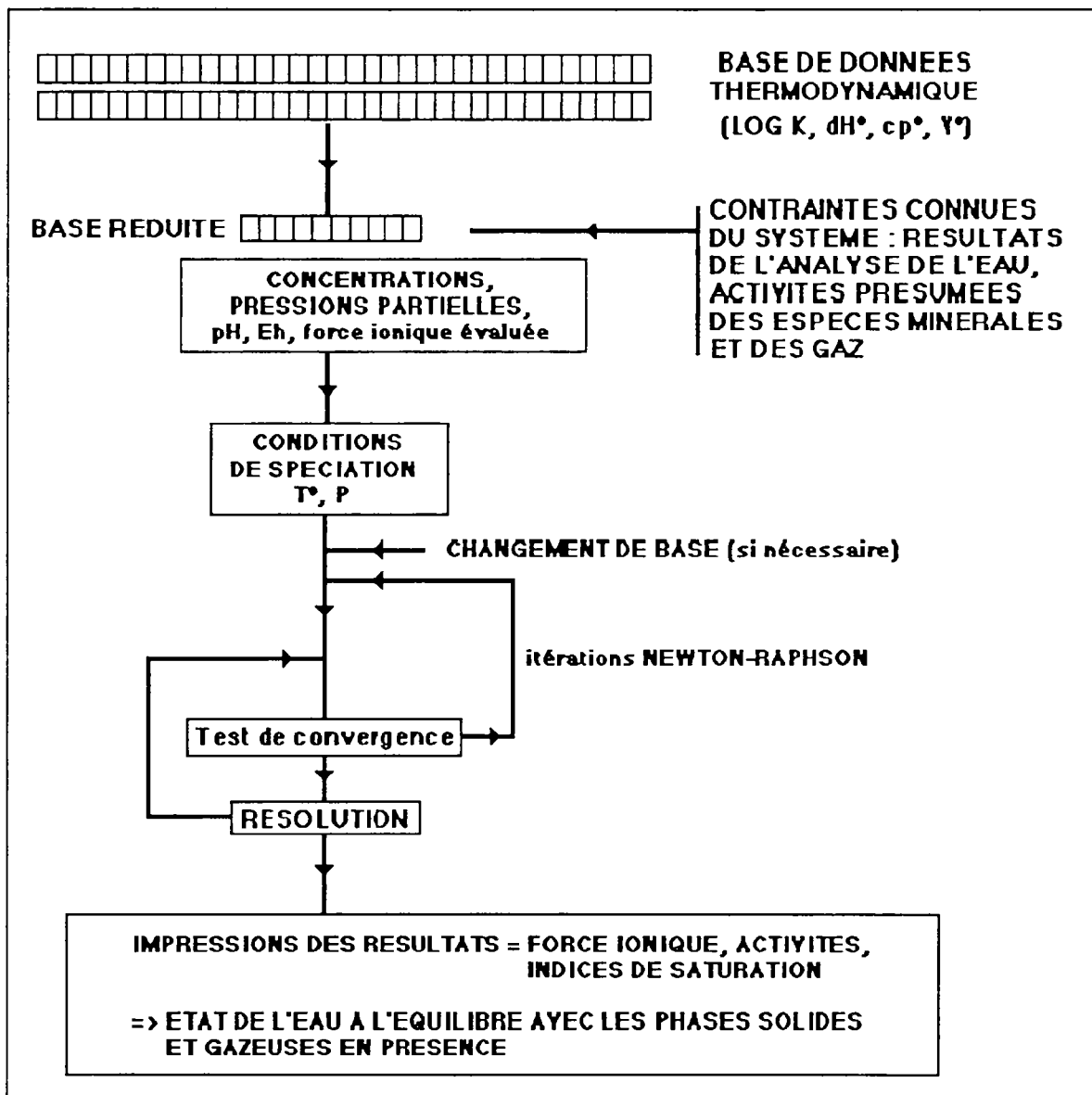


Figure 3.3. : Extrait de la base de données de CHIMERE, constituée pour le système Gaz naturel/Aquifère

num nom	charge	nalpal	alpha1	nalpa2	alpha2	nalpa3		
alpha3	nalph4	alpha4	nalpa5	alpha5	nalpa6	alpha6	lg10(K25)	
DHx(25)	Bromley		Da	Db	Dc	DVa		
cal.mol-1			cal.mol-1k-1				cm3.mole-1	

COMPOSANTES DE LA BASE PRIMAIRE

0.	3 H2O	0	3	1.000	0	0.	0
0.00		0.	0	0.	0	0.	0.
0.	4 CA+2	2	4	1.000	0	0.	0
0.00	0.0374	0.119	0	0.	0	0.	0.
0.	5 MG+2	2	5	1.000	0	0.	0
0.00	0.0570	0.157	0	0.	0	0.	0.
0.	6 NA+	1	6	1.000	0	0.	0
0.00	0.	0.028	0	0.	0	0.	0.
0.	7 K+	1	7	1.000	0	0.	0
0.00	-0.0452	-0.079	0	0.	0	0.	0.
0.	8 FE+2	2	8	1.000	0	0.	0
0.00	0.0460	0.210	0	0.	0	0.	0.
0.	14 CL-	-1	14	1.000	0	0.	0
0.00	0.0643	-0.067	0	0.	0	0.	0.
0.	15 CO3-2	-2	15	1.000	0	0.	0
0.00	0.0280	-0.670	0	0.	0	0.	0.
0.	16 SO4-2	-2	16	1.000	0	0.	0
0.00	0.	-0.040	0	0.	0	0.	0.
0.	50 H+	1	50	1.000	0	0.	0
0.00	0.0875	0.103	0	0.	0	0.	0.
0.	51 NH4+	1	51	1.000	0	0.	0
0.00	0.		0	0.	0	0.	0.
0.	99 E-	-1	99	1.000	0	0.	0
0.00	0.		0	0.	0	0.	0.

COMPOSANTES SECONDAIRES

1001	CH4 AQ	0	15	1.000	50	10.000	99
8.000		3	-3.000	0	0	0.	38.210
-64890.00			139.28			93.900	
0.	1101 HSO4-	-1	16	1.000	50	1.000	0
4910.00		0	0	0.	0	0.	1.987
			72.897			16.800	
1102	S-2	-2	16	1.000	50	8.000	99
8.000		3	-4.000	0	0	0.	20.734
-48690.00			38.910			50.200	
1103	HS-	-1	16	1.000	50	9.000	99
8.000		3	-4.000	0	0	0.	33.652
-60060.00			104.630			78.300	
1104	H2S AQ	0	16	1.000	50	10.000	99
8.000		3	-4.000	0	0	0.	40.644
-66078.00			184.703			92.100	
1108	S3-2	-2	16	3.000	50	24.000	99
20.000		3	-12.000	0	0	0.	94.380
-161388.00			525.740				
1109	SO3-2	-2	16	1.000	50	2.000	99
2.000		3	-1.000	0	0	0.	3.648
-2803.00			36.900			12.700	
1110	HSO3-	-1	16	1.000	50	3.000	3
-1.000		0	0.000	0	0	0.	3.570
-581.00			91.204				

CHAPITRE IV. APERCU HYDROGEOLOGIQUE DU BASSIN DE PARIS ET DES STOCKAGES ETUDIES

4.1. Le Bassin de Paris

Nous nous appuyerons sur le travail de Maget au BRGM (1983) et sur la revue constituée par Matray (1988).

Le Bassin sédimentaire de Paris présente schématiquement une suite de niveaux géologiques s'étageant du Permo-Trias au Quaternaire (figure 4.1. et tableau 4.1.). C'est un bassin de type intracratonique, comblé par des sédiments d'âge Trias à actuel, atteignant une épaisseur maximale de 3000 mètres en son centre. On note la présence de six grands aquifères profonds: l'Albien, le Néocomien, le Lusitanien, le Dogger, le Rhétien et le Keuper. Certains de ces aquifères offrent de bonnes caractéristiques pétrophysiques compatibles avec un stockage de gaz naturel. C'est le cas des grès du Trias au Nord-Est et au Sud-Ouest du Bassin et du Jurassique moyen à supérieur dans sa partie centrale. Nous ne rentrerons pas dans le détail historique de la formation du bassin, mais nous nous limiterons à situer les niveaux de stockage étudiés c'est à dire le Permo-Trias pour CHEMERY, CERE LA RONDE et CERVILLE ainsi que le Jurassique supérieur pour ST CLAIR SUR EPTE, BEYNES PROFOND, ST ILLIERS ... Nous ferons aussi une description rapide du Dogger qui interviendra dans la discussion bibliographique. Cette description permettra aussi de combler le manque de données bibliographiques concernant le Lusitanien (Rauracien et Séquanien) car il présente des similitudes géologiques avec le Dogger.

4.1.1. Le Keuper et le Rhétien

Ces sédiments, parmi les plus anciens du Bassin, comprennent deux unités gréseuses, l'une au Sud-Ouest du Bassin (stockages de CHEMERY, CERE et SOINGS EN SOLOGNE) et l'autre au Nord-Est (stockages de CERVILLE-VELAINE et RAON) (figure 4.2.). Ces unités gréseuses ont fait et font toujours l'objet de recherches pétrolières.

4.1.1.1. Remarques

L'aquifère de CHEMERY et de CERE LA RONDE est parfois considéré comme étant d'âge Rhétien (Lias inférieur) ou même Hettangien. Nous avons préféré nous rapprocher des résultats de Matray (1988) et le raccorder au Keuper du trias. Ces deux unités sont en fait très voisines par leur âge et leurs critères géochimiques. Ainsi, par exemple, la halite sous-jacente est responsable de la salinité des eaux dans ces deux formations. Nous aurons l'occasion de constater ce proche cousinage entre les deux aquifères et pour plus de simplicité nous parlerons par la suite de Trias en général (sans pour cela raccorder le Rhétien au Trias).

4.1.1.2. Le Keuper

Géologie

Les grès fluviatiles du Keuper se sont accumulés dans un bassin à l'Ouest de l'axe Morvan-Champagne qui préfigure l'actuel Bassin de Paris. On note la présence de deux centres de subsidence maximale, l'un sous la Sologne au Sud de Sennely et l'autre sous la Brie. Ces formations se répartissent en deux mégaséquences séparées par des niveaux d'anhydrite et d'argile (figure 4.2.).

La séquence inférieure (Trias moyen), conglomératique à la base, est caractéristique de dépôts de piémont. Elle évolue ensuite en une séquence fluviatile rythmée. La séquence supérieure, occupe une position plus amont et plus occidentale au regard de l'invasion marine vers l'Ouest et elle se compose de faciès fluviatiles en

trasse : les grès se répartissent en chenaux enchevêtrés dans une épaisse série argileuse. Le stockage de CHEMERY présente la même description (§ 4.2.1.). Au Nord d'Orléans, le Keuper plonge vers le centre du Bassin.

Pétrophysique

La porosité et la perméabilité décroissent d'Ouest en Est en association avec une argilosité croissante. Le secteur Sud-Ouest présente ainsi les meilleures caractéristiques pétrophysiques en liaison avec une épaisseur importante de la série.

Hydrogéologie

L'écoulement général des eaux se fait depuis les aires d'alimentation du Sud-Ouest vers le centre du bassin : on obtient un gradient de salinité dans la même direction, de 3 g/l en bordure Sud correspondante à CHEMERY, à plus de 110 g/l dans les environs de Paris.

4.1.1.3. Le Rhétien

Géologie

Les grès du Rhétien correspondent à un faciès de limite entre des dépôts fluviaux et marins. Ils sont constitués de sédiments détritiques et argileux dont la source se trouve au Nord-Est. Ces grès poreux sont sous forme de bancs plus ou moins bien définis et intercalés dans l'argile.

Le Rhétien s'est étendu sur la moitié orientale du bassin et il comprend :

- + au Nord-Est des grès assez homogènes et essentiellement grossiers proches de la source détritique,
- + au Sud-Ouest des bancs qui s'amincissent et des grès plus fins et de plus en plus argileux.

Pétrophysique

Les grès du Rhétien sont peu épais (max = 20 m) et leur porosité décroît de l'amont (Nord-Est) vers l'aval (Sud-Ouest). Les valeurs de perméabilité varient dans les mêmes directions. Ainsi, leurs meilleures caractéristiques pétrophysiques se situent dans la partie Nord du dépôt .

Hydrogéologie

La répartition de la salinité de l'aquifère donne un axe de drainage du Luxembourg vers le Sud-Ouest en adéquation avec son approfondissement. L'étage est marqué par de très fortes variations de salinité qui passe de 5 g/l au Nord-Est (sud de Sedan) à près de 220 g/l près de la limite Sud occidentale de l'extension gréseuse.

4.1.2. Le Dogger

Géologie

Il marque une phase de comblement du Bassin de Paris par propagation de sédiments carbonatés sur une plate-forme peu profonde. Il est constitué de trois niveaux superposés (figure 4.3.) :

- + le Bajocien présente deux niveaux poreux discontinus situés à sa base et à son sommet, séparés par une épaisse série constituée de calcaire argileux et marneuse ;
- + le Bathonien est marqué par la mise en place d'un système lagon 'barrière' : la bordure présente une barrière oolithique progradant vers le centre, où s'est développé un faciès de lagon que l'on appelle le Comblanchien ;
- + le Callovien résulte d'une transgression généralisée et présente des faciès argileux et marneux exceptés à la base où l'on observe des calcaires bioclastiques et oolithiques qui constituent un bon réservoir.

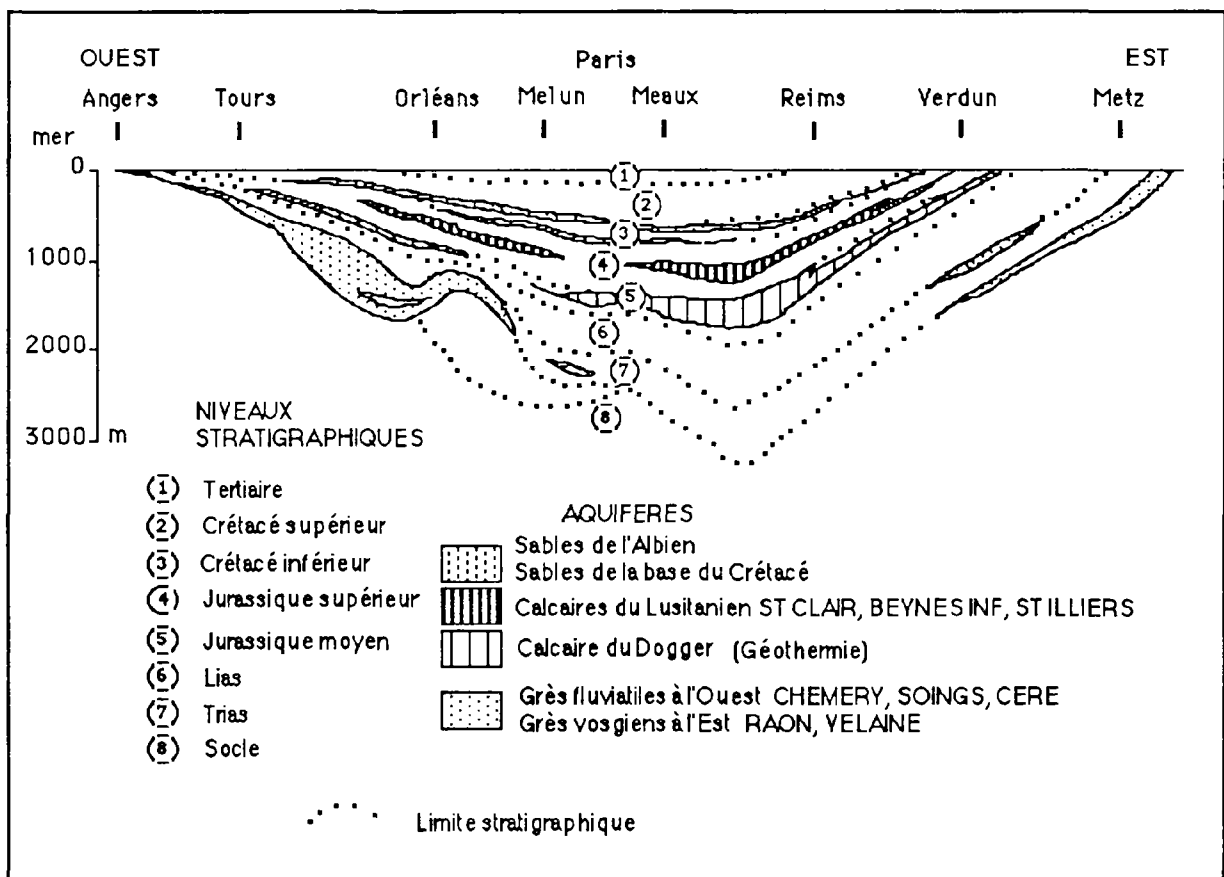
Pétrophysique

Les calcaires oolithiques et bioclastiques forment un puissant réservoir d'une épaisseur moyenne de 160 m. La porosité y est d'autant plus forte que l'on se rapproche des faciès de barrière centrale (Maget, 1983). Les faciès de lagon, par contre, présentent une porosité fissurale. Le centre du bassin est marqué par un gradient de porosité et de perméabilité, la zone la plus favorable au stockage de gaz étant la plus profonde (Brie), en liaison avec une épaisseur maximale dans ce secteur.

Hydrogéologie

L'écoulement général se fait à partir des zones de recharge, vers le Nord Ouest (Manche).

Figure 4.1. : Coupe verticale schématique des aquifères profonds du Bassin de Paris et localisation des stockages. (d'après Maget, 1983; Matray, 1988)



**Tableau 4.1. : Cadre stratigraphique et aquifères du Bassin de Paris
(d'après Housse et Maget, 1976; Matray, 1988)**

Période	Etage stratigraphique	Lithologie dominante	Niveaux aquifères & Stockages
CRETACE	SUP Sénonien à Turonien Cénomanién	craye calcaire argileux	
	INF Albien Aptien à base Crétacé	sable, argile argile, sable	"Sables de l'Albien" "Sables du Crétacé inférieur indifférencié"
JURASSIQUE MOY	SUP Purbeckien Portlandien Kimmeridgien	calcaire, dolomie calcaire, marne marne	Dolomie poreuse
	Lusitanien	calcaire, marne, grès sable	Calcaire oolithique : ST CLAIR SUR EPTE, ST ILLIERS, BEYNES INF
	Oxfordien Callovien	marne, argile marne, argile et calcaire	
	Bathonien Bajocien	Dogger à la base calcaire, marne	Calcaire oolithique et bioclastique
	INF Aalénien à Pliensbachien	argile, marne	
	Sinémurien Hettangien	calcaire, grès calcaire, dolomie, grès	Grès du Nord Ouest Calcaire oolithique, grès, dolomie
	Rhétien	grès argile	Grès du Nord Est
	SUP Keuper	argile, grès, sel	"Corps fluviatile à l'Ouest" :CHEMERY, SOINGS EN SOLOGNE, CERE LA RONDE
TRIAS	MOY Muschelkalk	marne, calcaire, dolomie	Prisme détritique de l'Ouest", calcaire de l'Est
	INF Bunstandstein	grès, argile	"Grès bigarres", "Grès Vosgiens" à l'Est : RAON, VELAINE
PRIMAIRE	Permien	grès, conglomérat, argile	Grès de la région du Cher, et de Lorraine
	Carbonifère Dévonien	schiste, calcaire schiste, calcaire	Calcaire du Nord

Figure 4.2. : Coupe verticale schématique dans le Trias (Keuper) du Bassin de Paris (d'après Maget, 1983; Matray, 1988)

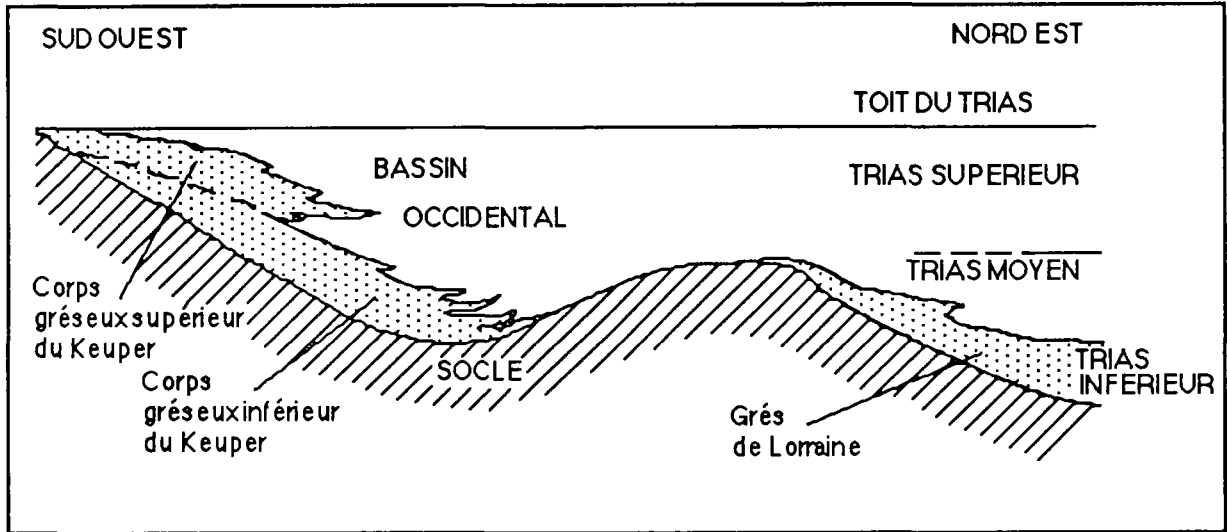
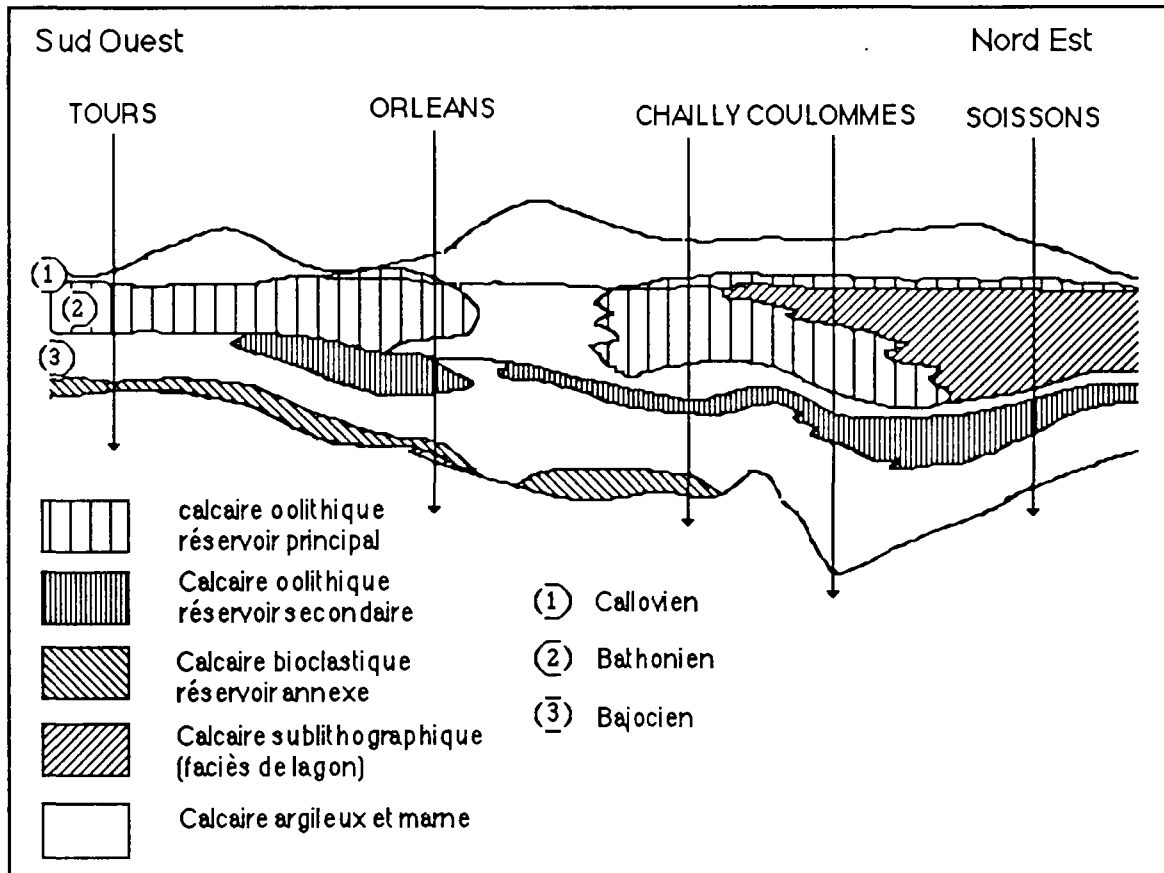


Figure 4.3. : Coupe schématique verticale dans le Dogger du Bassin de Paris (d'après House et Maget, 1976; Maget, 1983; Matray, 1988)



4.2. Géologie des réservoirs étudiés

4.2.1. Réservoir de CHEMERY

4.2.1.1. Géologie du réservoir de CHEMERY

Situé à 200 km au Sud-Ouest de Paris (figure 1.1.), les niveaux gréseux du Keuper du Bassin de Paris, vers 1100 mètres de profondeur, constituent le stockage de CHEMERY. Le réservoir principal, dénommé R2, d'une puissance d'environ 40 mètres se divise en 4 unités majeures : R2a , R2b , R2c , R2d (tableau 4.2.). A sa base, des niveaux dolomitiques constituent une zone de transition avec le réservoir R3 sous-jacent qui peut participer au stockage du gaz naturel. Il se divise en 6 sous unités : R3a , R3b1 , R3b2 , R3b3 , R3c1 et R3c2.

Immédiatement au dessus du R2 se trouve une couverture argileuse de quelques mètres d'épaisseur (figures 4.4. et 4.5.). Puis quelques intercalations gréseuses ou gréso-argileuses constituent le R1 du Trias supérieur dont les qualités pétrophysiques médiocres ne permettent pas son exploitation.

La couverture principale du réservoir est constituée, à sa base par l'Hettangien dolomitique, puis d'une succession de niveaux marneux et argileux, d'une puissance supérieure à 100 mètres appartenant au Lias inférieur. Le niveau de contrôle supérieur du réservoir est le Bathonien, barre calcaire supérieure du Dogger, que l'on rencontre vers 840 mètres de profondeur au niveau du top de la structure.

Au voisinage Nord-Est de CHEMERY se trouve le stockage de SOINGS EN SOLOGNE qui présente les mêmes caractéristiques générales mais en un peu plus dégradées.

L'analyse lithoséquentielle des diagraphies du Permo-Trias, fondée sur un modèle sédimentologique fluvatile, permet de donner une image vraisemblable des corps sédimentaires. Il s'agirait d'un ensemble de chenaux fluvatiles et de bancs imbriqués qui suivent une direction méridienne d'écoulement (tableau 4.3.). Il est ainsi très difficile, vu la diversité des corps en présence, de connaître avec exactitude leur répartition sur la zone exploitée. Seule une analyse sédimentologique et minéralogique fine à partir de puits carottés pourrait apporter plus de précision (tableau 3.3.).

4.2.1.2. Aperçu hydrogéologique de CHEMERY

L'écoulement de l'aquifère se fait du Sud-Ouest vers le Nord-Est en suivant l'approfondissement. La salinité des eaux est faible, d'environ 4 g/l.

Figure 4.4. : Log synthétique du Puits Cs12, stockage de CHEMERY d'après GDF/SG

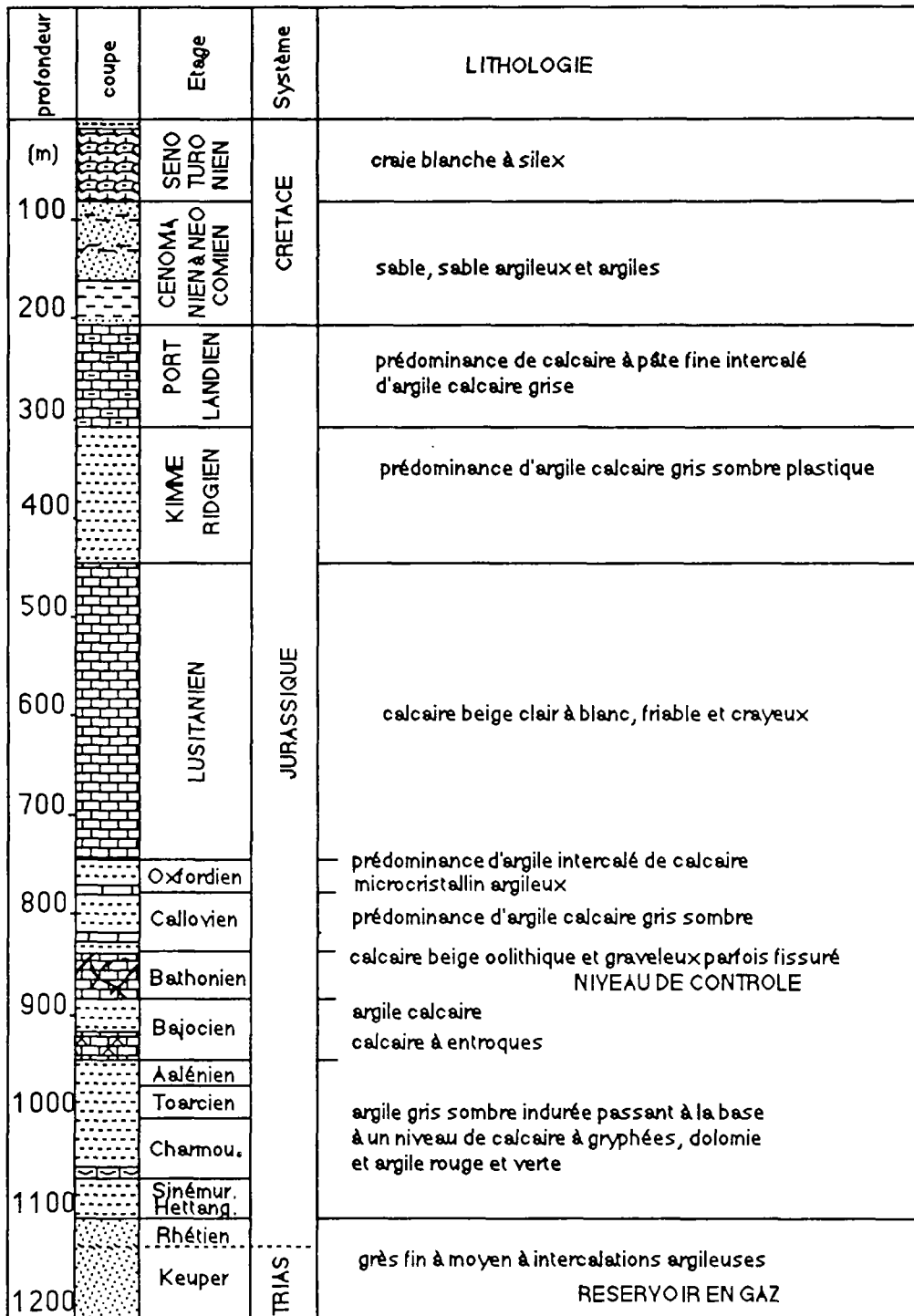


Tableau 4.2. : Lithologie dominante au sein des différents ensembles et unités reconnus dans les réservoirs R2 et R3 à CHEMERY
D'après une étude de Diastrata (GDF/SG, 1989).
EDS: Ensemble dolomitique supérieur (R3A)
EGI: Ensemble gréseux Intermédiaire (R3B)
EDI: Ensemble dolomitique inférieur (R3C)

UNITES		LITHOLOGIE DOMINANTE AU SEIN DES DIFFERENTS ENSEMBLES ET UNITES RECONNUS DANS LES RESERVOIRS R2 ET R3 DE CHEMERY	Epaisseurs (m)
	R2A	Grès argileux dominants incluant dans certains puits de minces intercalations de grès, de grès dolomitiques et de carbonates (surtout dolomie)	8,6
	R2B	Sommet et base sont constitués par deux horizons d'argilites. La partie centrale est à dominante gréseuse. Elle se compose d'une association de niveaux de grès, de grès argileux, de grès dolomitiques et calcaires.	8,6
	R2C	Partie supérieure constituée de grès (dolomitiques, calcaires et argileux). Partie inférieure constituée d'argilites.	15,2
	R2D	Très large dominance de grès arkosiques faiblement argileux.	3,6
EDS	R3A	Ensemble dolomitique supérieur composé de faciès variés avec un très faible développement des argilites et une large représentation des grès dolomitiques. Des bancs de dolomie massive apparaissent à des niveaux variés selon les sondages (le plus souvent dans la moitié supérieure de l'ensemble).	26,4
EGI	R3B1	Alternance d'horizons plurimétriques de grès (plus ou moins dolomitiques), de grès argileux et de minces niveaux de dolomie argileuse. La base de l'unité est enrichie en argiles	13,4
	R3B2	Alternance d'horizons plurimétriques de grès (plus ou moins dolomitiques), et de grès argileux. Un niveau métrique bien individualisé d'argilite apparaît à la base.	7,9
	R3B3	Unité à large dominance de grès.	5,6
EDI	R3C1	Alternance d'horizons plurimétriques bien individualisés de grès, de grès argileux (plus ou moins dolomitiques) et de dolomie argileuse. Des argilites se développent dans la partie sommitale.	?
	R3C2	Alternance d'horizons plurimétriques bien individualisés de grès et de grès argileux (plus ou moins dolomitiques), et de niveaux peu épais d'argilites.	

Tableau 4.3. : Enchaînement des types de séquences et des possibles contextes sédimentaires au travers des ensembles R3 et R2 du puits Cs83 à CHEMERY
(d'après Diastrata, 1989).

ENSEMBLE	SEQUENCE	SYSTEMES SEDIMENTAIRES
R2A R2B R2C R2D	S3	FLUVIO DELTAIQUE
R3A (EDS)	S2	FLUVIATILE EN TRESSE OU BIFURQUE
R3B (EGI)	S1	MINI-DELTA
R3C1	S2	FLUVIATILE EN TRESSE OU BIFURQUE

Tableau 4.4. : Caractères de certains horizons argileux des ensembles lithologiques R2 et R3 du puits Cs83 à CHEMERY (Diastrata, 1989)
(*) = % pondéraux

Ensemble	Couleur	FACIES ARGILEUX					
		Silts - arénites	carbonates	CORTEGE ARGILEUX (%)			
			(*)	Illite	Interstr.	Kaol.	Chlorite
R2A	gris - vert	pyrite, quartz, -feldspaths alcalins	15,1	47	44	9	-
R2B	gris - vert	quartz, feldspaths alcalins (plagioclases muscovite, pyrite)	16,3	42	50	8	-
	lie de vin	pyrite, quartz, muscovite, feldspaths alcalins (plagioclases)	14,9	38	55	7	-
R3B2	lie de vin	pyrite, quartz, muscovite, feldspaths alcalins (plagioclases)	52,5	78	traces	-	22
	lie de vin	pyrite, quartz, muscovite, feldspaths alcalins (plagioclases)	18,5	80	traces	-	20

4.2.2. Réservoir du Stockage de ST CLAIR SUR EPTE

4.2.2.1. Géologie du Stockage de ST CLAIR SUR EPTE

Le stockage de ST CLAIR SUR EPTE, exploité depuis 1979 par GDF, est situé à 60 km au Nord-Ouest de Paris (figure 1.1.). Les carbonates du Rauracien (Malm) y constituent, à 740 m de profondeur, le réservoir du stockage souterrain. Le toit du réservoir forme une structure anticlinale orientée Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est de 12 km de long sur 3 km de large et dont la fermeture est de 35 m environ.

Ces carbonates correspondent à des dépôts de plate-forme externe du domaine marin au niveau de la barrière. Ils sont donc graveleux, oolithiques, bioclastiques et s'inscrivent dans une séquence majeure régressive (figure 4.6.).

La distribution verticale et horizontale des caractéristiques pétrophysiques dans le réservoir est directement liée à la configuration sédimentologique des dépôts qui sont répartis sous forme de séquences élémentaires de tailles décimétrique. Ces séquences comportent chacune une phase sédimentaire de texture grainstone surmontée par une phase de texture packstone :

- les grainstones avec une porosité moyenne de 21,5 % et une perméabilité moyenne de 700 mD et ils possèdent des propriétés capillaires très favorables ,
- les packstones avec une porosité moyenne de 18,5 % et une perméabilité moyenne de 10 mD et leurs propriétés sont moins favorables .

Ces deux familles lithofaciologiques à caractéristiques pétrophysiques très différentes constituent à l'échelle de la structure des horizons continus de taille métrique à décimétrique, superposés en alternance. Les déplacements de fluide dans la structure sont ainsi contraints par cette disposition géométrique.

Le stockage de ST CLAIR SUR EPTE comporte 14 puits carottés, dont aucun ne fait partie des puits en exploitation de la zone centrale. Néanmoins les études diagaphiques sur le Rauracien font état d'une bonne homogénéité au centre de la structure.

Le réservoir est donc supposé homogène à l'échelle de la zone exploitée à ST CLAIR SUR EPTE.

Voici les épaisseurs en grainstone, packstone et wackstone de chaque unité du réservoir Rauracien R3 (en mètres).

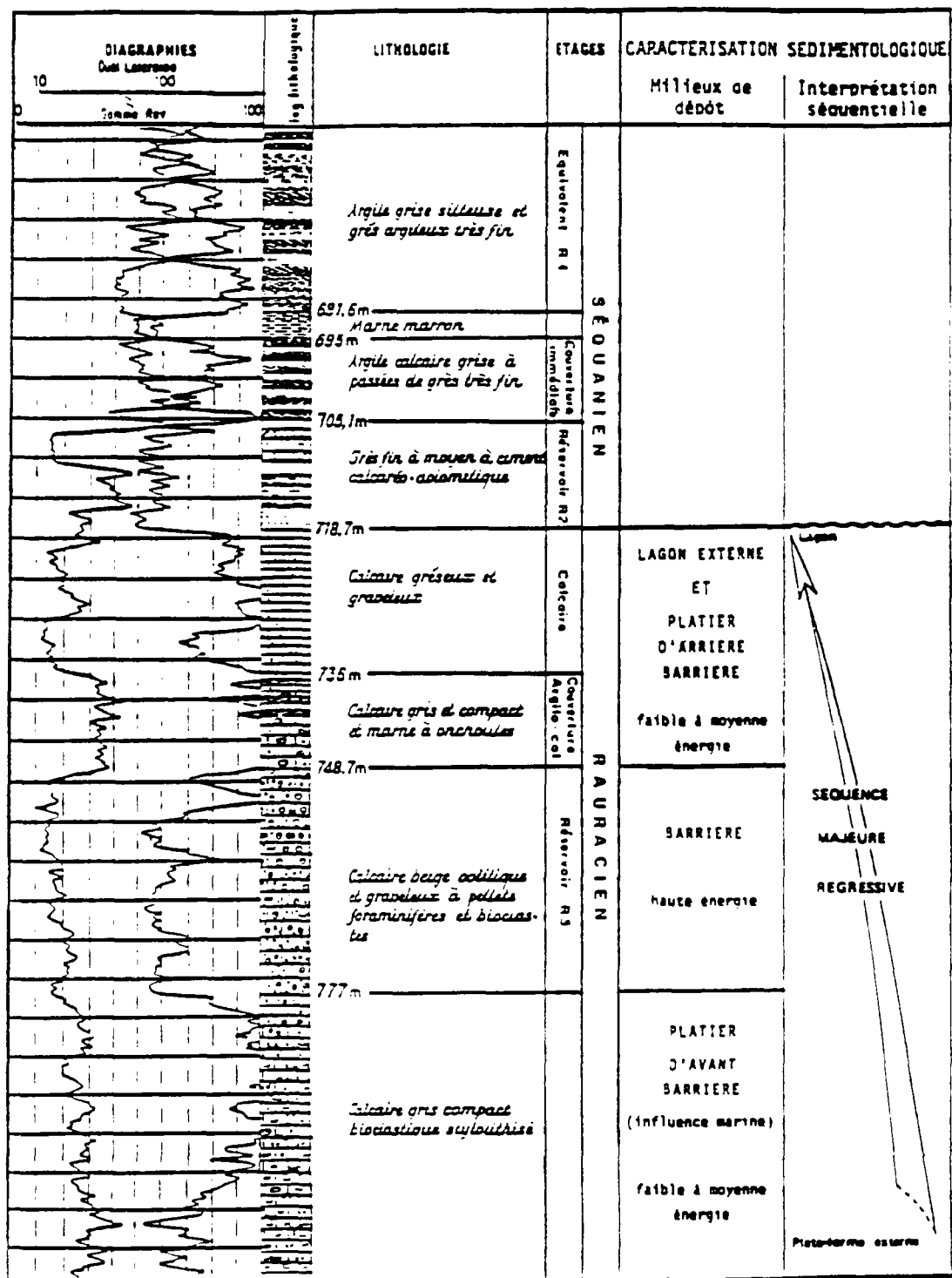
Tableau 4.5. : Unités lithologiques et épaisseurs du réservoir de ST CLAIR SUR EPTE

texture	R.3.1	R.3.2	R.3.3a	R.3.3b	R.3.4
grainstone	0,5	4	7	3	0
packstone	2	2,5	2,8	2,5	3
wackstone	2	0	0	0	0

4.2.1.2. Aperçu hydrogéologique à ST CLAIR SUR EPTE

L'écoulement se fait du Nord vers le Sud et la salinité moyenne des eaux est d'environ 10 g/l .

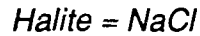
Figure 4.6. : Log stratigraphique synthétique du stockage de ST CLAIR SUR EPTÉ (d'après GDF)



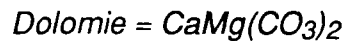
4.3. Revue géochimique et isotopique bibliographique sur le Bassin de Paris

4.3.1. Observations par Matray (1988)

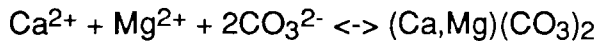
A partir de ses propres résultats et en intégrant des résultats bibliographiques, Matray arrive aux constatations suivantes sur le Bassin de Paris.



La salinité des eaux profondes de l'ensemble du bassin de Paris (Dogger, Rhétien et Keuper) est constitué à 80% par le Na^+ et Cl^- . Cela conforte l'hypothèse d'un terme commun à toutes ces eaux. Ce terme serait la solution mère de halite de la base évaporitique du Trias.



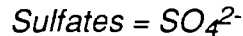
On constate dans l'aquifère du Keuper une formation de dolomite plus importante que dans le Rhétien :



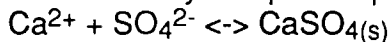
C'est le cas à CHEMERY où le R3 supérieur est dolomitique.



Matray constate aussi dans le Trias, une perte de K^+ dissous par rapport à la valeur attendue de la saumure. Cette perte peut-être attribuée à une formation d'illite authigène.



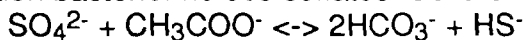
Les concentrations actuelles en SO_4^{2-} dissous du Trias sont en général inférieures jusqu'à près de deux modules logarithmiques à celles de la saumure mère, et la néoformation d'anhydrite peut expliquer cette teneur anormalement faible :



Ces eaux sont donc légèrement sous saturées par rapport au gypse et à l'anhydrite. Cette sous-saturation proviendrait d'une dilution météorique observée dans cet aquifère qui se trouve en bordure du bassin.

Teneurs Isotopique des sulfates

Le SO_4 des eaux du Dogger est nettement enrichi en ^{34}S par rapport à sa valeur attendue ($\delta^{34}\text{S} \approx 16 \text{‰ CDT}$). Cet enrichissement est compatible avec un processus de réduction bactérienne des sulfates. Celle-ci nécessite un substrat organique :



Or on constate la présence de pyrite FeS_2 , de sulfures dissous et la quasi-inexistence d'ions acétates (CH_3COO^-) dans ces eaux. La réduction bactérienne ne peut donc qu'être fossile, ou bien être restée très localisée. Par contre cet acétate est présent dans le Trias qui est dépourvu de sulfures et avec peu ou sans bactéries sulfato-réductrices. Ces constatations sont confirmées par l'absence quasi-générale d'enrichissement isotopique des sulfates en ^{34}S et ^{18}O . Matray conclue alors à l'absence d'activité bactérienne dans le Trias.

4.3.2. Etude du Dogger par Fouillac et al

Une autre étude isotopique sur le Dogger géothermal en zone centrale profonde du Bassin de Paris réalisée par Fouillac et al (1989) porte sur une zone très étendue, avec un nombre de puits géothermaux importants, qui présentent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates très homogènes ($\approx +23$ à $+26,6$ ‰). Sur cette zone les sulfures sont pratiquement absents ($< 2,5$ mg/l). Les auteurs en concluent qu'une bioréduction des sulfates est très peu probable ou qu'alors cette bioréduction est restée très limitée. Ils prennent comme teneur initiale en $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)_{t_0}}$ pour cet aquifère la moyenne des mesures = $+24,6 \pm 1$ ‰. Cette valeur s'écarte notablement de celle des sulfates marins jurassique ($+17 \pm 2$ ‰, Claypool et al, 1980). Les auteurs expliquent cette différence de deux manières:

- + Les études sédimentologiques montrent que les faciès de dépôts des calcaires du Dogger correspondent à des structures de lagons riches en matière organique. Ainsi, une première réduction bactérienne fossile a pu avoir lieu dans ce système, enrichissant les SO_4 en ^{34}S .
- + Les fluides du Dogger sont en communication avec des nappes de niveaux inférieurs dissolvant des évaporites avec des valeurs proches des 25 ‰. Les auteurs indiquent que c'est le cas du Bunstandstein et du Muschelkalk triasiques. Cette explication serait selon eux la plus vraisemblable.

CHAPITRE V. RESULTATS

5.1. Présentation générale du programme de recherche

5.1.1. Introduction

Notre recherche a essentiellement porté sur les stockages les plus producteurs d'H₂S, c'est à dire ceux de CHEMERY et de ST CLAIR SUR EPTE.

1. CHEMERY, qui est le plus grand stockage français en nappe aquifère, est particulièrement intéressant compte tenu de l'importante masse de données disponibles et de la souplesse de gestion que permet ce grand nombre de puits,
2. ST CLAIR SUR EPTE, qui est le stockage de GDF dont les teneurs en H₂S ont été les plus fortes, est intéressant en raison du petit nombre de puits d'exploitation et de l'étude globale que cette particularité permet.

Après avoir étudié la production d'H₂S à partir des historiques d'exploitation sur CHEMERY et ST CLAIR SUR EPTE, c'est-à-dire à partir des bilans gaz journaliers, il est apparu nécessaire de chercher l'information en tête et en fond des puits périphériques ou d'exploitation. En effet, les données gaz sur les stations étaient alors incomplètes et imprécises. L'étude bibliographique que nous avons menée en parallèle a permis de déterminer précisément les paramètres à mesurer dans le gaz et dans l'eau et les méthodes à utiliser (ex : isotopie). Nous avons ainsi mis en place un programme analytique sur ST CLAIR SUR EPTE et CHEMERY.

Ce programme nécessitait une part importante de développement des outils et des méthodologies de prélèvement ou d'analyses sur le terrain. C'est ce qui a été effectué continuellement pendant toute la phase d'acquisition des données. Nous avons préféré ne pas attendre les versions finales de ces outils ou des méthodes pour éviter tout retard dans l'exécution des travaux. D'autre part, ce choix nous a permis d'intégrer en temps réel l'expérience du terrain dans le développement.

Nous avons effectué une étude théorique, bibliographique et thermodynamique, en parallèle avec le programme analytique. Cette étude nous a permis d'une part de mieux interpréter les résultats des analyses et d'autre part de réaliser des calculs d'équilibre et de spéciation dans les trois phases en présence au moyen du code de calcul thermodynamique CHIMERE, une fois celui-ci adapté au cas spécifique des Stockages.

Nous avons aussi effectué une étude statistique, d'abord préliminaire puis en composantes principales, sur la partie significative des résultats d'analyses d'eaux.

5.1.2. Contenu du programme analytique sur les Stockages

5.1.2.1. Stockage de ST CLAIR SUR EPTE

Une semaine de campagne de mesure de l'H₂S en tête de 2 puits a été réalisée pendant l'hiver 1990. Elle a permis de constater l'indépendance entre les débits de soutirage de gaz et la production d'H₂S sur ces puits. Par la suite en raison du faible nombre de puits d'exploitation, des mesures hebdomadaires de l'H₂S ont été effectuées par Monsieur Harmegnies de la station de ST CLAIR SUR EPTE, sur tous les puits d'exploitation en débit, en utilisant l'échangeur thermique mis au point.

5.1.2.2. Stockage de CHEMERY

Trois campagnes de mesures des teneurs H_2S du gaz soutiré en tête de puits, d'environ une semaine chacune [Février 1990 (5 puits), Décembre 1991 (ensemble des puits) et Mars 1992 (ensemble des puits)] ont permis de montrer que :

- + la production d' H_2S est indépendante du débit de gaz soutiré,
- + la mesure hebdomadaire des teneurs en H_2S est significative, ce qui nous a permis, en association avec les stations de CHEMERY et de ST CLAIR SUR EPTE, de mettre en place un programme de mesures pour les années suivantes,
- + la production d' H_2S est limitée aux zones périphériques qui présentent de faibles saturation en gaz et où les temps de séjour du gaz sont les plus importants.

Un suivi mensuel de la composition de l'eau au moyen de prélèvements de fond sur un puits d'exploitation, le Cs86, associé à un suivi hebdomadaire des teneurs en H_2S et en THT en tête de ce puits, a été mené depuis Novembre 1990 jusqu'en Août 1991. Deux autres prélèvements ont été réalisées pendant cette même période sur les puits d'exploitation Cs2 et Cs71. Les prélèvements en fond et l'échantillonnage en surface ont été réalisés par l'équipe du LOGGING (DETN), sous notre direction. La méthodologie ainsi que l'outil de prélèvement ont été progressivement améliorés. Il permet actuellement d'effectuer un prélèvement de fond dans des conditions optimales. Les analyses d'eaux ont été réalisées par Mme Jadoul du SCA/CERSTA (DETN). Les mesures des concentrations en H_2S et en THT en tête de puits ont été réalisées par M. Villepoux de la station de CHEMERY en utilisant l'échangeur thermique que nous avons développé.

Une campagne d'analyses d'eau sur 5 puits périphériques, réalisée en Octobre 1991, a permis d'apprécier les variations spatiales de la qualité de l'eau du stockage et d'analyser les gaz dissous et libres en association avec M. Degranges du service géochimique du BRGM.

Fin 1991 et début 1992, des analyses minéralogiques sur une carotte du R3 du puits Cs86 et sur une carotte du R2 du puits Cs96 ont été réalisées en association avec le service Géologie de la DETN, le BRGM et Madame Rosenberg de l'Institut Français du Pétrole (IFP). Elles étaient essentiellement ciblées sur les phases soufrées, carbonatées et ferreuses.

Des analyses isotopiques sur les phases soufrées et carbonatées dissoutes des eaux prélevées ont été réalisées en association avec M. Michelot de l'Université d'Orsay (Laboratoire d'Hydrogéologie et de Géochimie Isotopique). Elles ont permis d'apporter des éléments de réponse importants sur la question de l'activité de bactéries sulfato-réductrices productrices d' H_2S et sur l'importance du rôle tenu par la phase carbonatée dans le système.

Une analyse bactérienne a été effectuée en juillet 1991 sur une carotte du Cs96, situé dans le R2b. Cette opération a été réalisée en association avec le Groupe d'Intervention sur les Puits (GIP/DETN) et la Division Biotechnologies et Environnement de l'IFP (Mme Hermann). Il s'agissait d'une première en France dans ce domaine. Cette opération a permis de tester ce mode d'échantillonnage et de mieux visualiser la flore bactérienne présente dans la bulle de gaz.

5.1.2.3. Autres stockages

Une campagne de prélèvements et d'analyses d'eaux en tête et en fond de puits d'exploitation, périphériques ou sur de futurs sites de stockages (points zéro), a complété les données relatives aux équilibres entre l'eau de l'aquifère de stockage et le gaz stocké. Cette campagne s'est échelonnée depuis Février 1990 jusqu'en Octobre 1991.

Des essais de prélèvement en fond de puits avec un échantillonneur garantissant une eau prélevée sans déséquilibre (sans flash) et une étanchéité totale ont été réalisés avec succès au printemps 1992 à BEYNES SUPERIEUR. Cette méthode permettra, a priori, de réaliser des analyses significatives de gaz dissous sur les échantillons.

5.2. Observations globales à partir des historiques d'exploitation

5.2.1. Introduction : les Fichiers disponibles

Les études que nous allons aborder ici ont un caractère très qualitatif en raison du manque important de données et des problèmes d'imprécision de certaines analyses de gaz (cf Annexe III) . Aussi, les résultats qui en découleront ne peuvent être utilisés que comme des descripteurs de tendances très générales.

Les fichiers de données disponibles sont tous exploitables avec le tableur Application System (AS), installé sur l'IBM 3090 de la DETN. Ils sont issus de :

Journaux de bord TJDB :

Ils contiennent entre autre : les volumes journaliers en $m^3(n)$ de gaz injectés et soutirés, au global ou par puits. Cette application fournit aussi les volumes stockés. Ce fichier est complet et régulièrement mis à jour.

Fichier de qualité gaz QUAL :

A partir des données disponibles au global des stations de CHEMERY et de ST CLAIR SUR EPTE, que nous avons saisies et qui furent complétées par GDF, un fichier AS a été développé à la DETN en 1990. Ce fichier appelé QUAL a ensuite été étendu à tous les stockages. Il doit fournir, au global, par puits ou par collecteur, les valeurs journalières suivantes :

- + concentrations des composés majeurs du gaz injecté et soutiré, en % molaires ;
- + teneurs du gaz en composés soufrés - H_2S , THT, RSH, COS - en $mg/m^3(n)$;
- + volumes de gaz, lorsqu'ils sont disponibles, qui transitent par les points de mesure

5.2.2. Etudes globales à partir des fichiers QUAL et TJDB à CHEMERY et ST CLAIR SUR EPTE

5.2.2.1. CHEMERY

Les données du fichier QUAL de CHEMERY sont exprimées en conditions normales ($0^\circ C$ et $P=1,013$ bar). La figure 5.1. présente le pourcentage de mesures H_2S manquantes par soutirages. Nous pouvons considérer que l'historique H_2S est complet à partir de 1983 seulement. En prenant les mesures H_2S depuis 1975, date à partir de laquelle des données sont disponibles, on constate que la production totale de soufre au soutirage est schématiquement deux fois plus importante qu'à l'injection, soit environ 4 à 45 tonnes de soufre soutiré pour 2 à 20 tonnes injectées (figure 5.2.). L'observation

du cumul de la production, par année gazière depuis 1975 (figure 5.3.), montre, malgré le manque de données sur les années antérieures à 1980, que la production totale entre 1968 et 1991 est d'environ 250 T de soufre sous forme d'H₂S. On constate à partir de 1982/83 que la pente de cette courbe de production d'H₂S est plus forte, sans doute en liaison avec les soutirages plus importants alors appliqués. Puis on observe une nouvelle rupture de pente à partir de 1986 qui sera expliqué plus loin.

Figure 5.1. : Pourcentage d'information H₂S manquante au soutirage à CHEMERY

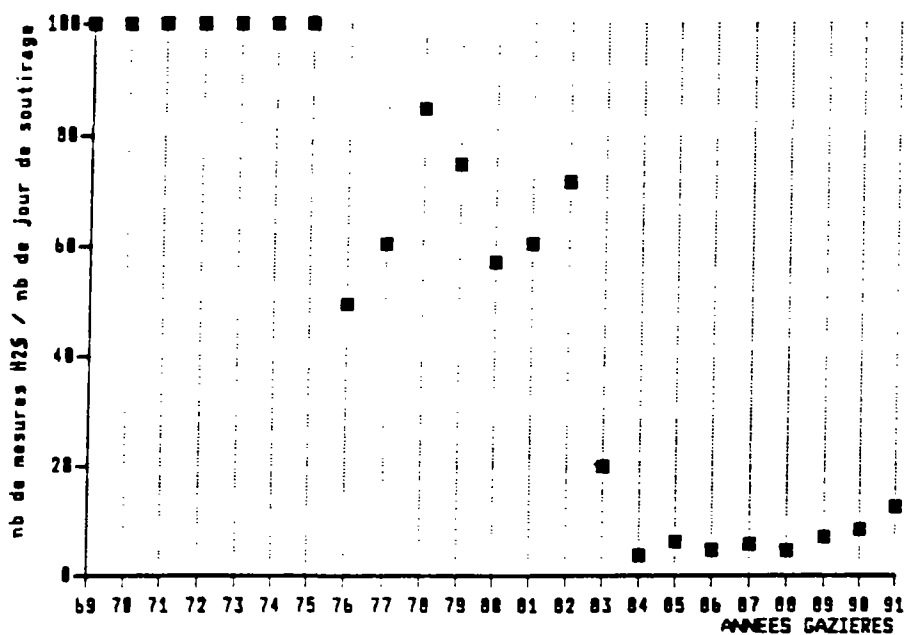


Figure 5.2. : Evolution de la production trimestrielle moyenne de soufre totale à CHEMERY de 1975 à 1989
 $Stot = H_2S + THT + RSH$

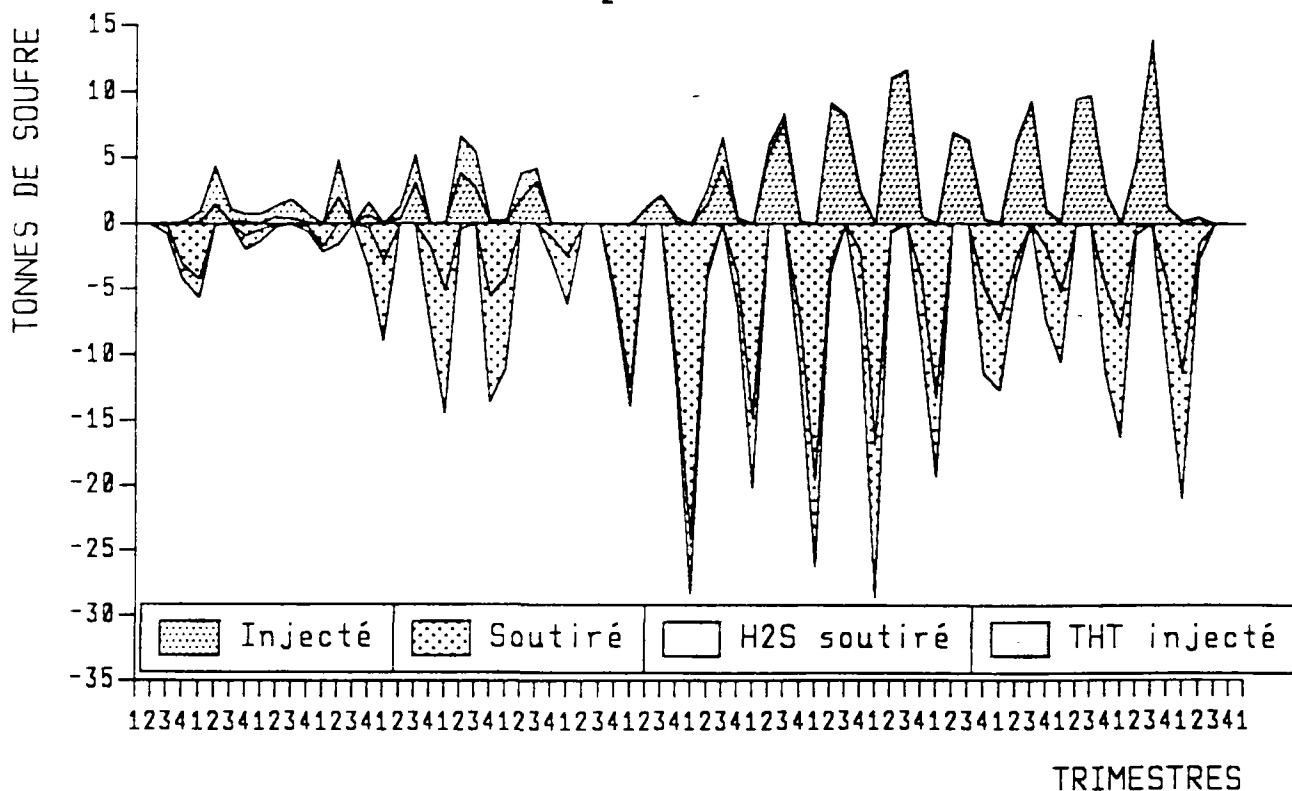
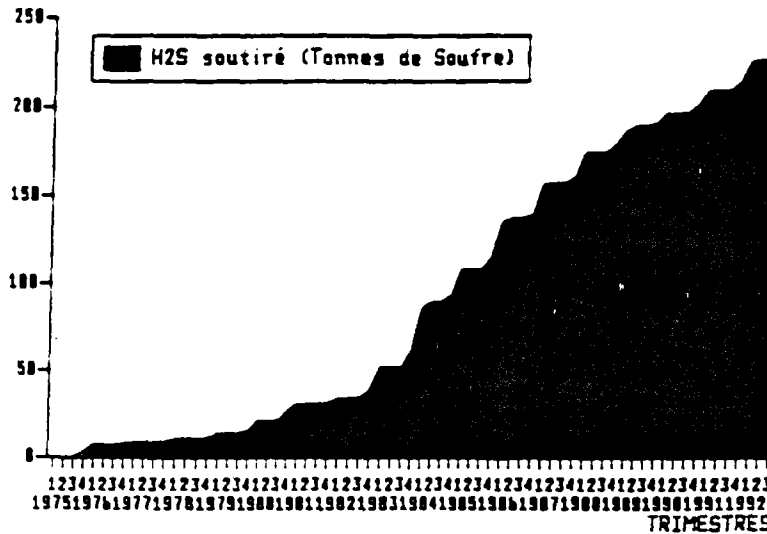


Figure 5.3. : Evolution cumulée de la production totale de soufre H₂S
CHEMERY, de 1975 à 1989



Observons maintenant les évolutions comparatives des teneurs moyennes mensuelles en THT, RSH et H₂S depuis 1983 (figure 5.4.), date à partir de laquelle ces données sont assez homogènes.

1. **Mercaptans** : les teneurs en mercaptans injectés sont très variables jusqu'en 1984 où elles évoluent entre 0 et 10 mgS/m³(n) , puis deviennent inférieures à 2 mgS/m³(n) en 1985 et quasi nulles à partir de 1986. Compte tenu du manque de données à l'injection, il est difficile de différencier les teneurs injectées des teneurs soutirées.
2. **THT** : On constate depuis 1982 et jusqu'en 1988 une augmentation régulière des teneurs en THT injecté et soutiré. A partir de cette date la teneur en THT se stabilise aux environs de 9 mgS/m³(n) (soit 25 mg de THT /m³(n)). On constate aussi que les teneurs en THT soutiré sont généralement toujours inférieures aux teneurs en THT injecté.
3. **H₂S** : Les teneurs, pratiquement nulles à l'injection, sont par contre croissantes au soutirage et présentent parfois un maximum suivi d'une baisse en fin de soutirage. Depuis 1982, le maximum des moyennes mensuelles diminue régulièrement : il passe de 32 à environ 10 mgS/m³(n). Depuis 1989 la production d'H₂S semble s'être stabilisée autour de 10 mgS/m³(n). Par contre le volume d'H₂S produit est toujours croissant en raison de l'augmentation des volumes soutirés.

Comparaison entre les volumes d'eaux déplacés au fond et les quantités d'H₂S soutirées

En nous ramenant dans des conditions de fond il est possible de visualiser les volumes d'eau approximatifs qui sont déplacés par le gaz et par années gazières⁽¹⁾. Connaissant la température, la pression et le facteur de compressibilité z moyens le fichier de données TJDB fournit le volume de gaz dans les conditions de fond. En considérant une saturation en gaz moyenne de 50 % sur l'ensemble du stockage, nous pouvons calculer :

- + le volume de gaz injecté en m³ (fond) auquel correspond un volume d'eau repoussé en périphérie;
- + le volume de gaz soutiré en m³ (fond) auquel correspond un volume d'eau impliqué lors du soutirage;
- + en sommant ces volumes injectés et soutirés, le volume total d'eau déplacé sur l'année;
- + en soustrayant le volume soutiré au volume injecté pendant l'année gazière nous obtenons un marqueur de l'âge moyen du gaz soutiré : si cette différence est positive le gaz soutiré n'est pas, a priori, plus ancien que le gaz nouvellement injecté, et dans le cas contraire une partie du gaz soutiré est plus ancienne que le gaz nouvellement injecté. C'est un scénario qui arrive en fin de soutirage.

En cumulé sur l'historique d'exploitation (figure 5.5.) on constate alors :

- + que les eaux qui participent au soutirage du gaz ne dégazent en moyenne pas plus de 1 mg/l d'H₂S, car les tonnes de soufre produites restent pratiquement inférieures à 1 mg/l que multiplie le Volume fond soutiré ;
- + que seul 0,3 % des 950 mg de sulfates par litre d'eau de l'aquifère (cf tableau 5.4.) sont nécessaires⁽²⁾ pour expliquer la production de l'H₂S, soit une consommation de 3 mg de sulfate par litre d'eau mis en jeu sur la période de soutirage de 24 ans considérée. Cette consommation de sulfate n'est absolument pas décelable par les analyses d'eau ;
- + on observe une rupture de pente dans la production d'H₂S à partir de 1982 que l'on ne retrouve pas sur les volumes d'eau cumulés. Ce phénomène peut provenir soit d'un changement dans la composition du gaz injecté ou soit d'une modification dans le scénario des injections et des soutirages. En effet, on observe en 1980 que les injections de gaz se font exclusivement en zone Est et que les années suivantes les injections sont effectuées préférentiellement aussi en zone Est. Par contre, les soutirages se font toujours sur les deux zones (figures 5.6.a et 5.6.b) selon un équilibre relativement respecté. Ce mode de gestion a été choisi en raison de la présence "potentielle" d'un haut stratigraphique qui serait situé à l'Ouest et responsable d'un risque d'échappement de gaz hors de l'anticlinal. Il semble que cette hypothèse pourrait actuellement être remise en question.

Et on constate sur les totaux annuels (figure 5.7.) :

- + que les années à plus faibles déplacements d'eau par rapport à l'année précédente sont en général des années de plus faible production d'H₂S ;

(1) Une année gazière = un cycle injection + soutirage. Sur les graphiques une année gazière s'obtient en décalant la date de moins 4 mois en considérant que le soutirage commence en moyenne au début du mois d'octobre.

(2) $\text{mg de S / l} = \text{mg de SO}_4 / \text{l} \times \text{M}_S / \text{M}_{\text{SO}_4}$, avec $\text{M}_S = 32,06$ et $\text{M}_{\text{SO}_4} = 96,06$, qui sont les Masses molaires du soufre et du sulfate exprimées en g.

- + que de même les années où le gaz soutiré est jeune correspondent généralement à des années de faibles productions d'H₂S.
- + que les réciproques aux deux conclusions précédentes ne sont pas toujours vraies.

Il semble donc que les variations dans le mode d'injection et de soutirage de gaz interviennent aussi dans la production d'H₂S à CHEMERY. Dans ces conditions la différence (Volume de gaz injecté - Volume de gaz soutiré) n'est pas un marqueur suffisant de l'âge du gaz soutiré.

Comparaison entre les moles de CO₂ et de COS injectées et les moles d'H₂S soutirées

Nous allons maintenant comparer, sur le plan qualitatif, les teneurs de CO₂ et de COS injectées et d'H₂S soutirées. Les réactions chimiques, entre le gaz et l'eau, qui nous intéressent sont les suivantes :

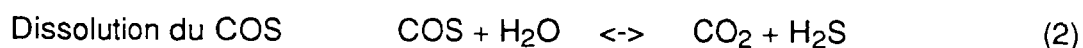
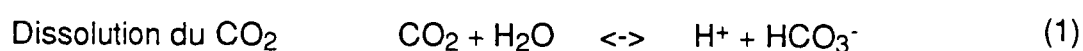


Figure 5.4. : Evolution comparée des teneurs en THT, H₂S et mercaptans du gaz produit à CHEMERY - Moyennes mensuelles de 1975 à 1989

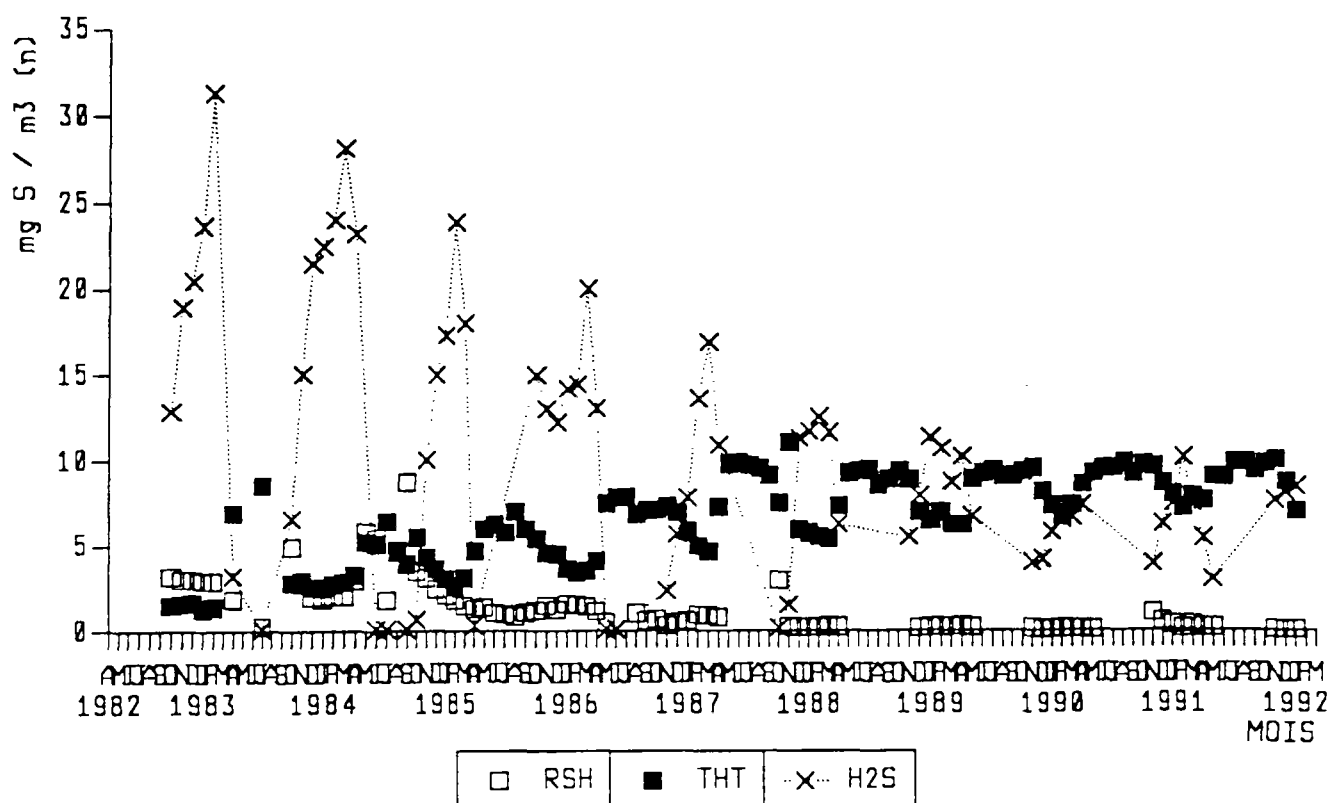


Figure 5.5. : Comparaison des cumulés suivantes à CHEMERY, de 1968 à 1992:
Volumes d'eaux déplacés à l'injection et au soutirage en conditions de fond, Tonnes de soufre
H₂S produit

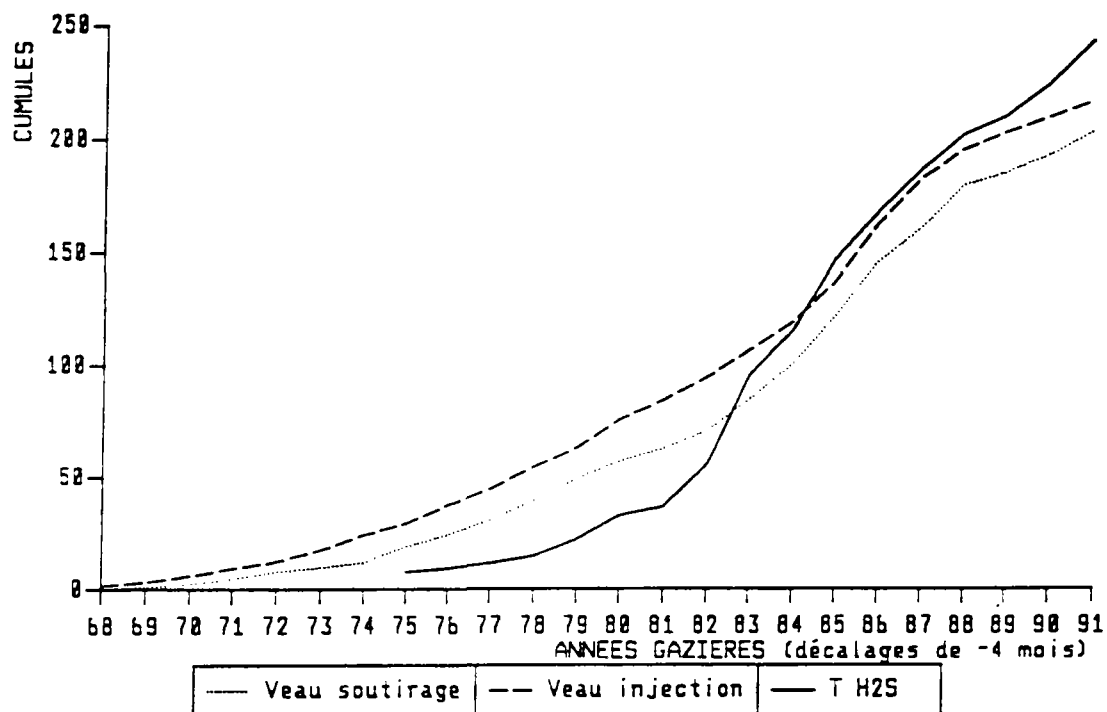


Figure 5.6.a. : Evolution des quantités de gaz injecté par zone géographiques

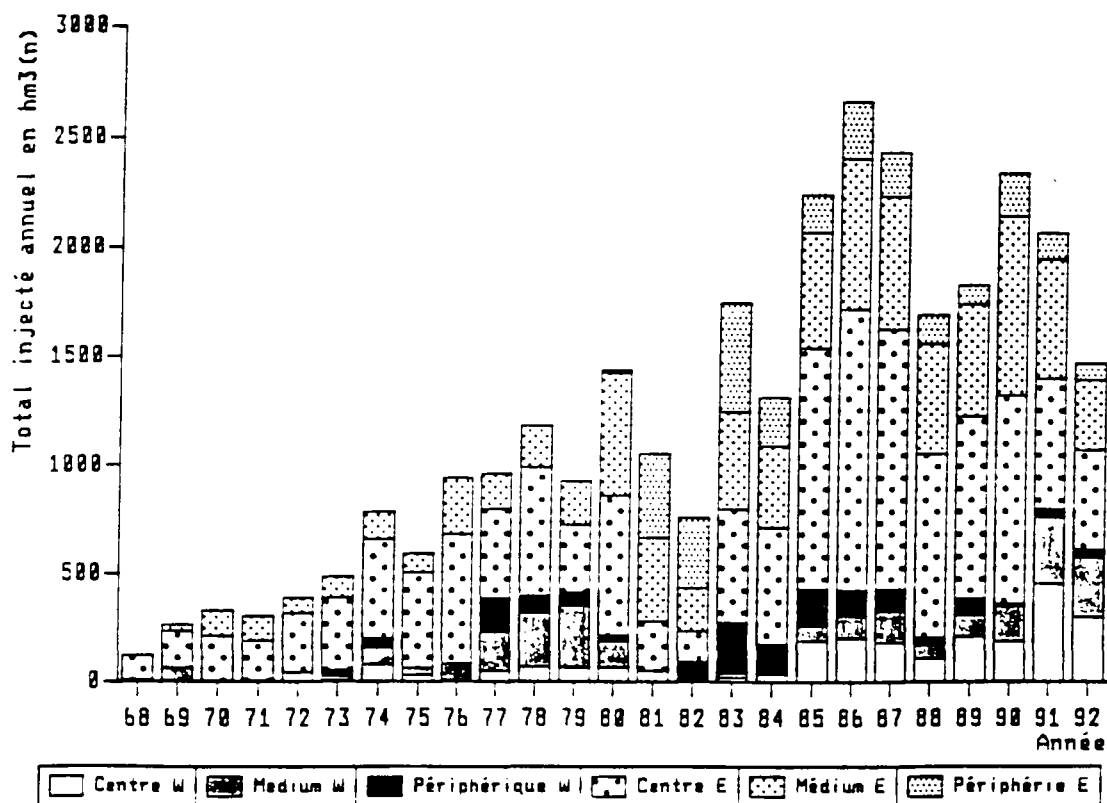
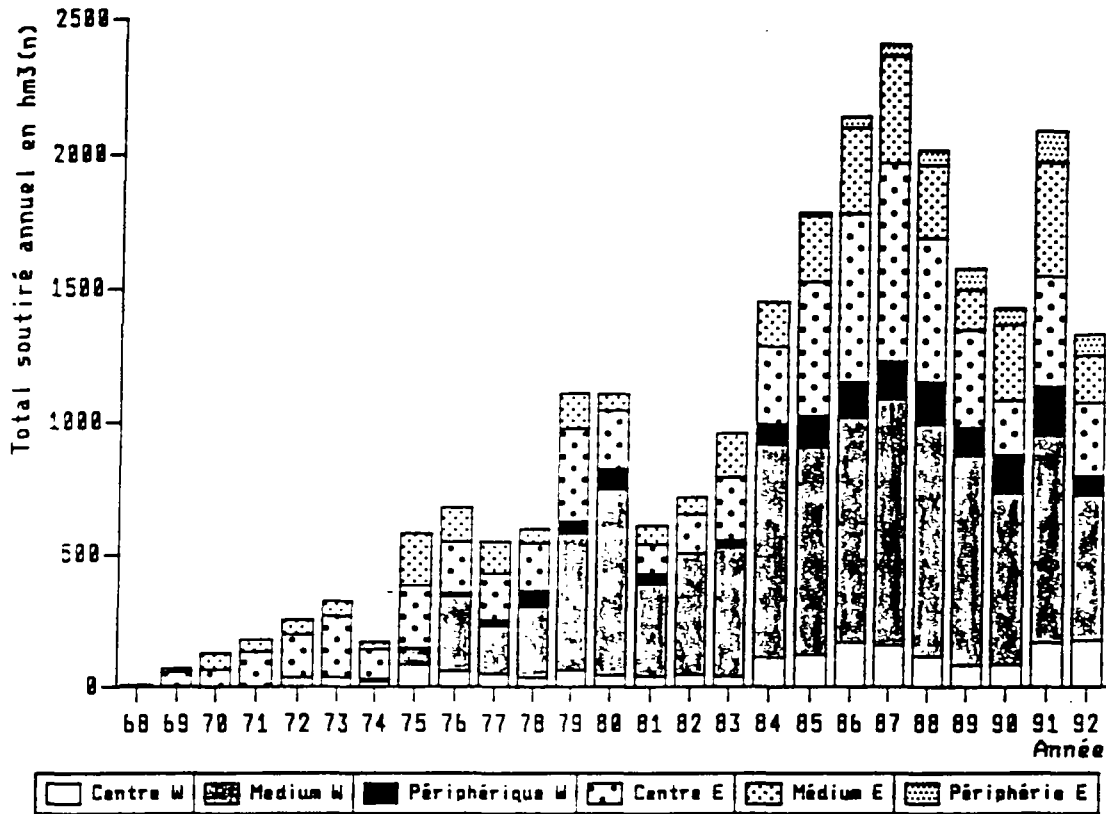


Figure 5.6.b : Evolution des quantités de gaz soutiré par zone géographiques



Les compositions en composés majeurs du gaz injecté n'ont pas encore été saisies dans QUAL. Ce gaz provient essentiellement de LACQ et d'ALGERIE. Aussi fixerons nous une teneur en CO₂ de 0,1 % en moyenne dans le gaz injecté. Connaissant les volumes de gaz injectés et soutirés globaux, nous pouvons comparer le nombre total de moles de CO₂ et de COS injectées et celles d'H₂S soutirées d'après les équations suivantes :

$$\text{nb moles de CO}_2 = \frac{(\% \text{ molaire}) \times \text{Volume injecté (m}^3(\text{n})) \times 10^{-2}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \quad (4)$$

$$\text{nb moles d' H}_2\text{S} = \frac{(\text{mg/m}^3(\text{n}) \text{ d' H}_2\text{S}) \times \text{Volume soutiré (m}^3(\text{n}))}{1000 \times \text{Masse molaire d' H}_2\text{S}} \quad (5)$$

Une mole de COS injectée produit par hydrolyse une mole de CO₂ et une mole d'H₂S. La mole de CO₂ peut produire à son tour une mole d'H₂S (réactions (1) et (2)). Nous ne connaissons pas les teneurs moyennes en COS dans le gaz injecté à CHEMERY, seules quelques mesures ont été réalisées en 1973 et en 1976 qui évoluent entre 0,5 et 5,6 mg/m³(n) (cf § 2.2.5.3.), mais depuis quelques années il semble que les teneurs en COS soient proches du mg/m³(n). Nous prendrons une teneur moyenne de COS dans le gaz injecté à CHEMERY optimiste de 1,5 mg/m³(n).

La comparaison entre les nombres de moles sur la figures 5.8. montre que 0,1 % de CO₂ dans le gaz injecté représente une quantité de moles nettement suffisante pour participer au dégazage des sulfures dissous dans l'aquifère de stockage car 1/100 ème du nombre total de moles de CO₂ injectées y suffisent.

Considérons que le COS soit entièrement consommé en phase gaz pour produire de l'H₂S. Alors 1,5 mg/m³(n) de COS injectés peuvent expliquer entre 5 à 10 % de l'H₂S produit à CHEMERY ; soit environ 10 % si l'on considère par extrapolation que la quantité d'H₂S produite avant 1975 n'est pas très importante, et environ 5 % au cas où cette quantité serait significative.

Figure 5.7 : Comparaison des totaux annuels suivants à CHEMERY, de 1968 à 1992 :
Volume d'eau déplacé, Volume de gaz injecté - soutiré, Tonnes de soufre H₂S

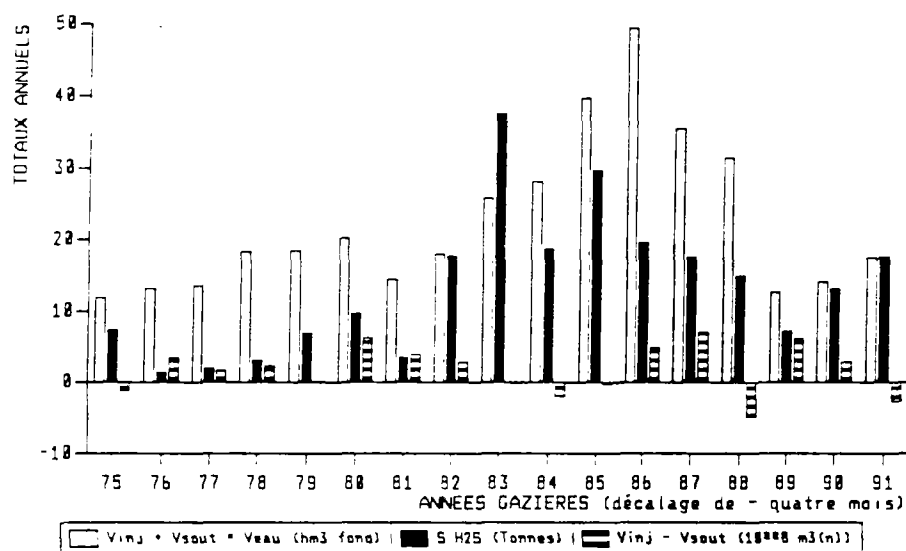
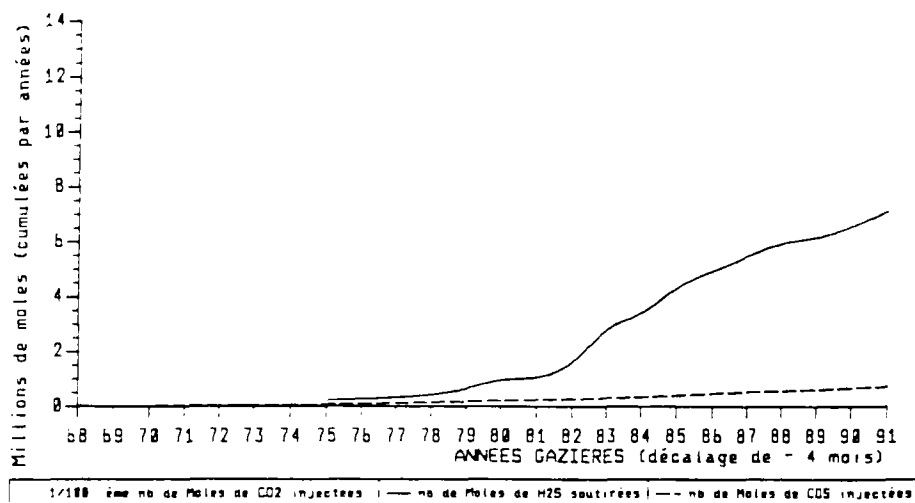


Figure 5.8. : Comparaison des cumulés suivants à CHEMERY de 1968 à 1992:
Moles de CO₂ injectées, Moles de COS injectées (COS moyen = 1,5 mg/m³(n)),
Moles d'H₂S soutirées



5.2.2.2. ST CLAIR SUR EPTE

Les mesures de THT, RSH et COS soutirés sont réalisées après mélange avec l'artère en provenance de Bessancourt et pour ces raisons elles ne sont pas utilisables. Nous n'étudierons donc que les mesures H₂S depuis 1986, date à partir de laquelle le fichier QUAL est homogène.

L'observation brute des moyennes hivernales d'H₂S montre une nette diminution de la production en l'espace de 5 ans. Les teneurs décroissent rapidement entre 1986 et 1989, de 23,6 à 9 mg/m³ (n), puis elles atteignent un palier évoluant autour de 9 mg/m³ à partir de 1988/89.

Tableau 4.1. : Moyennes des teneurs en H₂S du gaz soutiré à ST CLAIR SUR EPTE

HIVER	1986/87	1987/88	1988/89	1989/90	1990/91
ANNEE GAZIERE (graphique)	1986	1987	1988	1989	1990
H ₂ S (mg/m ³ (n))	23,6	19	9	12,3	8

Le cas de l'hiver 1989/90 est intéressant, on y constate une légère augmentation de la moyenne hivernale H₂S due à des productions anormales sur le puits Vn19. L'examen des teneurs moyennes mensuelles met en évidence 2 types de scénarios sur la période de 5 ans étudiée :

- en général la teneur en H₂S croît tout au long de l'hiver ,
- par contre en 89/90 la teneur en H₂S évolue plutôt autour de sa moyenne hivernale.

A partir des fichiers TJDB et QUAL, nous constatons (figure 5.8.) :

1. pour des stocks inférieurs à environ 450 hm³(n)⁽¹⁾ , que la production d'H₂S dépasse la norme administrative des 7 mg H₂S / m³(n) ;
2. que la production varie plus ou moins selon les années, les valeurs les plus faibles étant les plus récentes ;
3. et que la production est généralement croissante au cours du destockage, sauf pendant l'année 1989/90 où l'on constate une baisse de la production en fin de soutirage; cette année est aussi marquée par une production relativement forte dès que le seuil de stock est dépassé, c'est-à-dire début janvier .

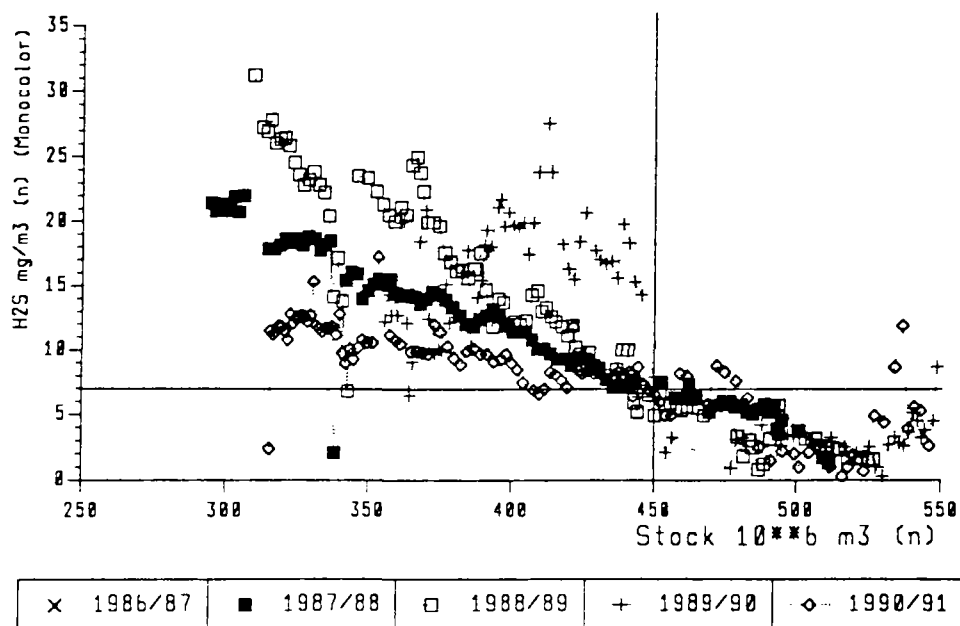
Comparaison entre les cumulés des volumes de gaz injectés et soutirés en m³(fond) et la production d'H₂S

Etant donné qu'il nous manque des données sur la période 1982 - 1986, il nous a été nécessaire de décaler la courbe de production d'H₂S vers le début des soutirages (figure 5.10.a.). Nous avons donc extrapolé une courbe de production d'H₂S en suivant l'évolution des volumes d'eau impliqués dans le soutirage, calculés à partir de l'évolution des volumes de gaz soutiré en condition de fond , et en tenant compte de la production réelle à partir de 1986.

D'après ces résultats il semble qu'une concentration de sulfures inférieure à 1 mg/l dans les eaux impliquées par les soutirages suffise à expliquer la douzaine de tonnes de soufre H₂S produite. Cette concentration est comparable au mg/l de sulfures consommés dans les eaux de CHEMERY.

(1) 1 hm³ = 10⁶ m³

Figure 5.9. : Evolution de la production de soufre par hiver en fonction du stock à ST CLAIR SUR EPTE (données QUAL)



On constate, par ailleurs, que pour obtenir une production de soufre H₂S de 12,5 T, il suffit de consommer environ 2 mg de sulfates par litre dans les 17,5 hm³ d'eau impliqués. Si nous considérons une teneur originelle moyenne en sulfate de 1000 à 3000 mg/l dans ces eaux (cf tableau A1.1.) cette consommation correspondrait respectivement à 0,2 % et 0,07 % du sulfate. Ces variations sont comme à CHEMERY indécélables à partir du contrôle chimique des eaux.

Comparaison entre les totaux annuels des volumes d'eau déplacés, de la production d'H₂S et des différences Vinjecté-Vsoutiré (par année gazière)

Sur la figure 5.10.b. on constate :

- + que l'année 1988 correspond à une augmentation de la production d'H₂S associée à un volume total d'eau déplacé important et un déstockage de gaz ancien ;
- + que l'année 1989 correspond à une baisse de la production d'H₂S associée à un gaz déstocké jeune et un volume d'eau déplacé plus faible ;
- + que l'année 1990 correspond à une légère augmentation de la production d'H₂S associée à un gaz déstocké ancien malgré un volume d'eau déplacé plus faible.

Il semble qu'en raison du faible nombre de puits les proportions de gaz injecté et soutiré sur ces puits soient respectées d'une année sur l'autre vérifiant ainsi que le volume d'eau impliqué et le temps de séjour du gaz stocké sont des paramètres majeurs dans la production d'H₂S.

Comparaison entre les nombre de moles de CO₂ et de COS injectées et d'H₂S soutirées (par année gazière)

Le fichier QUAL contient des données sur les teneurs en CO₂ et en COS du gaz injecté à ST CLAIR SUR EPTE. On constate sur la figure 5.11. que la teneur moyenne de ce gaz en CO₂ est de 1 % molaire et celle en COS de l'ordre de 3 à 4 mg/m³(n).

Considérons un gaz contenant 1 % de CO_2 et 3 $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ de COS. La figure 5.12. montre alors que 1/1000 ème du CO_2 injecté suffisent, d'après l'équation (5.1), pour dégazer les sulfures de la nappe et produire l' H_2S nécessaire. Ceci est vrai même en appliquant une extrapolation comme nous l'avons fait sur la figure 5.9. . On montre aussi, en décalant encore une fois vers le haut la courbe de production d' H_2S , que la quantité de COS injectée peut, dans le cas d'une hydrolyse complète en phase gaz, expliquer entre 10 et 20 % de l' H_2S destocké.

Figure 5.10.a : Comparaison des cumulés suivants :
Volume de gaz injecté, Volume de gaz soutiré, Tonnes de soufre H_2S produites
ST CLAIR SUR EPTE 1979 - 1991

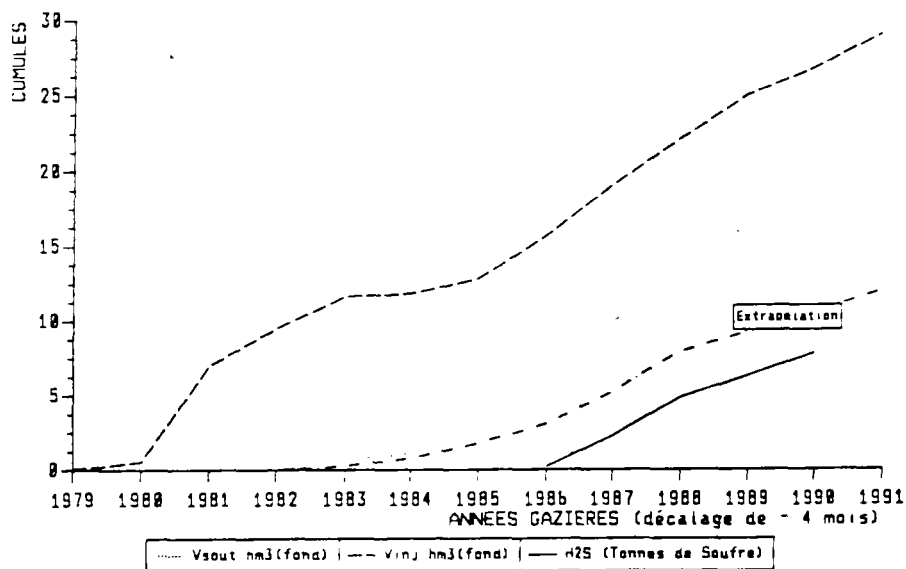


Figure 5.10.b : ST CLAIR SUR EPTE 1979 - 1991 : Evolution des Volumes d'eau totaux annuels déplacés, Volume de gaz totaux injectés - soutirés et Tonnes de soufre H_2S produites par année

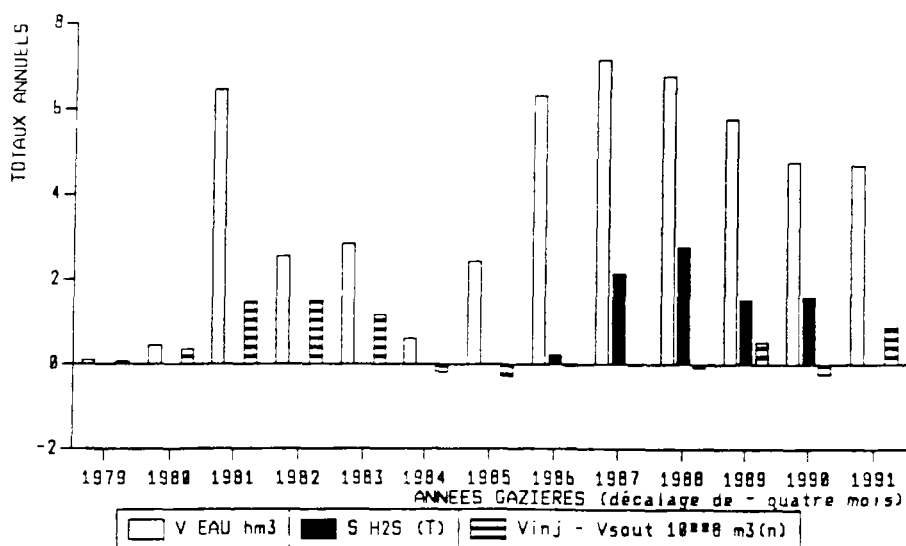


Figure 5.11. : Teneurs moyennes en CO₂ et en COS du gaz injecté
ST CLAIR SUR EPTE

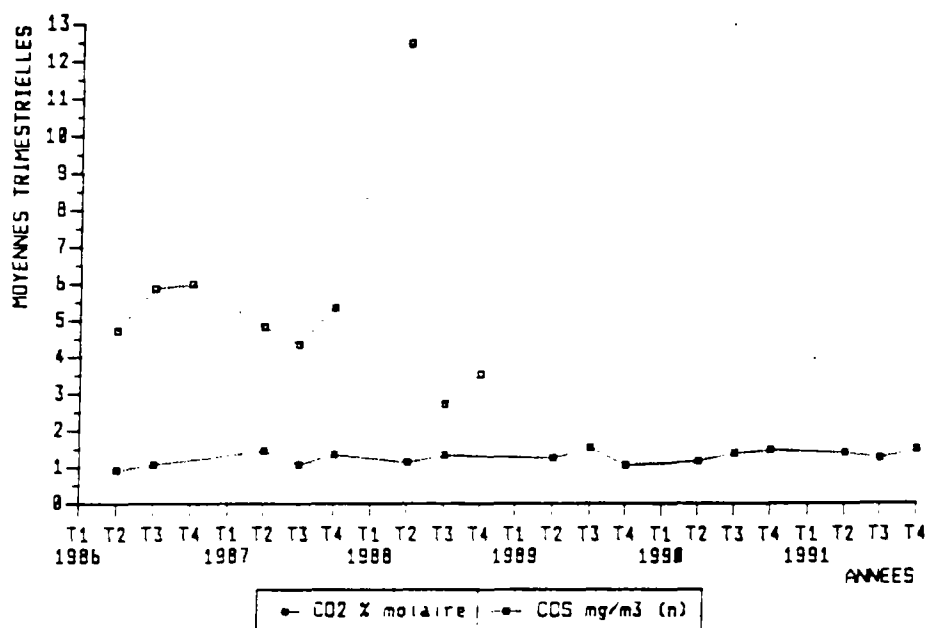


Figure 5.12. : Evolution des cumulés suivants :
Moles de CO₂ Injectées, Moles de COS injectées, Moles d'H₂S soutirées
ST CLAIR SUR EPTE 1979 - 1991

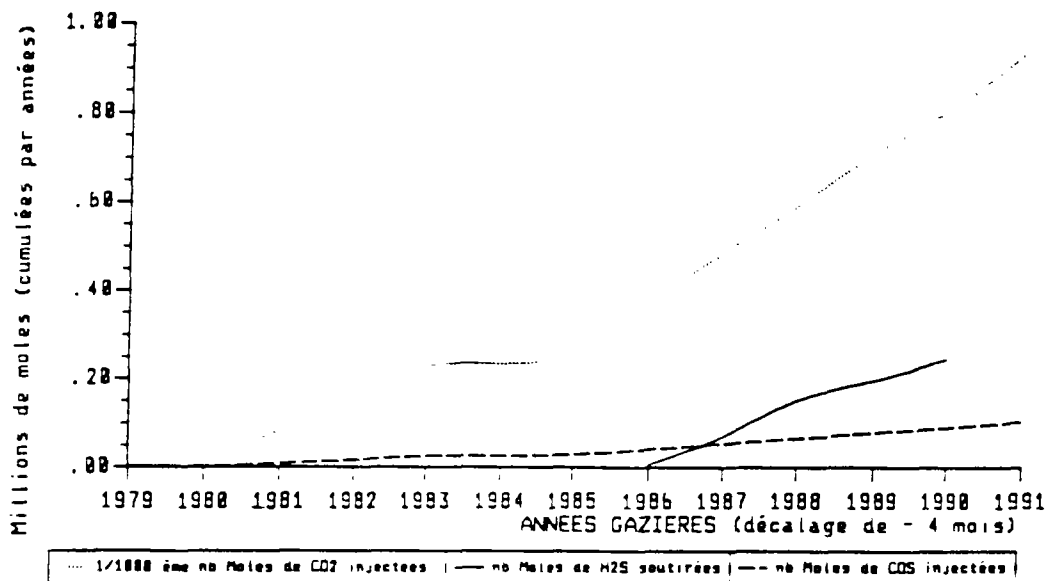
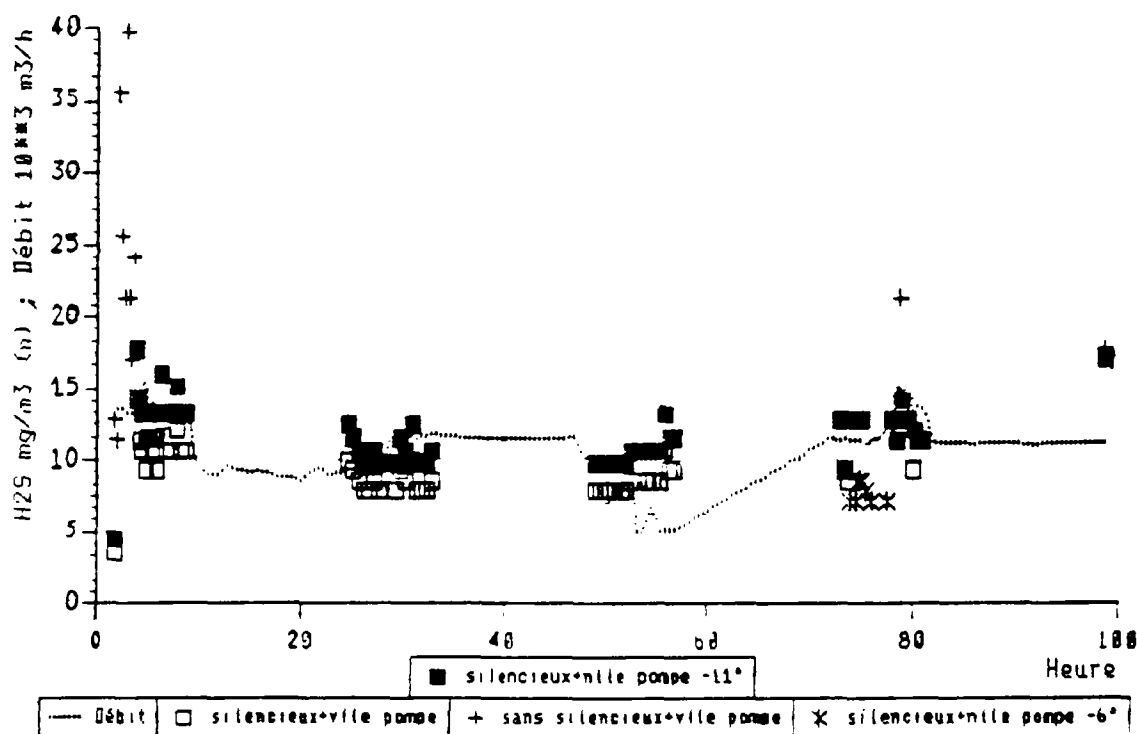


Figure 5.13. : Résultats des mesures H₂S en tête des puits Vn18 et Vn21 à ST CLAIR SUR EPTE (08-12 Janvier 1990)



5.2.3. Mesures de l'H₂S en tête de puits

Nous avons réalisé des campagnes de mesure en tête de puits à ST CLAIR SUR EPTE et à CHEMERY pour mieux quantifier et comprendre la production au cours du soutirage. Pour cela il nous a fallu développer la méthodologie analytique utilisée pour la mesure des teneurs en H₂S dans le gaz pris en tête de puits. Nous avons utilisé la méthode DRÄGER décrite en Annexe III, § A3.3 .

5.2.3.1. SAINT CLAIR / EPTE

5.2.3.1.1. Relation débit de gaz et teneur en H₂S

Une campagne de mesure des teneurs H₂S en tête de puits a été réalisée en janvier 1990 à ST CLAIR SUR EPTE pour étudier l'influence du débit de gaz sur ces teneurs et tester le mode opératoire de la mesure H₂S en tête de puits (Maurer, 1990a). Dans le but de tester l'influence du débit instantané d'un puits sur la valeur de la teneur en H₂S en tête de puits, les puits Vn18 et Vn21 ont été choisis pour des essais à paliers de débits d'une demi journée pendant une semaine.

Présentation des puits

Les puits Vn18 et 21 sont 2 puits d'exploitation, voisins de 200 m, situés quasiment au top de la structure de ST CLAIR SUR EPTE (figure 1.8.). L'expérience des années précédentes montre que le Vn18 est généralement un plus fort producteur d'H₂S que le Vn21. Leurs complétions sont assez voisines. Ces deux puits présentaient aussi une bonne corrélation volume soutiré cumulé / production d'H₂S.

Résultats

Les résultats, sur la période d'essai, ne montrent aucune influence directe du débit instantané de gaz soutiré par puits sur la production d'H₂S : les 2 puits ont un comportement identique, malgré un historique de débits très différent (figure 5.13.). Ils montrent aussi que la mesure hebdomadaire de l'H₂S en tête de puits est significative

5.2.3.2.2. Test et amélioration du mode opératoire DRÄGER

Ces essais ont permis de relever des problèmes d'imprécision importants liés à l'utilisation de la méthode DRÄGER hors des conditions standards. Nous avons vu que les méthodes utilisées jusqu'à maintenant en tête de puits ont tendance à surestimer la teneur en H₂S pour les raisons suivantes :

- la température du gaz, de l'ordre de -11, -12°C, est nettement inférieure au minimum de 0 °C recommandée par le constructeur,
- à l'entrée du tube DRÄGER, la pression est variable et supérieure à 1013 mbar lorsque on n'utilise pas de chambre de détente.

La teneur a donc été mesurée au cours de l'essai avec un mode opératoire amélioré qui donnait de meilleurs résultats. Voici les premières recommandations apportées par cette campagne de mesure :

- + une chambre de détente légère, doit être installée sur la tête de puits lors de la mesure,
- + les tubes DRÄGER H₂S doivent être choisis en fonction de la teneur attendue (gammes = 0,5 - 5 ppm, 1 - 20 ppm , 0 - 60 ppm ...)
- + la pompe doit être rigoureusement étanche,
- + le tube doit être préchauffé à 20°C et protégé du froid pour éviter tout refroidissement des réactifs par le gaz détendu.

5.2.3.2. CHEMERY

5.2.3.2.1. variabilité spatiale de la production d'H₂S

Une campagne de mesures en tête de puits de la zone Nord-Ouest de CHEMERY a été réalisée en février 1990. Elle avait pour but de visualiser la variabilité spatiale de la production d'H₂S (Maurer, 1990b). Une zone réduite a été choisie sur laquelle des paliers de débit homogènes ont été réalisés. Cette zone comporte 5 puits. Les essais durèrent 5 jours avec 3 paliers de débit : 15000, 30000 et 40000 m³/h.

Présentation des puits

Les 5 puits d'exploitation, Cs 33, 36, 48, 53 et 60, sont situés au Nord Ouest de la structure de CHEMERY (figure .1.10.). Ils présentaient les années précédentes des productions d'H₂S nettement différentes (figure 5.14.).

Mesures

La période d'essai se situe en fin de soutirage 1989/90. Afin que les débits soient constants sur la zone étudiée, il était nécessaire de soutirer sur d'autres puits du stockage pour maintenir le débit total soutiré du stockage à une valeur souhaitée. En général le scénario de soutirage prévu a été respecté excepté le 5^{ème} jour pour lequel

le palier de débit fut de 37000 au lieu des 45000 m³(n)/h par puits prévus. Les mesures étaient relevées toutes les 2 heures 24 h sur 24 et consistaient en :

- + une mesure H₂S au tube DRÄGER qui était doublée si nécessaire ,
- + une mesure de la pression en tête de puits au manomètre électrique FGP (type MPA 20K) quand il était disponible,
- + les deux derniers jours, une mesure de la température intérieure et extérieure de la chambre de prélèvement du gaz pour les tubes DRÄGER.

Les paliers de débit furent :

+ Lundi 9 h	->	Mardi 10 h	=	15000 m ³ /h
+ Mardi 10 h	->	Jeudi 16 h	=	30000 m ³ /h
+ Jeudi 16 h	->	Vendredi 16 h	=	40000 à 37000 m ³ /h

Résultats

Comme à ST CLAIR SUR EPTE aucune influence du débit instantané sur la production d'H₂S n'a été relevée durant la semaine d'essai, la variabilité spatiale est restée pratiquement constante. Une cartographie, au moyen du programme géostatistique BLUEPACK (logiciel PROGRES), des isoteneurs en H₂S montre un net gradient d'Est en Ouest (figure 5.15.).

Les résultats des campagnes de mesures H₂S de ST CLAIR et de CHEMERY ont montré qu'il était significatif d'effectuer cette mesure une fois par semaine. Cette propriété permettait alors la cartographie en routine des teneurs H₂S en tête de puits.

5.2.3.2.2. Améliorations apportées pour la mesure DRÄGER

Le mode opératoire de mesure DRÄGER avait été, pour cette campagne de mesure, amélioré par rapport à ST CLAIR SUR EPTE. Mais une légère influence de la température extérieure sur la mesure a cependant été décelée. Par rapport au silencieux utilisé à ST CLAIR SUR EPTE, la chambre de détente utilisée ici, construite en association avec l'équipe puits de la station, a été agrandie et partiellement bouchée à la sortie. Deux orifices sur les cotés permettaient la prise de température du gaz dans la chambre au moyen d'un thermomètre électronique (température interne) et la pose du tube DRÄGER avec un embout de caoutchouc isolant totalement la pointe du tube des conditions externes, protégeant ainsi la main de l'utilisateur du froid.

Montage technique

L'assemblage consistait en :

- + une chambre de décompression d'environ 8 cm de diamètre et 20 cm de long qui est à pression atmosphérique et saturée en gaz naturel, malgré les légères variations de débits dues à la formation d'hydrates ;
- + deux vannes, dont une 1/4 de tour, qui équipaient chacun des cinq puits et qui permettaient de réguler au minimum le débit de gaz dans la chambre.

Mesures

Les mesures étaient nettement reproductibles et satisfaisantes dans l'ensemble. Elles montraient (figure 5.16.) :

- + que le débit de gaz extrait était beaucoup plus réduit qu'à ST CLAIR SUR EPTE,
- + que le gaz était bien à pression atmosphérique dans la chambre de détente ,
- + qu'il n'y avait pas de risque de mélange du gaz avec l'air extérieur ,
- + que l'on obtenait une température du gaz plus chaude mais toujours dépendante des conditions externes ,
- + et que l'on avait bien un réchauffement des tubes en les protégeant avec la main .

Influence de la température externe

Les températures du gaz étudié et des réactifs situés dans le tube DRÄGER qui ne sont pas toujours les mêmes, influencent directement la mesure de l' H_2S . On constata, en règle générale, qu'aux heures les plus froides de la journée correspondaient des teneurs H_2S légèrement supérieures (matin et fin d'après midi). Un suivi des températures internes et externes dans la chambre les 2 derniers jours le confirma, il existe une très bonne corrélation Température externe / Température interne et une bonne corrélation Température externe / Teneur moyenne H_2S . De plus on constate que le métal de la chambre se refroidit d'une mesure à l'autre au cours d'une tournée de puits, influençant ainsi légèrement la mesure de la teneur en H_2S .

Figure 5.14. : Evolution des teneurs H_2S en tête des puits Cs33, 36, 48, 53 et 60 à CHERMERY (1982 - 1989)

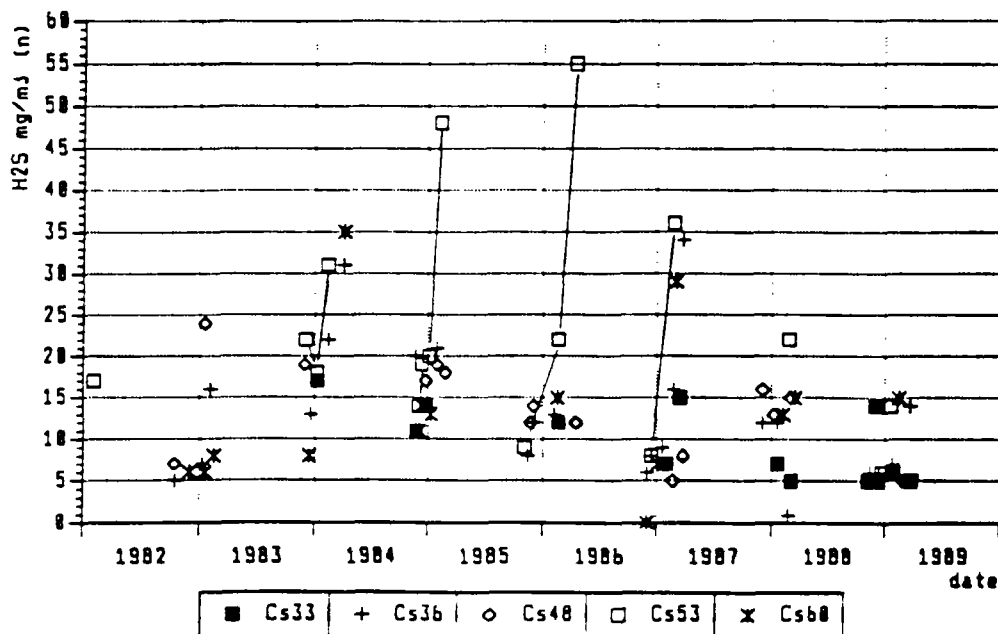


Figure 5.15. : Cartographie des teneurs en H₂S en tête de puits mesurées lors de l'étude de février 1990 à CHEMERY
Teneurs en mg/m³(n)

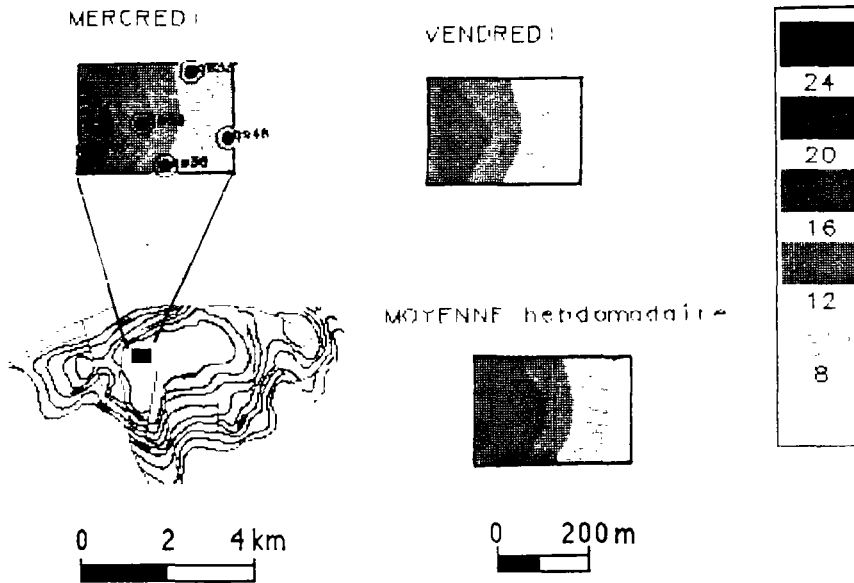
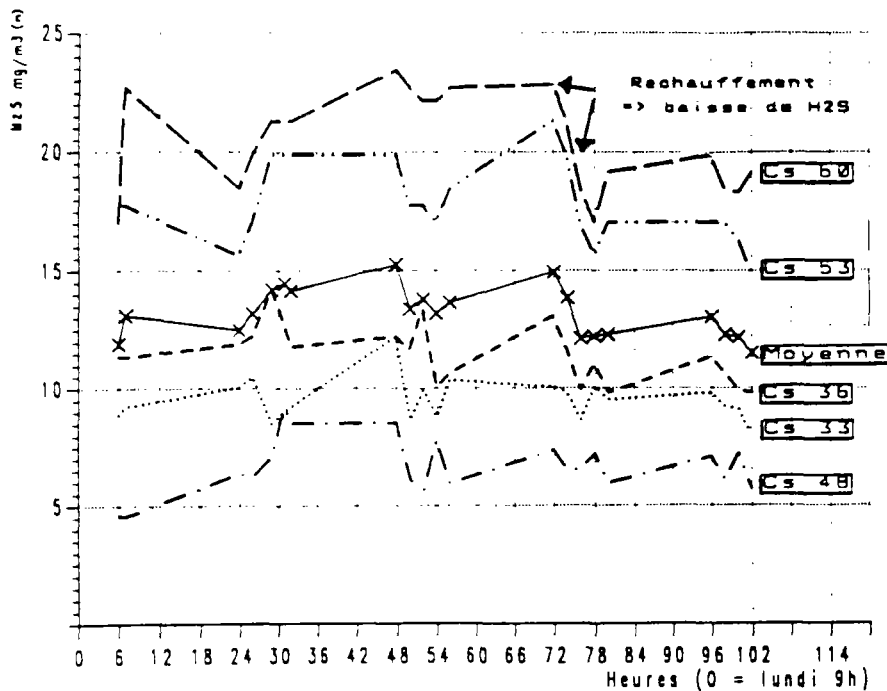
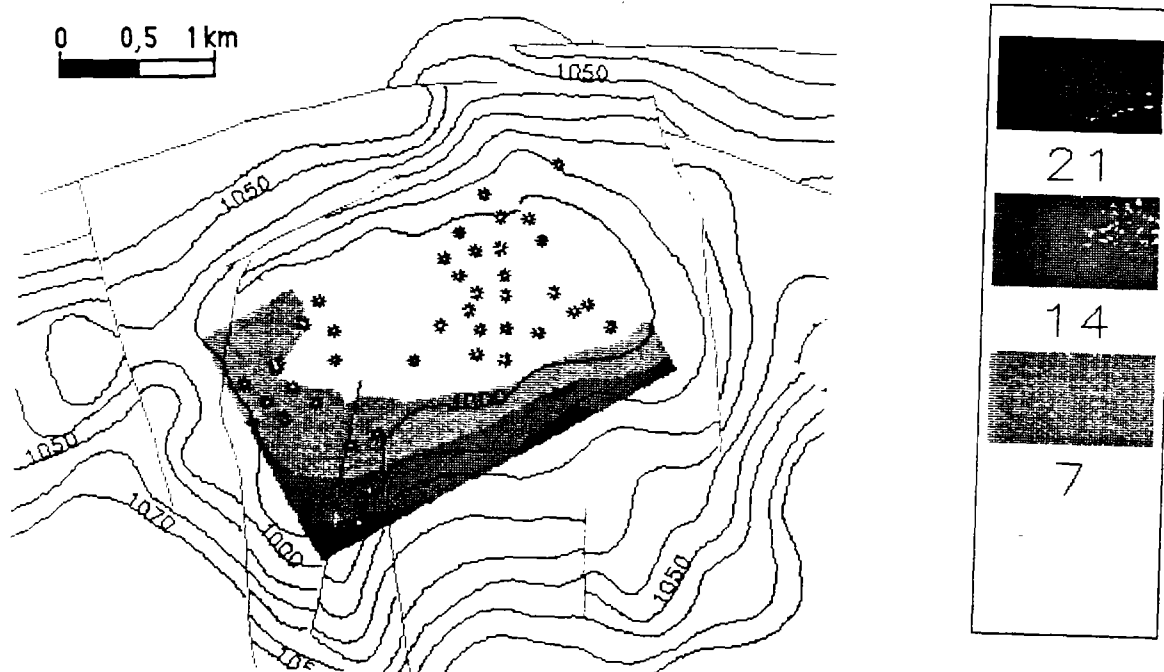


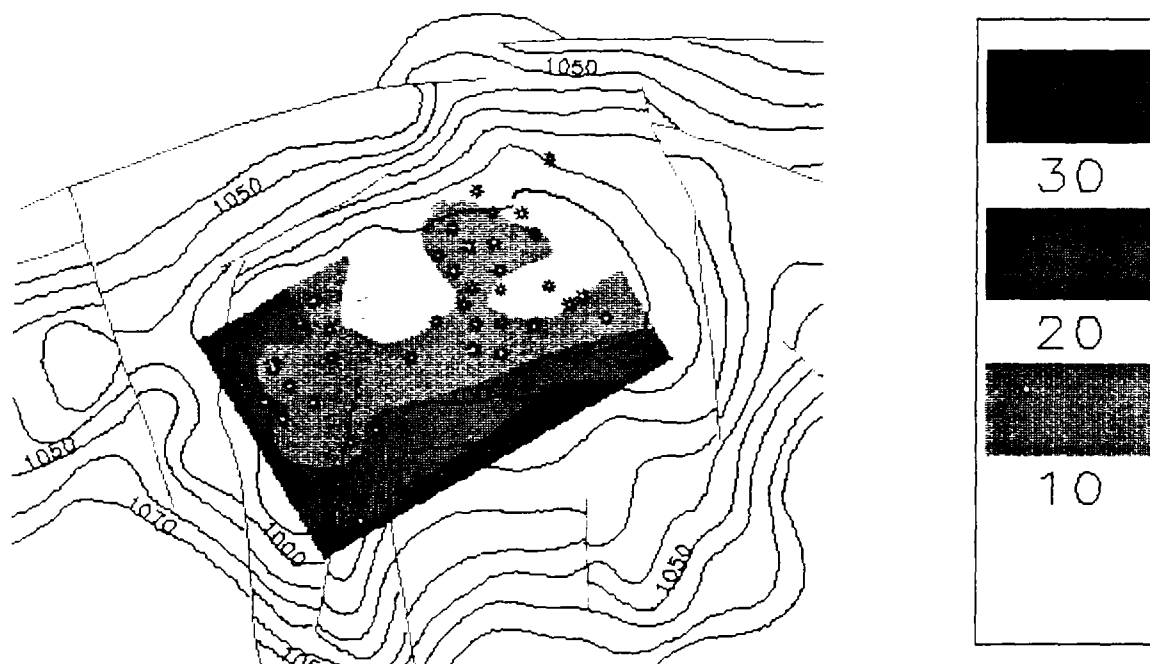
Figure 5.16. : Résultats des mesures des teneurs en H₂S du gaz soutiré en tête des puits Cs33, 36, 48, 53 et 60 à CHEMERY (12 au 16 Mars 1990)
Mesures au DRÄGER avec une chambre de détente



**Figures 5.17. a : Cartographie des teneurs en H₂S du gaz soutiré à CHEMERY
 Décembre 1990
 mesure en tête de puits avec l'échangeur thermique**



**Figures 5.17. b : Cartographie des teneurs en H₂S du gaz soutiré à CHEMERY Mars
 1992
 mesure en tête de puits avec l'échangeur thermique**



5.2.3.3 Cartographie des teneurs en H₂S à CHEMERY et à ST CLAIR SUR EPTE

Des campagnes de mesures hebdomadaires des teneurs en H₂S en tête de puits ont été réalisées sur l'ensemble des puits de CHEMERY et de ST CLAIR SUR EPTE pour localiser les zones de production de l'H₂S. Les résultats des mesures sont synthétisés au travers de cartographies des teneurs H₂S réalisées au moyen du logiciel BLUEPACK développé par l'Ecole des Mines de Paris et installé sur le logiciel PROGRES. BLUEPACK utilise la technique géostatistique du krigeage pour établir des cartes d'isoteneurs à partir de mesures ponctuelles, par exemple sur les puits.

5.2.3.3.1. CHEMERY

Deux cartes d'isoteneurs en H₂S ont été réalisées en décembre 1990 et en mars 1992 à CHEMERY avec la méthode DRÄGER améliorée, à partir de tournées de puits hebdomadaires. Ces cartes (figure 5.17. a et b) montrent que la production d'H₂S est limitée à la périphérie du Stockage, en corrélation directe avec la quantité de gaz injecté et la quantité de gaz soutiré : le gaz périphérique que l'on peut qualifier "d'ancien" est donc plus chargé en H₂S.

En effet, la zone centrale Est, qui connaît les rapports gaz injecté/gaz soutiré les plus forts, est pratiquement non productrice d'H₂S. Cela explique les croissances du taux d'H₂S observées au cours du soutirage sur l'ensemble des puits et les baisses constatées en fin de soutirages après passage d'un maximum : ces baisses sont liées au fait qu'à cette période, les puits périphériques sont noyés et que, pour cette raison, ils ne sont pas exploités.

5.2.3.3.2. ST CLAIR SUR EPTE

Depuis 1990, le chimiste de la station de ST CLAIR SUR EPTE réalise pendant le soutirage, une tournée hebdomadaire des puits d'exploitation. Cette tournée est possible en raison du faible nombre de puits (8). Les cartes d'isoteneurs en H₂S confirment l'interprétation que nous avons faite à CHEMERY : la production d'H₂S est limitée à la périphérie (figure 5.18.).

5.2.3.4. Etude sur les injections profondes à ST CLAIR SUR EPTE

Le puits Vn19 à ST CLAIR SUR EPTE produit en général environ 8 mg/m³(n) d'H₂S en moyenne dans le gaz soutiré. On a constaté deux anomalies durant l'hiver 1989/90 (figure 5.19.) :

1. dès le début de la campagne il produisait en moyenne 28 mg/m³(n) d'H₂S ;
2. alors que la production d'H₂S sur les puits était croissante pendant l'hiver, cette même année la production du Vn19 a décru régulièrement jusqu'à la fin de l'hiver pour atteindre une teneur normale d'environ 10 mg/m³(n) .

Une explication à ce comportement se trouve dans le fait que pour la première fois, la campagne d'injection a été réalisée au moyen de tubes d'aveuglement posés aux niveaux supérieurs du stockage, sur le Vn19 ainsi que sur les puits Vn18, 20, 24 et 25 dès le 15 juin 89.

Figure 5.18. : Cartographie des teneurs en H₂S du gaz soutiré à ST CLAIR SUR EPTÉ (hiver 1989-90) mesure en tête de puits avec l'échangeur thermique

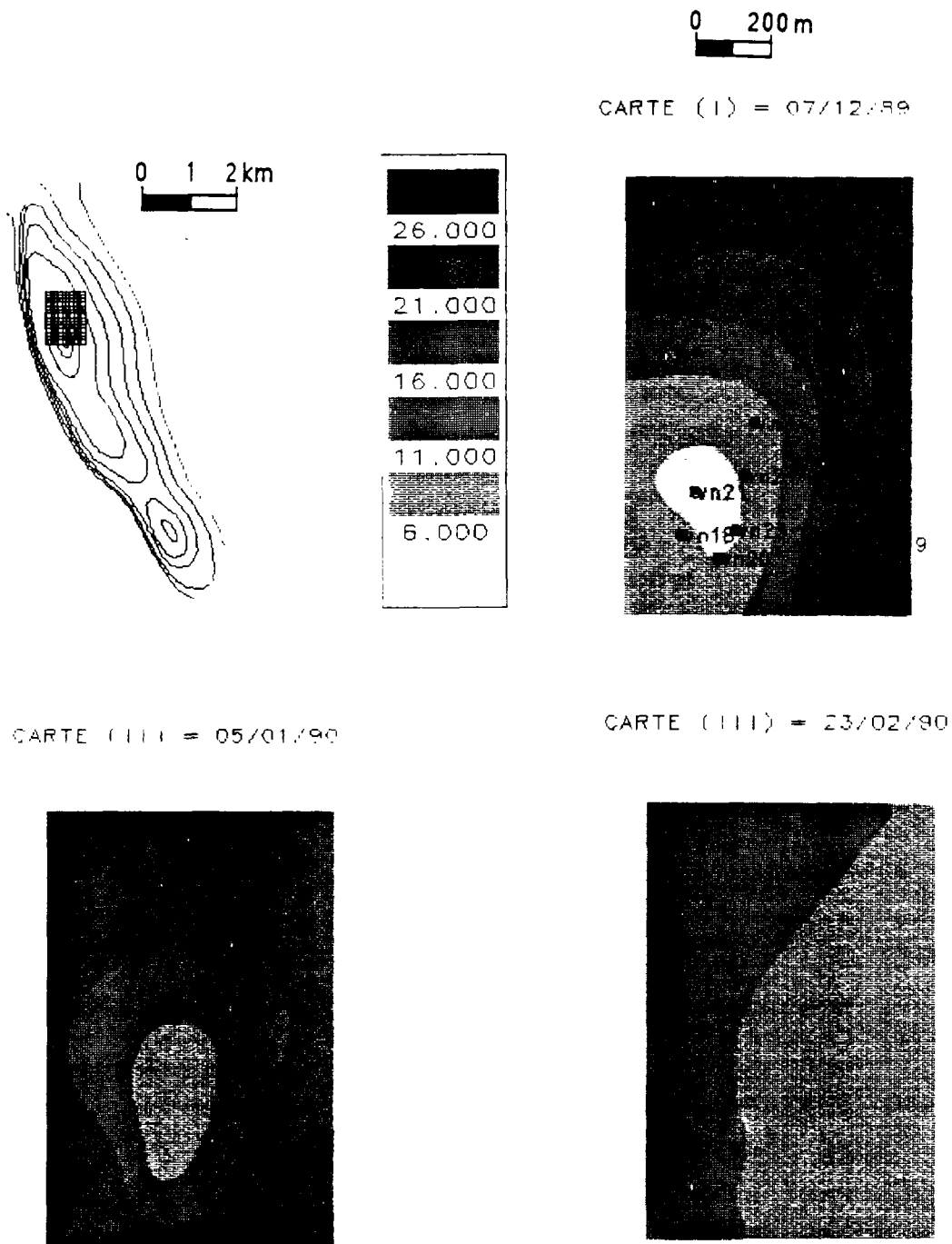
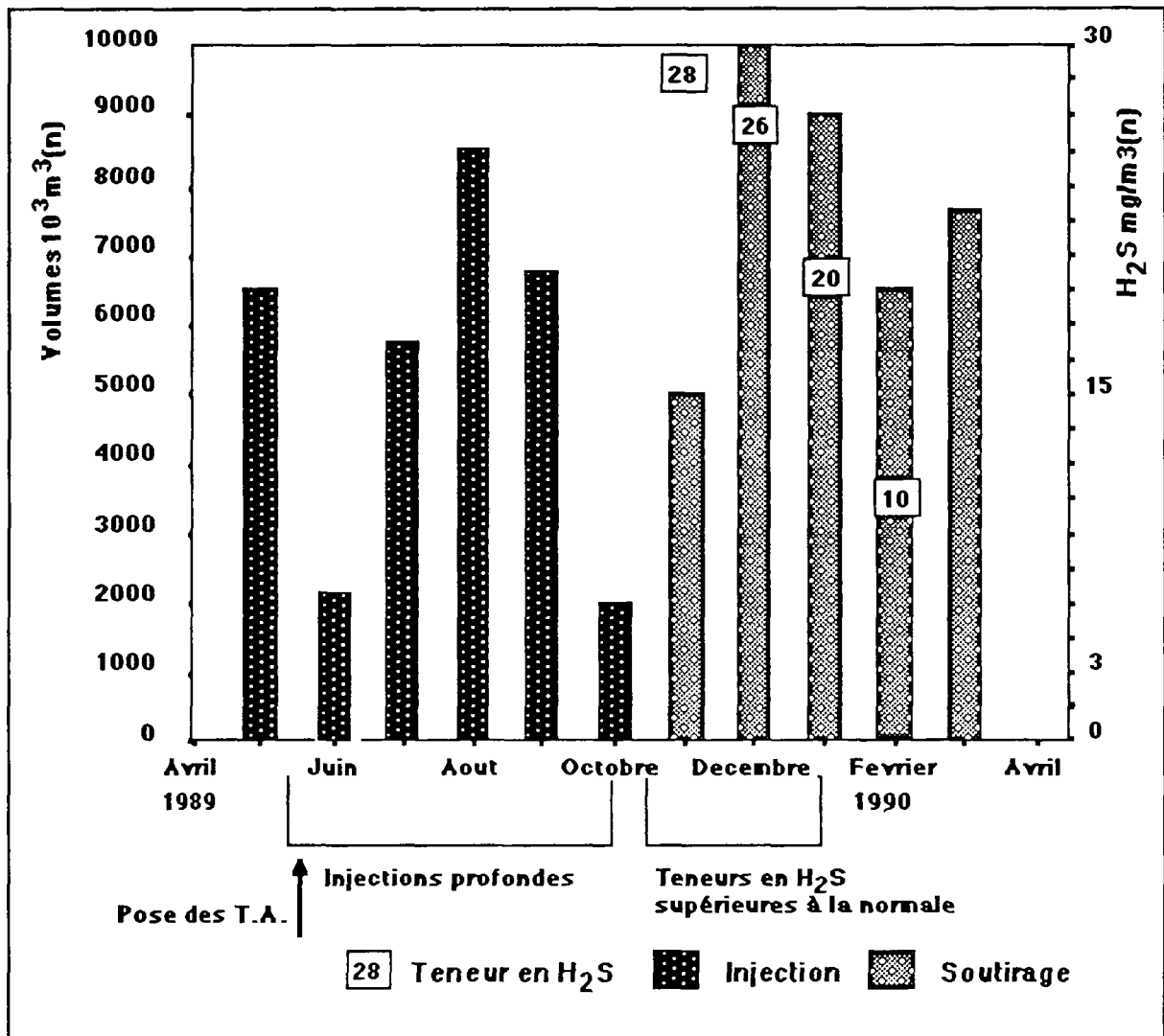


Figure 5.19. Répartition des volumes injectés et soutirés sur le Vn19 et évolution de la production d'H₂S au soutirage.

Volumes de gaz = Totaux mensuels
Teneur H₂S = teneur moyenne mensuelle

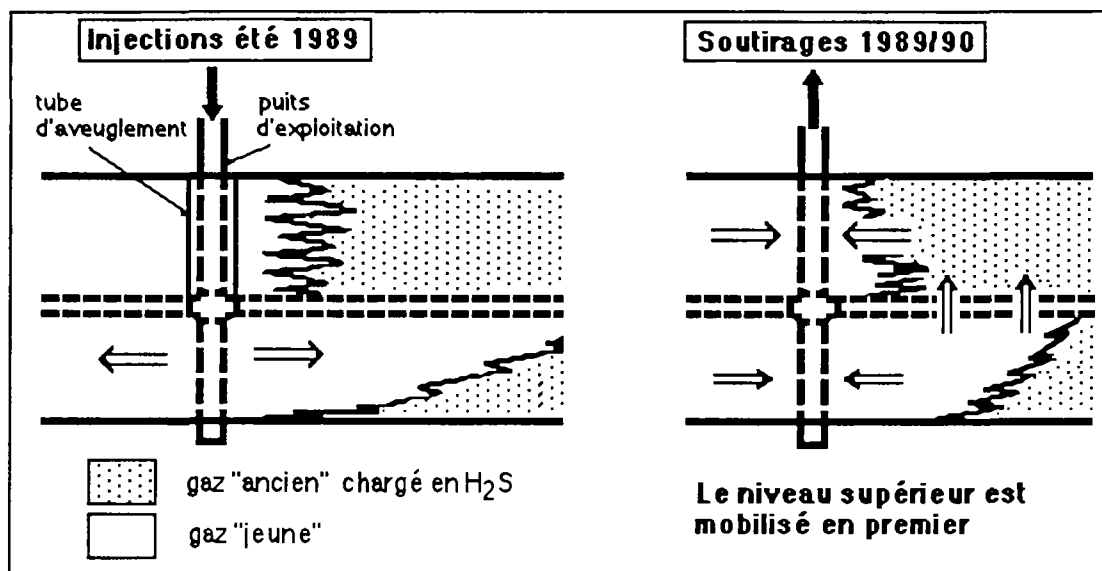


Le Vn19 est éloigné du reste des puits vers l'Est. Ces injections profondes ont dû entraîner, au début du soutirage suivant, des mouvements rapides de gaz, qui ont ramené du gaz "ancien", des niveaux supérieurs vers ce puits ainsi que l'explique la figure 5.20. Puis, le gaz nouvellement injecté en profondeur, remonta par drainance vers les niveaux supérieurs. C'est ce qui explique la décroissance des teneurs en H₂S observées. Le mécanisme responsable majeur peut être schématisé par une évolution inverse par rapport à la normale, des rapports suivants:

$$\frac{\text{GAZ VIEUX}}{\text{GAZ JEUNE}} \quad \text{et} \quad \frac{\text{VOLUME EAU}}{\text{VOLUME GAZEUX}}$$

Notons que les injections profondes sur le Vn19 n'ont pas été répétées lors de l'été 1990 et que l'hiver suivant a vu la production d'H₂S reprendre une allure normale, c'est-à-dire une croissance générale sur l'hiver et une faible production d'H₂S.

Figure 5.20. : Schéma explicatif de la forte production d'H₂S du puits Vn19 en 1989/90
ST CLAIR SUR EPTE



5.3. Développement de l'analyse de gaz au DRÄGER

Suite aux campagnes de mesure, un outil de terrain pour la mesure des composés gazeux en tête de puits a été réalisé au CGI avec l'aide de M. Laberthonnière (CGI/ENPC/ENSMP).

Echangeur thermique pour l'analyse de gaz en tête de puits

Préalablement à cette étude, les analyses de gaz en tête de puits étaient réalisées après une détente du gaz. Les appareils de mesure utilisés pour l'analyse du gaz sont, en général, fabriqués pour travailler en conditions standard; c'est-à-dire à 25 ° C et 1 atmosphère de pression. Or la détente du gaz induit un refroidissement intense du gaz. Le problème dans le cas de la tête de puits était de trouver un appareil qui puisse réchauffer le gaz en respectant les consignes de sécurité. De plus, cet appareil devait être inerte vis-à-vis du gaz analysé.

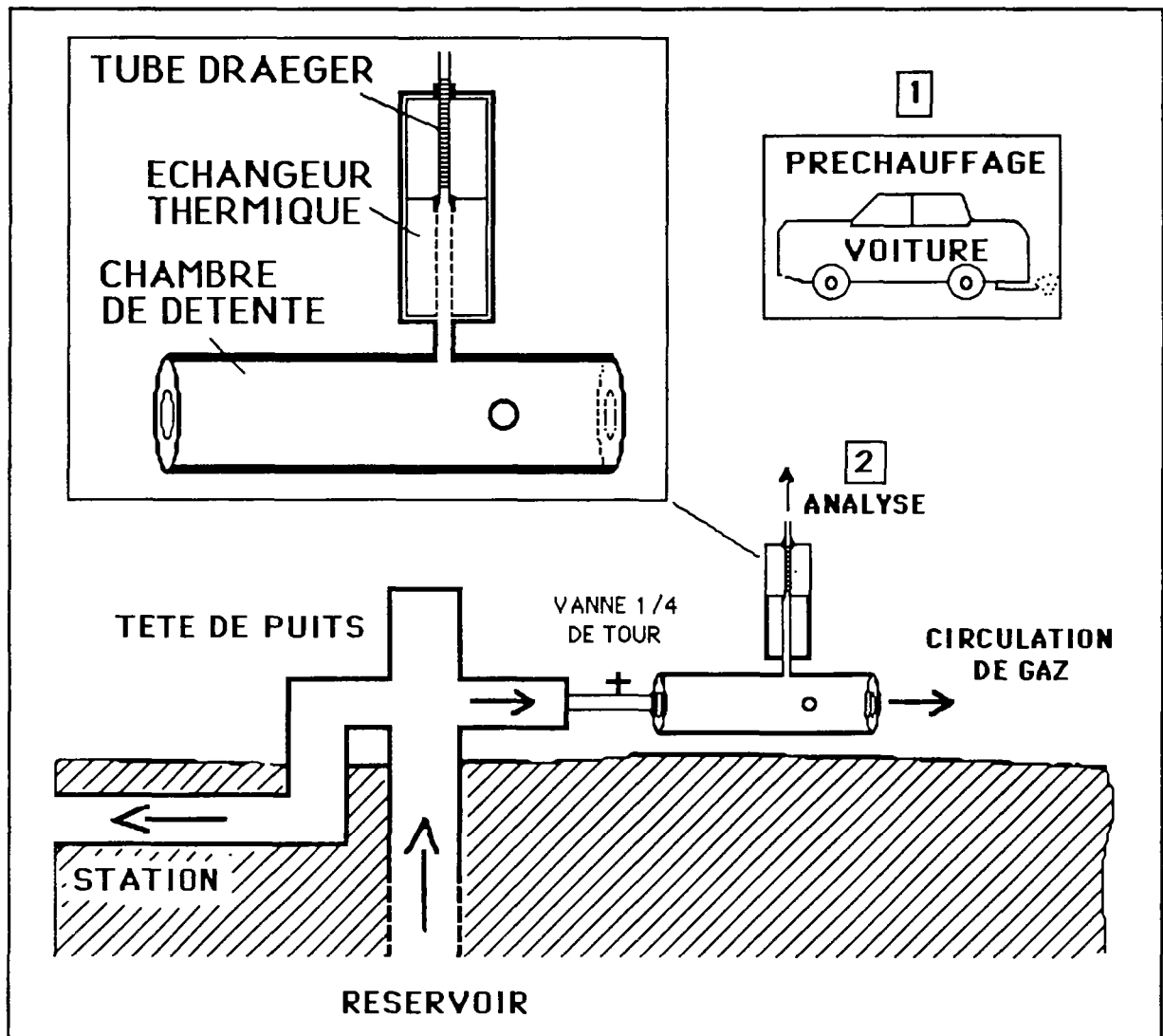
Nous avons donc mis au point un appareil constitué d'une masse métallique de 7 cm environ sur 2 cm d'épaisseur avec un conduit interne d'environ 5 mm de diamètre rendu inerte vis-à-vis du gaz par un téflonnage de ses parois. Cette masse est préchauffée à une distance suffisamment grande de la tête de puits, par exemple dans un véhicule, pour éviter tout risque d'explosion. Le préchauffage se fait au moyen de résistances chauffantes alimentées en 12 Volts, compatible avec une batterie de voiture. La masse métallique possède une capacité calorifique suffisante pour chauffer le gaz détendu pendant tout le temps que dure l'analyse et même au delà.

Le système de détente utilisé sur la tête de puits consiste quant à lui en un cylindre creux (longueur= 20 cm, diamètre= 6 cm), partiellement bouché aux deux extrémités dont l'une possède un système permettant de le raccorder à la tête de puits. Le cylindre est troué sur les cotés, et après ouverture d'une vanne située sur la tête de puits, il permet au gaz de traverser cette chambre cylindrique avec un écoulement en régime permanent et un débit minimum (une vanne 1/4 de tour est préconisée). La chambre ainsi constituée devient alors saturée en gaz à pression atmosphérique. L'échangeur

thermique avec, en aval, l'ensemble (tube + pompe DRÄGER) est alors amené perpendiculairement au cylindre, pour "piquer" le gaz dans la chambre (figure 5.21.).

Des essais effectués sur une tête de puits en Août 1990 ont montré que l'on peut ainsi réchauffer un gaz à -40°C jusqu'à 25°C , et ceci pendant plusieurs dizaines de minutes.

Figure 5.21. Représentation schématique de l'échangeur thermique pour l'analyse de gaz en tête de puits au DRÄGER



5.4. Etude minéralogique à CHEMERY

5.4.1. Objectifs et contraintes

La minéralogie du réservoir joue un rôle majeur dans la production de l'H₂S. Elle conditionne en partie l'équilibre chimique des eaux de l'aquifère. Ainsi, nous verrons que les carbonates au travers de leur pouvoir tampon participent très activement aux réactions géochimiques dans le système étudié. Par ailleurs, Orr (1975) nota dans les gisements, que plus le gaz rencontre d'argiles, qui sont les plus riches en matière organique et en fer, plus se trouve réduite la production d'H₂S. Celui-ci est en effet mobilisé pour précipiter des sulfures de fer. Le fer libre participe donc au contrôle de la production d'H₂S, et par la même occasion l'H₂S participe aux phénomènes de corrosion constatés sur les puits des stockages.

Pour identifier la phase soufrée minérale de CHEMERY, il était nécessaire de disposer d'une ou de plusieurs carottes assez jeunes et présentant un taux de récupération suffisant. Nous n'avions à notre disposition en 1991 qu'une seule carotte âgée de moins de deux ans. Il s'agissait de celle du puits Cs86. Il a donc été choisi pour effectuer des analyses minéralogiques. Ce puits présente une particularité intéressante : il est suffisamment profond pour régulièrement présenter pendant l'année des interfaces eau/gaz, excepté en fin d'injection. Cette particularité nous a donné l'occasion de suivre la composition de l'eau du Cs86 au cours du soutirage 90/91 et de l'injection suivante, en été 91. Le Cs86 n'a cependant été carotté que sur la hauteur du niveau réservoir R3. Il a donc été prévu de profiter du programme de forage de 1991 sur CHEMERY et notamment du Cs96 prévu en juillet, pour carotter le R2. Nous en avons aussi profiter pour prélever in-situ, avec l'IFP, la flore bactérienne active dans la bulle de gaz (cf § 5.5.2.).

5.4.2. Méthodologie adoptée

5.4.2.1. Cs86 - R3

Le R3 présente des indices de gaz et constitue un niveau potentiellement intéressant pour le stockage du gaz. Nous avons donc échantillonné, par faciès, la carotte du puits Cs86 foré en 1988. Cette opération a été réalisée avec l'aide du service Géologie de la DETN. Puis le BRGM a été chargé de quantifier par combustion le soufre total dans ces échantillons. Il s'avéra que les seuls échantillons suffisamment riches en soufre sont situés dans la partie supérieure dolomitique du R3. Ce soufre existe essentiellement sous forme de sulfates de calcium. Aucun niveau suffisamment riche en sulfures de fer n'a été identifié. Dans ces conditions l'analyse n'a pas été poussée plus loin.

5.4.2.2. Cs96 - R2

Le R2 constitue le niveau de stockage par excellence de CHEMERY. Nous avons donc échantillonné la carotte du Cs96 forée en Juillet 1991, tous les 25 cm, en collaboration le service géologie de la DETN. Des analyses préliminaires par combustion au BRGM ont identifié 5 échantillons riches dans des niveaux potentiellement intéressants. Par la suite, L'IFP a poussé les analyses sur les niveaux les plus riches en soufre au moyen des méthodes successives suivantes : Rayons X, Fluorescence X et Microscope Electronique à Balayage.

5.4.3. Résultats sur le puits Cs96

Le soufre existe sous différentes formes dans le Cs96. Celles-ci sont essentiellement la pyrite et la baryte, plus ou moins représentées selon les échantillons. La baryte est majoritaire aux environs de 1158 m (R2d), tandis que la pyrite est majoritaire dans tous les autres échantillons (tableau 4.2.).

Le soufre existe aussi à l'état élémentaire dans le niveau 1143,7 et sous la forme Fe/S avec un rapport stoechiométrique d'environ 1 dans les niveaux 1143,15 , 1143,5 et 1143,7 . Des photos des échantillons les plus représentatifs sont présentées sur la figure 5.22. .

5.4.4. Conclusions

En extrapolant ces résultats à l'ensemble du stockage, nous pouvons supposer que la phase soufrée des niveaux saturés en gaz, c'est-à-dire les R2 a, b et c, contient en majorité de la pyrite. Celle-ci est plus ou moins développée (2µm à 10 µm) et elle existe en très faible à faible quantité : entre 0. et 0,05 % (exprimé en soufre élémentaire). Ces niveaux contiennent aussi de la baryte (BaSO₄), de taille pratiquement équivalente et en quantité légèrement inférieure à la pyrite. Enfin, il semble que l'on trouve aussi des sulfures de fer de stoechiométrie proche de 1/1, ainsi que du soufre élémentaire, en quantité plus faible. Ces sulfures de fer de petite taille sont issus soit de la réduction de la pyrite, soit de la précipitation de sulfures de fer après contact entre l'H₂S du gaz et le fer libre.

Le niveau R3 contient, quant à lui, dans ses niveaux supérieurs, du soufre a priori sous forme de sulfates de calcium (gypse, anhydrite ...). Ces quantités de soufre sont en général inférieures à 0.01 % , et ne dépassent pas les 0.03 % . En prenant une teneur moyenne en soufre pyriteux, on peut schématiquement calculer un poids de soufre disponible dans la bulle de gaz. Le volume de gaz stocké se situe actuellement entre 5 et 7 milliard de m³ (n). Prenons un coefficient de compressibilité $z = 0.8636$ pour du gaz H à 50 °C et 110 bar. Ces 5 à 7 Milliard de m³ (n) en surface correspondent alors dans les conditions de fond à environ 47 à 66 hm³. En supposant que ce volume occupe environ 50 % de la porosité, que la porosité représente environ 20 %, on obtient alors entre 376 et 527 hm³ de roche réservoir. Celle-ci a une densité moyenne de l'ordre de 2.7x0,8. Ce qui correspond entre 1000 et 1400 millions de T de roche. Avec une teneur moyenne en soufre pyrite de 0.005 % dans ces roches, on obtient finalement un stock d'environ 50 000 à 70 000 T de soufre.

Les 250 tonnes de soufre produits par le Stockage de CHEMERY depuis 1968 représentent approximativement 0,45 % de ce stock de soufre pyriteux. Celui-ci reste donc, dans l'absolu, largement suffisant pour éventuellement participer à la production d'hydrogène sulfuré dans le stockage.

Tableau 5.2. : Détail de la phase soufrée minéralogique du R2b de CHEMERY (niveaux riches en soufre, - = teneur inférieure au seuil de détection de l'analyse)

Niveau	Cote (z sol en m)	S total (ppm)	commentaires
R2a	1127.50	-100	FeS ₂ , FeS et BaSO ₄ , ≈2µm,
	1127.80	500	
	1128.10	100	riche en quartz
R2b	1133.40	300	FeS ₂ (= ≈ 2µm, framboïde et polyèdre);
	1134.15	1900	FeS (= ≈10 µm); BaSO ₄
R2c	1143.50	-100	FeS
	1143.70	500	et S
R2d	1158.30	-100	BaSO ₄ ≈2µm
	1158.60	500	oxydes de fer
	1158.90	400	couleur brune

5.5. Etude bactériologique à CHEMERY

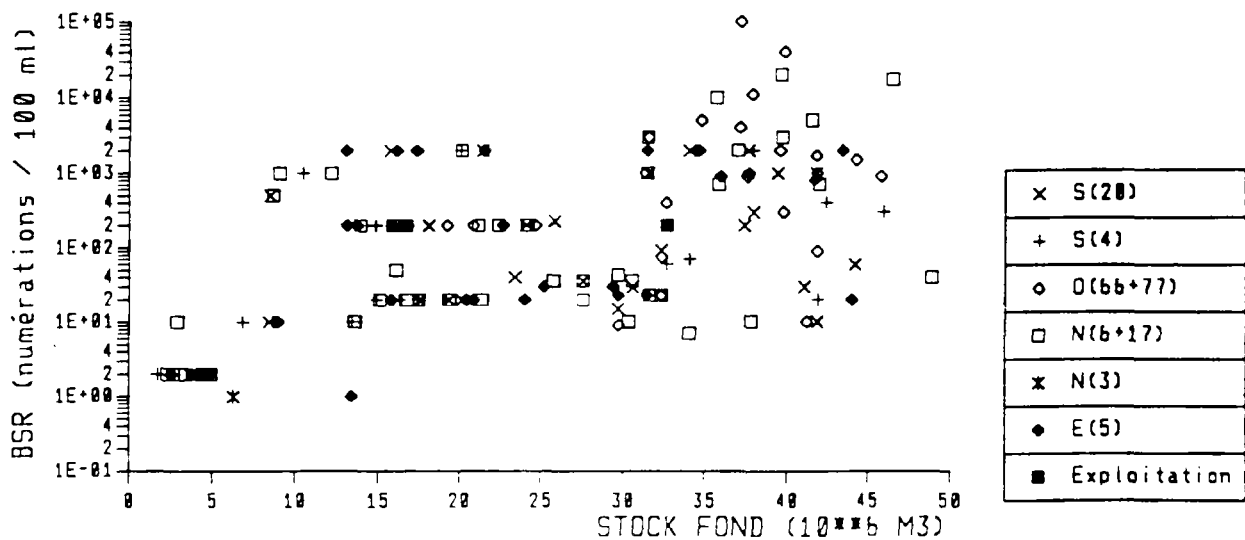
5.5.1. Etude à partir du fichier d'analyse des eaux périphériques

En raison des conditions de prélèvement, la mesure des bactéries anaérobies et donc de la flore sulfato-réductrice en provenance du fond est faussée :

- + le contact avec l'air lors du prélèvement en surface suffit à minorer le résultat de l'analyse ;
- + l'IFP, ainsi que Gasser (1991), ont remis en cause ce mode d'analyse, car les bactéries ont besoin d'un substrat solide; et il en résulte que ces résultats représentent le produit du lessivage de l'eau sur des milieux plus ou moins chargés en vie microbienne.

Pour ces raisons, les numérations bactériennes réalisées à partir des eaux prélevées dans le cadre de la surveillance de l'aquifère de stockage, ne présentent qu'un intérêt qualitatif. De même, elles présentent un caractère aléatoire qui n'est lié à aucune variation du métabolisme de ces bactéries. La seule conclusion que nous pouvons apporter, est que ces bactéries sont présentes dans le Trias de CHEMERY, en quantité faible à moyenne, et que leur nombre semble augmenter en rapport avec l'évolution du stock fond (figure 5.22.).

Figure 5.22. : Evolution des numérations bactériennes sur le stockage de CHEMERY
Analyses de contrôle des eaux périphériques
Explication de la légende : S(20) = Puits Cs20 situé au sud de la bulle de gaz
Exploitation = Puits situés dans la bulle de gaz



5.5.2. Carottage in-situ

5.5.2.1. Présentation

Notre objectif était d'identifier au mieux la flore bactérienne dans le stockage de CHEMERY. En effet, aucun précédent ne nous a permis d'apporter d'éléments de réponse sur cette question. Aussi, a-t'il été décidé, en association avec la Division Environnement de l'Institut français du Pétrole (IFP) et sous la direction scientifique de

Madame Hermann détachée de l'IFP à l'Institut Pasteur (IP), de profiter de la campagne 1991 de carottage sur CHEMERY pour effectuer sur le puits Cs96 en zone centrale d'exploitation, un carottage bactérien du réservoir R2b. Ce carottage a été réalisé en Juillet 1991 dans des conditions optimales pour permettre un prélèvement bactérien au coeur de la carotte. Des précautions ont été mises en oeuvre pour éviter tout impact de la boue de forage et de l'air en surface, sur la flore in-situ. Le R2b a été choisi, car il présente sur le Cs96 le niveau gréseux le plus homogène et qu'il correspond au niveau de stockage par excellence de CHEMERY. Les flores recherchées étaient :

- + les aérobies, dont les méthylothropes (cf Annexe 7, § A7.2.3.) ;
- + les anaérobies, l'accent étant en particulier mis sur les sulfato-réductrices, les méthanogènes et les dénitrifiantes.

La préparation de l'opération s'est faite en coordination avec le Groupe d'Intervention sur les puits (GIP) de la DETN, Madame Hermann et Monsieur Ballerini de l'IFP, le Service Géologie de la DETN et moi-même. Les prélèvements sur le terrain ont été réalisés par Monsieur Benoit (IFP) et les extractions ont été réalisées à l'IP. Les analyses sur la flore aérobie ont été effectuées à l'IFP par Monsieur Benoit et les analyses sur la flore anaérobie par Madame Hermann à l'IP.

Les résultats sont extraits du rapport de Madame Hermann (1991).

5.5.2.2. Les opérations

Préparation de la boue

En plus de ses constituants solides, une boue de forage classique contient de l'oxygène atmosphérique, des bactéricides pour éviter toute fermentation et présente un pH basique (en général $9 < < 11$). Pour éviter au maximum le risque de destruction ou de contamination de la population bactérienne autochtone, la boue de forage a été préparée avec un réducteur d'oxygène et sans bactéricide. Pour des raisons techniques (lutte contre la fermentation) le pH n'a pu être abaissé en dessous de 9.

La boue utilisée était de type polymères alourdie au carbonate de calcium, et avait comme caractéristiques principales :

- sans bactéricides,
- réducteur d'O₂ (conquor 303 société M.I.) à la concentration de 6l / m³,
- d = 1,19, viscosité M = 60, filtrat = 4 cc, VP = 25, YV = 20,
- Gel₀ = 2, Gel₁₀ = 20, pH = 9, pF = 0,1,
- Poids/outil = 5/6 T, RPM = 90 T/mn, débit = 50 à 500 l/mn,
- 1 m³ = 1kg/m³ de NaOH, 15 kg/m³ de Bentonite, 4 à 5 kg/m³ de Polymères, 3 kg/m³ de CMC, 6 l/m³ de Conquor 303, 320 kg/m³ de CaSO₄.

La surveillance était constante, car ce type de carottage est assez contraignant pour le matériel.

Tableau 5.3. : Résultats du carottage du Cs96

Niveau Réservoir	Code carotte	intervalle (m)	récupération (%)
R2a	K1	1123.30 - 1131.80	82
R2b	K2	1131.80 - 1141.00	26
R2c	K3	1141.00 - 1147.00	47
R2d	K4	1147.00 - 1156.00	27
R2d + R3	K5	1156.00 - 1165.00	66

Le carottier était de type Christensen standard, 4"3/4 x 2"5/8, équipé avec :

- 2 stabilisateurs 6"1/8 de type spiral SCI,
- 1 tube intérieur de type Fiber glass 2"5/8,
- 1 couronne cristal profor C 310 6"7/32,
- 1 sabot avec un catcher "slip and dog",
- 1 raccord de circulation neyfor.

Le prélèvement en fond

La carotte a été prélevée au fond entre -1132 et -1141 m/sol, dans un manchon en fibre de verre classique (fiber-glass) de 9 m de long. L'outil de carottage était classique mais la vitesse de carottage prescrite était minimale pour garantir un pourcentage de récupération maximal.

Le prélèvement et le conditionnement en surface

Quatre témoins de boue ont été prélevés en surface sur la plate-forme de forage : deux avant le carottage et deux juste après le carottage sur de la boue présumée au fond pendant le carottage. Ces témoins ont été conditionnés en tubes à essais, après un balayage à l'azote pur pendant environ 15 minutes. Ils ont été référencés B1 et B2, suivant qu'ils ont été pris avant ou après le carottage.

Des échantillons de carottes ont été sciés à partir du Fiber glass, 20 cm en avant de la tête. Ce sciage a été effectué dans la partie pleine du Fiber glass. Celle-ci avait une longueur d'environ 2 m et a ainsi permis d'obtenir des mini-carottes de 30 cm de long. Ces carottes ont immédiatement été obstruées, au moyen de bouchons de plastique pleins de paraffine liquide chaude, puis conditionnées à température ambiante dans des jarres anaérobies sous une légère pression d'azote. Ce matériel était fourni par l'IFP. Les trois tronçons ont été référencés 1T, 2T et 2 P (T pour la tête et P pour le pied).

Extraction en laboratoire

L'extraction a été réalisée 24 heures après, dans les locaux de l'Institut Pasteur dans une hotte microbiologique anaérobie, sous une atmosphère de gaz (mélange N₂ (90%), CO₂ (5%), H₂ (5%)). Chaque tronçon a été descellé et dégagé de sa gaine de Fiber-glass. On constata que les carottes de grés ainsi obtenues étaient suffisamment consolidées et que leur coeur était physiquement bien isolé de la périphérie. Cela nous a permis de découper les carottes en lamelles pour en prélever le coeur afin de le concasser par la suite. Les morceaux ainsi prélevés ont finalement été conditionnés selon le type de flore recherché, en flacons étanches et en anaérobiose, ou bien en boites de Pétri stériles conservées en aérobiose.

Matériel et méthodes analytiques

Nous renvoyons pour cela au rapport de l'IFP, qui en fait une revue complète.

5.5.2.3. Résultats

Ici sont présentés les résultats des analyses bactériennes effectuées par Mme Hermann et M Benoit de l'IFP. Les définitions et explications relatives aux flores présentées ici, sont regroupées en Annexe VII.

Flore aérobie

Flore aérobie totale

On peut pratiquement conclure à l'absence de flore bactérienne aérobie, mésophile ou thermophile. Les seuls échantillons présentant une flore sont les témoins de boues et l'échantillon 2T2, certainement contaminés par une flore mésophile.

Flore méthylo troph e

On conclue à l'absence de souches méthylo troph es.

Flore anaérobie

Remarques préalables :

- Aucune croissance visible, ni de modification des milieux n'ont été observées à 80°C et les recherches à cette température n'ont pas été poursuivies.

- Il a été constaté sur tous les échantillons un potentiel rédox, Eh, supérieur à +40 mV. Il était donc peu probable d'identifier des méthanogènes (anaérobies strictes). Celles-ci nécessitent effectivement un milieu à Eh inférieur à -330 mV. Ce phénomène s'explique sans doute par une pollution intervenue lors du forage car les quelques mesures de potentiels rédox que nous avons effectuées sur les eaux de CHEMERY donnent des valeurs de Eh comprises en moyenne entre -50 et -400 mV. On ne peut donc conclure à l'absence de méthanogènes. Il est par ailleurs probable que des sulfato-réducteurs furent éliminés par la même occasion.

- L'ensemencement par les témoins de boue de milieux de cultures propres aux méthanogènes et aux sulfato-réducteurs a entraîné un précipité noir qui se trouve probablement être du sulfure de fer. Ce précipité est expliqué par la présence naturelle de fer dans ces boues ou par la croissance de microorganismes réducteurs des sulfates. Ces boues ont a priori peu de raison de connaître une flore anaérobie. Pour pouvoir relier la croissance à des variations de densité optique (D.O.) il a fallu éviter la formation du précipité noir et dans la plupart des cas, des subcultures sur les ensemencement initiaux ont été nécessaires .

Méthanogènes

Des subcultures de chaque tubes ont été réalisées jusqu'à la disparition de la coloration noire de certains ensemencements et l'obtention d'une bonne homogénéité du milieu. On a alors attendu que la mesure par densité optique soit réalisable. On n'observe pas de différence entre les contrôles (sans substrat) et les expériences faites avec différents substrats. On observe aussi une augmentation de D.O. n'excédant pas de 2 à 3 fois la D.O. initiale. On ne peut donc conclure par ces résultats à la présence de bactéries se développant sur le milieu H₂:CO₂, méthanol ou acétate, spécifiques en particulier des méthanogènes. Toutes les méthanogènes sont asporulées et l'examen au microscope des tubes originaux montre une population hétérogène de bactéries dont certaines ont la paroi éclatée.

Conclusions : les conditions de culture en pression et température ne sont peut-être pas adéquates, et l'oxygénation temporaire des carottes et des boues n'ont pas permis la survie des méthanogènes. Pour ces raisons, leur numération n'a pas été effectuée.

On ne peut donc conclure quant à l'absence ou la présence de cette flore dans la bulle de gaz au niveau du R2b de CHEMERY.

Sulfato-réducteurs

Les substrats utilisés ont été le lactate, le stéarate, le palmitate et l'acide cyclopentylcarboxylique. Un contrôle sans source de carbone a aussi été réalisé. D'après les résultats, il semble bien qu'il y ait présence de BSR, mais en faible quantité, dans le milieu analysé. A 37 °C avec lactate comme source de carbone, on constate une variation de D.O. de la 2^{ème} subculture qui ne dépasse pas, ou de peu, celle obtenue sur la boue avant carottage (échantillon B1). Remarquons que la variation de D.O. n'est pas forcément reliée à la croissance de BSR, soit parce que les échantillons ont pu être enrichis avec d'autres microorganismes, ou soit qu'une lyse⁽¹⁾ secondaire a pu se produire. Par contre, on observe qu'à 50 °C, l'échantillon de boue après carottage B2 montre une variation de D.O. de 8 fois la D.O. initiale. Ce résultat indique une contamination de cette boue par une population de fond qui évolue à environ 53 °C. Les résultats des échantillons de carotte montrent en revanche, comme pour les méthanogènes, que les variations de D.O. ne dépassent pas 3 fois la D.O. initiale. Ce qui indique en première hypothèse que l'oxydation apportée par le forage a fortement diminué la population de BSR au fond au point d'obtenir une flore spécifique à la boue B1, tandis que la population de B2 provenant du fond a été protégée. Une deuxième hypothèse serait de dire que la population du fond est naturellement pauvre en anaérobies et que B2 a été anormalement enrichi par un lessivage de toute la hauteur réservoir.

L'hypothèse 1 semble peu probable car une population dans la boue B2 est sûrement moins protégée d'une oxydation que la population dans les échantillons de carottes. Il semble donc bien que la flore de sulfato-réducteurs est faible.

Les numérations en présence de lactate confirment cette hypothèse, B1 présente une population nulle, de 16 par g de boue à 37 et 50 °C, les carottes présentent des résultats dans l'ensemble homogènes compris entre $3 \cdot 10^2$ et $3 \cdot 10^3$, respectivement à 37 et 50 °C (sauf pour 1T et 2T à 50°C où les numérations sont quasiment nulles; et B2 présente une population forte, supérieure ou égale à $2 \cdot 10^4$ à 37 °C et égale à $2 \cdot 10^2$ à 50°C, qui montre bien ce phénomène d'enrichissement anormal de la boue au fond.

Autres bactéries anaérobies

L'état d'oxydation transitoire ne doit pas avoir empêché le maintien de la plupart des autres anaérobies.

Bactéries dénitrifiantes

$\text{NO}_3^{2-} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ (bulles de gaz)

substrat = milieu complet TGYH avec NO_3^{2-} et gélose.

Les seuls échantillons à donner en milieu liquide un dégagement de NO_2 sont 2P et B2 à 37 °C.

(1) Lyse : en bactériologie = phénomène par lequel une destruction de la structure moléculaire des bactéries intervient.

Anaérobies complètes

La croissance de bactéries anaérobies sur milieu complet a été confirmée en effectuant des subcultures des tubes originaux en présence de nitrates. Les variations de D.O. sont nettes à 37°C et à 50 °C sur la carotte 2P (10x). Les numérations en absence de nitrates, donnant la flore anaérobie générale sont significatives et prouvent la présence d'anaérobies dans le réservoir en quantité normale pour un tel milieu.

5.5.3. Synthèse microbiologique à CHEMERY

D'après les expériences que nous avons réalisées (§ 5.5.), et d'après les résultats de notre revue bibliographique (§ 2.2.2.2.), nous constatons à CHEMERY :

1. La présence effective d'une flore anaérobie et en particulier de BSR, mais en quantités faibles à moyennes.
2. La quasi-absence de rapports H_2S_{aq}/SO_4 élevés, supérieurs à 0,015 (figure 5.23.) et les très faibles valeurs des concentrations en sulfures dissous obtenues comparativement à celles des sulfates : de 0 à 2,5 mgS/l de sulfure pour environ 950 mg/l de sulfate, soit 317 mgS/l de sulfate : on a $(SO_4^{2-}) \gg (S^{2-})$
3. L'indépendance des concentrations en sulfures par rapport au sulfate (figure 5.24.),
4. La tendance qualitative, mais générale, à la croissance des sulfato-réductrices au cours de l'exploitation, d'après les numérations réalisées sur les eaux de contrôle (figure 5.22.).

Figure 5.23. : H_2S_{aq}/SO_4 versus stock à CHEMERY

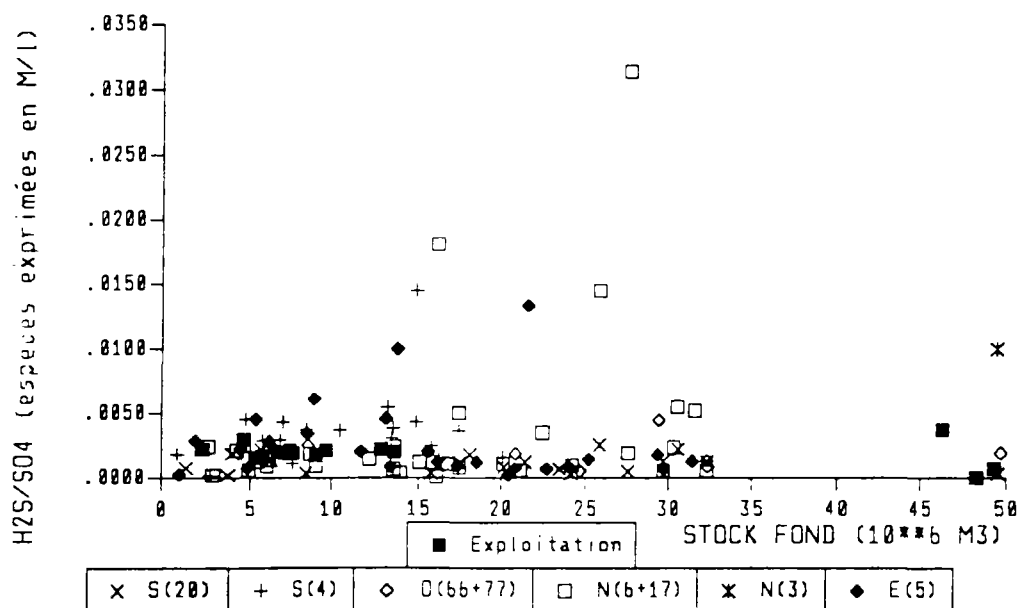
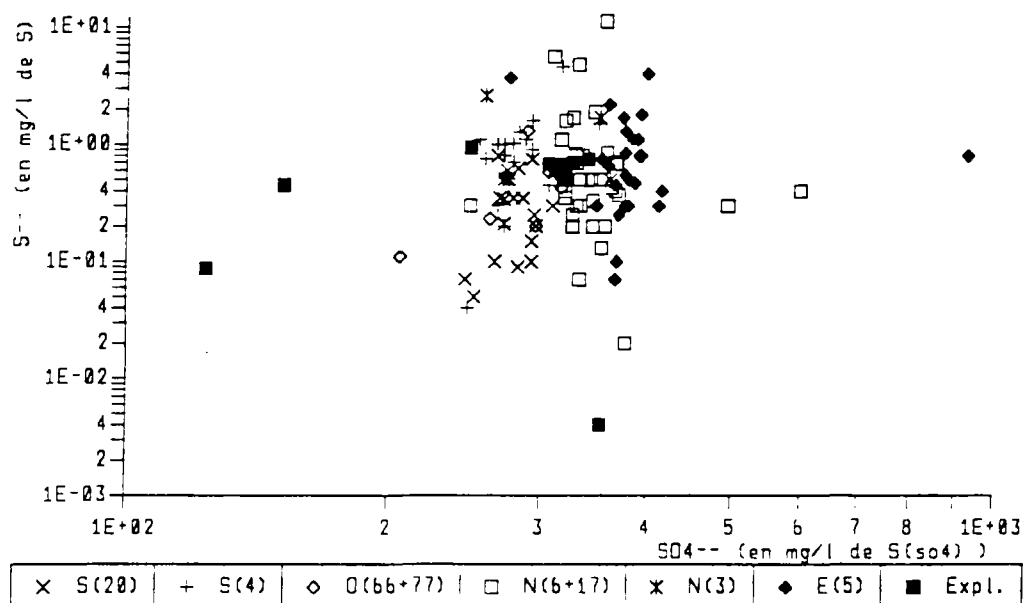


Figure 5.24. : H₂S versus SO₄ à CHEMERY



Ainsi, nous pouvons d'ores et déjà établir :

1. Que les bactéries sulfato-réductrices peuvent participer à la production d'H₂S, mais que, selon les stockages et les puits, leur activité est soit nulle soit suffisamment faible pour être non décelable par les techniques analytiques bactériennes classiques.
2. Que chimiquement parlant le stockage n'induit pas de développement important des BSR, mais que des mouvements de fluides liés à la respiration du stockage peuvent générer une homogénéisation de la flore par diffusion dans l'ensemble du stockage : alors qu'à l'origine les BSR semblent exister ponctuellement, il est aujourd'hui possible que le volume bactérien soit plus important et mieux réparti.
3. Qu'il est vraisemblable enfin que se trouvent réunies dans les stockages, les conditions pour le développement d'associations complexes de flores microbiennes consommatrices de méthane et productrices de sulfates, mais que compte tenu de l'hostilité du milieu, ces associations ne peuvent rester que marginales.

En effet, on observe en général une compétition entre les flores BSR et méthanogènes. Ces dernières évoluent dans des milieux à potentiels rédox très faibles (cf Annexe VII, § A7.2.5.1.). Si l'on considère le milieu étudié comme étant nettement saturé en gaz naturel, il semble peu probable qu'une méthanogenèse intervienne. Par contre, une association complexe de BSR et de méthanotrophes anaérobies n'est pas à écarter. Celles-ci oxyderaient le méthane tout en participant à la réduction des sulfates. Nous pensons qu'il est possible de trouver des associations de ce type dans de tels milieux : une telle flore semble bien avoir été identifiée dans des sédiments marins peu profonds (mer d'Okhotsk), ainsi que sur des sites de stockage de déchets

industriels (cf § 2.1.3. & A7.3.5.). Ces associations sont aujourd'hui encore peu connues et des compléments d'analyses très poussés et coûteux sont nécessaires pour conclure. Cependant gardons nous d'affirmer la présence de ces associations : en raison des productions d'H₂S relativement faibles trouvées à CHEMERY et à ST CLAIR SUR EPTE et d'après Gasser (1991), ces associations écologiques ne peuvent rester que marginales (cf § 2.2.2.2.). Il serait nécessaire, pour en avoir la confirmation, de pousser plus loin l'analyse bactérienne, au moyen d'interventions lourdes comme des prélèvements d'échantillons de carotte.

Le carottage bactérien que nous avons tenté dans la bulle de gaz de CHEMERY a apporté des résultats que l'on peut considérer comme satisfaisants. Il serait bon dans un deuxième temps de faire un nouveau prélèvement in-situ en minimisant les effets d'oxydation inhérents à la boue de forage afin d'identifier plus en détail la flore anaérobie présente en fond et de chercher notamment la présence éventuelle de flores particulières différentes des BSR comme les méthanogènes ou les méthanotrophes anaérobies.

5.6. Développement du mode de prélèvement et d'analyse de l'eau

5.6.1. Prélèvement de fond

En ce qui concerne les prélèvements en fond de puits d'exploitation (en gaz), nous avons contribué au développement d'une technologie existante au Gaz de France : la DETN avait récemment breveté, avec la société CREATECH INDUSTRIE, un échantillonneur de gaz et d'eau en fond de puits. Ce système permettait le remplissage en fond de puits d'une série de bouteilles cylindriques d'une capacité unitaire de 0,25 litre en gaz naturel ou en eau. Les inconvénients que nous y avons trouvés étaient que ces bouteilles avaient un volume de prélèvement limité, que leurs parois étaient réactives et qu'elles ne permettaient pas un nettoyage interne efficace en raison de l'impossibilité technique pour les démonter.

La technologie que nous avons développée au fur et à mesure des opérations, en association avec le service de Diagraphie (Logging/SLMC/DETN) et la société CREATECH, est basée sur le même principe de remplissage. Elle permet aujourd'hui le prélèvement de 4 x 0,5 litre d'eau en fond de puits, sous l'interface eau/gaz. Un moteur permet l'ouverture et la fermeture au fond. Les bouteilles sont démontables et inertes vis-à-vis du fluide pendant le temps que dure le prélèvement (composants en titane).

Un système a ensuite été développé qui permet l'analyse sur place des paramètres physico-chimiques non conservatifs : pH, Eh, T, résistivité/conductivité, O₂ dissous, Fe²⁺, S²⁻_{tot}, au moyen d'une cellule de contrôle et d'un spectrophotomètre de terrain (figure 5.25).

Nous nous sommes aperçus au fur et à mesure des prélèvements de fond, qu'un remplissage brutal au fond perturbait les équilibres physico-chimiques dans le fluide : le remplissage reposait sur l'ouverture au fond de bouteilles sous vide qui s'accompagnait d'une brusque détente et d'un fort dégazage de la partie gaz dissous dans le fluide à prélever. C'est aussi l'avis du BRGM (Division Géochimie) et du CEA (Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire) qui travaillent sur ces problèmes de prélèvement en fond de puits depuis une dizaine d'années : ces "flash" induisent des déséquilibres entre les phases vapeurs et gazeuses et perturbent le pH. De plus, le fluide était récupéré sans ses gaz dissous lors du prélèvement en surface. Il en résultait, comme pour les prélèvements d'eaux en surface, qu'une partie de l'information était perdue et que des variations significatives de la qualité de l'eau pouvaient intervenir, notamment sur le pH lié au CO₂ dissous.

Suite à des développements récents, le système actuel garantit une excellente étanchéité et un remplissage au fond à l'équilibre (sans phénomène de flash) (Maurer et Thebault, 1992a et 1992b). Ce système, est basé sur une contre pression de gaz située en arrière d'un piston qui permet de contrôler l'entrée du fluide sous pression.

Il restait à développer un système de transfert du fluide en surface entre l'échantillonneur et le banc analytique. Cette dernière partie est en cours et devrait permettre de séparer à l'équilibre, les gaz libres de l'eau et de ses gaz dissous. Le tout s'opère en anaérobiose et à pression atmosphérique lors de la phase finale de séparation (figure 5.26.).

Nous rappelons les conditions à remplir et les étapes à suivre pour un bon prélèvement de fond et un bon transfert des fluides en surface :

1. l'ensemble des opérations doit impérativement être réalisé en anaérobiose (figure 5.27.) ;
2. prélèvement en fond de puits à l'équilibre (sans flash) dans une bouteille inerte et étanche,
3. ouverture contrôlée à l'équilibre en surface,
4. séparation des phases gaz et eau à l'équilibre dans des récipients inertes,
5. analyse à pression atmosphérique sur place des paramètres non conservés (pH, Eh, Cond, T°, P, S²⁻_{tot}, Fe²⁺, O₂, ...), (si nécessaire, filtrage du fluide),
6. extraction sur place des gaz dissous de l'eau à pression atmosphérique,
7. préparation (ou conditionnement) sur place des échantillons d'eaux pour des analyses spécifiques de laboratoire (isotopie, bactériologie ...),
8. analyses au laboratoire plus ou moins complète de l'eau et des gaz libres et dissous.

Divers cas peuvent alors se présenter :

- + Le puits est en eau et c'est le cas idéal car on opère alors, avant tout, un dégorgement complet du puits par sa mise en débit naturelle ou par air-lift (allègement de la colonne d'eau au moyen d'une aspiration superficielle par injection d'air sans altérer le fond du puits), jusqu'à ce que l'eau soit représentative de l'aquifère et non du puits,.
- + Le puits est en gaz et aucune mise en débit n'est réalisable. L'eau prélevée au fond est alors seulement représentative du puits et non de l'aquifère de stockage (solution moyenne, mais sans autre alternative possible).

Inconvénients des prélèvements en fond :

- + ces opérations sont lourdes et la quantité d'eau prélevée reste limitée par le nombre de descentes,
- + si le puits est en gaz, l'eau est représentative du puits et non de la formation.

5.6.2. Prélèvement de surface "amélioré"

Voici les développements apportés pour le prélèvement de surface. Ce système représente un bon compromis, dans un cadre industriel, pour remplacer la méthodologie employée actuellement par les laboratoires agréés (figure 5.28.).

1. dégorgement complet du puits ;
2. débit maximum pour obtenir une température la plus chaude possible,
3. prélèvement en anaérobiose au moyen d'une tuyauterie préalablement purgée au gaz inerte (azote ou Argon) ;

4. à la demande: prélèvement des gaz libres, extraction des gaz dissous (selon une méthode BRGM) ;
5. mesure sur place des paramètres non conservés (cf figure 2.5.6.) :
 - O₂, pH, Eh, T° et la conductivité au moyen de la cellule de contrôle 3500 ,
 - Fe²⁺ et le S²⁻_{tot} au moyen d'un spectrophotomètre de terrain ;
6. préparation sur place d'échantillons d'eau pour les analyses spécifiques : bactériologie, isotopie, blocages ioniques ... ;
7. envoi aux laboratoires pour les analyses d'eau, de gaz, bactériologiques et isotopiques .

Remarque : si le puits n'est pas éruptif le dégorgeement est réalisé au moyen d'un air-lift ou un gas-lift où l'air est remplacé par un gaz inerte comme l'azote pour ne pas perturber le fluide à prélever;

Inconvénients de la méthode :

- + opération plus lourde que la méthode classique ,
- + précipitation de minéraux pendant la remontée du fluide (perte d'information) ,
- + en cas de débit sous air-lift, il y a risque d'oxydation des constituants non conservés (H₂S, Fe²⁺ ...).

5.6.3. Conclusion

On constate que le prélèvement idéal est une opération lourde qui consiste à descendre un échantillonneur en fond de puits. Cette opération est nécessaire pour les puits en gaz et est conseillée sur les puits en eau lorsque des analyses fines ponctuelles sont recherchées (ex: étude d'impact, point zéro ... , études spécifiques ...). Par contre, le prélèvement amélioré de surface présenté ici est assez simple à mettre en oeuvre et peut servir d'exemple pour les prélèvements de routine opérés dans le cadre du contrôle de la qualité des eaux périphériques. Tous les prélèvements d'eau en surface réalisés pour ce travail l'ont été au moyen du système "amélioré". Par contre, les prélèvements d'eau en fond de puits ont fait l'objet d'un développement continu depuis le début des opérations et nous avons utilisé l'ensemble des résultats obtenus.

Figure 5.25. : Principe pour l'extraction et l'analyse terrain du fluide prélevé en fond de puits. (cellule 3500 : T°, pH, Eh, Résistivité/conductivité, Oxygène dissous; spectrophotométrie sur des échantillons d'eau : Fe²⁺ et S²⁻).

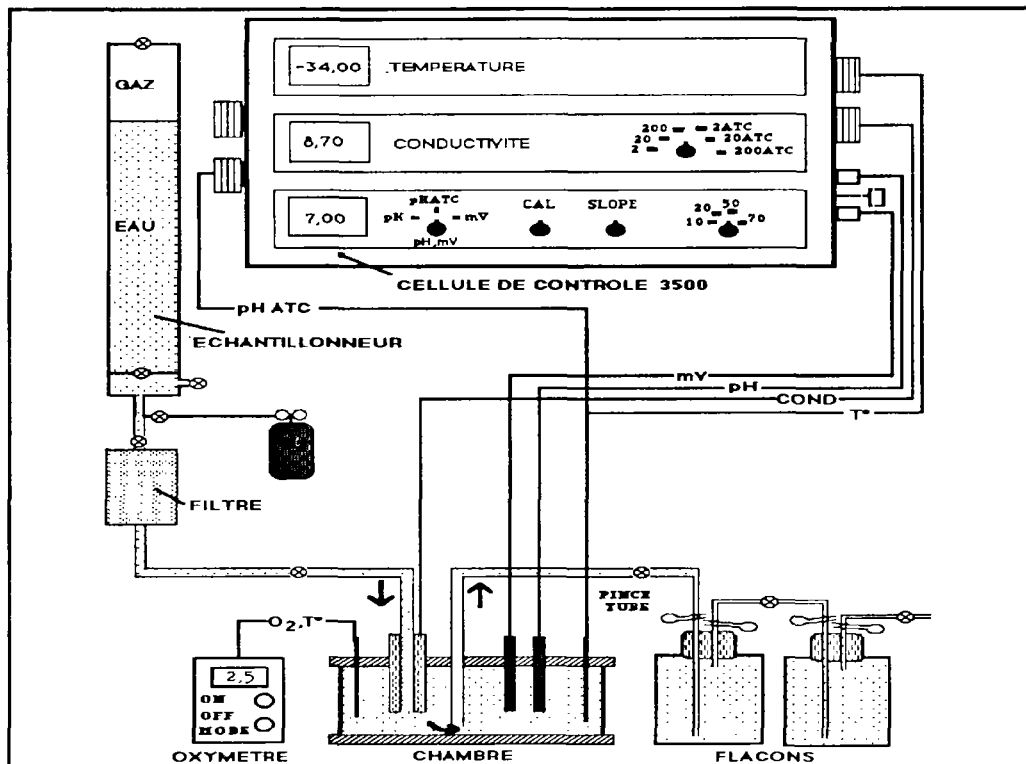


Figure 5.26. : Principe proposé pour le banc de transfert Fond/Surface (d'après Maurer et Thébaud, 1992)

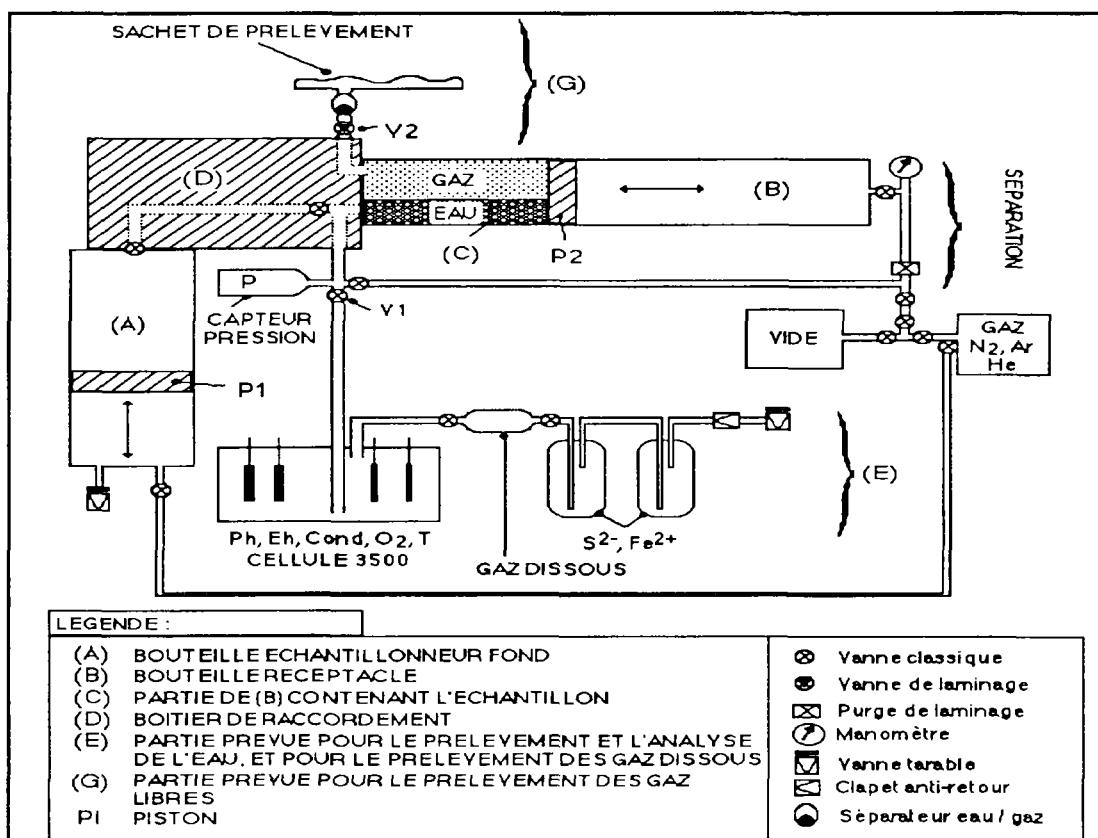


Figure 5.27. : Principe du prélèvement de fond
 Ps et Ts = pression et température de surface,
 Pf et Tf = pression et température de fond

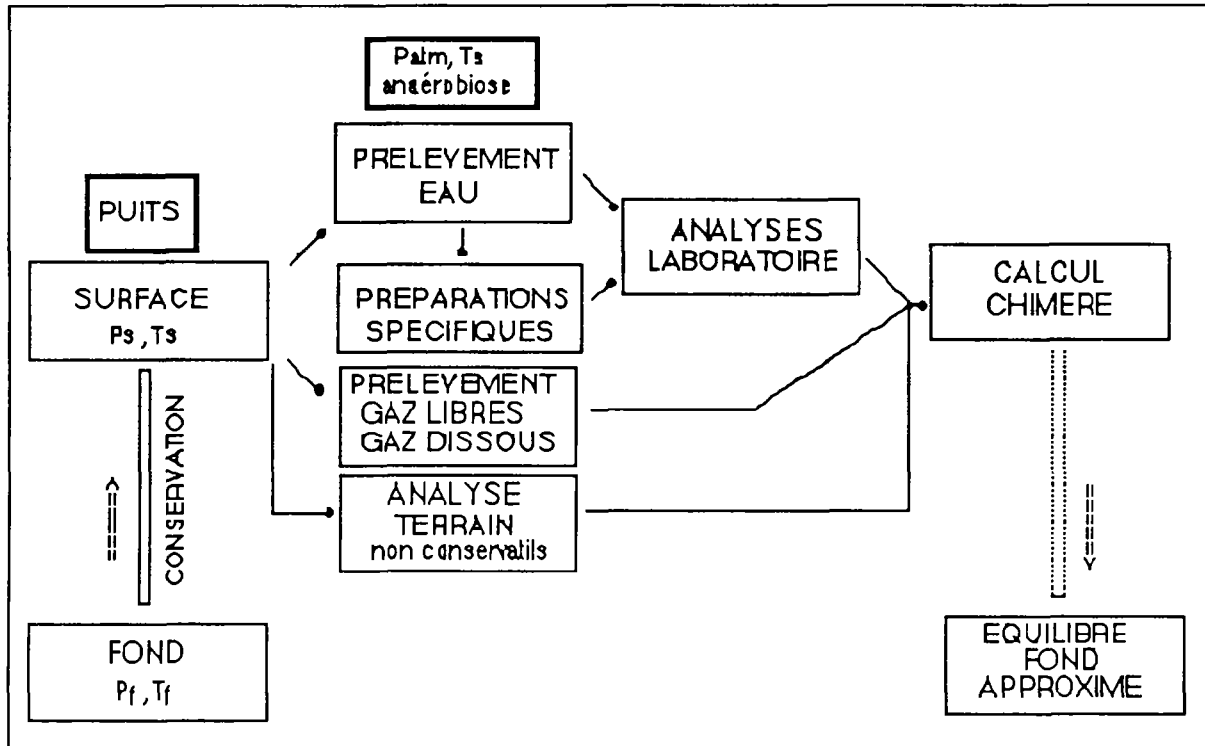
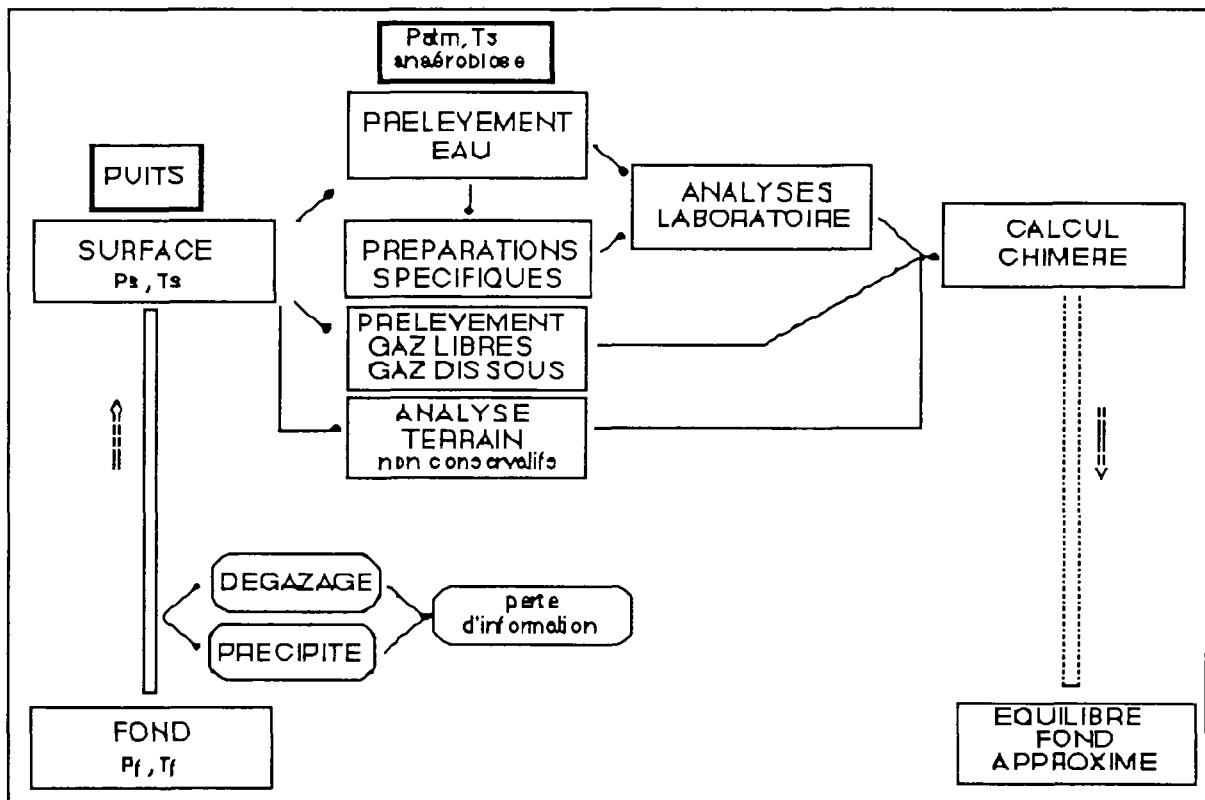


Figure 5.28. : Principe du prélèvement de surface "amélioré"



5.7. Traitement du fichier d'analyse d'eau à CHEMERY

Un fichier d'analyse des eaux de CHEMERY a été constitué dans le cadre de cette étude avec l'aide du Service Liaison Mesure et Contrôle de GDF (SLMC-DETN). Il concerne les analyses d'eaux réalisées sur les puits périphériques et d'exploitation depuis 1966, c'est-à-dire avant la mise en exploitation qui date de 1968. Ces analyses ont été effectuées par des laboratoires agréés (Ville de Paris, Ville de Blois ...).

L'information résultante a été stockée sur un tableur - Application System (AS) - installé en réseau sur IBM 3090 au centre de recherche de GDF (DETN). Parallèlement, nous avons développé un mode de traitement informatique spécifique sur AS. Ce traitement permet de trier l'information pour en retirer la partie la plus significative, et effectuer des études statistiques élémentaires ainsi que des traitements graphiques.

5.7.1. Mode de triage pour la sélection des données significatives

Le cahier des charges "analytique" est établi à partir de critères de potabilité définis pour des eaux de surface ou de subsurface. Pour ces raisons nous n'avons pas tenu compte dans l'étude statistique en composante principale d'un certain nombre de mesures considérées comme non significatives. L'étude statistique à partir des histogrammes a souligné l'intérêt que représentent certaines mesures sur le plan qualitatif. Ces variables ont été gardées pour l'étude statistique élémentaire.

Le CO_3^{2-}

Ce composé est caractéristique d'eaux relativement basiques avec absence de CO_2 libre, et, compte tenu des conditions acido-basiques de l'aquifère de CHEMERY il doit être toujours nul. Aussi, lorsqu'il est mesuré supérieur à 0, l'analyse a-t-elle été écartée, considérée comme étant perturbée par le mode de prélèvement. On a obtenu un seul échantillon où le CO_3^{2-} est supérieur à 0.

Le pH mesuré au laboratoire

Cette mesure est utile pour calculer l'équilibre de l'eau dans les conditions du laboratoire. Ce pH n'est par contre pas suffisamment représentatif des conditions en tête de puits et encore moins en fond de puits. Etant donné que le nombre de mesure du pH sur place est trop limité, nous avons été amené à choisir les échantillons présentant un pH sur place mesuré ou sinon un pH labo mesuré .

Les ions majeurs

Seules les analyses présentant une mesure de chacun des ions majeurs et une bonne balance ionique ont été sélectionnées. Il s'agit des ions : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . On obtient ainsi 358 individus représentés.

Balance ionique selon Schoeller

D'après Schoeller (1962), une analyse chimique est considérée comme fiable si le pourcentage d'erreur sur la balance ionique ne dépasse pas 5 en valeur absolue :

$$R = 100 \frac{\sum C^+ - \sum A^-}{\sum C^+ + \sum A^-} < |5|$$

où C⁺ = cation en meq/l,
A⁻ = anion en meq/l

L'oxygène dissous immédiat

Cette mesure est généralement réalisée sur place. On comprend que le contact avec l'air au moment du prélèvement classique en surface perturbe la mesure de l'oxygène dissous. On constate que les mesures sont en général positives alors que les analyses de gaz dissous significatives que nous avons réalisées montrent que les eaux de CHEMERY ne contiennent pas d'oxygène dissous. Pour ces raisons, nous n'avons pas tenu compte de la mesure de l'oxygène dissous immédiat mesuré sur place.

Le Fer

Cette mesure est effectuée au laboratoire. On constate à partir du fichier, que la valeur de la mesure du Fer est très variable dans le temps et qu'elle présente, compte tenu du mode de prélèvement, un caractère aléatoire. On constate encore que les mesures du Fe²⁺ et du Fer total (cf A4.3.2.) évoluent dans le même intervalle et qu'elles peuvent être considérées comme équivalentes. Par contre la mesure du fer ferreux n'est pas toujours réalisée et ne choisir que les échantillons présentant une analyse du Fer ou bien du fer ferreux est un critère de tri trop contraignant en terme de nombre d'individus. Toutefois, en prenant en priorité la mesure Fe²⁺ ou sinon la mesure fer, on a montré par l'étude statistique élémentaire que l'on peut considérer cette mesure comme étant d'un intérêt qualitatif.

Les sulfures

Cette mesure en général effectuée au laboratoire, avait rarement été réalisée avant cette étude, exceptée durant les premières années. On constate que les mesures du S²⁻ et de l'H₂S évoluent dans le même intervalle et qu'elles peuvent aussi être considérées comme équivalentes. En prenant alors en priorité la mesure S²⁻ ou sinon la mesure H₂S, dans une étude statistique élémentaire, on montre, comme pour le Fer, que l'on peut considérer la mesure des sulfures présente un intérêt qualitatif. Comme pour le Fer, l'analyse du sulfure n'a pas été un critère de sélection des individus.

Le CO₂ libre

Cette mesure est réalisée au laboratoire. En raison des problèmes de contact avec l'air elle est considérée comme douteuse. De plus, les concentrations ont tendance à être majorées par rapport aux autres concentrations en gaz dissous car le CO₂ est l'un des gaz dissous parmi les plus solubles. Malgré tout, l'étude statistique élémentaire montre qu'il est possible de considérer cette mesure sur le plan qualitatif.

La température

Nous n'avons pas tenu compte de la température dans l'étude statistique en raison du nombre insuffisant d'analyses présentant une mesure de la température sur le terrain et par-ce-que cette mesure sur le terrain est trop sensible aux conditions ambiantes en surface lors du prélèvement telles que la saison et le débit du fluide dans le puits.

La résistivité et la conductivité

Nous avons choisi des échantillons présentant une mesure de la résistivité ou de son inverse la conductivité .

Les ions mineurs

Nous n'avons pas tenu compte dans notre étude statistique des autres ions mineurs (Al^{3+} , Mn^{2+} , Li^{2+} , F^- , PO_4^{3-} ...) car ils présentent peu d'intérêt pour l'étude du système soufré ou carboné. Par contre, lorsque ils étaient mesurés, ils entraient dans le calcul de la balance ionique.

Notons que ces ions sont importants à connaître pour évaluer la potabilité de l'eau ou bien l'équilibre de cette eau avec la phase minérale complète.

On obtient finalement, après tous ces critères de sélection, un fichier de 296 individus.

5.7.2. Analyse statistique élémentaire

Une analyse statistique élémentaire a été réalisée à partir de ces 296 individus, sur les données suivantes : pH sur place ou laboratoire, Résistivité (Res), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Sulfure (= S^{2-} ou H_2S), Fer (= Fe^{2+} ou Fer), CO_2 libre .

5.7.2.1. Histogrammes des valeurs

Deux types d'histogrammes ont été réalisés sur chacune des 11 variables, à partir des 296 individus et des données non nulles : un histogramme sur les valeurs brutes exprimées en mM/l et un histogramme sur les rapports au Cl^- , où les ions sont exprimés en meq/l et les espèces non ioniques en mM/l (ces rapports sont multipliés par mille pour des questions de lisibilité) (cf A2.1., figures A2.1. à A2.3.). Le fait de rapporter les ions au Cl^- permet de s'affranchir des effets de dilution car l'ion Cl^- est un ion conservé (stable) (Matray, 1988). Les moyennes apparentes sont lues sur l'histogramme des valeurs brutes ou calculées à partir de la moyenne du chlorure quand les moyennes statistiques sont sans signification réelle (distribution non normale).

pHspl	- L'histogramme des 122 valeurs brutes non nulles, montre que la distribution n'est pas normale et est "tirée" vers la droite. La moyenne apparente est de l'ordre de 7,3.
Cl^-	- L'histogramme des 296 valeurs brutes non nulles montre un étalement important et une moyenne apparente d'environ 43,2 mM/l (1 meq/l de Cl^- = 1 mM/l de Cl^-).
Ca^{2+}	- Les deux histogrammes montrent une distribution pratiquement bimodale. On obtient donc deux types d'eaux, le premier étant peu représenté avec une moyenne apparente de 0,35 mM/l et le deuxième plus important avec une moyenne apparente de 1,6 mM/l. La moyenne globale est d'environ 1,5 mM/l.
Mg^{2+}	- Les deux histogrammes montrent une distribution proche de la normale avec une moyenne statistique autour de 0,88 mM/l et un écart type de 0,26 mM/l.
Na^+	- L'histogramme des rapports au Cl^- ramène la distribution près de la normale avec une moyenne statistique de 1547,1, soit 66,8 mM/l de sodium, et un écart type de 152,8.
K^+	- L'histogramme des rapports au Cl^- ramène la distribution près de la normale avec une moyenne statistique d'environ 27,24, soit 1,18 mM/l de potassium, et un écart type de 8,25 pour le rapport au Cl^- .
HCO_3^-	- Les deux histogrammes montrent une distribution bimodale avec deux groupes d'eaux bien représentés et plus ou moins carbonatés. On observe

SO ₄ ²⁻	aussi une tendance générale qui "tire" les valeurs vers la droite. La moyenne apparente de l'ensemble est d'environ 11,3 mM/l. - Les deux histogrammes montrent une distribution assez proche de la normale avec une moyenne statistique autour de 9,8 mM/l et un écart type de 2,3 mM/l.
S ²⁻	- Nous avons pris les valeurs non nulles de S ²⁻ et sinon les valeurs non nulles de H ₂ S quand elles existent. Les deux histogrammes montrent une distribution de type log normal, l'ensemble des valeurs étant groupé à gauche autour d'une moyenne apparente d'environ 0,02 mM/l et "tiré" vers la droite.
Fe ²⁺	- Nous avons pris les valeurs non nulles de Fe ²⁺ et sinon les valeurs non nulles de Fer quand elles existent. Les deux histogrammes montrent une distribution de type log normal avec l'ensemble des valeurs groupées à gauche autour d'une moyenne apparente de 0,082 mM/l et "tiré" vers la droite.
SiO ₂	- Les deux histogrammes montrent une distribution assez proche de la normale avec une moyenne statistique autour de 0,375 mM/l et un écart type de 0,14 mM/l.
CO ₂ libre	- Les deux histogrammes montrent une distribution très étalée autour d'une moyenne apparente d'environ 0,95 mM/l mais sans réelle signification statistique.

Conclusions

Le principe que nous avons adopté, à savoir de rapporter les espèces chimiques dissoutes au Cl⁻ est significatif dans tous les cas. On note certains comportements particuliers comme celui du calcium et du bicarbonate avec une distribution bimodale. Les sulfures et le fer ferreux montrent une distribution log normale qui indique que la mesure est un minorant sans doute lié au mode de prélèvement. Il est envisageable que les teneurs en sulfures et en fer ferreux sont, ou ont été, en réalité plus importantes. Le CO₂ présentent une distribution très différente de la normale sans doute aussi liée aux problèmes de mode de prélèvement classique. 81 % de la salinité est expliquée par le couple (Na⁺, Cl⁻) ; (respectivement 49 et 32 %). Le reste de la salinité est expliquée par (HCO₃⁻ 8.4 %; SO₄²⁻, 7.3 %; Ca²⁺, 1.2 %; K⁺, 0.9 % et Mg²⁺, 0.7 %).

Tableau 5.4. : Composition moyenne de l'eau de stockage de CHEMERY

Variable	valeur	unité	Variable	valeur	unité
pH spl	7,30		SO ₄ ²⁻	9,80	mM/l
Ca ²⁺	1,50	mM/l	S ²⁻	0,02	"
Mg ²⁺	0,88	"	Fe ²⁺	0,08	"
Na ⁺	66,80	"	SiO ₂	0,38	"
K ⁺	1,18	"	CO ₂	0,95	"
Cl ⁻	43,21	"			
HCO ₃ ⁻	11,30	"			

5.7.2.2. Matrice des corrélations linéaires

La matrice des corrélations linéaires a été calculée à partir des logarithmes décimaux des valeurs significatives (non nulles) rapportées au Cl⁻ (Tableau 5.5.). Cette matrice a été réalisée sur des couples de variables plus ou moins bien représentées en nombre d'individus (Tableaux 5.6. et 5.7.). En considérant les coefficients de corrélation linéaires supérieurs à 0,3 comme représentatifs, on constate les résultats suivants :

Tableau 5.5. : Matrice de corrélations réalisée à partir du fichier d'analyse des eaux périphériques de CHEMERY

Variable	signe de corrélation	Variables (par ordre de corrélation décroissant)
pHspl	(-)	Ca/Cl > Mg/Cl > Fe/Cl > SiO ₂ /Cl > SO ₄ /Cl > CO ₂ /Cl
Res	(-)	Cl
Cl	(-)	HCO ₃ /Cl > Na/Cl > SO ₄ /Cl
pHspl	(+)	S ₂ /Cl
Na/Cl	(+)	CO ₂ /Cl

Conclusions

- + Les phénomènes de variation d'acidité expliquent à eux seuls les bonnes corrélations entre (Ca, Mg, Fe₂, SiO₂, SO₄ et CO₂), ainsi que les variations de teneurs en sulfures (S²⁻). Ces relations sont naturelles et expliquent les histogrammes observés.
- + Ce qui est plus étonnant, est l'absence de corrélation entre le bicarbonate (HCO₃) et l'ensemble (pHspl, Ca, Mg et CO₂) : on observe en effet un faible coefficient de corrélation entre HCO₃ et pHspl (= 0,217). Par contre on observe un faible coefficient de corrélation positif entre le bicarbonate et le sulfate (0,341).
- + L'anti-corrélation entre (Cl) et (Res) est normale, elle provient des phénomènes de variation de minéralisation.
- + Sur cette base, on peut penser que l'anti-corrélation entre (Cl) et (HCO₃/Cl, Na/Cl, SO₄/Cl) provient de phénomènes de mélanges entre des fluides de salinités différentes.

Tableau 5.6. : Matrice des corrélations linéaires (Keuper CHEMERY)

	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄	S ²⁻	Fe ²⁺	SiO ₂	Res	pHspl	CO ₂
Ca	1000												
Mg	596	1000											
Na	-84	34	1000										
K	-110	65	210	1000									
Cl	58	-86	-590	-261	1000								
HCO ₃	-45	-12	599	205	-643	1000							
SO ₄	222	366	773	238	-485	341	1000						
S ²⁻	-242	-142	168	27	-150	193	137	1000					
Fe ²⁺	660	432	0	101	-22	-20	231	-127	1000				
SiO ₂	548	395	153	-72	-278	294	254	-18	278	1000			
Res	-44	-0	190	156	-523	200	169	119	50	101	1000		
pHspl	-721	-609	0	185	-225	217	-306	368	-533	-482	128	1000	
CO ₂	156	-34	317	0	-25	-60	330	52	150	-68	72	-302	1000

Tableau 5.7. : Nombres d'Individus par couple (Keuper CHEMERY)

	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄	S ²⁻	Fe ²⁺	SiO ₂	Res	pHspl	CO ₂
Ca	294												
Mg	294	294											
Na	294	294	296										
K	294	294	296	296									
Cl	294	294	296	296	296								
HCO ₃	293	293	293	293	293	293							
SO ₄	294	294	296	296	296	293	296						
S ²⁻	196	196	196	196	196	195	196	196					
Fe ²⁺	276	276	277	277	277	275	277	194	277				
SiO ₂	228	228	228	228	228	228	228	147	226	228			
Res	279	279	281	281	281	279	281	195	276	228	281		
pHspl	122	122	122	122	122	122	122	64	106	105	108	122	
CO ₂	184	184	184	184	184	184	184	123	183	176	184	69	184

5.7.3. Analyses en composantes principales

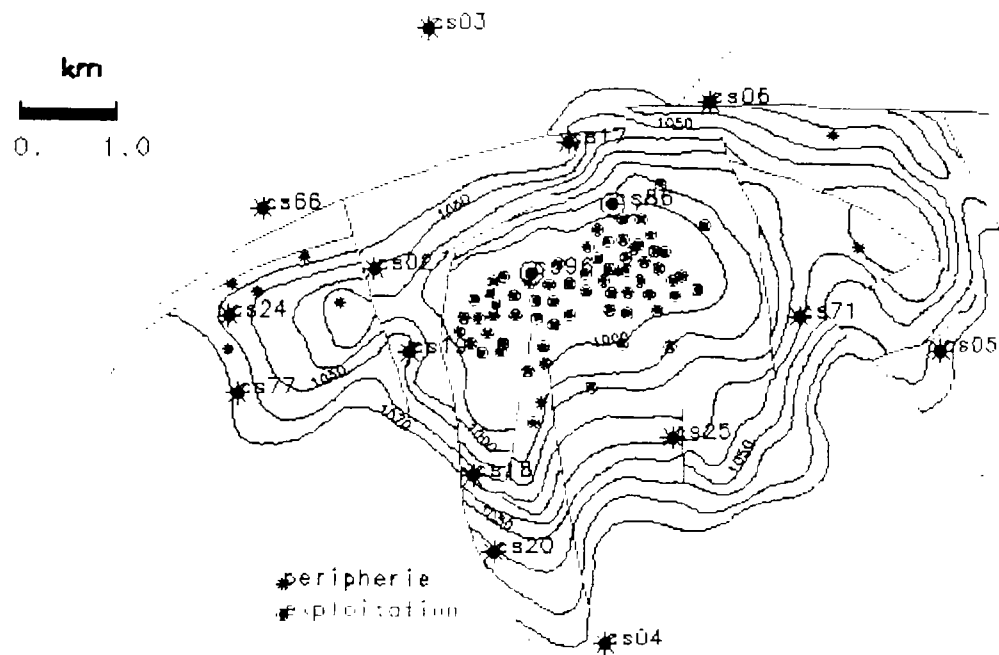
Deux analyses statistiques en composantes principales ont été faites à partir du fichier d'analyse des eaux de CHEMERY (ACP1 & ACP2). Ces analyses ont été réalisées en considérant les logarithmes décimaux des variables significatives de ce fichier (Annexe II.2.) :

pH (= pHspl ou pH labo), Res, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻

Pour les besoins de cette étude, le logiciel de statistique EDA a été utilisé en association avec M Boularan du DEGIMA (DETN).

Une fois les données triées selon les critères que nous avons choisis, il reste 305 individus représentant des puits échantillonnés depuis 1968. Une première ACP est effectuée sur l'ensemble de ces individus avec une représentation par variables et par puits. Une seconde ACP est effectuée sur les puits Cs5 et Cs17 (cf figure 5.29.) correspondant au maximum d'individus parmi les puits avec une représentation par variables et par classes de Stock fond obtenues à partir des journaux de bord AS (TJDB). Ce Stock fond varie de 0 à environ 50 million de m³.

Figure 5.29. : Localisation des puits de contrôle de CHEMERY



5.7.3.1. ACP 1 (ensemble des eaux de stockage)

* 10 Variables = {pH, Res, Ca, Mg, Na, K, Cl, HCO₃, SO₄, SiO₂ (Sil)}

* 305 individus

Valeurs propres et pourcentages d'explication cum%

Dim	Valeur propre	% Var	% Cum	Progression
1	3.8027400	38.03%	38.03%	●●●●●●
2	1.9987880	19.99%	58.02%	●●●●●●●●
3	1.0402850	10.40%	68.42%	●●●●●●●●●●
4	0.7881290	7.88%	76.30%	●●●●●●●●●●●●
5	0.7390279	7.39%	83.69%	●●●●●●●●●●●●●●
6	0.5484721	5.48%	89.17%	●●●●●●●●●●●●●●●●
7	0.4213461	4.21%	93.39%	●●●●●●●●●●●●●●●●●●
8	0.2764736	2.76%	96.15%	●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●

Coordonnées des variables sur les axes principaux

Axe	Dim01	Dim02	Dim03	Dim04 (n°)	Axe	Dim01	Dim02	Dim03	Dim04 (n°)
Axe 1					Axe 2				
Na	<u>-0.8</u>	0.5	-0.1	0.1 (5)	Ca	-0.7	<u>-0.6</u>		0.1 (3)
Cl	<u>-0.7</u>	0.4	-0.1	0.4 (7)	sil	-0.4	<u>-0.6</u>	0.4	0.1 (10)
Ca	<u>-0.7</u>	-0.6		0.1 (3)	rés	0.8	-0.4	-0.2	-0.2 (2)
Mg	<u>-0.7</u>	-0.4	-0.3	-0.1 (4)	Mg	-0.7	-0.4	-0.3	-0.1 (4)
K	-0.4	0.5	-0.4	-0.2 (6)	Cl	-0.7	0.4	-0.1	0.4 (7)
HCO3	-0.3	0.3	0.8	-0.3 (8)	Na	-0.8	<u>0.5</u>	-0.1	0.1 (5)
pH	<u>0.6</u>	0.5		(1)	K	-0.4	<u>0.5</u>	-0.4	-0.2 (6)
rés	<u>0.8</u>	-0.4	-0.2	-0.2 (2)	pH	0.6	<u>0.5</u>		(1)
	Dim01	Dim02	Dim03	Dim04 (n°)		Dim01	Dim02	Dim03	Dim04 (n°)
Axe 3					Axe 4				
K	-0.4	0.5	-0.4	-0.2 (6)	SO4	-0.6		-0.2	<u>-0.7</u> (9)
Mg	-0.7	-0.4	-0.3	-0.1 (4)	HCO3	-0.3	0.3	0.8	-0.3 (8)
rés	0.8	-0.4	-0.2	-0.2 (2)	rés	0.8	-0.4	-0.2	-0.2 (2)
SO4	-0.6		-0.2	-0.7 (9)	K	-0.4	0.5	-0.4	-0.2 (6)
pH	0.6	0.5		(1)	sil	-0.4	-0.6	0.4	0.1 (10)
Ca	-0.7	-0.6		0.1 (3)	Ca	-0.7	-0.6		0.1 (3)
sil	-0.4	-0.6	0.4	0.1 (10)	Na	-0.8	0.5	-0.1	0.1 (5)
HCO3	-0.3	0.3	<u>0.8</u>	-0.3 (8)	Cl	-0.7	0.4	-0.1	0.4 (7)

Représentation par variables

Les figures associées sont les figures 5.30. à 5.35. :

Axes (figures)	% explication	Commentaires
F1 (5.30.)	38	Axe de minéralisation essentiellement marqué par les espèces Na, Cl, Ca, Mg et SO ₄ .
F2 (5.31.)	20	Axe de dispersion opposant les eaux basiques, potassiques, chlorurées et sodiques, avec des eaux acides, siliceuses et calcitiques .
On constate alors que l'on peut construire deux axes F'1 et F'2 à partir des axes principaux F1 et F2 :		
F'1 (5.32.)		Axe correspondant à une rotation de -35° de F1 et opposant les pôles (Resistivité) et (Na + Cl) qui caractérise des eaux plus ou moins salées.
F'2 (5.33.)		Axe correspondant à une rotation de 45° de F1 opposant les pôles (pH) et (Ca, Mg, Sil).
F3 (5.34.)	10,4	Axe de dispersion du nuage par le bicarbonate (coordonnée du HCO ₃ ⁻ égale à 0,8) .
F4 (5.35.)	7,9	Axe de dispersion du nuage par le sulfate. Celui-ci, avec une coordonnée de -0,7, semble bien représenté sur F3.

A première vue, on constate deux types de phénomènes dans ces eaux :

- des phénomènes naturels avec un poids statistique important (58 % d'explication cumulée): le premier est majeur et concerne leur différenciation par la salinité, le second concerne la différenciation des eaux par leur acidité .
- des phénomènes statistiques particuliers : une dispersion des individus par les carbonates avec un poids statistique de 10 % et une dispersion des individus par le sulfate avec un poids statistique de 8 % .

Figure 5.30. : ACP1, représentation par variables sur les axes 1 et 2

Scale X=(-0.762252,0.753708) Y=(-0.588196,0.537211)

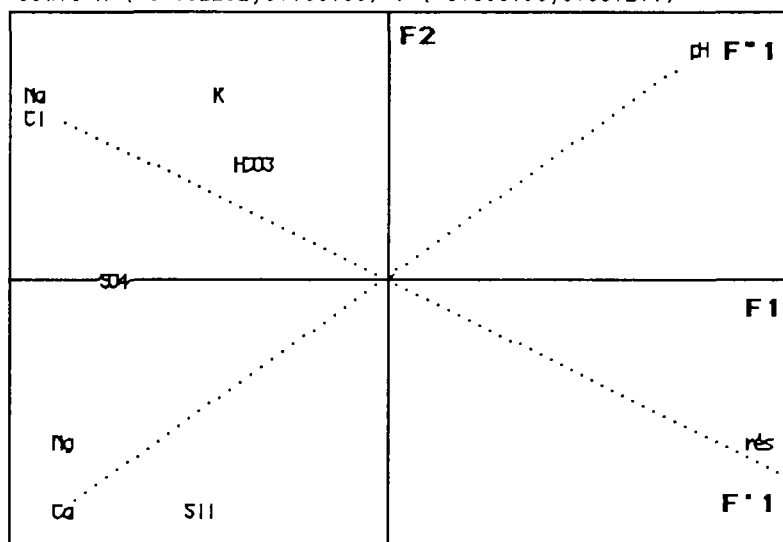


Figure 5.31. : ACP1, représentation par variables sur les axes 1 et 3

Scale X=(-0.762252,0.753708) Y=(-0.361434,0.785746)

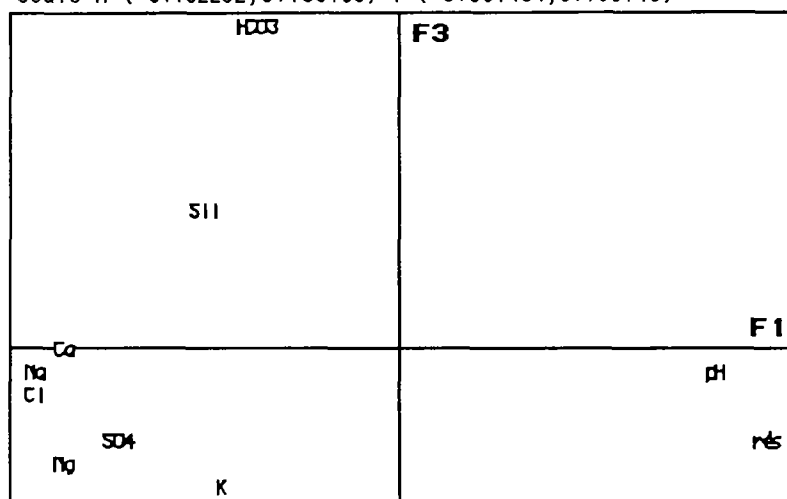


Figure 5.32. : ACP1, représentation par variables sur les axes 1 et 4

Scale X=(-0.762252,0.753708) Y=(-0.683925,0.357710)

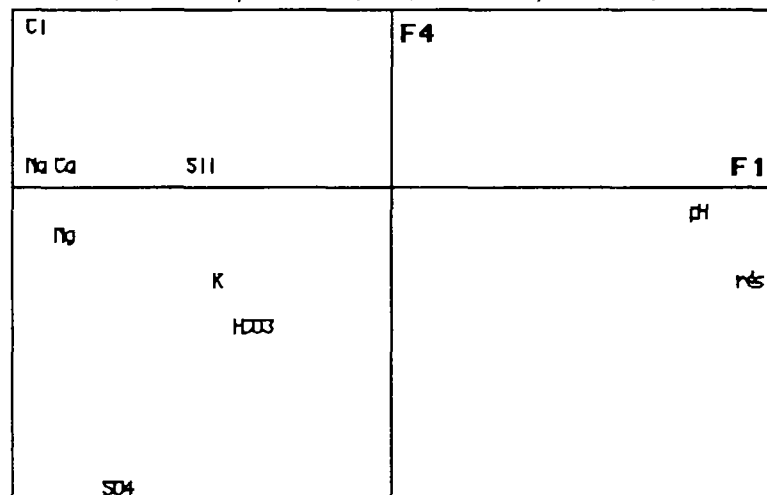


Figure 5.33. : ACP1, représentation par variables sur les axes 2 et 3

Scale X=(-0.588196,0.537211) Y=(-0.361434,0.785746)

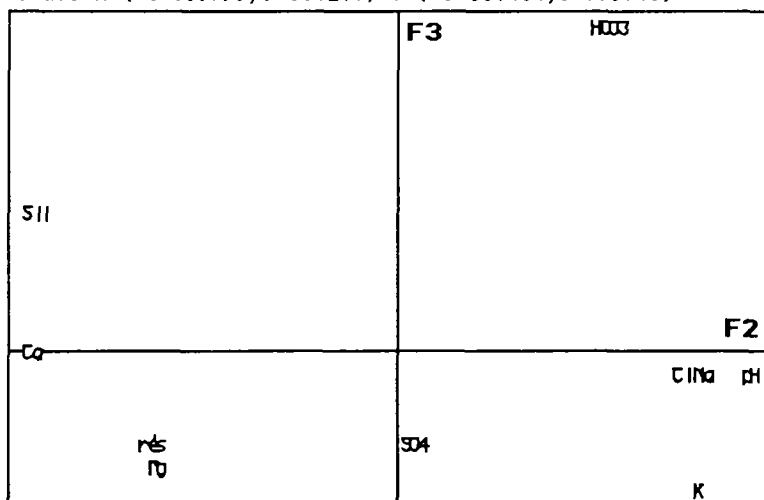


Figure 5.34. : 4 : ACP1, représentation par variables sur les axes 2 et 4
 Scale X=(-0.588196,0.537211) Y=(-0.683925,0.357710)

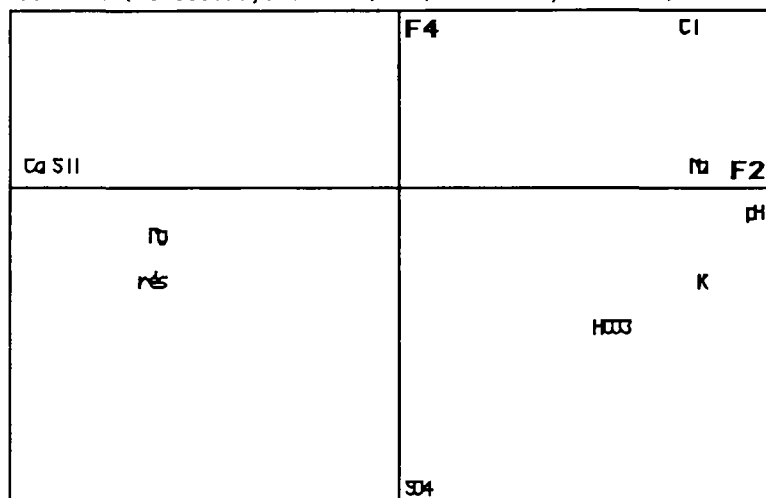
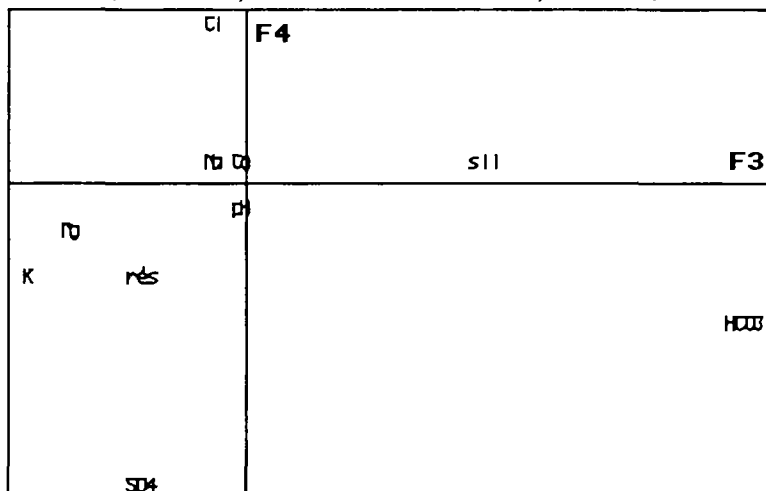


Figure 5.35. : ACP1, représentation par variables sur les axes 3 et 4
 Scale X=(-0.361434,0.785746) Y=(-0.683925,0.357710)



Représentation par puits

Les figures se rapportant aux couples d'axes F2F3, F2F4 et F3F4 se trouvent en annexe II.2. .

AXES figures	COMMENTAIRES
<u>F1F2</u> 5.36.	On observe le long de l'axe F1, mais surtout selon F'1, une différenciation de la minéralisation par zones géographiques, avec, par ordre croissant, le Sud, l'Ouest, le Nord et l'Est. Ce gradient correspond à l'écoulement naturel dans l'aquifère de stockage. L'axe F'1 oppose un pôle basique associé aux faibles teneurs en calcium et en magnésium avec un pôle plus acide, plus riche en calcium, magnésium et silice.
<u>F1F3</u> 5.37.	On retrouve la différenciation des eaux par la minéralisation associée à l'axe F1. F3 qui disperse le nuage par le bicarbonate. On retrouve aussi la non-corrélation entre HCO_3^- et Ca^{2+} et Mg^{2+} et on observe que certaines teneurs faibles en bicarbonate sont associées à des pH basiques.
<u>F1F4</u> 5.38.	Le nuage de points est très peu dispersé par le sulfate. En réalité un seul point (puits 4) tire le système vers les faibles teneurs en sulfate. Autrement le nuage est dans son ensemble bien réparti par puits au centre du repère.
<u>F2F3</u> A2.4.	L'axe F2 sépare les eaux acides, calcitiques et siliceuses, des eaux basiques, chlorurées, sodiques et potassiques. Le nuage de point reste centré sur cet axe, avec une différenciation par zones : le Nord et l'Est sont plus chlorurés et le Sud est plus siliceux et calcitique. Par contre, on retrouve la dispersion par les carbonates et on confirme que la carbonatation est indépendante de l'ensemble Ca et Mg et pH acides.
<u>F2F4</u> A2.5.	La différenciation entre le pôle (Ca^{2+} , SiO_2) et le pôle (pH, Na^+ , Cl^- , K^+) est confirmée sur F2. Certains puits sont ponctuellement tirés vers le pôle Cl^- (Cs20, 18, 3 ...). On confirme que le nuage reste centré sur le repère tout en étant légèrement tiré par F4 vers les faibles teneurs en sulfate.
<u>F3F4</u> A2.6.	On confirme le peu d'influence du sulfate sur le nuage de points, qui est par contre dispersé par le bicarbonate le long de l'axe F3. Cette dispersion semble anarchique car elle ne respecte pas le gradient naturel de minéralisation.

Figure .5.36.: ACP1, représentation par puits sur les axes 1 et 2

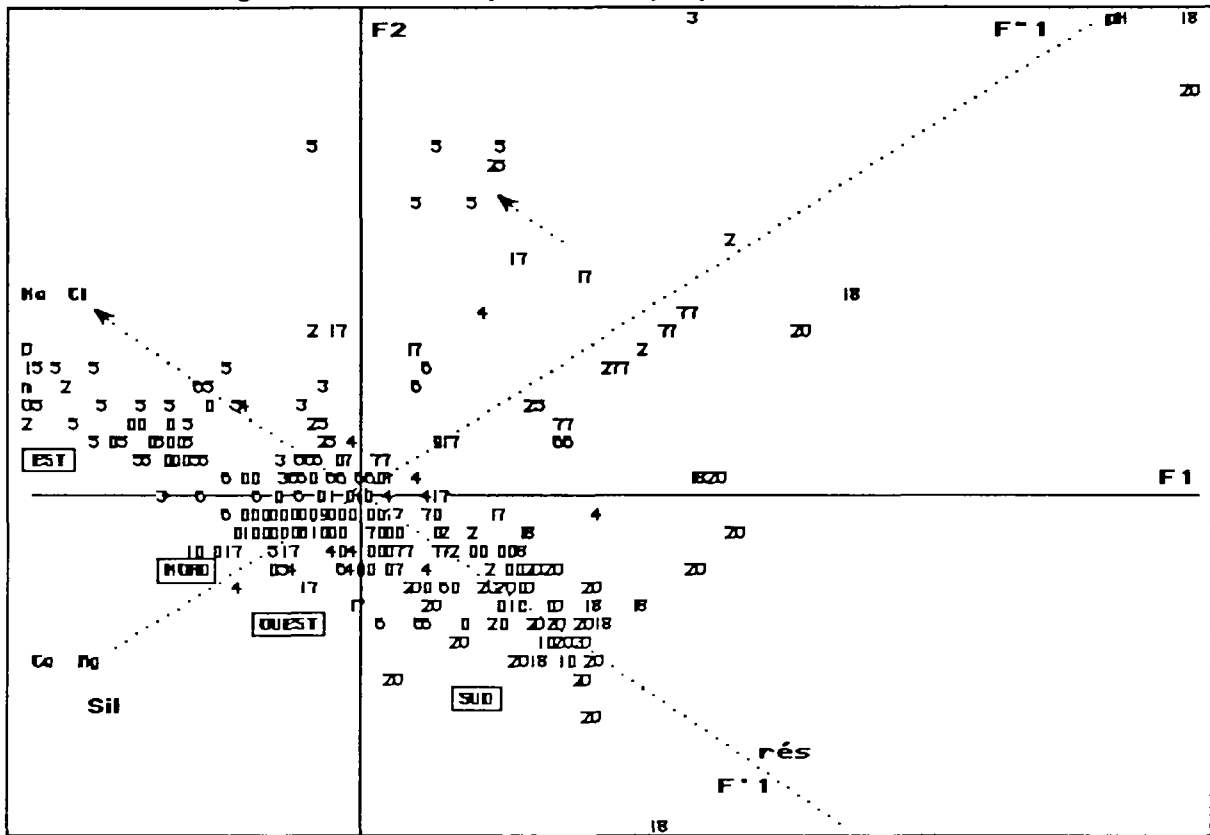


Figure .5.37.: ACP1, représentation par puits sur les axes 1 et 3

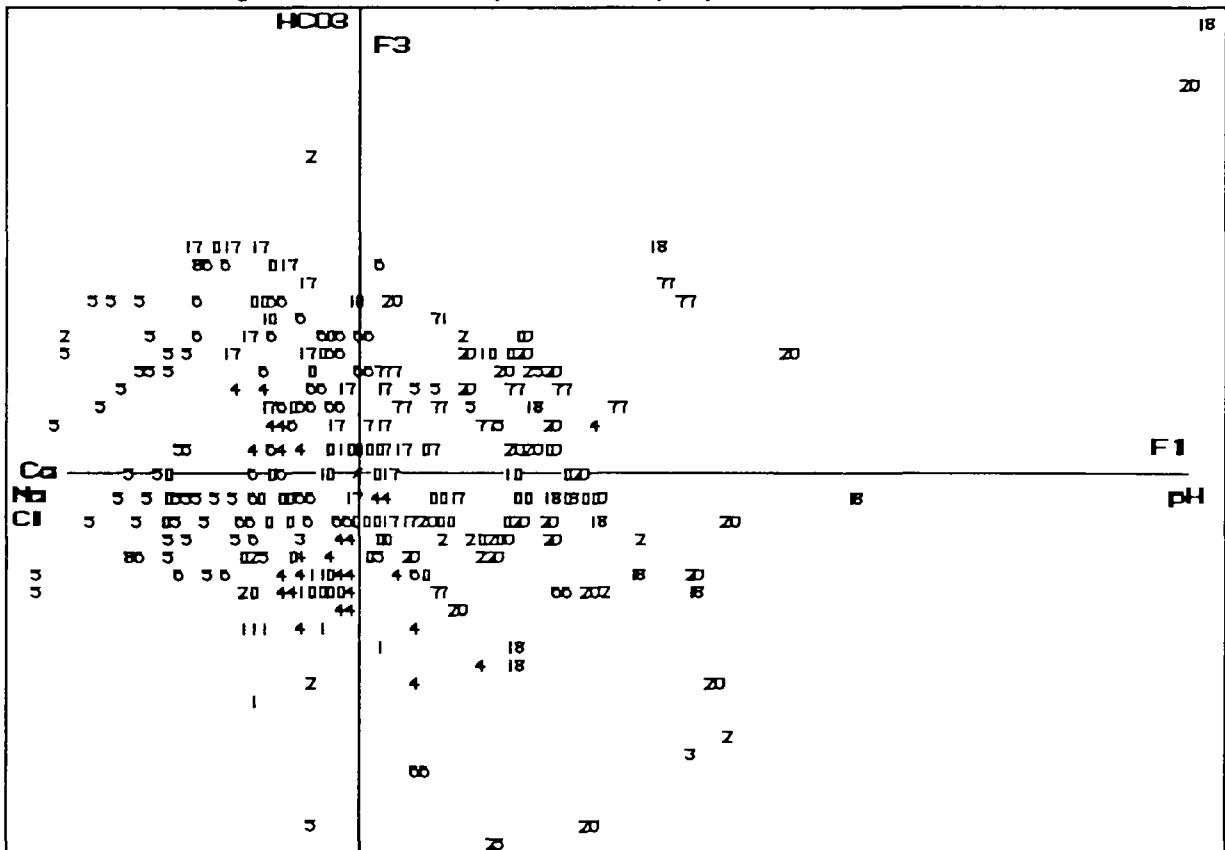
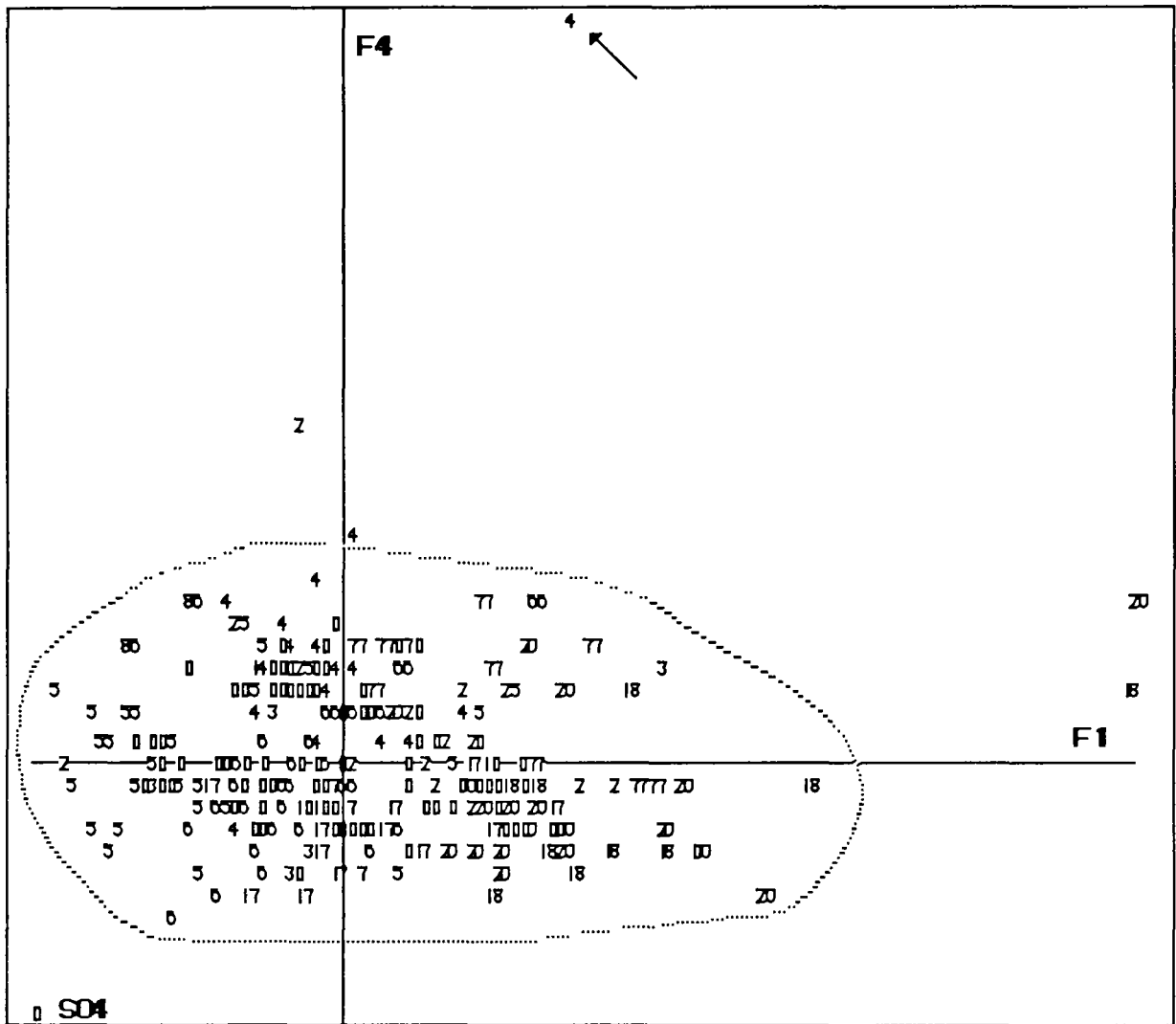


Figure .538. : ACP1, représentation par puits sur les axes 1 et 4



5.7.3.2. ACP 2 (puits Cs5 et 17)

* 10 Variables = {pH, Res, Ca, Mg, Na, K, Cl, HCO₃, SO₄, SiO₂ (Sil)}

* 92 individus

Valeurs propres explication cum%

Component	Value	Explication (%)	Cumulative (%)	Visual Representation
1	3.2251050	32.25%	32.25%	●●●●●●
2	2.0711740	20.71%	52.96%	●●●●●●●●
3	1.4051540	14.05%	67.01%	●●●●●●●●●●
4	0.8225516	8.23%	75.24%	●●●●●●●●●●●●
5	0.6621269	6.62%	81.86%	●●●●●●●●●●●●●●
6	0.5980230	5.98%	87.84%	●●●●●●●●●●●●●●●●
7	0.5620753	5.62%	93.46%	●●●●●●●●●●●●●●●●●●
8	0.2726884	2.73%	96.19%	●●●●●●●●●●●●●●●●●●●●

Coordonnées des variables sur les axes principaux

	Dim01	Dim02	Dim03	Dim04 (n°)		Dim01	Dim02	Dim03	Dim04 (n°)
Axe 1					Axe 2				
rés	<u>-0.7</u>	0.2	0.4	(2)	pH	-0.6	<u>-0.5</u>	-0.2	0.3 (1)
pH	<u>-0.6</u>	-0.5	-0.2	0.3 (1)	Na	0.8	-0.4	0.3	0.2 (5)
sil	0.1	0.6	-0.1	0.7 (10)	cl	0.8	-0.3	-0.2	0.3 (7)
HC03	0.2	0.2	-0.8	-0.1 (8)	K	0.6	-0.3	-0.2	-0.3 (6)
Ca	<u>0.6</u>	0.7	0.1	-0.1 (3)	HC03	0.2	0.2	-0.8	-0.1 (8)
SO4	<u>0.6</u>	-0.1	0.5	0.1 (9)	sil	0.1	<u>0.6</u>	-0.1	0.7 (10)
cl	<u>0.8</u>	-0.3	-0.2	0.3 (7)	Ca	0.6	<u>0.7</u>	0.1	-0.1 (3)
Na	<u>0.8</u>	-0.4	0.3	0.2 (5)	Mg	0.3	<u>0.7</u>	0.1	-0.1 (4)
Axe 3					Axe 4				
HC03	0.2	0.2	<u>-0.8</u>	-0.1 (8)	K	0.6	-0.3	-0.2	-0.3 (6)
K	0.6	-0.3	-0.2	-0.3 (6)	Ca	0.6	0.7	0.1	-0.1 (3)
cl	0.8	-0.3	-0.2	0.3 (7)	Mg	0.3	0.7	0.1	-0.1 (4)
pH	-0.6	-0.5	-0.2	0.3 (1)	HC03	0.2	0.2	-0.8	-0.1 (8)
Mg	0.3	0.7	0.1	-0.1 (4)	Na	0.8	-0.4	0.3	0.2 (5)
Na	0.8	-0.4	0.3	0.2 (5)	pH	-0.6	-0.5	-0.2	0.3 (1)
rés	-0.7	0.2	0.4	(2)	cl	0.8	-0.3	-0.2	0.3 (7)
SO4	0.6	-0.1	<u>0.5</u>	0.1 (9)	sil	0.1	0.6	-0.1	<u>0.7</u> (10)

Représentation par variables

On retrouve les mêmes phénomènes statistiques que dans l'ACP1 .

Axe (figure)	% explication	Commentaires
F1 (5.39.)	32,2	Axe de minéralisation opposant les espèces (Na, Cl, Ca, Mg) aux variables (Res + pH) .
F2 (5.40.)	20,7	Axe de dispersion opposant les espèces (Ca, Mg, Sil) au pôle basique (pH) .
F3 (5.41.)	14	Axe de dispersion du nuage opposant (SO ₄) et (HCO ₃). Cependant le sulfate a peu de signification, avec une coordonnée de 0,5 sur l'axe F3, par rapport à celle du bicarbonate qui est de -0,8 .
F4	8,2	Axe de dispersion du nuage par la silice . Ce phénomène est naturel pour un aquifère gréseux.

Figure 5.39. : ACP2, représentation par variables sur les axes 1 et 2
 Scale X=(-0.732585, 0.759607) Y=(-0.488169, 0.692798)

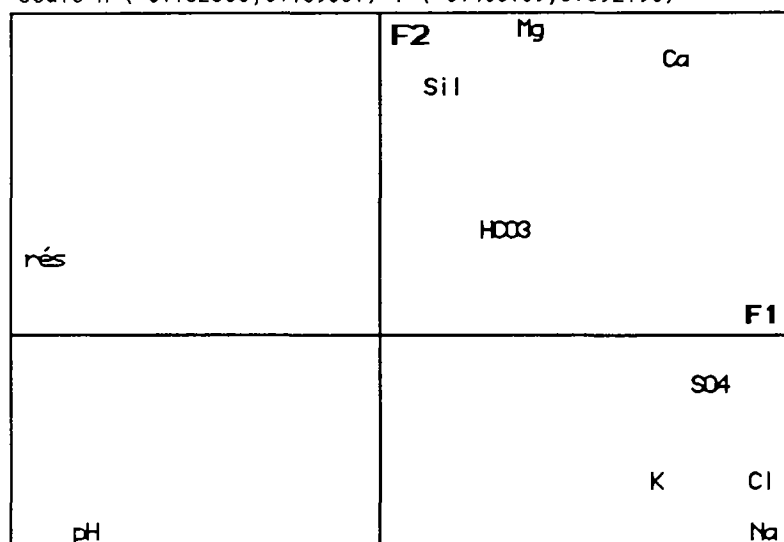


Figure 5.40. : ACP2, représentation par variables sur les axes 1 et 3
 Scale X=(-0.732585, 0.759607) Y=(-0.815928, 0.504839)

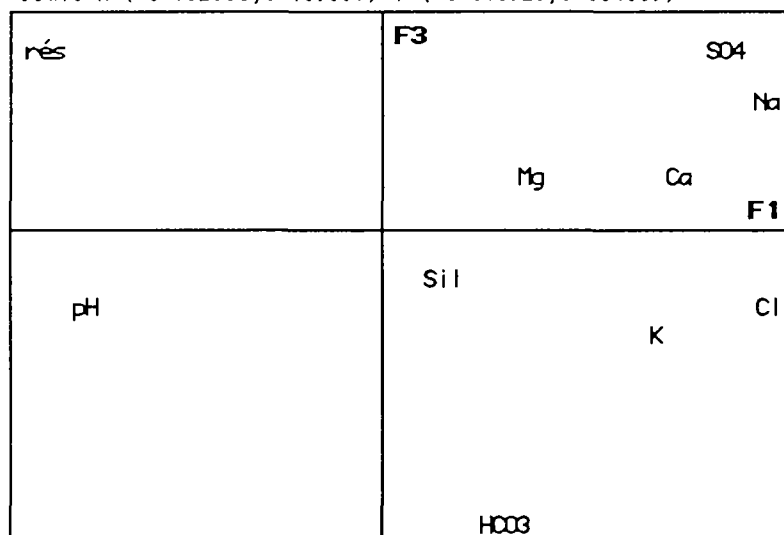
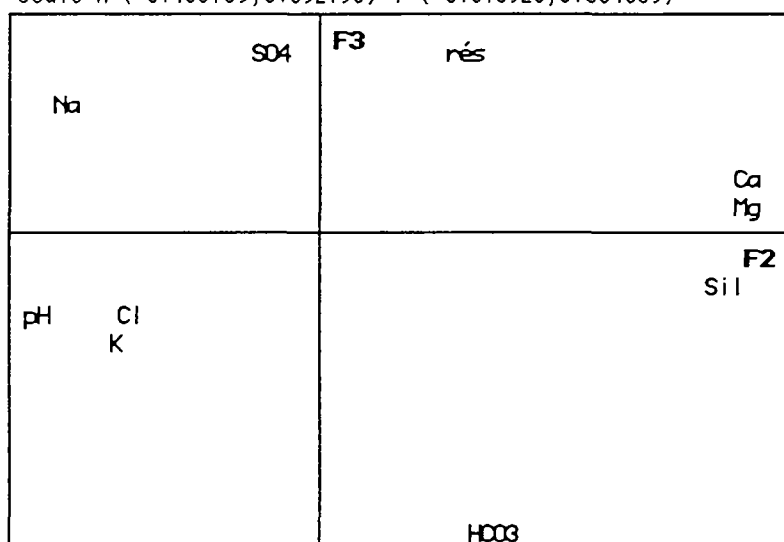


Figure 5.41. : ACP2, représentation par variables sur les axes 2 et 3
 Scale X=(-0.488169, 0.692798) Y=(-0.815928, 0.504839)



Représentation par classes de Stock fond

6 classes de stock fond ont été constituées représentant des stocks de 0 à 50 millions de m³ de gaz. Ces stocks caractérisent l'évolution de la bulle de gaz depuis 1968.

AXE figures	COMMENTAIRES
<u>F1F2</u> 5.42.	<p>L'axe F1 correspond toujours à un axe de minéralisation. Il sépare le puits Cs5, nettement plus minéralisé, du puits Cs17. On retrouve aussi une dispersion associée à l'acidité que nous avons sur l'axe Fⁿ1 de l'ACP1.</p> <p>L'augmentation de Stock, mis à part quelques individus au pôle basique, est associée avec une acidification générale qui induit une mise en solution de calcite et de magnésium. Sur le Cs17 on observe aussi des concentrations plus importantes en silice. L'ensemble est associé à une baisse de la résistivité.</p>
<u>F1F3</u> 5.43.	<p>On retrouve le long de l'axe F1 un système qui oppose le puits Cs5 au Cs17 moins minéralisé. L'axe F3 oppose les eaux carbonatées aux eaux sulfatées. On observe l'existence de seulement deux points à fortes concentrations en sulfate (classe 3) situés au Nord-Est du diagramme. C'est ce qui explique la mauvaise représentation du sulfate sur l'axe. Autrement, les eaux sont regroupées par puits et en deux groupes de Stocks fonds séparés par la valeur seuil de 31 hm³. Celle-ci correspond à la limite entre les classes 4 et 5 des stocks fonds. Les stocks fonds supérieurs à 31 hm³ sont très dispersés dans la partie sud du repère et correspondent nettement à des eaux carbonatées.</p>
<u>F2F3</u> 5.44.	<p>F2 reste un axe de dispersion par l'acidité, avec un pôle basique et un pôle (Ca²⁺, Mg²⁺, SiO₂), les eaux basiques étant peu nombreuses.</p> <p>F3 montre encore que les Stocks fonds supérieurs à 31 hm³ sont carbonatés.</p>

Figure 5.42. : ACP2, représentation par classes de stocks sur les Axes 1 et 2

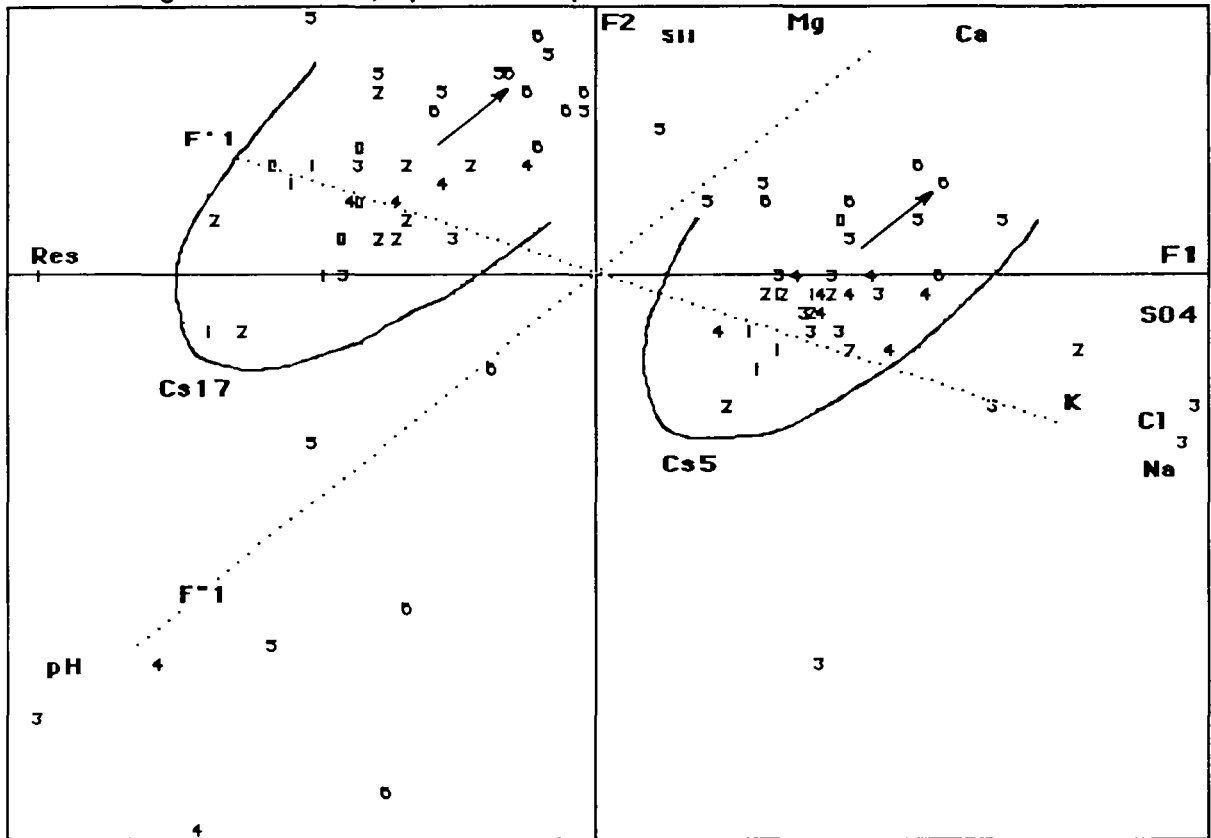


Figure 5.43. : ACP2, représentation par classes de stocks sur les Axes 1 et 3

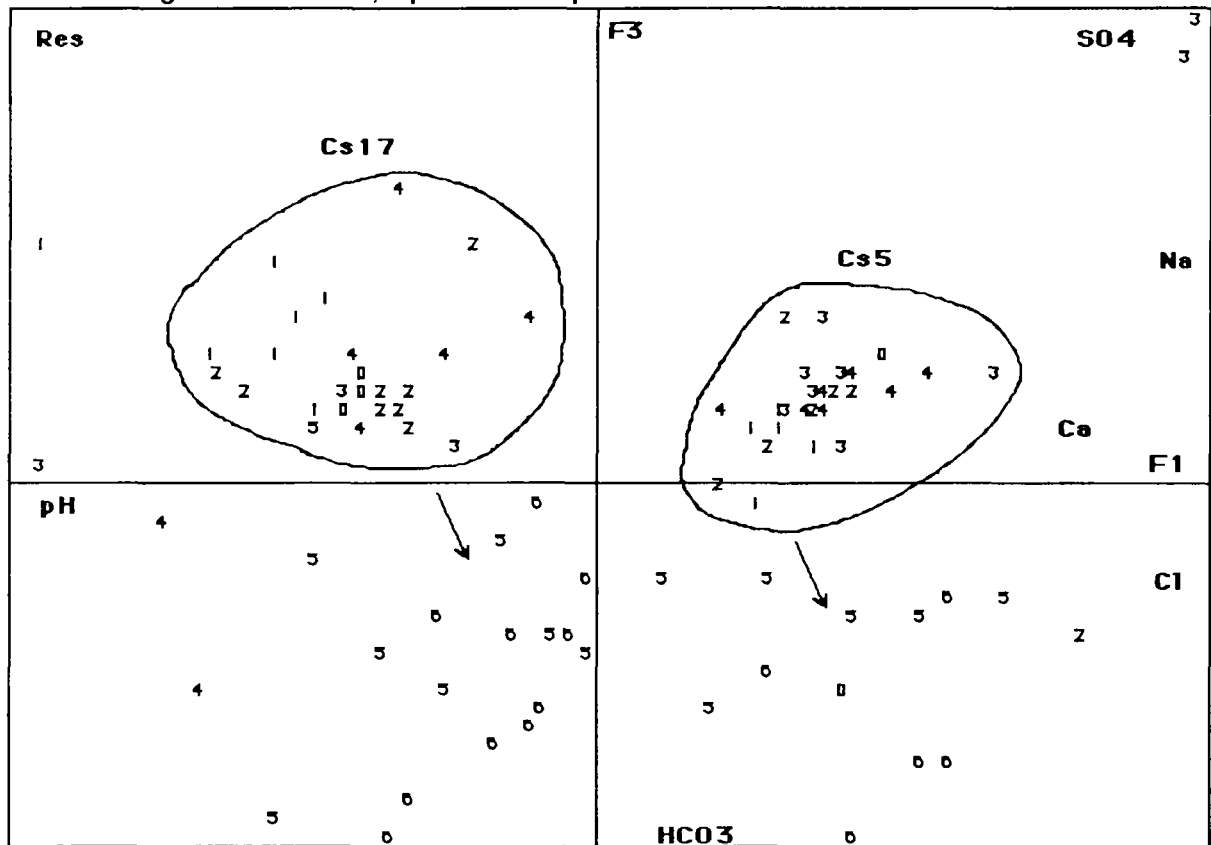
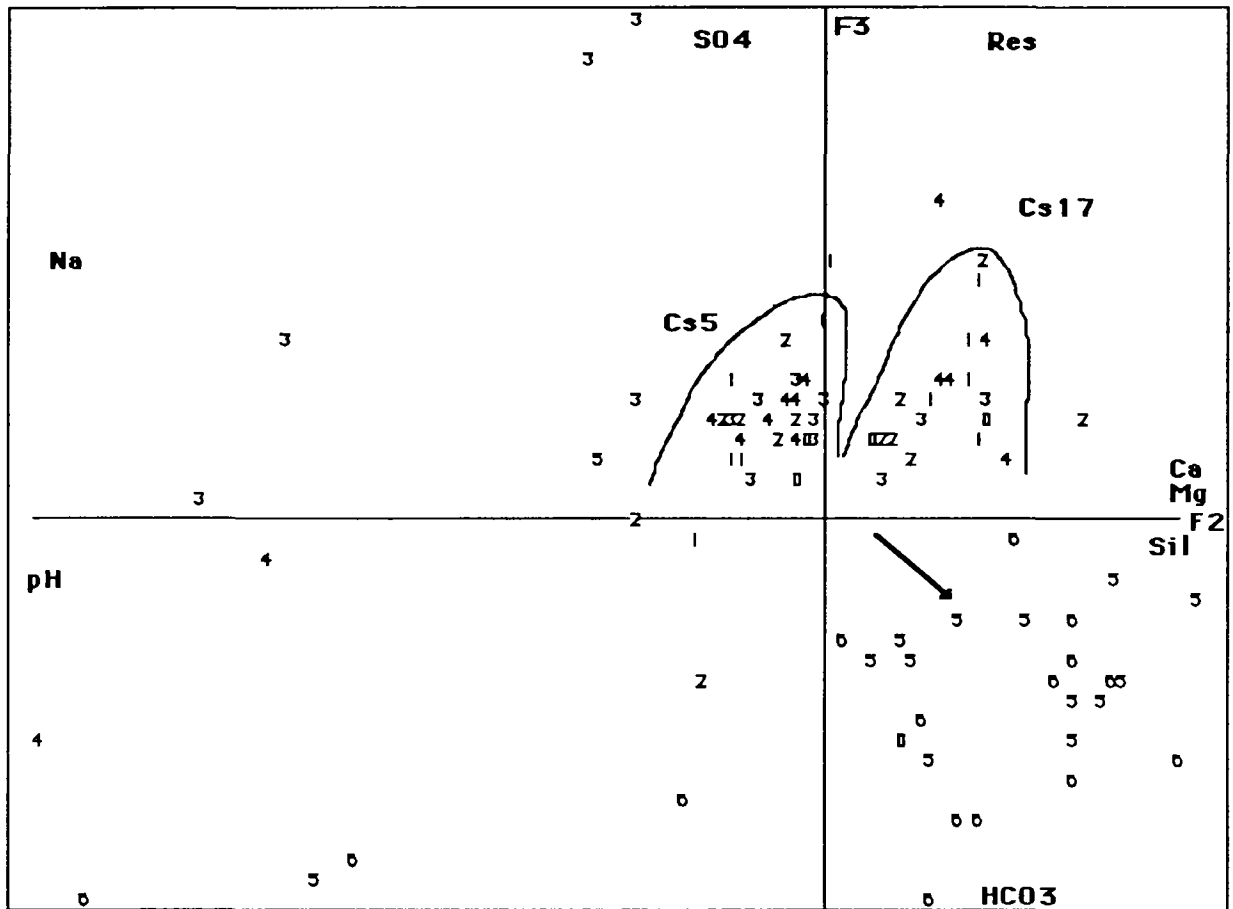


Figure 5.44. : ACP2, représentation par classes de stocks sur les axes 2 et 3



5.7.4. Diagrammes espèces/chlorures à CHEMERY

A partir des espèces majeures Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , Fe^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} , représentées en meq/l et ramenées au chlorure, nous allons étudier leur équilibre avec le chlorure pour identifier tout phénomène indépendant de la dilution naturelle, c'est-à-dire directement induit par la respiration du Stockage (la majorité des figures sont représentées en Annexe II.3.) :

Equilibre entre le sodium et le chlorure

On constate, figure A2.13. que les eaux de CHEMERY contiennent en moyenne 0,175 mM/l de Na^+ de plus que de Cl^- . La figure 5.45. montre, dans un diagramme Na/Cl versus Cl, que l'équilibre entre le sodium et le chlorure est pratiquement toujours respecté dans le temps. On montre aussi que les fluides évoluent, selon les puits, sur des droites de mélange entre : un pôle commun chloruré qui correspond à un rapport Na/Cl que l'on peut comparer à une eau de type marin ($\approx 0,8$); et des pôles moins chlorurés où le sodium est l'espèce dominante et où le rapport Na/Cl évolue entre 1,9 et 2,25. On constate aussi que le gradient de salinité suit une pente négative selon la zonation déjà observée lors de l'étude en composantes principales (§ 5.7.3.).

Diminution de la résistivité

Par ailleurs, la figure 5.46. montre que la résistivité diminue légèrement, essentiellement sur la zone Est, au cours de l'exploitation du stockage. Cette évolution

indique une augmentation générale de la minéralisation. Celle-ci est associée essentiellement aux concentrations en sodium et chlorure, mais aussi aux teneurs en silice et à des eaux plus acides et riches en calcium et magnésium. Il semble que des mouvements d'eau verticaux ou horizontaux puissent induire des phénomènes de mélanges : ces mouvements feraient remonter des eaux plus chlorurées, plus proches du type marin, et liées à la mise en solution plus importante de halite permo-triasique d'origine plus profonde. Ces mouvements seraient les résultats de la respiration du stockage et de l'augmentation de stock qui refoulerait préférentiellement en périphérie les eaux au toit de l'aquifère, c'est-à-dire les moins minéralisées. Les puits périphériques verraient donc une variation de la minéralisation qui serait fonction de la respiration du stockage, et une augmentation de la minéralisation au cours du temps.

La carbonatation

La figure 5.47.a. montre, dans un diagramme HCO_3/Cl versus Cl où sont représentés les analyse d'eaux pour des stocks de gaz fond inférieurs à 31 hm^3 , que les eaux de CHEMERY se répartissent nettement en deux groupes : les puits Cs4, 18, 20, 25, 66 et 77 au Sud, à l'Ouest et au centre de la bulle de gaz ont un rapport HCO_3/Cl inférieur d'environ 0,05 par rapport au deuxième groupe représenté par les puits Cs3, 5, 6 et 17 au Nord et à l'Est de la bulle de gaz. La figure 5.47.b. montre, dans un même diagramme mais sur l'ensemble des stocks fonds, qu'à partir d'un stock fond de 31 hm^3 , soit environ 3,35 milliard de $\text{m}^3(\text{n})$, le rapport HCO_3/Cl a augmenté sur l'ensemble des puits indépendamment du chlorure. Il s'agit d'une carbonatation générale des eaux. Cette carbonatation, d'après les observations obtenues à partir des ACP1 et 2, s'est accélérée à partir d'un stock fond de 31 hm^3 et n'est pas associée à une acidification en raison de l'absence de corrélation entre le pH et le bicarbonate. Nous pensons cependant qu'elle peut-être induite par une acidification due à la mise en solution de CO_2 du gaz et directement suivie d'un tamponnage des eaux par la calcite et dolomie : nous avons vu que le réservoir contenait environ de 15 à 50 % de carbonates (tableau 3.4.). La reprécipitation de la calcite serait alors fixée par l'activité du calcium. La figure 5.48. $\log(\text{HCO}_3 \text{ en mM/l})$ versus $\log(\text{Cl en mM/l})$ montre que cette carbonatation est d'environ 1,26 mM/l, soit environ 77 mg/l sur l'ensemble des eaux.

Sulfures et fer ferreux

En ce qui concerne les espèces S^{2-} et Fe^{2+} , on constate en annexe II.3. que les figures sont difficilement interprétables en raison du caractère qualitatif directement induit par le mode opératoire utilisé pour le prélèvement et l'analyse. Nous pouvons tout au plus dégager des intervalles et des moyennes pour ces concentrations :

$$\begin{array}{l|l} 0,003 < (\text{S}^{2-}) < 0,1 \text{ mM/l} & 0,02 < (\text{Fe}^{2+}) < 0,3 \text{ mM/l} \\ (\text{S}^{2-}) \text{ moyen} \approx 0,02 \text{ mM/l} & (\text{Fe}^{2+}) \text{ moyen} \approx 0,1 \text{ mM/l} \end{array}$$

Reste des ions

Le reste des figures en annexe II.3. montre peu de variations dans les équilibres ioniques pour les espèces : K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , et SO_4^{2-} . Seul le calcium montre des pertes associées à des pH basiques (d'après l'analyse en composantes principales).

Figure 5.45. : Diagramme Na⁺/Cl⁻ versus Cl⁻ par puits
 Fichier d'analyse des eaux de CHEMERY
 Explications de la légende : 20 = puits Cs20, Centre = Puits en zone d'exploitation

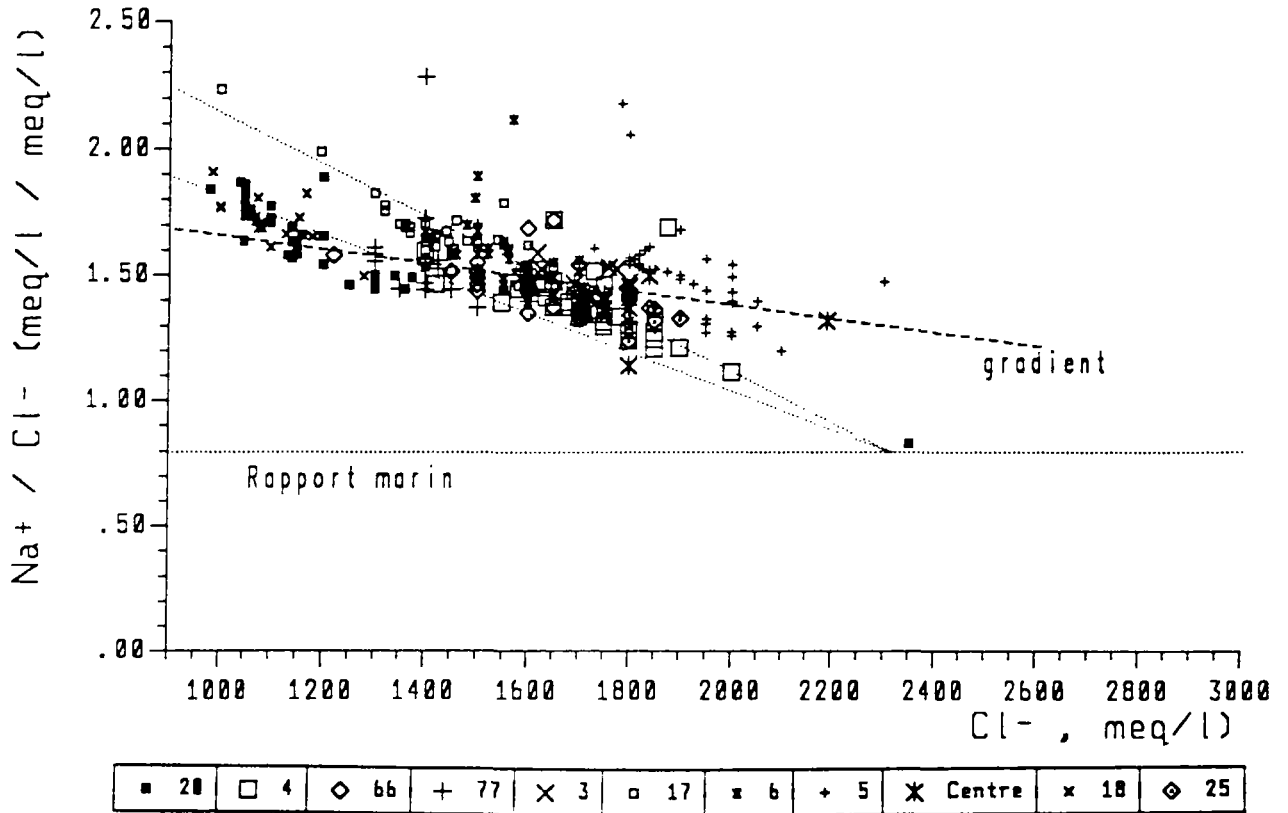


Figure 5.46. : Evolution de la résistivité en fonction du stock fond à CHEMERY par zones géographiques

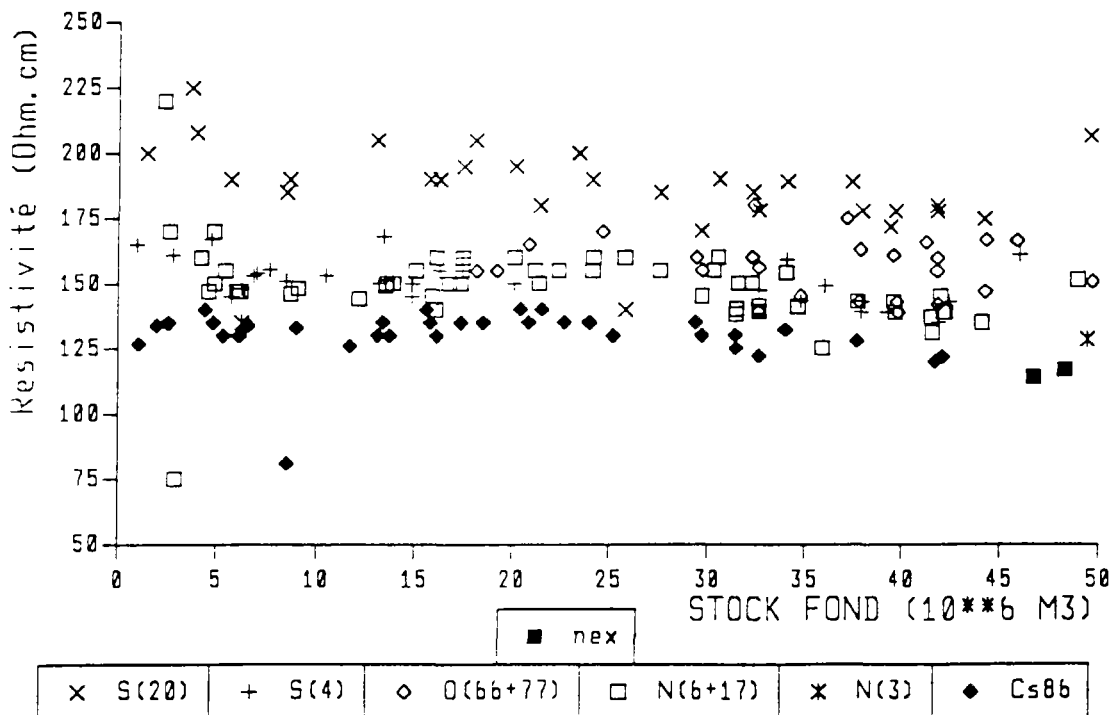


Figure 5.47.a : Diagramme $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ versus Cl^-
 Par puits pour des stocks < 31 hm³ fond
 Fichier d'analyse des eaux de CHEMERY

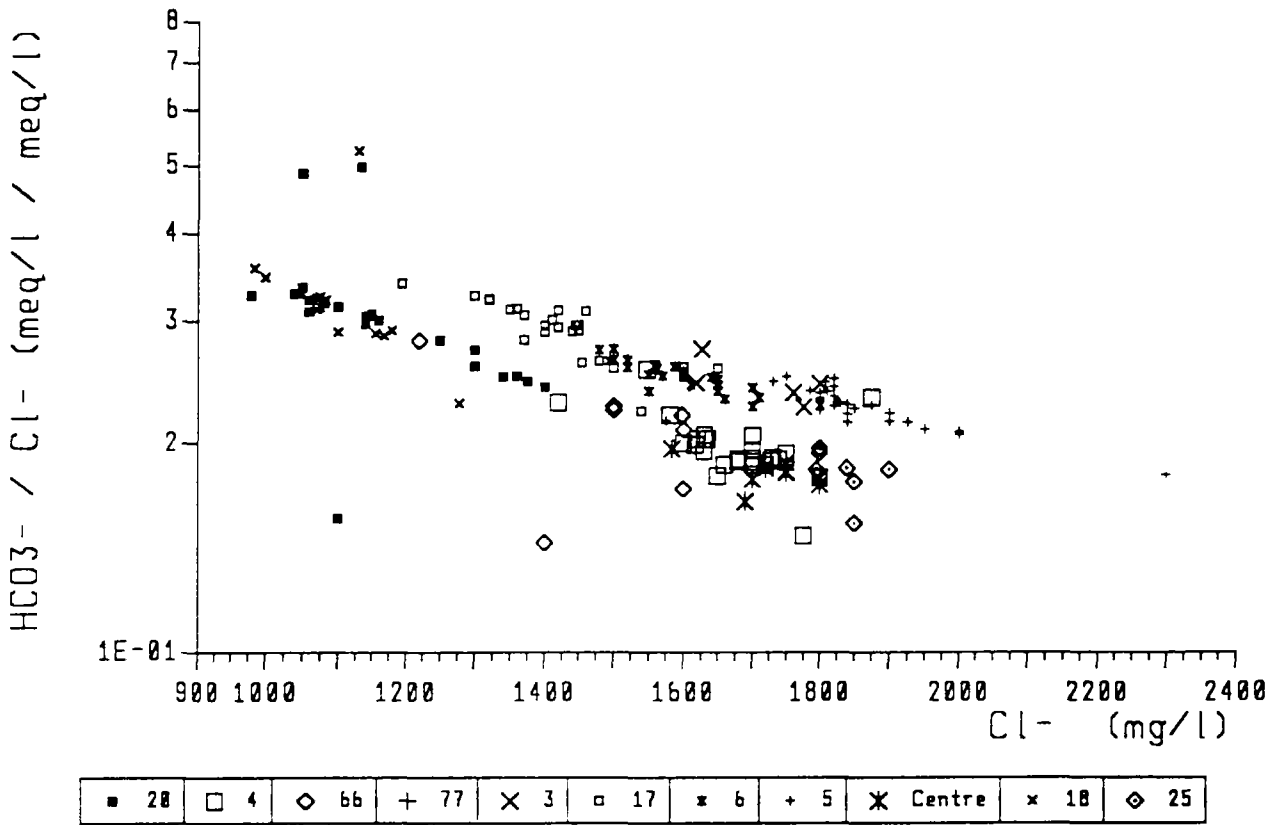


Figure 5.47.b : Diagramme $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ versus Cl^-
 par puits sur l'ensemble des stocks fonds
 Fichier d'analyse des eaux de CHEMERY

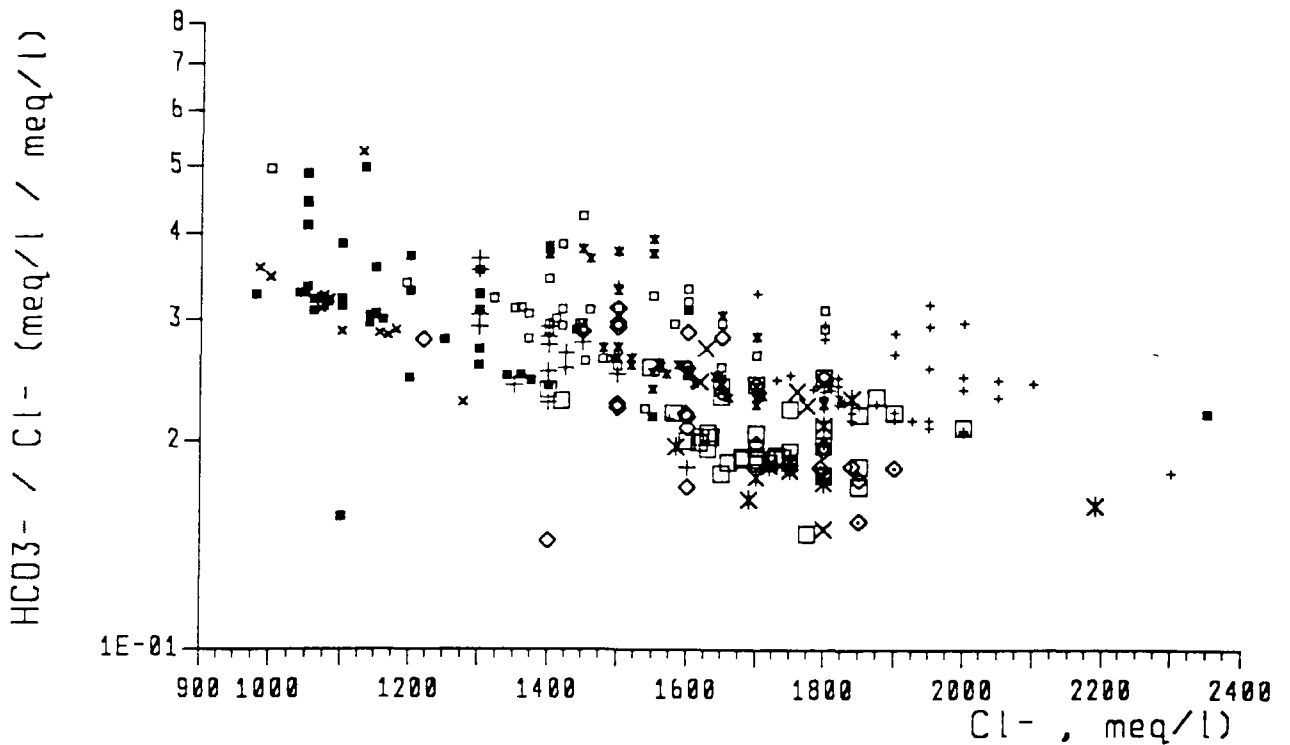
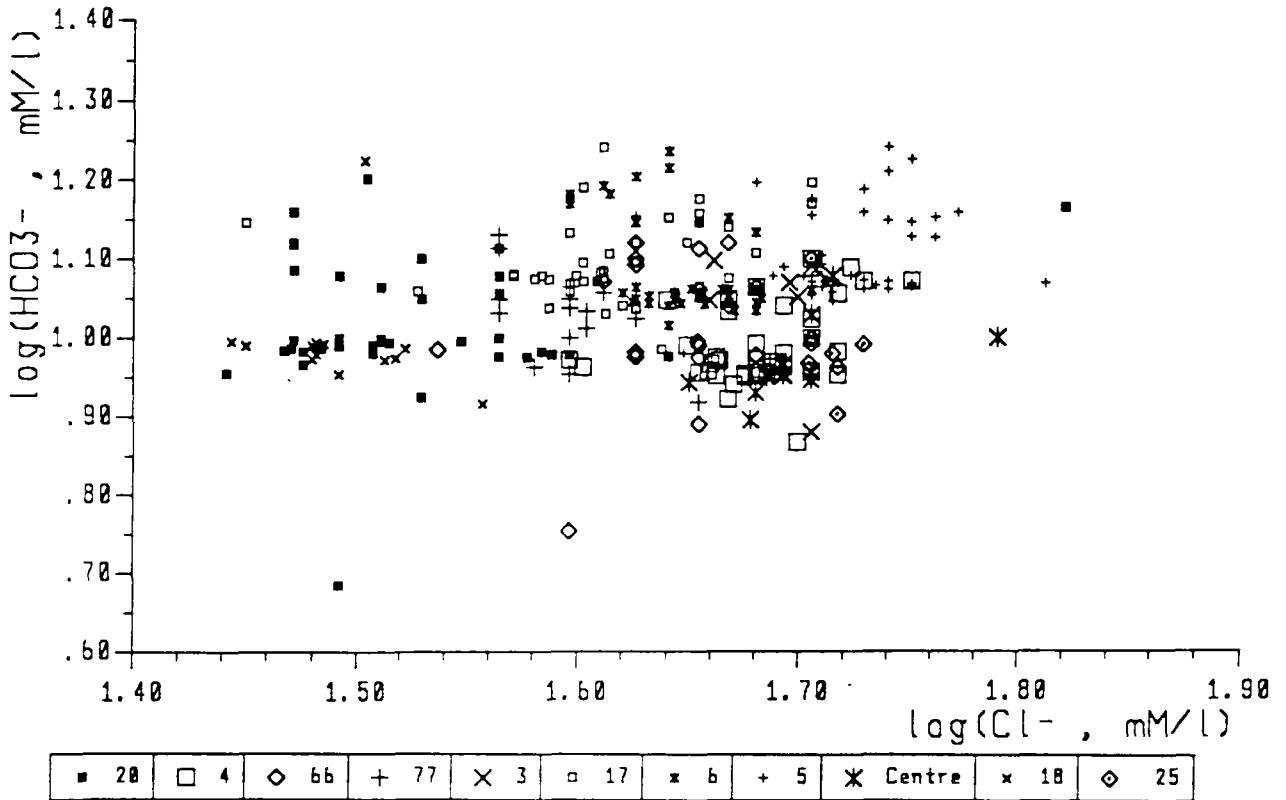


Figure 5.48. : Diagramme $\log(\text{HCO}_3^- \text{ en mM/l})$ versus $\log(\text{Cl}^- \text{ en mM/l})$ par puits
Fichier d'analyse des eaux de CHEMERY



5.8. Calculs d'équilibres thermodynamiques avec CHIMERE

5.8.1. Evolution de l'équilibre de l'eau du CS5 depuis 1966

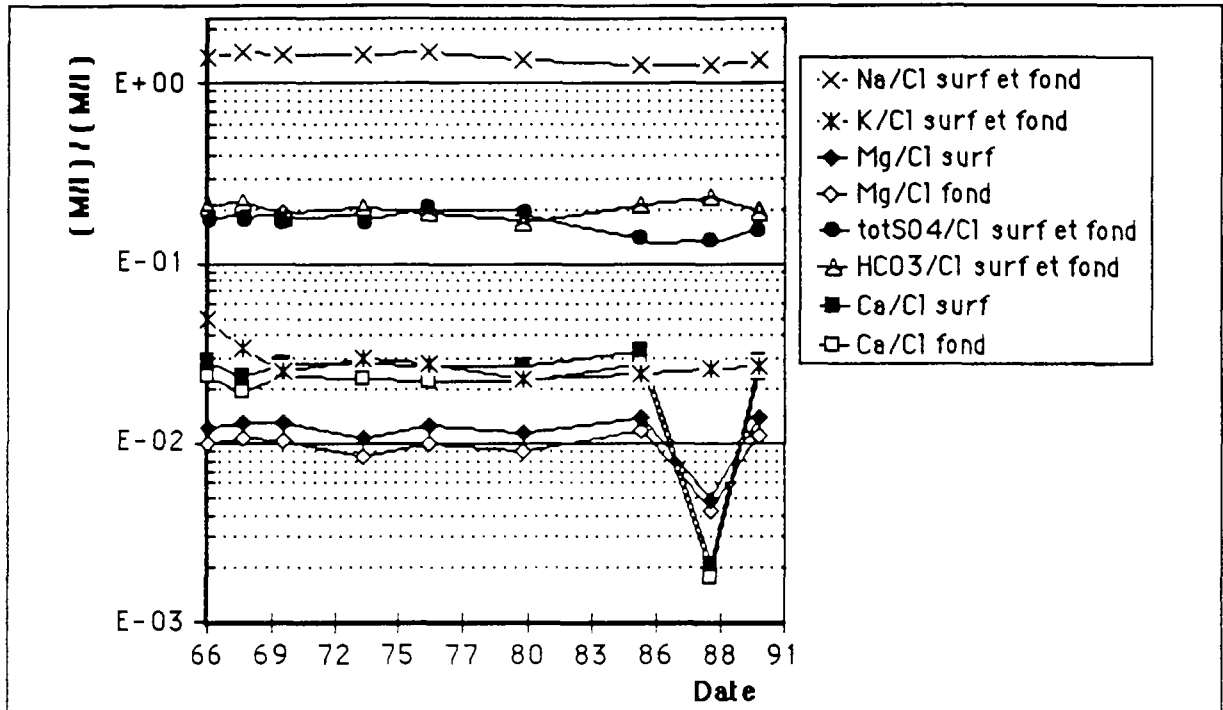
Nous avons calculé avec CHIMERE l'évolution de la spéciation à l'équilibre au fond sur le puits Cs5 depuis 1966 (cf Tableau 5.8.a. et b.). Les 9 analyses utilisées ont une bonne balance ionique selon Schoeller et sont considérées comme représentatives, bien que les sulfures n'aient pas été mesurés sur la première et les trois dernières.

L'équilibre au fond a été calculé à partir des résultats de l'analyse de surface en imposant la température et la pression de fond moyenne (53°C et 110 atm), selon les principes définis sur les figures 5.27 et 5.28 . Les systèmes principalement étudiés sont ceux du carbonate et du sulfate.

On constate sur la figure 5.49. :

- + l'équilibre du sodium par rapport au chlorure demeure constant tout au long de l'historique;
- + le potassium diminue légèrement les premières années puis se stabilise;
- + le magnésium évolue peu autour d'une moyenne excepté en 1988 où il chute avec l'augmentation du pH ;

Figure 5.49. : Evolution de la qualité de l'eau sur le Cs5 de 1966 à 1989
IONS / Cl⁻, calcul à partir de CHIMERE



+ les ions calcium, sulfate et bicarbonate montrent des variations importantes (cf figures 5.49. et 5.50.) :

- Les concentrations en calcium sont anormalement faibles en 1966 pour un pH de 7,25 mais les autres valeurs suivent le magnésium opposé au pH. Par contre il est étonnant que le bicarbonate montre une augmentation importante en 1987 alors que le calcium et le magnésium diminuent avec une remontée du pH.
- Le sulfate et le bicarbonate ont une évolution inversée, qu'ils soient ramenés ou non au chlorure :
 - . les deux concentrations sont pratiquement identiques en 1966 avant injection et sont de l'ordre de 0,011 M/l ;
 - . la concentration en bicarbonate diminue entre 1969 et 1980 d'un peu plus de 0,001 M/l tandis que durant la même période le sulfate augmente d'environ 0,001 à 0,002 M/l;
 - . le bicarbonate augmente brutalement après 1980 de 0,003 M/l pour redescendre à sa valeur originelle de 0,011 M/l en 1989 ; et inversement le sulfate diminue abruptement de pratiquement 0,004 M/l, pour aussi rejoindre en 1989 sa valeur originelle .

Les proportions molaires entre le sulfate et le bicarbonate sont donc toujours respectées : une production de n moles de bicarbonates correspond pratiquement à une consommation de n moles de sulfates. Il semble que la carbonatation sur le Cs5 soit associée à une consommation de sulfates. Cette consommation en 1988 ne peut correspondre à une précipitation de sulfate de calcium ou de magnésium puisque la solution reste sous-saturée par rapport à ces minéraux. On observe que la pression partielle équilibrante de CO₂ dans l'aquifère est toujours nettement supérieure à la pression partielle de CO₂ atmosphérique : elle est supérieure à 10⁻² atm au fond (cf

tableau 5.8.b) pour environ $3,4 \cdot 10^{-4}$ atm en surface (Michard, 1989). Le CO_2 a donc tendance à dégazer lors de sa remontée et lors de son exposition à l'air. Par ailleurs une remontée de pH, comme le montre la figure A4.1., enrichit le terme HCO_3^- par transformation du H_2CO_3 , et induit une précipitation de calcite et de dolomie. C'est peut être ce qui a pu se passer en 1988. Cependant, le tableau 5.8.b montre que l'échantillon de juin 1988, recomposé en fond de puits, est le seul sous-saturé par rapport au quartz. Or la silice est assez stable devant toute variation rapide de pH ou de température. Ce déséquilibre est donc anormal et il est probable que cette analyse soit fautive. Notons tout de même que la carbonatation est anti-corrélée avec une consommation de sulfate sur le Cs5.

Figure 5.50. : Evolution dans le temps de la qualité de l'eau sur le puits Cs5 calcul à partir de CHIMERE

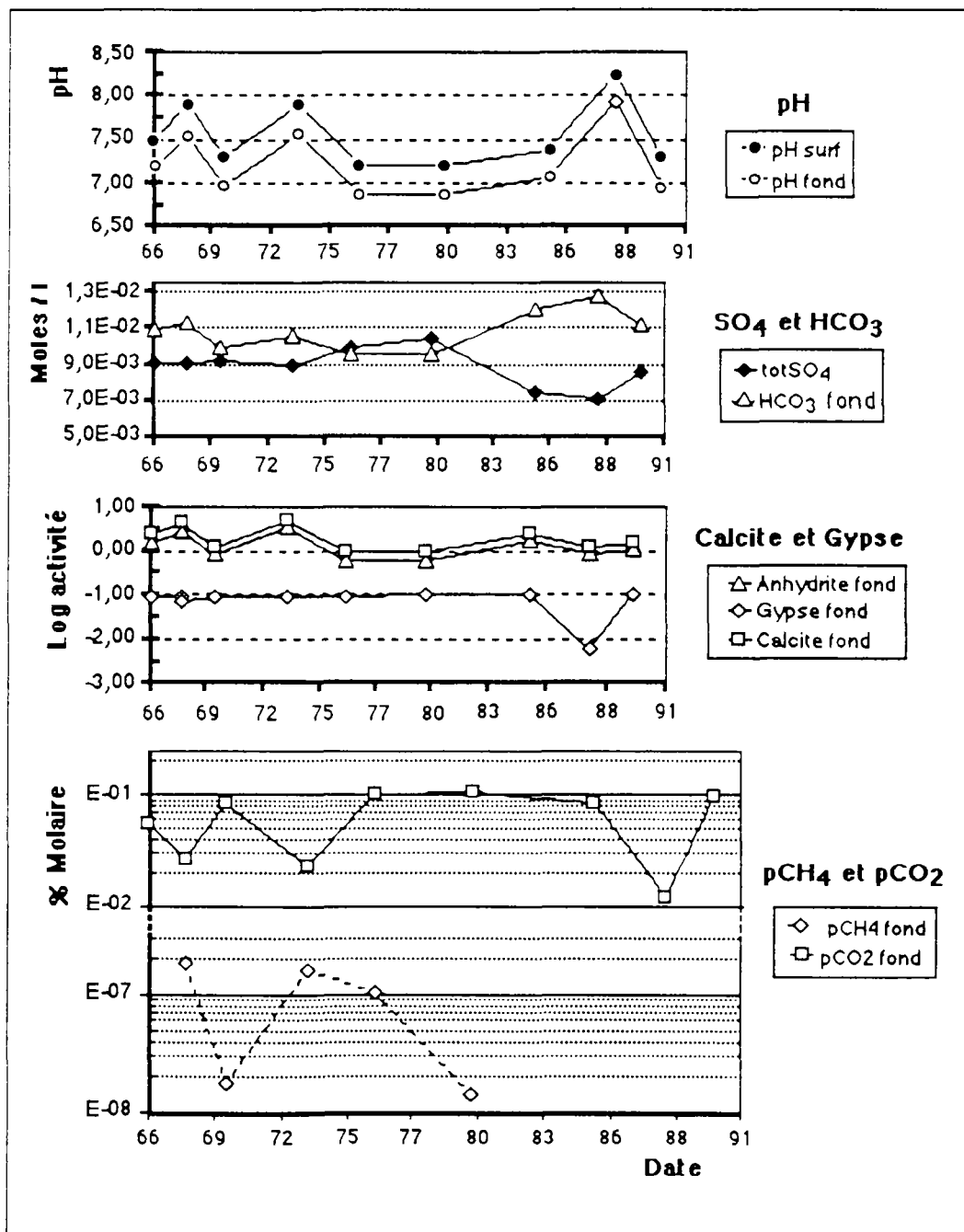


Tableau 5.8.a. : Evolution de la spéciation à l'équilibre du puits Cs5 de 1966 à 1989

Date	T	P	HS ⁻	H ₂ S _d	SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	S ²⁻	pH ₂ S	pH	H ₂ S	totS ²⁻
	°C	atm	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	atm		mg/m ³ (n)	mg/l
19/12/66	20	1	-	-	9,27E-03	3,76E-04	-	-	7,50	-	-
19/12/66	53	110	-	-	8,76E-03	3,57E-04	-	-	7,22	-	-
25/7/68	20	1	3,83E-05	4,45E-06	9,18E-03	4,26E-04	5,44E-10	3,88E-05	7,90	58,95	1,42
25/7/68	53	110	4,39E-05	4,40E-06	8,68E-03	4,04E-04	1,99E-09	1,29E-04	7,55	1,78	1,60
26/2/70	20	1	5,72E-06	2,65E-06	9,37E-03	4,09E-04	2,04E-11	2,31E-05	7,30	35,09	0,28
26/2/70	53	110	4,99E-06	1,87E-06	8,85E-03	3,89E-04	6,01E-11	5,47E-05	6,98	0,76	0,23
26/7/73	20	1	4,07E-05	4,73E-06	9,08E-03	3,94E-04	5,75E-10	4,13E-05	7,90	62,70	1,51
26/7/73	53	110	4,12E-05	3,93E-06	8,58E-03	3,75E-04	1,96E-09	1,15E-04	7,58	1,58	1,50
9/6/76	20	1	2,66E-05	1,55E-05	1,01E-02	4,34E-04	7,53E-11	1,35E-04	7,20	205,15	1,41
9/6/76	53	110	3,20E-05	1,49E-05	9,52E-03	4,12E-04	3,11E-10	4,36E-04	6,88	6,03	1,57
22/5/80	20	1	5,06E-06	2,94E-06	1,06E-02	4,51E-04	1,45E-11	2,56E-05	7,20	38,92	0,27
22/5/80	53	110	4,50E-06	2,23E-06	9,98E-03	4,29E-04	4,14E-11	6,53E-05	6,86	0,90	0,22
6/6/85	20	1	-	-	7,64E-03	3,05E-04	-	-	7,40	-	-
6/6/85	53	110	-	-	7,15E-03	2,88E-04	-	-	7,08	-	-
1/6/88	20	1	-	-	7,02E-03	2,76E-04	-	-	8,25	-	-
1/6/88	53	110	-	-	6,79E-03	2,67E-04	-	-	7,94	-	-
22/6/90	20	1	-	-	8,65E-03	3,93E-04	-	-	7,30	-	-
22/6/90	53	110	-	-	8,13E-03	3,72E-04	-	-	6,98	-	-

Date	T	P	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Fe ²⁺
			M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l
19/12/66	20	1	1,09E-02	6,27E-04	7,28E-02	2,48E-03	5,09E-02	1,48E-03	2,99E-10
19/12/66	53	110	1,09E-02	5,00E-04	7,26E-02	2,47E-03	5,09E-02	1,22E-03	3,08E-11
25/7/68	20	1	1,14E-02	6,77E-04	7,82E-02	1,77E-03	5,12E-02	1,20E-03	2,08E-05
25/7/68	53	110	1,13E-02	5,52E-04	7,81E-02	1,77E-03	5,12E-02	9,93E-04	2,18E-06
26/2/70	20	1	1,00E-02	6,77E-04	7,57E-02	1,32E-03	5,14E-02	1,46E-03	4,68E-05
26/2/70	53	110	9,89E-03	5,37E-04	7,55E-02	1,32E-03	5,14E-02	1,21E-03	8,02E-06
26/7/73	20	1	1,06E-02	5,44E-04	7,54E-02	1,53E-03	5,18E-02	1,45E-03	7,58E-06
26/7/73	53	110	1,05E-02	4,43E-04	7,53E-02	1,52E-03	5,18E-02	1,20E-03	7,16E-07
9/6/76	20	1	9,72E-03	6,38E-04	7,53E-02	1,40E-03	5,07E-02	1,36E-03	4,63E-05
9/6/76	53	110	9,62E-03	5,00E-04	7,51E-02	1,40E-03	5,07E-02	1,12E-03	1,02E-05
22/5/80	20	1	9,72E-03	6,50E-04	7,57E-02	1,29E-03	5,62E-02	1,52E-03	9,74E-05
22/5/80	53	110	9,54E-03	5,07E-04	7,55E-02	1,29E-03	5,63E-02	1,25E-03	2,30E-05
6/6/85	20	1	1,22E-02	8,13E-04	7,24E-02	1,41E-03	5,76E-02	1,89E-03	4,40E-05
6/6/85	53	110	1,21E-02	6,70E-04	7,24E-02	1,41E-03	5,77E-02	1,59E-03	6,22E-06
1/6/88	20	1	1,28E-02	2,66E-04	7,05E-02	1,44E-03	5,49E-02	1,17E-04	2,91E-08
1/6/88	53	110	1,28E-02	2,34E-04	7,04E-02	1,44E-03	5,49E-02	9,65E-05	2,37E-09
22/6/90	20	1	1,13E-02	7,95E-04	7,79E-02	1,55E-03	5,76E-02	1,67E-03	5,60E-05
22/6/90	53	110	1,12E-02	6,43E-04	7,79E-02	1,54E-03	5,77E-02	1,39E-03	9,71E-06

La différence des teneurs en H₂S entre la surface et le fond provient du calcul qui est réalisé en divisant par la pression totale (≈ 110 bar) . On observe alors que les concentrations en sulfures mesurées en surface sont toujours trop faibles pour expliquer la production d'H₂S de CHEMERY. Nous essaierons d'expliquer ce phénomène plus loin.

Tableau 5.8.b. : Evolution de la spéciation à l'équilibre du puits Cs5 (Suite)

Date	T	P	Calcite log(act)	Dolomite log(act)	Aragonite log(act)	Siderite log(act)	Gypse log(act)	Anhydrit log(act)	pCO ₂ atm	pCO ₂ % Mol	E- mV
19/12/66	20	1	0,30	0,36	-6,75	-1,03	-1,27	0,13	0,02	1,70	-143,86
19/12/66	53	110	0,38	0,74	-7,23	-1,09	-1,03	0,20	0,06	0,05	-149,10
25/7/68	20	1	0,62	1,13	-1,50	-1,13	-1,37	0,46	0,01	0,70	-251,18
25/7/68	53	110	0,64	1,39	-2,03	-1,19	-1,13	0,46	0,03	0,03	-291,74
26/2/70	20	1	0,05	-0,09	-1,80	-1,03	-1,27	-0,11	0,02	2,46	-205,94
26/2/70	53	110	0,10	0,21	-2,10	-1,09	-1,03	-0,08	0,09	0,08	-242,68
26/7/73	20	1	0,67	1,06	-1,96	-1,04	-1,29	0,51	0,01	0,66	-251,18
26/7/73	53	110	0,72	1,37	-2,52	-1,11	-1,04	0,54	0,03	0,02	-293,03
9/6/76	20	1	-0,09	-0,37	-1,91	-1,03	-1,27	-0,26	0,03	3,02	-204,20
9/6/76	53	110	-0,04	-0,07	-2,10	-1,10	-1,03	-0,22	0,11	0,10	-242,04
22/5/80	20	1	-0,05	-0,33	-1,60	-0,97	-1,22	-0,21	0,03	3,01	-198,39
22/5/80	53	110	-0,03	-0,09	-1,79	-1,04	-0,97	-0,21	0,12	0,11	-233,00
6/6/85	20	1	0,35	0,48	-1,64	-1,01	-1,25	0,19	0,02	2,39	-140,38
6/6/85	53	110	0,40	0,80	-2,02	-1,07	-1,00	0,22	0,09	0,08	-142,64
1/6/88	20	1	0,03	0,55	-3,93	-2,23	-2,47	-0,14	0,00	0,36	-190,85
1/6/88	53	110	0,09	0,93	-4,54	-2,29	-2,22	-0,09	0,01	0,01	-199,44
22/6/90	20	1	0,16	0,13	-1,67	-1,02	-1,26	-0,01	0,03	2,78	-132,84
22/6/90	53	110	0,20	0,44	-1,97	-1,08	-1,01	0,02	0,11	0,10	-134,25

Date	T	P	Mackinawit log(act)	Pyrite log(act)	Pyrrhotite log(act)	Troilite log(act)	Fer log(act)	CH _{4d} M/l	pCH ₄ atm	Quartz log(act)
19/12/66	20	1					-31,26	7,91E-22	4,95E-19	0,84
19/12/66	53	110					-30,29	2,51E-25	3,94E-22	0,37
25/7/68	20	1	15,58	9,35	3,00	1,93	-30,12	1,38E-10	8,63E-08	0,84
25/7/68	53	110	15,87	6,68	1,99	0,84	-29,87	1,29E-10	2,02E-07	0,36
26/2/70	20	1	14,51	8,41	1,93	0,86	-28,21	1,77E-11	1,11E-08	0,85
26/2/70	53	110	14,92	5,74	1,04	-0,11	-27,78	1,25E-11	1,96E-08	0,38
26/7/73	20	1	15,17	8,96	2,59	1,52	-30,57	1,37E-10	8,60E-08	0,76
26/7/73	53	110	15,39	6,14	1,51	0,35	-30,40	1,14E-10	1,78E-07	0,28
9/6/76	20	1	15,07	9,60	2,49	1,42	-28,15	7,47E-11	4,68E-08	0,66
9/6/76	53	110	15,74	7,29	1,86	0,71	-27,65	7,27E-11	1,14E-07	0,19
22/5/80	20	1	14,67	8,66	2,09	1,02	-27,65	1,36E-11	8,54E-09	0,84
22/5/80	53	110	15,20	6,15	1,33	0,17	-27,03	9,75E-12	1,53E-08	0,37
6/6/85	20	1					-25,98	2,42E-21	1,52E-18	0,90
6/6/85	53	110					-24,80	8,62E-25	1,35E-21	0,43
1/6/88	20	1					-30,88	5,02E-22	3,15E-19	0,32
1/6/88	53	110					-29,96	1,54E-25	2,42E-22	-0,16
22/6/90	20	1					-25,62	1,71E-21	1,07E-18	0,91
22/6/90	53	110					-24,35	6,01E-25	9,42E-22	0,44

5.8.2. Evolution de la qualité de l'eau sur le Cs86

Nous avons suivie la qualité de l'eau sur le puits d'exploitation Cs86 au cours d'un cycle injection soutirage en 1990-91. Deux prélèvements ont été réalisés durant les deux premiers mois de soutirage, par la suite nous n'avons pu en réaliser durant la période janvier-février pour des raisons d'exploitation intensive du puits. Les injections ont démarré en mars et 5 prélèvements ont alors été réalisés jusqu'à l'assèchement du puits en septembre. Des mesures du plan d'eau ont été effectuées par la station quelques jours avant la date prévu pour chaque prélèvement. Les prélèvements d'eau ont été effectués en fond de puits et une partie des analyses étaient effectuées sur place : pH, Eh, conductivité, T, S²⁻_{tot} et Fe²⁺. La technologie des prélèvements et des analyses a été continuellement améliorée (cf § 5.6) mais ne nous a jamais permis d'obtenir des analyses représentatives sur les gaz dissous. Des essais d'extraction des gaz dissous ont bien été tentés en laboratoire au BRGM (M Degrange) pour les composés majeurs, et au CERSTA pour les composés soufrés, mais le phénomène de flash lors de l'ouverture au fond et les problèmes de fuites de gaz entre le moment de la

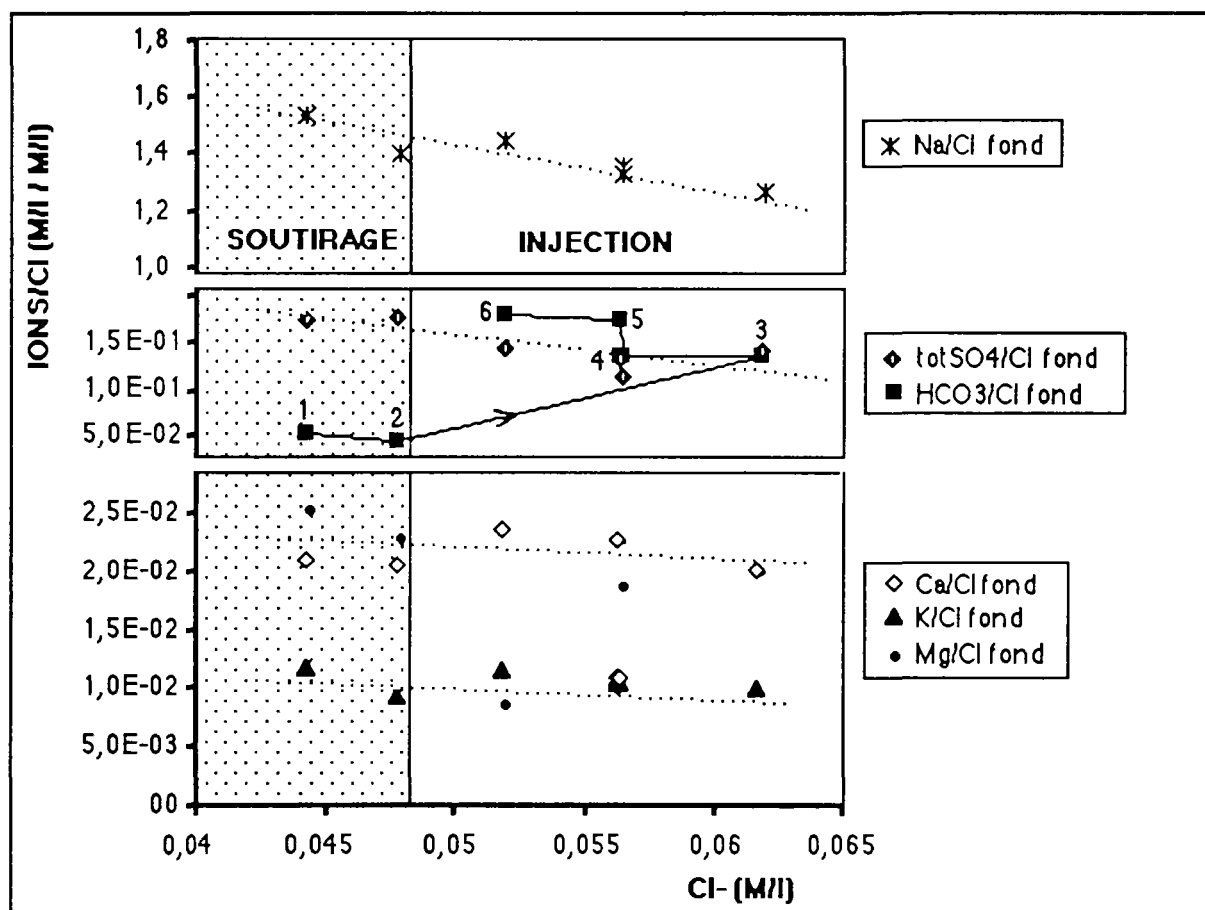
sortie des bouteilles du casing et lors de leur ouverture au laboratoire ont donné des résultats peu satisfaisants. C'est pourquoi il a été décidé de développer le mode de prélèvement au fond, l'étanchéité des bouteilles et le mode de transfert du fluide en surface (cf § 5.6.1.) .

Ces analyses présentent un bon bilan ionique et peuvent donc être considérées comme représentatives malgré les problèmes de prélèvement. Les évolutions des ions majeurs rapportés au chlorure en fonction du chlorure sont présentées sur la figure 5.51. .

On observe que l'équilibre général de l'eau est respecté sauf pour les bicarbonates : au début, pendant les soutirages, leur concentration et le rapport HCO_3/Cl restent anormalement bas, puis ils augmentent dès l'injection de gaz jusqu'à atteindre des valeurs normales en fin d'injection (août), comparées à l'évolution sur le Cs5 et à la moyenne sur l'aquifère (cf tableaux 5.4. & 5.9.). De manière générale, ces résultats confirment l'indépendance de l'évolution des espèces carbonatées par rapport au calcium et au magnésium. En effet, la concentration en calcium sur le Cs86 est proche de la moyenne de l'aquifère (entre 0,6 et 1,3 mM/l), elle diminue en mai en raison d'une sursaturation par rapport à la calcite et à l'anhydrite.

Figure 5.51. Evolution de la spéciation à l'équilibre sur le Cs86
IONS/Cl versus Cl, calculés avec CHIMERE

1 = nov.90. , 2 = déc.90. , 3 = mar.91. , 4 = avr.91. , 5 = mai.91. , 6 = août.91.



Paradoxalement, l'évolution des bicarbonates n'est pas anticorrélée à celle des sulfates comme nous l'avons vu sur le Cs5 (cf figure 5.50. et tableau 5.9.). Ceux-ci ont une concentration normale (autour de 8 mM/l) et un rapport SO_4/Cl normal qui évolue

entre 0,1 et 0,2 . Bien que pendant l'injection, la valeur la plus basse correspond à la concentration en sulfure la plus haute et à la plus basse en calcium.

On constate aussi que la salinité de l'eau en mg/l de chlorure varie d'une façon importante : l'injection provoque immédiatement le passage par un maximum, de 2200 mg/l de Cl^- alors que la teneur en chlorure de l'aquifère est de 1530 mg/l en moyenne, puis elle décroît plus ou moins rapidement. On peut supposer, malgré le manque de données, que le phénomène inverse se produit au moment du soutirage. Par ailleurs l'apport d'ions sodium est encore plus important que celui de chlorures. Il est donc possible qu'un lessivage d'argiles induise un échange cationique entre le sodium des argiles et le calcium et/ou le magnésium dissous qui proviendraient de la dissolution de calcite et/ou de dolomie lors de l'injection de gaz naturel. Le bilan ionique serait alors normalement respecté et la carbonatation serait relativement indépendante de l'ensemble calcium et magnésium.

Le pH de l'eau en fond de puits évolue dans un intervalle dont les bornes sont : 6,7 (en juin) et 7,4 (en décembre) (cf tableau A1.1.). Les mesures de sulfures dissous ont toutes donné des valeurs inférieures au mg/l et étaient nulles vers la fin. La teneur en H_2S du gaz soutiré était constamment de 7 mg/m³(n). Ces teneurs sont en désaccord avec les concentrations en sulfures dissous : un calcul avec CHIMERE montre qu'environ 3,2 mg/l de sulfures sont nécessaires sur le Cs86 pour obtenir une teneur de 7 mg/m³(n) dans le gaz soutiré (soit 50 fois plus). Celui-ci n'est donc pas à l'équilibre avec l'eau au niveau du puits et ce gaz a donc une origine plus lointaine. Ce déséquilibre est considéré comme naturel dans un puits où l'eau prélevée est représentative du puits et non de la formation.

On observe une désulfuration de cette eau par le gaz injecté dont la pression partielle d' H_2S est quasiment nulle. Nous pouvons donc penser que les eaux situées dans la zone de transition sont nettement plus riches en sulfures. Cette hypothèse est nécessaire si nous voulons expliquer les teneurs en H_2S supérieures à 30 mg/m³(n) obtenues à CHEMERY.

5.8.3. Equilibre vis-à-vis des sulfures de fer à CHEMERY

5.8.3.1. Composition moyenne

Le tableau 5.10. montre le résultat d'un calcul de spéciation sur la composition moyenne de l'eau périphérique de CHEMERY. Ce calcul est d'abord effectué en système fermé entre (1) la surface et (2) le fond, puis (3) en ouvrant sur le CO_2 gazeux. On constate à l'étape (2) que la solution est sursaturée par rapport aux sulfures de fer. En imposant une pression partielle plus forte de CO_2 le pH diminue d'un dixième d'unité et la solution devient alors sous-saturée par rapport à la troilite. Parallèlement elle devient sursaturée en calcite, dolomie et anhydrite. Il semble donc que l'eau périphérique de CHEMERY est en général sursaturée par rapport aux sulfures de fer dans les conditions de fond, même avec des teneurs aussi faibles en sulfures dissous que 0,6 mg/l. Ce résultat nous amène à penser que la pyrite peut difficilement être une source de sulfures en périphérie de la bulle de gaz, à moins de fortement diminuer le pH et le potentiel rédox de cette eau. Ce dernier, $\log(e^-) = 4,18$, est d'environ -270 mV . Pour attaquer la pyrite, un potentiel rédox de -1 V (cf § A4.3.2.) serait nécessaire. Par contre, la pression partielle de CO_2 en zone centrale peut être supérieure à 0,2 atm et le pH devenir inférieur à 7. CHIMERE montre donc, à l'équilibre, que la troilite peut être attaquée au cœur de la bulle de gaz. Ces réactions sont lentes mais il se peut que dans le Stockage se trouvent les catalyseurs nécessaires pour consommer après quelques années une infime partie des sulfures de fer présents dans la phase minérale (cf 5.4.).

Tableau 5.9. : Evolution de la spéciation à l'équilibre sur le Cs86 (1990-1991)

Date	T	P	HS ⁻	H ₂ S _d	SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	S ²⁻	pH ₂ S	pH	H ₂ S
	°C	atm	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	atm		mg/m3(n)
Nov-90	20	1	1,49E-06	6,21E-07	7,96E-03	3,04E-04	5,71E-12	5,41E-06	7,35	8,23E+00
Nov-90	53	110	7,41E-07	2,43E-07	7,53E-03	2,89E-04	9,98E-12	7,09E-06	7,04	9,80E-02
Déc-90	20	1	2,62E-06	4,87E-07	8,63E-03	3,16E-04	2,28E-11	4,25E-06	7,70	6,46E+00
Déc-90	53	110	1,27E-06	1,96E-07	8,18E-03	3,01E-04	3,64E-11	5,74E-06	7,37	7,93E-02
Mar-91	20	1	2,50E-08	1,15E-08	8,91E-03	4,11E-04	8,99E-14	1,00E-07	7,30	1,52E-01
Mar-91	53	110	3,91E-11	1,35E-11	8,40E-03	3,90E-04	5,18E-16	3,94E-10	7,01	5,44E-06
Avr-91	20	1	1,65E-06	1,53E-06	6,54E-03	3,00E-04	2,90E-12	1,33E-05	7,00	2,02E+01
Avr-91	53	110	1,31E-06	8,99E-07	6,20E-03	2,86E-04	8,59E-12	2,63E-05	6,72	3,63E-01
Mai-91	20	1	0,00E+00	0,00E+00	7,62E-03	3,28E-04	0,00E+00	5,07E-12	7,66	7,71E-06
Mai-91	53	110	0,00E+00	0,00E+00	7,17E-03	3,10E-04	0,00E+00	5,12E-15	7,37	7,08E-11
Aoû-91	20	1	0,00E+00	0,00E+00	7,62E-03	3,36E-04	0,00E+00	1,06E-10	7,00	1,61E-04
Aoû-91	53	110	0,00E+00	0,00E+00	7,17E-03	3,18E-04	0,00E+00	1,04E-13	6,72	1,44E-09

Date	T	P	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺	NA ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Quartz
	°C	atm	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	log(act)
Nov-90	20	1	2,42E-03	6,60E-04	6,81E-02	1,12E-03	4,42E-02	1,09E-03	4,17E-06	0,84
Nov-90	53	110	2,41E-03	5,26E-04	6,80E-02	1,12E-03	4,42E-02	9,35E-04	5,85E-07	0,37
Déc-90	20	1	2,16E-03	5,72E-04	6,71E-02	1,10E-03	4,78E-02	1,16E-03	1,49E-06	0,84
Déc-90	53	110	2,15E-03	4,52E-04	6,70E-02	1,09E-03	4,78E-02	9,88E-04	1,56E-07	0,37
Mar-91	20	1	8,45E-03	7,69E-04	7,87E-02	1,22E-03	6,16E-02	1,48E-03	3,72E-06	0,85
Mar-91	53	110	8,41E-03	6,18E-04	7,86E-02	1,22E-03	6,17E-02	1,24E-03	5,53E-07	0,38
Avr-91	20	1	7,77E-03	7,11E-04	7,65E-02	1,05E-03	5,63E-02	7,16E-04	1,50E-06	0,60
Avr-91	53	110	7,77E-03	5,90E-04	7,64E-02	1,05E-03	5,63E-02	6,18E-04	4,54E-07	0,13
Mai-91	20	1	9,91E-03	7,53E-04	7,49E-02	1,28E-03	5,62E-02	1,52E-03	2,78E-06	0,60
Mai-91	53	110	9,87E-03	6,23E-04	7,48E-02	1,27E-03	5,63E-02	1,29E-03	2,47E-07	0,12
Aoû-91	20	1	9,41E-03	7,37E-04	7,53E-02	4,42E-04	5,18E-02	1,45E-03	7,60E-09	0,76
Aoû-91	53	110	9,38E-03	6,00E-04	7,52E-02	4,41E-04	5,18E-02	1,23E-03	2,31E-09	0,28

Date	T	P	Calcite	Dolomite	Aragonite	Siderite	Gypse	Anhydrite	pCO ₂	H ₂ CO _{3aq}
	°C	atm	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	atm	M/l
Nov-90	20	1	-0,61	-1,31	-3,39	-1,18	-1,43	-0,78	5,40E-03	2,10E-04
Nov-90	53	110	-0,54	-0,95	-3,76	-1,23	-1,17	-0,72	1,98E-02	2,22E-04
Déc-90	20	1	-0,29	-0,75	-3,53	-1,13	-1,37	-0,45	2,14E-03	8,32E-05
Déc-90	53	110	-0,24	-0,46	-4,06	-1,18	-1,11	-0,42	8,35E-03	9,36E-05
Mar-91	20	1	-0,02	-0,19	-2,98	-1,06	-1,30	-0,19	2,07E-02	8,06E-04
Mar-91	53	110	0,07	0,20	-3,30	-1,12	-1,05	-0,12	7,28E-02	8,15E-04
Avr-91	20	1	-0,66	-1,18	-3,69	-1,48	-1,72	-0,82	3,84E-02	1,49E-03
Avr-91	53	110	-0,55	-0,75	-3,70	-1,52	-1,46	-0,73	1,34E-01	1,50E-03
Mai-91	20	1	0,43	0,69	-2,67	-1,10	-1,34	0,26	1,07E-02	4,15E-04
Mai-91	53	110	0,52	1,09	-3,22	-1,15	-1,09	0,34	3,77E-02	4,23E-04
Aoû-91	20	1	-0,27	-0,70	-5,91	-1,11	-1,35	-0,44	4,65E-02	1,81E-03
Aoû-91	53	110	-0,17	-0,29	-5,91	-1,17	-1,10	-0,35	1,61E-01	1,81E-03

Date	T	P	Mackinawite	Pyrite	Pyrrhotite	Troilite	Fer	CH _{4d}	pCH ₄	E ⁻
	°C	atm	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	M/l	atm	mV
Nov-90	20	1	12,95	6,34	0,37	-0,70	-29,22	1,28E-12	8,01E-10	-140,10
Nov-90	53	110	13,05	3,15	-0,83	-1,98	-28,84	5,19E-13	8,12E-10	-391,20
Déc-90	20	1	13,10	6,24	0,52	-0,55	-30,51	1,87E-12	1,17E-09	-156,73
Déc-90	53	110	13,03	2,91	-0,85	-2,00	-30,20	7,34E-13	1,15E-09	-432,11
Mar-91	20	1	11,04	3,16	-1,54	-2,61	-28,74	6,93E-14	4,34E-11	-129,02
Mar-91	53	110	8,68	-4,38	-5,20	-6,35	-27,75	8,87E-17	1,39E-13	-331,42
Avr-91	20	1	12,19	6,02	-0,40	-1,46	-28,93	5,63E-12	3,53E-09	-125,06
Avr-91	53	110	12,84	3,51	-1,03	-2,19	-28,32	3,66E-12	5,73E-09	-357,64
Mai-91	20	1	7,35	-3,95	-5,23	-6,30	-28,69	1,08E-17	6,78E-15	-125,86
Mai-91	53	110	4,17	-12,76	-9,71	-10,86	-27,78	3,55E-21	5,56E-18	-314,64
Aoû-91	20	1	4,79	-5,19	-7,79	-8,86	-29,93	4,68E-17	2,93E-14	-99,74
Aoû-91	53	110	2,15	-13,47	-11,73	-12,89	-28,50	1,52E-20	2,38E-17	-246,47

5.8.3.2. Cs5

Le calcul de spéciation à l'équilibre en fond du puits Cs5 depuis 1966 (cf § 5.7.5., tableau 5.8.a. et b.) montre que les échantillons sur lesquels des mesures de sulfures ont été réalisées sont toujours sursaturés par rapport aux sulfures de fer. Les pH varient de 6,86 à 7,6, les tot sulfures de 1,77 à 0,3 mg/l et le potentiel rédox évolue entre -130 et -250 mV. Il n'y a donc pas d'attaque électrochimique de la pyrite ou d'autres sulfures de fer.

5.8.3.3. Cs86

Nous avons vu au tableau 5.9. l'évolution de la spéciation à l'équilibre sur le Cs86 où l'eau, dans les conditions de fond l'eau du puits d'exploitation :

- + est trop pauvre en sulfures,
- + reste sous-saturée par rapport à la troilite et à la pyrrhotite,
- + est par contre sursaturée par rapport à la pyrite pour des concentrations en sulfures non nulles pendant le soutirage,
- + reste toujours sursaturée par rapport à la mackinawite,
- + présente des potentiels rédox toujours inférieurs à -250 mV, et des pH de l'ordre de 7 (voir aussi les mesures de potentiel rédox tableau A1.1.).

Une production de sulfures par dissolution de sulfures de fer de rapport Fe/S proche de 1 comme la troilite ou la pyrrhotite (cf § A6.3.3.) est possible. Mais, considérant l'absence de sulfures, cette réaction n'est pas suffisamment rapide pour en produire en l'espace de quelques mois d'injection de gaz.

Tableau 5.10. Calcul de spéciation à l'équilibre sur une eau de composition moyenne CHEMERY

(1): conditions de laboratoire, (2): fond, (3): $p\text{CO}_2=0,25$.

En gras et en italique sont notés les paramètres fixés

	T	P	HS-	H ₂ S _d	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	pH ₂ S	pH	H ₂ S	tot S ²⁻
	°C	atm	M / l	M / l	M / l	M / l	atm		mg/m ³ (n)	mg/l
(1)	20	1	1,12E-05	5,50E-06	8,16E-03	4,05E-11	4,80E-05	7,30	73,00	0,60
(2)	53	110	1,12E-05	4,60E-06	7,70E-03	1,44E-10	1,13E-04	6,98	1,56	0,53
(3)	53	110	8,10E-07	4,00E-07	7,78E-03	7,30E-12	1,17E-05	6,86	0,16	0,41

	T	P	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Fe ²⁺	E-
	°C	atm	M / l	M / l	M / l	M / l	M / l	M / l	M / l	mV
(1)	20	1	9,65E-03	6,58E-04	6,39E-02	1,16E-03	4,31E-02	1,34E-03	3,90E-03	-232
(2)	53	110	9,55E-03	5,27E-04	6,39E-02	1,16E-03	4,31E-02	1,12E-03	6,50E-05	-246
(3)	53	110	2,01E-02	5,14E-04	6,33E-02	1,16E-03	4,31E-02	1,04E-03	1,10E-05	-228

	T	P	Calcite	Dolomite	Arag-onite	Siderite	Gypse	Anh-ydrite	pCO ₂	Quartz
	°C	atm	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	act	act
(1)	20	1	0,03	-0,12	-1,87	-1,09	-1,33	-0,14	0,024	0,84
(2)	53	110	0,08	0,19	-2,18	-1,15	-1,08	-0,10	0,090	0,37
(3)	53	110	0,24	0,53	-1,77	-1,19	-1,12	0,06	0,25	0,37

	T	P	Mackin-awite	Pyrite	Pyrr-hotite	Troilite	Fer	CH _{4d}	pCH ₄
	°C	atm	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	log(act)	M / l	atm
(1)	20	1	14,77	8,89	2,19	1,12	-28,36	3,94E-11	2,47E-08
(2)	53	110	15,25	6,34	1,37	0,21	-27,97	3,32E-11	5,21E-08
(3)	53	110	14,16	4,52	0,28	-0,88	-27,19	4,63E-12	7,26E-09

5.8.3.4. Contrôle de la production d'H₂S par précipitation de sulfures de fer

Il n'est pas rare de trouver en fond de puits des sulfures de fer nouvellement précipités. Des analyses minéralogiques ont été réalisées en 1989 sur deux puits commençant à produire de l'H₂S à SOINGS EN SOLOGNE, font état de la présence de mackinawite néoformée en fond de puits. Cette mackinawite est très instable et correspond à un état intermédiaire entre la précipitation du sulfure de fer et le passage à un sulfure de fer minéral stable comme la pyrite. Ce mécanisme nécessite la présence de fer ferreux libre et d'H₂S gazeux ou dissous au niveau du puits. C'est une situation courante en phase de soutirage. On peut alors considérer, en début de soutirage, que le gaz périphérique chargé en H₂S arrive au niveau du puits dans un milieu sous-saturé par rapport aux sulfures de fer et plus ou moins riche en fer ferreux. On assisterait alors à une désulfuration du gaz au tout début du soutirage par dissolution de l'H₂S, puis après sur-saturation, précipitation de sulfures de fer. Inversement, ces sulfures de fer pourraient être décomposés en début d'injection pour produire de l'H₂S qui serait alors véhiculé vers la périphérie.

5.8.4. Etude paramétrique - CHIMERE

Nous allons maintenant voir comment évolue la qualité d'une eau réductrice en fonction de certains paramètres majeurs liés au stockage de gaz naturel. Le système est généralement considéré comme clos et les bilans ioniques sont conservés entre la surface et le fond. Si l'on considère que la composition de l'eau que nous obtenons à partir des analyses d'eaux de surface est le résultat de la remontée d'un fluide en système ouvert, nous sommes forcés d'accepter l'hypothèse selon laquelle l'eau a perdu une partie de ses constituants par dégazage et précipitation. Les sulfures obtenus en surface seraient donc des minorants. En pratique, nous considérerons que cette perte est minime, mais que le pH peut par contre avoir subi des perturbations plus importantes. Nous pouvons donc considérer que la composition moyenne de l'eau de CHEMERY, obtenue statistiquement sur un échantillon de population représentatif, est significative. Cette étude est réalisée à partir de cette composition moyenne (cf tableau 5.4.).

5.8.4.1. Influence de la pression et de la température sur les sulfures

A partir de la composition physico-chimique d'une eau dans les conditions de surface, c'est-à-dire à 20°C et 1 atm, on peut, dans un système clos, faire monter indépendamment la température ou la pression jusqu'à des conditions proches du fond. On constate alors sur la figure 5.52. , pour une composition du type du Trias de CHEMERY :

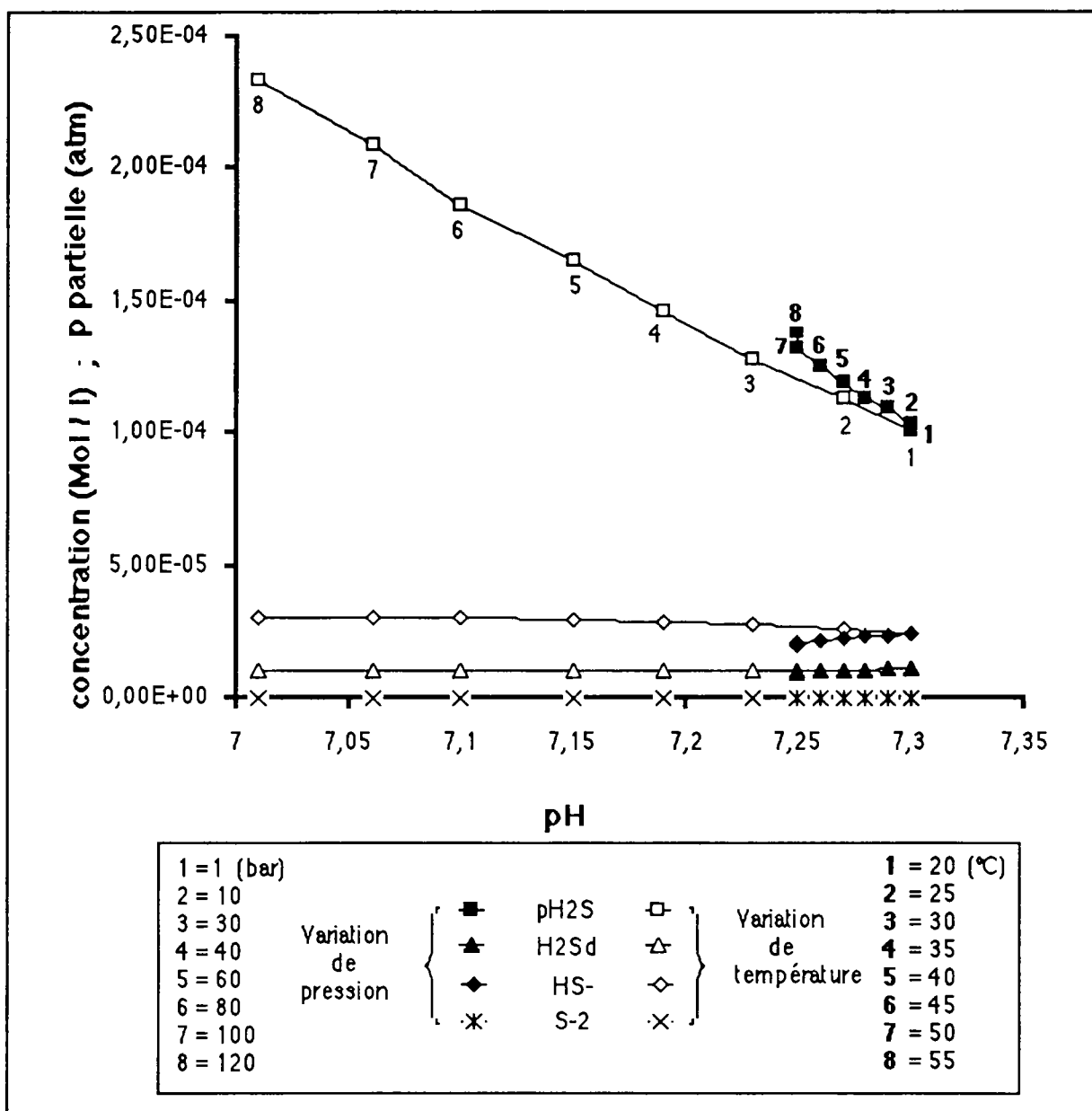
1. Que la variation de pression a très peu d'influence sur l'acidité de la solution - variation de 0,05 unité pH - et sur les teneurs en sulfures dissous. Par contre la mise sous pression de la solution provoque tout de même une acidité croissante. Le total des sulfures (tot sulfures) est supposé conservé entre la surface et le fond, il est donc normal que la pression partielle d'H₂S soit peu influencée par la pression. Par contre, la fraction molaire d'H₂S gazeux (X_{H_2S}) diminue avec la pression totale P_t , ainsi que la teneur en mg/m³(n) associée d'après la formule :

$$X_{H_2S} = p_{H_2S} / P_t$$

2. Et que la variation de température a une influence importante sur le pH et la pression partielle d'H₂S : une augmentation de température fait diminuer le pH de 7,3 à 7 et emmène la pression partielle d'H₂S de $1 \cdot 10^{-4}$ à $2,4 \cdot 10^{-4}$ atm .

Ainsi, la combinaison de la mise sous pression et en température induit une acidification de l'eau de CHEMERY et de l'aquifère en général. Le pH au fond obtenu par exemple à partir d'un pH de 7,3 en surface sera de l'ordre de 6,9.

Figure 5.52. : Evolution des sulfures dissous et gazeux en fonction de la température et de la pression - Eau de CHEMERY.

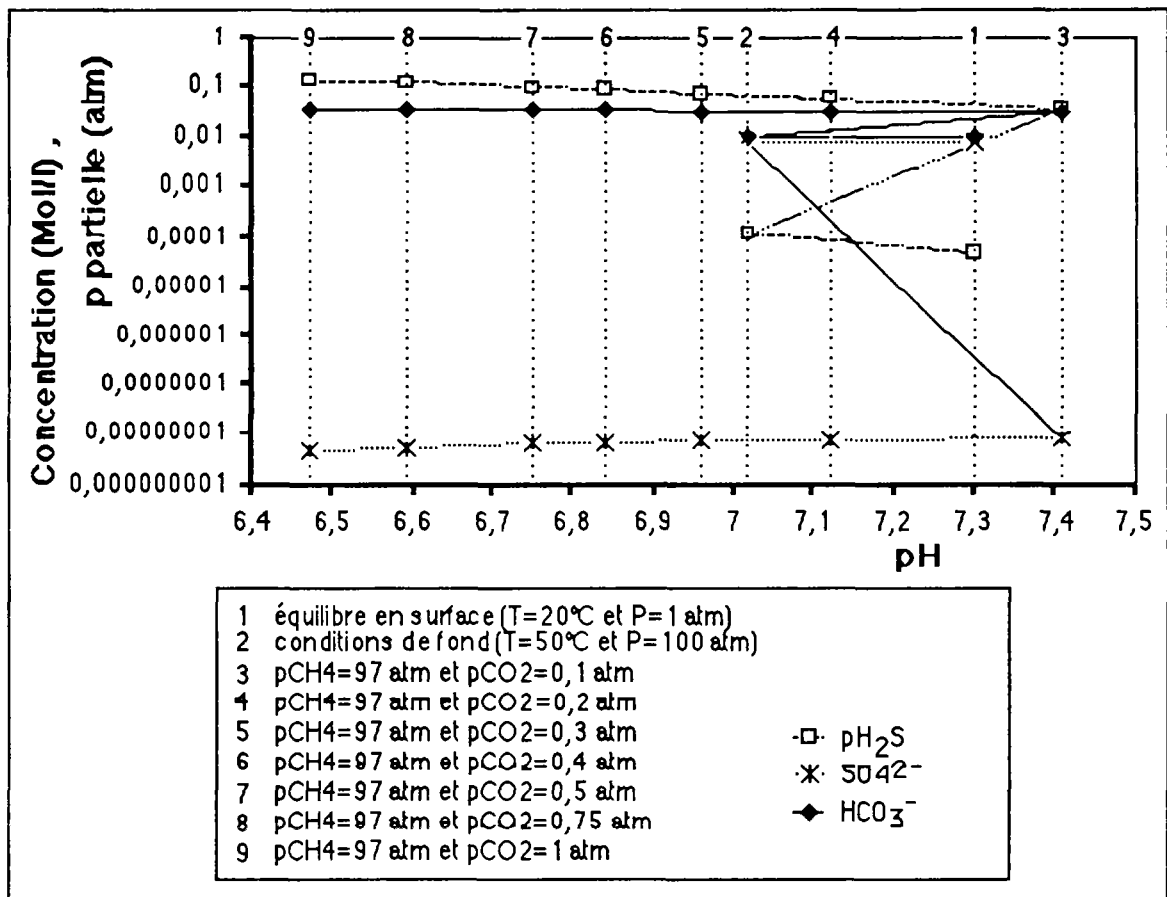


5.8.4.2. Influence du CO₂ et du CH₄

La pression partielle de CO₂ influe sur le pH de l'eau (cf § A5.2.1.3.) et le méthane est un réducteur puissant (cf § 2.2.4.1.). La figure 5.53. montre, à partir du calcul de spéciation au fond sur une eau de composition moyenne à CHEMERY, qu'une pression partielle de méthane, qui est d'environ 97 atm pour 100 atm de pression totale à CHEMERY, consomme la totalité du sulfate et produit des carbonates. Par contre, une pression partielle de CO₂ variable de 0,1 à 1 atm acidifie la solution. On observe donc, avec une combinaison des deux phénomènes, une pression partielle d'H₂S qui augmente considérablement jusqu'à plus de 0,1 en pourcentage molaire pour

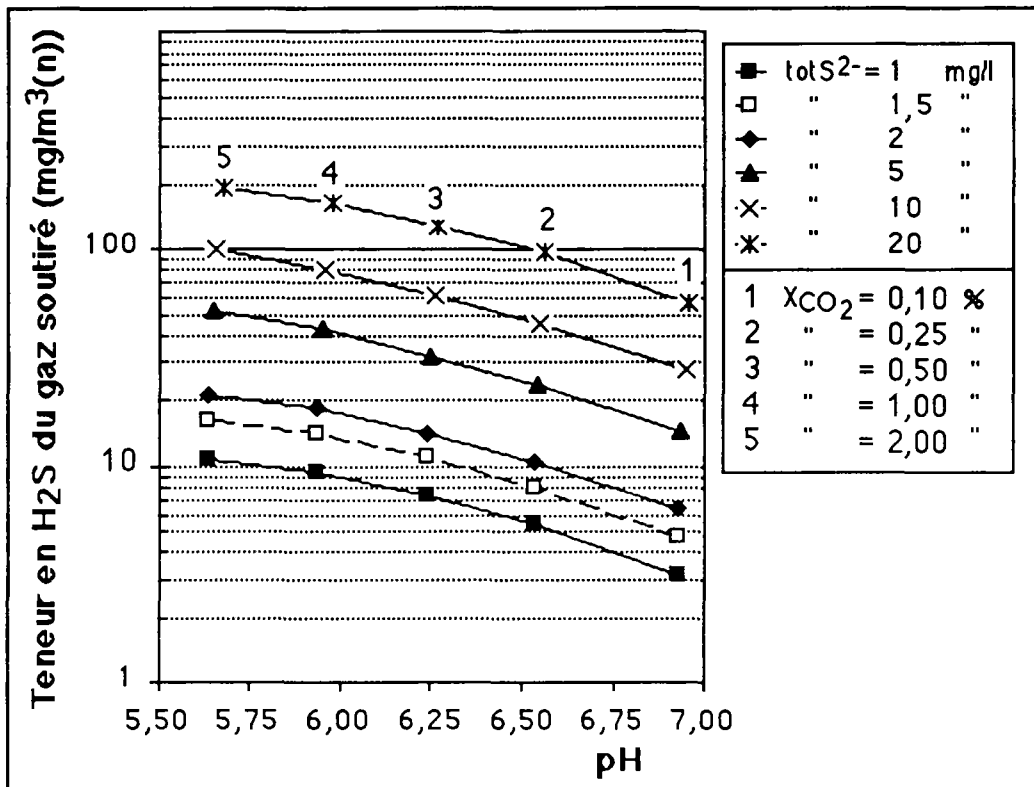
un pH de 6,5 , soit 1520 mg/m³(n) à 100 bars. On constate dans cet exemple, que la pression partielle de méthane représente une contrainte trop forte du système dans les conditions de l'équilibre thermodynamique. En réalité la réaction de réduction directe des sulfates par le méthane est cinématiquement lente. C'est pourquoi nous avons préféré éviter l'utilisation du méthane dans les calculs de spéciation à l'équilibre avec CHIMERE en surface ou en fond de puits. Nous pensons toutefois que son oxydation partielle est possible, en raison des fortes pressions partielles de méthane qui règnent dans le milieu.

Figure 5.53. : Evolution de la pression partielle d'H₂S et des carbonates dissous pour une pression partielle de CH₄ de 97 atm et en fonction de la pression partielle de CO₂ Eau de composition moyenne de CHEMERY, calcul avec CHIMERE.



Nous avons représenté figure 5.54. l'influence selon CHIMERE d'une simple variation de pH sur la teneur en H₂S dans le gaz soutiré à CHEMERY, par mise sous une pression de CO₂ croissante, pour diverses concentrations en sulfures totaux dans la solution. On constate que nous avons besoin d'une concentration en sulfures totaux d'au moins 2 mg/l et d'un pH inférieur ou égal à 7 pour pouvoir obtenir une teneur en H₂S supérieure à 7 mg/m³(n) dans le gaz soutiré. Une teneur de 30 mg/m³(n) nécessite une concentration en sulfures de 10 mg/l à pH d'environ 7.

Figure 5.54. : Evolution de la pression partielle d'H₂S en fonction de la pression partielle de CO₂ pour des tot sulfures variables
Composition moyenne de l'eau CHEMERY, calcul d'après CHIMERE,
en conditions de fond : 53°C et 110 bar .



5.9. Conclusions

Les études statistiques, graphiques et les calculs d'équilibres triphasiques réalisés avec CHIMERE à partir du fichier d'analyse des eaux de CHEMERY, nous permettent de faire plusieurs observations importantes :

1. On observe, tout d'abord, un gradient naturel de la minéralisation depuis le Sud-Ouest vers le Nord-Est et l'Est, associé à l'écoulement naturel de l'aquifère. Ce gradient explique environ 38 % de l'inertie statistique du système.
2. On constate, illustrée par l'analyse en composantes principales, l'existence d'eaux plus acides et marquées par des concentrations en calcium, magnésium et en silice. Ce résultat indique ou bien une acidification avec dissolution de calcium et magnésium associée à un réchauffement avec dissolution de silice ou plutôt des phénomènes d'acidification avec en plus mélange avec des eaux plus minéralisées et notamment siliceuses. Certains pH basiques sont inversement associés à de faibles teneurs en calcium, magnésium et silice. Ces phénomènes d'acidification et de mélange expliquent environ 20 % de l'inertie statistique du système. Par contre nous ne pouvons dire s'ils sont uniquement liés au stockage du gaz naturel car les analyses sont effectuées sur des eaux prélevées en tête ou en fond de puits, avec des débits variables induisant des dégazages plus ou moins importants, ou des phénomènes de flash provoquant des perturbations physico-chimiques du fluide.

3. On observe aussi une carbonatation générale des eaux marquée par un saut géochimique important franchi par le système à partir d'un niveau de stock fond d'environ 31 hm³. Ce seuil de stock correspond aux années postérieures à 1982. Le début des années 80 fut marqué par une accélération du stockage de gaz et par un changement dans le scénarios des injections : depuis 1980, les injections ne se pratiquent quasi exclusivement que sur la zone Est. De plus, dès le début de l'injection de gaz en 1991, on observe une carbonatation sur le Cs86. Cela montre bien la relation entre le Stockage de gaz naturel et cette carbonatation. Ce phénomène de carbonatation explique environ 10 % de l'inertie statistique du système.
4. Une mise en solution de carbonates solides, liée à une acidification ou à une baisse de température (qui augmente la solubilité de la calcite), induirait une augmentation de calcium et/ou de magnésium comme de bicarbonates. Or on observe en général que la carbonatation est associée à des pH plutôt basiques et de faibles concentrations en calcium et en magnésium. Pour expliquer la croissance des teneurs en bicarbonate il faut alors nécessairement faire intervenir d'autres sources de carbonates disponibles en plus de la calcite, comme le méthane et le dioxyde de carbone.
5. L'analyse de l'eau montre que la teneur totale en sulfures dissous dans l'aquifère vierge varie entre 0,5 et 2,5 mg/l. Compte tenu de la perte d'information entre le fond et la surface ces valeurs sont considérées comme des minorants. Quoiqu'il en soit l'eau de l'aquifère vierge contient peu de sulfures dissous. Nous prendrons une valeur moyenne de 1,5 mg/l. Les calculs d'équilibre avec CHIMERE ont montré que pour des pH de l'ordre de 7, des teneurs en sulfures dans l'aquifère de stockage supérieures à 2 mg/l suffisent pour produire des teneurs en H₂S supérieures à 7 mg/m³(n) dans le gaz soutiré. Des teneurs de 30 mg/m³(n) nécessitent par contre au moins 10 mg/l de sulfures pour le même pH. On observe aussi que l'injection de gaz propre sur le Cs86 en 1991 induit une désulfuration des eaux du puits. Nous savons que des déséquilibres importants existent en zone centrale de la bulle de gaz entre les phases gazeuse et aqueuse (cf 1.1.5.). Les échanges entre ces deux phases sont a priori incomplets. Ce gaz se charge donc en sulfures par équilibrage des pressions partielles d'H₂S dès que les surfaces de contact entre le gaz et l'eau deviennent importantes, c'est-à-dire plutôt dans la zone de transition. Par contre après quelques années d'exploitation l'eau en zone centrale se trouve désulfurée. Nous pensons que l'eau située dans la zone de transition, que nous n'avons pas pu encore prélever, doit être nettement plus riche en sulfures.
6. On constate en général une bonne tenue dans le temps des concentrations en sulfates. Celles-ci ont peu de poids statistique dans le système où seuls quelques points, considérés comme des artefacts, suffisent à tirer le système vers de fortes teneurs en sulfates. Par contre, l'utilisation de CHIMERE montre sur un puits comme le Cs5 une carbonatation qui semble bien associée à une consommation de sulfates à partir de 1980. CHIMERE montre aussi que le méthane peut réduire les sulfates : la réaction pourrait donc être une réduction de sulfate en sulfures par oxydation du méthane en carbonates. Cette réaction thermodynamiquement lente interviendrait rapidement avec une catalyse bactérienne. La consommation de sulfate étant resté indécélable cette réaction ne peut être que marginale à l'échelle du Stockage et de l'historique considéré.
7. Les calculs de spéciation à l'équilibre au fond ont montré que l'eau de l'aquifère de CHEMERY est sursaturée par rapport aux sulfures de fer pour un potentiel

rédox d'environ -250 mV et présente un pH aux environs de 7. Ces valeurs indiquent que les conditions ne permettent pas la lixiviation de la pyrite ou des autres sulfures de fer sans fortement diminuer le potentiel rédox et le pH. Mais elles peuvent être modifiées au contact avec un gaz saturé en méthane et contenant une fraction molaire de CO₂ supérieure à 0,2 % . C'est ce que l'on observe sur le Cs86. On observe par ailleurs un contrôle de la production d'H₂S en début de soutirage et d'injection par précipitation-dissolution de mackinawite.

8. On observe une légère baisse de la résistivité au cours du temps, essentiellement située en zone Est. Elle est associée à une minéralisation générale des eaux. L'examen de l'évolution de l'eau sur le Cs86 montre une augmentation de la teneur en chlorure à l'injection puis une baisse de ces concentrations. Nous pensons que la respiration de la bulle de gaz repousse en périphérie les eaux les plus légères et donc les moins salées et que ce phénomène fait apparemment remonter des eaux plus profondes et minéralisées. Les puits de contrôle qui sont des points fixes voient ainsi une eau de plus en plus chargée en sels dissous.

5.10. Etude isotopique

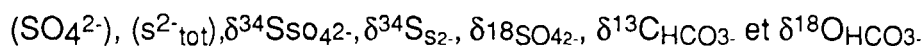
5.10.1. Introduction

Pour tenter de répondre à la question sur l'origine bactérienne de l'H₂S produit dans les stockages de gaz naturel en aquifère, nous avons vu que GDF avait déjà sous-traité une étude isotopique au BRGM en 1977. Cette étude a consisté à mesurer la composition isotopique en ³⁴S et ³²S des sulfates aqueux et de l'H₂S produit sur deux ou trois puits de quelques Stockages. Elle concluait à la possibilité ponctuelle d'une origine bactérienne de l'H₂S produit, mais sans pouvoir dire si cette bioactivité était actuelle ou fossile.

Aussi, avons-nous décidé de compléter cette étude, en nous attachant à comparer la périphérie au centre du stockage et à étudier le système isotopique des carbonates. Nous savons en effet que la production de l'hydrogène sulfuré est essentiellement limitée à la périphérie de la bulle de gaz, là où les saturations en eau sont maximales et où le gaz réside le plus longtemps en contact avec cette eau. Nous savons aussi, par l'examen des analyses des eaux du stockage de CHEMERY, que le système carbonaté est perturbé par l'injection de gaz naturel : on observe une carbonatation générale de ces eaux.

Une étude ciblée sur le site de CHEMERY a d'abord été menée : un puits d'exploitation, le Cs86, a été suivi mensuellement au niveau de la qualité de son eau, de novembre 1990 à août 1991. Et une tournée sur cinq puits périphériques a ensuite été réalisée en octobre 1991. Enfin, une étude générale a été réalisée sur l'ensemble des stockages en aquifère durant l'été et l'automne 1991. Un puits périphérique représentatif et un puits d'exploitation était systématiquement échantillonné. Dans le cas de stockages contenant du gaz inerte en périphérie (en remplacement du gaz naturel), un puits dans cette zone de gaz inerte a aussi été échantillonné. Les prélèvements d'eau ont été effectués, en surface pour les puits périphériques en eau, et en fond pour ceux présentant une interface eau / gaz.

Les paramètres mesurés étaient les concentrations et les compositions isotopiques suivantes :



Les analyses au laboratoire d'hydrogéologie et de géochimie isotopique d'Orsay Paris-sud, ont été menées sous la direction de Monsieur J.L. Michelot par Monsieur P. Ricard.

Malheureusement, les teneurs en sulfures totaux dissous obtenues étaient trop faibles et n'ont jamais permis d'obtenir une mesure représentative du $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}_2}$.

5.10.2. Etude isotopique des sulfates dissous

Les résultats des mesures isotopiques sont présentés au tableau A1.1.

5.10.2.1. Modèle de RAYLEIGH

Nous avons tout d'abord appliqué un modèle de distillation de Rayleigh au Séquanien et au Trias de CHEMERY pour tenter d'expliquer l'enrichissement en ³⁴S des sulfates que nous observons sur la figure 5.55. (cf § A8.3.3.2.).

L'équation de base de la distillation de Rayleigh sur le soufre aqueux peut s'exprimer par :

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0} + 1000(\alpha - 1)\text{Ln}f$$

où

$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t$	= composition isotopique du sulfate à l'instant t,
$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0}$	= composition isotopique du sulfate à l'instant t0 avant la réduction bactérienne,
α	= facteur de fractionnement isotopique,
f	= fraction restante de sulfates
f	= $(\text{SO}_4)_t/(\text{SO}_4)_{t0}$

Ce modèle implique que (Fouillac et al, 1989) :

1. le milieu doit être clos sur les sulfates, sous-entendant que les circulations de fluides soient lentes ou nulles (milieu confiné),
2. les sulfures formés ne doivent pas être réoxydés,
3. les sulfures et les sulfates ne doivent pas se rééquilibrer isotopiquement,
4. le stock initial de sulfates doit être homogène en composition isotopique et en teneur à l'échelle de la zone considérée,
5. α doit être constant pendant toute la durée de la réduction des sulfates.

Supposons que toutes ces conditions soient réunies et prenons au vu de l'alignement constaté entre le Trias et le Séquanien sur la figure 5.55. :

$$(\text{SO}_4)_{t0} = 1000 \text{ mg/l}$$

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0} = + 16,5 \text{ ‰ CDT.}$$

En connaissant $(\text{SO}_4)_t$ nous obtenons f et on a :

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t = 16,5 + 1000(\alpha - 1)\text{Ln}((\text{SO}_4)_t/1000)$$

Ne connaissant pas la composition isotopique des sulfures et vu leurs faibles concentrations, nous appliquons un modèle de Rayleigh en milieu ouvert qui suppose que dès leur formation les sulfures dégazent ou précipitent sous forme de sulfures minéraux. Le fractionnement isotopique apparent devient alors égal au fractionnement instantané :

$$\Delta_{(\text{S-SO}_4)} = \delta^{34}\text{S}(\text{S})_t - \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t \approx 1000(\alpha - 1)$$

5.10.2.2. Diagramme $\delta^{34}\text{S}$ versus $\delta^{18}\text{O}$

Ce diagramme est présenté Figure 5.55.

CHEMERY

On constate que l'ensemble des mesures sur le Cs86 (puits d'exploitation) et sur les puits périphériques sont très homogènes en ^{34}S . Seule la teneur en ^{18}O montre des variations entre 11 et 14 ‰. Les compositions isotopiques de ces sulfates sont très proches des compositions isotopiques des anhydrites triasiques sources ainsi que des valeurs trouvées par Matray (1988) dans des sulfates dissous de gisements

d'hydrocarbures. Les variations enregistrées en ^{18}O correspondent de fait aux variations sur ces mêmes anhydrites.
On n'observe que deux cas atypiques: le Cs3 et le Cs2

Cs3

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t = + 27,5 \text{ ‰ CDT} \quad (\text{SO}_4)_t = 780 \text{ mg/l}$$

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0} \approx + 16,5 \text{ ‰ CDT}$$

si $\alpha = 1,040$ (bioréduction selon Krouse, 1980)

$$\Rightarrow \quad \text{Lnf} = -0,275 \text{ et } (\text{SO}_4)_{t0} = 1030 \text{ mg/l}$$

Cette concentration est légèrement supérieure à la moyenne de CHEMERY (950 mg/l), mais correspond à notre avis à un modèle de bioréduction fossile, suivi d'une dilution des sulfates par des eaux météoriques : nous avons étudié, avec CHIMERE, l'équilibre dans les conditions de fond, entre le fluide du Cs3 et l'encaissant ; les résultats montrent (cf § 5.9.3.) que même avec une teneur en sulfates de 1030 mg/l, la solution reste sous-saturée vis-à-vis du gypse et de l'anhydrite. Par ailleurs, la solution est légèrement sursaturée par rapport avec la calcite et saturée par rapport à la dolomite (tableau 5.8.).

Voici le résultat d'un exercice réalisé avec CHIMERE à partir d'une analyse d'eau que nous avons effectuée sur le CS3 (tableau 5.11.). Le système est considéré fermé, c'est-à-dire que les totaux ioniques seront conservés, et nous partons des conditions de surface laboratoire en fixant les totaux ioniques, le pH, la température et la pression. Puis nous rajoutons les conditions de terrain avec un nouveau total de sulfures dissous et une température; et on apporte enfin les conditions de fond en fixant la température et la pression. On peut alors fixer un nouveau total de sulfates.

Tableau 5.11. : Résultats de la simulation CHIMERE sur l'eau du Cs3 (14/10/91)
En gras et en italiques sont les contraintes affectées au système.

Unités	Variables	Analyse laboratoire	Tête de puits	Fond	Fond SO ₄ = 1030 mg/l	Comm-entaire
(°C)	T	20	41	50	50	
(bar)	P	1	1	110	110	
	pH	9,4	9,23	9,08	9,08	
Tot(Moles/l)	Ca ²⁺	4 e-5	4 e-5	4 e-5	4 e-5	
"	Mg ²⁺	2,9 e-4	2,9 e-4	2,9 e-4	2,9 e-4	
"	Na ⁺	7,39 e-2	7,39 e-2	7,39 e-2	7,39 e-2	
"	Cl ⁻	5,08 e-2	5,08 e-2	5,08 e-2	5,08 e-2	
"	SO ₄ ²⁻	8,12 e-3	8,12 e-3	8,12 e-3	1,07 e-2	
"	HCO ₃ ⁻	7,59 e-3	7,59 e-3	7,59 e-3	7,59 e-3	
"	S ²⁻	0	8,11 e-6	8,11 e-6	8,11 e-6	
"	Fe ²⁺	0	0	0	0	
log activité	Calcite	0,23	0,28	0,26	0,23	sur-saturé
"	Dolomite	1,29	1,85	1,78	1,71	sur-saturé
"	Gypse	-3,08	-2,90	-2,85	-2,75	sous-saturé
"	Anhydrite	0,06	0,14	0,08	0,05	équilibre
"	NaCl	-4,31	-4,31	-4,31	-4,35	sous-saturé
"	Pyrite	-21,76	-0,86	-1,68	-1,68	sous-saturé
"	e-	4,44	6,28	6,29	6,27	
activités	pCO ₂	1,13 e-4	2,31 e-4	4,33 e-4	4,35 e-4	
"	pH ₂ S	2,40 e-18	4,60e-6	8,40e-6	8,20e-6	

On constate donc que cette eau est sous-saturée par rapport au gypse même si nous augmentons la concentration mesurée jusqu'à une concentration de sulfate théorique de 1030 mg/l donnée par un modèle de distillation de Rayleigh à partir des résultats isotopiques. Elle est par contre à l'équilibre avec l'anhydrite.

Cs2

$$\begin{array}{ll} \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t = + 24,5 \text{ ‰ CDT} & (\text{SO}_4)_t = 370 \text{ mg/l} \\ \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0} \approx + 16,5 \text{ ‰ CDT} & \\ \text{si } \alpha = 1,040 & \Rightarrow (\text{SO}_4)_{t0} = 450 \text{ mg/l} \end{array}$$

On constate alors que l'enrichissement en ^{34}S du sulfate du Cs2 ne correspond pas à un simple modèle de bioréduction. De plus on peut constater que l'enrichissement en ^{34}S ne s'accompagne pratiquement pas d'un enrichissement en ^{18}O . Il faut faire intervenir d'autres mécanismes pour expliquer ce phénomène. Pour trouver une explication, nous interpréterons l'ensemble des résultats dans leur globalité.

CERE LA RONDE

L'alignement CERE LA RONDE - CHEMERY observé semble indiquer un processus de bioréduction de sulfates triasiques. Voyons ce que donne un processus de Rayleigh auquel on applique un $\alpha = 1.040$:

$$\begin{array}{ll} \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t = + 22 \text{ ‰ CDT} & (\text{SO}_4)_t \approx 260 \text{ mg/l} \\ \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0} \approx + 16,5 \text{ ‰ CDT} & \\ \text{si } \alpha = 1,04 & \Rightarrow (\text{SO}_4)_{t0} \approx 300 \text{ mg/l} \end{array}$$

Il semblerait donc que la teneur originelle en SO_4 à Céré la Ronde soit d'environ 300 mg/l . Le système est resté ouvert sur les sulfates depuis cette réduction car la production totale de sulfures est d'environ 13 mg/l (300 - 260 = 40 mg/l de sulfates consommés = 13 mg/l de sulfure) alors que la teneur en sulfures ne dépasse pas actuellement 1 mg/l.

SAINT ILLIERS

On n'observe aucune variation entre les puits périphériques et d'exploitation ou d'inerte.

BEYNES INFERIEUR

On constate un enrichissement en ^{34}S du puits d'exploitation B113 par rapport au puits périphérique B104, mais qui ne correspond pas en ^{18}O à une bioréduction. Nous obtenons là un cas similaire au Cs2 de CHEMERY.

ST CLAIR SUR EPTE

Nous n'avons pas de mesures en périphérie. On observe des sulfates riches en ^{34}S et ^{18}O par rapport à la droite de bioréduction générale que nous avons tracée. Le Vn1 est un puits où d'importantes quantités de gaz "inerte" ont été injectées. Ce gaz présentait des teneurs en CO_2 importantes, de l'ordre du % .

ENSEMBLE DES STOCKAGES

L'ensemble des puits représentatifs des stockages s'aligne sur une droite de pente 4 dans le diagramme. On peut donc penser, comme le dit Matray (1988), que les sulfates de ces eaux ont tous la marque isotopique d'un sulfate triasique.

On observe 3 cas où des puits d'exploitation se placent différemment des puits périphériques dans le diagramme. Il s'agit des puits Cs2, B113 et Vn19.

5.10.2.3. Diagramme $\delta^{34}\text{S}$ versus SO_4^{2-}

Nous avons appliqué la même démarche que Pearson et Rightmire (1980) au Bassin de Paris à partir de nos données chimiques et isotopiques (cf § A8.7.).

On observe encore une fois deux groupes d'eaux principaux différenciés par leur âge géologique (cf figure 5.56.) :

1. Trias

On note un alignement entre un pôle météorique et un pôle salé que l'on peut comparer à un pôle de type marin. Cette courbe évolue dans une zone isotopique correspondante à la composition isotopique des anhydrites triasiques. Chaque stockage y a une concentration en sulfate fonction de sa profondeur et sa salinité :

RAON < CERE < CHEMERY.

2. Jurassique

On remarque des eaux plus enrichies en ^{34}S et plus ou moins riches en SO_4 qui présentent deux types de comportement. L'alignement dans le Séquanien correspond à un enrichissement en ^{34}S associé à une diminution des teneurs en sulfate. Cette droite part du Trias de CHEMERY, passe par ST ILLIERS, le B104 et se termine par le B113. Les eaux du Rauracien sont les plus riches en ^{34}S et ont les concentrations en sulfate les plus proches du pôle salé. Mais ces points sont éclatés. Cela semble confirmer l'existence de mouvements de fluides importants liés à la respiration du stockage induisant une variabilité spatiale des compositions isotopiques plus ou moins marquée.

On peut observer une droite avec un α de 1,040 qui aligne parfaitement le Cs3 avec un point de départ dans le Trias de CHEMERY et qui correspond à une bioréduction (Krouse, 1980). Cela indique que les teneurs isotopiques en ^{34}S et les compositions en sulfate sont en bonne concordance avec un modèle de réduction bactérienne. Par ailleurs une deuxième droite peut être tracée avec un α de 1,018, valeur nécessaire pour obtenir un alignement entre le Séquanien et le Trias. Nous avons vu que l'ensemble des aquifères se trouve bien aligné dans le diagramme $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$. Les deux droites que nous observons montrent donc deux groupes de sulfates. Pour expliquer l'enrichissement en ^{34}S et le nouvel alignement dans le Séquanien, nous pensons qu'il est probable que les sulfates triasiques, bioréduits et enrichis en ^{34}S lors de leur migration, se sont sans doute mélangés aux sulfates autochtones. C'est-à-dire que les sulfates anciens et bioréduits ont été dilués dans des eaux moins sulfatées et relativement plus pauvres en ^{34}S et cet ensemble a ensuite subi une réhomogénéisation isotopique. Cette suite d'événements pourrait effectivement expliquer le déphasage enregistré entre les deux droites.

Dans le cas de BEYNES inférieur, on constate un enrichissement isotopique sur le B113 qui est aligné avec le reste des eaux séquanienues. Pour cette raison, cet enrichissement est certainement fossile puisqu'il a été, lui aussi, suivi d'une dilution et d'une réhomogénéisation isotopique.

Dans le cas de ST CLAIR SUR EPTE, dans le Rauracien, on peut affirmer qu'il n'y a pas d'activité bactérienne importante induite par l'exploitation du gaz naturel ou du mélange de gaz "inerte" ($N_2 + CO_2$). Par contre, il semble difficile de conclure sur l'origine des compositions isotopiques observées. Nous pouvons par contre penser que ces eaux font partie d'un ensemble nettement sulfaté et enrichi en ^{34}S . Il est alors susceptible de contenir, ou a dû contenir des sulfures dissous.

5.10.2.4. Diagramme SO_4/Cl versus SO_4

Dans ce diagramme (figure 5.57.), on ne constate aucune différence entre les aquifères d'âge différent. Cependant deux groupes chimiques d'eaux se distinguent :

1. Un premier groupe s'aligne sur une droite ressemblant à une droite de mélange/dilution entre un pôle correspondant à des conditions pseudo-oxydées et oxydées de surface (météoriques) avec un rapport SO_4/Cl faible ($\approx 0,07$) et un pôle plus riche en sulfate par rapport au chlorure ($\approx 1,30$). Cette droite caractérise une mise en solution d'anhydrites minérales. On y trouve successivement :

VELAINE < RAON < CERE < ST ILLIERS < BEYNES INFÉRIEUR.

Le cas de BEYNES est intéressant : il montre un point périphérique riche en sulfate (B104) et un point en zone d'exploitation plus dilué (B113). Il semble que la respiration de la bulle de gaz développe des mouvements d'eaux (horizontaux ou verticaux) apportant des eaux moins sulfatées et moins chlorurées. Par contre ST ILLIERS ne montre pas de phénomènes de ce type, nous n'observons aucune différence entre la périphérie et le centre du stockage. Cet état "d'équilibre" est sans doute le résultat d'une exploitation de gaz déjà ancienne puisque ce stockage est exploité depuis 1965.

2. Un deuxième groupe d'eaux plus riches en chlorures relativement aux sulfates, correspondant à des eaux plus profondes et plus chargées en sel. Ce deuxième groupe se situe graphiquement dans une zone comprise entre la droite de mélange décrite et un pôle plus sulfaté. On y trouve CHEMERY et ST CLAIR SUR EPTE. CHEMERY montre un ensemble zone d'exploitation et zone périphérique remarquablement homogène, sauf en ce qui concerne le Cs2 qui a un comportement lié, peut-être, à des mouvements d'eaux avec un phénomène de mélange apportant une eau moins sulfatée et plus chlorurée. ST CLAIR SUR EPTE montre un alignement entre un puits d'exploitation du gaz naturel (Vn19) à l'eau moins sulfatée mais plus chlorurée et un puits de contrôle en zone de gaz inerte (N_2) beaucoup moins sulfaté et chloruré. Cet alignement indique un comportement isotopique homogène à l'échelle du réservoir et une variabilité spatiale horizontale ou verticale de la qualité de l'eau. Il est à remarquer aussi que cet alignement, comme en ce qui concerne le Cs2 et BEYNES, se fait non pas vers le pôle sulfaté mais parallèlement à la droite de mélange/dilution ce qui indique encore une fois que ces variations de composition peuvent être liées à des mélanges et à des réhomogénéisations isotopiques entre des eaux plus ou moins minéralisées.

5.10.2.5. Conclusion

Fontes et Toulemont (1987) notent que dans le cas des sulfates solides de l'Eocène du Bassin de Paris leurs teneurs en ^{18}O sont trop élevées ($+15\text{‰} < < +20\text{‰}$) pour être compatibles avec la formation du réseau cristallin du sulfate à partir d'une eau même très évaporée. En revanche les compositions en ^{18}O et en ^{34}S ($+15\text{‰} < < +20\text{‰}$) seraient explicables par un phénomène de dissolution-précipitation de sulfates triasiques, à condition que puisse s'opérer un drainage de solution mère à l'issue de chaque stade de précipitation. On constate donc que des fluides chargés en sulfates triasiques sont aussi arrivés au contact des dépôts éocènes.

Il semble qu'il y ait donc bien une filiation de l'ensemble des eaux de stockages depuis le Trias. On a alors deux possibilités majeures. Il se peut qu'au cours de la formation du Bassin de Paris les eaux superficielles ou profondes aient régulièrement lessivé des horizons triasiques, donnant ainsi à leur sulfate la marque isotopique de $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)} = +16,5\text{‰}$. On a alors un modèle d'approvisionnement latéral en sulfate avec des mélanges contemporains des dépôts si des paléoreliefs triasiques existaient. Ou alors, il est possible que des eaux triasiques aient régulièrement migré vers la surface par drainance. On obtient ainsi un modèle d'approvisionnement vertical en sulfate qui nécessite des charges hydrauliques entre la périphérie et le centre du Bassin ainsi que des perméabilités verticales suffisamment importantes pour permettre ce mouvement ascendant. On constate que les sulfates triasiques originels, issus du lessivage des anhydrites triasiques, sont, à l'échelle du Bassin et selon leur localisation, très homogènes en ^{34}S ($+16,5\text{‰}$ CDT) mais par contre assez hétérogènes en ^{18}O (de $+10\text{‰} < < +18\text{‰}$). Quoiqu'il en soit ces mélanges entre des sulfates allochtones triasiques et autochtone d'âge divers se sont fait dans un système ouvert. C'est-à-dire que postérieurement au mélange sur les sulfates et les sulfures produits, il a pu y avoir de nouvelles dissolutions, précipitations de minéraux sulfatés ou de sulfures de fer, des dégazages d' H_2S qui a ensuite migré vers le haut, des phénomènes de dilution dans des eaux météoriques, etc. C'est ainsi que nous expliquons la variabilité des compositions isotopiques des sulfates dans les Stockages : l'ensemble des compositions isotopiques des sulfates mesurées se place dans un cadre limité par deux droites parallèles de pente 4 et passant par les extrémités de l'intervalle de variation du ^{18}O des anhydrites triasiques sources. Ainsi, les sulfates du Trias et du Jurassique supérieur du Bassin de Paris se placent autour d'une droite de pente 4. Ce modèle explique l'enrichissement isotopique dans les sulfates observé par exemple dans les eaux de ST CLAIR SUR EPTE. La respiration du stockage accentue actuellement les phénomènes de mélange. On peut donc dire que l'injection de gaz naturel n'induit pas de bioréduction décelable des sulfates dissous dans les aquifères de stockage étudiés.

Par ailleurs, notons que plus on monte dans la succession des aquifères et plus la bioréduction constatée est importante et plus les eaux sont susceptibles de contenir des sulfures. Cela est sans doute dû à une augmentation naturelle du métabolisme des BSR liée à une baisse des facteurs limitants (salinité moins forte, baisse de la concentration en métaux lourds...).

D'après l'ensemble de ces résultats, nous pouvons affirmer que les teneurs isotopiques des sulfates dissous dans les eaux de stockage de gaz naturel ne montrent pas d'impact chimique visible du stockage sur le système sulfaté. Tout au plus met-on en évidence des mouvements de fluides induisant des mélanges entre des eaux plus ou moins sulfatées et bioréduites.

Figure 5.55. : Diagramme $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$.
 Ensemble des aquifères de stockages
 Données GDF de 1991, Dogger d'après Fouillac et al, 1989., Trias d'après Matray, 1988.

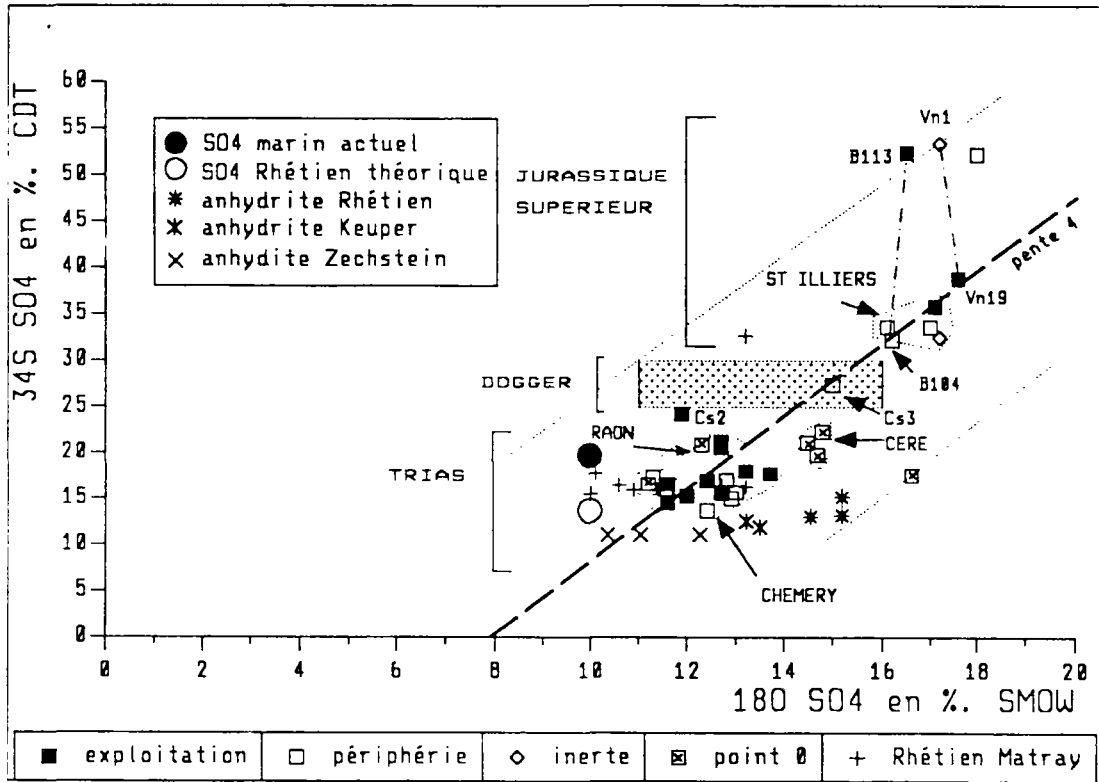


Figure 5.56. : Diagramme $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ versus concentration en SO_4 .
 Ensemble des aquifères de stockages
 Données GDF-1991.

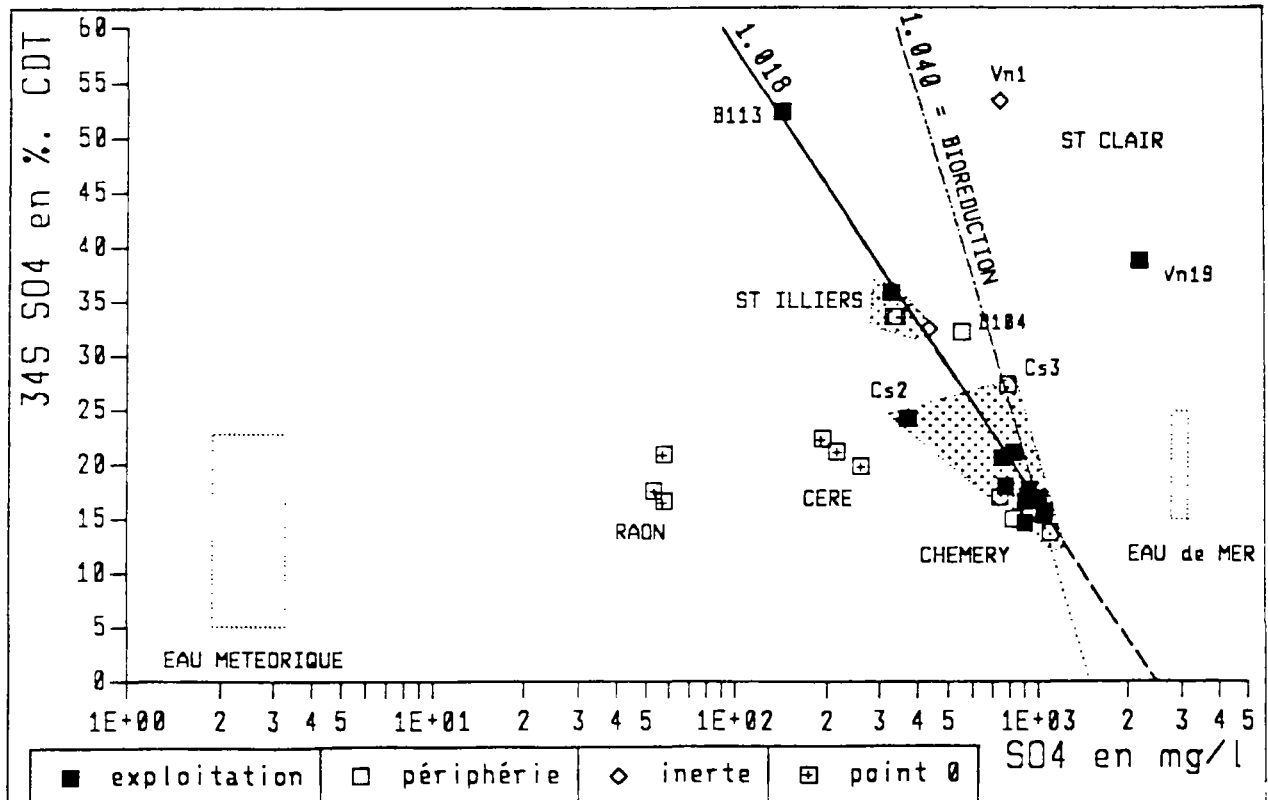
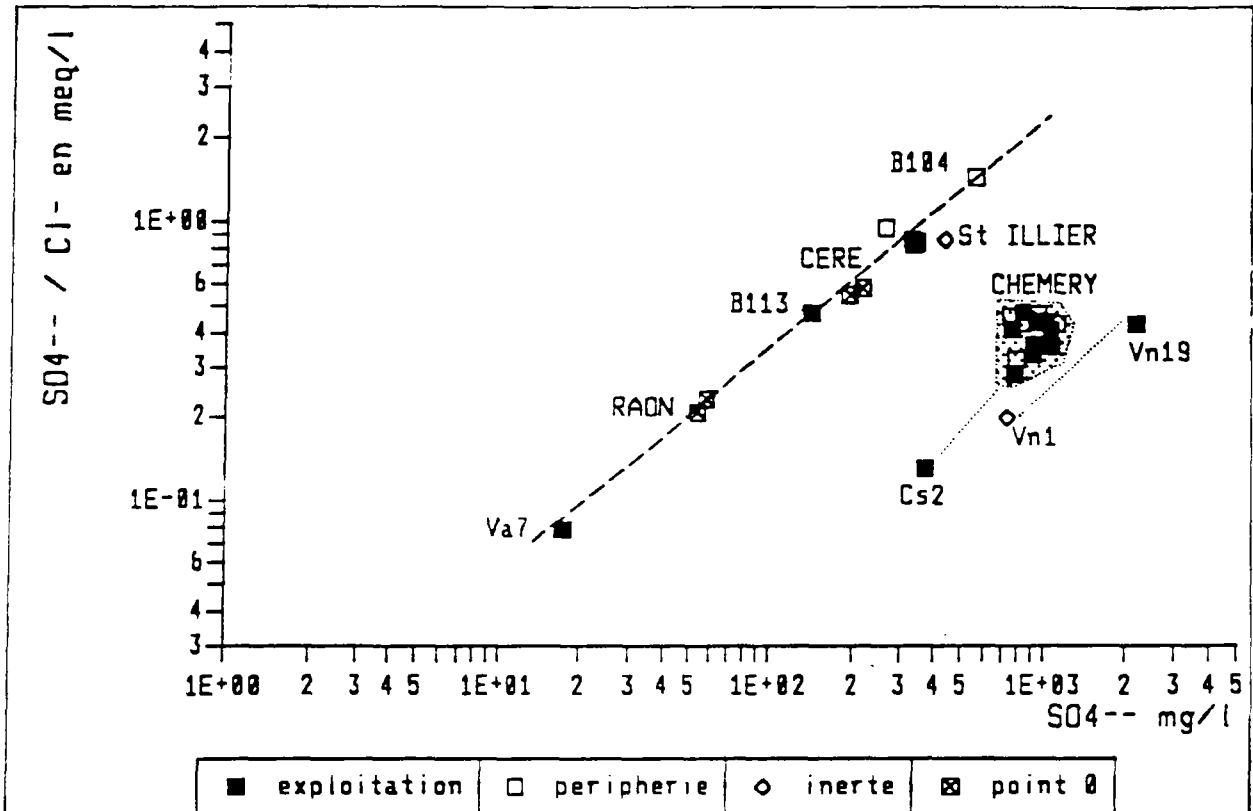


Figure 5.57. : SO_4/Cl versus SO_4
Ensemble des stockages (1991)



5.10.3 Etude isotopique du CITD

5.10.3.1. Observations

Les résultats des analyses isotopiques obtenus sur l'ensemble des stockages montrent une surprenante homogénéité. Si nous regardons dans un diagramme $\delta^{13}C$ versus $\delta^{18}O$ le Carbone Inorganique Total Dissous (CITD), qui, compte tenu des pH de ces eaux, est pratiquement égal au bicarbonate dissous; on constate un enrichissement isotopique entre les CITD périphériques et en zone d'exploitation. En effet, l'ensemble que constituent les eaux périphériques se situe aux environs de $\delta^{13}C = -10 \text{ ‰}$. Cette composition est normale pour des carbonates dissous de ces eaux (figure 5.58.). Et l'ensemble des puits d'exploitation donne des CITD avec des $\delta^{13}C$ compris entre +2 et -6 ‰ avec une majorité de points aux environs de -1 ‰. Seules les eaux de ST ILLIERS n'obéissent pas à ce schéma : ses eaux périphériques sont comme ses eaux d'exploitation aux environs de -1 ‰. Rappelons que ST ILLIERS est exploité depuis 1966 et constitue ici le plus ancien stockage. Notons enfin, sur l'ensemble des stockages et des puits, que l'enrichissement en ^{13}C est accompagné d'une homogénéisation des compositions isotopiques du ^{18}O autour des valeurs -4 et -5 ‰.

Figure 5.58. : Diagramme $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{HCO}_3}$
 Ensemble des stockages 1991
 Données sur les carbonates de gisements d'âge Rhétien d'après Matray (1988)

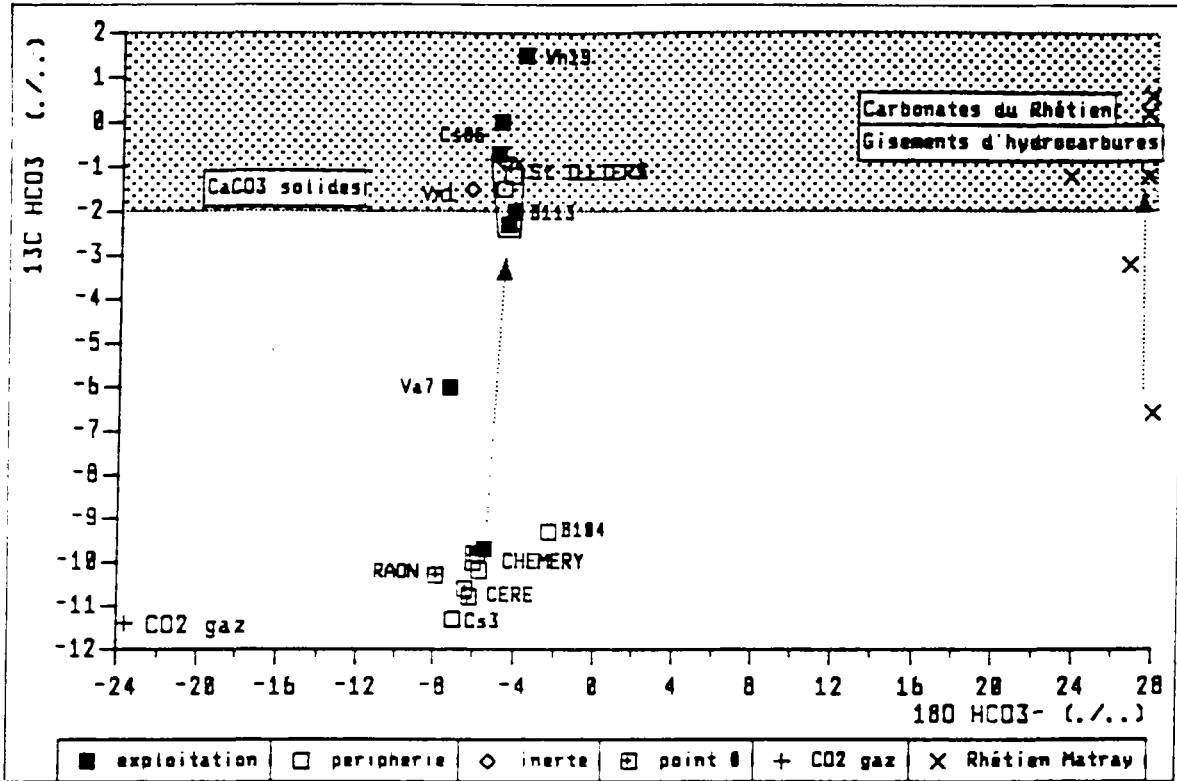


Figure 5.59. : Diagramme $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ versus HCO_3/Cl
 Ensemble des stockages 1991

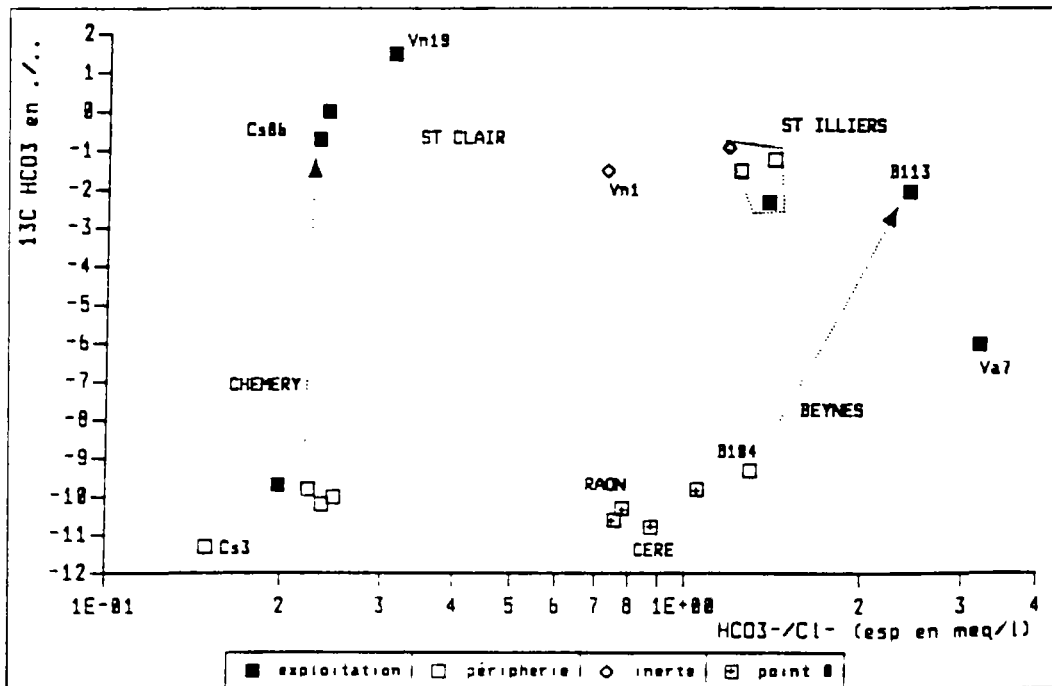
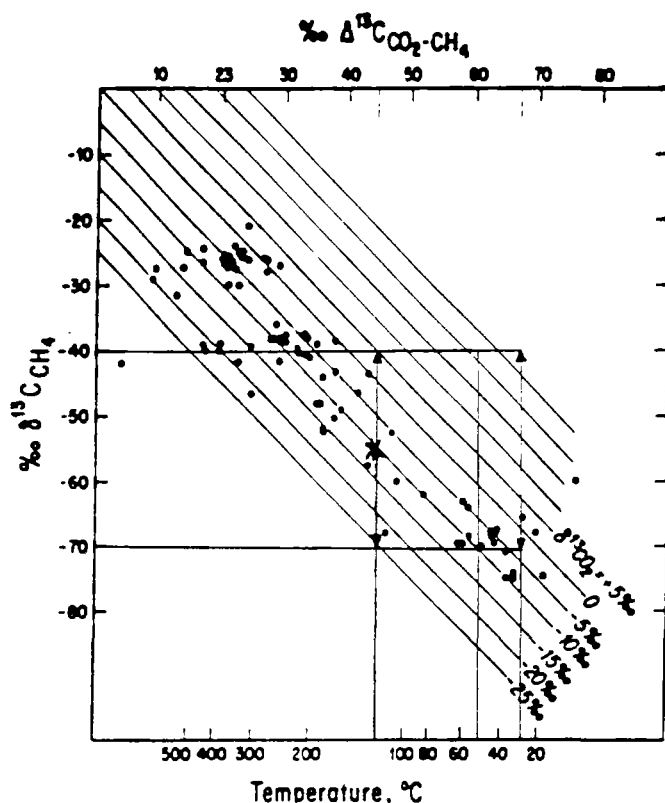


Figure 5.60. : Relation entre la composition isotopique du méthane et le fractionnement isotopique entre le méthane et le CO₂ dans des gaz naturels.
In Deines (1980), d'après Bottinga (1969).



Nous allons essayer d'expliquer cet enrichissement en ¹³C. Pour cela nous allons prendre successivement chacune des sources potentielles de carbone et discuter du fractionnement isotopique entre la source et le CITD produit. Nous considérons que la composition isotopique du CITD dans les aquifères vierges (CITDi) est de - 10 ‰ .

1. CH₄

Le méthane gazeux a une composition isotopique très pauvre en ¹³C comprise entre - 70 et -40 ‰ selon son origine (Deines, 1980). Le δ¹³C du méthane du gaz mesuré à ST CLAIR SUR EPTE était ainsi de -56 ‰ en février 1992 . Une oxydation anaérobie et rapide du méthane passe nécessairement par une catalyse bactérienne. Le fractionnement isotopique associé à une oxydation du méthane induit un appauvrissement en carbone 13 du carbonate produit, qui résulte en des valeurs du δ¹³C généralement inférieures à -10 ‰. Cependant le méthane peut indirectement enrichir le CITD : l'oxydation du méthane apporte au système quatre protons qui pourraient ensuite participer à la dissolution de la calcite solide, et les échanges isotopiques entre le méthane et le CO₂ du système, théoriquement très lents à basse température, se traduisent par un enrichissement très important en ¹³C du CO₂.

Le méthane pourrait donc indirectement participer à l'enrichissement en carbone 13 du CITD, par l'intermédiaire des carbonates solides ou du CO₂ du système ou plutôt des deux à la fois.

2. CO₂

Le CO₂ dans le système est un mélange du CO₂ injecté (allochtone) et du CO₂ naturellement dissous dans l'aquifère (autochtone).

Le CO₂ allochtone est naturellement à l'équilibre isotopique avec le méthane. Cet équilibre est théoriquement très lent à se mettre en place (plusieurs milliers d'années).

Le $\delta^{13}\text{C}$ du dioxyde de carbone mesuré à ST CLAIR SUIR EPTÉ en février 1992 était de -11,4 ‰. D'après la figure 5.60. on peut dire que l'équilibre entre les deux gaz s'est réalisé à des températures proches de 110°C (Deines, 1980). Cette valeur de température est en bon accord avec l'origine du gaz injecté. En effet, celui-ci est issu de gisements qui présentent classiquement une plage de températures comprise entre 90 et 150°C (mer du Nord, Algérie, Lacq ...). Le transport du gaz jusqu'aux stockages ne perturbe pas l'équilibre isotopique entre le CO₂ et le CH₄, et compte tenu de la variation théorique du $\delta^{13}\text{C}$ du CH₄ (-70 à -40 ‰) le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_{2g} peut varier de -25 à +5 ‰ (figure 5.60.). Le fractionnement isotopique entre le CO_{2g} et le HCO₃⁻ dissous est de l'ordre de +5,9 ‰ en moyenne entre 35 et 55°C (cf § A.8.6.2.). Le CO_{2g} peut donc expliquer l'enrichissement isotopique constaté du HCO₃⁻ dissous. Il suffit pour cela de faire intervenir une série de mises en solution du CO_{2g}.

Nous savons qu'il existe des déséquilibres thermiques entre les gisements de gaz sources et les stockages de gaz naturel. L'échange isotopique entre le méthane et le CO₂ du stockage induirait alors dans ce dernier un enrichissement isotopique en ¹³C d'environ + 60 à + 70 ‰ pour la plage de températures rencontrée dans les stockages (figure 5.60.). Ces échanges, nous l'avons déjà dit, sont théoriquement très lents mais Fontes (communication orale, 1992) estime qu'ils sont envisageables dans les conditions de fond, compte tenu des très fortes pressions partielles de méthane (≈ 97 % en volume molaire) qui en font un réservoir pratiquement infini en ¹³C dans la zone centrale saturée en gaz.

Pour en savoir plus sur ces questions, il nous faut connaître la composition isotopique du CO₂ originel que l'on doit rechercher dans l'aquifère en périphérie du Stockage. En intégrant cette composition isotopique, les volumes mis en jeu et l'enrichissement isotopique issu du rééquilibrage entre le méthane et ce CO₂ il nous serait alors possible de connaître la composition isotopique du CO₂ du mélange avec le CO_{2g} et de calculer l'enrichissement théorique lié au rééquilibrage avec le méthane.

On constate donc que la dissolution du CO₂ du gaz constitue un des passages obligés pour l'enrichissement du CITD en ¹³C.

3. Carbonates solides CaCO₃

Les carbonates solides comme la calcite ont dans les bassins sédimentaires une composition isotopique en ¹³C proche de 0 ‰ qui évolue entre 2 et -1 ‰ (Carothers et Kharaka, 1979) (cf Annexe 8, figure A8.6.) . Compte tenu des similitudes que nous trouvons entre la composition isotopique du CITD enrichi au contact avec le gaz et la composition isotopique des carbonates solides, on pourrait penser que ces carbonates sont aussi à l'origine de l'enrichissement observé. La calcite constitue un réservoir infini en ¹³C et les effets de réservoir se concrétisent par une composition finale du CITD proche de celle de la calcite. L'acidification de l'eau induit un tamponnage par la calcite

Divers mécanismes peuvent expliquer une acidification :

- 1) L'injection de gaz plus ou moins riche en CO₂ induit nécessairement une dissolution instantanée du CO₂ et une acidification suivie par un tamponnage par la calcite. Le mélange des deux ¹³C peut donc être proche de 0 ‰.
- 2) L'oxydation du méthane produit jusqu'à quatre protons. Ceux-ci peuvent dissoudre la calcite et le mélange isotopique entre le ¹³C apporté par le méthane et le ¹³C issu du carbonate solide peut alors résulter en un δ¹³C final proche de celui de la calcite (Michelot, communication orale, 1992). Au cas où l'on a bien oxydation du méthane, biocatalysée ou directe, des études complémentaires sont nécessaires pour quantifier le nombre de protons libérés dans la réaction et les mélanges isotopiques induits.
- 3) La précipitation de sulfure de fer à partir de la combinaison du fer ferreux libre et de l'H₂S libre jusqu'à deux 2 protons. Ceux-ci peuvent ensuite être mobilisés pour la dissolution de la calcite (Michelot, communication orale, 1992). Nous savons que l'injection de gaz propre induit une désulfuration de l'eau. L'acidification par la précipitation de sulfures de fer doit donc intervenir au soutirage, lorsque le gaz apporte de l'H₂S périphérique et que la solution devient sursaturée en sulfures.

Voyons maintenant le lien entre la carbonatation et l'enrichissement isotopique en ¹³C du CITD à partir du diagramme δ¹³C HCO₃ versus HCO₃⁻/Cl⁻ (figure 5.59.). Par ailleurs la figure 5.61. montre l'équilibre entre le bicarbonate et l'ensemble calcium plus magnésium. La dissolution de la calcite ou sa précipitation dépend directement de l'activité des ions calcium et/ou magnésium. De plus la balance ionique doit être respectée. Une mise en solution de bicarbonates indépendante du calcium ou du magnésium se traduit nécessairement par la dissolution d'un autre anion comme le SO₄²⁻, le Cl⁻ ou même le H₃SiO₄⁻ ou par un échange cationique entre le Ca²⁺ ou le Mg²⁺ et d'autres cations comme le Na⁺ ou le K⁺. Ces échanges se font généralement par lessivage de la solution sur des minéraux silicatés argileux.

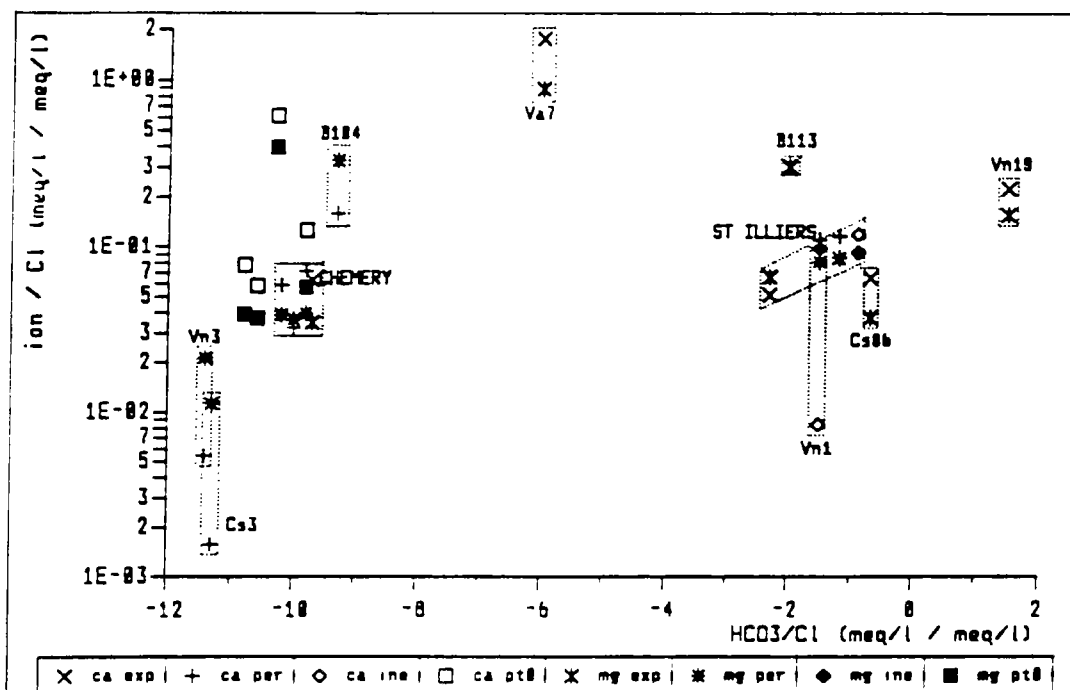
Le fractionnement isotopique entre le carbonate solide et le CITD est égal à ε¹³_{CaCO₃(HCO₃)} = -1,37 ‰ à 35°C et est d'environ -1,7 ‰ en moyenne entre 35 et 55°C (cf § A.8.6.2.). La figure 5.59. montre que l'enrichissement isotopique est identique sur l'ensemble des stockages, excepté à ST ILLIERS, et est associé à une carbonatation variable selon les stockages :

- + CHEMERY, gréseux, montre une carbonatation faiblement marquée sur le Cs86 que nous avons suivi durant l'hiver 90 et l'été 91. Si la calcite explique l'enrichissement en ¹³C il faut nécessairement envisager la reprécipitation d'une quantité équivalente à celle qui fut dissoute.
- + BEYNES PROFOND, dont l'encaissant est déjà plus carbonaté, montre une carbonatation beaucoup plus marquée, mais la figure 5.61. n'indique pas d'enrichissement des eaux du B113 en calcium ou en magnésium.
- + ST CLAIR SUR EPTE dont l'encaissant est un calcaire bioclastique, montre une carbonatation très marquée entre les puits périphériques et les puits Vn1 et Vn19 : on passe de 0,5 g/l en moyenne sur les puits périphériques (données extraites du fichier d'analyse des eaux) à 2 g/l sur le vn19 et 3,4 g/l sur le Vn1. Nous avons vu au 2.2.6.2. que la spéciation de l'eau au moyen du modèle CHIMERE (CIG) sur le

Vn1, préalablement aux injections de gaz riche en CO₂, révèle une eau chargée en sulfures et une très forte sursaturation en pyrite, calcite et dolomite (cf 2.2.6.2.). La figure 5.61. indique alors des teneurs en calcium et magnésium différentes sur les puits Vn1 et Vn19, ce dernier étant le plus riche.

- + D'autres données récentes sur le Stockage gréseux de BEYNES SUPERIEUR d'âge Wealdien montrent des teneurs en bicarbonates de l'ordre de 0,28 g/l en périphérie et de l'ordre de 3,5 g/l en zone d'exploitation. Par contre l'équilibre entre le Ca, le Mg et le bicarbonate semble respecté.

Figure 5.61. : Diagramme Ca²⁺/Cl⁻ et Mg²⁺/Cl⁻ en fonction du HCO₃⁻/Cl⁻ Ensemble des stockages (1991)

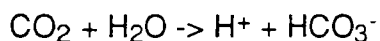


Nous avons vu que l'équilibre entre Ca²⁺, Mg²⁺ et HCO₃⁻ n'est pas toujours respecté selon les stockages.

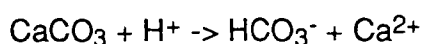
Nous allons voir deux types de modèles d'enrichissement en carbone 13.

5.10.3.2. Enrichissement en ¹³C du CITD par le CO_{2g} et la calcite

La mise en solution de CO_{2g} induit une acidification de l'eau selon la réaction (Salomons et Mook, 1986) :



Cette acidification entraîne alors une dissolution de carbonates solides :



L'eau, qui est à l'origine à l'équilibre avec les carbonates solides, subit, avec l'injection de gaz, une phase de montée de la pression partielle de CO_2g . Cette phase est directement suivie de la dissolution du CO_2g puis du CaCO_3s . Cette dernière étant plus lente. Au cas où cette eau devient saturée en carbonates il peut y avoir une réprécipitation de CaCO_3 . Une sursaturation de l'eau en calcite intervient en raison de :

1. perte de CO_2 : la pression partielle de CO_2 devient inférieure à la pression partielle de CO_2 équilibrante, c'est-à-dire dans le cas d'un dégazage de CO_2 qui pourrait intervenir en zone centrale lorsque la solution est soumise à une baisse suffisante des pressions partielles de CO_2 par soutirage du gaz (solution sans doute peu probable);
2. réchauffement : si elle est soumise à une hausse de température ($\log K_{\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3}$ diminue) ;
3. apport de calcium ;
4. dissolution de dolomie : l'eau est alors le témoin d'une dissolution incongruente de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ;

Ou bien encore si elle présente un mélange de l'ensemble de ces phénomènes.

Le premier cas qui serait induit par la respiration de la bulle de gaz est envisageable si la pression de CO_2 équilibrante est forte relativement à la pression réelle dans la solution. Cela semble difficile compte tenu de la forte solubilité du CO_2 . On observe par ailleurs que la teneur en CO_2 du gaz soutiré est environ deux fois moins importante que dans le gaz injecté. Il ne semble donc pas y avoir de dégazage de CO_2 .

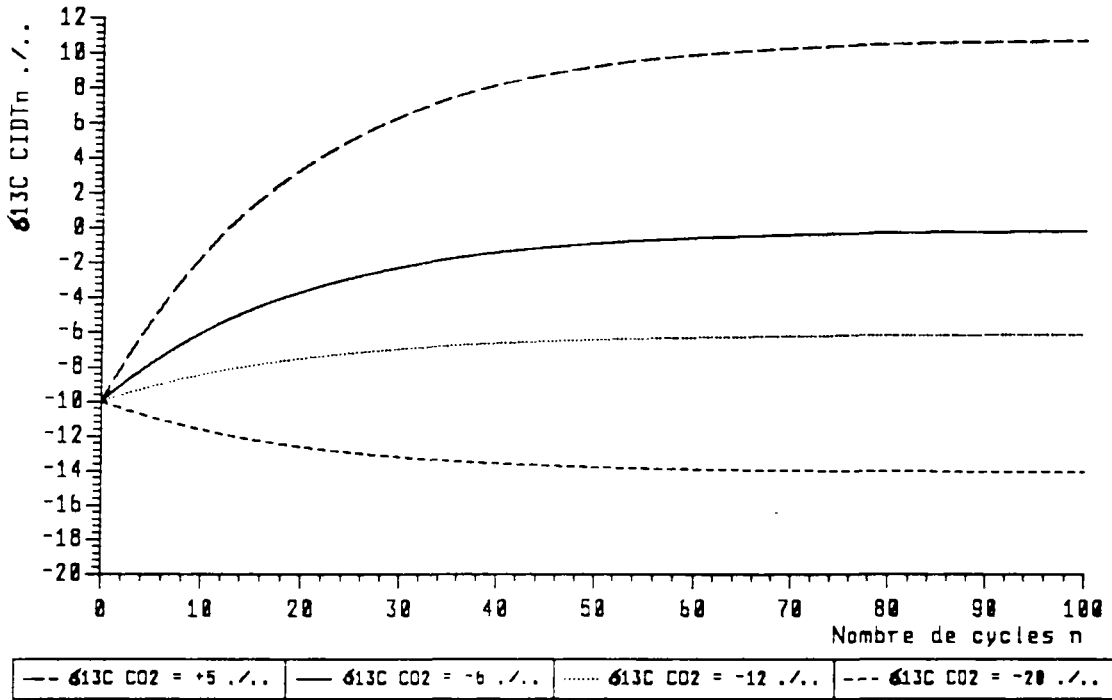
Le deuxième cas est possible si on considère que l'injection de gaz induit un refroidissement de l'aquifère : celui-ci présenterait alors un gradient de température entre le centre de la bulle de gaz et la périphérie. Ce modèle a déjà été envisagé par le BRGM en 1981 sur le Stockage de BEYNES supérieur (cf § 2.2.6.1.) . Malheureusement, bien qu'il semble que des baisses de température de 4 à 5 °C aient été enregistrées sur le Stockage d'IZAUTE, peu d'études ont été réalisées sur l'impact thermique de l'injection de gaz sur un aquifère de stockage. Nous pensons que ce domaine mériterait d'être approfondi.

L'apport d'ions calcium sans carbonates est possible par dissolution de sulfate de calcium, sinon il faut envisager un lessivage de minéraux silicatés pour dissoudre une quantité non négligeable d'ions alcalino-terreux Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ . Quant à la dissolution incongruente de dolomite, elle nécessite sa présence dans la phase minérale, ce qui n'est pas toujours vrai, et la sous-saturation de l'eau par rapport à ce minéral, ce qui est par contre souvent le cas. L'eau s'enrichirait alors en magnésium, mais ce n'est pas ce que nous observons (cf figure 5.61).

Figure 5.62. : Evolution de l'enrichissement en ^{13}C du HCO_3^- après n cycles de dissolution de CO_2 et de calcite.

$$f = 0,95 ; \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3\text{i}} = -10 \text{ ‰} ; \epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{HCO}_3)} = +5,9 \text{ ‰}$$

$$35 < T < 55 \text{ °C}$$



Enrichissement par échange isotopique entre $\text{CO}_{2\text{g}}$ et CITD

Prenons un modèle ouvert sur le CO_2 qui agit alors en tant que réservoir infini, où seule la phase de dissolution intervient. Salomons et Mook montrent alors que l'équilibre final est atteint entre le $\text{CO}_{2\text{g}}$ et le bicarbonate dissous indépendamment de la composition isotopique de la calcite, bien que celle-ci soit aussi dissoute. On a alors :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -11,5 \text{ ‰} ; \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3\text{i}} = -10 \text{ ‰} ; \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = 0 \text{ ‰}$$

$$T = 35 \text{ à } 55 \text{ °C}$$

$$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{HCO}_3)} = 5,9 \text{ ‰} ; \epsilon^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3(\text{HCO}_3)} = -1,7 \text{ ‰}$$

et :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CITDfin}} = f\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3\text{i}} + (1-f)(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}} + \epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{HCO}_3)})$$

avec f = fraction de HCO_3^- initial par rapport au HCO_3^- total

La composition finale en ^{13}C du bicarbonate correspond à la somme :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{HCO}_3)} .$$

On constate sur la figure 5.62. que pour enrichir le bicarbonate de 10 ‰ comme nous le mesurons, un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ compris entre -4 et -8 ‰ est nécessaire. Un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de -11,5 ‰ nous donnerait selon ce modèle un $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ de -6 ‰ .

Enrichissement par échange isotopique entre calcite et CITD

Nous pourrions prendre aussi un modèle ouvert sur la calcite et fermé sur le CO₂ où par effet de réservoir le CITD tendrait vers la composition isotopique de la calcite, soit environ 0 ‰. Mais cette équilibre serait plus long à être atteint car les échanges isotopiques entre la calcite et le bicarbonate dissous sont moins rapides qu'entre le CO_{2g} et le bicarbonate, et on comprend mal pourquoi le CITD périphérique ne serait pas déjà équilibré vis-à-vis de la calcite.

5.10.3.3. Conclusion

Il semble que le phénomène majeur constaté sur ces stockages, tant sur le plan chimique que sur le plan isotopique, soit une carbonatation importante associée à un enrichissement du CITD en ¹³C.

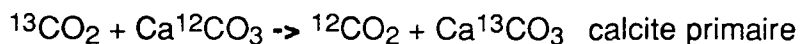
Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesurées dans les stockages dans les eaux en contact avec le gaz varient entre - 6 et + 2 ‰. De plus les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesurées dans les carbonates dissous de gisements d'hydrocarbures d'âge Rhétien et donnés par Matray (1988) sont situés dans ce même intervalle, mais sont décalées vers des valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{CITD}}$ nettement plus fortes (figure 5.59.).

L'enrichissement isotopique en ¹³C du CITD peut être expliqué par les trois sources de carbonates disponibles : CH_{4g}, CO_{2g} et carbonates solides. Le CO₂ injecté joue un rôle majeur dans ces mécanismes, en raison des volumes de gaz mis en jeu et de sa réactivité importante avec l'eau. Il est donc instantanément dissous dans l'aquifère de stockage dont la pression partielle de CO₂ équilibrante est élevée (pression partielle limite). Cette dissolution induit une acidification et un tamponnage par la calcite ou la dolomie plus ou moins marqués selon la minéralogie dominante du stockage (un stockage gréseux aura une capacité tampon plus faible qu'un stockage carbonaté), qui résultent d'un processus de dissolution/reprécipitation de ces minéraux lié à l'activité de l'ion calcium ou magnésium en solution. On observe souvent une carbonatation des eaux en déséquilibre avec le calcium et le magnésium. Il faut donc rechercher le cation équilibrant ou faire intervenir une précipitation de gypse ou d'anhydrite. Il se pourrait aussi que des échanges cationiques apparaissent entre l'encaissant et la solution lors des mouvements d'eaux induits par l'injection de gaz naturel. De même, on a vu que l'oxydation du méthane peut participer à l'acidification de la solution. Cette oxydation est associée à la réduction du sulfate et produit des sulfures qui peuvent précipiter des sulfures de fer et encore une fois acidifier la solution.

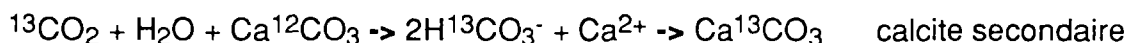
Toutes ces réactions induisent alors une carbonatation complexe dont le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ peut être proche de zéro ‰.

Il est difficile de choisir entre ces différents modèles d'enrichissement. Il semble que l'enrichissement en ¹³C de bicarbonates dissous soit aussi intervenu dans les gisements d'âge Rhétien (cf figure 5.60.) : c'est ce qui explique la différence isotopique constatée sur ces bicarbonates de gisements par rapport aux bicarbonates hors gisements (données d'après Matray, 1988). ST ILLIERS a visiblement atteint un équilibre isotopique entre le CO₂, la calcite et les bicarbonates dissous, sur les puits périphériques étudiés comme en zone d'exploitation. Cet état peut être expliqué par les 25 ans d'historique de stockage du site où l'eau périphérique analysée a pu être en contact avec le gaz. D'autres mesures seraient nécessaires.

Un test permettrait de compléter le modèle de compréhension du système. Il serait intéressant de prélever au fond de puits d'exploitation des échantillons de calcite. L'étude micrographique au moyen d'une sonde ionique de ces cristaux permettrait de voir si leur périphérie a subi une attaque chimique ou si elle présente une frange recristallisée. Elle permettrait aussi de connaître la distribution de la composition isotopique en ^{13}C entre la périphérie et le centre du cristal. Une distribution montrant une périphérie appauvrie ou enrichie en ^{13}C par rapport au centre indiquerait des échanges entre la phase solide et les phases aqueuse ou gazeuse (Fontes, communication orale, 1992). En phase gazeuse on peut avoir des échanges entre le CO_2 et la calcite. Cette dernière est alors qualifiée de primaire :



En phase aqueuse on obtiendrait :



Nous ne chercherons pas à spéculer plus avant sur cette question. Il est évident que d'autres mesures et études sont nécessaires pour véritablement conclure sur cette question.

5.11. Modèle schématique des distributions en sulfures dans le stockage

Après intégration des résultats des mesures et des calculs réalisés sur le Stockage de CHEMERY dans le cadre de notre étude nous allons présenter un modèle de distribution des sulfures et notamment de l'hydrogène sulfuré dans ce Stockage. Il pourra être par la suite généralisé à l'ensemble des stockages de gaz naturel en aquifère.

Nous avons vu que les plus fortes productions d' H_2S étaient situées en périphérie du Stockage, c'est-à-dire dans une zone où les saturations en eau deviennent importantes (> 50%). Nous savons par ailleurs que les concentrations en sulfures dans l'aquifère vierge sont faibles ($\approx 1,5$ à 2 mg/l) et que 2 mg/l sont nécessaires pour que le transfert eau/gaz à pH 7 génère un gaz devant être désulfuré en surface. Nous avons vu que les valeurs des pH d'équilibre dans l'aquifère vierge étaient aux environs de 7 et que l'injection d'un gaz plus ou moins chargé en CO_2 pouvait abaisser ce pH. Celui-ci est ensuite a priori rapidement tamponné par la phase carbonatée solide présente. Nous savons aussi que des teneurs en H_2S dans le gaz soutiré supérieures à 30 mg/m³(n) sont parfois enregistrées. Elles nécessitent une eau avec une concentration en sulfures supérieure à 10 mg/l.

Nous avons encore observé des déséquilibres entre le gaz et l'eau dans la zone centrale saturée en gaz. Cette zone subit une désulfuration à l'injection de gaz "propre", et nous pouvons supposer que ce dernier se charge progressivement en H_2S en le véhiculant vers la périphérie. A l'inverse, les soutirages ramènent du gaz de plus en plus chargé en H_2S , sans que l'eau située en zone centrale, du fait des déséquilibres gaz/eau, ne se recharge totalement en sulfures.

Nous pouvons construire un modèle sur ces bases. Il consiste en une bulle de gaz divisée en autant de zones que nous pouvons construire de plages de saturations en gaz. Chaque zone comporte un volume de gaz et d'eau fonction des saturations. Ces volumes sont variables et fonction des injections et des soutirages de gaz. L'injection de gaz "propre" dans une zone induit alors :

- une croissance du volume total de la zone,
- une acidification (plus tard tamponnée) ,
- un déplacement de gaz de cette zone vers les zones voisines par une partition fonction des saturations ,
- et par augmentation du volume total de la zone, l'investissement par de volumes d'eaux précédemment à l'équilibre dans les zones voisines.

A l'inverse, au soutirage, la teneur en H_2S du gaz déstocké sera celle de la maille exploitée et on observe un déplacement de gaz plus ou moins chargés en H_2S en provenance de mailles voisines ainsi qu'une perte d'eau au profit de ces mailles.

Une production de sulfures est nécessaire dans la bulle de gaz pour obtenir les taux d' H_2S observés dans le gaz soutiré. La production se fait par une redistribution des espèces sulfurées en solution en fonction de l'acidification qui enrichit le terme H_2S dissous, ainsi que par une dégradation du sulfate et/ou des sulfures de fer largement présents en solution et dans la phase solide. Ce terme de production ne pourra être quantifié qu'au travers d'une modélisation de la production d' H_2S calée sur les productions mesurées sur chacun des Stockages.

Les sulfures en solution se répartissent dans les conditions de fond en fonction du pH et de la température (la pression totale n'intervient que très marginalement). Nous

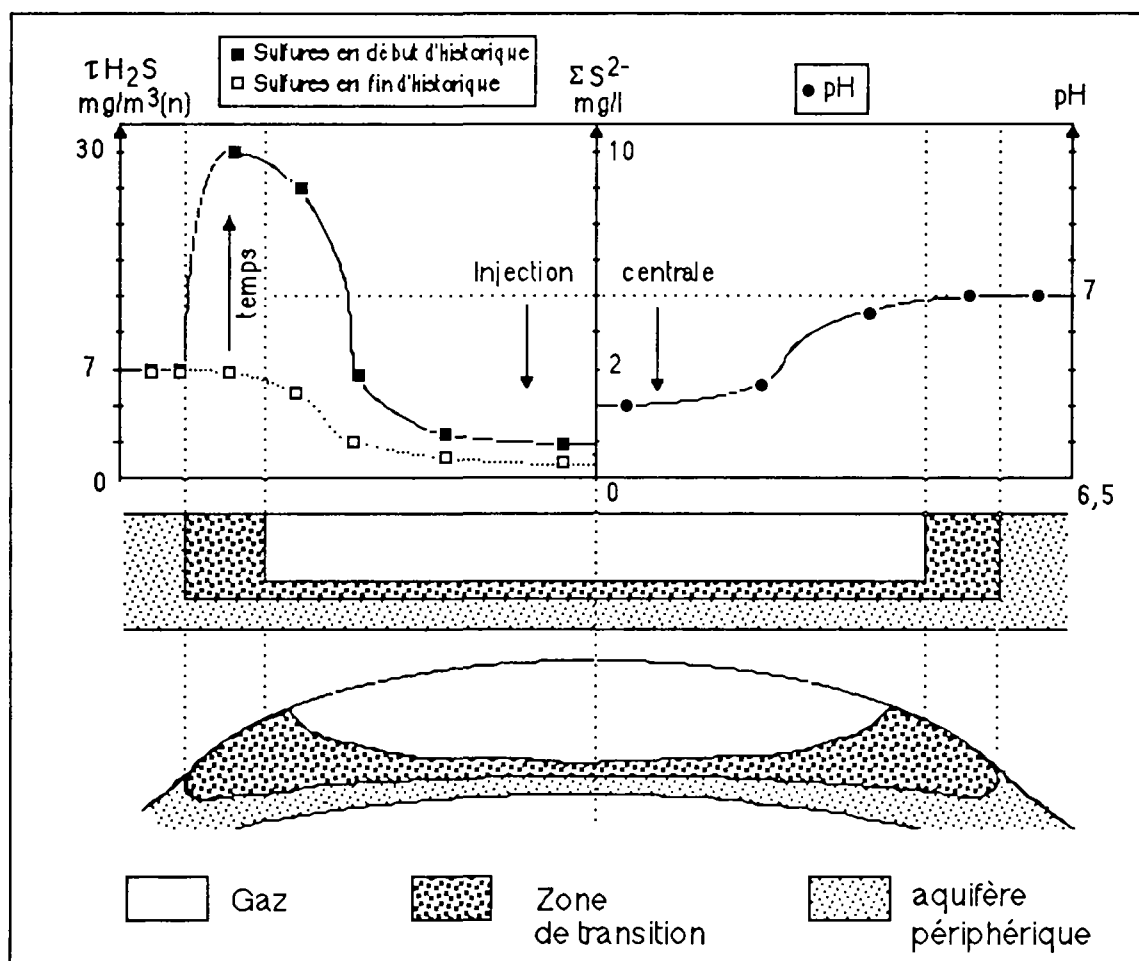
avons vu (cf § 5.8.4.) que la pression totale a très peu d'influence sur la distribution des sulfures dans l'eau. Compte tenu des conditions régnantes au fond à CHEMERY les espèces sulfurées dominantes sont HS^- et H_2S_d . Les équations de partage en solution et entre le gaz et la solution sont alors (cf § 5.8.4.1., A6.2.2. et A6.2.3.) :

$$\log ((\text{HS}^-)/(\text{H}_2\text{S}_d)) = -7,00 + \text{pH}$$

$$\log K_{\text{H}_2\text{S}} = -0.8866 - 0.006678 T + 0.00001619 T^2$$

Par conséquent, pour un total de sulfures dissous et une température donnés, la solution sera à l'équilibre avec une pression partielle d' H_2S qui peut être calculée.

Figure 5.63. Modèle schématique de distribution de l' H_2S dans un stockage de gaz naturel en aquifère ($T=53^\circ\text{C}$ et $P=110$ bar)



Un simple calcul de mélange entre un volume de gaz plus ou moins chargé en H_2S , c'est-à-dire avec une pression d' H_2S donnée, et un volume d'eau à l'équilibre avec une pression partielle d' H_2S donnée permet de connaître la pression partielle d'équilibre dans les conditions de fond. Cette opération revient à un calcul de bilan massique dont l'équation est la suivante :

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = (V_{\text{gaz}} p_{\text{H}_2\text{S}_{\text{gaz}}} + V_{\text{eau}} p_{\text{H}_2\text{S}_{\text{eau}}}) / (V_{\text{gaz}} + V_{\text{eau}})$$

soit :

$$p_{H_2S_m^{i+1}} = \frac{(Vg^{inj})p_{H_2S^{inj}} + ((Vg + Ve)_m^i - Vg^{sout})p_{H_2S_m^i} + (\pm Ve_{mv}^i \pm Vg_{mv}^i)p_{H_2S_{mv}^i}}{(Vg + Ve)_m^i + (\pm Ve_{mv}^i \pm Vg_{mv}^i) + Vg^{inj} - Vg^{sout}}$$

Avec

Vg, Ve	= Volume gaz ou Volume eau,
m	= en condition de fond dans la maille du stockage exploitée,
mv	= en conditions de fond dans les mailles voisines,
i	= à l'équilibre eau/gaz dans la zone avant soutirage ou injection,
$i+1$	= à l'équilibre eau/gaz dans la zone après soutirage ou injection,
inj	= injecté,
$sout$	= soutiré,

Ces équations permettent le calcul de l'évolution des pressions partielles d' H_2S dans chacune des mailles du Stockage. La teneur en H_2S soutiré correspond alors à la transformation en $mg/m^3(n)$ obtenue à partir de la pression partielle d' H_2S dans la maille où se fait le soutirage. Cette transformation passe par la division par la pression totale en fond :

$$1 \text{ ppm d}'H_2S = 1,52 \text{ mg/m}^3(n) \text{ d}'H_2S \quad \text{et} \quad x_{H_2S} = p_{H_2S \text{ fond}} / P \text{ totale fond}$$

$$\text{alors :} \quad H_2S \text{ (mg/m}^3(n)) = 1,52 \cdot 10^6 p_{H_2S \text{ fond}} / P \text{ totale fond}$$

Le gradient des saturations en eau étant centrifuge la répartition des concentrations en sulfures proposée à CHEMERY est celle de la figure 5.63. . D'un coté nous pouvons observer les concentrations en sulfures et les teneurs en H_2S et de l'autre nous montrons le pH lors d'une injection en zone centrale : il évolue entre sa valeur d'équilibre 7 et des valeurs légèrement plus basses.

Conclusion

Une modélisation de la production d' H_2S dans un stockage de gaz naturel est possible sur la base des équations précédentes. Elle demande la connaissance puis l'intégration des saturations en gaz et des pressions totales dans le Stockage. Les termes limites sont connues à la périphérie du stockage (pH , tot S^{2-} , T , P) ainsi qu'au niveau des puits ou du global de la station ($p_{H_2S^{inj}}$, $p_{H_2S^{sout}}$). Ces dernières valeurs, malgré les erreurs analytiques, devraient permettre de caler la production de l' H_2S par puits en intégrant un terme de production d' H_2S en fonction du temps. Ce terme peut être directement appliqué aux pressions partielles dans le gaz comme aux concentrations en sulfure total dans l'eau.

Nous avons bien tenté de modéliser la production de l' H_2S sur le Sockage de CHEMERY mais nous sommes limités par la zonation en saturation trop simpliste que nous avons adoptée. Par contre les teneurs en H_2S obtenues, bien que non calées, sont de l'ordre des teneurs mesurées en appliquant des termes d'enrichissement en sulfures fonction de la saturation en gaz : les zones périphériques les moins saturées étant celles où le gaz séjourne le plus longuement et où ces coefficients sont les plus forts. Ce modèle n'est pas encore à ce jour totalement testé et ne peut être présenté ici. Il serait bon de le coupler avec des codes de calcul des saturations en gaz et des pressions totales.

CONCLUSION

CONCLUSIONS

Nous avons observé une production marginale d'H₂S dans les stockages par rapport aux volumes de gaz et d'eau mis en jeu, mais dont l'origine n'est pas seulement dans les composés soufrés injectés avec le gaz (oxysulfure de carbone, mercaptans, tetrahydrothiophène), comme pressentie par les nombreuses études antérieures. Cette production d'H₂S, selon les études graphiques et d'après notre modèle, correspond à CHEMERY comme à ST CLAIR SUR EPTÉ à une consommation continue d'environ 1 mg/l de sulfures dissous dans l'eau. Nous avons recherché la source de ces sulfures au moyen d'un programme d'analyse du gaz en tête de puits et de l'eau en périphérie et au centre de la bulle de gaz.

D'après ces études nous pouvons dire que la production d'H₂S est limitée en périphérie de la bulle de gaz au niveau de la zone de transition Gaz/Eau où les temps de stockage sont les plus longs.

Le phénomène géochimique majeur que nous avons observé dans les eaux des stockages de gaz, correspond à une acidification induite par divers mécanismes :

- + la mise en solution certaine du CO₂ injecté avec le gaz naturel,
- + l'oxydation anaérobie possible du méthane libératrice de protons,
- + la précipitation de sulfures de fer au soutirage.

Cette acidification générale des eaux est instantanément suivie par le tamponnage par la calcite et des autres carbonates solides. Il s'ensuit alors une carbonatation générale des eaux directement liée à l'augmentation du stock fond et marquée par un enrichissement en carbone 13 du Carbone Inorganique Total Dissous (CITD).

Les sulfates sont visiblement peu influencés par le stockage de gaz naturel. Ces sulfates sont tous affiliés à un sulfate triasique provenant de fluides qui ont lessivé des dépôts triasiques. Cet apport a pu se faire verticalement par drainance, suite à l'enfouissement des dépôts, ou par drainage latéral synchrone des dépôts. Plus on monte dans la série et plus la bioréduction devient croissante. Ceci nous permet de dire que les sulfures dissous initiaux dans ces eaux sont tous d'origine bactérienne. Ils sont pratiquement absents dans le Trias ($\approx 1,5$ mg/l) et ils sont par contre en quantité plus importante dans le Lusitanien. Une partie des sulfures dissous, même lorsqu'ils existent en faible concentration, passe instantanément en phase gazeuse sous forme H₂S_g selon la loi de Henry, en fonction de l'acidité et de la température de l'aquifère. Cette production est marginale lorsque ramenée aux volumes globaux de gaz, d'eau et de roche mis en jeux.

Le stock de sulfures peut être alors réalimenté ou augmenté par diverses sources et plusieurs mécanismes. Compte tenu de l'état d'avancement des connaissances sur ces mécanismes il nous est difficile de hiérarchiser cet ensemble. Nous avons tout de même tenté de les classer des plus probables, à cinétique rapide, aux plus hypothétiques, à cinétique lente.

1. Un flux de sulfures périphériques :

Ceux-ci proviennent de l'augmentation du stock de gaz qui induit un investissement toujours plus important des eaux périphériques "vierges".

2. Une hydrolyse totale et rapide du COS injecté :

Nous avons vu que l'oxysulfure de carbone est hydrolysé dans les stockages, pour produire du CO₂ et des sulfures. Ce COS est injecté en faibles teneurs, de l'ordre du mg/m³(n), mais limite la désulfuration de l'aquifère due à l'injection de gaz "propre".

3. Une très faible consommation de sulfates par :

+ bioréduction par les BSR :

Nous avons vu que 0,02 à 0,3 % du sulfate dans l'eau suffirait à réalimenter en continu le stock de sulfures. Une consommation légèrement plus importante suffirait amplement à expliquer l'H₂S produit. Ces consommations correspondent à une activité marginale de BSR indécélable sur le plan chimique (on n'observe aucune variation dans le temps de la concentration en sulfate) et sur le plan isotopique (on n'observe aucune différence entre les puits périphériques et d'exploitation). Il semble bien que le stock total de BSR augmente au cours de l'exploitation à CHEMERY, mais il peut s'agir essentiellement d'une diffusion induite par la respiration du stockage.

+ association BSR-méthanotrophes avec bioréduction et carbonatation :

Enfin de nombreux signes apparaissent dans la bibliographie qui autorisent l'activité d'une association bactérienne complexe BSR-méthanotrophes dans de tels milieux. Elle serait accompagnée d'une légère bioréduction des sulfates associée à une bio-oxydation anaérobie du méthane injecté. Cette activité, même très marginale, pourrait expliquer à terme une partie ou pourquoi pas la totalité de la production de sulfures compte tenu du stock de méthane et de sulfate disponible, ainsi qu'une partie de la carbonatation observée dans ces eaux.

+ réduction directe par le méthane injecté :

Le méthane est un réducteur important et il peut thermodynamiquement réduire les sulfates à l'équilibre. Cette réduction est lente dans le domaine de température considéré (25 à 55 °C). Cependant, les pressions partielles de méthane sont importantes, ce qui constitue un réservoir infini en méthane, et il se peut que des catalyseurs chimiques et physiques puissent intervenir : métaux, lessivages etc ... Aussi, nous pensons qu'à terme le méthane peut participer à la production de sulfures dissous tout comme à la carbonatation des eaux .

4. Une réduction non-oxydative des sulfures de fer :

La pyrite FeS₂ disséminée dans l'encaissant, malgré sa très faible concentration (quelques dizaines à quelques centaines de ppm), constitue une source potentielle très importante de sulfures. Une légère lixiviation de ces sulfures de fer peut participer à la réalimentation du stock de sulfures dissous. Mais ces réactions nécessitent des acidifications importantes et des potentiels rédox très bas pour être rapides. Nous pensons qu'elles peuvent participer à la réalimentation du stock de sulfures, mais à très long terme seulement.

Par contre, nous avons vu que la production d'H₂S est directement contrôlée par le fer ferreux dissous. Ce contrôle peut s'effectuer lorsque la solution aqueuse devient sursaturée par rapport aux sulfures de fer, au niveau du puits et des canalisations ou dans la formation de préférence à proximité des niveaux argileux.

Optimisation de la production d'H₂S

Diverses solutions permettent chacune de minimiser la production d'H₂S :

- + Il est nécessaire en premier lieu d'injecter un gaz "propre", c'est-à-dire contenant le minimum de composés réactifs comme le COS mais surtout le CO₂.
- + Il est souhaitable d'éviter les augmentations de stock trop brutales pour éviter l'investissement trop important d'eau périphérique chargée en sulfures par le gaz;
- + Nous conseillons aussi, de pratiquer si possible des injections et des soutirages équilibrés en zone centrale et médiane. Cela aura pour effet, d'abaisser les teneurs moyennes en H₂S du gaz soutiré.
- + Notons enfin que la création d'une zone "tampon" entre la zone d'exploitation et les eaux périphériques sulfurées isolerait la bulle de gaz. Le flux de sulfures périphériques serait alors stoppé. Cette zone "tampon" pourrait être réalisée au travers de l'injection de gaz réellement inerte, c'est -à-dire sans hydrocarbures ni CO₂.

La combinaison de l'ensemble de ces solutions permettra d'optimiser la production d'H₂S.

Recherches complémentaires

Relation entre le méthane, les sulfates et les carbonates

La production d'H₂S est très faible relativement aux volumes mis en jeu et les phénomènes que nous avons inventoriés sont tous très peu marqués. C'est ce qui explique la difficulté de les identifier et l'impossibilité de les quantifier. Il existe malheureusement peu de moyens de recherche supplémentaires pour permettre de véritablement conclure sur la question de la bioréduction des sulfates et de l'association complexe entre des méthanotrophes et des BSR. Comme le conseille Gasser (1991) il faudrait engager un programme très lourd de surveillance biologique du stockage. Il faudrait, en plus, multiplier les prélèvements bactériens dans les carottes. Ces solutions coûteuses ne garantissent pas un résultat immédiat. Par contre l'étude isotopique pourrait être poussée sur les sulfates dissous, les sulfures périphériques et produits dans le Stockage, le méthane injecté, le CO₂ du gaz, le CITD et enfin la molécule d'eau. Ces données nous permettraient de comprendre les réactions entre une pression de méthane importante qui est associée à du dioxyde de carbone et une eau contenant des sulfates, des carbonates dissous et à l'équilibre avec une phase minérale plus ou moins carbonatée.

Fichier de données sur la qualité des eaux de Stockage

Nous avons pu montrer l'intérêt que représente l'étude des évolution de la qualité de l'eau dans le cadre du suivi d'un Stockage. Ainsi, la connaissance toujours plus accrue des équilibres intimes entre le gaz et l'eau de Stockage permet à l'exploitant d'optimiser la gestion du stockage en minimisant ou en contrôlant les impacts physico-chimiques en harmonie avec ses besoins de types industriels. Par exemple, en cas de problème soudain de corrosion qui apparaît sur un puits, des réponses et des solutions peuvent être très rapidement trouvées et mises en oeuvre. Il nous semble donc important de

continuer à alimenter la base de données géochimiques sur l'ensemble des Stockages de gaz naturel en aquifère. Dans ce cadre, tout prélèvement d'eau devrait faire par exemple l'objet d'une analyse isotopique au moins sommaire et peu coûteuse sur les sulfates, les sulfures et le CITD. L'ensemble de ces données permettra d'avoir à tout moment la matière nécessaire à l'étude des équilibres triphasiques dans les conditions de fond.

Prélèvements et analyses d'eau

En ce qui concerne le développement des méthodes de prélèvement de l'eau en fond de puits ou de l'analyse de cette eau, il reste encore beaucoup à faire. C'est une des priorités actuelles sur le plan européen, de tous les exploitants d'aquifères profonds. Nous avons pu voir que l'un des tout premiers objectifs est de normaliser les opérations de contrôle de l'eau sur les puits périphériques au problème du prélèvement et de l'analyse sur le terrain d'une solution d'origine profonde. Chacun des exploitants d'aquifères profonds a mis au point ses propres outils de prélèvements qui ne sont pas toujours compatibles. Dans ce cadre, nous avons prévu de développer un système de transfert de l'eau en surface entre l'échantillonneur et le banc analytique. Ce banc de transfert doit bientôt être testé en laboratoire et sur le terrain.

Par ailleurs, nous avons vu que certains paramètres physico-chimiques (pH, Eh, T, Résistivité, tot sulfures, ...) doivent être impérativement mesurés sur place. Or rien ne remplacera jamais la mesure *in-situ* : la mesure du pH, de la pression et de la température en fond de puits permettrait de reconstituer parfaitement l'équilibre entre les phases en présence si nous connaissons les constituants majeurs dissous ainsi que les gaz libres et dissous d'une eau prélevée en fond de puits ou en surface dans de bonnes conditions. A ce titre les développements récents dans ce domaine laissent présager un avenir intéressant (Porcheron et Vinson ,1988).

Code de calcul thermodynamique

La base de données de CHIMERE peut être encore améliorée : des recherches bibliographiques ou sinon en laboratoire sur les constantes thermodynamiques des composés gazeux et aqueux du THT, des mercaptans et du COS permettraient de combler les lacunes de CHIMERE à ce sujet. Rappelons toute fois que le fait de ne pas tenir compte des effets cinétiques ne permet pas d'utiliser de tels modèles comme de véritables outils de modélisation. C'est pourquoi il est préférable de les utiliser en tant qu'outils d'études et non en tant que modèles. Ils permettent de compléter notre compréhension du système, d'illustrer les mécanismes majeurs mis en jeu et de connaître l'équilibre vis-à-vis de la phase solide ou gazeuse qui conduisent à déterminer dans quel sens vont se faire les réactions.

BIBLIOGRAPHIE

ALLEGRE C.J., DUCHAYLARD G., JAVOY G. ET SARAZIN G. (1967) : Composition isotopique du soufre et problème de la genèse des galènes. Contribution au débat syngénèse - épigénèse. Bull. Soc. Géol. de France. **9**, 789-799.

ALLEGRE C.J., MICHARD G. (1969) : Comportement géochimique des éléments métalliques en milieu réducteur et diagrammes (log S, pH). Mineral deposita (Berl), **4**, 1-17.

ALPERIN M.J., REEBURGH W.S. (1984) : Geochemical observations suorting anaerobic methane oxidation, Crawford R.L. and Hansen R.S. (Eds), Microbial growth on C1 compounds, American Society of Microbiology, Washington D.C., 282-289.

ALPERIN M.J., REEBURGH W.S. (1985) : Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation. Al. Environ. Microbiol. **50**, 940-945.

AMIELL P., BILLIOTTE J., MEUNIER G., ARNOULD M. (1989) : The study of alternate and unstable Gas/Water Displacements Using a Small-Scale Model. SPE 19070, 147-156.

ANISIMOV I.A. (1971) : Occurence of hydrogen sulfide in sediments. International geologic review, **13**, n°2, 191-197.

ANSEL (1987) : Analyses et mesures physiques de qualité du gaz en exploitation. Rapport interne GDF/DPT, 52 p.

ARCIS (1973) : Identification et dosage des composés sulfurés présents dans le gaz de Lacq avant et après stockage souterrain. Rapport interne GDF/M.cl.Ae/Mm N°65921, 7 p.

ARNOULD M. (1988) : Bacterial altération of calcareous stones. The Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites. MARINOS P.G. & KOUKIS G.C. (Eds); Proceeding of an International symposium organized by the greek national group of IAEG, Athens, 19-23/09/88, 819-823.

ATLAS R.M., BARTHA R. (1973) : Inhibition by fatty acids of the biodegradation of petroleum. Antonie Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol. **39**, 257-271.

BAILEY N.J.L., KROUSE H.R., EVANS C.R., ROGERS M.A. (1973) : Alteration of crude oil by waters and bacteria : evidence from geochemical and isotope studies. Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull. **57**, 1276-1290.

BARD A.J., PARSONS R., JORDAN J. (1985) : Standard potentials in aqueous Solution. Marcel Dekker Inc. New-York, .

BARNES R.O., GOLDBERG E.D. (1976) : Methane production and consumption in anoxic marine sediments. Geology (Boulder) **4**, 297-300.

BARRET J.L., ANDERSON G.M., LUGOWSKI I. (1988) : The solubility of hydrogen sulfide in 0.5 mNaCl solutions at 25°-95°C and one atmospher. Geoch. et Cosmoch. Acta, **52**, 807-811.

BELYEV S.S., LAURINAVICHUS K.S., OBRAZTOVA A.YA., GORLATOV S.N., IVANOV M.V. (1982) : Microbiological processes in the critical zone of injection wells. *Microbiology*, **51**, 793-797.

BERNER R.A. (1967) : Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal of Science*, **265**, 773-785.

BIEBL H. ET PFENNIG N. (1977) : Growth of sulfate-reducing bacteria with sulphur as electron acceptor. *Archives of Microbiology*, **112**, 115-117.

BIERNAT R.J., ROBINS R.G. (1972) : High temperature potential/pH diagrams for the iron-water & iron-water-sulphur systems. *Electroch. Acta*, **17**, 1261-1283.

BILLIOTTE J. (1986) : Modélisation de milieux poreux pour la détermination des paramètres nécessaires au calcul d'écoulements diphasiques alternés. Thèse ENSMP, 252 p.

BOGDANOV Y.V., GOLUBCHINA M.N., PRILUTSKY R.E., JOKSUBAYER A.I., GEOKTISTOV V.P. (1971) : Some characteristics of sulphur isotopic composition of iron sulphides in paleozoic sedimentary rocks at Dzhezkazgan. *Geochim. Int.* 856-858. (en Russe : *Geochimiya* **11**, 1376-1378).

BOULEGUE J. (1973) : Etude expérimentale du comportement du soufre dans les milieux marins oxydants et réducteurs, conséquence pour la matière organique. *Advances in organic geochemistry, Actes du 6 ème congrès international de géochimie organique 18-21 sept 73, Rueil Malmaison, Ed TECHNIP*, 813-827.

BOULEGUE J. (1978a) : Géochimie du soufre dans les milieux réducteurs. Thèse Géochimie & Cosmochimie, Univ. Paris VII, 288 p.

BOULEGUE J. (1978b) : Electrochemistry of reduced sulfur species in natural waters I. The H₂S-H₂O system. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **42**, 1439-1445.

BOURGEOIS J.P., AUPAIX N., BLOISE R., MILLET J.L. (1979) : Proposition d'explication de la formation d'H₂S dans les stockages souterrains de gaz naturel par réduction des sulfures de la roche magasin. *Revue de l'IFP*, **34**, n°3, 371-385.

BRUNNER E., PLACE M.C., WOLL W.H. (1988) : Sulfur solubility in sour gas. *Journal of petroleum technology*, **12**, 1587-1592.

BRYANT M.P., CAMPBELL L.L., REDDY C.A. ET CRABILL M.R. (1977) : Growth of *Desulfovibrio* in lactate or ethanol media low in sulfate in association with H₂ - utilizing methanogenic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **33**, 1162-1169.

BUTZ J., MICKLEY M.C. (1981) : Theoretical and experimental research on two-phase flow in geothermal wellbores. Final reports n° DOE/ET/271 41-3, US Department of Energy, Division of geothermal energy.

CAMPBELL L.L. (1974) : Genus *Desulfotomaculum*. Buchanan R.E. et Gibbons N.E. Eds. *Bergey's manual of determinative bacteriology*. 8th ed. Baltimore. Williams & Wilkins.

CARLIER P. (1990) : Analyse d'eaux de stockages souterrains. rapport interne GDF/CERSTA/SF n°90077, 11 p.

CAROTHERS W.W., KHARAKA Y.K. (1979) : Stable carbon isotopes on HCO_3^- in oil fieldwaters : implications for the origin of CO_2 . *Geoch. et Cosmoch. Acta* **44**, 323-332.

CHAMP D.R., GULUNS J., JACKSON R.E. (1979) : Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems, *Can. Jour. Earth Sci.* **16**, 12-23.

CHARRON, BARDET R., TRUFFIER F. (1972) : Techniques nouvelles de dosage du tétrahydrothiophène et du méthanol dans le gaz. Congrès ATG 1972, 20 p.

CLAYPOOL G.E., HOLSTER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I. (1980) : The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretations. *Chem. Geol.* **28**, 199-260.

CLAYPOOL G.E., KAPLAN I.R. (1974) : The origin and distribution of methane in marine sediments. in Kaplan I.R. Ed, *Natural gases in Marine sediments*. 99-139.

CONNAN J., LE TRAN K., RUMEAU J.L., VAN DER WEIDE B., COUSTEAU H. (1972) : Problèmes posés par les gisements de gaz à faibles profondeur et par l'hydrogène sulfuré des gisements profonds, 89 ème Congrès ATG, Paris, 14 p.

COUDRAIN-RIBSTEIN A. (1984) : Etude du couplage de modèles géochimiques avec des modèles de transferts de solutions dans les milieux souterrains. Rapport interne ENSMP/CGI.

COUDRAIN-RIBSTEIN A. (1988) : Transport d'éléments et réactions géochimiques dans les aquifères. Thèse doct. Hydrog. Inst. de Geol. de Strasbourg, 382 p.

CRAIG H. (1961) : Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen 18 in natural water. *Science* **133**, 1833-1834.

CULBERTSON C.W., ZEHNDER A.J.B., OREMLAND R.S. (1981) : Anaerobic oxidation of acetylene by estuarine sediments and enrichment cultures. *Al. Environ. Microbiol.* **41**, 396-403.

CZERNICHOWSKI-LAURIOL I. (1988) : Modélisation de l'évolution des fluides géothermaux lors de leur exploitation par forage. Doc BRGM n°159, 197 p. (Thèse).

DAVIS J.B. (1967) : *Petroleum microbiology*. Elsevier. Amsterdam, 604 p.

DAVIS J.B. ET KIRKLAND D.W. (1979) : Biopogenic sulfur deposits. *Econ. geol.* **74**, 462-468.

DAVIS J.B., YARBROUGH H.F. (1966) : Anaerobic oxidations of hydrocarbons by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Chem. Geol.* **1**, 137-144.

DEINES P. (1980) : The isotopic composition of reduced organic carbon. in Fritz P. & Fontes J.C. Eds, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* **1**, Elsevier Sci. Pub. Comp. Amsterdam, 329-406.

DEINES P., LANGMUIR D.L., HARMON R.S. (1974) : Stable carbon isotope and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geoch. and Cosmoch. Acta* **38**, 1147-1165.

DEVOL A.H. (1983) : Methane oxidation-rates in the anaerobic sediments of Saanich Inlet. *Limnol. Oceanogr.* **28**, 738-742.

DEVOL A.H., ANDERSON J.J., KUIVILA K., MURRAY J.W. (1984) : A model for coupled sulfate reduction and methane oxydation in the sediments of Saanich Inlet. *Geoch. and Cosmoch. Acta.* **48**, 993-1004.

DIENER R., HEDDEN K., KRABBE H.J., LOMMERZHEIM W. (1989) : Etude de la formation de l'H₂S à partir de l'hydrolyse de l'oxysulfure de carbone du gaz naturel dans les conditions de Stockage. *GWF Gas Erdgas*, **130**, N°1, 5-10 (en Allemand).

DOUSSAN CL. (1989) : Disparition de l'oxygène dans les stockages d'air comprimé et de gaz naturel. rapport interne GDF-ENSMP LHM/RD/89/69, 22 p.

ELIUK S.E. (1984) : A hypothesis for the origin of hydrogen sulphide in Devonian Crossfield Member Dolomite, Wabamum Formation, Alberta, Canada. *Conf. proc. Canad. Soc. Petrol. Geol. Carbonate in sub-surface and outcrop Core.* 18-19 Oct. 1984, 245-289.

EMRICH K., EHHALT D., VOGEL J.R. (1970) : Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet Sci. Lett.*, **8**, 363-371.

ESIKOV A.D., PASHKINA V.I. (1990) : A study of the process of joint formation of methane gas-hydrates and authigenic carbonates in Bottom sediments in the Sea of Okhotsk. *Nucl. Geoph.* **4**, n°1, 135-141.

FABRIOL R. (1987) : Calcul de spéciation chimique dans l'eau, manuel d'utilisation du programme EQ3, doc. BRGM, 87 DAM036DEX, 17 p.

FAILS J.C., RUMBAUEH G.H. (1962) : Hydrocarbon process, **41**, n°11, 211 p.

FEELY W., KULP J.L. (1957) : Origin of Gulf Coast Salt Dome Sulphur deposits. *Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol.* n°41, 1802-.

FONTES J.C. (1989) : Isotopes et ressources en eaux. *Hydrogéologie*, **3**, 135-142.

FONTES J.C., MICHELOT J.L. (1983) : Stable isotope geochemistry in groundwater systems from Stripa. *Geochemical and isotope characterization of the Stripa groundwater. Progress Report. Stripa Project I.R. 83-01. SKBF/KBS, Stockholm, 74-104.*

FONTES J.C., TOULEMONT M. (1987) : Facies, pétrologie et teneurs en isotopes lourds (¹⁸O, ¹²C, ³⁴S) des niveaux évaporitiques lutécien supérieurs du Bassin de Paris : interprétation paléohydrologique. *SNEAP, BCREDP* **11**, 39-64.

FOUILLAC C., VUATAZ F.D., BRACH M., CRIAUD A. (1986) : Water rock reactions in a triassic sandstone aquifere. Detailed study of a low temperature geothermal system, Melleray France. Contractor's meeting and workshop on geochemistry, Antwerp, 5 Nov 1986, 51-62.

FOUILLAC C. FOUILLAC A.M., CRIAUD A. (1989) : Etude isotopique du soufre des sulfures et des sulfates dans l'aquifère géothermal du Dogger, Bassin parisien. Hydrogéologie, **3**, 219-227.

FRANCOIS L.M., GERARD J.C. (1986) : A numerical model of the evolution of ocean sulfate and sedimentary sulfur during the last 800 millions years. Geoch. and Cosmoch. Acta. **50**, 2289-2302.

FRENESIUS W. QUENTIN K.E. SCHNEIDER W. (1988) : Water analysis, a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance, Springer Verlag, 804 p.

FRIEDMAN I., O'NEIL J.R. (1977) : Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. in Fleisher M. ed., Data of geochemistry, US. Geol. Surv. Prof. Pap. **440KK**, 12 p.

FRITZ P., FONTES J.C. (1980) : Introduction. in Fritz P. & Fontes J.C. Eds, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry **1**, Elsevier Sci. Pub. Comp. Amsterdam, 1-19.

FUEX A.N. (1977) : The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. Jour. Geoch. Explor. **7**, 155-188.

GALIMOV E.M. (1975) : Carbon Isotopes in oil-gas geology. Nat. Aeronautics and Space Administration, Washington D.C., NASA TTF-682. 256 p.

GARRELS R.M. (1960) : Mineral equilibria at low temperature and pressure. Harper & Brothers Publ. New-York.

GARRELS R.M., CHRIST C.L. (1965) : Solution, minerals and equilibria. Harper and Rowe. New-York, 450 p.

GARRELS R.M., CHRIST C.L. (1967) : Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Ed Gauthier Villars, 335 p.

GARRELS R.M., THOMPSON M.E. (1962) : A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure. Amer. Jour. Sci. **260**, 57-66.

GASSER (1991) : Expertise du professeur Gasser de l'institut Pasteur sur le Stockage d'izaute, rapport interne GDF/SNEAP, 4 p.

GHIORSE W.C., WILSON J.T. (1988) : Microbial ecology of the terrestrial subsurface. Adv. Al. Microb. **33**, 107-172.

GILLETTE (1978a) : Reservoir du VEXIN (ST CLAIR / EPTE), influence possible sur la production d'H₂S d'une injection de CO₂. rapport interne GDF, Md5-Gi/Ap-13577, 4 p.

GILLETTE (1978b) : Reservoir de CHEMERY, influence d'une injection de CO₂ sur la production d'hydrogène sulfuré. Rapport interne, Md5-Gi/Mb-13283, 24 p.

GOUNOT A.M. (1973) : Recherche sur les bactéries cavernicoles. C.R. 96^{ème} Cong. Nat. Soc. Sav. Sci. **3**, 257-265.

GOUNOT A.M. (1991) : Ecologie microbienne des eaux et sédiments souterrains, Hydrogéologie, **3**, 239-248.

HARRISON A.G., THODE H.G. (1958) : Sulphur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks in Uinta Basin, Utah. Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull. **42**, 2642-2649.

HELGESON H.C. (1969) : Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am. Jour. Sci. **26**, 729-804.

HELGESON H.C., BROWN T.H., NIGRINI A., JONES T.A. (1970) : Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. Geoch. and Cosmoch. Acta, **34**, 569-592.

HERBERT B.N. (1986) : Reservoir souring. Inst. of Petr. Conf. on Microbiological problems in the offshore oil industry. Aberdeen, 15-17 Apr. 1986, 17 p.

HERVE T. (1986) : Mise au point bibliographique sur l'hydrolyse du COS. Rapport interne GDF/M.CERSTA-HE/Mda-N°86579, 7 p.

HERVE T. (1988) : Etude de la cinétique d'hydrolyse du COS. Rapport interne GDF/M.CERSTA-HE/NLN°88442, 7 p.

HIGINS I.J. (1980) : Respiration in methylotrophic bacteria. KNOWLES C.J. Ed. Diversity of bacterial respiratory systems, CRC Florida, **1**, 187-221.

HITCHMAN S.P., WILLIAM G.M., WARD R.S. (1991) : Anaerobic methane oxidation in groundwater polluted with industrial wastes. British Géol. Surv. Techn. Rep. We/90/22, 35 p.

HOLLAND H.D. (1973) : Systematics of the isotopic composition of sulfur in the oceans during the Phanerozoic and its implication for atmospheric oxygen. Geoch. et Cosmoch. Acta, **37**, 2605-2616.

HOLSER W.T. (1977) : Catastrophic chemical events in the history of the ocean. Nature **267**, 403-408.

HOLSER W.T., KAPLAN I.R. (1966) : Isotope geochemistry of sedimentary sulphates. Chem. Geol. **1**, 93-135.

HOUSSE B., MAGET P. (1976) : Potentiel géothermique du Bassin parisien. Doc. Elf Aquitaine. BRGM Ed.

IOFA Z.A., PHAN LUONG CAM (1974) : Effect of hydrogen sulfid inhibitor and pH of the medium on the rate of electrochemical reactions and ion corrosion. Zash. Metal. **10**, n°3, 300-303.

IVERSEN N., BLACKBURN T.H. (1981) : Seasonal rates of methane oxidation in anoxic marine sediments. Al. Environ. Microbiol. **41**, 1295-1300.

IVERSEN N., JØRGENSEN B.B. (1985) : Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments; from Kattegat and Skagerrak (Denmark). Limnology and Oceanography. **30**, n°5, 944-955.

- IVERSEN N., OREMLAND R.S., KLUG M.J. (1987) : Big Soda Lake (Nevada). 3 - Pelagic methanogenesis and anaerobic methane oxidation. *Limnol. Oceanogr.* **32**, 804-814.
- JENSEN M.L., NAKAI N. (1962) : Sulphur isotope meteorite standards, results and recommendations. in *Biogeogr. of sulphur isotopes*. Jensen M.L. Ed. Nat. Sci. Found. Symp., 30-35.
- JIBIKI K. (1974) : Acid decomposition reactions on compounds and minerals in the Fe-Ni-Sulphide System. Ph.D. Thesis. Univ. of British Columbia.
- JOHNSON M.J. (1964) : Utilization of hydrocarbons by microorganisms. *Chem.Ind.* **36**, 1532-1533.
- JONES R.E., BEEMAN R.E., SUFLIMA J.M. (1989) : Anaerobic metabolic processes in deep terrestrial subsurface. *Geomicrob. Jour.* **7**, 117-130.
- JØRGENSEN B.B. et FENCHEL T. (1974) : The sulphur cycle of a marine sediment model system. *Marine Biology* **24**, 189-201.
- JØRGENSEN B.B. (1982) : Ecology of the sulphur cycle with special reference to anoxic-oxic interface environments. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **B 298**, 443-441.
- KAPLAN I.R., RITTENBERG S.C (1964) : Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *Jour. Gen. Microb.* **34**, 195-212.
- KEMP A.L.W., THODE H.G. (1968) : The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geoch. and Cosmoch. Acta* **32**, 71-91.
- KROUSE H.R. (1977) : Sulfur isotope studies and their role in petroleum exploration. *Jour. of Geoch. Expl.* **7**, 189-211.
- KROUSE H.R. (1980) : Sulphur isotopes in our environment. in Fritz P. & Fontes J.C. Eds, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* **1**, Elsevier Sci. Pub. Comp. Amsterdam, 435-472.
- KUZNETSOVA V.A., GORLENKO V.M. (1965) : Effect of temperature on the development of microorganisms from flooded strata of the Romacshkino Oil field. *Microbiology*, **34**, 274-278.
- LE BOUCHER B. (1963) : Etude du dégagement de l'hydrogène sur le fer en présence d'H₂S. *Revue de l'IFP*, **18**, n°4, 66 p.
- LEICHNITZ K. (1983) : La technique de mesure par tubes réactifs. Ecomed Ed, 339 p.
- LEICHNITZ K. (1989) : Livre de poche concernant les tubes réactifs, analyses de l'air et analyse technique des gaz à l'aide des tubes réactifs Dräger. Edition interne Dräger, 315 p.
- LEONE G., RICHIUTTO T.E., LONGINELLI A. (1987) : Isotopic composition of dissolved oceanic sulphate. *Studies on Sulphur Isotope variations in Nature*. A.I.E.A. Vienne, 5-14.

LE GALL J., POSTGATE J.R. (1973) : The physiology of sulphate reducing bacteria. Adv. in Microb. Physiol. **10**, 82 p.

LE TRAN K. (1971) : Etude géochimique de l'hydrogène sulfuré adsorbé par les sédiments. Bulletin centre de recherche Pau SNPA, **5**, n°2, 321-332.

LE TRAN K., CONNAN J., VAN DER WEIDE B. (1973) : Diagenèse de la matière organique et formation d'hydrocarbures et d'hydrogène sulfuré dans le Bassin aquitain Sud-Ouest. Proc. of 6th Int. Cong. of organic geochemistry (Paris).

LIDSTROM M.E. (1983) : Methane consumption in Framvaren, an anoxic marine Fjord. Limnol. Oceanogr. **28**, 1247-1251.

LIMIDO, MALLAH, JUNGERS (1949) : Synthèse et transformation de l'éthylmercaptan sur l'alumine. Bulletin Société Chimique Belge, **58**, 350-375.

LOCKER L.D., DE BRUYN P.L. (1969) : The kinetics of dissolution of II-VI semiconductor Compounds in nonoxidising acids. Jour. Electroch. Soc. **116**, n°12, 1569-1665.

LONGINELLI A. (1988) : Oxygen 18 and Sulphur 34 in dissolved oceanic sulphate and phosphate. in Fritz P. & Fontes J.C. Eds, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry **3**, Elsevier Sci. Pub. Comp. Amsterdam, 219-256.

MAGET P. (1983) : Potentiel géothermique " Basse température " en France. BRGM Ed.

MAJIMA H. (1981) : Measurement of the activity of electrolytes and the application of activity to hydrometallurgical studies. Met. Trans. **12B**, 141-147.

MAJIMA H., AWAKURA Y. (1979) : Non-oxidative leaching of base metal sulphide ores. 13th Int. Min. Proc. Congress, Varsovie, Laskowxki J. Ed. 936-956.

MARSILY G. (de) (1981): Hydrogéologie quantitative. Ed MASSON, Paris, 215 p.

MARSLAND S.D., DAWE R.A., KELSALL G.H. (1989) : A review of non-oxidative dissolution of iron sulfides, implications for inorganic chemical souring of oil reservoirs. In Situ, **12**, n°4, 319-345.

MARTENS C., BERNER R.A. (1977) : Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 1. Dissolved gases. Limnol. Oceanogr. **22**, 10-25.

MATRAY J.M. (1988) : Hydrochimie et géochimie isotopique des saumures pétrolières triasiques du Trias et du Dogger dans le Bassin de Paris. Thèse Doct. Univ. Paris XI, 270 p.

MATRAY J.M., MEUNIER A., THOMAS M., FONTES J.C. (1989) : Les eaux de formation du Trias et du Dogger du Bassin parisien, Histoire et effets diagénétiques sur les réservoirs. Bulletin Centres Recherche Exploration-Production Elf-Aquitaine, **13** n°2, 483-504.

- MAURER O. (1989) : Etat des connaissances sur le problème posé par l'hydrogène sulfuré dans l'exploitation des stockages souterrains de gaz naturel en aquifère. DEA ENSMP/CGI, 52 p.
- MAURER O. (1990a) : Essais débit-H₂S à Saint Clair/Epte. Rapport interne GDF, 6 p.
- MAURER O. (1990b) : Etude de la variabilité spatiale en H₂S à CHEMERY. Rapport interne GDF, 26 p.
- MAURER O., THEBAULT J.F. (1992a) : Mode opératoire pour le transfert en surface d'un échantillon d'eau prélevée en fond de puits. Rapport interne, Md5.O.Maurer/MD-E51160, 2 p
- MAURER O., THEBAULT J.F. (1992b) : Procédure de test en laboratoire du banc de transfert d'eau prélevée en fond de puits. Rapport interne, Md5.O.Maurer/MD-E51175, 7 p.
- MC NABB J.F., DUNLAP W.J. (1975) : Subsurface biological activity in relation to groundwater pollution. Gerba C.P. & Bitton B. Eds. Groundwater pollution microbiology. Wiley, New-York. 235-260.
- MICHARD G. (1989) : Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Publisud Ed., 357 p.
- MICHELOT J.L. (1988) : Hydrogéologie isotopique des circulations lentes en milieu cristallin fracturé, essais méthodologique. Thèse d'Etat Univ. Paris XI, 164 p.
- MICK M.B. (1976) : Hydrocarbon Process, n°55, 137-.
- MILLER J.D.A. (1981) : Metals; A.H. (Ed), Economic microbiology, vol 6, Microbial biodeterioration. Academic Press, London, 149-202.
- MIZUTANI Y., RAFTER T.A. (1969) : Oxygen isotopic composition of sulphates, 4. Bacterial sulphate and the oxydation of sulphur. N.Z.J. Sci. **12**, 60-68.
- MIZUTANI Y., RAFTER T.A. (1973) : Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. Geoch. Jour., **6**, 183-191.
- MOOK W.G., BOMMERSON J.G., STAVERMAN W.H. (1974) : Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. Earth Planet Sci. Lett., **22**, 169-176.
- MOREL F.M.M. (1983) : Principles of aquatic chemistry. Wiley Inter Science Publication, 446 p.
- MORIN K.A. (1985) : Simplified explanations and examples of computerised methods for calculating chemical equilibrium in water. Comp. and Geosci., **11**, n°4, 409-416.
- MORRIS J.G. (1975) : The physiology of obligate Anaerobiosis. Adv. in Microb. Physiol. **12**, 169-246.

MURATA K.J., FRIEDMAN I., MADSEN B.M. (1969) : Isotopic composition of diagenetic carbonates in marine Miocene formations of California and Oregon. US. Geol. Surv. Prof. Pap. **614B**.

NAKAI N. (1960) : Carbon isotope fractionation in natural gas in Japan. Geoch. Jour. **8**, 174-180.

NAKAI N., WADA H., KIYOSU Y., TAKIMOTO M. (1975) : Stable isotope studies on the origin and geological history of water and salts in the Lake Vanda area, Antarctica. Geoch. Jour. **9**, 7-24.

NAUMOV G.B., RYZHENCO B.N., KHODAKOVSKY I.L. (1974) : Handbook of thermodynamic data. BARNES I. SPELTZ V. Eds, US Geological Survey, 328 p.

NICKOLDS A. ET COOPERN R.J. (1964) : Report E 140 on Maihak monocolour H₂S trace analyser MC 1001 NZ 201 Qb (Shell). Rapport interne GDF, 15 p

NICOL M.J., SCOTT P.D. (1979) : The kinetics and mechanism of the non-oxidative dissolution of some iron Sulphides in aqueous acidic solutions. Jour. South Afric. Inst. Min. Met. **79**, 298-305.

NIELSEN H. (1964) : Schwefel Isotopenverhältnisse von evaporaten aus Deutschland, ein Beitrag zur kenntnis von ³⁴S im Meerwasser sulfat. Geoch. and Cosmoch. Acta **28**, 577-591.

NOVELLI G.D., ZOBELL C.E. (1944) : Assimilation of petroleum hydrocarbons by sulfate-reducing bacteria. J. Bacteriol. **47**, 447-448.

OHMOTO H. (1972) : Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. Economic geology, **67**, 551-.

OREMLAND R.S., TAYLOR B.F. (1978) : Sulfate reduction and methanogenesis in marine sediments. Geochim. and Cosmoch. Acta. **42**, 209-214.

OREMLAND R.S. (1988) : Biochemistry of methanogenic bacteria, Zehnder J.B. (Ed.), Biology of anaerobic microorganisms, Willey J. & Sons Publ. 641-705.

ORR W.L. (1975) : Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. Advances in organic geochemistry, Proc. Int. Meet. 7th, 571-597.

PANGANIBAN A.T., PATT T.E. JR., HART W., HARSON R.S. (1979) : Oxidation of methane in the absence of oxygen in Lake water samples. Al. Environ. Microbiol. **37**, 303-309.

PEARSON F.J.JR., RIGHTMIRE C.T. (1980) : Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds. in Fritz P. & Fontes J.C. Eds, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry **1**, Elsevier Sci. Pub. Comp. Amsterdam, 227-258.

PECK H.D. JR (1966) : Some eutionary aspects of inorganic sulphur metabolism. University of Maryland Lectures on Theoretical and Applied Aspects of Modern Microbiology. Baltimore. University of Michigan.

PFENNIG N. , WIDDEL F. ET TRÜPER H.G. (1981) : The dissimilatory Sulfate-Reducing Bacteria. The Prokariotes, a handbook on Habitats, Isolation and Identification of Bacteria. STARR M.P., STLP H., TRÜPER H.G., BALOWS A. ET SCHLEGEL H.G. Eds. **1**, 926-940.

PIERRE C. (1982) : Teneurs en isotopes stables (^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^{34}S) et conditions de genèse des évaporites marines : application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée. Thèse Doct. Sciences Naturelles Univ. Paris XI, 266 p.

PORCHERON J. & VINSON J.M. (1988) : Mesures in situ en forage de paramètres chimiques du milieu naturel et des coefficients de transfert d'un polluant. Doc. BRGM, Congrès Hydrogéologie et Sureté des dépôts de déchets radioactifs, 553-565.

POSTGATE J.R. (1951) : The reduction of sulphur compounds by *Desulphovibrio desulphuricans*. Journal of general Microbiology. **5**, 725-738.

POSTGATE J.R. (1982) : Introduction remarks. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **B 298**, 431-432.

POSTGATE J.R. (1984) : The sulfate-reducing bacteria. 2nd ed. Cambridge University Press. Cambridge.

POURBAIX M. (1963) : Atlas d'équilibres électrochimiques. CEBELCOR Gauthier-Villars & Cie.

POURBAIX M. (1975) : Leçons en corrosion électrochimique. CEBELCOR Ed., 377 p.

PRESLEY B.J., KAPLAN I.R. (1968) : Changes in dissolved sulphate calcium and carbonate from interstitial water of near shore sediments. Geoch. and Cosmoch. Acta **32**, 1037-1048.

RAFTER T.A., MIZUTANI Y. (1967) : Oxygen isotope composition of sulphate, 2. Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulphates and relationship of their environment and to their $\delta^{34}\text{S}$ values. N.Z.J. Sci. **10**, 816-840.

REEBURGH W.S. (1976) : Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments. Earth Planet. sci. Lett. **28**, 337-344.

REEBURGH W.S. (1980) : Anaerobic methane oxidation : rate depth distribution in Skan Bay sediments. Earth Planet. Sci. Lett. **47**, 345-352.

REEBURGH W.S., HEGGIE D.T. (1977) : Microbial methane consumption reactions and their effect on methane distribution in freshwater and marine environments. Limnology and Oceanography. **22**, n°1, 1-9.

REES C.E. (1973) : A steady state model for sulphur isotope fractionation in bacterial processes. Geoch. and Cosch. Acta **37**, 1141-1162.

REES C.E., JENKINS W.J., MONSTER J. (1978) : The sulfur isotopic composition of ocean water sulphate. Geochimica et Cosmochimica Acta, **42**, 377-381.

RIVIERE J. (1981) : Bactéries du cycle du soufre et corrosion. *Petrole et techniques*, **280**, 17-24.

ROBINSON B.W. (1973) : Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures. *Earth Planet Sci. Lett.* **18**, 443-450.

ROUBELAT (1975) : Possibilités de formation d'H₂S à partir des mercaptans, de sulfures et de matière organique. Rapport interne : CERIG - GDF, ROUB/DL-n°67279, 11 p.

ROZANOVA E.P., NAZINA T.N. (1982) : Hydrocarbon oxidizing bacteria and their activity in oil pools. *Microbiology*, **51**, 287-293.

RYE R.O., HALL W.E., OHMOTO H. (1974) Carbon, hydrogen, oxygen and sulfur isotope study of the darwin lead-silver-zinc deposit. *Economic geology*, **69**, 468 p.

SAKAI H. :1968) : Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes . *Geochemical journal*, **2**, 29-49.

SALOMONS W., MOOK W.G. (1986) : Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. in Fritz P. & Fontes J.C. Eds, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry 2*, Elsevier Sci. Pub. Comp. Amsterdam, 239-270.

SCHINK B. (1988) : Principles and limits of anaerobic degradation : environmental and technological aspects, in Zehnder J.B. (Ed.), *Biology of anaerobic microorganisms*, Willey J. & Sons Publ. 771-846.

SCHWAB H., KRABBE H.J. (1989) : La formation de sulfure d'hydrogène dans les stockages souterrains. *GWF Gas Erdgas*, **130**, n°9, (en Allemand), 561-567.

SCHWAB H., KRABBE H.J. (1990) : Possibilités de limiter la formation d'hydrogène sulfuré dans les stockages souterrains. *GWF Gas Erdgas*, **131**, n°8, (en Allemand), 351-357.

SEJOURNE C. (1987) : Etude hydrodynamique du Bassin de Paris. Rapport interne SNEAP.

SEMETIN M. (1976) : Etude de la formation de l'hydrogène sulfuré dans les stockages souterrains de gaz naturel . Rapport de fin de stage d'étude ENSMP, rapport interne GDF(cunz201qb), 47 p.

SEVEQUE J.L. (1986) : Etude expérimentale de la dissolution des minéraux sulfurés en milieux oxydant, application à la prospection minière. Thèse Paris VI (Géochimie), 351 p.

SHELEMINA, DANICOVA, KHAIBAYEN (1968) : Conversion of aliphatic mercaptans on an aluminosilicate catalysts. *Petroleum chemistry*, **3**, 237-246.

SKOPINTSEV B.A., GUBIN F.A., VOROBEVA R.V., VERSHININA A.O. (1958) : Abondance des éléments principaux dans l'eau de la mer Noire et le problème de l'échange des eaux (ouvrage russe). *Akad. Nank. SSSR Morskoï Gidrofiz. Inst. Trudy* **13**, 89-112.

SOROKIN Y.I. (1957) : Ability of sulfate reducing bacteria to utilise methane for reduction of sulfate to hydrogen sulfide. Dokl. Akad. Nank. SSSR, **115**, 816-818.

SOUKATCHOFF-MERRIEN V. (1985) : Valorisation des fichiers qualité des eaux de la nappe des grès inférieurs du Trias. Thèse doct. Inst. Nat. Polytech. de Lorraine, 198 p.

SOURM, BOUTET, ESPITALIE (1974) : Etude par spectrométrie de masse de la décomposition thermique sous vide de kérogènes appartenant à deux lignes évolutives distinctes. Revue de l'IFP. 661-677.

STUMM W. (1967) : Redox potential as environmental parameter, conceptual significance and operational limitation. Adv. in Wat. Poll. Res. **1**, 283-307.

SUBRAMANIAN K.N., STRATIGAKOS E.S., JENNINGS P.H. (1972) : Hydrometallurgical processing of pyrrhotite. Can. Metall. Quart. **11**, n°2, 425-434.

TEWARI P.H., CAMPBELL A.B. (1976) : Dissolution of Iron Sulfide (Troilite) in aqueous sulfuric acid. Jour. Phys. Chem. **80**, n°17, 1844-1848.

THODE H.G., CRAGG C.B., HULSTON J.R., REES C.E. (1971) : Sulphur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide. Geoch. and Cosmoch. Acta **35**, 35-45.

THODE H.G., MONSTER J. (1965) : Sulphur isotope geochemistry of petroleum evaporites and ancient seas. in Young A. & Galley J.E. Eds. Fluids in subsurface Environments. Amer. Assoc. Petr. Geol. Mem. **4**, 367-377.

THORN M.P., VENTULLO R.M. (1988) : Mesurement of bacterial growth rates in subsurface sediments using the incorporation of titrated thymidine into D.N.A., Microb. Ecol. **6**, 3-16.

TOLAND W.G. (1960) : Oxydation of organic compounds with aqueous sulphate . Journal of american chemical society, **82**, 1191-.

TRUDINGER P.A. (1982) : Geological significance of sulphur oxido-reduction bacteria. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **B 298**, 563-581.

TRUESDELL A.H., HULSTON J.R. (1980) : Isotopic evidence on environments of geothermal systems. Fritz P. & Fontes J.C. Eds, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Elsevier Sci. Pub. Comp. Amsterdam, **1**, 179-219.

TUDGE A.P., THODE H.G. (1950) : Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. Can. Jour. Res. Sect. B. **28**, 567-578.

URBAIN P. (1967) : Géochimie et Hydrochimie des enveloppes aqueuses et des eaux thermominérales. Librairie scientifique et technique (ed Albert Blanchard).

UREY H.C. (1947) : The thermodynamic properties of isotopic substances . Journal of Chemical Society, 562-.

VALENSI G. (1973) : Comportement électrochimique du soufre diagrammes d'équilibres tension pH du système S-H₂O à 25°C et 1 atm. rapport technique du CEBELCOR 121, 22 p.

VALENSI G., VAN MUYLDER J., POURBAIX M. (1968) : Diagrammes tension - pH des composés minéraux du soufre. Extrait rapport CEFA / R-15 de la commission des études fondamentales et application du Cebelcor, 13 p.

VAN WEERT G., MAH K., PIRET N.L. (1974) : Hydrochloric acid leaching of nickeliferous pyrrhotites from the Sudbury District. CIM Bull. **67**, 97-103.

VAUGHAN D.J. ET CRAIG J.R. (1978) : Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge Earth Science Series, 493 p.

VINOGRADOV A.P., (1953) : The elementary chemical composition of marine organisms. M. Sears Found. Mar. Res. **2**, 647-.

VINSOT A. (1991) : Analyse du fonctionnement géochimique d'un aquifère, Etude de stockage de chaleur dans les sables de Fontainebleau (Trappes) et dans les sables alluviaux récents (Lausanne). Thèse Doct. Hydrol. et Hydrog. Quant. ENSMP, 196 p.

WAKE L.V., CRISTOPHER R.K, RICKARD P.A.D., ANDERSEN J.E., RALPH B.J. (1977) : A thermodynamic assesment of possible substrates for sulfate reducing bacteria. Aust. J. Biol. Sci. **30**, 155-172.

WIDDEL F. (1980) : Anaerober Abban von Fettsäuren und Benzoessäure durch neue isolierte Arten sulfat-reduzierender Bakterien. Doctoral Thesis, University of Göttingen.

WIDDEL F. (1988) : Microbiology and ecology of sulfate and sulfur reducing bacteria, Zehnder J.B. (Ed.), Biology of anaerobic microorganisms, Willey J. & Sons Publ., 469-585.

WILHELM E., BATTINO R., WILCOCK R.J. (1977) : Low pressure solubility of gases in liquid water. Chemical Reviews **77** n°2, 219-262.

YAZAWA A., EGUCHI M. (1967) : Bulletin of the Research Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy. Tokoku Univ. Sendai, Japon. **23**, 147.

ZEHNDER A.J.B., BROCK T.D. (1979) : Methane formation and methane oxidation by methanogenic bacteria. J. Bacteriol. **137**, 420-432.

ZEHNDER A.J.B., BROCK T.D. (1980) : Anaerobic methane oxidation - occurrence and ecology. Al. Environ. Microbiol. **39**, 194-204.

ZO BELL E. (1963) : Organic geochemistry of Sulfur. Organic geochemistry - Earth Science Series, Department of Geology University of Texas, 543-578.

Documents divers, bibliographie complémentaire par titre :

CORROSION ET INHIBITION DES PUIITS ET COLLECTES (1981) : Editions Technip, 82 p.

ETUDE DE L'INCIDENCE DU STOCKAGE DE GERMIGNY-SOUS-COLOMBS SUR LA QUALITE DES EAUX SOUTERRAINES(1981) : Rapport de fin d'étude 2è partie, document interne BRGM/GDF, 162 p.

FICHE TECHNIQUE MAIHAK : instructions pour l'installation et l'utilisation de l'analyseur de gaz Monocolor 1 N , document interne GDF, 49 p.

FORMULAIRE DU PRODUCTEUR (1970) : Formulaire du producteur, Collection pratique du pétrole, Institut Français du Pétrole, Technip Ed., 409.

STOCKAGE DE GAZ NATUREL (1986) : Manuel pour le transport et la distribution du gaz, Association technique de l'Industrie du gaz en France, **13**, 333 p

Propriétés des fluides de gisements (1986) : Gravier J.F., Cours de production Tome 2, ENSMP, Technip Ed., 262 p

TRAITE DE CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES (1990) : Techniques de l'ingénieur Ed., **K1 & K2**.

ANNEXES

ANNEXE I
RESULTATS DES ANALYSES D'EAU

Tableau A1.1. : Résultats des analyses d'eaux effectuées

	Formation	RAURACIEN			SEQUANIEN						TRIAS							
Unités	Stockage	ST CLAIR SUR EPTÉ			ST ILLIERS				BEYNES INF		RAON			CERE			Cerville	
	Puits	Vn1	Vn19	Vn3	Si29	Si29	Si30	Si50	B113	B104	Rn8	Rn8	Rn6	Ce2	Ce3	Ce9	Va7	
	Code	F	F	S	S	F	F	F	F	S	F	S	F	S	S	S	F	
	Date	09.10	10.10	11.10	20.08	22.08	20.08	23.08	17.09	18.09	05.11	05.11		02.10	03.10	03.10	23.07	
	pHspl	8,7	6,6	9,8	7,5	8	8	7,9	7,6	7,7	7,6	8,1	7,9	8,2	7,96	8	7	
	pHlab	8,5	7,4	9,6	8,5	8,5	8,5	8,6	8,2	8,2	7,75	8,3		8,4		8,05		
C	T	16,2	20,4	16,3	27,4	32,2	21,6	25,7	24	25,6	12,6	25,2		35,8	39,5	41,9	21	
Ohm.m	Résist.																	
	Cond.	10050	10900	9450	2370	2380	2230	2790	1899	2390	981	952		1533	1720	1641		
mV	En	-414	-318	-227	-260	-205	-239	-106			-60	-50		-181	-245	-207	-145	
°F	TAC	(334)	(163)	25,7	62,5	65,7	64,2	69,7	75	52,3	(248)	(230)		27,8		34	905	
mg/l	O ₂				0		0	0	0	0,8	10,2	9,7	1,9	0	0	0,6	8,1	
"	CO ₂										11,5	2			6	6,7		
"	SiO ₂	24,5	29	<0,5	13	13,3	8	13,3	15,2	15,5	13,2	12,5		18,3	21,7	23	13,9	
"	Ca ²⁺	12,9	467,3	10,2	18,8	19,4	8,1	24,9	37,3	25,7	64,1	56,1		8,6	14,5	12,1	164,3	
"	Mg ²⁺	91	197	24,2	8,4	8,7	6,3	11,8	23,1	32,4	25	24,3		3,3	4	3,7	49,8	
"	Na ⁺	3250	3060	2700	622	626	593	680	463	599	114	115		370	355,0	400	167,5	
"	K ⁺	50	51,4	33	17,2	16,6	20,5	21,6	12,6	13,7	13,4	13,4	0,10	10,4	9,7	10,3	16,6	
"	Fe ²⁺ lab terrain	0,31	1,8	0,15	0,8		4,75				0,1	0,05	0,1	<0,05		0,45	0,14	0,17
"	Li ²⁺														1			
"	Mn ²⁺			0,071	0,05	0,037	0,145	0,160	0,036	0,023	0,08	0,07		0,023	0,02	0,004	0,002	
"	Al ³⁺										0,71	0,184			0,03		0	
"	NH ₄ ⁺	8,9	8,35	9,2	2,2	2,05	1,9	2,5	2,9	3,4	0,31	0,26		0,5	0,4	0,6	1,28	
"	CO ₃ ²⁻	682		126	60,6	40,8	56,4	49,2			0	0					0	
"	HCO ₃ ⁻	3381	1989	57,3	639,3	719	668,6	750	915	638	248	230		339	367	415	905	
"	Cl ⁻	2700	3700	3300	300	295	280	370	220	285	184	191		260	203	275	165	
"	SO ₄ ²⁻	725	2150	3300	340	330	325	430	140	550	57,6	53,4		192	260	215	17,5	
"	NO ₃ ⁻	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0,4	0		<2	0,9	<2	0,2	
"	NO ₂ ⁻	0,05	0,05	<0,03	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0	0		<0,05	0,01	<0,05	0	
"	PO ₄ ³⁻	1,4	0,85	0,1	<0,1	0,55	<0,1	0,15	<0,1	<0,1	0,01	0		<0,1	0	<0,1	0	
"	S ²⁻ lab terrain	0,05	2,6	0,6	4,1	1,6	15,45		0,07	0,05	0,06	<1	<1	1,3	1,1	1,5	1,1	0,08
"	F	1,7	3,4	3,3	13	13	13	10	9	11	0,13	0,13		4,8	4,7	5,1	0,12	
‰	δ ² H ₂ O																	
"	δ ¹⁸ O _{H2O}																	
"	δ ¹³ C _{HCO3}	-1,5	+1,5	-11,4	-1,5	-1,2	-2,3	-0,9	-2	-9,3	-10,3			-10,6	-9,8	-10,8	-6	
"	δ ¹⁸ C _{HCO3}	-6,3	-3,7	-9,4	-4,7	-4,3	-4,5	-4,7	-4,2	-2,3	-7,9			-6,4	-5,8	-6,2	-7,3	
"	δ ³⁴ S _{SO4}	53,4	38,8	52,2	33,6	33,6	35,8	32,5	52,4	32,2	16,6		17,4	22,3	19,8	21,1		
"	δ ¹⁸ O _{SO4}	17,2	17,6	18	16,1	17	17,1	17,2	16,5	16,2	11,2		11,3	14,8	14,7	14,5		
"	δ ³⁴ S _{H2S}												16,9					
	BSR par 100 ml	93	11000	930					2100	4600		500 << 5000	0	15	10	160		
	Aérobies	++	+						++		+	+	+		++	++		
	Commentaires						sale				Sale	Sale air lift			BRGM			

Tableau A1.1. Suite

Formation		TRIAS																
Unités	Stockage	CHEMERY										SOINGS						
		Puits	Cs86	Cs86	Cs86	Cs86	Cs86	Cs86	Cs86	Cs86	Cs2	Cs71	Cs71	Cs66	Cs77	Cs5	Cs20	Cs3
	Code	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	S	S	S	S	S	F
	Date	271190	181290	060391	160491	300591	200691	580891	060291	070291	170491	171091	181091	151091	161091	141091	0690	
	pHspl	7,35	7,7	7,3	7	7,7	6,7	7	7,3	7,8	7,5	7,5	7,5	7,3	8,3	9,3	7,3	
	pHlab		7,3		8,2	8	7,5	6,2	8	7,7	8,1						8,3	
C	T° (°)			16	17	26	19,5	26,5	17		17	15,3	14,7	19,1	26,2	41,6	22	
Ohm.m	Résist. (°)	172	136	117	108,5	97	107,5	114,5	113		151,5							
	Cond. (°)											7120	6630	8600	4840	7780	8300	
mV	Eh	-79	-15	25	-44	-190	-90	-25	-50	-80	-170	-214	-239	-227	-310	-381	-400	
°F	TAC				9,9	11,2	12,8	12			12,5	10	9	12	9	12	96,9	
mg/l	O ₂																	
"	CO ₂																	
"	SiO ₂				13	21		30			23	12,3	12,5	11,7	5,4	1,9	41	
"	Ca ²⁺	50	54	70	33	72		68	25	35	41	50	49	77	22	1,6	64	
"	Mg ²⁺	21	18,5	25	22	24,4		23,5	10	14	15	20	19	26	15	7	24	
"	Na ⁺	1610	1590	1875	1810	1780		1790	1860	1460	1400	1600	1400	1900	1200	1700	2200	
"	K ⁺	44,6	44	49	42	51		17,6	39	42	34	37	41	59	37	47	50	
"	Fe ²⁺ terrain	0,52	0,58	0,41	0,11	0,9	4,4		0,32		0,6	1,5	1,4	2,9	0,75	0	1,2	
"	Li ²⁺	2,7	2,6		2,5				2,2	2,4	2,0	1,7	2,4	2,6	2,1	2,8		
"	Mn ²⁺																0,2	
"	Al ³⁺																	<0,01
"	NH ₄ ⁺	<0,1	1,2	1,0	1,2	1,6	1,5	1,2	2,4	1,1	1,0						0,95	
"	CO ₃ ²⁻																	
"	HCO ₃ ⁻	172	148	610	604	682	781	732	921	781	764	610	549	732	512	463	1182,2	
"	Cl ⁻	1570	1700	2190	2000	2000	1900	1840	2100	1280	1350	1500	1400	1900	1200	1800	2050	
"	SO ₄ ²⁻	927	1000	1055	770	900	1040	900	370	820	750	940	820	1100	740	780	1350	
"	NO ₃ ⁻	<0,1	1,7	<0,1	<0,1	2	2	2	<0,1	<0,1	<0,1						6	
"	NO ₂ ⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1							
"	PO ₄ ³⁻	20,3	18,9	<0,1	<0,1			0,01	<0,1	<0,1	<0,1						<0,03	
"	S ²⁻ lab terrain	0,075	0,111	0,004	0	0	0	0	0,09		0,934	0,38	0,53	0,28	0,07	2,6	2,9	
"	F																	
‰	δ ² H ₂ O																	
"	δ ¹⁸ O _{H2O}																	
"	δ ¹³ C _{HCO3}					-9,7	0	-0,7				-10,2		-9,8	-10	-11,3		
"	δ ¹⁸ C _{HCO3}					-5,5	-4,9	-5				-5,7		-6	-6	-7		
"	δ ³⁴ S _{SO4}					14,6	15,3	16,6	24,2	21,1	20,6	15,7	15	13,7	17	27,4		
"	δ ¹⁸ O _{SO4}					11,6	12	11,6	11,9	12,7	12,7	13	12,9	12,4	12,8	15		
"	δ ³⁴ S _{H2S}																16,1	imprécis
	Commentaires	Développement du prélèvement de fond et des analyses en surface																

ANNEXE II
RESULTATS STATISTIQUES

A2.1. Histogrammes des valeurs

Les espèces sont toutes exprimées en mM/l lorsque qu'elles sont seules (excepté le pH) et en meq/l lorsqu'elles sont ramenées au chlorure. Ces rapports ont été multipliés par mille pour des raisons de lisibilité.

Figure A2.1. Histogrammes des variables pH, Cl, Ca, Ca/Cl, Mg, Mg/Cl

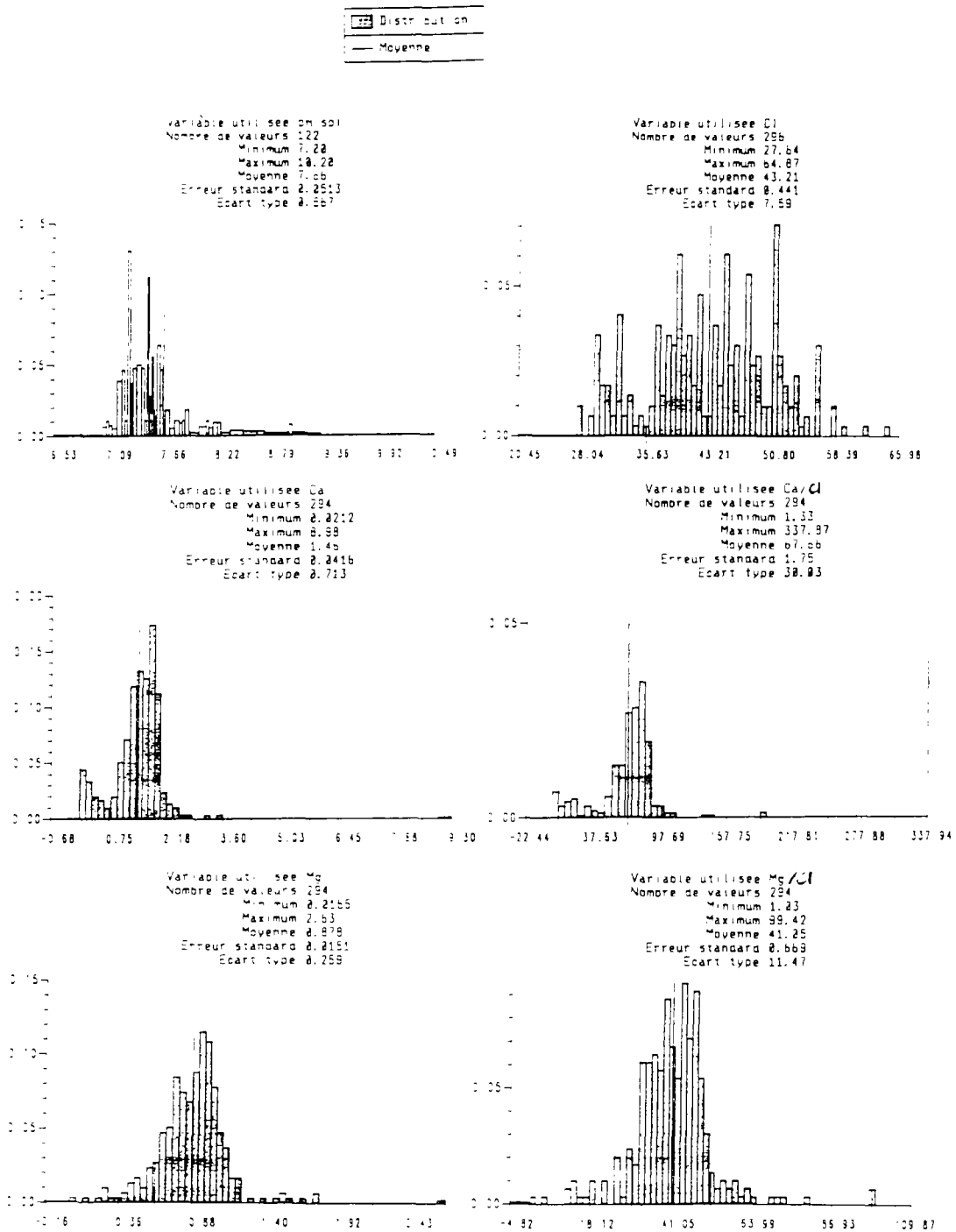


Figure A2.2. Histogrammes des variables Na, Na/Cl, K, K/Cl, HCO₃, HCO₃/Cl, Fe²⁺, Fe²⁺/Cl

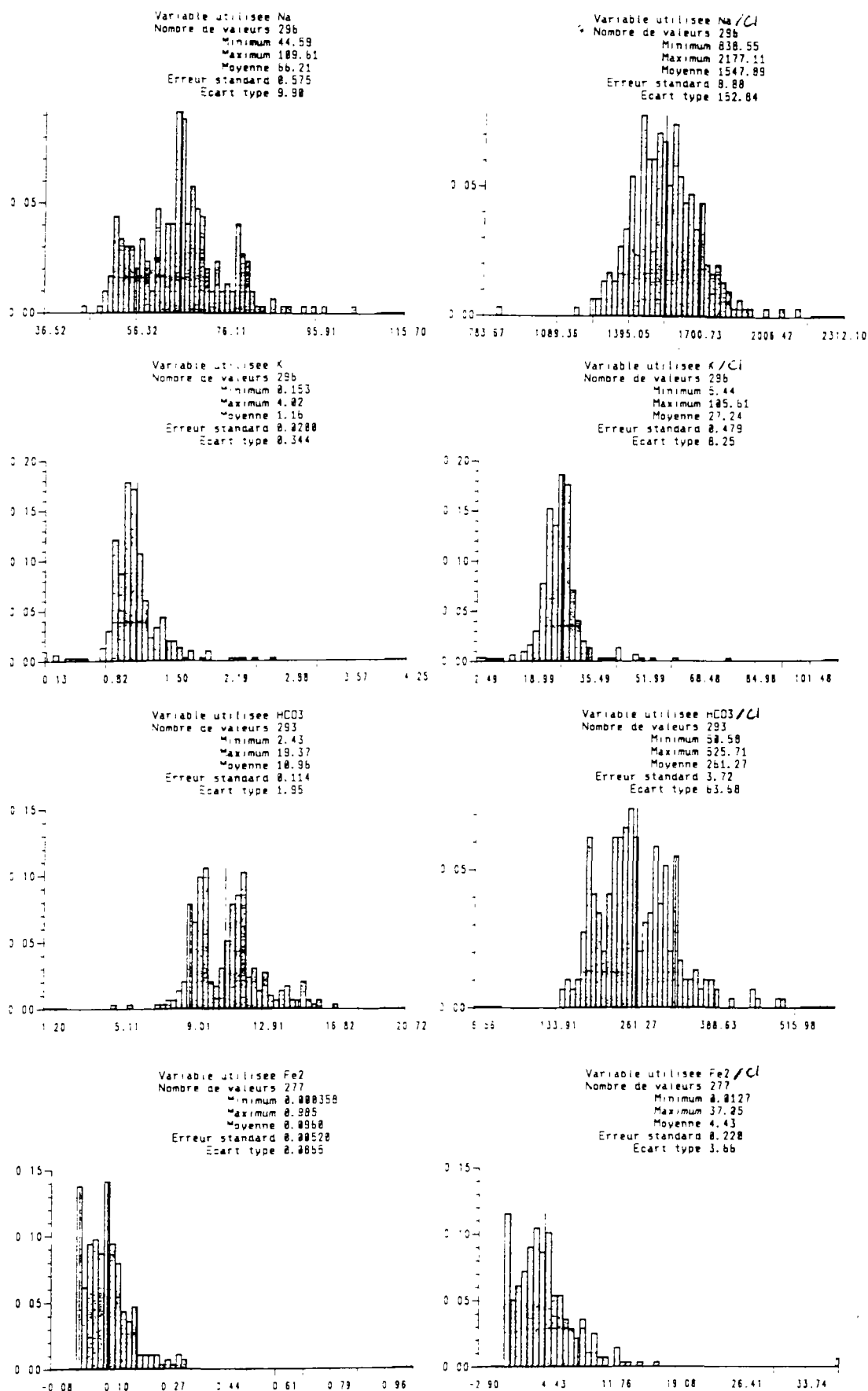
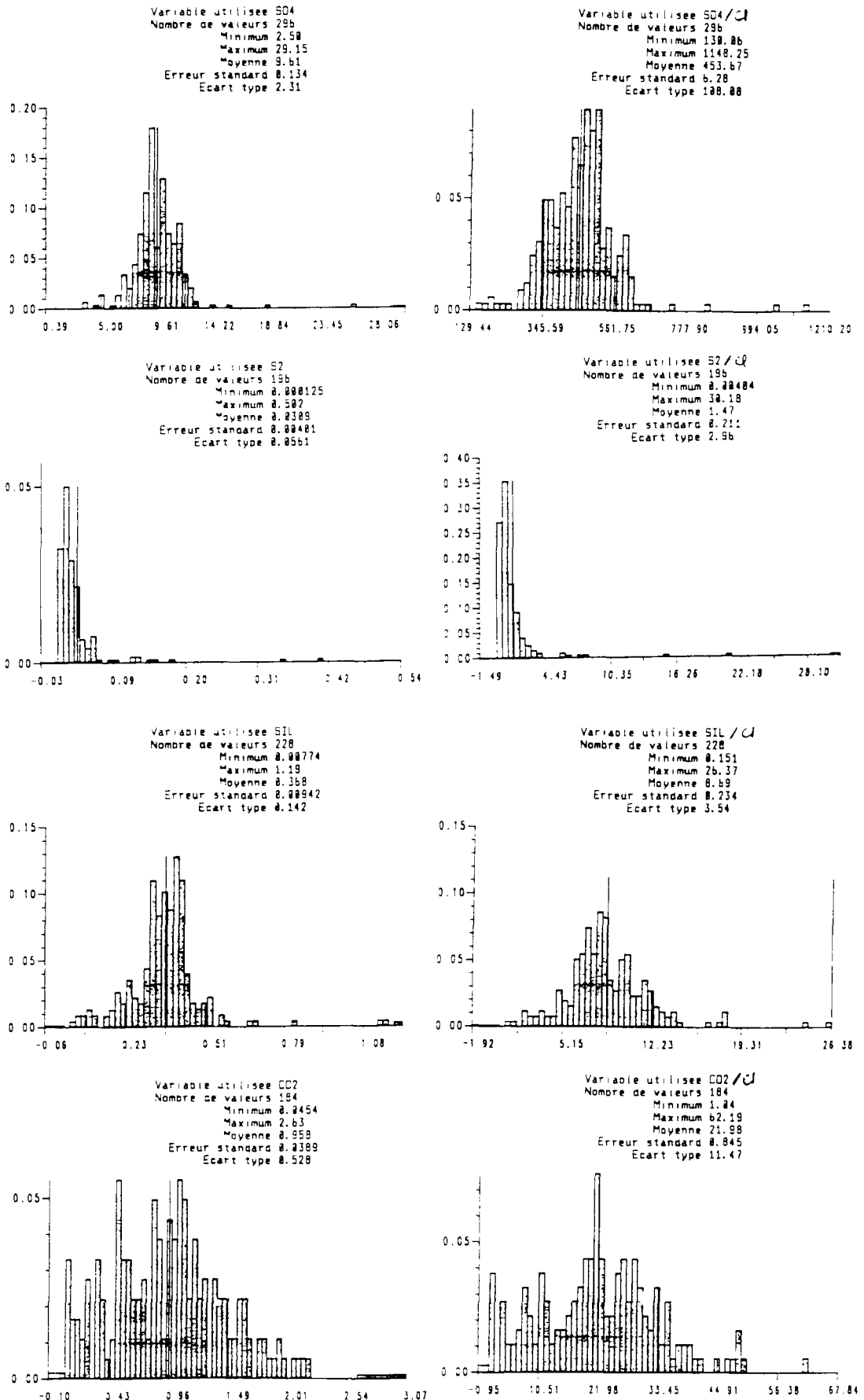


Figure A2.3. Histogrammes des variables SO_4 , SO_4/Cl , S^{2-} , S^{2-}/Cl , SiO_2 , SiO_2/Cl , CO_2 , CO_2/Cl



A2.2. Analyse en composantes principales, ACP1

Figure A2.4. : Axes 2 et 3

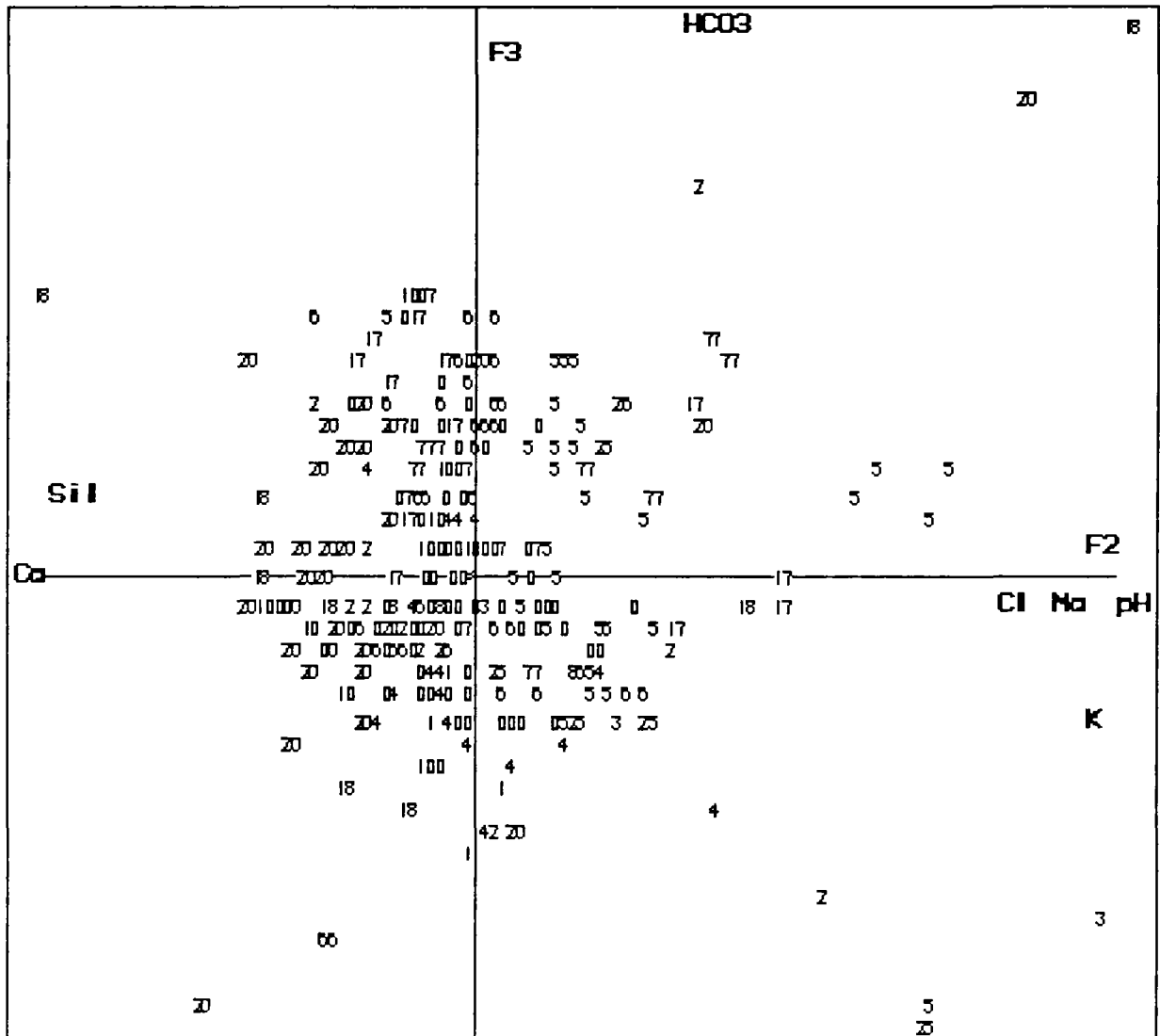
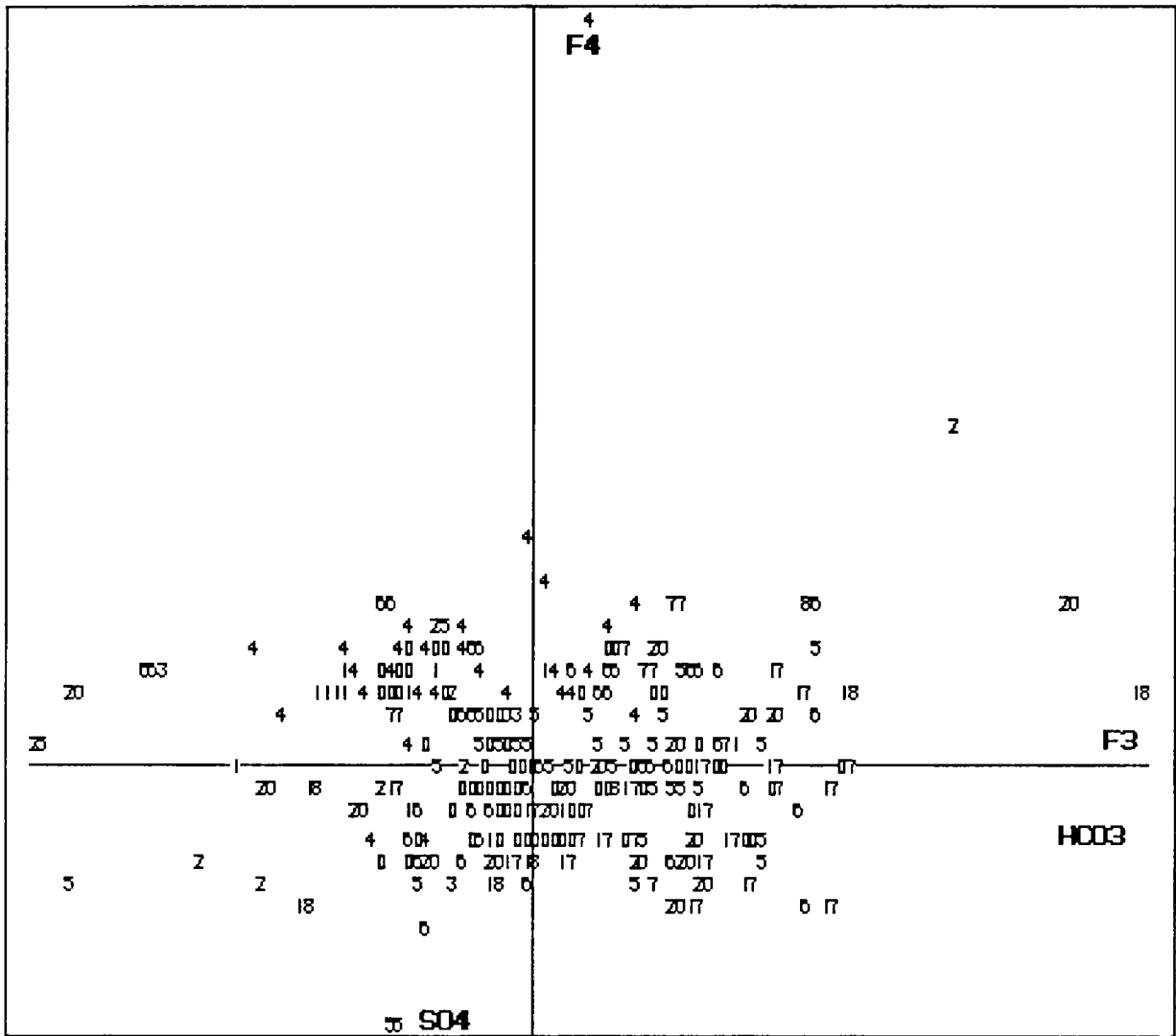


Figure A2.6. : Axes 3 et 4



A2.3. Diagrammes ions/Cl⁻ versus Cl⁻ et ions versus Cl⁻

1. Ions/Cl⁻ versus Cl⁻ [meq/l meq/l versus meq/l]

Figure A2.7. Ca²⁺/Cl⁻ versus Cl⁻

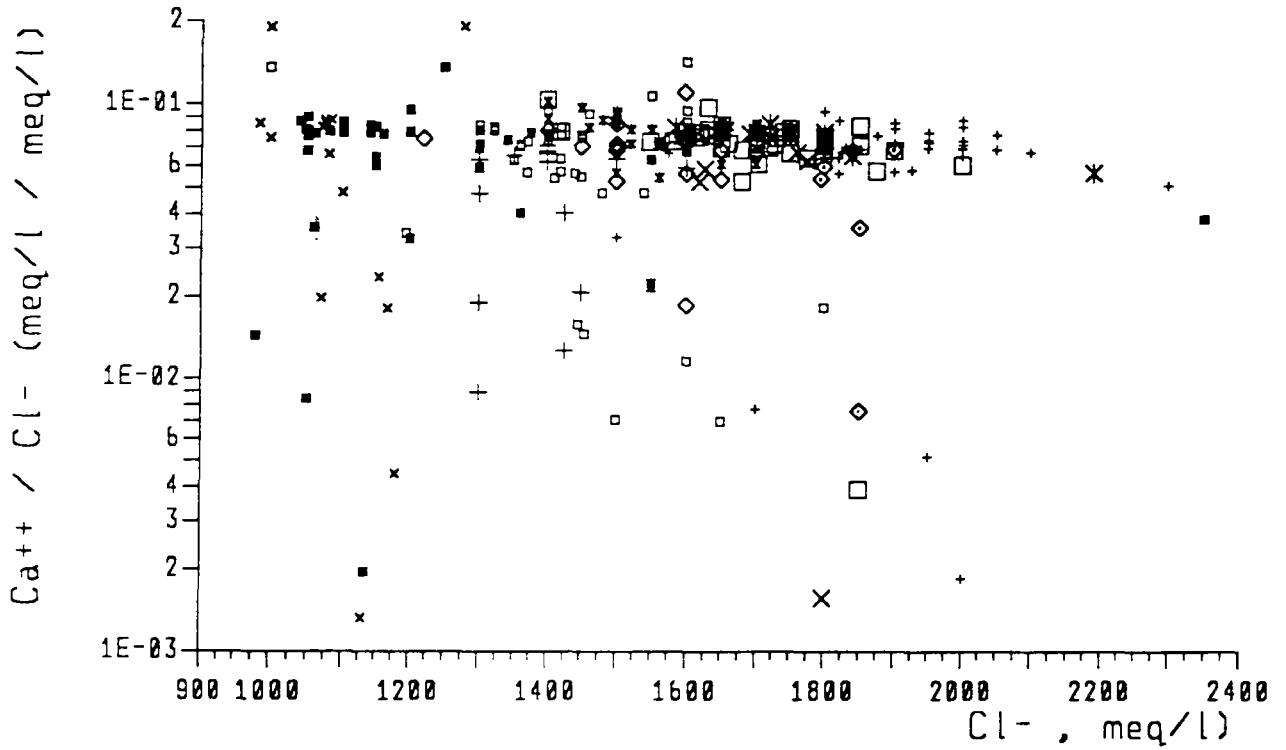
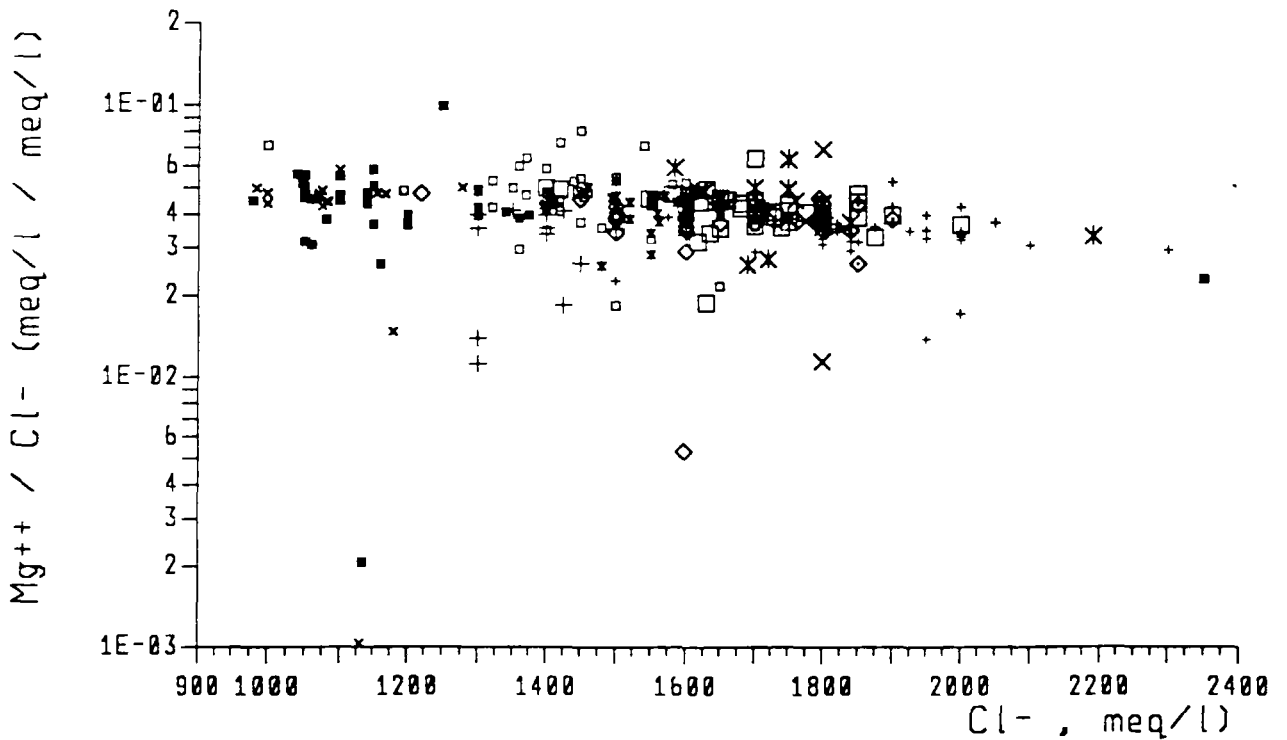
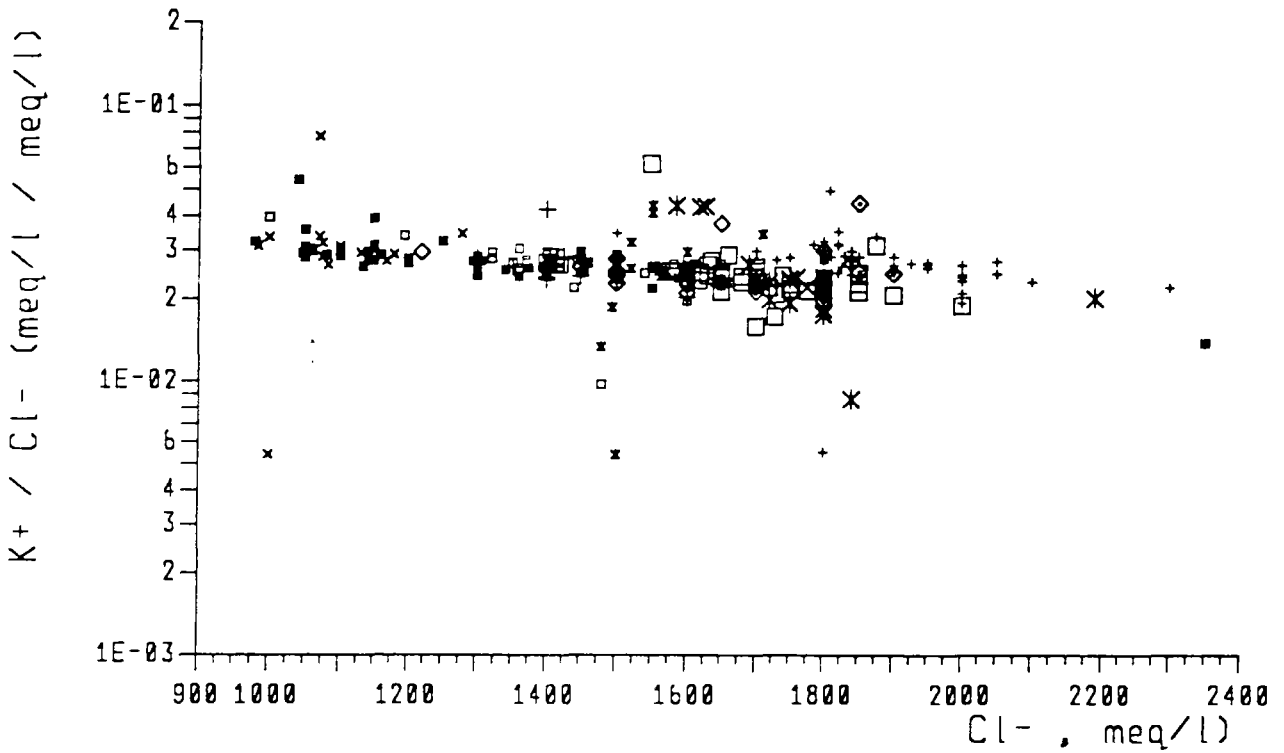


Figure A2.8. Mg²⁺/Cl⁻ versus Cl⁻



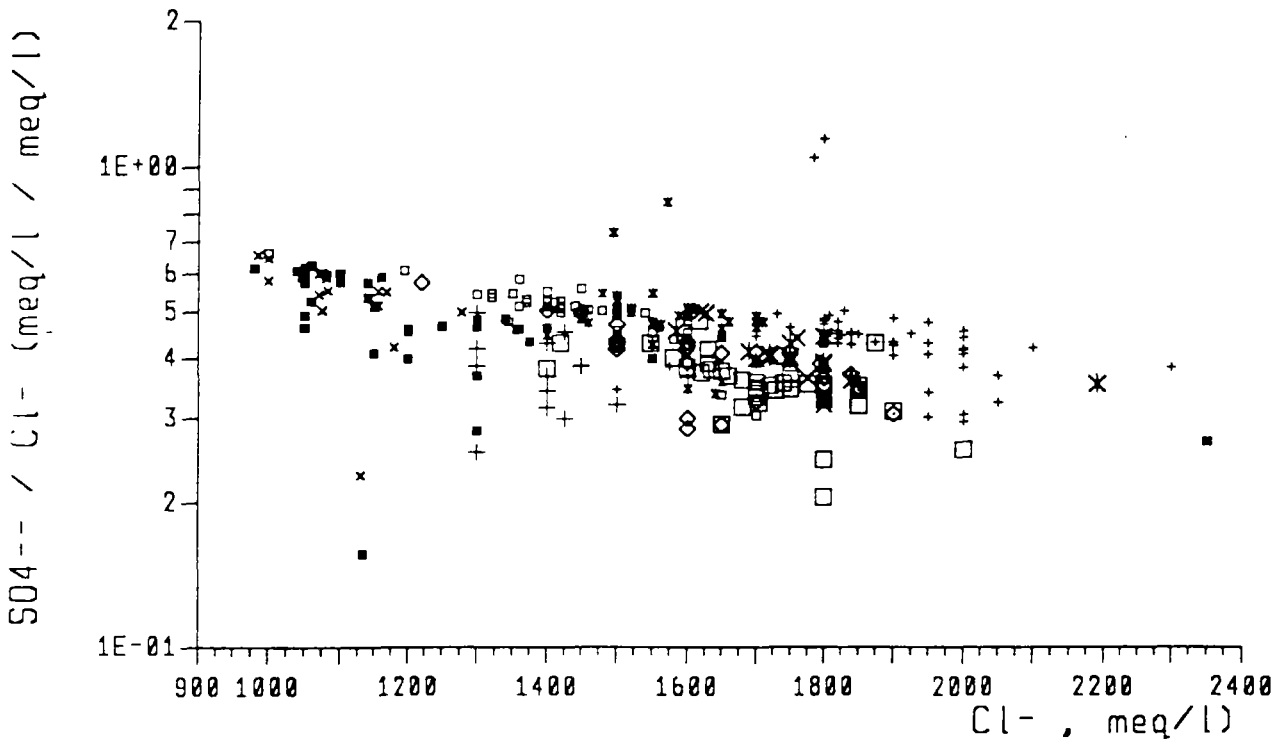
■ 28	□ 4	◇ 66	+ 77	× 3	□ 17	× b	+ 5	* Centre	× 18	◇ 25
------	-----	------	------	-----	------	-----	-----	----------	------	------

Figure A2.9. K^+/Cl^- versus Cl^-



■ 28	□ 4	◇ 66	+ 77	× 3	□ 17	× 6	+ 5	× Centre	× 18	◇ 25
------	-----	------	------	-----	------	-----	-----	----------	------	------

Figure A2.10. SO_4^{2-}/Cl^- versus Cl^-



■ 28	□ 4	◇ 66	+ 77	× 3	□ 17	× 6	+ 5	× Centre	× 18	◇ 25
------	-----	------	------	-----	------	-----	-----	----------	------	------

Figure A2.11. S^{2-}/Cl versus Cl

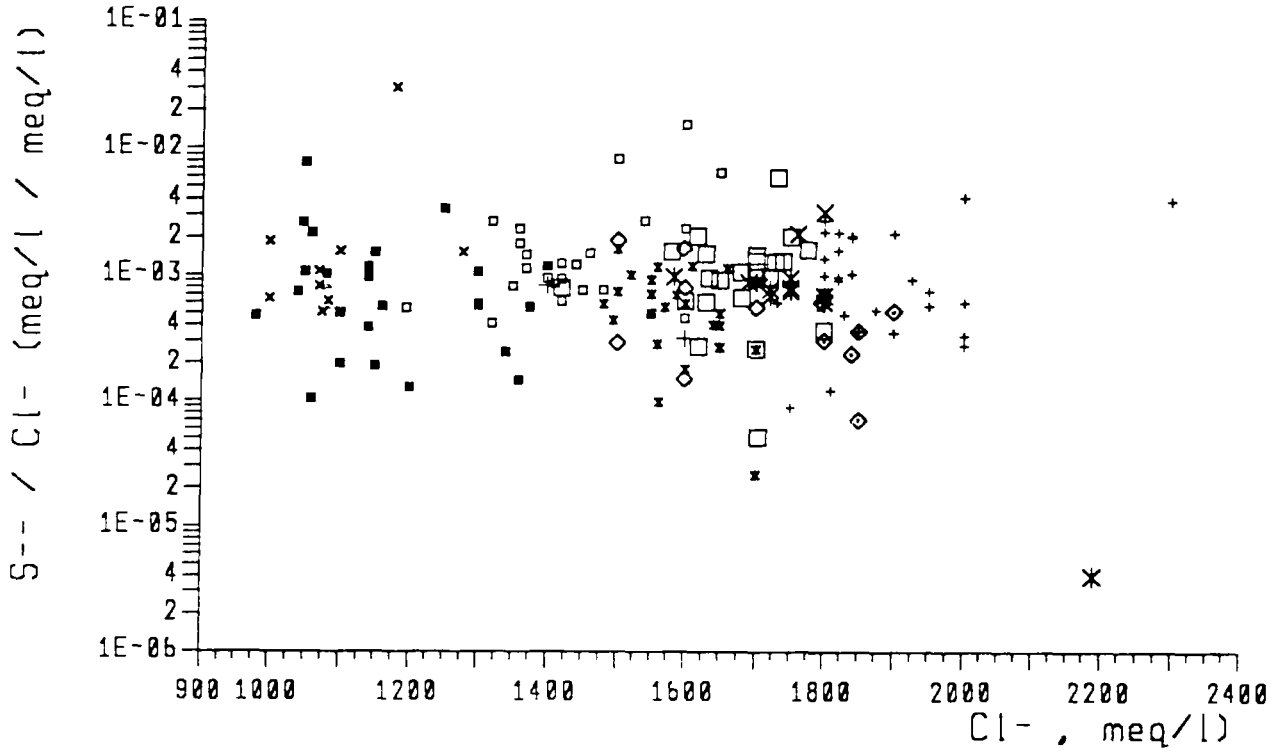
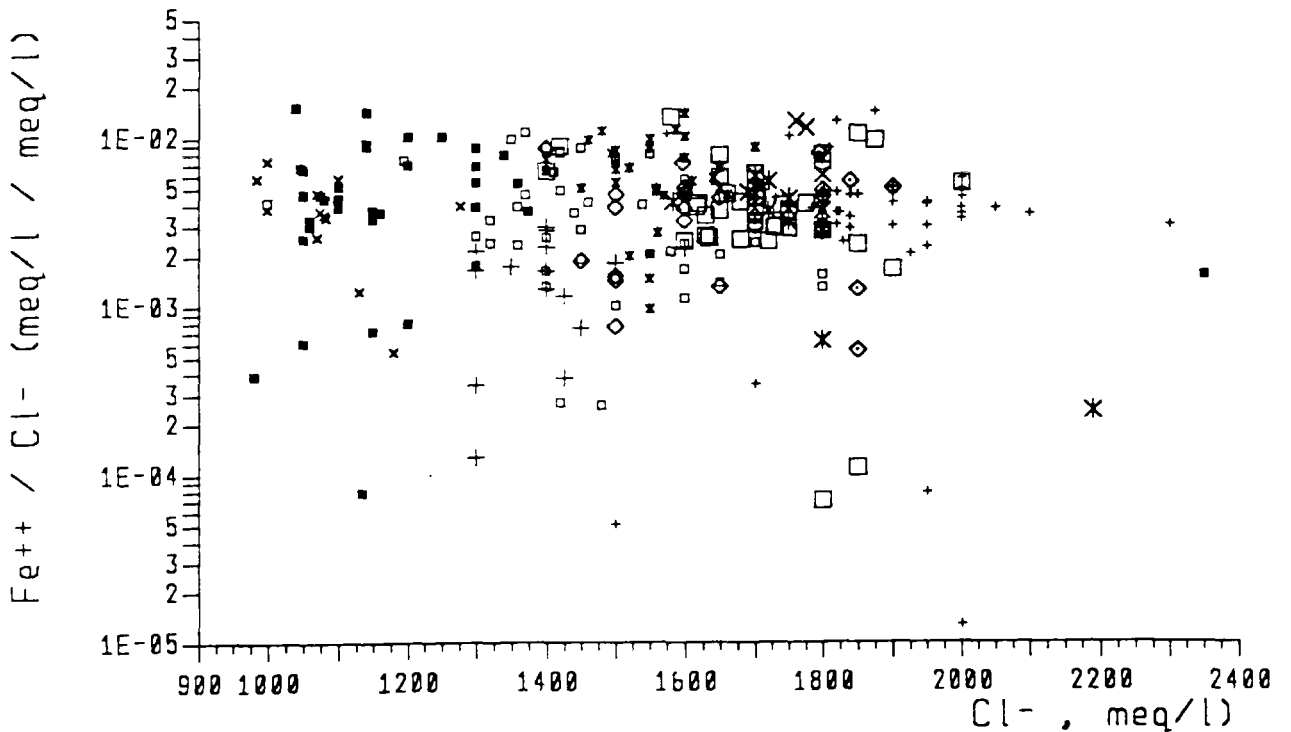


Figure A2.12. Fe^{2+}/Cl versus Cl



■ 28	□ 4	◇ 66	+ 77	× 3	○ 17	* 6	+ 5	✱ Centre	× 18	◇ 25
------	-----	------	------	-----	------	-----	-----	----------	------	------

2. Ions/espèces versus Cl⁻ [log(ions/esp en mM/l)]

Figure A2.13. Na⁺ versus Cl⁻

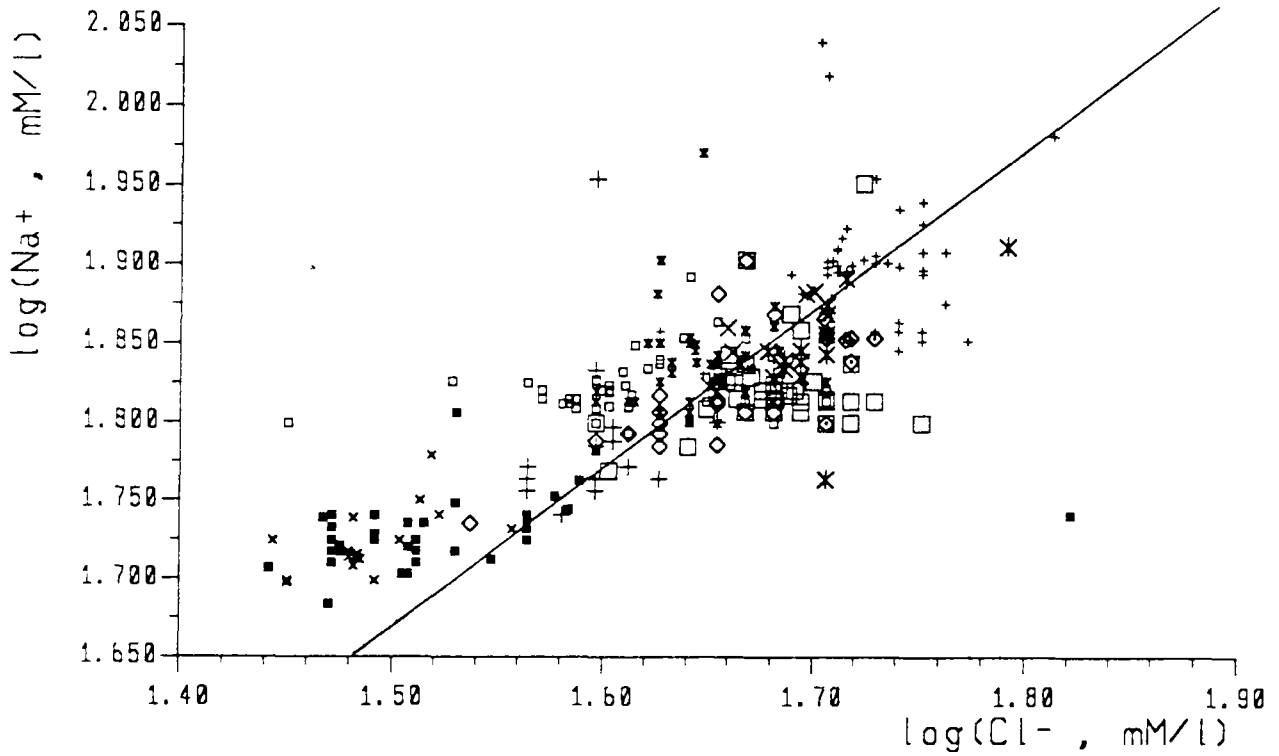
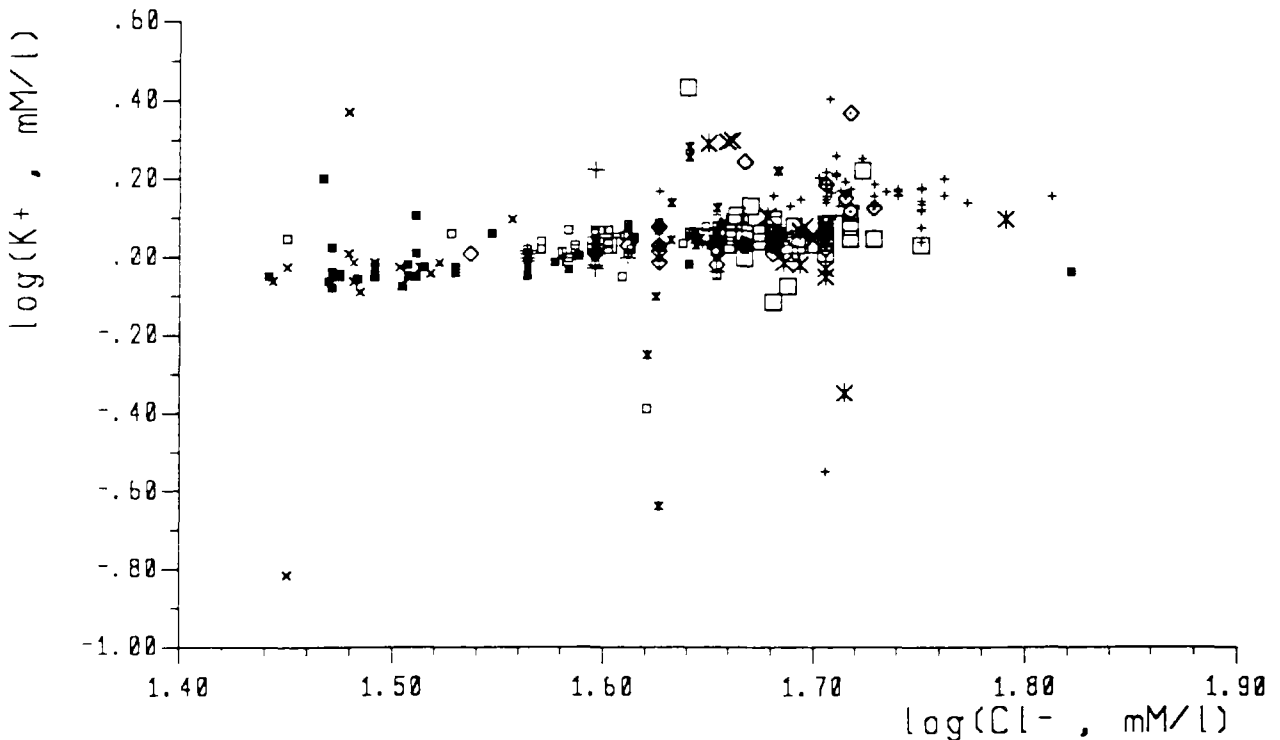


Figure A2.14. K⁺ versus Cl⁻



■	□	◇	+	×	□	×	+	✱	×	◇
28	4	66	77	3	17	6	5	Centre	18	25

Figure A2.15. Ca^{++} versus Cl^-

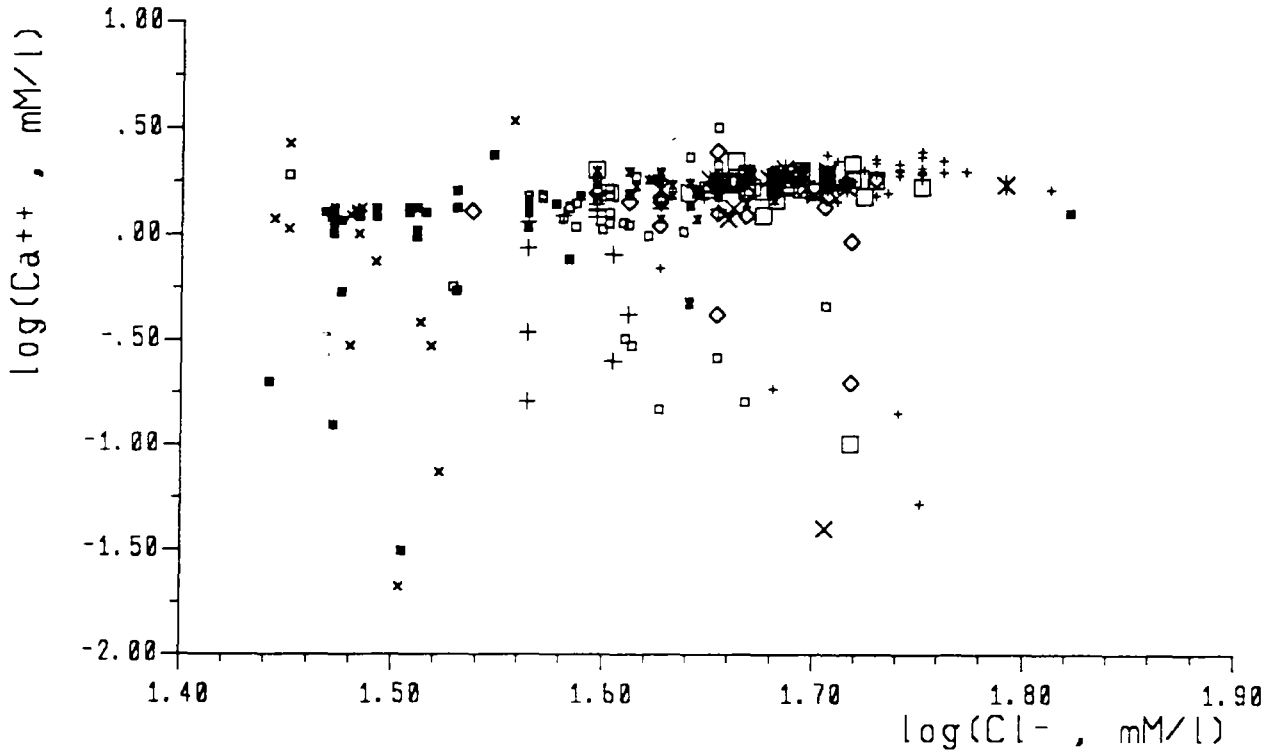
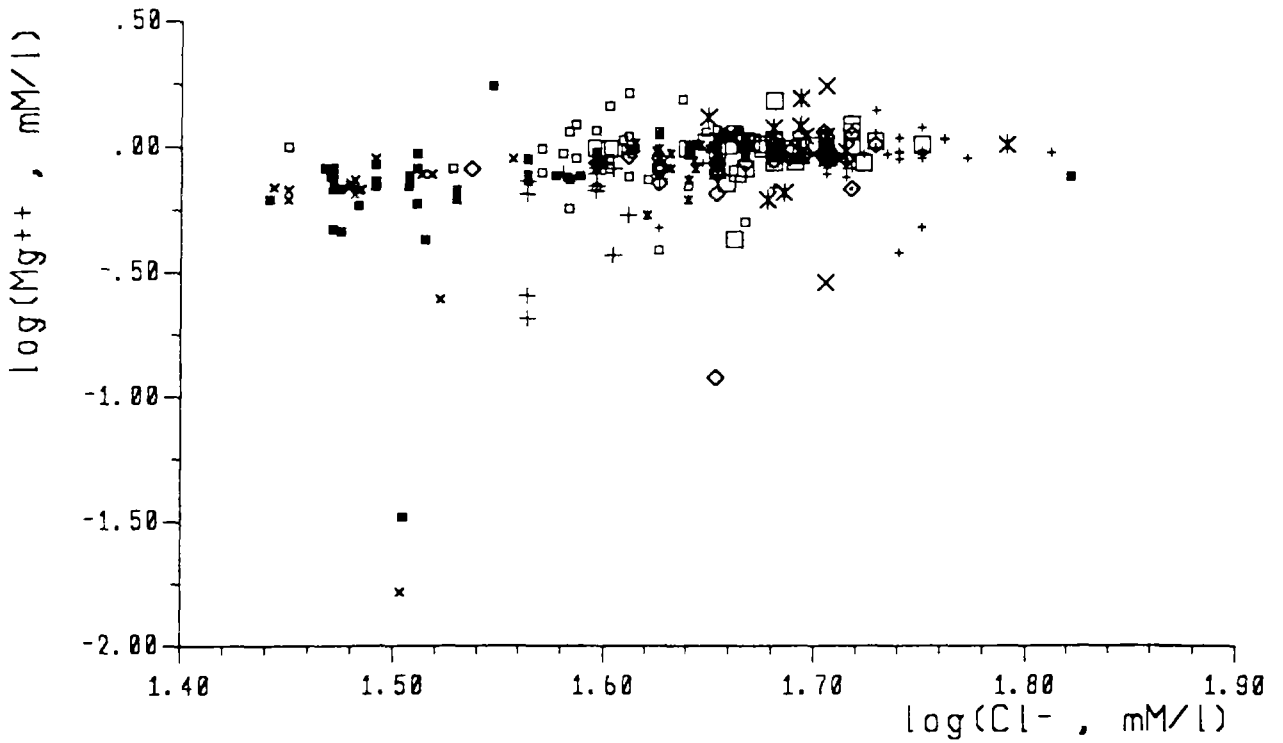


Figure A2.16. Mg^{2+} versus Cl^-



■ 28	□ 4	◇ 66	+ 77	× 3	□ 17	× 6	+ 5	× Centre	× 18	◇ 25
------	-----	------	------	-----	------	-----	-----	----------	------	------

Figure A2.17. SO_4^{2-} versus Cl

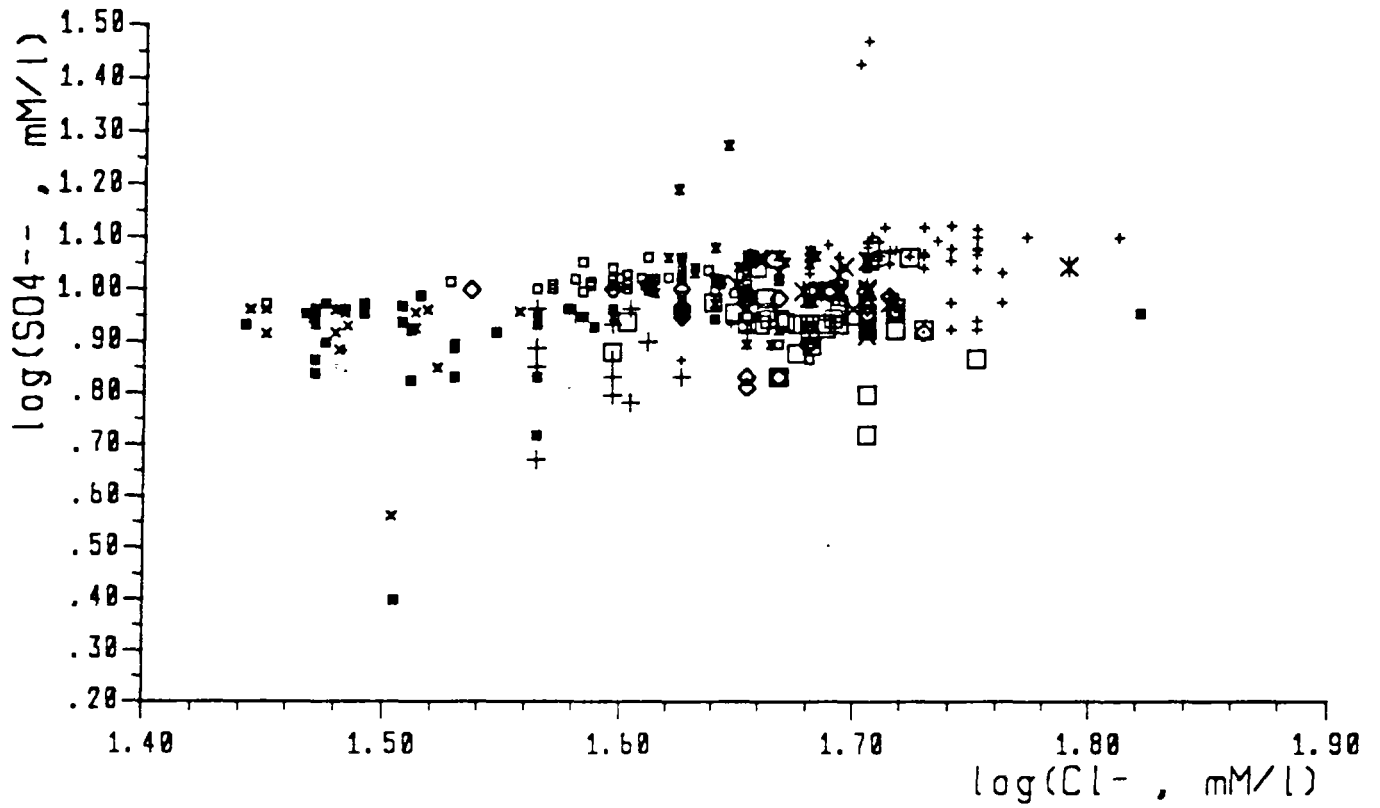


Figure A2.18. S^{2-} versus Cl

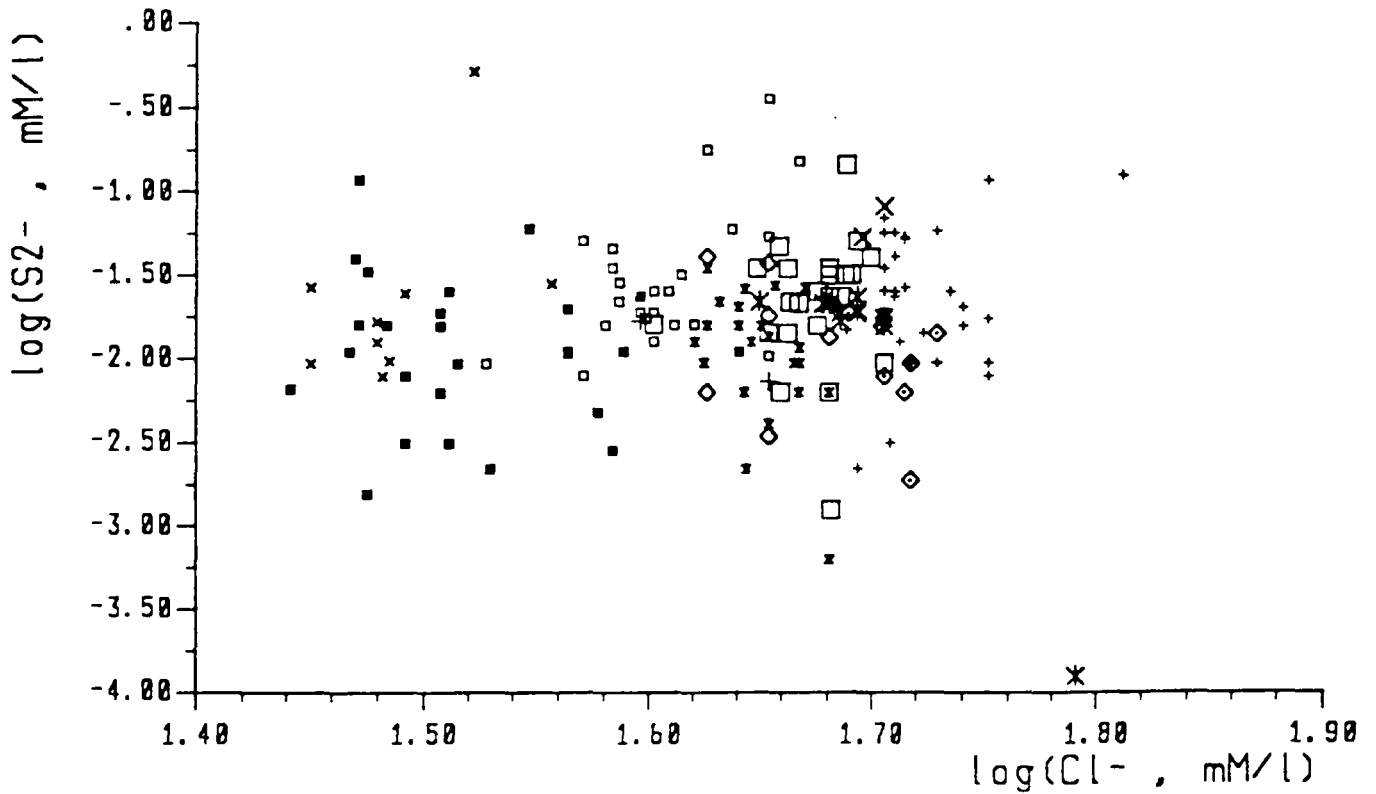
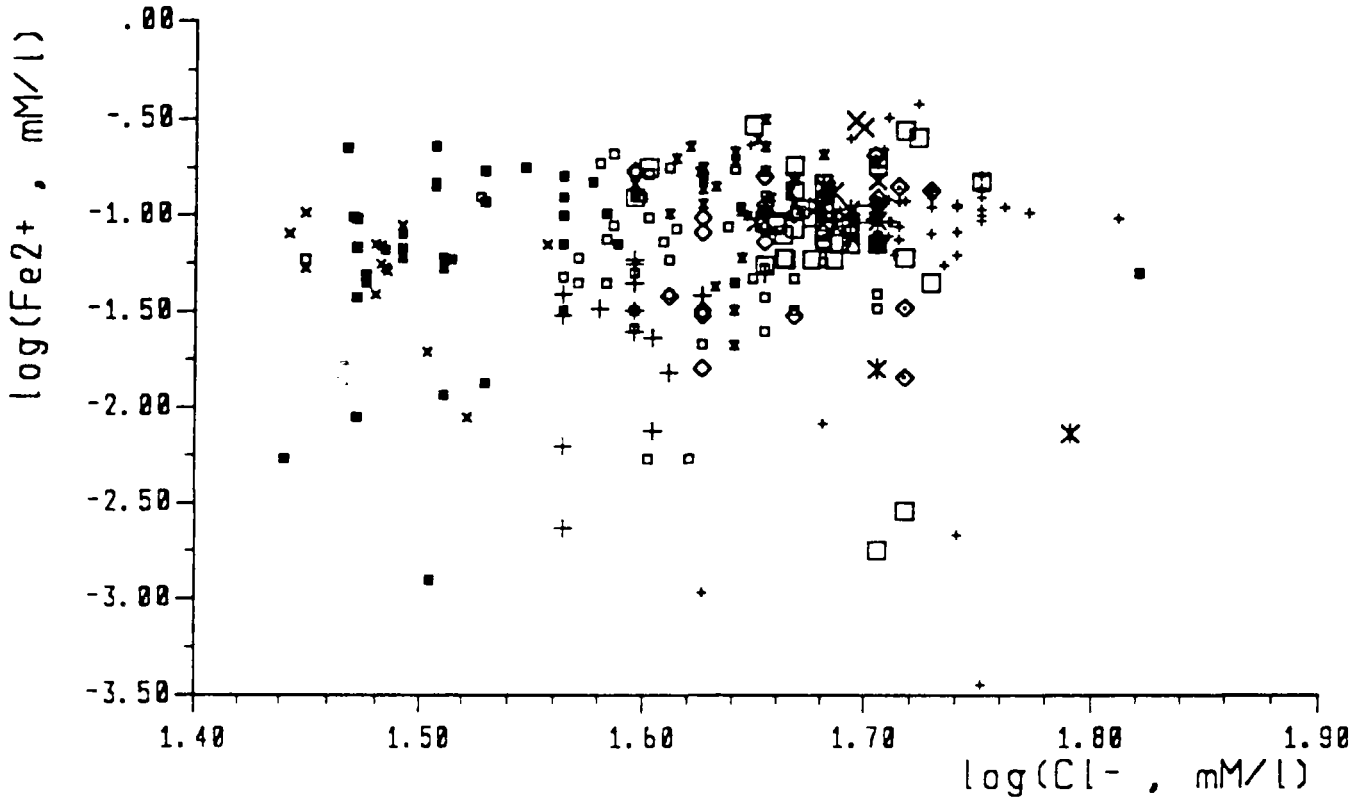
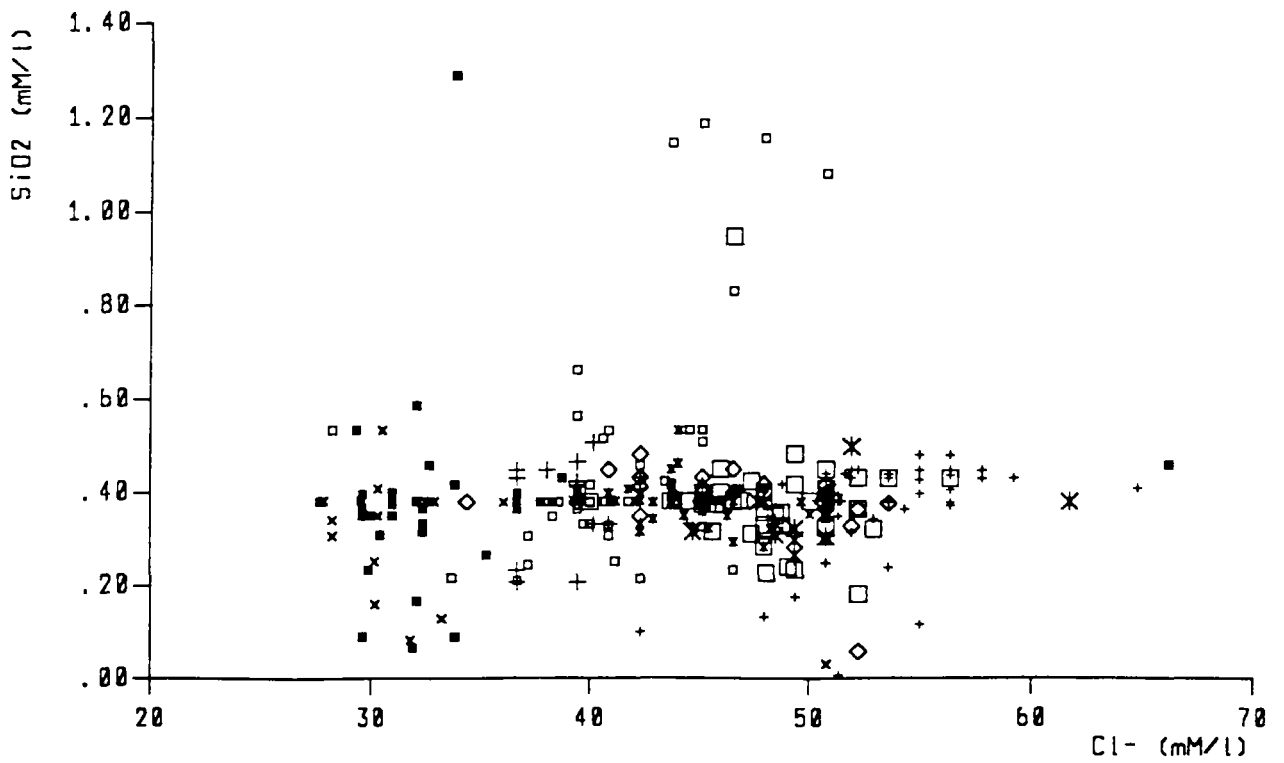


Figure A2.19. Fe²⁺ versus Cl



■ 28	□ 4	◇ 66	+ 77	× 3	□ 17	× 6	+ 5	× Centre	× 18	◇ 25
------	-----	------	------	-----	------	-----	-----	----------	------	------

Figure A2.20. SiO₂ versus Cl



■ 28	□ 4	◇ 66	+ 77	× 3	□ 17	× 6	+ 5	× Centre	× 18	◇ 25
------	-----	------	------	-----	------	-----	-----	----------	------	------

ANNEXE III.
MOYENS D'ANALYSE ET DE MESURE
DES COMPOSES SOUFRES DU GAZ AU GDF

A3.1. Les Médors

A3.1.1. Historique

Pour des applications spécifiques à l'industrie gazière, Bardet (GDF) décrit en 1968 une première application du dosage du naphthalène dans le gaz de ville et il envisagea la transposition de la méthode au dosage du tetrahydrothiophène - THT -. L'idée fut retenue et en 1969 des travaux furent menés au laboratoire de chromatographie du CERIG¹ et dans les laboratoires des groupes gaziers Méditerranée II et Nord. Ils débouchèrent sur la mise au point d'un appareil, le Médor, spécialisé dans le dosage du THT et décrit dans une communication de 1972 par Charron, Bardet et Truffier (GDF).

A3.1.2. Principe

Le dosage du gaz est de type électrochimique avec une solution oxydante d'anhydrite chromique. Il présente des sensibilités voisines pour l'H₂S, les polysulfures organiques, THT compris, les mercaptans et les sulfures. Cet électrolyte est inactif vis-à-vis de l'oxysulfure de carbone - COS - qui est détecté avec une solution de potasse mettant alors en jeu des réactions de type acide-base. Ce détecteur n'est pas un appareil de mesure absolu. Aussi doit-il être étalonné avec un ou plusieurs mélanges de référence.

Ses avantages sont principalement :

- + une bonne sensibilité permettant d'atteindre des concentrations de 0,1 mg/m³ (n) ,
- + une parfaite insensibilité aux hydrocarbures ,
- + une très grande commodité d'utilisation et surtout une bonne fiabilité qui permettent une maintenance très réduite, qualité essentielle à l'automatisation des analyses .

A3.1.3. Evolution de l'appareil Médor

Voici l'ensemble des appareils issus de la famille des Médors :

Appareil Médor

Le nom déposé correspond aux appareils de série construits sous licence GDF par la société R.N. électronique et destinés au dosage automatique du THT. Le cycle de fonctionnement de l'appareil est figé (figure A3.1.) et permet un dosage toutes les dix minutes et un réétalonnage automatique toutes les heures. Ces appareils ne permettent pas la mesure des mercaptans, le problème n'ayant pas été posé lors de leur conception. Près d'une centaine d'exemplaires ont été mis en circulation depuis 1973.

Appareil Médor S ou sulfotron

Datant de 1974, il permet le dosage automatique de l'H₂S, des RSH et du THT. Le cycle de fonctionnement figé de l'appareil permet une seule analyse par heure avec un réétalonnage automatique par rapport à un composé de référence qui est le THT. Une vingtaine d'appareils ont été mis en service uniquement dans les groupes gaziers concernés par des alternances de gaz de LACQ et de type Lacq (gaz H).

¹CERIG = Centre d'étude et de recherche sur les installations gazières, actuellement le CERSTA.

Appareil Médor 7600 S

Conçu en 1976 pour remplacer le Médor et le Médor S, c'est le même appareil, mais équipé de programmeurs électroniques comportant une matrice à diodes.

Appareil Médor DETN⁽¹⁾

Les récentes diversifications des approvisionnements en gaz, montrèrent l'inadaptation des appareils précédents pour le suivi de l'odorisation des gaz en raison de leur richesse en mercaptans. Il fallut les moderniser avec des systèmes d'acquisition et de traitements chromatographiques présentant à l'époque un rapport performance/prix intéressant. La complexité du chromatogramme fourni par le Médor S (figure A3.2.) rend indispensable l'utilisation de tels systèmes de traitement. Ainsi fut récemment conçu le système Médor DETN, qui est intégré dans des ensembles d'analyse automatique par chromatographie des gaz naturels - système COCAGNE -.

Médor série 8000

Il a ensuite été demandé au constructeur, un appareil Médor plus simple et moins coûteux que les précédentes versions. Cette nouvelle série fonctionne avec un système de traitement chromatographique programmé en fonction de l'application analytique envisagée (compatible avec la colonne de chromatographie utilisée). Il peut donc être intégré sans difficulté dans un système de gestion (COCAGNE), ou bien être utilisé comme un analyseur indépendant avec un système d'acquisition chromatographique monovoie.

L'appareil Médor 8000 peut indépendamment doser :

- + les composés soufrés H₂S-RSH-THT (systèmes COCAGNE);
- + le THT et les RSH (systèmes MORGANE);
- + le COS (en cours de développement);

Il suffit pour cela de mettre l'électrolyte adapté dans le détecteur électrochimique, de monter la colonne chromatographique fournie pour l'application retenue, de raccorder la bouteille de gaz étalon adaptée, et de charger le programme rédigé par la DETN et livré avec les appareils (figure A3.3., tableau A3.1.).

A3.1.4. Problèmes posés par le Médor

Les Médors mesurent le THT avec une précision de l'ordre de 10 %. Nous avons vu qu'à l'origine ils furent conçus pour ce besoin spécifique seulement. Ce n'est donc que par la suite qu'ils furent adaptés pour la mesure des RSH, de l'H₂S et du COS. Cette démarche est à l'origine de quelques défauts analytiques importants.

Mesure des mercaptans (RSH)

Il n'y a pas de dispositif d'étalonnage direct des mercaptans sur le Médor. La mesure s'effectue par rapport à la réponse du pic étalon du THT (figure A3.2.), car on pensait que le coefficient de sensibilité de l'appareil était constant. Or il s'avère en fait que ce coefficient est fonction de la cellule utilisée, de la température ambiante (généralement régulée), des concentrations des gaz à doser, etc . Il pourrait alors varier du simple au triple selon la DPT.

(1) DETN = Direction des Etudes et Techniques Nouvelles (GDF)

Figure A3.1. : Schéma du détecteur électrochimique du MEDOR

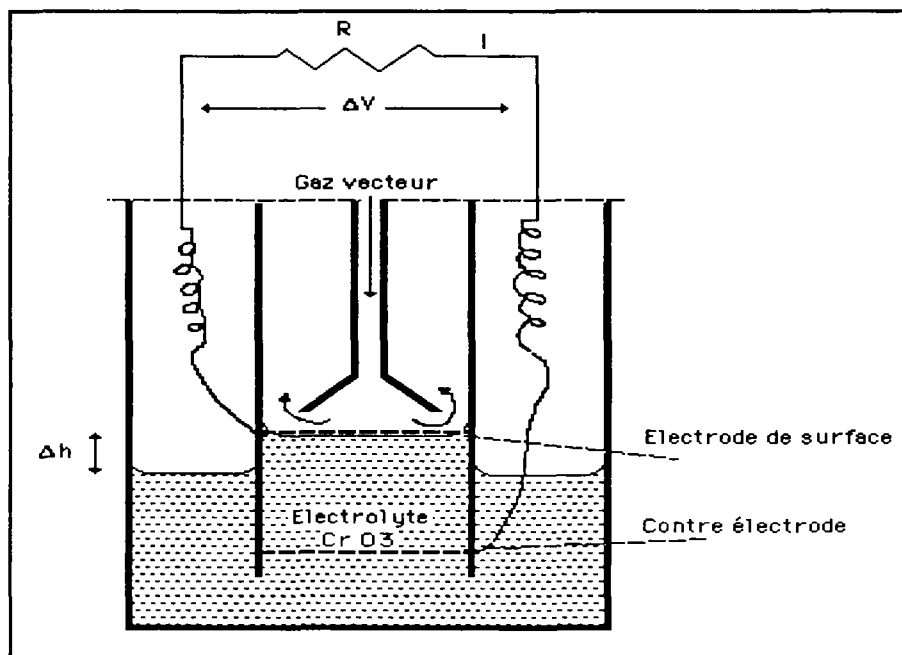


Figure A3.2. : Chromatogramme du MEDOR (d'après Ansel 1987)

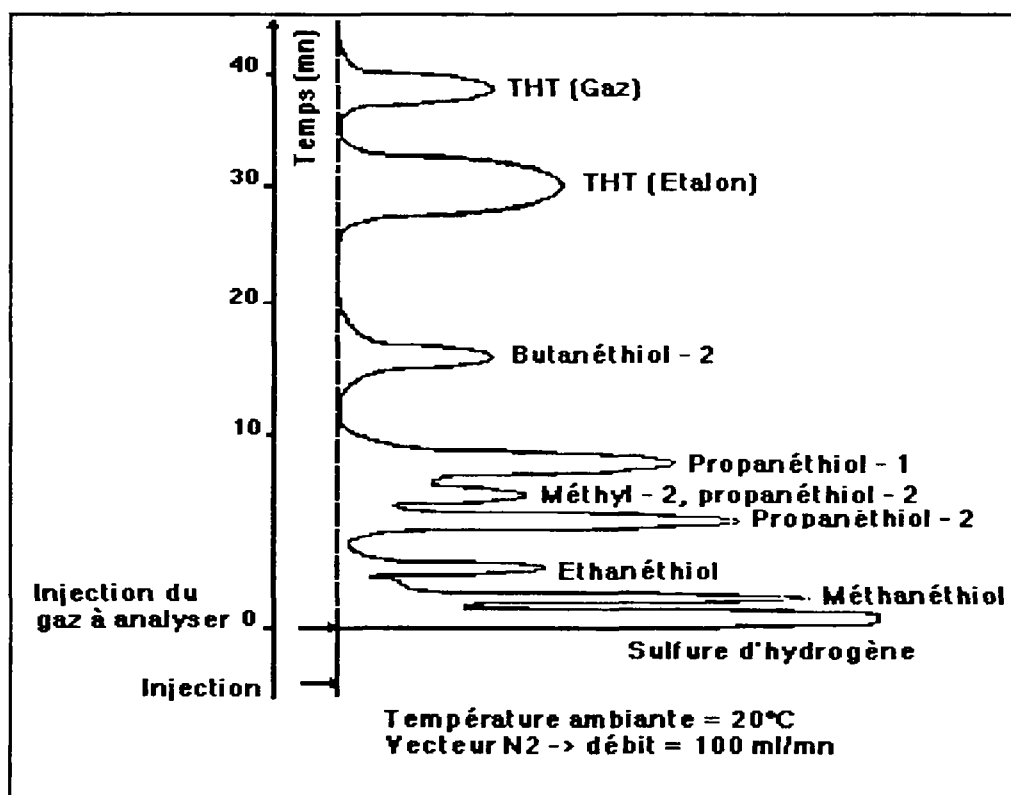


Tableau A3.1. : Caractéristique du MEDOR 8000

Appareil MEDOR pour la mesure des composés soufrés	
Mesure	Teneurs en THT, H ₂ S et mercaptans (teneur en COS par changement d'électrolyte)
Principe	Chromatographie à détecteur électrochimique spécifique
Fabricant	R.N. Electronique (licence GDF)
Marque	MEDOR 8000 S
Coût	20 000 f (sans intégrateur)
Signal dérivé	numérique (RS232), discontinu
Étalonnage	mélange THT - méthane en bouteille
Précision	= 1 mg de THT (dépend du mélange étalon)
Temps de réponse	une analyse / 45'
Précaution d'emploi	mise en place de préférence en laboratoire climatisé (≈20 °)
Observation	Séparation du pic H ₂ S insuffisante

On a en effet :

$$(K_{THT}) / (K_{RSH}) = \text{constante}$$

On constate que cette incertitude est de 5 % à température constante, et de 10% à température variable. De plus des décharges trop importantes fatiguent la cellule. Or le premier pic, celui de l'H₂S, présente généralement une décharge d'amplitude forte et variable (figure A3.2.) qui ôte tout contrôle de l'incertitude sur la mesure des pics suivants dont les mercaptans. La courbe de réponse montre finalement que le dosage des RSH est valable à ± 30 % lorsque la teneur est inférieure à 5 mg/m³ (n) (figure A3.4.). On conçoit donc que la mesure des mercaptans reste qualitative en fonctionnement non contrôlé. Ce contrôle rigoureux est difficilement conciliable avec l'impératif industriel qui demande une automatisation maximale des dosages. La somme de toutes les incertitudes relevées représente une erreur moyenne sur une journée de l'ordre de 30 %. Heureusement depuis environ 1982, les gaz injectés sont nettement moins riches en mercaptans.

H₂S

L'H₂S étant trop réactif avec les parois d'une bouteille étalon, son dosage est réalisé à partir d'un étalon de THT. La réponse du détecteur en fonction de la concentration n'est pas rigoureusement linéaire. Il faut donc utiliser un mélange pour l'étalonnage dans lequel la concentration de chaque constituant est proche de celle obtenue réellement dans le gaz analysé. Cette particularité limite une application en automatique avec un gaz présentant de large fluctuations de concentrations comme peut en avoir l'H₂S au soutirage. On constate que l'étalonnage est valable à condition que le rapport de l'H₂S à l'étalon reste inférieur à 10. Une analyse rapide de la courbe de réponse indique que la mesure présente environ 100 % d'erreur à des concentrations inférieures ou égales à 5 mg/m³ (n). L'H₂S est aussi très réactif avec les parois des canalisations et il faut un temps assez long de balayage de la ligne avant que la concentration réelle ne devienne à l'équilibre avec les parois. En cas de variation des teneurs, il ne peut donc pas y avoir de mesure instantanée de l'H₂S.

Le Médor 8000 est en fait inadapté à la mesure de fortes teneurs d'H₂S, tout du moins en terme quantitatif. Il l'est par contre lorsque les teneurs en H₂S sont très faibles, c'est-à-dire en tout début d'hiver, ou après désulfuration ou encore à l'injection.

Figure A3.3. Organisation d'un laboratoire au GDF (d'après Ansel, 1987)

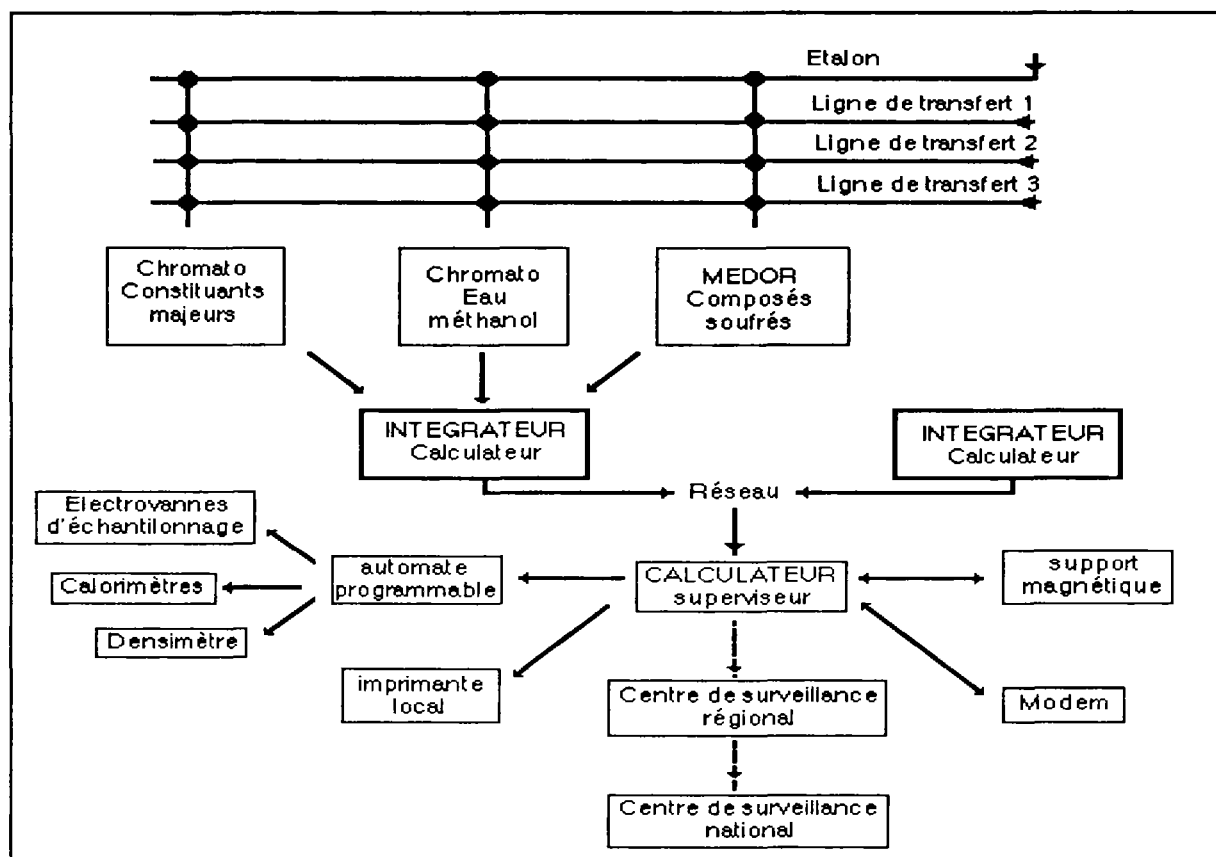
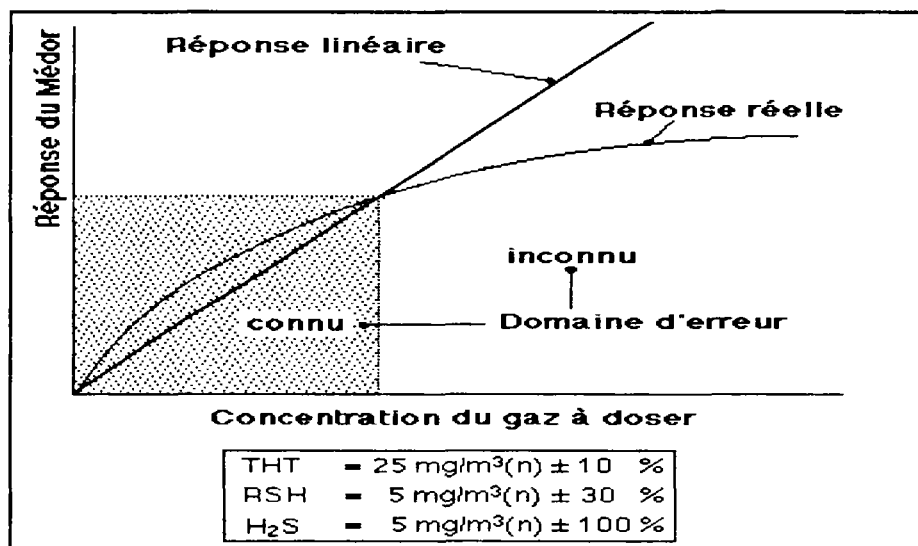


Figure A3.4. : Courbe de réponse du Médor et erreur associée.



COS

Un Médor COS fut mis au point en 1983 après deux années d'essais. Il nécessite un électrolyte basique potassique sensible au COS. Cependant cet électrolyte est aussi très sensible à l'H₂S. Sachant que le pic d'H₂S est le premier arrivé sur le

chromatogramme et que la forte décharge induite fatigue la cellule et fausse la lecture des pics suivants dont celui du COS, il est nécessaire pour obtenir une mesure directe de COS de ne pas dépasser un taux de 1 mg/m³ (n) d'H₂S. Ce qui est loin d'être le cas au soutirage avant traitement.

L'étalon se conserve très mal et l'erreur associée est de l'ordre de 10 % mais peut atteindre des proportions beaucoup plus importantes. Notons encore que le CO₂ présent dans le gaz analysé réagit avec l'électrolyte basique : il se forme au bout d'un certain temps un film de carbonate de calcium à la surface de l'électrolyte au niveau de la grille de l'électrode supérieure qui vient perturber le contact gaz/électrolyte et fausse la mesure (figure A3.1.). Si nous rajoutons à cet ensemble de constatations le fait que le COS est un produit du traitement du gaz naturel par la réaction : $H_2S + CO_2 \leftrightarrow COS + H_2O$, on peut se demander dans quelle mesure son analyse après le traitement du gaz est véritablement significative.

Cet appareil est par contre utilisable à l'injection (bien qu'il arrive qu'il y ait de brusques variations des teneurs en H₂S dépassant le mg/m³ (n)).

A3.2. Le Monocolor

Un appareil différent du MEDOR est utilisé par GDF pour mesurer l'H₂S, il équipe actuellement tous les stockages producteurs d'H₂S et permet son contrôle avant et après traitement. Il s'agit du Monocolor Maihak (fiche d'instruction Maihak).

A3.2.1. Principe de l'appareil

Il possède deux cellules photoélectriques, l'une recevant la réflexion d'un papier d'acétate de plomb vierge (blanc), et l'autre la réflexion du même papier mais noirci après réaction avec l'H₂S. La différence de potentiel lue est alors fonction de la concentration du gaz en H₂S.

A3.2.2. Description des performances et critiques

Le Monocolor Maihak possède les gammes d'utilisation suivantes :

0 - 200 ppm ; 0 - 100 ppm ; 0 - 50 ppm ; 0 - 25 ppm.

Il nécessite un débit de gaz 1,5 l/mn.

Les tests de performance indiquent (Nickolds et Coopern, 1964) :

- + des erreurs d'indications de -4 à -25 % pour des gammes de décharges de 10 à 53 ppm,
- + de larges variations de la mesure sont courantes lorsque différents rouleaux de papiers sont utilisés et lors de la mise à zéro qui peut varier de ± 6 % par différence de réflexion sur une même bande,
- + des gaz très secs causent une augmentation de + 10 % de la mesure,
- + l'instrument est peu affecté par des différences de tension d'alimentation, mais des variations de ± 5 Hz de la fréquence produisent des changements de -16 à -22 %,
- + pour des températures variant de 23 à 40°C, on note des variations de +10% pour des teneurs de 30 ppm d'H₂S.
- + pendant des tests de stabilité sur 14 jours on note des variations instrumentales de ± 5 % pour des teneurs de 35 ppm d'H₂S (14 jours correspondent à la période recommandée entre chaque réétalonnage),
- + enfin la répétabilité de la méthode est estimée à ± 7 % .

D'après la DPT et le CERSTA, cet appareil présente des erreurs pouvant approcher $\pm 50\%$ sans compter les problèmes de dérive dans le temps. Il nécessite un entretien assez important, alors que l'on constate sur les sites qu'il est en général seulement étalonné en début d'hiver. Il semble enfin que lors de la mesure de l' H_2S le monocolor prenne aussi en compte pour environ 50% de la concentration en mercaptans du gaz. Heureusement, depuis 1982 le taux de RSH injecté a nettement baissé. Remarquons enfin qu'aucune étude portant sur la réactivité du THT avec le papier d'acétate de plomb du Monocolor n'a encore été réalisée.

A3.3. Le tube DRÄGER

Lorsqu'il est correctement utilisé, il constitue un outil de terrain fiable pour l'analyse des gaz (têtes de puits, canalisations éloignées...). Il est capable de mesurer les teneurs en H_2S , en THT, en mercaptans, ainsi que certains des composés majeurs du gaz naturel comme le CO_2 . GDF s'en sert pour analyser l' H_2S en tête de puits depuis de nombreuses années, mais son utilisation pose quelques problèmes majeurs.

A3.3.1. Principe

C'est un appareil manuel constitué, selon le gaz analysé, d'un ou de plusieurs petits tubes en verre de 10 cm environ. Le tube THT possède par exemple deux tubes (un pré-tube + un tube réactif). Le tube réactif contient une poudre (ex : acétate de plomb blanc pour le tube H_2S), se colorant progressivement lorsqu'il est traversé par le gaz à analyser (Leichnitz, 1983 et 1989). La mesure de la teneur en gaz à analyser repose sur la lecture de la graduation en ppm du tube réactif : celui-ci est connecté à une pompe manuelle d'une contenance de 100 cm^3 qui permet le passage du mélange gazeux dans le tube.

A3.3.2. Problèmes liés au tube DRÄGER

La mesure de l' H_2S est fiable à $\pm 10\%$ lorsqu'elle est réalisée à la pression atmosphérique et dans une gamme de température définie par le constructeur (en général entre 0 et 35°C) : ces tubes sont en effet dimensionnés pour être utilisés à 20°C et à pression atmosphérique, c'est-à-dire en conditions standards. Dans ces conditions, les seuls cas d'erreur recensés sont relatifs à la défectuosité de la pompe. On a constaté que les analyses en tête de puits étaient effectuées après une forte détente du gaz qui induit son refroidissement intense et une pression en général variable et supérieure à la pression atmosphérique (Maurer, 1990a). Le technicien chargé de la mesure est plus ou moins sensibilisé à ce problème et chacun a mis en place une méthode de mesure personnalisée. Pour toutes ces raisons celle-ci est non reproductible et est en général surestimée. Enfin, notons que cet appareil donne une mesure en ppm et que sa transformation en mg/m^3 dépend de la température du gaz. Cette transformation à 0°C s'effectue avec un facteur multiplicatif égal au rapport Masse molaire sur 22,4. Dans le cas de l' H_2S DRÄGER propose un facteur à 20°C égal à 1,42, alors qu'à 0°C le facteur est égal à 1,52. Or les mesures fournies par les stations, exprimées en $\text{mg}/\text{m}^3(n)$, sont corrigées avec le facteur DRÄGER égal à 1,42 !

ANNEXE IV. GENERALITES SUR LES ANALYSES D'EAUX

A4.1. Introduction

Pour étudier les équilibres chimiques dans une eau et entre cette eau et les autres phases présentes, il faut connaître la température et la pression, la concentration des espèces dissoutes et la composition de la phase gazeuse avec laquelle elle est en contact (Michard 1989).

C'est l'analyse de l'eau qui fournit l'information concernant les concentrations des espèces chimiques dissoutes et les paramètres physico-chimiques actifs du système.

A4.2. Définitions

A4.2.1. La solution aqueuse

Dans les études géochimiques sur les systèmes aqueux, il peut y avoir confusion entre d'une part "l'eau" du système, on parlera de prélèvements "d'eau" en fond de puits et en surface, d'analyses "d'eau" etc, et le terme "eau" exprime alors la globalité de la "solution aqueuse dans le système ; et d'autre part "l'eau" H₂O pris en tant que solvant de la solution aqueuse dans le système.

Nous utiliserons le terme "eau" dans son cadre "global" et lorsque la notion de solvant sera nécessaire elle pourra être spécifiée.

A4.2.2. Concentrations

L'unité de concentration utilisée par les laboratoires agréés effectuant l'analyse des eaux issues des puits périphériques des stockages de gaz naturel en aquifères est le mg/l. Nous n'utiliserons pas cette unité lors de l'étude des équilibres géochimiques car elle est contre-indiquée pour estimer les bilans réactionnels et pour calculer les équilibres. Il est préférable pour cela de faire appel aux moles et donc d'utiliser la molarité (exprimée en mol/l ou M/l) (tableau A4.1.) .

Le géochimiste utilise aussi la formalité (moles/kg de solution). Dans notre cas, les solutions étudiées sont peu salées et la formalité est pratiquement équivalente à la molarité. En l'occurrence l'unité la plus rigoureuse du point de vue géochimiste est la molalité (moles/kg de solvant, dans notre cas H₂O). Son utilisation est lourde d'emploi car elle oblige à connaître en détail la composition de l'eau analysée.

L'inconvénient de la molarité est qu'elle n'est pas une grandeur intrinsèque, elle dépend de la température et de la pression.

On peut aussi utiliser le milliéquivalent par litre pour étudier les équilibres ioniques, on a :

$$C \text{ (meq/l)} = \frac{C' \text{ (mg/l)} \times \text{Valence de l'ion}}{M \text{ (masse molaire en g)}} = C'' \text{ (mol/l)} \times 1000 \times \text{Valence de l'ion}$$

(1)

et 0.2 meq/l = 1° Fr (degré français)

Remarque : pour les analyses d'eau, les ppm peuvent être assimilés aux mg/l (et les ppb aux µg/l).

**Tableau A4.1. Conversion des différentes unités de concentration
(d'après Michard, 1989)**

donné → ↓ cherché	A _i (ppm)	B _i (mg/l)	molarité C _i (mol/l)	molalité D _i (mol/kg solvant)	formalité E _i (mol/kg solution)
A _i	-	$\frac{B_i}{d}$	$1000 \frac{C_i M_i}{d}$	$\frac{1000 M_i D_i}{(1000 + \sum M_i D_i)}$	1000 M _i E _i
B _i	A _i . d	-	1000 C _i M _i	$\frac{1000 d M_i D_i}{(1000 + \sum M_i D_i)}$	1000 d M _i E _i
C _i	$\frac{A_i \cdot d}{1000 \cdot M_i}$	$\frac{B_i}{1000 \cdot M_i}$	-	$\frac{1000 d D_i}{(1000 M_i + \sum M_i D_i)}$	d E _i
D _i	$\frac{A_i}{M_i \left(\frac{1000 - \sum A_i}{1000} \right)}$	$\frac{B_i}{M_i \left(\frac{1000 d - \sum B_i}{1000} \right)}$	$\frac{1000 C_i}{(1000 d - \sum M_i C_i)}$	-	$\frac{1000 C_i}{1000 d - \sum M_i C_i}$
E _i	$\frac{A_i}{1000 M_i}$	$\frac{B_i}{1000 \cdot M_i \cdot d}$	$\frac{C_i}{d}$	$\frac{1000 D_i}{(1000 + \sum M_i D_i)}$	-

M_i : masse molaire du composé i (g) d : masse volumique de la solution (kg/l)

A4.3. Expression des analyses d'eau et conversions / corrections

Une analyse d'eau est constituée par l'ensemble des valeurs chimiques, physiques et bactériologiques mesurées. Nous allons voir certains des paramètres et les unités retenus dans le cadre de cette note, ainsi qu'une partie des formules utilisées pour les corrections et l'homogénéisation des unités.

A4.3.1. Paramètres physiques

La conductivité et la résistivité

La mesure de la conductivité, ou de son inverse la résistivité, permet d'évaluer approximativement la minéralisation globale de l'eau. Elle mesure la capacité à résister au passage d'un courant électrique. Cette capacité est directement liée à la salinité de l'eau par sa charge ionique.

$$1/ \text{Conductivité } 10^6 \mu\text{S/cm} = \text{Résistivité ohm.cm } (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (3)$$

avec μS = micro Siemens (ou micro mohs)

La conductivité est fortement dépendante de la température selon la formule :

$$\text{Cond } 20^\circ\text{C} = \text{Cond } T \times f \quad (4)$$

avec f, un facteur de correction fonction de la température. On peut trouver des tables donnant f (cf Tableau A4.2.).

Tableau A4.2. : comparaison entre Résistivité et Conductivité et les valeurs de f associées, en fonction de la température et de la salinité de la solution
 In Analyse de l'eau, J. Rodier, Dunod Ed.

T	KCl N/10		KCl N/50		KCl N/100		f
	Cond μS/cm	Rés Ω.cm	Cond	Rés	Cond	Rés	
15	10410	95,98	2242	446	1147	872	1,123
16	10670	93,67	2293	436	1174	852	1,096
17	10930	91,46	2347	426	1199	834	1,070
18	11190	89,36	2398	417	1224	817	1,046
19	11430	87,44	2451	408	1250	800	1,023
20	11680	85,43	2500	400	1279	782	1,000
21	11960	83,59	2551	392	1305	766	0,979
22	12220	81,83	2604	384	1331	751	0,958
23	12470	80,14	2659	376	1359	736	0,938
24	12730	78,52	2710	369	1367	721	0,919
25	12970	77,05	2769	362	1412	708	0,902

Qualitativement, la valeur de la conductivité est interprétée comme l'exemple suivant :

Conductivité μS/cm			Minéralisation
		< 100	Très faible
100	<	< 200	moyenne accentuée
200	<	< 333	moyenne
333	<	< 666	importante
666	<	< 1000	excessive
1000	<		

La Conductivité/Résistivité est mesurée avec un Conductimètre/Résistivimètre.

Les valeurs de conductivité/résistivité à retenir dans les études sur la qualité de l'eau des stockages (graphiques, statistiques ...), sont celles à 20 °C (mesures Laboratoire) lorsqu'elles existent.

La pression

La pression est exprimée en bar :

$$1,013 \text{ bar} = 1 \text{ atmosphère (atm)} = 10^5 \text{ Pascal (Pa)} \quad (5)$$

La température

La température est exprimée en degré Celsius (°C) dans les analyses d'eau et en Kelvin dans les expressions thermodynamiques.

$$0 \text{ °C} = 273,15 \text{ K.} \quad \Leftrightarrow \quad 25 \text{ °C} = 298,15 \text{ K} \quad (6)$$

A4.3.2. Paramètres chimiques

Outre les ions et les espèces chimiques classiques analysés (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , ...), d'autres paramètres chimiques particuliers sont nécessaires à la connaissance du système.

Remarque :

Une solution est à l'équilibre ionique (électrique) lorsque le bilan entre charges négatives et positives est suffisamment proche de zéro. On parle de balance ionique entre cations (C^+ , charges +) et anions (A^- , charges -).

Tri par le calcul de la Balance ionique selon Schoeller

D'après Schoeller (1962), une analyse chimique est considérée comme fiable si le pourcentage d'erreur sur la balance ionique ne dépasse pas 5 en valeur absolue:

$$R = 100 \frac{\sum \text{C}^+ - \sum \text{A}^-}{\sum \text{C}^+ + \sum \text{A}^-} < |5| \quad (7)$$

où C^+ = cation en meq/l,
 A^- = anion en meq/l

Il est donc important de réaliser ce test pour contrôler la signification de l'analyse. On observe aussi l'intérêt de l'utilisation du meq/l : unité utilisée pour comparer des espèces ioniques entre elles; par exemple pour ramener le Calcium (2+) au Chlorure (1-).

On ramène en effet souvent les espèces ioniques au chlorure pour s'affranchir des effets de dilution et d'évolution de la salinité : le chlorure est une espèce qui est stable (Matray, 1988), elle est conservée lorsque les autres espèces peuvent inter-agir entre elles. Le chlorure est donc un bon marqueur de la salinité de la solution.

Le pH

Le pH est exprimé en unité pH. Il est mesuré par un pHmètre (électrode pH) et exprime l'activité du proton H^+ (acidité de la solution aqueuse). En général, il est précisé si le pH est mesuré sur le terrain ou en laboratoire. Il peut y avoir de grands écarts entre ces deux mesures en fonction du mode de prélèvement adopté.

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad (8)$$

On le trouve dans les aquifères de stockage aux environs de 7,3 à 7,5, mais pouvant atteindre des valeurs comprises entre 8 et 9. Au centre de la bulle de gaz, il faut noter que l'injection de CO_2 peut abaisser le pH de l'eau, et que celui-ci peut alors devenir légèrement inférieur à 7.

Le potentiel d'oxydo-réduction Eh

Eh est exprimé en Volt dans les analyses et il est mesuré par un potentiomètre. Il exprime l'état rédox de la solution et il est à ce titre est indicateur qualitatif. Il est normalement inférieur à 0 dans les aquifères de stockage, en raison du caractère

naturellement réducteur de ces systèmes, et de la propriété réductrice du gaz méthane.

$$\text{Notons que } E_h = 2,3RTpe / \mathcal{F} , \quad (9)$$

$$\text{or } pe = - \log (e^-)$$

$$\Rightarrow pe = E_h / 0,059 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (10)$$

avec

$$R = 8,315 ;$$

T = température en Kelvin ;

$$\mathcal{F} \text{ (constante de Faraday) } = 96493,5 \text{ J.V}^{-1} ;$$

Le fer

Le fer se trouve sous deux formes dans l'eau :

+ soluble, il est alors à l'état ferreux (Fe^{2+}) si $4,5 < \text{pH} < 9,0$.

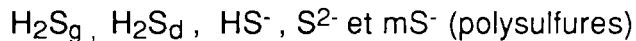
+ en solution, il est alors :

- soit à l'état colloïdal et plus ou moins combiné à la matière organique sous forme de complexes organiques ou minéraux;
- soit sous forme de particules en suspension à l'état ferrique (Fe^{3+}).

La valeur mesurée est en général celle du fer total (somme de tous ses états). Il est difficile de faire la part entre les deux formes définies ci-dessus. Cependant il est parfois mesuré à l'état ferreux. La mesure est alors faite par une méthode spectrophotométrique.

Les sulfures

Les sulfures dissous existent naturellement sous les formes suivantes :



Ces formes sont plus ou moins abondantes selon l'acidité du milieu et son degré d'anérobiose. Ainsi, en milieu acide tous ces sulfures passeront à l'état gazeux (H_2S_g), tandis qu'en milieu basique ils seront plutôt sous forme de S^{2-} et de polysulfures. Nous avons choisi d'effectuer sur le terrain la mesure des sulfures dissous totaux, exprimée par le $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$, en utilisant comme pour le fer ferreux, une méthode spectrophotométrique de terrain.

Le TAC

Le titre alcalin complet est égal en degré français ($^\circ\text{Fr}$) à :

$$\text{TAC } (^\circ\text{Fr}) = 5000 ([\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]) \text{ (espèces en mol/l)} \quad (11)$$

$$\text{TAC } (^\circ\text{Fr}) = 5 ([\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]) \text{ (espèces en meq/l)} \quad (12)$$

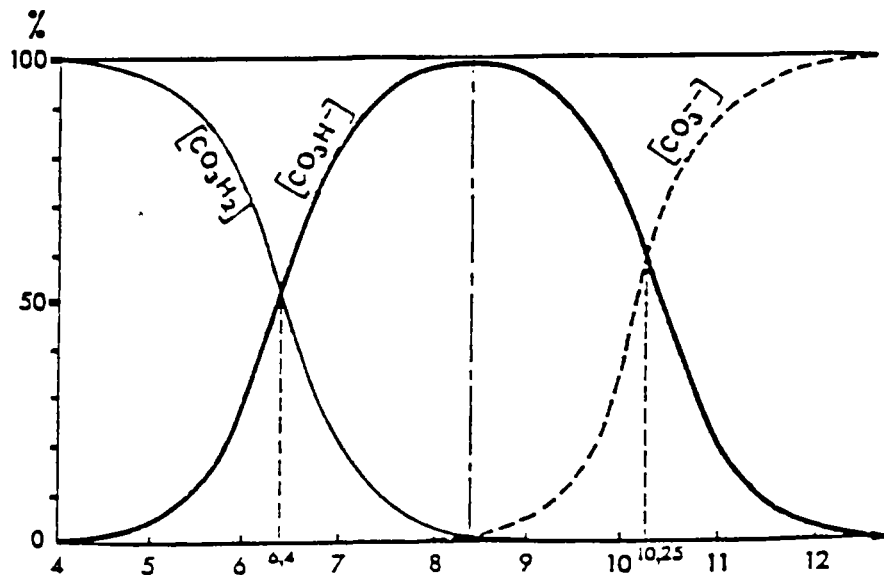
Dans les eaux naturelles, les concentrations en $[\text{OH}^-]$ sont pratiquement nulles ainsi que les concentrations en $[\text{CO}_3^{2-}]$ dans les eaux dont le pH est inférieur à 8,3.

Nous avons donc :

$$\text{TAC} = 5000 [\text{HCO}_3^-] \text{ (mol/l)} \quad (13)$$

et
$$\text{TAC} = \frac{5 \times \text{HCO}_3^- (\text{mg/l})}{(M_{\text{HCO}_3^-} =) 61} = 0,082\text{HCO}_3^- (\text{mg/l}) \quad (14)$$

Figure A4.1. Dissociation de l'acide carbonique en fonction du pH (d'après Soukatchoff-Merrien, 1985)



L'oxydabilité

Il s'agit d'une estimation de la teneur en matière organique de la solution. Elle est exprimée par l'oxygène consommée lors de la réaction avec le permanganate de potassium (KMnO_4), à froid, à chaud, ou en milieu alcalin, ou acide. Chacun de ces états induit une réaction plus ou moins énergétique, les plus énergétiques étant à chaud et en milieu acide. Le résultat est exprimé en mg/l d'oxygène consommé, ou en mg/l de KMnO_4 consommé ($1 \text{ mg/l O}_2 = 3,95 \text{ mg/l KMnO}_4$).

La dureté T.H.

Elle exprime la somme des ions alcalino-terreux Ca^{2+} et Mg^{2+} en milli-équivalents, et représente, comme son nom l'indique la dureté de l'eau, c'est-à-dire sa propension à précipiter des carbonates de calcium ou de magnésium (les ménagères connaissent bien le problème posé par une eau chargée en alcalins).

Lorsque la mesure du magnésium manque, il est possible de la retrouver en calculant la différence $[\text{T.H.} - \text{Ca}^{2+}]$ (en meq/l).

Essai au marbre

Il s'agit d'un test permettant de définir l'état d'équilibre de l'eau par rapport au marbre (calcaire CaCO_3). Pour cela, la solution est laissée 48h au contact avec du marbre finement divisé, et le pH après essais au marbre (pH2) ainsi que le TAC2, comparés aux pH et TAC avant essais au marbre donnent cet état d'équilibre.

On a :

	si		alors la solution est
$\text{pH}_2 > \text{pH}$	et	$\text{TAC}_2 > \text{TAC}$	agressive , car elle dissout le calcaire, équilibrée avec le calcaire, incrustante , car elle précipite le calcaire.
$\text{pH}_2 = \text{pH}$	et	$\text{TAC}_2 = \text{TAC}$	
$\text{pH}_2 < \text{pH}$	et	$\text{TAC}_2 < \text{TAC}$	

Phosphates

Le Phosphate (sous forme ionique PO_4^{3-}) est un élément indispensable à la vie bactérienne. En général on le trouve en faible quantité (< 1 mg/l). Il est exprimé, selon l'ancienneté de l'échantillon, en PO_4^{3-} , ou en orto-phosphates, ou en poly-phosphates. Il est alors nécessaire de réaliser les transformations adaptées et de le ramener au PO_4^{3-} . Notons que le forage peut induire une augmentation du phosphate si une defloculation des argiles aux triphosphates est réalisée.

L'ion ammonium NH_4^+

On observe dans les fichiers d'analyse des eaux que plusieurs colonnes peuvent contenir la même information. Ainsi, le NH_4^+ peut être exprimé sous plusieurs formes : ammonium, NH_4^+ , ...

CO_2

Le CO_2 libre (ou indifférencié) donné dans les feuilles d'analyse correspond à la somme CO_2 aqueux (ou dissous) et H_2CO_3 dissous. Cette mesure, pour être significative, doit impérativement être réalisée sur le terrain, ou bien l'échantillon préparé sur le terrain, en raison de la grande propension des eaux de stockage à dégazer le CO_2 . En effet la pression partielle de CO_2 de ces solutions est toujours supérieure à la pression partielle du CO_2 atmosphérique).

Mesures en poids d'oxydes

Les anciennes analyses, antérieures à 1960, sont souvent exprimées en poids d'oxydes. Il est alors nécessaire d'opérer des corrections pour homogénéiser les colonnes. Par exemple le calcium peut être exprimé en poids de CaO.

Les transformations relatives aux expressions exprimées en poids d'oxydes sont réalisées en tenant compte des masses moléculaires.

ex :	1 mg/l Mg^{2+}	=	0,6031 mg/l MgO
	1 mg/l Ca^{2+}	=	0,7147 mg/l CaO
	1 mg/l SO_4^{2-}	=	1,1998 mg/l SO_3^-
	TAC (°f)	=	0,178432 mg/l Alcalinité Chaux CaO
	1 mg/l HCO_3^-	=	12,195 TAC (°f)

Il est donc important de tenir compte de ces transformations au niveau du traitement.

La silice SiO_2

La silice peut être enore une fois exprimée de diverses manières : en mg/l de Si, en mg/l de SiO_2 , de H_3SiO_4^- , ... Nous avons pris l'option de l'exprimer en mg/l de SiO_2 ou en meq/l de H_3SiO_4^- , selon que des évolutions temporelles ou des comparaisons entre ions sont demandées.

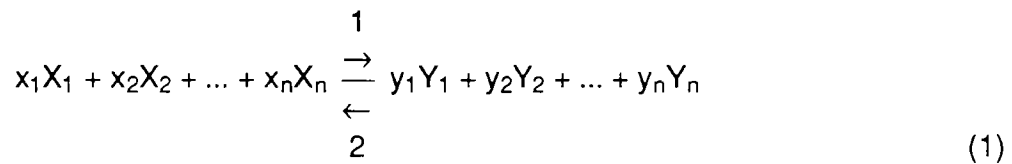
ANNEXE V.
REVUE SUR LES CONDITIONS THERMODYNAMIQUES
DANS LES AQUIFERES

Nous utiliserons dans cette partie des extraits des travaux de Morel (1983), Matray (1988), Czernichowski-Lauriol (1988) et Michard (1989).

A5.1. Les réactions d'équilibre et la loi d'action de masse

A5.1.1. La réaction chimique

Soit la réaction chimique :



avec :

X les corps réactants et Y les corps produits,
x et y les coefficients stoechiométriques.

A5.1.2. L'énergie libre de GIBBS

A température T et à pression atmosphérique ($P = 10^5$ Pa), l'énergie libre de GIBBS de la réaction (1) s'écrit :

$$\Delta G_{R(T,P)} = \Delta G^\circ_{R(T)} + RTL_nQ \quad (2)$$

avec :

$\Delta G_{R(T,P)}$ = l'énergie libre de la réaction dite de GIBBS ,
 $\Delta G^\circ_{R(T)}$ = l'énergie libre standard de la réaction à la température T.

A5.1.3. L'activité

La loi d'action de masse fait intervenir l'activité des espèces ioniques. Pour des solutions très diluées l'activité et la concentration de l'espèce considérée sont confondues. Par contre pour des eaux plus concentrées, l'activité d'une espèce ionique i est reliée à la concentration par la formule :

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (3)$$

avec :

a_i = activité de l'ion i ,
 m_i = molalité de l'ion i ,
 γ_i = coefficient d'activité de l'ion i .

Le calcul du coefficient d'activité peut être effectué par l'équation modifiée de DEBYE-HÜCKEL (in Matray, 1988) :

$$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 I^{0.5}}{1 + a_i^\circ B I^{0.5}} + C I \quad (4)$$

avec :

- a_i° = coefficient spécifique à chaque espèce ionique qui rend compte du diamètre de l'ion dans la solution ,
- A et B = coefficients de DEBYE-HÜCKEL qui sont des constantes caractéristiques du solvant (ici de l'eau), à pression et température donnée ;
- C = formation de déviation établie par HELGESON (1969) pour des solutions chlorurées-sodiques ;
- I = force ionique qui caractérise la concentration d'une solution :

$$I = 0.5 \sum m_i z_i^2 \quad (5)$$

avec z = charge de l'ion .

A5.1.4. Le produit d'activité ionique et le degré de saturation

Le produit d'activité ionique s'écrit :

$$PAI = \frac{aY_1^{y_1} \times aY_2^{y_2} \times \dots \times aY_n^{y_n}}{aX_1^{x_1} \times aX_2^{x_2} \times \dots \times aX_n^{x_n}} \quad (6)$$

On a aussi :

$$\Delta G^\circ_{R(T)} = \sum \Delta^\circ_{f(T)} \text{ produits} - \sum \Delta^\circ_{f(T)} \text{ réactants} \quad (7)$$

$$= (y_1 \Delta^\circ_{f(T)} Y_1 + y_2 \Delta^\circ_{f(T)} Y_2 + \dots + y_n \Delta^\circ_{f(T)} Y_n) - (x_1 \Delta^\circ_{f(T)} X_1 + x_2 \Delta^\circ_{f(T)} X_2 + \dots + x_n \Delta^\circ_{f(T)} X_n)$$

avec :

$\Delta^\circ_{f(T)}$ = l'énergie libre standard de la formation d'un composé dans les conditions standards, c'est-à-dire 10⁵ Pa et 298,15 K ou 1.013 bar et 25°C dans les unités que nous avons choisies.

La relation d'équilibre entre un minéral R_k et une solution aqueuse peut s'écrire en fonction des espèces simples M_i selon la réaction :



avec v_k les coefficient stoechiométriques des espèces simples vis à vis du minéral .

Le produit de solubilité $K_{s,k}(T,P)$ du minéral R_k est une donnée thermodynamique spécifique de la relation d'équilibre. Ainsi, à l'équilibre, le PAI est égal au produit de solubilité. On définit le degré de saturation Ω_k de la solution vis-à-vis du minéral R_k par :

$$\Omega_k = \log \frac{PAI_k}{K_{s,k}(T,P)} \quad (9)$$

si Ω_k < 0 : la solution est sous-saturée vis-à-vis du minéral ,
 = 0 : la solution est à l'équilibre thermodynamique avec le minéral ,
 > 0 : la solution est sur-saturée vis-à-vis du minéral .

A5.1.5. La loi d'action de masse

On peut appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre :

$$K(T) = \frac{aY_1^{y1} \times aY_2^{y2} \times \dots \times aY_n^{yn}}{aX_1^{x1} \times aX_2^{x2} \times \dots \times aX_n^{xn}} \quad (10)$$

ainsi, PAI = $K(T)$

Dans le cas où il n'y a pas équilibre, on a deux possibilité :

1. PAI < $K(T)$ et la réaction (1) va dans le sens 1, vers la droite ;
2. PAI > $K(T)$ et la réaction(1) va dans le sens 2, vers la gauche.

A5.1.6. Influence de la température

Certains équilibres physico-chimique sont grandement influencés par la température et celle-ci est variable d'un aquifère à l'autre en fonction de sa profondeur. La loi de VAN'T HOFF nous donne la relation entre K et T pour les équilibres. Prenons comme exemple la dissolution d'un minéral dans une solution aqueuse et soit (K_T) son produit de solubilité, on a :

$$\frac{\Delta \ln K}{\Delta T} = \frac{(\Delta H)}{RT^2} \quad (11)$$

où ΔH est l'enthalpie apparente de dissolution du minéral considéré. En considérant que ΔH est une constante fonction de la température (T), à une température peut différente de 25 °C l'intégration de (6) nous donne :

$$\ln \left(\frac{K_T}{K_{T0}} \right) = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T0} \right) \quad (12)$$

Dans le cas de la calcite se dissolvant dans de l'eau de mer, pour une variation de température de 25°C à 40°C, sa solubilité (K_c) diminue de $4,39 \cdot 10^{-1}$ à $3,81 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$. Ainsi, la solubilité de la calcite diminue avec l'augmentation de température.

Pour des température plus fortes on utilise les capacités calorifiques (C_{pi}) des constituants actifs dans la réaction.

on a :

$$\frac{\delta(\Delta H_R)}{\delta T} = \Delta C_P = \sum v_i C_{P_i} \quad (13)$$

où v_i représente les coefficients stoechiométriques $x_1, x_2 \dots y_1, y_2 \dots$ de (1).

Dans une première approximation, les C_{P_i} peuvent être considérés comme constants et l'intégration de (6) donne :

$$\ln\left(\frac{K_T}{K_{T_0}}\right) = -\frac{\Delta H^\circ_R - \Delta C_P T_P}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta C_P}{R} \ln\frac{T}{T_0} \quad (14)$$

Dans une approximation plus élaborée les C_{P_i} sont représentés par des expressions de type :

ou

$$C_{P_i} = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

$$C_{P_i} = \alpha + \beta T + \delta T^{-2}$$

A5.1.7. Influence de la pression

La pression peut aussi avoir une influence significative sur les équilibres entre phases dans les aquifères profonds. L'influence de la pression (P) sur la constante de réaction (K) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta \ln K}{\Delta P} = \frac{(\Delta V)}{RT} (T, P) \quad (15)$$

où ΔV est la variation de volume associée à la réaction . Les espèces dissoutes ont une compressibilité élevée et ΔV n'est pas constant en fonction de la pression.

On a :

$$\Delta V = \sum_i v_i V_i^0 \quad (16)$$

où V_i^0 est le volume molaire du composé i.

Comme V dépend peut de la pression, l'intégration de (8) donne :

$$\ln\left(\frac{K_P}{K_{P_0}}\right)_T = -\frac{\Delta V_P}{RT} (P-1) \quad (17)$$

A5.1.8. Equation d'équilibre à toutes pressions et températures

A toutes pressions et à toutes températures on a :

$$\ln\left(\frac{K_T}{K_{T_0}}\right) = -\frac{\Delta H^\circ_R - \Delta C_P T_P}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta C_P}{R} \ln\frac{T}{T_0} - \frac{\Delta V_P}{RT} (P-1) \quad (18)$$

Michard (1988) dit que les variations de log K avec la pression sont assez faibles et que ces log K sont connus avec des précision variables. Ainsi, une imprécision de $\pm 0,03$ est considérée comme exceptionnellement bonne. Or, pour certains composés solides les log K sont connus avec une incertitude pouvant atteindre une unité. Pour ces raisons les variations de pression sont souvent négligées. Par contre, les logiciels de calcul thermodynamique peuvent intégrer ces variations.

A5.2. Les réactions d'équilibre

Il existe deux types de réactions : celles qui ne font intervenir que les espèces dissoutes, et celles qui font en plus intervenir des espèces solides ou gazeuses.

A5.2.1. Réactions entre espèces dissoutes

A5.2.1.1. Les réactions de dissociations

Soit la réaction d'équilibre :



on a :

$$K(25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = \frac{a_{(A^{n+})}^{x_A} a_{(B^{m-})}^{x_B}}{a_{(AB)}^{x_{AB}}} \quad (20)$$

A5.2.1.2. Les réactions d'oxydo-réduction

L'état d'oxydo-réduction d'une solution peut-être défini par son potentiel d'oxydo-réduction (Eh). Il est exprimé sous la forme de la loi de NERNST (Matray, 1988) :

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{oxydant}}}{a_{\text{réducteur}}}\right) \quad (21)$$

avec

- R = 8,315 ;
- T = température en Kelvin ;
- a = activité de l'espèce chimique ;
- n = nombre d'électrons impliqués dans la réaction ;
- F (constante de Faraday) = 96493,5 J.V⁻¹ ;
- E₀ = potentiel standard de la réaction .

Eh est exprimé en V.

Pour le couple réducteur Fe²⁺/Fe³⁺ :



on a à 25 °C et 1 bar, E₀ = 0.771 volts (Garrels et Christ, 1965, Matray, 1988) et :

$$Eh = 0.771 + 0.0592 \text{ Log } [a_{(\text{Fe}^{3+})}/a_{(\text{Fe}^{2+})}] \quad (22)$$

A5.2.1.3. Les réactions entre la solution et la phase gazeuse

Les composés gazeux interviennent dans les réactions au travers de leur pression partielle, c'est-à-dire la pression du composé gazeux par rapport à la pression totale de gaz dans le milieu.

La pression totale d'un mélange gazeux est la somme des pressions partielles des gaz qui le compose. On a ainsi :

$$x_i = n_i / N_t = p_i / P_t$$

avec

x_i = fraction molaire du gaz i ,

n_i = nombre de moles de gaz i ,

N_t = nombre total de moles dans le mélange gazeux ,

p_i = pression partielle de gaz i dans le mélange gazeux ,

P_t = pression totale de gaz.

On a alors : $p_i (1\text{bar}) = p_i (P_t) / P_t$

Nous prendrons comme exemple le gaz carbonique.

La pression partielle du CO_2 influence directement la répartition des espèces carboniques (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) en solution. On a :



La constante de cette réaction de dissolution est :

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_{3app}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (24)$$

L'indice app indique qu'il s'agit de la somme indifférenciée de $\text{H}_2\text{CO}_{3aq}$ et de CO_{2aq} .

Pour une solution diluée, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ est considérée comme égale à 1.

L'expression de K_{CO_2} en fonction de la température est donnée par la relation suivante proposée par Butz et Mickley (1981) et Czernicowski-Lauriol (1988) :

$$\log K_{\text{CO}_2} = - 1.3181 - 0.008442 T + 0.00002277 T^2 \quad (25)$$

L'acide carbonique (H_2CO_3) est alors dissocié en ions bicarbonates (HCO_3^-) puis en carbonates (CO_3^{2-}) selon la réaction :

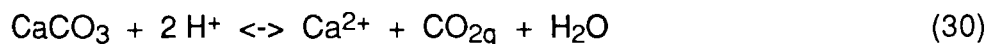


avec
$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (28)$$

et
$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (29)$$

L'activité du proton a_{H^+} , et donc le pH ($pH = -\log(a_{H^+})$), intervient aussi directement dans la répartition des espèces carbonées en solution.

Notons aussi que la pression partielle de CO_2 intervient dans le contrôle du degré de saturation d'une solution vis-à-vis des carbonates solides. Dans le cas de la calcite $CaCO_3$, on a :



Si le pH est fixé, la concentration de l'ion calcium (Ca^{2+}) ne dépendra donc plus que de pCO_2 .

A5.3. Notion de cinétique

L'étude des effets cinétiques est un domaine encore peu connu : on manque encore de données sur la cinétique des réactions et les processus gouvernant la vitesse des réactions restent largement incompris. Par exemple, dans le cas des réactions hétérogènes, la cinétique dépend aussi de l'état de l'interface (structure, charge, concentration des espèces adsorbées ...) qui est peu connu.

Dans les systèmes naturels, la cinétique dépend (Coudrain-Ribstein, 1988) :

- de l'activité biologique,
- des phénomènes de transport,
- de la présence de radicaux très réactifs produits par les radiations solaires (U.V.),
- de la présence en quantité infime d'éléments traces pouvant catalyser ou inhiber les réactions.

Un des moyens mis à notre disposition pour aborder la cinétique est l'utilisation de la notion de "barrière énergétique": la thermodynamique des phénomènes géochimiques permet de déterminer l'état final (des réactions) du système et la quantité d'énergie nécessaire pour atteindre cet état final. La démarche généralement adoptée jusqu'à présent, dans les études de modélisation des phénomènes géochimiques, est la classification des réactions en deux classes :

1. les réactions très rapides,
2. les réactions très lentes.

Cette classification dépend bien sûr de l'échelle de temps considérée dans l'étude. Vis-à-vis de cette échelle, on suppose que l'équilibre est atteint pour les réactions très rapides et que les réactions très lentes n'interviennent pas dans ces équilibres. L'état ainsi défini correspond à un "équilibre partiel". Dans la pratique, on considère généralement que les réactions en phase aqueuses sont très rapides.

A5.4. Les phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption, sont généralement considérés de deux types :

- les phénomènes rapides (minute, heure) et réversibles ,
- les phénomènes lents (mois, ...) et irréversibles .

Avec les gaz, les temps de ces réactions en laboratoire sont de l'ordre de quelques heures.

A5.5. Les phénomènes de dissolution-précipitation

Pour les réactions de dissolution-précipitation, les temps de réaction peuvent durer de quelques heures à plusieurs années. On emploie généralement la formulation simple et empirique suivante : la vitesse de réaction est fonction du rapport entre le produit d'activité et la constante thermodynamique de la réaction et d'un coefficient. Ce dernier dépend de la réaction, de son sens, de la surface de contact, de la température et de la pression ...

Exemple :

Soit une réaction :



on a alors :

$$K = \frac{|E_j|}{\prod_i |B_i|^{a_{ij}}} \quad (32)$$

Avec : E_i et B_j = espèces chimiques ;

a_{ij} = coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans l'espèce j ;

K = constante thermodynamique de la réaction .

La variation de la concentration de l'espèce E_j , vis-à-vis de cette réaction, est :

$$\left(\frac{\delta E_j}{\delta t} \right)_r = K_c \left[1 - \frac{Q}{K} \right]^\beta \quad (33)$$

Avec : r = indice de la réaction ;

K_c = coefficient de cinétique (mol/T) ;

Q = produit des activités de la réaction r ;

β = coefficient en général entier : $\beta = 2$ pour une précipitation ;

$\beta = 1$ pour une dissolution

Les variations des concentrations de chacune des espèces de la réaction sont alors :

$$\left[\frac{\delta B_i}{\delta t} \right]_r = -a_{ij} \left[\frac{\delta E_j}{\delta t} \right]_r \quad (34)$$

ANNEXE VI.
REVUE SUR LA CHIMIE DU SOUFRE

A6.1. Introduction

Le soufre est l'élément chimique n°16. Il est situé dans la sixième colonne du tableau périodique de Mendeleïv, c'est-à-dire qu'il possède six électrons périphériques. Dans les diverses combinaisons chimiques où il est engagé il peut, suivant les cas, gagner deux électrons saturant ainsi sa couche électronique externe, ou perdre des électrons jusqu'à un maximum de six. Il peut donc prendre les degrés d'oxydation compris entre -2 à +6 :

+6	SO ₃ , H ₂ SO ₄	Sulfates (les plus courants),
+4	SO ₂ , H ₂ SO ₃	fumerolles volcaniques,
0	S	Soufre élémentaire,
-2	H ₂ S	Sulfures, polysulfures MS _n (M=cation minéral)

Au degré d'oxydation +4, il n'existe naturellement que sous la forme du SO₂ des fumerolles volcaniques. Le soufre libre, combiné avec d'autres éléments, est largement distribué dans la nature (tableaux A6.1. et A6.2.). Il apparaît comme étant le 10^{ème} élément le plus abondant de l'Univers et le 5^{ème} sur la Terre (Urey, 1952). Dans les 10 premiers km de la croûte terrestre, il n'est que le 13^{ème}. Il est le 6^{ème} dans l'eau de mer où il représente 1,56 % de tous les solides dissous. Très abondant aussi dans la matière organique (parmi les 10 plus abondants), il est essentiel pour les organismes vivants en tant que constituant de protéines et de nombreux autres composés organiques et inorganiques. Si l'on approxime le volume des sédiments à 10⁸ km³, leur densité à 2,5 et leur teneur en soufre à 0,2 %, nous obtenons un poids de 5.10¹⁷ kg de soufre sédimentaire dont la majorité est sous forme de sulfates.

En contact intime avec le fer ferreux, le soufre forme des sulfures de fer stables à 25°C et 1 atm, en l'absence d'oxygène (tableau A6.3.). Au contact de l'eau ou de silicates, le soufre sera oxydé pour former des sulfates.

La plus grande partie des sulfures marins proviendrait de la réduction bactérienne de sulfates (Vinogradov, 1953; Michard et Allègre, 1969). Les eaux des Stockages contiennent une quantité importante de ces sulfates, de 1 à quelques g/l et de 0,5 pour quelques mg par litre de sulfures dissous (HS⁻).

Tableau A6.1. Abondance relative du soufre dans les sédiments (d'après Zobell, 1963)

Type de Sédiment	Abondance relative du sédiment	Teneur moyenne du soufre en SO ₃	Teneur moyenne du soufre en SO ₄	Teneur moyenne du soufre en sulfure
	%	%	%	%
Argile	80	0,64	0,76	0,26
Grès	15	0,07	0,08	0,03
Calcaire	5	0,05	0,06	0,02

Tableau A6.2. Eléments rangés par ordre d'abondance dans divers matériaux (d'après Zobell, 1963)

Place	Terre		Croûte terrestre (Eau de mer		Copépodes marins		Corps Humain	
1	Fe	35,39	O	46,600	O	85,88	O	66,65	O	63,03
2	O	27,79	Si	27,720	H	10,72	C	15,37	C	20,20
3	Mg	17,00	Al	8,130	Cl	1,898	H	8,39	H	9,90
4	Si	12,64	Fe	5,000	Na	1,056	N	3,85	N	2,50
5	S	2,74	Ca	3,630	Mg	0,127	Cl	2,68	Ca	2,50
6	Ni	2,70	Na	2,830	S	0,0884	Na	1,38	P	1,14
7	Ca	0,61	K	2,590	Ca	0,0400	K	0,74	Cl	0,16
8	Al	0,44	Mg	2,090	K	0,0380	S	0,35	S	0,15
9	Co	0,20	Ti	0,440	Br	0,0065	P	0,33	F	0,13
10	Na	0,14	H	0,140	C	0,0035	Ca	0,10	K	0,11
11	Mn	0,09	P	0,118	Sr	0,0013	Mg	0,08	Na	0,10
12	K	0,07	Mn	0,100	B	0,0004	Br	0,02	Mg	0,07
13	Ti	0,04	S	0,052	Si	0,0002	Si	0,02	Fe	0,01
14	P	0,03	C	0,032	F	0,0001	Fe	0,02		
15	Cr	0,01	Cl	0,031	Al	0,0001				

Les sulfures métalliques les plus abondants sont :

Tableau A6.3. : Types de sulfures de fer

Pyrite	(FeS ₂)
Marcasite	(FeS ₂)
Pyrrhothite	(Fe ₅ S ₆ - Fe ₁₆ S ₁₇)
Mackinawite	(Fe ₉ S ₈)
Chalcopyrite	(CuFeS ₂)
Pentlandite	(FeNi ₃ S ₃)
Bornite	(Cu ₅ FeS ₄)
Spharélite	(ZnS)
Galène	(PbS)
Molybdénite	(MoS ₂)
Argentite	(Ag ₂ S)
Troilite	(FeS) (météorites et manteau).

A6.2. Thermodynamique des composés du soufre en phase aqueuse

Les domaines de stabilité des espèces ioniques et moléculaires des composés du soufre en solution aqueuse furent établis, à 25° C et sous pression totale de 1 atm, en fonction du pH et du potentiel d'oxydation Eh par Valensi et ses collaborateurs (1968) et repris par Bard et al (1985) ainsi que de nombreux auteurs (Morel, 1983, Boulègue, 1978a) (figure A6.3.). On peut y vérifier l'importance du rôle tenu par le pH dans cette distribution.

A6.2.1. Réactions et relations d'équilibre

Les réactions et relations d'équilibre impliquant les espèces du soufre dans le système étudié sont présentées sur les tableaux A6.4. et A6.5. (d'après Sémetin, 1976) .

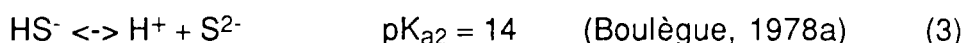
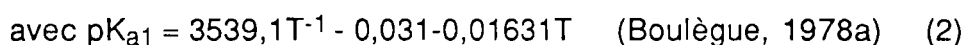
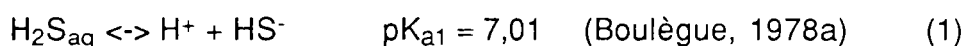
A6.2.2. Stabilité du soufre, des sulfures et des sulfates

L'étude de tels diagrammes Eh-pH en conditions standards montrent que les seules espèces soufrées stables dans les eaux naturelles devraient être H₂S, HS⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻ et le soufre élémentaire S₈ (Boulègue, 1978a). Mais les formes stables du soufre sont celles qui s'équilibrent le plus difficilement. A basse température la cinétique d'équilibration est trop lente pour que les équilibres entre sulfates et soufre ou sulfures soient possibles. Boulègue note encore dans son étude sur les sulfures en milieux réducteurs que "les composés du soufre ont une robustesse souvent suffisante pour pouvoir subsister hors équilibre dans des conditions très variées et sans doute à cause du caractère covalent des liaisons qui les caractérisent ". Plus loin il note encore que " L'inertie chimique des composés du soufre ne semble réellement importante que pour les composés oxygénés. Entre les composés de valence nulle ou négative cette inertie semble disparaître. Ainsi, les réactions où n'interviennent que le soufre élémentaire, les sulfures et les polysulfures s'effectuent facilement dès la température ordinaire, dans les conditions voisines de l'équilibre ". Les milieux anoxiques et réducteurs correspondent à cette description et on peut admettre que les réactions qui font intervenir les sulfures y sont suffisamment rapides pour être proches de l'équilibre. Cette propriété permet l'utilisation de codes de calcul thermodynamique pour l'étude des systèmes soufrés.

Globalement, nous pouvons dire que le soufre est un élément stable en phase aqueuse acide exempte d'oxygène. Il est thermodynamiquement instable en présence de solutions alcalines où il tend alors à se décomposer pour former des sulfhydrates (HS⁻), sulfures (S²⁻), polysulfures, sulfates (SO₄²⁻) ainsi que d'autres produits d'oxydation. En pratique ces réactions sont lentes et nécessitent un apport calorifique. Ainsi, les sulfures H₂S, HS⁻ et S²⁻ sont stables en solution aqueuse anaérobie quelque soit le pH. Ils sont alors oxydables en sulfates en présence d'oxygène libre. Les sulfates SO₄²⁻ sont stables en solution aqueuse quelque soit le pH, que le milieu soit oxydant ou non oxydant, mais ils sont difficilement réductibles en sulfures, à moins que les réactions ne soient de type catalytique (bactéries sulfato-réductrices ou autre).

A6.2.2. Répartition des espèces sulfurées en solution

L'H₂S est un acide faible se dissociant en deux étapes :



$$\text{et on a : } \log \left(\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \right) = -7,00 + \text{pH} \quad (4)$$

La figure A6.1. montre quel est l'ion sulfure prédominant en solution en fonction du pH. On voit que l'H₂S est l'espèce majeure en solution pour les pH acides. L'augmentation de température fait décroître le pKa de l'H₂S et de l'HS⁻, décalant la zone de prédominance de ces ions vers des pH plus bas.

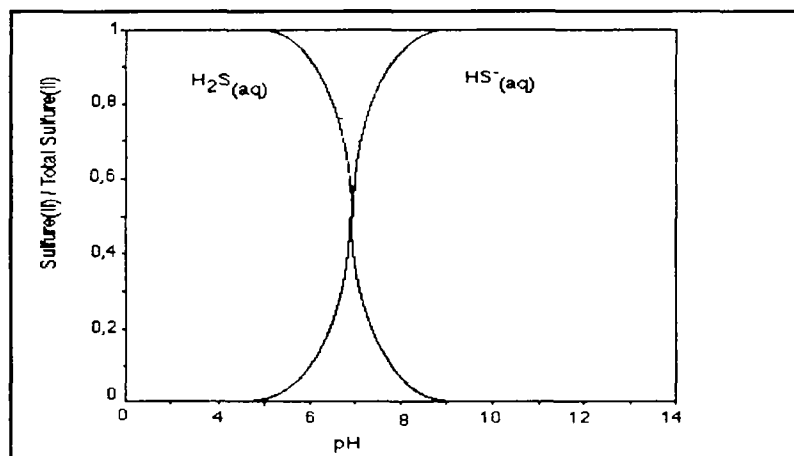
Tableau A6.4. : Corps chimiques principaux intervenant dans le système S/H₂O (d'après Sémétin, 1976)

	Nbr d'oxydation	Espèce	Potentiel chimique μ
corps solides	0	S ortho	0
corps dissous	-2	H ₂ S	- 6540
	-2	HS ⁻	+ 3010
	-2	S ₂ ²⁻	+ 21960
	-1	S ₂ ²⁻	+ 19750
	+2	S ₂ O ₃ ²⁻	- 127200
	+2	HS ₂ O ₃ ⁻	- 129500
	+2	H ₂ S ₂ O ₃	- 129900
	+4	H ₂ SO ₃	- 129690
	+4	HSO ₃ ⁻	- 126000
	+4	SO ₃ ²⁻	- 116100
	+6	H ₂ SO ₄	- 177340
	+6	HSO ₄ ⁻	- 179940
	+6	SO ₄ ²⁻	- 177340
corps gazeux	-2	H ₂ S	- 7892
	+4	SO ₂	- 71790

Tableau A6.5. : Réactions et relations d'équilibre principales du système S-H₂O (d'après Sémétin, 1976)

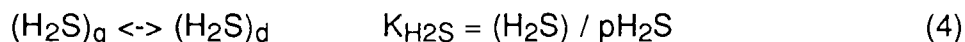
REACTIONS ET RELATIONS D'EQUILIBRE			
H ₂ S	↔	HS ⁻ + H ⁺	log ((HS ⁻)/(H ₂ S)) = -7,00 + pH (1)
HS ⁻	↔	S ²⁻ + H ⁺	log ((S ²⁻)/(HS ⁻)) = -13,90 + pH (2)
H ₂ S ₂ O ₃	↔	HS ₂ O ₃ ⁻ + H ⁺	log ((HS ₂ O ₃ ⁻)/(H ₂ S ₂ O ₃)) = -0,29 + pH (3)
HS ₂ O ₃ ⁻	↔	S ₂ O ₃ ²⁻ + H ⁺	log ((HS ₂ O ₃ ⁻)/(H ₂ S ₂ O ₃)) = -1,69 + pH (4)
H ₂ SO ₃	↔	HSO ₃ ⁻ + H ⁺	log ((HSO ₃ ⁻)/(H ₂ SO ₃)) = -1,97 + pH (5)
HSO ₃ ⁻	↔	SO ₃ ²⁻ + H ⁺	log ((SO ₃ ²⁻)/(HSO ₃ ⁻)) = -7,26 + pH (6)
HSO ₄ ⁻	↔	SO ₄ ²⁻ + H ⁺	log ((SO ₄ ²⁻)/(HSO ₄ ⁻)) = -1,91 + pH (7)
2 HS ⁻	↔	S ²⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	Eh = 0,298 - 0,0591 pH + 0,0295 log ((S ²⁻)/(HS ⁻) ²) (8)
2 S ²⁻	↔	S ₂ ²⁻ + 2 e ⁻	Eh = 0,524 + 0,0295 log ((S ₂ ²⁻)/(S ²⁻)) (9)
2 HS ⁻ + 3 H ₂ O	↔	S ₂ O ₃ ²⁻ + 8 H ⁺ + 8 e ⁻	Eh = 0,2 - 0,0591 pH + 0,0074 log ((S ₂ O ₃ ²⁻)/(S ²⁻)) (10)
2 S ²⁻ + 3 H ₂ O	↔	S ₂ O ₃ ²⁻ + 6 H ⁺ + 8 e ⁻	Eh = -0,006 - 0,0443 pH + 0,0074 log ((S ₂ O ₃ ²⁻)/(S ²⁻) ²) (11)
S ²⁻ + 3 H ₂ O	↔	SO ₃ ²⁻ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻	Eh = 0,231 - 0,0591 pH + 0,0098 log ((SO ₃ ²⁻)/(S ²⁻)) (12)
H ₂ S + 4 H ₂ O	↔	4 SO ₄ ²⁻ + 9 H ⁺ + 8 e ⁻	Eh = 0,289 - 0,0665 pH + 0,0074 log ((HSO ₄ ²⁻)/(H ₂ S)) (13)
H ₂ S + 4 H ₂ O	↔	SO ₄ ²⁻ + 10 H ⁺ + 8 e ⁻	Eh = 0,303 - 0,0739 pH + 0,0074 log ((SO ₄ ²⁻)/(H ₂ S)) (14)
H ₂ S + 4 H ₂ O	↔	SO ₄ ²⁻ + 9 H ⁺ + 8 e ⁻	Eh = 0,252 - 0,0665 pH + 0,0074 log (SO ₄ ²⁻)/(HS ⁻) (15)
S ²⁻ + 4 H ₂ O	↔	SO ₄ ²⁻ + 8 H ⁺ + 8 e ⁻	Eh = 0,149 - 0,0591 pH + 0,0074 log ((SO ₄ ²⁻)/(S ²⁻)) (16)
S ₂ O ₃ ²⁻ + 3 H ₂ O	↔	2 HSO ₃ ⁻ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻	Eh = 0,491 - 0,0591 pH + 0,148 log ((HSO ₃ ⁻) ² /(S ₂ O ₃ ²⁻)) (17)
S ₂ O ₃ ²⁻ + 3 H ₂ O	↔	SO ₃ ²⁻ + 6 H ⁺ + 4 e ⁻	Eh = 0,705 - 0,0887 pH + 0,0148 log ((SO ₃ ²⁻) ² /(S ₂ O ₃ ²⁻)) (18)
H ₂ S	↔	S + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	Eh = 0,142 - 0,0591 pH - 0,0295 log (H ₂ S) (19)
HS ⁻	↔	S + H ⁺ + 2 e ⁻	Eh = -0,065 - 0,0295 pH - 0,0295 log (HS ⁻) (20)
S ²⁻	↔	S + 2 e ⁻	Eh = -0,476 - 0,0295 log (S ²⁻) (21)
2 S + 3 H ₂ O	↔	S ₂ O ₃ ²⁻ + 6 H ⁺ + 4 e ⁻	Eh = 0,465 - 0,0887 pH + 0,0148 log (S ₂ O ₃ ²⁻) (22)
S + 3 H ₂ O	↔	H ₂ SO ₃ + 4 H ⁺ + 6 e ⁻	Eh = 0,449 - 0,0591 pH + 0,0148 log (H ₂ SO ₃) (23)
S + 4 H ₂ O	↔	HSO ₄ ⁻ + 7 H ⁺ + 6 e ⁻	Eh = 0,339 - 0,0689 pH + 0,0098 log (HSO ₄ ⁻) (24)
S + 4 H ₂ O	↔	SO ₄ ²⁻ + 8 H ⁺ + 6 e ⁻	Eh = 0,357 - 0,788 pH + 0,0098 log (SO ₄ ²⁻) (25)
(H ₂ S) _{gaz}	↔	(H ₂ S) _{dissous}	log ((H ₂ S) _d / p(H ₂ S)) = -0,99 (26)
(SO ₂) _{gaz} + H ₂ O	↔	(H ₂ SO ₃)	log ((H ₂ SO ₃) / p(SO ₂)) = 0,15 (27)

Figure A6.1. : Rapport des concentrations en H_2S_{aq} et HS^- en fonction du pH (25°C) (d'après Marsland et al, 1989).



A6.2.3. Solubilité de l'hydrogène sulfuré

En solution l' H_2S est modérément soluble :



Butz et Mickley (1981) proposent une relation entre la constante de dissolution de la relation (3), exprimée en atm^{-1} et la température, exprimée en $^{\circ}C$, reprise par Czernichowski-Lauriol (1988) :

$$\log K_{H_2S} = - 0.8866 - 0.006678 T + 0.00001619 T^2 \quad (5)$$

Cette relation est applicable jusqu'à $300^{\circ}C$.

Ainsi, en conditions standards, sous une pression d' H_2S de 1 atmosphère, une concentration en solution aqueuse de 100 mol/l peut-être obtenue.

Barret et al (1988) étudièrent la solubilité de l' H_2S dans des solutions salines de 0 à 5 moles de NaCl, pour des températures comprises entre 25 et $95^{\circ}C$ et à 1 atm. A partir de ces résultats fut déduite une série d'équations polynomiales de corrélation, pour calculer la solubilité d' H_2S (tableau A6.6.). On constate que la solubilité d' H_2S diminue avec la température à une salinité donnée et décroît pour des salinités croissantes à une température donnée (figure A6.2. a & b).

A6.2.4. Solubilité du soufre solide dans les gaz sulfurés

La solubilité du soufre est très dépendante de la température, de la pression et de la composition du gaz naturel. L'expérience de Brunner et al (1988) concerne des mesures de la solubilité du soufre dans sept mélanges gazeux sulfurés contenant :



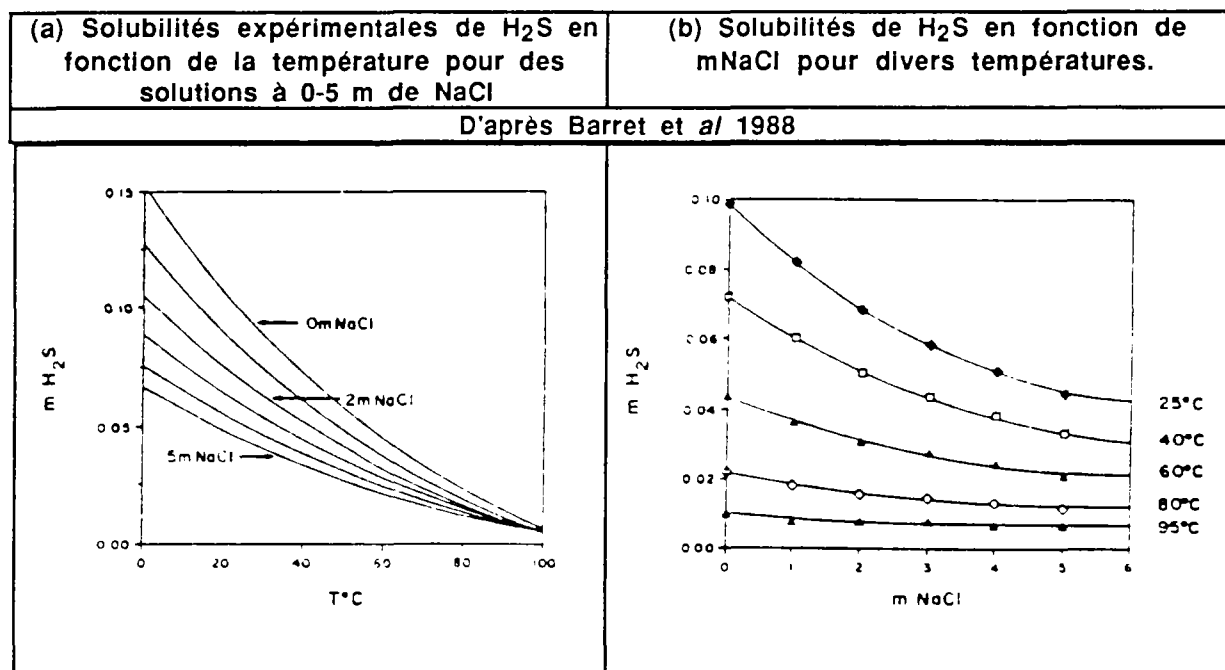
Ces mélanges sont proches du gaz naturel injecté dans les Stockages. Brunner et al montrent qu'outre la fraction molaire d' H_2S , les alcanes au nombre de carbone supérieur à 1 exercent aussi une influence majeure sur la solubilité du soufre dans les gaz acides.

Tableau A6.6. Equations polynomiales pour la dissolution de H₂S = f((NaCl),T)

Y = a - bm + cm ² où m = mNaCl et y = mH ₂ S				Y = a - bT + cT ² où T = °C et Y = mH ₂ S			
NaCl	a	b	c	T°C	a	b	c
0m	0,15138	0,00233	8,833 10 ²	10	0,12894	0,01943	0,00139
1m	0,13045	0,00199	7,464 10 ²	25	0,09862	0,01451	0,00102
2m	0,11070	0,00166	6,123 10 ²	40	0,07227	0,01031	0,00070
3m	0,09742	0,00146	5,421 10 ²	60	0,04333	0,00580	0,00038
4m	0,08641	0,00128	4,719 10 ²	80	0,02146	0,00254	0,00017
5m	0,07717	0,00115	4,345 10 ²	90	0,01318	0,00138	0,00011

mH ₂ S en fonction de mNaCl et de la température						
T°C	0m	1m	2m	3m	4m	5m
10	0,12806	0,11430	0,09471	0,08336	0,07408	0,06610
25	0,09865	0,08537	0,07303	0,06431	0,05736	0,05114
40	0,07231	0,06279	0,05410	0,04769	0,04276	0,03812
60	0,04338	0,03792	0,03314	0,02934	0,02660	0,02381
80	0,02151	0,01902	0,01709	0,01531	0,01421	0,01298
90	0,01323	0,01481	0,01090	0,00993	0,00943	0,00886
95	0,00975	0,00876	0,00826	0,00764	0,00740	0,00713

Figure A6.2.(a & b) Solubilité de l'H₂S en fonction de la salinité et de la température.



L'expérience montre aussi que pour ces paramètres constants, la solubilité du soufre augmente avec la température et la pression. Il est courant de voir le soufre précipiter sur les parois des puits et dans la formation voisine suite à la chute de la pression et de la température au cours de l'exploitation des gisements de gaz naturel acides. Ce soufre est ainsi considéré par les pétroliers comme un facteur dégradant la perméabilité du réservoir.

A6.3. La dissolution réductive (ou lixiviation) des sulfures de fer

Marsland et al (1989) font une revue complète et détaillée de la bibliographie sur la dissolution non-oxydative des sulfures de fer potentiellement impliqués dans l'acidification des réservoirs d'hydrocarbures. Ils en concluent que bien que la dissolution des sulfures métalliques associée aux variations de pH soit connue en

conditions standards (25°C et 1,013 bar), peu de recherches ont à ce jour été effectuées sur ces mécanismes dans les domaines à hautes températures et hautes pressions.

A6.3.1. Les Diagrammes de Pourbaix

L'utilisation de diagrammes de Pourbaix (potentiel-pH et activité-pH) calculés à partir des énergies de formation libre standard de Gibbs fournissent des indicateurs précieux sur les réactions impliquées dans ces milieux.

L'examen de ces diagrammes pour le système Fer-Soufre-Eau à 25°C, à pression atmosphérique et une concentration en fer de 10^{-3} kmol m⁻³ (Valensi et al 1968, Bard et al, 1985) (figure A6.3.), montre que l'H₂S est stable et que le sulfure de fer est instable dans des conditions acides et réductrices. Des diagrammes log(activité) versus pH sont construits à partir des constantes d'équilibre des réactions de décomposition acides non-oxydatives de sulfures de métaux divalents :



avec
$$K = (a_{M^{2+}})(P_{H_2S})/(a_{H^+})^2 \quad (8)$$

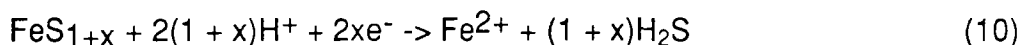
qui donne
$$pH = 1/2 (\log K - \log a_{M^{2+}} - \log P_{H_2S}) \quad (9)$$

Marsland et al (1989) constatent que parmi ces sulfures métalliques, le sulfure de fer(II) et la pyrrhotite (FeS) sont ceux qui se dissolvent le plus facilement et produisent de l'H₂S. Rangés par ordre de stabilité croissante à la décomposition, le classement de ces sulfures est le suivant :



A6.3.2. Dissolution réductive des sulfures de fer

Pour des sulfures de fer non stoechiométriques, leur dissolution par réduction peut-être représentée par l'équation générale suivante :

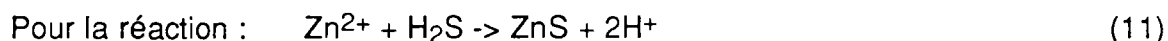


La réaction de dissolution dépend des facteurs suivants:

1. Type d'acide et concentration

On sait que le taux de dissolution dépend de la concentration en protons, cependant il est important de connaître le degré de la réaction en fonction de l'activité du proton (H⁺).

2. Pression partielle de H₂S



Locker et de Bruyn (1969) trouvèrent que le degré de la réaction en fonction de l'H₂S était de 0,5. Tewari et Campbell (1976) étudièrent la dépendance entre la dissolution d'un sulfure de fer et la pression partielle d'H₂S. Il trouva à l'équilibre :

$$H^+_{\text{éq}} = H^+_0 - 2 Fe^{2+}_{\text{éq}} \quad (12)$$

Figure A6.3. Diagramme Eh-pH pour le système Fer-Soufre-Eau à 25 °C et 1,013 bar (d'après Bard et al, 1985; Marsland et al, 1989).

$$[\text{Fe(II)}] + [\text{Fe(III)}] = 10^{-3} \text{ M}$$

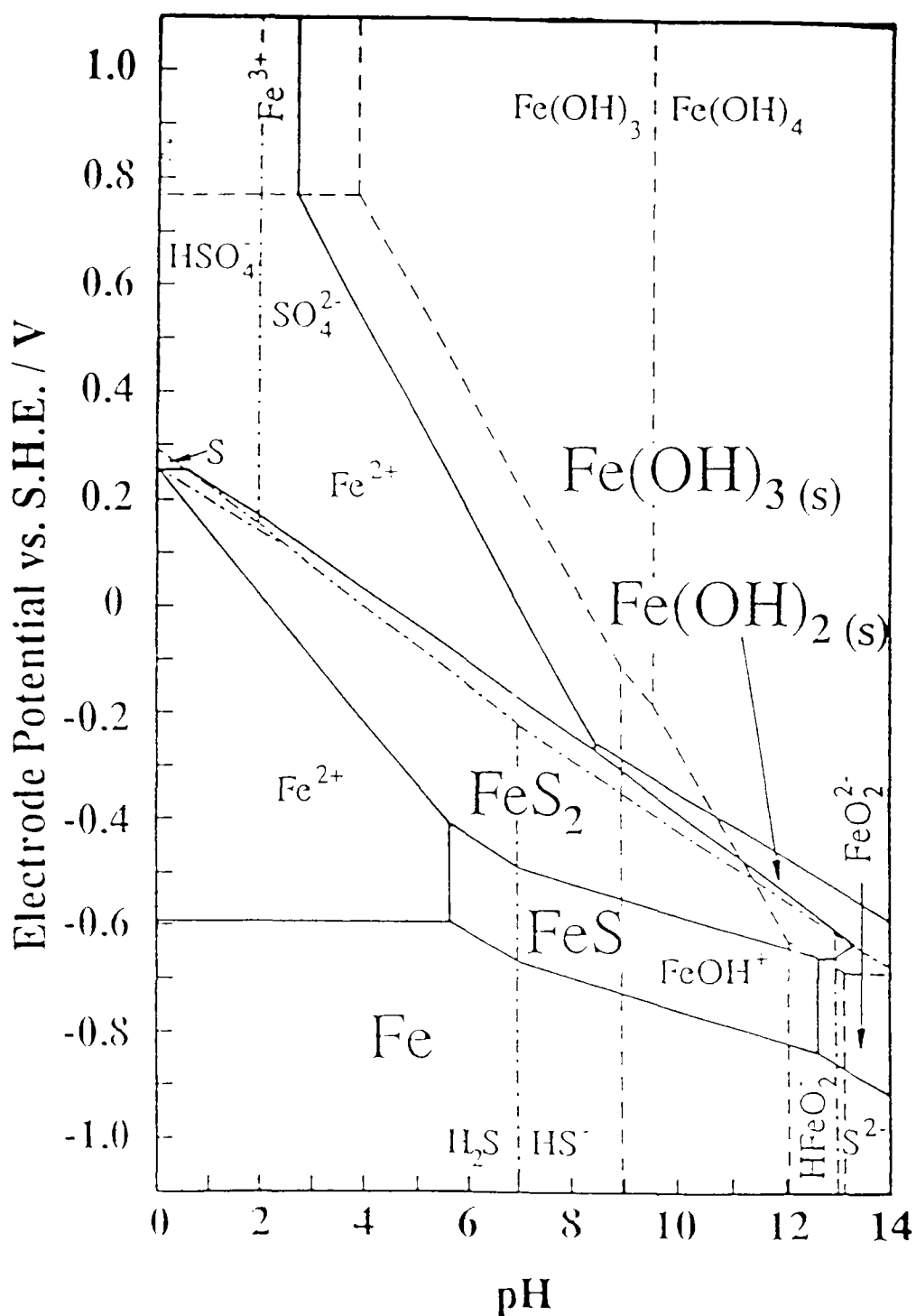
$$[\text{Sulfure total dissous}] = 10^{-3} \text{ M}$$

S.H.E. = Standard Hydrogen Electrode

Les zones de stabilité de l'eau sont définies par :

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,0591\text{pH} - 0,0295\log p_{\text{H}_2}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229 - 0,059\text{pH} + 0,0148\log p_{\text{O}_2}$$



Jibiki (1974) trouva que la présence d'H₂S en solution, en équilibre avec des pressions d'H₂S de 0,01 atm, était responsable de la diminution de la vitesse de dissolution. Ceci était plus prononcé pour de faibles concentrations d'acide et pour des pyrrhotites riches en soufre. Si la dissolution est contrôlée chimiquement, alors la présence d'H₂S diminue la vitesse de réaction ou supprime la dissolution. Les causes sont les suivantes :

1. Favoritisme pour la réaction inverse :



On a alors précipitation de nouvelles particules ou croissance sur d'anciens sulfures de fer (Locker et de Bruyn, 1969).

2. Adsorption de l'H₂S :

Elle est réalisée en solution sur la surface de la pyrrhotite et accompagnée du blocage des sites réactifs.

3. Effets thermiques :

Pour une concentration d'acide fixée, Tewari et Campbell (1976) ont dérivé une expression fonction de la température :

$$\log k = 3,982 - 1540/T \quad (14)$$

Mais en utilisant une concentration d'acide de 8 kmol/m³ d'HCl, Van Weert et al (1974) trouvèrent que la vitesse de dissolution à 90°C était plus faible qu'à 60°C. Ce résultat est en contradiction avec l'équation de Tewari et Campbell. La formation de marcasite (FeS₂ orthorhombique) fut alors suggérée pour expliquer cette différence. Autrement, peu d'études ont été réalisées sur ces effets thermiques.

4. Concentrations en anions et cations en solution :

La vitesse de réaction dépend de la concentration en fer(II) en solution. Il serait intéressant d'après Marsland et al (1989) d'étudier le rôle tenu par les autres anions et cations dans la réaction.

5. Rôle du potentiel redox de la solution

L'importance du potentiel redox a déjà été soulevée avec les diagrammes de Pourbaix. Dans le Stockage, le potentiel de la formation sera sensible aux conditions externes, c'est-à-dire les injections de gaz naturel et l'exploitation des puits. Il est donc important d'établir l'historique des changements de potentiel du stockage et leur effet sur la stabilité des sulfures de fer.

6. Potentiel de surface initial

La vitesse de réaction est proportionnelle à la surface de contact FeS/Solution et la vitesse de dissolution initiale est contrôlée par la stoechiométrie du sulfure de fer. Ainsi, Tewari et Campbell (1976) trouvèrent que l'avancement de la dissolution de la pyrrhotite est limité par la formation d'une couche de soufre élémentaire protectrice alors que pour la troilite de synthèse ce n'est pas le cas. De même, Subramanian et al (1972) constatèrent la formation d'une pellicule protectrice sur les sulfures de fer riches en soufre. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est gouvernée par le rapport initial S/Fe et elle augmente pour des rapports se rapprochant de 1. D'après Jibiki

(1974), plus la surface externe de l'échantillon augmente, plus la vitesse de dissolution augmente accompagnée de la production d'H₂S. La taille et la distribution des sulfures de fer dans la formation sont donc des facteurs à connaître.

A6.3.3. Mécanismes proposés pour la dissolution réductive

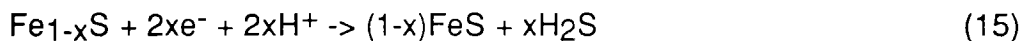
Nicol et Scott (1979) proposèrent un modèle électrochimique pour cette dissolution. D'après eux, un minéral, dont la surface est strictement stoechiométrique (où les rapports stoechiométriques entre constituants sont respectés), se dissoudra dans des conditions acides par un mécanisme du transfert de charge ionique. Après l'addition d'une mole d'acide pour une mole de sulfure de fer, une période précède le transfert de charge ionique. Celle-ci est appelée période d'induction ou d'activation et deux explications sont proposées pour expliquer ce phénomène :

1. dissolution préférentielle d'oxydes de fer,

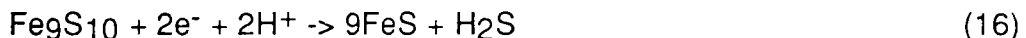
Cette période d'induction serait due aux oxydes de fer présents dans les sulfures de fer et soumis à une dissolution préférentielle. Une suite de réactions où intervient l'H₂S serait alors à l'origine de la mise en place d'une couche de soufre élémentaire qui inhiberait dans un premier temps l'attaque acide. L'inhibition serait fonction de la concentration en acide et de la température (Van Weert et al, 1974). L'inhibition est accompagnée d'une augmentation du potentiel jusqu'à un maximum et la fin de la période d'induction par une chute de potentiel. Yazawa et Eguchi (1967) proposent une autre explication : la surface du minéral serait dans un premier temps oxydée avec la formation d'un film relativement insoluble. Mais l'oxygène n'était pas retiré de ces expériences (aérobie), ce qui remet fortement en cause leur interprétation.

2. réduction de sulfures de fer riches en soufre

Les pyrrhotites sont riches ou pauvres en soufre (Fe_{1-x}S & Fe_{1+x}S). La période d'induction a été postulée comme étant la durée pour réduire la surface du minéral jusqu'à un rapport stoechiométrique de 1/1. Durant cette période la surface de la pyrrhotite est réduite :



Nicol et Scott (1979) trouvèrent pour la pyrrhotite Fe₉S₁₀, que la vitesse de réduction était 9 fois plus grande que la vitesse de dissolution :



Pour les sulfures de fer riches en fer, Nicol et Scott (1979) ne notèrent pas l'observation d'une période d'induction. Iofa et Phan Luong Cam (1974) indiquèrent qu'en présence d'H₂S, la vitesse de dissolution du fer était grandement facilitée. Pour ces raisons, la vitesse de dissolution de pyrrhotites riches en fer est supposée plus grande que pour des échantillons riches en soufre avec absence de la période d'induction.

A6.3.4. Le transfert de charge ionique

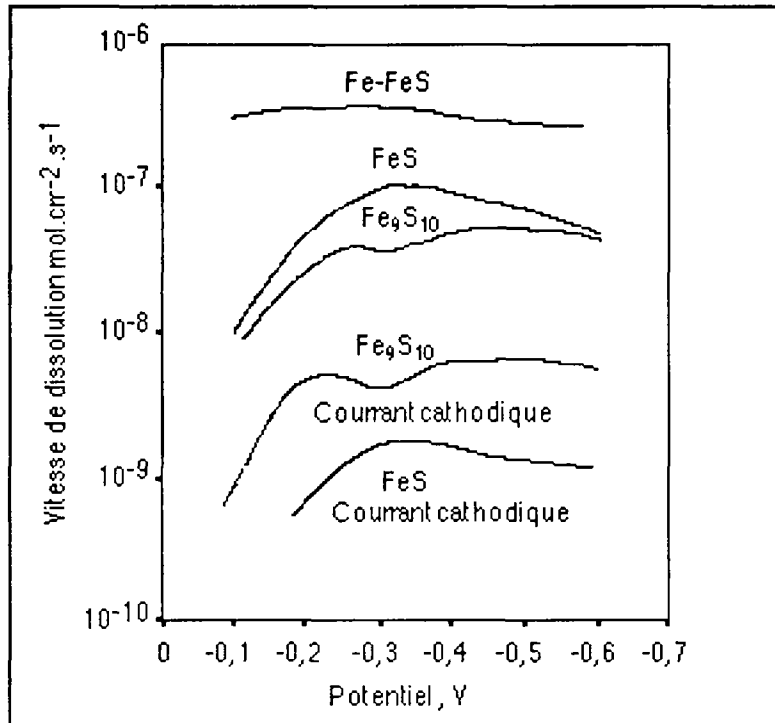
Nicol et Scott (1979) notèrent que parallèlement à la diminution du potentiel de surface (cf figure A6.4.), la vitesse de dissolution augmente jusqu'à un maximum et que pendant cette période la réaction est contrôlée par la réduction de la surface de la pyrrhotite et le transfert de charge ionique :



Comme le potentiel de surface de la pyrrhotite continue à diminuer, la vitesse de dissolution diminue aussi. Lors de cette étape, la dissolution est seulement gouvernée par le transfert de charge ionique.

Figure A6.4. : Vitesses de dissolution de divers sulfures de fer en fonction du potentiel de surface
(in Marsland et al, 1989)

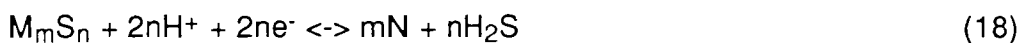
Sont aussi indiqués les courants cathodiques à l'équilibre, convertis en vitesse de dissolution en considérant un processus à deux électrons.



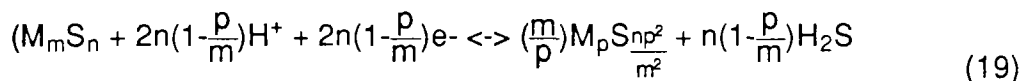
A6.3.5. Dissolution réductive de la pyrite,

Les sulfures de fer riches en soufre peuvent être soumis à une dissolution réductive en présence de forts réducteurs :

1. transformation en formes élémentaires



2. transformation en sulfures métalliques de degré d'oxydation plus bas :



Le sulfure de fer le plus répandu est la pyrite (FeS_2) qui peut produire de l' H_2S en conditions acides :



Majima et Awakura (1979) et Majima (1981) observèrent que cette réduction prend place à faibles potentiels et qu'elle est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène pour des potentiels compris entre -0.2 et -0.5 V.

ANNEXE VII. REVUE BACTERIOLOGIQUE

A7.1. Introduction

N'étant pas spécialiste des questions biotechnologiques, mon propos n'est pas de participer au débat fondamental en cours sur la flore microbienne associée aux aquifères mais d'identifier au mieux le rôle tenu par les bactéries dans la formation de l'hydrogène sulfuré dans les Stockages de gaz naturel en aquifères.

Je me limiterai à énumérer dans cette revue les divers types de bactéries existantes dans ces milieux afin de mieux situer les espèces pouvant participer à la formation de l'hydrogène sulfuré, à déterminer les facteurs majeurs favorisant ou limitant le métabolisme de ces espèces microbiennes et à présenter les Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR) ainsi que leur rôle dans les stockages de gaz naturel en aquifère,

A7.2. Ecologie microbienne générale dans les aquifères

De très nombreux auteurs ont étudié le rôle joué par les bactéries dans la géochimie des systèmes souterrains et notamment celui tenu par les anaérobies (Postgate, 1953, 1982 ...; Rivière, 1981; Oremland, 1988; Schink, 1988; Widdel, 1988; Gounot, 1991; ...). J'utiliserai ici, la revue récente et générale réalisée par Gounot en 1991.

A7.2.1. Activité et présence des bactéries

D'après l'auteur, à l'exception des formes sporulées (qui peuvent rester en inactivité) très rares dans ces environnements, la seule survie des bactéries exige une production d'énergie et donc une certaine activité métabolique de ces bactéries. Ainsi, étant donné le confinement important de ces milieux, les bactéries ne peuvent s'y maintenir durant des années, voire des siècles, sans un minimum d'activité. On constate qu'il existe de grandes différences d'un site à un autre et, sur un même site, d'un forage à l'autre.

A7.2.2. Besoins nutritionnels

Les bactéries ont besoin,

- + d'énergie : celle-ci est fournie par une réaction d'oxydation comprenant un donneur et un accepteur d'électrons. Cette énergie est d'autant plus grande que la différence de potentiel entre le donneur et l'accepteur final est grande. Cet accepteur final d'e⁻ (Acc) permet de distinguer les bactéries aérobies (Acc = O₂) des bactéries anaérobies (Acc = composé oxydé minéral - nitrates, sulfates - ou organique) ;
- + d'une source de carbone: ce besoin élémentaire des bactéries permet de distinguer les hétérotrophes, utilisant le carbone organique, des autotrophes qui utilisent le carbone minéral (CO₂, HCO₃⁻ ...);
- + d'une source azotée, minérale (NH₄⁺, NO₃⁻ ...) ou organique (acides aminés) ;
- + de soufre et de phosphore, sous forme minérale oxydée (SO₄²⁻, PO₄³⁻ ...);
- + et de cations et autres oligo-éléments aussi sous forme minérale oxydée.

Les aquifères protégés des apports extérieurs sont très pauvres en matière organique, mis à part les niveaux organiques fossiles. Mais paradoxalement, à première vue, les bactéries les plus abondantes sont les hétérotrophes

A7.2.3. Types de bactéries

Dans ces milieux, les bactéries chimiotrophes⁽¹⁾ sont de très loin les plus courantes. Ces bactéries forment un groupe qui se divise en deux grands types : les chimiolithotrophes et les chimiorganotrophes.

Les bactéries chimiolithotrophes

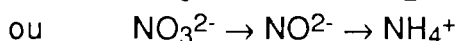
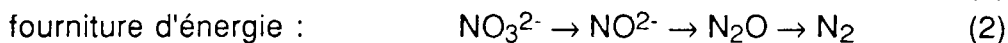
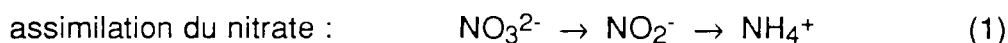
Elles oxydent un substrat minéral (NH_4^+ , NO_2^- , HS^- , S_0 , S_2O_3^- , Fe^{2+} , H_2 ...), et ont comme accepteur final d'électrons l'oxygène libre O_2 (sauf de rares exceptions). Pour ces raisons, les chimiolithotrophes sont aérobies strictes et autotrophes.

Les bactéries chimiorganotrophes

Ce type de bactérie utilise des substrats organiques en tant que source énergétique et source de carbone cellulaire. Elles sont donc hétérotrophes. L'accepteur final d'e- peut-être, selon les espèces, l' O_2 et/ou le nitrate, le sulfate ou un composé organique. Ces bactéries sont donc aérobies, anaérobies ou bien mixtes. Parmi les anaérobies strictes on trouve,

Les Dénitrifiantes

Selon leur équipement enzymatique, la réduction s'arrête aux nitrites, ou se poursuit jusqu'à l'azote gazeux - dénitrification vraie - ou même jusqu'à l'ammonium (NH_4^+).



Les Sulfato - Réductrices

Communément appelées BSR, elles réduisent les sulfates en sulfures. Ce sont ces bactéries qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de la formation de l' H_2S . Nous les verrons plus en détail plus loin.

Les Méthanogènes

Elles sont productrices de méthane à partir de la réduction des carbonates dissous (HCO_3^-), de l'acétate, du méthanol, du formiate etc.

A7.2.4. Facteurs limitants et remarques d'ordre général

En général, les bactéries évitent les milieux extrêmes (fortes salinités, fortes concentrations en métaux, température et pH) ou bien se spécialisent aux conditions extrêmes.

(1) Chimiotrophe : se dit d'une bactérie qui se procure ses aliments organiques par chimiosynthèse, c'est-à-dire directement (opposé à phototrophe, qui utilise l'énergie lumineuse).

Température

Leur développement optimal se situe en général entre 30 et 40°C. Mais il existe des bactéries "mésophiles" ($10 < T < 45^{\circ}\text{C}$) avec un optimum aux environs de 37°C et d'autres qui sont dites "thermophiles" car adaptées aux températures élevées. En général, la température des eaux souterraines étant stable, la présence de bactéries non adaptées à la température ambiante est l'indice d'une contamination allochtone, superficielle (forage) ou bien d'une communication avec un autre système. D'autres bactéries s'adaptent aux milieux froids (psychrotrophes et psychrophiles), mais elles sont hors de notre domaine de recherche.

pH

Les bactéries sont en général neutrophiles et elles acceptent des variations de pH de 3 unités autour du pH 7. Sinon elles sont adaptées aux pH extrêmes et on parle alors de bactéries basophiles ou acidophiles (ex: *thiobactéries*).

Pression

Elle ne semble pas inhiber la croissance des bactéries pour des pressions comprises entre 100 à 150 bar, qui correspondent à des profondeurs d'environ 1000 à 1500 m.

Porosité

Les bactéries ont une taille moyenne en générale inférieure à 5 μm et nécessitent une porosité minimale du même ordre de grandeur (5 μm) pour se développer. Par ailleurs, on constate que les sables poreux sont plutôt défavorables au développement des bactéries à Gram positif(1), et ils sont donc plutôt riches en bactéries à Gram négatives. Inversement les milieux à faible perméabilité (argiles) sont défavorables au développement des bactéries à Gram négatif et sont riches en bactéries à Gram positif (Gounot, 1973; Thorn et Ventullo, 1988; Gounot, 1991). Pour ces raisons, même les sédiments fins, riches en matières organiques, peuvent contenir une flore microbienne importante.

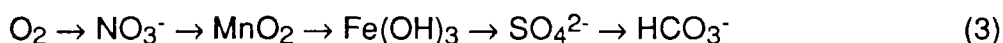
Remarques sur les milieux profonds

Dans ces systèmes peu pollués, la faible abondance de l'azote et du phosphore est un facteur limitant (Ghiorse et Wilson, 1988; Gounot, 1991). Par contre, ils devraient contenir des bactéries résistantes aux fortes salinités et aux métaux toxiques (Mc Nabb et Dunlap, 1975; Gounot, 1991). Celles-ci ont été encore peu étudiées.

A7.2.5.1. Séquence rédox en aquifère

La biodégradation de la matière organique consomme de l'oxygène. Ainsi les sédiments riches en matière organique peuvent contenir des anaérobies strictes telles que les BSR ou les méthanogènes (Jones et al, 1989; Gounot, 1991). Le potentiel d'oxydo-réduction des sédiments hôtes dépend donc indirectement de leur teneur en matière organique (Gounot, 1991). Il existe une séquence naturelle des réactions de réduction, selon un potentiel redox décroissant (Champ et al, 1979; Ghiorse et Wilson, 1988) (figure A7.1.) :

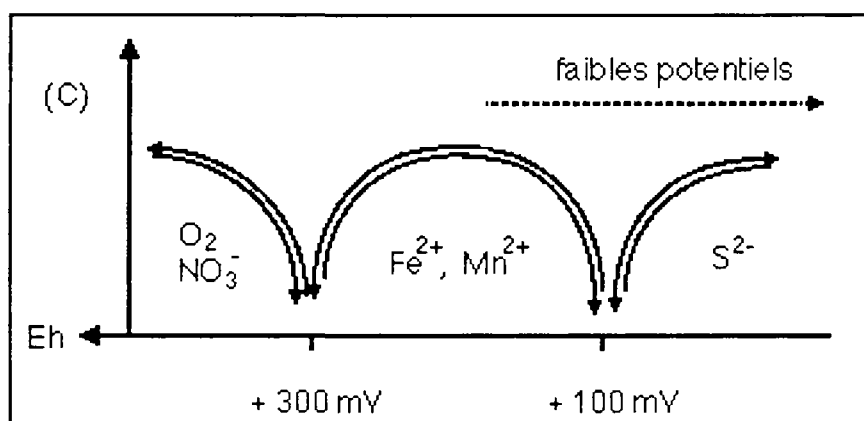
(1) Gram positif ou négatif : cette distinction dans une même famille de bactéries s'obtient par une méthode analytique de coloration spécifique.



Cette séquence s'observe dans le système d'écoulement des aquifères. Elle est basée sur les principes thermodynamiques décrits par Stumm (1967) et sur la catalyse microbienne dans ces réactions. Elle conditionne donc la compétition entre les espèces bactériologiques.

On remarque au pôle supérieur les aérobies strictes (surface et sub-surface) et à l'autre pôle les anaérobies strictes (milieux moyennement profonds à profonds). Les méthanogènes tiennent le rôle final dans "les chaînes alimentaires" en anaérobiose (Morris, 1975) : avant la production de méthane par fermentation biologique, il faut que la réduction bactérienne des sulfates soit complète.

Figure A7.1. séquences rédox dans un aquifère (d'après Champ et al, 1979)



A7.2.5.2. Compétition et coexistence microbiennes

Dans les systèmes particuliers que sont les microsites des sédiments dans un milieu souterrain calme, par interactions microbiennes dans les biofilms il peut y avoir coexistence à des distances proches d'aérobies et d'anaérobies strictes : la consommation de l'oxygène par les aérobies strictes ou facultatives permet le développement de bactéries anaérobies dans la zone la plus profonde du biofilm. Il en va de même sans doute pour deux espèces compétitrices comme les BSR et les méthanogènes.

Krouse (1977) s'associe à cette idée. Il déclare qu'un nombre important d'organismes - *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter* et *Bacillus* - sont capables de métaboliser les paraffines normales, les naphthènes et les hydrocarbures aromatiques (Johnson, 1964; Davis, 1967; Bailey et al, 1973). Par contraste, les *Désulfovibrio* (BSR anaérobies) ne peuvent utiliser les acides gras saturés, les alcanes ou les composés aromatiques isocycliques. Mais les études isotopiques (cf § A8.) confirment que la biodégradation s'accompagne d'une réduction des sulfates. Aussi, d'après lui, si les BSR ne peuvent utiliser directement les dérivés du pétrole, d'autres organismes doivent convertir ces dérivés en composés assimilables par ces BSR (lactate, pyruvate ...). Cette relation symbiotique ne pose aucun problème car la biodégradation est associée aux flux d'eaux météoritiques et une partie d'oxygène se trouve ainsi introduite dans la subsurface.

A7.2.5.3. Les flores sporulées

Certaines anaérobies strictes comme le *clostridium* et le *désulfotomaculum* (BSR) sont sporulées. Ce spore leur donne une très forte résistance et la capacité de rester en inactivité tant que les conditions environnantes demeurent hostiles. C'est ce qui explique la présence commune de *clostridium* sporulées dans les sédiments superficiels et même dans les poussières atmosphériques (Morris, 1975).

A7.2.6. Conclusions d'ordre générale

Les sédiments profonds contiennent une flore bactérienne autochtone nombreuse et variée se développant très lentement en raison des conditions très défavorables. Elles ne peuvent provenir de la surface, et on ne peut donc dire si elles sont contemporaines de la sédimentation, qui serait suivie sans doute d'une adaptation à l'enfouissement graduel, ou si de lentes migrations horizontales sont toujours actives dans les horizons géologiques.

En cas de pollution, les bactéries souterraines sont potentiellement capables de réduire les nitrates et de dégrader de nombreux polluants organiques, à condition que leurs concentrations soient non toxiques ou inhibitrices.

Il est difficile de répondre à la question de l'association entre flores compétitrices dans les stockages: on peut penser qu'une zone aussi chahutée comme peut l'être la zone saturée en gaz (mouvements importants de fluides), en déséquilibre quasi-permanent, présente une homogénéité du mélange bactérien suffisamment importante pour empêcher, si ce n'est interdire, l'association de flores compétitrices par strates voisines. De même, faut-il considérer que CHEMERY, vers 1100 m de profondeur, est dans le domaine de la subsurface ou bien qu'il est suffisamment confiné pour ne pas laisser la place à des aérobies strictes. Les prélèvements d'eaux en fond de puits que nous avons réalisés pour cette étude montrent qu'il y a anaérobiose et que la flore aérobie stricte est absente. Mais on pourra toujours avancer l'hypothèse que le stockage offre la possibilité à des flores compétitrices de vivre en symbiose dans certaines de ses zones les moins chahutées. Cependant d'après Gasser (1990), ces associations biologiques complexes, si elles existent, sont déjà rares en milieu riche en bactéries et elles ne peuvent donc être importantes dans le Stockage d'IZAUTE compte tenu de l'hostilité du milieu.

A7.3. Les bactéries du soufre, les sulfato-réductrices

A7.3.1. Présentation

Ces bactéries, bien connues du géochimiste et du pétrolier, sont considérées comme une des sources essentielle de la production d'H₂S dans les milieux souterrains. Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont sans doute l'une des formes de vie les plus anciennes sur Terre : leur activité a pu être retracé jusqu'à plus de 3 milliard d'années au moyen des études isotopiques du soufre (Peck, 1966). Cette flore très commune a la particularité d'utiliser comme source d'énergie pour son métabolisme la réduction des sulfates ou de certains autres composés soufrés inorganiques, utilisant ainsi directement l'oxygène fossile inorganique pour oxyder les composés du carbone et de l'hydrogène. On parle alors de bioréduction, de biooxydation, de réduction biocatalysée ...

En conditions aérobies ce sont les Bactéries oxydantes du soufre (*Thiobacillus*) qui comme leur nom l'indique, ont la capacité d'oxyder le soufre et de causer des dégâts importants sur la surface des pierres calcaires (Arnould, 1988).

Les BSR fonctionnent comme l'oxydant terminal dans la chaîne de la dégradation de la matière organique (Jørgensen et Fenchel, 1974, Pfennig et al, 1981). Ce rôle est théoriquement repris par les méthanogènes lorsque le sulfate est consommé. La culture de BSR requiert donc une absence total d'oxygène et un potentiel rédox inférieur ou égal à 100 mV dans le milieu de culture (Morris; 1975). La figure A7.2. schématise le métabolisme des BSR. Des cultures mélangées réalisées par Bryant et al (1977) ont montré que même dans des conditions pauvres en sulfate, les BSR peuvent coexister avec des méthanogènes qui utilisent l'hydrogène.

Les sulfato-réductrices sont par ailleurs assez résistantes aux métaux toxiques, aux antibiotiques, aux désinfectants, elles croissent entre pH 5 et pH 9,5 , à des températures comprises entre - 5 et 75 °C et elles peuvent supporter des pressions élevées (Rivière, 1981).

A7.3.2. Historique et développements récents

C'est Meyer qui en 1864 a reconnu pour la première fois que l'H₂S avait une origine bactérienne et résultait du sulfate dissous. Puis Postgate (1953) et ses collaborateurs ont mis en évidence que la biorespiration des sulfates est un processus métabolique permettant la dégradation d'un grand nombre de composés carbonés. Pfennig montra en 1976 que la dégradation peut atteindre le stade final du CO₂. Les produits carbonés finaux à partir des sources de carbone : lactate, pyruvate, fumarate, malate, éthanol, glucose et citrate, sont classiquement l'acétate et le CO₂. L'hydrogène ou le formate plus une source de carbone comme l'acétate et le bicarbonate peuvent servir de donneurs d'électrons. Quoiqu'il en soit il semble acquis que d'autres types encore inconnus de BSR peuvent utiliser les produits de la dégradation microbienne anaérobie des plantes qui n'étaient jusqu'alors pas encore reconnus comme substrats potentiels pour les BSR (Pfennig et al, 1981). Postgate note en 1982 que l'étude des BSR connaît alors un développement excitant depuis que l'on a pu observer, au début des années 80, des écosystèmes complexes qui dépendent de la fixation du CO₂ par des bactéries autotrophes oxydant le soufre ou les sulfures autour de sites hydrothermaux marins (Rift des Galapagos par exemple). Les techniques de prélèvements, de cultures et d'analyses ayant grandement évolué, de nombreuses espèces nouvelles sont régulièrement découvertes. Il nous faut donc utiliser les revues bibliographiques les plus récentes comme celles de Widdel, Oremland et Schink (1988) et s'attendre régulièrement à des découvertes dans ce domaine.

A7.3.3. Classification

Ces bactéries sont chimoorganotrophes, hétérotrophes et anaérobies strictes. Cette classification est tout d'abord basée sur les caractéristiques nutritives et morphologiques des bactéries. Puis des critères chimiques (contenance de l'ADN en guanine et cytosine, présence de pigments ...) sont utilisés. Le problème provient du fait que des types morphologiques voisins peuvent avoir des besoins nutritifs nettement différents et inversement. Les genres et les espèces furent établis pour déterminer des besoins et ne désignent pas forcément des relations phylogénétiques (Widdel, 1988). Sur la base de leur capacité oxydative et métabolique, les espèces de BSR, connues ou encore inconnues, peuvent être divisées en deux groupes (Pfennig et al, 1981, Widdel, 1988) :

1. Le premier comprend les souches et espèces qui métabolisent incomplètement leur substrat (acides gras, propionate, lactate et pyruvate) en acétate. Les genres *Désulfovibrio* et *Désulfotomaculum* en font partie ainsi que les *Désulfomonas*

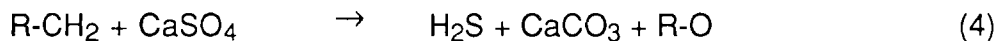
pigra, *Désulfovibrio thermophilus*, *thermodésulfovibrio commune*, *Désulfohalobium*, et *Désulfovibrio saprovans*.

2. Le deuxième groupe compte les souches et espèces qui oxydent complètement les acides gras, le lactate, l'acétate, le benzoate, le succinate et le fumarate jusqu'au CO_2 . Les genres *Désulfovibrio*, *désulfococcus*, *Désulfosarcina*, *Désulfonema*, *Désulfovibrio*, *Désulfotomaculum acetoxidans*, *D. sapomandens* et *Désulfovibrio baarsi* appartiennent à ce groupe.

Certaines espèces nouvelles sont capables de croissance autotrophique avec l'hydrogène ou le formate en tant que donneur d'électron et le CO_2 comme unique source de carbone. Les deux genres *Désulfovibrio* et *Désulfotomaculum* ont été classés avec leurs types morphologiques très diversifiés (Campbell, 1974) : baguettes, sphères, virgules ...

A7.3.4. Mécanisme général

En 1959, Zobell donnait la réaction générale de la réduction :



où R-CH_2 = composé organique,
 R-O = produit d'oxydation (H_2O , CO_2).

Avec l'acide lactique la réaction globale est la suivante (Rivière, 1981):

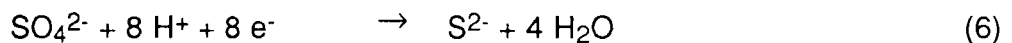
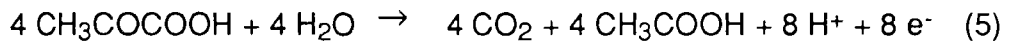
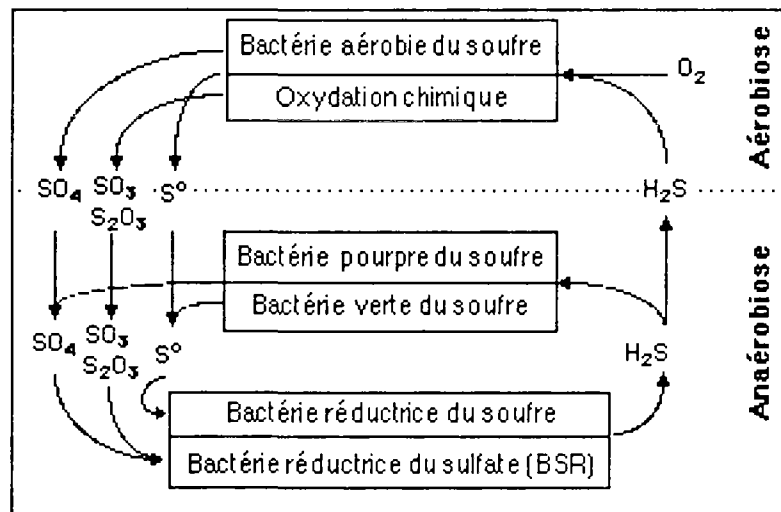


Figure A7.2. Réactions principales dans le cycle naturel du soufre (d'après Widdel, 1988)

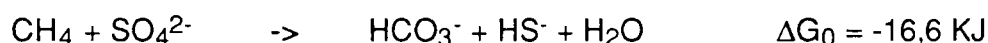


Nous n'entrerons pas dans le détail des réactions en chaîne complexes qui y sont impliquées, car les transferts d'électrons dans ces chaînes ne sont pas encore totalement élucidés. Notons que la réduction du sulfate est un processus dépendant

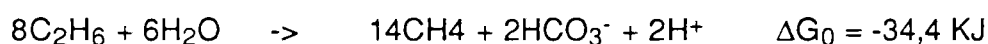
de l'ATP impliquant la formation intermédiaire de sulfate d'adénylyl (APS) suivi de sa réduction en sulfite et AMP, au travers de trois étapes enzymatiquement catalysées.

A7.3.5. Les hydrocarbures comme source potentielle de carbone

L'oxydation du méthane ou d'autres hydrocarbures saturés par les BSR ou autres anaérobies fut le sujet de nombreuses controverses entre biochimistes, microbiologistes et chimistes (Novelli et Zobell, 1944; Rosenfeld, 1947; Sorokin, 1957; Davis et Yarbrough, 1966; Barnes et Goldberg, 1976; Reeburgh, 1976 et 1980; Reeburgh et Heggie, 1977; Wake et al, 1977; Martens et Berner, 1977; Bernard, 1979; Panganiban et al, 1979; Zehnder et Brock, 1980; Iversen et Blackburn, 1981; Devol, 1983; Alperin et Reeburgh, 1984 et 1985; 1984; Iversen et Jørgensen, 1985; Iversen et al, 1987; Widell, 1988, Schink, 1988; Oremland, 1988). Le sujet est d'importance. L'oxydation des hydrocarbures est thermodynamiquement possible. Cependant le changement d'énergie libre dans le cas de l'oxydation du méthane serait assez bas :



Dans le cas de l'éthane on obtient :



L'hypothèse de l'oxydation anaérobie du méthane est essentiellement basée sur l'examen des profils de concentration en méthane et en dioxyde de carbone dans les sédiments anoxiques marins, lacustres ou issus de sites de stockage de déchets divers. L'étude du $^{14}\text{CO}_2$ par le traçage du méthane au ^{14}C vient confirmer la possibilité d'une oxydation anaérobie du méthane. En général le maximum d'oxydation du méthane coïncide avec une baisse des concentrations en sulfate. C'est notamment le cas pour des sédiments marins danois (Iversen et Jørgensen, 1985). Par le calcul on montre que 10 % du total des donneurs d'électron pouvaient être le méthane. Néanmoins, Widdel (1988) note qu'aucune espèce de BSR oxydante du méthane n'a encore été isolée. Nous n'avons pas plus d'information sur ce type de BSR.

Les observations de Zehnder et Brock (1980) montrèrent que l'oxydation anaérobie du méthane pourrait être en fait une réaction inverse de la méthanogénèse par les méthanogènes. Mais les résultats de mesure ou d'expérience sont contradictoires. Toutefois la formation du méthane serait pratiquement toujours nettement plus rapide que la consommation de méthane et on observe généralement une formation de $^{14}\text{CO}_2$ (Oremland, 1988). Les vitesses d'oxydation peuvent être de l'ordre de 0,001 à 8 % des vitesses de formation du méthane selon les sédiments utilisés (Zehnder et Brock, 1980), et l'oxydation peut être accélérée en poussant les pressions partielles de méthane et en ajoutant du sulfate de fer. D'autres résultats dans les sédiments de Big Soda Lake (Nébraska) montrèrent que les vitesses d'oxydation du méthane étaient supérieures à la production (Iversen et al, 1987). D'autre part, comme les dérivés du pétrole ne peuvent être directement utilisés en tant que source de carbone ou de donneurs d'électrons, il a été suggéré que d'autres bactéries pouvant générer les substrats nécessaires sont associées aux BSR (Kuznetsova et Gorlenko, 1965, Pfennig et al, 1981).

L'ensemble de ces études montre que des résultats d'expériences montrant une oxydation anaérobie du méthane ne peuvent en aucun cas être considérés comme des artefacts expérimentaux, que les BSR sont potentiellement associées à ces processus et que des études complémentaires sont nécessaires (Oremland, 1988). Il est tout à fait envisageable d'imaginer des associations complexes bactériennes

comme : [BSR + méthanotrophes] ou [BSR + méthanogènes], résultant dans une oxydation partielle du méthane et une consommation du sulfate.

A7.3.6. Lutte contre les BSR

Rivière (1981) a étudié le pouvoir bactéricide d'inhibiteurs de corrosion vis-à-vis d'une microflore de BSR complexe. Il s'agissait d'éprouver l'efficacité de divers produits bactéricides pour lutter contre la présence de bactéries présentes dans une eau destinée à être réinjectée dans un puits pétrolier. Il en a déduit que les produits bactéricides de constitutions chimiques voisines (ammoniums quaternaires) sont loin d'avoir la même efficacité, même ceux d'une marque identique, et que le pouvoir bactéricide d'un produit variait suivant les souches. Aussi, est-il important avant d'engager toute action "bactéricide" de bien étudier la flore présente et de tester des bactéricides sur les souches du site à protéger.

Widdel (1988) note que les tentatives de lutte contre l'infection ou la contamination des eaux par les BSR sont inutiles dans la plupart des cas. Ces essais sont fructueux dans le cas seulement où les milieux traités sont confinés et le demeurent une fois stérilisés. Il note encore que ces bactéricides peuvent être pratiquement inopérants dans un milieu poreux où les BSR sont en partie protégées. De plus tout solvant aérobie peut contenir des BSR inactivées comme les Désulfotomaculum sporulées qui se réactiveront dans des conditions propices. En réalité le contrôle du métabolisme des BSR n'est rendu possible qu'en diminuant leur source d'énergie, c'est à dire la matière organique et le sulfate. Mais la méthode la plus simple pour stopper la croissance des BSR reste l'aération du milieu, par exemple au moyen de l'injection de peroxyde d'hydrogène.

Notons encore que la protection cathodique qui est souvent utilisée dans les puits, constitue une source d'hydrogène et par la même occasion un donneur d'électron pour les BSR, en raison de l'abaissement du potentiel rédox,. Enfin, les bactéricides posent des problèmes de type environnementaux : leurs produits de décomposition peuvent à terme fournir de donneurs d'électrons pour les BSR (Widdel, 1988).

A7.3.7. Conclusion

Il est souvent difficile au bactériologiste d'étudier les sulfato-réductrices en laboratoire et ces opérations sont toujours coûteuses. Il n'existe pas un milieu unique pour toutes les souches et il faut retenir que leur rôle éventuel dans un processus de corrosion n'est déterminé que si l'on décèle des cellules viables, après l'obtention de subcultures, ou la mesure de sulfures qui proviennent de leur métabolisme.

Nous avons vu que les développements biotechnologiques sont réguliers et que de nouvelles espèces ou associations d'espèces sont toujours mises à jour. Postgate notait en 1982 que la recherche microbiologique se trouvait dans une phase de bouillonnement dans ce domaine particulier que constitue l'étude des BSR.

ANNEXE VIII. REVUE ISOTOPIQUE

Nous allons présenter ici l'intérêt et le principe que présente une étude isotopique sur les sulfates, les sulfures et les carbonates dissous.

A8.1. Intérêt des méthodes isotopiques

Les techniques isotopiques sont largement utilisées en hydrogéologie générale en raison de leur faible coût et de la légèreté de leur mise en oeuvre en comparaison avec des analyses complètes sur une eau. Ainsi, la mesure des teneurs en ^2H et ^{18}O est moins coûteuse que l'analyse classique des ions majeurs (Fontes, 1989). Enfin, les méthodes isotopiques sont actuellement parmi les seules méthodes utilisables pour déterminer les origines et/ou les temps de circulation des eaux dans les milieux à très faible porosité ou perméabilité (Fontes, 1989).

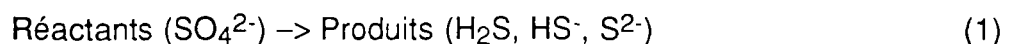
A8.2. Les isotopes

Les 92 éléments naturels comportent plus de 1000 isotopes (Fritz et Fontes, 1980). La plupart existent à l'état de traces, mais certains sont suffisamment abondants pour être quantitativement analysés. Les isotopes les plus légers sont les plus abondants pour des raisons préférencielles liées aux différences de masse et d'énergie entre les plus lourds et les plus légers. Ces isotopes sont donc utilisés dans les études sur l'environnement.

Les techniques analytiques permettent actuellement d'obtenir les compositions isotopiques des espèces chimiques avec une précision nettement supérieure aux variations naturelles que connaissent ces espèces. Le tableau A8.1. montre les abondances terrestres moyennes des isotopes naturels dans les éléments majeurs utilisés. Ces isotopes sont soit stables, soit radioactifs ($t^{1/2}$ = temps de demi-vie). Nous nous intéresseront uniquement aux isotopes stables du soufre, de l'oxygène et du carbone - ^{34}S , ^{32}S , ^{18}O , ^{16}O , ^{13}C et ^{12}C - .

A8.3. Rappels et définitions

A chaque étape du cycle géochimique d'un élément est associé un fractionnement isotopique entre le réactant et son produit, comme par exemple le sulfate et le sulfure :



Ce fractionnement est expliqué par les légères différences d'énergie de vibration et de rotation des molécules isotopiques : ainsi, dans le cas de réactions biocatalysées, les isotopes lourds tendent en général à enrichir le réactant relativement au produit qui s'enrichit en isotopes légers.

Tableau A8.1. Abondance terrestre moyenne des isotopes des éléments majeurs utilisés dans les sciences de la terre. (d'après Fritz et Fontes, 1980)

Elément	Isotopes	Abondance terrestre moyenne (%)	Commentaires
Hydrogène	¹ H	99,984	radioactif (t _{1/2} =12,35 ans)
	² H	0,015	
	³ H	10 ⁻¹⁴ à 10 ⁻¹⁶	
Carbone	¹² C	98,89	radioactif (t _{1/2} =5730 ans)
	¹³ C	1,11	
	¹⁴ C	≈10 ⁻¹⁰	
Oxygène	¹⁶ O	99,76	
	¹⁸ O	0,10	
Azote	¹⁴ N	99,340	
	¹⁵ N	0,366	
Soufre	³² S	95,02	
	³⁴ S	4,21	
Strontium	⁸⁶ Sr	9,86	
	⁸⁷ Sr	≈7,02	
Uranium	²³⁴ U	≈0,0056	radioactif (t _{1/2} =2,47.10 ⁵ ans)
	²³⁸ U	99,2740	radioactif (t _{1/2} =4,51.10 ⁹ ans)

A8.3.1. Définitions

Nous reprenons ici l'exposé de Fontes et Toulemont (1987).

Soient, dans une réaction, deux éléments chimiques parents A et B :



Soient V_1 et V_2 les vitesses de la réaction directe 1 et de la réaction inverse 2. L'effet isotopique peut-être défini de façon thermodynamique si et seulement si V_1 et V_2 sont égales.

La loi d'action de masse met en jeu les activités a :

$$\Pi_B a / \Pi_A a = K = \text{Cte paramétrique fonction de (T,P)} \quad (3)$$

Dans le cas des isotopes lourds, les concentrations sont suffisamment faibles pour que l'on puisse assimiler rapport isotopique et activités. On a alors :

$$\frac{R_B}{R_A} = \alpha = \text{Cte paramétrique (f(T,P))} \quad (4)$$

avec

$$R = \frac{\text{nombre d'atomes lourds}}{\text{nombre d'atomes légers}}$$

$$\Rightarrow R \approx \frac{\text{nombre d'atomes lourds}}{\text{nombre total d'atomes}} \quad (5)$$

α est le facteur de fractionnement isotopique de la réaction.

Pour des réactions à molécules monoatomiques, α est donc pratiquement identique à K et pour les réactions impliquant des molécules à n atomes, on a :

$$\alpha = K^{1/n} \quad (6)$$

A8.3.2. Notations

On caractérise en général la composition isotopique d'un élément par sa variation relative par rapport à un étalon standard. Comme toute mesure différentielle, elle est plus sensible et plus précise qu'une détermination absolue. On la note par δ et elle est exprimée en pour mille (‰).

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{étalon}}} \right) - 1 \quad (7)$$

Les étalons internationaux pour les isotopes étudiés sont :

- CDT (Canon Diablo Troilite) pour les isotopes du soufre (Jensen et Nakaï, 1962). Cette troilite (FeS), qui provient d'une météorite, présente théoriquement une composition isotopique proche de celle d'un soufre mantelique. On a :

$$R_{\text{CDT}} \approx 22,22 \quad (8)$$

- SMOW (Standard Mean Ocean Water) pour les isotopes de l'oxygène (Craig, 1961), on a :

$$R_{\text{SMOW}} = 1993,4 \pm 2,5 \cdot 10^{-6} \quad (9)$$

- PDB (Peede formation Belemnoid) pour les isotopes du carbone. Cet étalon correspond à un rostre de bélemnite de la formation de Pec Dec du Crétacé de la Caroline du Sud. On peut passer du SMOW au PDB par les formules suivantes qui permettent ainsi au PDB d'être utilisé comme étalon de la composition isotopique de l'oxygène (Friedman et O'Neil, 1977; in Matray, 1988) :

$$\delta_{\text{SMOW}} = 1,03086 \delta_{\text{PDB}} + 30,86 \quad (10)$$

$$\delta_{\text{PDB}} = 0,97006 \delta_{\text{SMOW}} - 29,94 \quad (11)$$

La combinaison de (4) et (7) donne :

$$\alpha = \frac{\delta_B + 1}{\delta_A + 1} \quad (12)$$

On utilise aussi le facteur d'enrichissement ε :

$$\varepsilon = \alpha - 1 \quad (13)$$

(12) et (13) , si $\delta \ll 1$ \Rightarrow $\varepsilon \approx \text{Ln } \alpha \approx \delta_B - \delta_A \quad (14)$

A8.3.3. Notion de système et effet de réservoirs

A8.3.3.1. Système ouvert

Dans ce cas, les réactants sont en quantité quasi infinie par rapport aux produits, alors :

$$\delta_B \approx \delta_A + \epsilon_{A-B} \quad (15)$$

A8.3.3.2. Système fermé

Ici, la réaction chimique affecte un nombre suffisant de molécules pour modifier de façon sensible la teneur en isotopes de l'ensemble du réservoir réactant. Dans ce cas, les concentrations C interviennent dans l'expression des équations réactives :

$$\delta(R_A C_A) = R_B \delta(C_A) \quad (16)$$

Pour $C = C_0$ et $R = R_0$ avec, $C/C_0 = f =$ fraction restante de réactant (17)

on a : $R_A = R_0 f (\alpha - 1)$ (18)

L'évolution de cette relation est décrite sous le nom de processus de Rayleigh (figure A8.1.).

En utilisant les notations δ et ϵ , avec $\bar{\delta} =$ composition isotopique moyenne, l'équation (18) devient :

$$\text{Ln} \left(\frac{\bar{\delta}_A + 1}{\delta_A^0 + 1} \right) \approx \epsilon \text{Ln}(f) \quad (19)$$

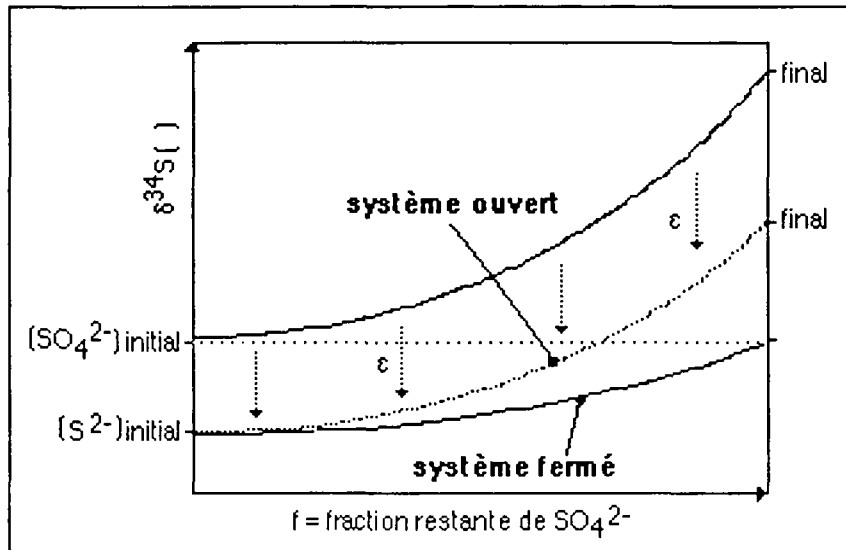
et si $\epsilon \ll 1$: $(\delta - \delta^0)_A = \epsilon \text{Ln}(f)$ (20)

Cette relation ne s'applique que si :

- le produit est thermodynamiquement isolé du contact du réactant au cours de sa formation (sinon il y a réhomogénéisation isotopique),
- le milieu est à chaque instant homogénéisé afin que la réaction n'affecte qu'une fraction aliquote⁽¹⁾ du réactant.

(1) Aliquote = qui est contenu un nombre entier de fois dans un tout

Figure A8.1. Processus de Rayleigh



Voici une autre relation utile : soit Δ la différence instantanée de composition isotopique entre le réactant et son produit (Δ est différent de ϵ).

La relation $f \bar{R}_A + (1-f) \bar{R}_B = R^0_A$ (21)

avec la relation (7), (21) donne :

$$f \bar{\delta}_A + (1-f) \bar{\delta}_B = \delta^0_A \quad (22)$$

avec, $\Delta = \bar{\delta}_A - \bar{\delta}_B$ (23)

on a $\Delta = \frac{\epsilon_{A-B} \text{Ln}(f)}{(1-f)}$ (24)

et si $\bar{\delta}_B \ll 1000$ alors $\Delta = \epsilon_{A-B}$
 si $\epsilon_{A-B} < 1$ alors $\Delta = 1000 \text{Ln}(\alpha_{A-B})$ (25)

L'expression $1000\text{Ln}(\alpha_{A-B})$ est souvent utilisée, car α_{A-B} est liée à la température (en Kelvin) par une relation de la forme:

$$1000\text{Ln}(\alpha_{A-B}) = a - bT^{-1} + cT^{-2} \quad (26)$$

où a , b et c sont des constantes d'ajustement spécifiques du système (Michelot, 1988).

A8.4. Généralité sur les biocatalyseurs

Les fractionnements isotopiques sont fonction d'une part de la vitesse à laquelle se fait la réaction chimique (effets cinétiques) et d'autre part du système dans lequel elle prend part, (effets réservoirs). De très nettes différences interviennent sur

les bilans massiques selon que le système est ouvert ou fermé sur les réactants et les produits.

On a vu qu'un fractionnement isotopique ne peut-être défini que si $V_1 = V_2$, lorsque le système n'évolue plus. Or les bioréactions sont marquées, à l'équilibre, par des processus irréversibles. On a alors des processus dits "cinétiques" par opposition aux processus thermodynamiques à l'équilibre. Les constantes paramétriques $f(T,P)$ définissant les vitesses de réaction à l'équilibre deviennent ainsi de véritables fonctions. Selon Fontes et Toulemont (1987), on ne peut que définir des domaines de variations pour de tels effets, à moins de considérer des conditions moyennes relativement constantes pour le système réactionnel étudié.

Par contre, on sait, que pour des raisons probables d'encombrement spatial, les biocatalyseurs sont adaptés à la prise en charge des molécules les plus légères, elles sont donc les plus communes. On aura donc un enrichissement préférentiel des réactants en isotopes lourds. Ces effets donnent lieu aux fractionnements isotopiques naturels les plus forts. Et c'est ainsi que l'on explique les fortes variations isotopiques naturelles enregistrées : environ 100 ‰ pour les teneurs en ^{13}C , ^{18}O et ^{34}S (Fontes et Toulemont (1987).

A8.5. Géochimie isotopie du soufre

La composition isotopique du soufre des divers composés naturels a fait l'objet de nombreuses recherches à la suite des travaux fondamentaux de H. G. Thode (Thode et Tudge, 1950; Allègre et *al*, 1967).

La forme la plus courante du soufre naturel est le sulfate SO_4^{2-} . Il connaît quatre isotopes stables dont les proportions sont les suivantes dans notre environnement (Krouse, 1980) :

^{32}S	95,02 %
^{33}S	00,75 %
^{34}S	04,21 %
^{36}S	00,02 %

En raison de cette répartition, on n'utilise que les isotopes 32 et 34 du soufre en matière de recherche isotopique sur l'environnement.

A8.5.1. Abondance et cycle du soufre

Le tableau A8.2. montre l'abondance des isotopes naturels du soufre dans divers constituants géologiques, ainsi que le cycle global naturel du soufre.

En général, plus l'élément géologique soufré aura subi dans son histoire une influence du "cycle sédimentaire", plus sera grande sa probabilité d'avoir un rapport isotopique $^{32}\text{S} / ^{34}\text{S}$ différent de 22.22 (Allègre et *al*, 1967).

A8.5.1.1. Les sulfates

Le sulfate marin actuel présente une grande homogénéité isotopique à l'échelle planétaire. Celle-ci résulte du régime permanent entre les entrées et les sorties dans le système marin - (rivières) & (évaporations, réduction et précipitations d'évaporites) - (Michelot, 1988). Leone et *al* (1987), ainsi que Longinelli (1988) ont compilé les données bibliographiques concernant les isotopes du soufre des sulfates marins et montrent par leur étude cette constance spatiale étonnante.

$$\delta^{18}\text{O} = +09,45 \pm 0,15 \text{ ‰ vs SMOW} \quad (27)$$

$$\delta^{34}\text{S} = +20,00 \pm 0,25 \text{ ‰ vs CDT} \quad (28)$$

A8.5.1.2. Les évaporites

D'après Michelot (1988), de nombreuses études (Nielsen, 1964; Thode et Monster, 1965; Holser et Kaplan, 1966; Holser, 1977; Claypool et al, 1980) montrent, d'une part, la relative homogénéité à l'échelle planétaire des teneurs isotopiques de sulfates évaporitiques de même âge et d'autre part leur forte variabilité temporelle. Devant ce constat, Allègre et al (1967) considèrent, en première approximation pour une époque donnée, que la valeur du rapport isotopique du soufre du sulfate océanique comme une deuxième constante fondamentale, la première étant la teneur originelle de 0 ‰ du CDT (figure A8.2.).

A8.5.1.3. Les sulfures

On peut distinguer deux types de sulfures :

les sulfures primaires :

Ils sont sous forme de minéraux sulfurés métalliques constitutifs des roches magmatiques ou des gaz volcaniques, et leur rapport isotopique est voisin de celui de l'étalon CDT qui est de 22,22 .

les sulfures secondaires :

Ils proviennent de la transformation des sulfures primaires au travers des cycles - érosion, sédimentation, métamorphisme - et de la réduction des sulfates. C'est pourquoi leur teneur isotopique reste très variable et en relation directe avec les réactants dont ils sont issus. On observe ainsi, dans des concrétions pyriteuses, des variations isotopiques pouvant aller de -47 à +70 ‰ (Bogdanov et al, 1971; Krouse, 1980).

Tableau A8.2. : Rapports isotopiques du soufre dans divers matériaux (d'après Zobell, 1963)

Description et origine du matériau	Rapports $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	
	Classement	moyenne
troilite (météoritique)	21,93-22,24	22,15
sulfures roches (mantelliques)	20,08-22,21	22,13
pyrite (diverses sources)	21,51-22,46	22,16
sulfures (sédimentaires)	21,28-23,20	22,49
Soufre natif (volcanique)	21,81-22,30	22,07
soufre natif (divers)	21,89-22,70	22,28
sulfates solides (gypse, anhydrite)	20,84-22,12	21,87
sulfate (marin)	21,70-21,80	21,76
sulfate aqueux (aquifères)	21,58-21,73	21,67
H ₂ S (eau minéral)	22,18-22,79	22,40
soufre organique	22,12-22,35	22,24

A8.5.2. Réduction des sulfates

Nous avons vu que dans le cas d'une biocatalyse, que le réactant est préférentiellement enrichi en isotopes lourds. Ainsi, le sulfate bioréduit est enrichi en ^{34}S et ^{18}O par les BSR (§ 2.4.4.). Michelot (1988) a fait une revue générale des enrichissements isotopiques au cours de la réduction des sulfates. Les ϵ^{34} cinétiques rapportés sont divers et inférieurs au ϵ^{34} théorique à l'équilibre qui est d'environ + 70 ‰ à 25°C (Sakai, 1968) (voir figure A8.3.). La gamme des valeurs naturelles s'étend de - 3 à + 46 ‰, la valeur la plus fréquente étant voisine de + 25 ‰ (Harrison et Thode, 1958; Kaplan et Rittenberg, 1964; Kemp et Thode, 1968; Michelot 1988). Rees (1973) explique, quant à lui, cette diversité par un schéma réactionnel en quatre étapes comportant autant de fractionnements (figure A8.4.). Le résultat final de cette réduction est à relier avec les rapports des vitesses de réaction qui sont fonctions des conditions ambiantes. Ainsi, un ϵ^{34} de - 3 ‰ peut-être obtenu si la concentration en sulfate de la solution est très faible, cette concentration constituant le facteur limitant de la transformation, l'étape A \leftrightarrow B régissant la cinétique globale.

Le facteur d'enrichissement en ^{18}O ne peut-être connu que par le ^{18}O restant dans le sulfate, car l'oxygène produit participe à la formation de CO_2 et/ou d' H_2O qui se mélange à ceux existant. L'eau étant le solvant de la réaction, cet ϵ^{18} est donc fonction de la teneur de l'eau en ^{18}O (Mizutani et Rafter, 1973).

Le rapport $\epsilon^{34}\text{cin.}/\epsilon^{18}\text{cin.}$ correspond pratiquement à la pente d'une droite, dite alors droite de réduction, dans un diagramme $\delta^{34}\text{S}$ versus $\delta^{18}\text{O}$. Ce rapport est variable mais il est le plus souvent voisin de quatre (figure A8.5.) (Rafter et Mizutani, 1967; Mizutani et Rafter, 1969 et 1973).

Dans le cas du gisement d'hydrocarbures de "High Prairie" Krouse (1977) a montré que, bien qu'une forte biodégradation des sulfates ait été mise en évidence, le $\delta^{34}\text{S}$ de ces sulfates ne correspondait pas à la théorie, il est beaucoup plus faible. Krouse a expliqué cet état "anormal" au moyen d'un système complètement ouvert avec un réservoir infini de SO_4^{2-} . Cet effet masque alors complètement le ϵ^{34} biocatalysé.

A8.5.3. Précipitation du sulfate

Le sulfate solide est légèrement enrichi en isotopes lourds par rapport au sulfate aqueux. Au cours de la précipitation du sulfate, quelque soit sa forme cristalline du sulfate solide formé, on observe une droite de pente 0,5 dans un diagramme $\delta^{34}\text{S}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ où sont représentées les teneurs isotopiques du sulfate aqueux restant et du sulfate solide formé (Holster et Kaplan, 1966, Fontes et Toulemont, 1987) (cf figure A8.5.).

A8.5.4. Mélange isotopique en phase aqueuse appliqué aux espèces sulfurées

Nous savons que la phase aqueuse contient essentiellement les espèces sulfurées suivantes : H_2S , HS^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , KSO_4^- , $NaSO_4^-$; les autres espèces $CaSO_4$, $MgSO_4$, polysulfures en particulier peuvent être négligées. Ainsi la composition isotopique totale des espèces sulfurées en solution ($\delta\Sigma S$) s'écrit :

$$\delta\Sigma S = (\delta_{H_2S} \cdot x_{H_2S}) + (\delta_{HS^-} \cdot x_{HS^-}) + (\delta_{SO_4^{2-}} \cdot x_{SO_4^{2-}}) + (\delta_{S^{2-}} \cdot x_{S^{2-}}) + (\delta_{HSO_4^-} \cdot x_{HSO_4^-}) + (\delta_{KSO_4^-} \cdot x_{KSO_4^-}) + (\delta_{NaSO_4^-} \cdot x_{NaSO_4^-}) \quad (30)$$

où δ_i représente la composition isotopique de l'espèce sulfurée i , et x_i sa fraction molaire par rapport au soufre total dissous ($\sum x_i = 1$).

Figure A8.2. : Evolution schématique des teneurs en isotopes lourds du sulfate marin au cours des temps géologiques. Les nombres indiquent les âges en millions d'années depuis le présent (D'après Claypool et al, 1980; Michelot, 1988).

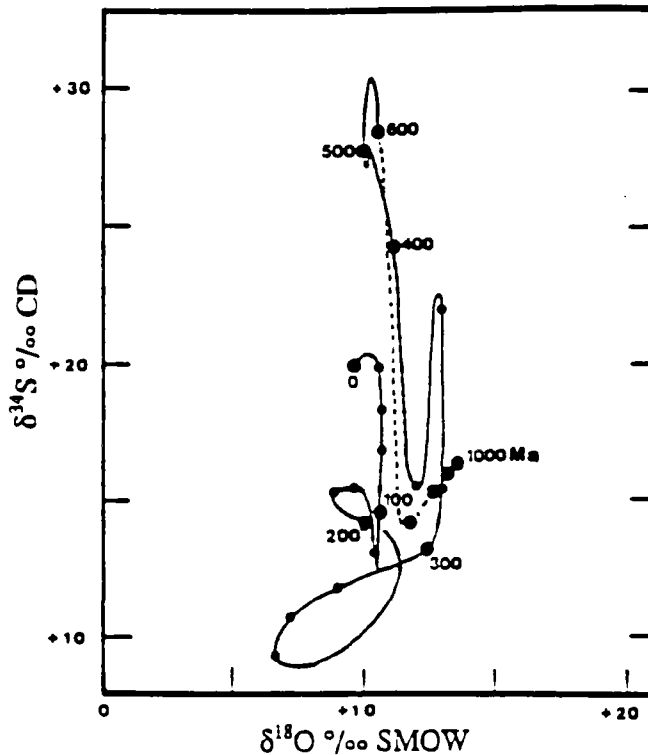
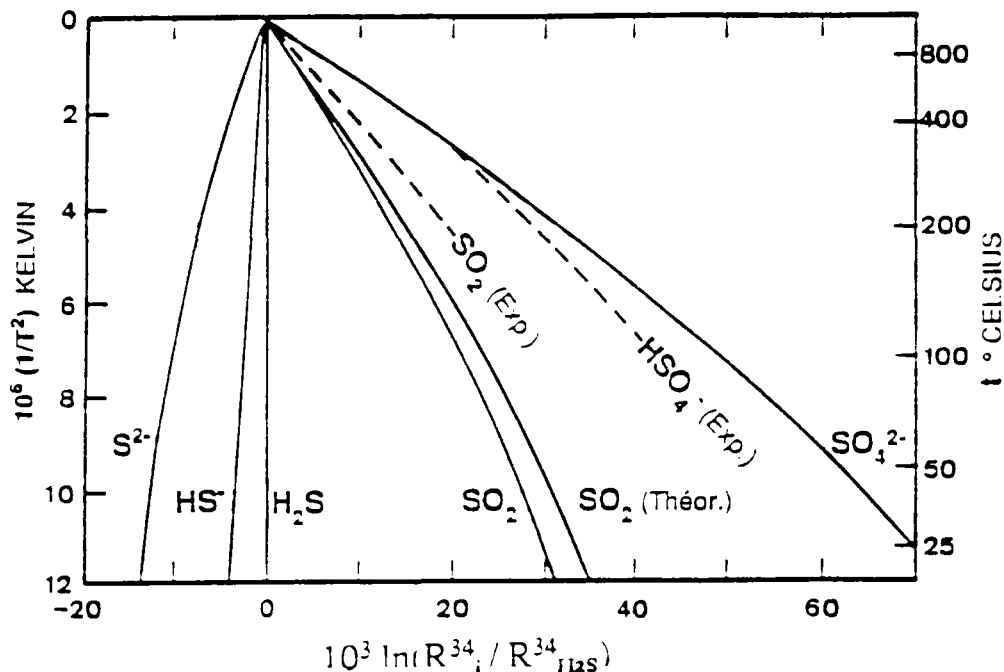


Figure A8.3. : Facteurs de fractionnement en ^{34}S des différentes espèces du soufre par rapport à H_2S (gaz ou aqueux)
 (D'après Sakai, 1968; Thode et al, 1971; Robinson, 1973; Pearson et Rightmire, 1980; Michelot, 1988).



En posant : $\delta_i = \delta_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_i$ (31)

Où Δ_i représente le facteur d'enrichissement isotopique relatif entre l'espèce sulfurée i et H_2S , on a :

$$\delta \Sigma \text{S} = \delta_{\text{H}_2\text{S}} \Sigma x_i + \Sigma \Delta_j x_j = \delta_{\text{H}_2\text{S}} + \Sigma \Delta_j x_j$$

et on peut écrire :

$$\delta_i = \delta \Sigma \text{S} + \Delta_i - \Sigma \Delta_j x_j$$
 (32)

Avec $j = \text{HS}^-, \text{S}^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{HSO}_4^-, \text{KSO}_4^-, \text{NaSO}_4^-$.

Ainsi la composition isotopique d'une espèce i dans un système aqueux clos est contrôlée par :

- l'enrichissement isotopique relatif des divers espèces j : Δ_j
- les diverses fractions molaires des espèces sulfurées : x_j
- la composition isotopique globale des espèces sulfurées en solution : $\delta \Sigma \text{S}$

A8.5.5. Stabilité isotopique du soufre

Sakai (1968), Ohmoto (1972) et Rye et Ohmoto (1974) montrèrent que le fractionnement isotopique entre les espèces soufrées en solution et les sulfures minéraux (selon les mêmes principes) est influencé par la température, le pH des solutions et l'activité de l'oxygène ($fO_2 =$ fugacité de l'oxygène) .

L'ordre relatif d'enrichissement en ^{34}S est :

- Sulfates \gg $H_2S \approx$ sulfures minéraux $>$ S^{2-}
- $^{32}S/^{34}S_{(SO_4)} \ll ^{32}S/^{34}S_{(HS^-)} < ^{32}S/^{34}S_{(S^{2-})}$

Ainsi :

- dans un domaine (fO_2 , pH) où H_2S est l'espèce soufrée prédominante, les sulfures minéraux précipitant auront un δ_S semblable au $\Sigma\delta_S$;
- tandis que dans un domaine (fO_2 , pH) où les sulfates représentent l'espèce prédominante, les sulfures, s'ils existent, auront une valeur δ_S beaucoup plus petite que la valeur de $\Sigma\delta_S$;
- et enfin, dans un domaine où S^{2-} prédomine, les sulfures minéraux s'ils existent auront un δ_S légèrement supérieur au $\Sigma\delta_S$.

En conséquence, dans une région avec une espèce fortement prédominante, c'est-à-dire où :

$$X_{H_2S} > 0.99 ; X_{SO_4^{2-}} > 0.99 ; \text{ ou } X_{S^{2-}} > 0.99 ,$$

une variation du pH et/ou de la fugacité de l'oxygène n'affectera pas la composition isotopique des minéraux. Alors que dans une région où plusieurs espèces sont en proportions importantes, une légère variation du pH ou de fO_2 suffira à provoquer un fractionnement isotopique d'ordre purement chimique.

La composition isotopique d'une espèce soufrée en solution, en équilibre avec une phase solide, dépend donc du fractionnement isotopique avec cette phase et :

- + de l'enrichissement isotopique relatif des divers espèces ,
- + des diverses fractions molaires des espèces soufrées ,
- + de la composition isotopique globale des espèces soufrées en solution, $\Sigma\delta_S$,
- + des diverses constantes d'équilibres, K , dépendantes elles-mêmes de la température et de la pression ,
- + des coefficients d'activités des espèces ,
- + de la fugacité de l'oxygène (fO_2) ,
- + du pH,
- + et de la molarité en cations métalliques (M_{K^+} , M_{Na^+} , ...) .

Figure A8.4. : Etapes majeures de la réduction des sulfates.
 Les coefficients d'enrichissement au cours de chaque étape sont indiqués.
 (d'après Rees, 1973; Pierre, 1982; Michelot, 1988).

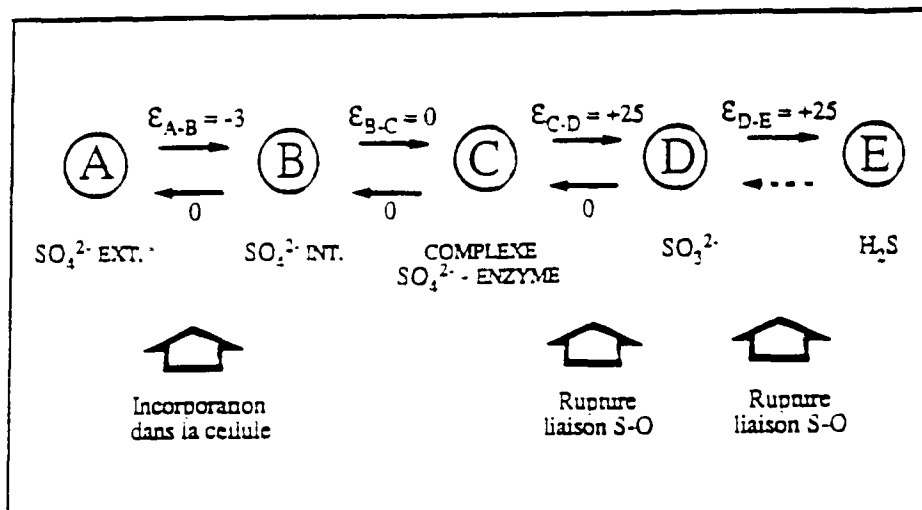
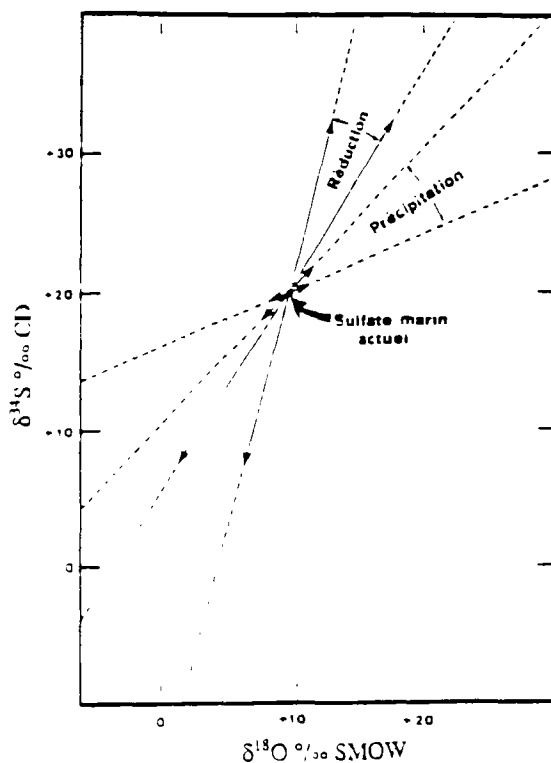


Figure A8.5. : Evolution des teneurs en isotopes lourds d'un sulfate sous l'effet de la réduction ou d'une précipitation de sulfate solide.
 Sont représentés les domaines moyens des compositions du sulfate restant sous l'effet des mécanismes.
 (d'après Fontes et Michelot, 1983; Michelot, 1988).



A8.6 Isotopes stables des carbonates $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Les carbonates sont parmi les constituants majeurs des stockages de gaz naturel, que le réservoir soit carbonaté ou siliceux. La solubilité de la calcite minérale est en général extrêmement sensible aux variations de pH, et ce minéral joue donc un rôle important dans l'historique d'un aquifère. Les isotopes du carbone sont le ^{12}C (98,89 %), le ^{13}C (1,11 %) et le ^{14}C ($\approx 10^{-10}$ %).

Une des techniques actuelles pour évaluer les équilibres géochimiques dans le système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CaMgCO}_3$ consiste à mesurer les teneurs isotopiques en ^{13}C et ^{18}O des carbonates totaux dissous (HCO_3^-).

A8.6.1. Les espèces du carbone

Le carbone inorganique total dissous (CITD) est défini comme suit:

$$\text{CITD} = \Sigma (\text{H}_2\text{CO}_3^\circ, \text{CO}_{2g}, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{CaHCO}_3^+, \text{MgCO}_3^+ \dots) \quad (33)$$

Il provient essentiellement de la dissolution de CO_2 gazeux et/ou de carbonates solides (calcite, dolomie, sidérite ...). La teneur isotopique du CITD est donc essentiellement fonction du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_{2g} et/ou du $\delta^{13}\text{C}$ du carbonate minéral source. Elle peut aussi être modifiée par des interactions avec les sédiments en contact direct avec le solvant aqueux (Carothers et Kharaka 1979).

A8.6.2. Géochimie isotopique du carbone

Les mesures isotopiques du carbone sont réalisées soit sur le rapport des isotopes stables $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$, soit sur la teneur en ^{14}C radioactif pour les études de datation. Le ^{14}C n'existe que dans les sédiments récents. Sa teneur est nulle dans les roches des milieux qui nous intéressent. Dans la nature, les sources majeures de carbone (en excluant les sources mantelliques) sont les dépôts organiques, l'atmosphère et les dépôts carbonatés. Le fractionnement isotopique et la complexité des réactions chimiques liées à la dégradation de la matière organique font que la gamme de $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 qui en résulte est importante (environ de -35 à +30 ‰) (Galimov, 1975) (cf figures A8.6. et A8.7.).

La composition isotopique du carbone dissous est déterminée par les échanges isotopiques intervenant dans le système carbonaté, ainsi on obtient les facteurs de fractionnement entre les composés carbonés en fonction de la température :

+ dans le système $\text{CO}_{2g}/\text{HCO}_3^-_{\text{aq}}$ on a (Mook et al, 1974) :

$$1000 \ln \alpha_{\text{A-B}} = 9552 T^{-1} - 24,10, \quad (34)$$

soit un fractionnement de 7,95 ‰ à 25°C ;

+ dans le système $\text{HCO}_3^-_{\text{aq}}/\text{CO}_3^{2-}_{\text{calcite}}$ on a (Emrich et al, 1970) :

$$1000 \ln \alpha_{\text{A-B}} = -4232 T^{-1} + 15,10, \quad (35)$$

soit un fractionnement de 0,90 ‰ à 25°C ;

+ le fractionnement isotopique entre CO_2g et CO_3^{2-} calcite décroît lorsque la température augmente (Bottinga, 1968) :

$$1000 \ln \alpha_{A-B} = -2988 (10^3 T^{-2}) + 7666T^{-1} - 2,4612, \quad (36)$$

soit un fractionnement de -10,38 ‰ à 25°C ;

+ dans les systèmes bien mélangés, c'est le cas des Stockages, les échanges isotopiques de l'oxygène entre le CO_2g et H_2O sont rapides et dans ces conditions, l'échange isotopique entre le CO_2g et HCO_3^-aq doit l'être aussi (Truesdell et Hulston, 1980) .

Carothers et Kharaka (1979) ont fait une revue générale de la bibliographie. : Leur conclusion est qu'elle était pauvre en données sur le $\delta^{13}\text{C}$ du CITD dans les aquifères de gisements d'hydrocarbures. Nakai (1960) a analysé la composition isotopique du CITD, du CO_2 et du CH_4 dans les gisements de gaz naturel peu profonds au Japon. Il a constaté un enrichissement en ^{13}C dans le CITD d'environ +70 ‰ par rapport au méthane et il a attribué cet écart important à une fermentation bactérienne de la matière organique. Bailey et al (1973) donnent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du CITD d'environ -25 ‰ dans les eaux de formation du gisement d'huile de Saskatchewan (Canada) . Galimov (1975) donne des teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 associé au méthane provenant d'un gisement d'huile profond en Italie égales à environ -8,2 ‰ , ce qui correspond à l'équilibre théorique avec le $\delta^{13}\text{C}$ du CH_4 trouvé (-45,1 ‰).

Carothers et Kharaka (1979) ont procédé à l'étude de 75 échantillons d'eau provenant de gisements d'huile et de gaz aux Etats-Unis. Ils concluent que pour les gisements peu profonds (< 80°C), les faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du HCO_3^- enregistrées (< -10 ‰) dans ces eaux proviennent de la réduction du SO_4^{2-} qui résulte de la dégradation bactérienne de la matière organique :



En, effet cette matière organique a un $\delta^{13}\text{C}$ d'environ - 25 ‰ et le bicarbonate produit donne alors des $\delta^{13}\text{C}$ d'environ - 20 ‰ . Les fortes valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ (>10 ‰) du HCO_3^- de ces eaux sont expliquées par 3 mécanismes proposés pour les enrichir en ^{13}C à partir des carbonates minéraux et/ou du CO_2 gazeux. Les mécanismes sont :

1. une mise en solution puis une précipitation de carbonates minéraux avec perte de CO_2 et un enrichissement en ^{13}C du carbonate dissous restant (Deines et al, 1974; Nakai et al, 1975) ;
2. un rééquilibrage isotopique entre le CO_2 et le CH_4 (Murata et al, 1969) ;
3. un échange isotopique entre le CO_2 et le CH_4 produit par la fermentation d'acides moléculaires légers ou par la réduction du CO_2 par les bactéries méthanogènes (Claypool et Kaplan, 1974) .

Figure A8.6. : Variations des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du HCO_3^- d'eaux de gisements d'hydrocarbures (d'après Carothers et Kharaka, 1979; Fuex, 1977).

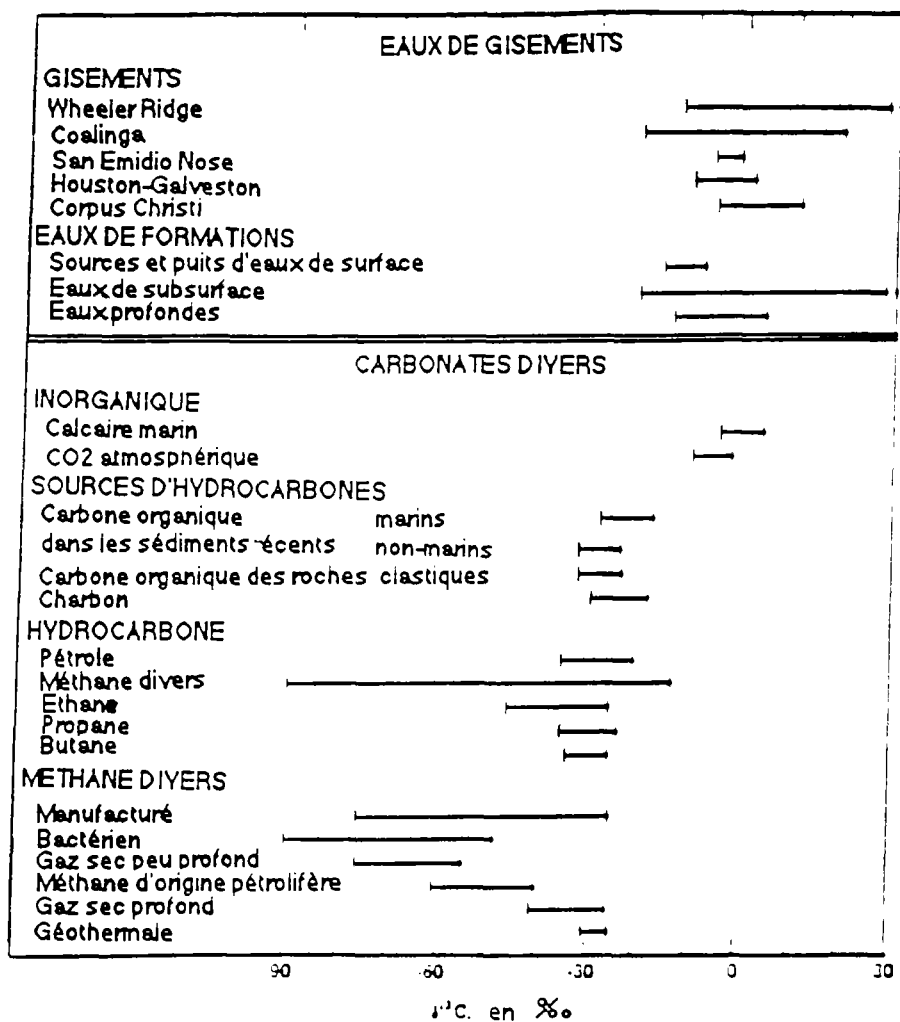
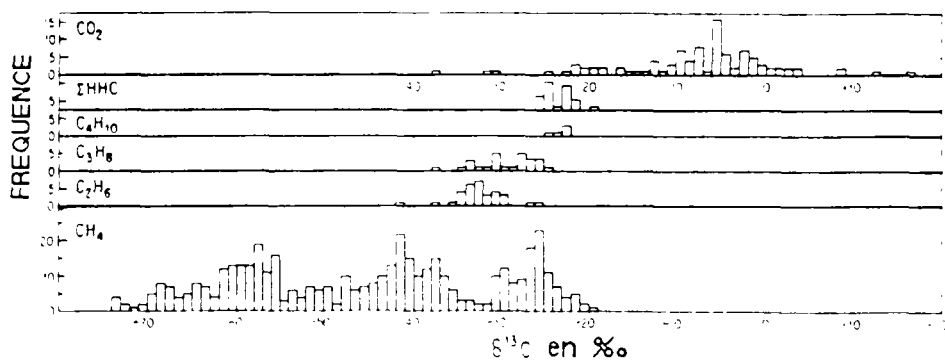


Figure A8.7 : Composition isotopique du carbone de gaz naturels. (D'après Deines, 1980).



A8.7. Application aux Aquifères de Floride et du Texas

Pearson et Rightmire (1980) donnent l'exemple intéressant de deux aquifères sur lesquels une étude sur les composés soufrés dissous (SO_4^{2-} , HS^- et H_2S_d) a été réalisée en 1974. Nous allons décrire la démarche qu'ils ont employée.

A8.7.1. Aquifère de Floride

Cet aquifère d'âge Eocène est proche de la surface. Il est alimenté au niveau des zones d'affleurement centrales et se déverse sur les côtes atlantique et du Golfe de Mexico. La distribution des sulfates est normale : les plus faibles concentrations en SO_4 (< 100 mg/l) se situent au niveau des zones de recharge et les plus fortes concentrations (> 500 mg/l) sont plus profondes et on les trouve jusqu'aux zones de décharge côtières .

Les auteurs identifient l'origine du sulfate de ces eaux à partir de deux diagrammes. Sur la figure A8.8. (SO_4 / Cl versus SO_4), on constate l'existence :

- + de deux pôles :
 - 1 pôle de minimum en SO_4 et en SO_4/Cl correspondant à la zone de recharge,
 - 1 pôle de minimum en SO_4/Cl et de maximum en SO_4 correspondant à une composition d'eau de mer.
- + d'un groupe d'eaux qui s'aligne selon une droite correspondante à un gradient en SO_4 et SO_4/Cl . Cette droite est caractéristique d'une mise en solution du gypse sédimentaire et elle définit ainsi une droite de mélange entre des eaux plus ou moins diluées.
- + d'un groupe d'eaux correspondant à un mélange entre cette droite caractérisant les fluides gypseux et le pôle marin. Ce groupe correspond aussi aux eaux les plus sulfureuses.

Sur la figure A8.9. (SO_4 versus $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$), on constate l'existence d'une courbe de mélange cette fois-ci entre un pôle sulfureux et un pôle non sulfureux.

Les auteurs en concluent :

- + le sulfate aqueux dans la zone de recharge est issu d'eaux météoriques ;
- + l'augmentation des concentrations en sulfate dans l'aquifère en s'éloignant de la source météoritique est due à la mise en solution de minéraux évaporitiques (gypse), avec en plus un mélange avec l'eau de mer à proximité des côtes ;
- + les sulfures dissous résultent de la bioréduction des sulfates, ce qui explique l'enrichissement constaté en ^{34}S sur ces sulfates .

A8.7.2. Aquifère d'Edwards (Texas central)

Cet aquifère constitue une des ressources en eau les plus importantes de la région. En s'approfondissant, il passe brutalement en conditions réductrices et il montre un gradient régulier de concentrations en sulfate et sulfures (H_2S). Plus profondément, il fait l'objet d'une exploitation de gisements d'hydrocarbures liquides et gazeux. Ces gisements sont associés à des fluides très salés ($> 100 \text{ g/l}$) et des concentrations en H_2S supérieures à 200 mg/l . L'ensemble des sulfures H_2S montre une grande homogénéité isotopique en ^{34}S .

En adoptant la même démarche que précédemment on obtient les deux figures A8.10. et A8.11 et après leur examen les auteurs en concluent que :

- + La teneur en ^{34}S du SO_4 dans la partie oxydée supérieure de l'aquifère suggère qu'une grande partie du sulfate a une origine météorique.
- + Par contre, le $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ dans les zones réductrices de l'aquifère montre que le sulfate associé provient de la mise en solution d'évaporites minérales, et l'absence d'échantillons enrichis en ^{34}S par rapport à ces évaporites démontre la quasi-inexistence de bioréduction des sulfates.
- + D'après les mesures isotopiques sur les sulfures H_2S (non représentées ici), il semble que cet H_2S se soit formé rapidement car il n'est pas à l'équilibre isotopique avec le sulfate. Il semble qu'il soit originaire d'une source plus profonde et qu'il migre actuellement lentement vers la surface.

Figure A8.8. : Diagramme du rapport sulfate sur chlorure en fonction des concentrations en sulfate.
 Aquifère de Floride
 (D'après Pearson et Rightmire, 1980).

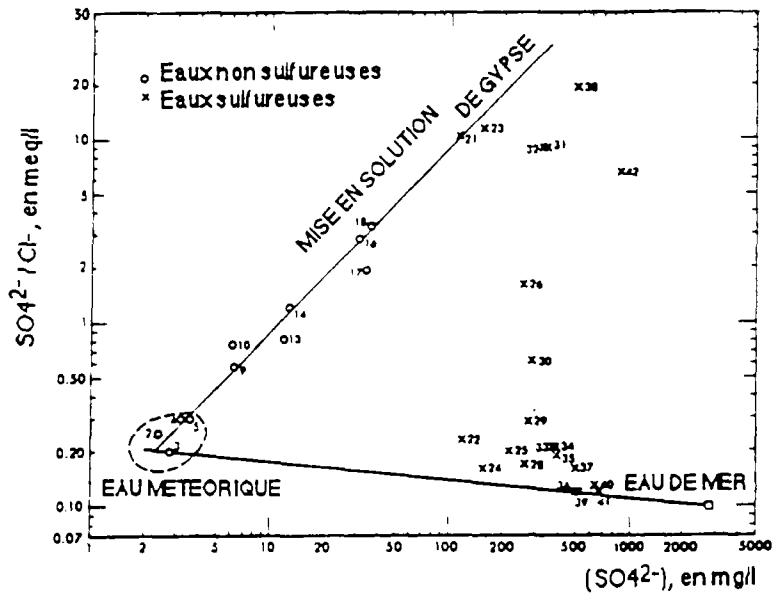


Figure A8.9. : Diagramme de la composition isotopique du sulfate en fonction des concentrations en sulfate.
 Aquifère de Floride
 (D'après Pearson et Rightmire, 1980).

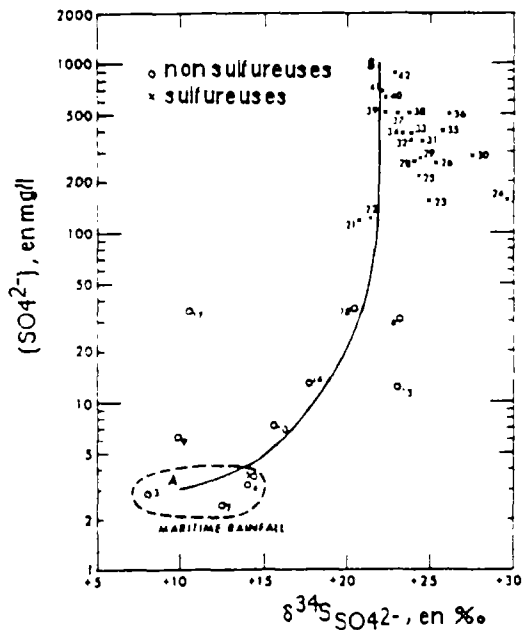


Figure A8.10. : Diagramme du rapport sulfate sur chlorure en fonction des concentrations en sulfate.
 Aquifère d'Edwards
 (D'après Pearson et Rightmire, 1980).

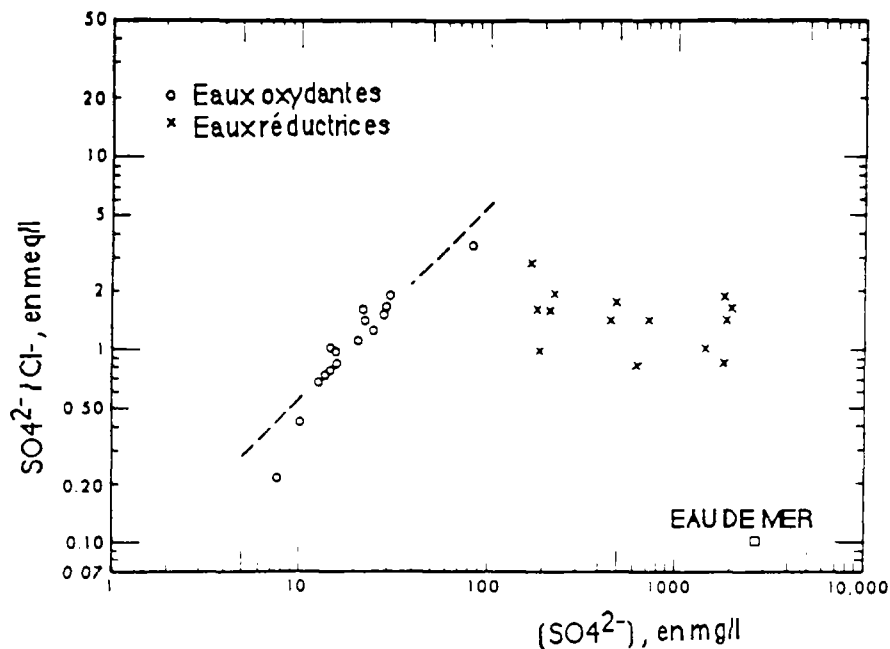
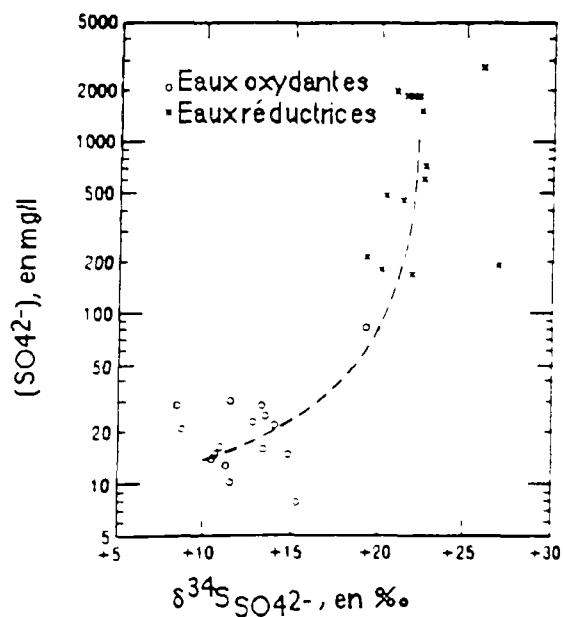


Figure A8.11. : Diagramme de la composition isotopique du sulfate en fonction des concentrations en sulfate.
 Aquifère d'Edwards
 (D'après Pearson et Rightmire, 1980).



ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION DES ESPÈCES SOUFRÉES ET DE LA FORMATION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS LES STOCKAGES DE GAZ NATUREL EN AQUIFÈRE

L'examen des bilans gaz au sortir des stations de stockage de gaz naturel en aquifère montre que le gaz est souvent suffisamment sulfuré pour nécessiter son traitement, mais que la production d'hydrogène sulfuré reste toutefois marginale à l'échelle des volumes mis en jeu. Après avoir adopté une démarche géochimique pluridisciplinaire, réalisé un programme analytique et développé des outils spécifiques, nous proposons un modèle de formation de l'hydrogène sulfuré. Il est basé sur l'équilibre eau-gaz et une production de sulfures en solution. On oppose une zone centrale désulfurée par l'injection de gaz non sulfuré et acide à une périphérie riche en eau sulfurée où les mélanges sont importants. Le phénomène chimique majeur observé est une carbonatation des eaux qui résulte de la dissolution du dioxyde de carbone injecté ainsi que des carbonates solides, et de l'oxydation anaérobie du méthane injecté. Les paramètres actifs dans la production d'hydrogène sulfuré sont essentiellement les concentrations en sulfures, sulfates et alcalins dans l'eau, les teneurs en dioxyde de carbone et oxysulfure de carbone dans le gaz injecté, les saturations de l'eau en carbonates solides et sulfures de fer, les activités des bactéries sulfato-réductrices, méthanogènes et méthanotrophes, ainsi que les conditions originelles, acido-basiques, rédox, les températures et les pressions régnantes dans le milieu. Une synthèse isotopique montre aussi que les sulfates jurassiques du Bassin parisien sont affiliés à un sulfate triasique, que les sulfures naturels proviennent de la bioréduction fossile de ces sulfates, et comment les carbonates dissous sont enrichis en carbone 13 dans la zone exploitée par le gaz injecté.

Mots clés : Aquifère, stockage de gaz, hydrogène sulfuré, géochimie, isotopie, bactériologie, anaérobiose, calcul thermodynamique, prélèvement, Bassin de Paris.

STUDY OF SULFUR SPECIES DISTRIBUTION AND HYDROGEN SULFID PRODUCTION IN NATURAL GAS AQUIFER STORAGE

Observations of natural gas quality withdrawn from natural gas aquifer storages often shows that desulfuration is needed but that hydrogen sulfid production is marginal compared to volumes. After adopting a geochemical and pluridisciplinal approach, realising an analytical program and performing specific tools development, we propose a hydrogen sulfid formation model. Based on gas-water equilibrium and dissolved sulfur production, this model opposes a central area, desulfurized by acid but non-sulfurous gas injection to a peripheric area, enriched in sulfurous water and where mixing phenomenons are important. The major geochemical observation consists in storage water carbonatation, methane oxidation. Active parameters in the hydrogen sulfid production are essentially sulfurs, sulfates and alkaline ions water concentrations, carbon dioxide and carbon oxysulfur gas contents, solid carbonates and ferrous iron water saturations, sulfate-reducing, methanogenic and methanotrophic bacterial activities, as well as acid, temperature, pressure and redox conditions in the medium. An isotopic synthesis also shows that jurassic sulfates of the parisian Basin are affiliated to a triassic sulfate, that dissolved natural sulfurs originate from the fossile bioreduction of those sulfates, and how dissolved carbonates in the gas exploited areas are carbon 13 enriched.

Key words : Aquifer, gas storages, hydrogen sulfid, geochemistry, isotopes, bacteria, anaerobic, thermodynamic calculations, sampling, parisian Basin.

Centre de Géologie de l'Ingénieur

*École Nationale Supérieure des Mines de Paris
60, boulevard Saint-Michel - 75272 Paris cedex 06
Tél : (1) 40.51.91.62, Fax : (1) 43.26.36.56*

*École Nationale des Ponts et Chaussées
La Courtine Central 2, 93167 Noisy-le-Grand cedex
Tél : (1) 43.04.40.98, Fax : (1) 43.05.83.06*