



HAL
open science

Hétérogénéités compositionnelles dans les réservoirs de gaz acides : compréhension et modélisation du rôle d'un aquifère actif

Estelle Bonnaud

► **To cite this version:**

Estelle Bonnaud. Hétérogénéités compositionnelles dans les réservoirs de gaz acides : compréhension et modélisation du rôle d'un aquifère actif. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0032 . pastel-00752403

HAL Id: pastel-00752403

<https://pastel.hal.science/pastel-00752403>

Submitted on 15 Nov 2012

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.

École doctorale n°398 : Géosciences et Ressources naturelles

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Hydrologie et Hydrogéologie quantitatives"

présentée et soutenue publiquement par

Estelle BONNAUD

29 juin 2012

Hétérogénéités compositionnelles dans les réservoirs de gaz acides.

Compréhension et modélisation du rôle d'un aquifère actif.

Directeur de thèse : **Vincent LAGNEAU**

Co-encadrement de la thèse : **Daniel DESSORT**

Jury

M. Bernard GUY, Professeur, École des Mines de Saint Etienne

M. François ROURE, Professeur, IFP énergies nouvelles

M. Jacques PIRONON, Directeur de recherche, CNRS

Mme Cécile BOESINGER Ingénieur, TIGF

M. Pierre CHIQUET, Ingénieur, TOTAL

M. Vincent LAGNEAU, Maître de recherche, Mines ParisTech

M. Daniel DESSORT, Ingénieur, TOTAL

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Résumé

La présence d' H_2S dans un gisement est un important facteur de dévalorisation économique, c'est pourquoi connaître sa concentration et sa distribution est capital pour optimiser toutes les étapes de l'exploration à la production d'un champ. Ces dernières années, de nombreuses études ont ainsi été réalisées afin de comprendre tous les processus responsables de sa formation et de son élimination.

Dans les conditions de pression et température spécifiques aux réservoirs, l' H_2S est de loin, beaucoup plus soluble que les hydrocarbures et autres gaz. Le lessivage préférentiel de l' H_2S pourrait alors expliquer la création d'hétérogénéités compositionnelles au cours du temps. L'objectif de la thèse est d'illustrer et quantifier ce processus à l'aide de simulations numériques réalisées avec Hytec, logiciel couplé géochimie-transport diphasique développé par Mines ParisTech.

Le lessivage préférentiel de l' H_2S est contrôlé par : la solubilité différentielle des gaz qui modifie les quantités relatives de chacun des gaz à proximité de l'aquifère ; le transport aqueux qui exporte les gaz dissous et améliore ainsi la dissolution des gaz sur le long terme ; le transport gazeux qui renouvelle les gaz dissous à l'interface et étend le lessivage du gaz à toute la structure ; les caractéristiques d'un réservoir (type d'aquifère, hétérogénéité des perméabilités).

Afin de vérifier que le modèle numérique Hytec décrit correctement, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, le lessivage des gaz par un aquifère actif, nous avons tout d'abord testé la validité de notre modèle sur une solution analytique. Ensuite, à l'aide de simulations 2D schématiques (sections verticales rectangulaires), nous avons étudié les différents processus qui contrôlent l'appauvrissement préférentiel de l' H_2S . Pour finir, nous avons modélisé des cas plus proches de la réalité géologique, en regardant l'effet de la surface de contact et des hétérogénéités de structure.

Les résultats de simulation montrent que la dissolution préférentielle de l' H_2S dans un aquifère actif engendre en effet, un gradient de concentration initié à l'amont (zone appauvrie en gaz acide) vers l'aval de l'aquifère. L'étude de sensibilité a permis de mettre évidence le rôle prépondérant de la vitesse de l'aquifère sur le taux d'évacuation de l' H_2S , à condition que le transport diffusif gazeux assure le renouvellement des gaz dissous à l'interface. Nous avons d'autre part, noté l'importance de la surface spécifique de contact. En effet, plus le rapport de la hauteur de la colonne de gaz sur la longueur de l'interface est faible, plus le balayage au sein du réservoir est efficace.

Abstract

The H₂S occurrence in gas reservoirs is an important factor of economic depreciation. Thus, the knowledge of its content and distribution is a critical parameter when planning field development. Over the last years, several studies have been conducted to understand the mechanisms responsible for the presence and the removal of this gas.

Under typical reservoirs conditions of pressure and temperature, H₂S is far more soluble than hydrocarbons and other gases. It is possible to imagine a preferential leaching of H₂S over time explaining the creation of compositional heterogeneities. The thesis aims at illustrating and quantifying this process based on numerical simulations performed with the two-phase transport and geochemical software Hytec, developed by Mines ParisTech (France).

This preferential leaching of H₂S may be controlled by: Differential solubility of gases, which changes the relative amounts of each gas near the gas-water contact (GWC); Contact with an active aquifer, which can export the dissolved gases thus enhancing dissolution on the long-term; Diffusional transport in the gas phase, which transfers the compositional anomalies farther from the gas-water contact; Geological parameters (type of aquifer, permeability heterogeneities) which can modify the transport scenario.

To verify that the software Hytec correctly describes the preferential leaching of H₂S by an active aquifer, the validity of our model has been first tested with an analytical solution. Then, using 2D schematic simulations (vertical rectangular sections), the different processes that control the preferential depletion of H₂S have been studied. Finally, the more realistic cases, (geologically), have been done to study the effect of the contact surface and structural heterogeneities.

The simulation results show that the preferential dissolution of H₂S in an active aquifer creates a gradient of concentration, along a line from the entry point at the level of gas water contact (area most depleted) to the top of the reservoir downstream of the aquifer (area less affected by leaching). A sensitivity study helped highlight the crucial role of the water flow velocity in the aquifer on the rate of removal of H₂S. Moreover, simulations show the importance of the height to length ratio of gas column at the interface on the leaching efficiency of H₂S: the higher the GWC surface, the greater the rate of gas removal. This parameter has a huge impact on the creation of compositional heterogeneities.

Remerciements

Je suis très reconnaissante envers Vincent, qui a accepté de prendre cette thèse en cours de route, pour sa patience, ses conseils avisés et ses encouragements. Ce travail n'aurait tout simplement pas existé sans Daniel Dessort qui a eu l'idée de faire cette étude. Je remercie également Cécile Pabian Goyheneche et Pierre Chiquet pour leur soutien ainsi que leurs précieux conseils tout au long de ces années de thèse.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres de mon jury de thèse d'avoir accepté et pris le temps d'évaluer et commenter mon travail : Bernard Guy, président du jury, François Roure et Jacques Pironon, rapporteurs et Cécile Boesinger, examinatrice.

Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont aidée : Efrain Zapata, Marielle Inizan et Fabrice Cantin, pour leurs connaissances concernant le réservoir étudié, François Montel et Patrick Gouel pour leurs conseils en thermodynamique. Je remercie également Hélène Beucher et Didier Renard pour leur disponibilité et leur aide en géostatistique.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble de l'équipe hydrodynamique et réaction qui m'a accueillie chaleureusement. Si vous avez besoin de refaire un stock de thé...

Une pensée spéciale pour mes co-bureaux : Eric, Noé, Majda, et Aurélie pour nos échanges scientifiques mais aussi sur la vie.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux que j'ai côtoyés à Pau lors de mon passage au centre CSTJF : Fernanda, Florent, Marie et Erkan.

Je remercie aussi les personnes avec qui j'ai partagé de très bons moments à Fontainebleau : Anne, Anne-Edwige, Rose, Aurélie, Élise, Nelly, Noelia, Majda, Benjamin, Sarah, Olivier, et tous les autres.

Petite dédicace à tous mes amis d'antan avec qui il est toujours plaisant de se retrouver.

Enfin, je tiens plus que tout, à remercier ma famille ainsi que Clément qui ont toujours été présents pour m'encourager et me conseiller. Et merci à Skype qui m'a permis de suivre toutes les aventures de mon Corto.

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. FACTEURS RESPONSABLES DE L'ORIGINE ET DE LA DISTRIBUTION DU SULFURE D'HYDROGÈNE DANS UN RÉSERVOIR.....	5
1.1 PROCESSUS À L'ORIGINE DE L'H ₂ S.....	5
1.1.1 <i>La réduction bactérienne des sulfates.....</i>	5
1.1.2 <i>Le craquage thermique.....</i>	6
1.1.3 <i>La réduction thermique des sulfates.....</i>	6
1.2 PARAMÈTRES CONTRÔLANT LA FORMATION DU SULFURE D'HYDROGÈNE.....	7
1.2.1 <i>Disponibilité des sulfates dissous.....</i>	7
1.2.2 <i>Types d'hydrocarbures réactifs.....</i>	9
1.2.3 <i>Catalyseurs.....</i>	9
1.2.4 <i>Température.....</i>	10
1.3 CRITÈRES GÉOCHIMIQUES ET PÉTROGRAPHIQUES.....	11
1.3.1 <i>Composition.....</i>	11
1.3.2 <i>Fractionnement isotopique.....</i>	12
1.3.3 <i>Pétrographie.....</i>	13
1.4 FACTEURS RESPONSABLES DE L'ÉLIMINATION DU SULFURE D'HYDROGÈNE.....	13
1.4.1 <i>Présence de cations métalliques.....</i>	13
1.4.2 <i>Lessivage de l'H₂S.....</i>	15
CHAPITRE 2. PRINCIPES ET ÉQUATIONS DES INTERACTIONS EAU-GAZ EN MILIEU POREUX.....	17
2.1 CARACTÉRISATION D'UN MILIEU POREUX.....	17
2.1.1 <i>Principes hydrostatiques.....</i>	18
2.1.2 <i>Principes hydrodynamiques.....</i>	20
2.2 TRANSPORT AQUEUX ET GAZEUX.....	23
2.2.1 <i>Advection.....</i>	23
2.2.2 <i>Diffusion.....</i>	23
2.2.3 <i>Dispersion cinématique.....</i>	23
2.2.4 <i>Équation générale du transport.....</i>	24
2.3 PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES.....	25

2.3.1	<i>Équations d'état</i>	25
2.3.2	<i>Équilibre thermodynamique</i>	27
2.4	PRÉSENTATION DU LOGICIEL HYTEC	29
2.4.1	<i>Formulations mathématiques</i>	29
2.4.2	<i>Couplage</i>	30
CHAPITRE 3. ÉTUDE COMPARATIVE ENTRE UN MODÈLE NUMÉRIQUE ÉTALON ET LE MODÈLE HYTEC		33
3.1	FORMALISATION ET FORMULATION MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME	33
3.1.1	<i>Hypothèses de départ</i>	33
3.1.2	<i>Transport aqueux et gazeux</i>	34
3.1.3	<i>Équilibre de phase à l'interface</i>	34
3.1.4	<i>Méthodes numériques</i>	35
3.2	LESSIVAGE DU GAZ	36
3.2.1	<i>Description de la simulation</i>	37
3.2.2	<i>Présentation des résultats</i>	38
3.3	COMPARAISON SOLUTION ÉTALON/HYTEC	40
3.3.1	<i>Différences de formalisme Hytec</i>	40
3.3.2	<i>Comparaison</i>	41
3.3.3	<i>Dissolution des gaz à l'interface</i>	43
3.3.4	<i>Modèle Hytec ajusté</i>	45
3.3.5	<i>Conclusion</i>	47
CHAPITRE 4. CAS ACADÉMIQUE.....		49
4.1	DESCRIPTION DES SIMULATIONS	49
4.1.1	<i>Description du réservoir</i>	49
4.1.2	<i>Écoulement de l'aquifère</i>	50
4.1.3	<i>Transport des gaz et gaz dissous</i>	50
4.1.4	<i>Solubilité des gaz</i>	51
4.1.5	<i>Zone de transition</i>	53
4.1.6	<i>Résumé des paramètres utilisés dans les simulations réservoirs du § 4.2</i>	55
4.2	RÉSULTATS DE SIMULATION	56
4.2.1	<i>Transport aqueux et gazeux</i>	56
4.2.2	<i>Distribution spatiale des gaz</i>	57
4.3	ÉTUDE DE SENSIBILITÉ	63
4.3.1	<i>Effet de la dispersion hydrodynamique</i>	63
4.3.2	<i>Effet de la hauteur de l'aquifère</i>	65
4.3.3	<i>Effet de la vitesse de l'aquifère</i>	68
4.3.4	<i>Effet du transport diffusif gazeux</i>	70
4.3.5	<i>Effet de la géométrie</i>	73
4.3.6	<i>Résumé de l'étude</i>	73
CHAPITRE 5. VERS UN CAS GÉOLOGIQUE		77

5.1	CADRE GÉOMORPHOLOGIQUE	77
5.1.1	<i>Type d'aquifère</i>	77
5.1.2	<i>Surface spécifique de contact</i>	78
5.2	AQUIFÈRE DE FOND (MODÈLE 2D)	80
5.2.1	<i>Description du réservoir</i>	80
5.2.2	<i>Résultats</i>	80
5.2.3	<i>Effet de la géologie</i>	88
5.3	AQUIFÈRE LATÉRAL (MODÈLE 3D).....	92
5.3.1	<i>Description du réservoir</i>	92
5.3.2	<i>Résultats</i>	94
5.4	CONCLUSION	95
	CONCLUSION	97
6.1	BILAN DE L'ÉTUDE	97
6.2	DISCUSSION, PHÉNOMÈNES ADDITIONNELS	98
6.2.1	<i>Création d'un écoulement diphasique</i>	99
6.2.2	<i>Inclinaison du contact : évolution de la dissolution</i>	103
6.3	PERSPECTIVES	103
	NOMENCLATURE	107
	BIBLIOGRAPHIE	109
	LISTE DES FIGURES	117

Introduction

De nombreux réservoirs de gaz à travers le monde contiennent du sulfure d'hydrogène (H_2S) dont la proportion peut atteindre jusqu'à 98 % du volume total de gaz (Kuo, 1972). Dans un réservoir, la présence d' H_2S est un facteur considérable de dévalorisation économique du gaz pour de nombreuses raisons. Tout d'abord, l'exploitation de ces gisements nécessite une véritable maîtrise des aspects liés à l'extrême toxicité de l' H_2S . L'exploitation d'un gaz riche en H_2S exige d'autre part l'utilisation d'une métallurgie adaptée afin que les installations pétrolières soient capables de résister à des environnements corrosifs très sévères. A la surface, le traitement nécessaire à l'élimination de l' H_2S requiert des installations d'épurement, généralement un procédé d'adoucissement aux amines, très complexes et onéreuses. Pour finir, l' H_2S est souvent associé à des gaz secs (gaz principalement constitué de méthane) dont la valeur économique est inférieure à celle d'un gaz humide (gaz avec une grande quantité d'hydrocarbures condensables). Les gaz riches en H_2S contiennent de plus des quantités plus élevées de gaz non combustibles, dioxyde de carbone et azote, qui déprécient la valeur du gaz. C'est pourquoi, afin d'optimiser tous les processus au cours du développement d'un champ, il est capital pour les compagnies pétrolières d'appréhender au mieux la teneur et la distribution de ce gaz au sein d'un réservoir.

Au sein de réservoirs de gaz traversés par un aquifère actif, des hétérogénéités compositionnelles de gaz acides ont été observées avec, de façon générale, des teneurs en H_2S maximales au sommet et des concentrations plus faibles au niveau de l'interface gaz-eau. Orr (1977) suggère que l'hydrodynamisme puisse jouer un rôle important dans l'élimination progressive de l' H_2S . En effet, dans les conditions de pression et température d'un réservoir, ce gaz est beaucoup plus soluble que les hydrocarbures et autres gaz (Selleck et al., 1952 ; Chapoy et al., 2005). Dans ces conditions, l' H_2S pourrait ainsi être dissous préférentiellement dans l'aquifère au niveau du contact gaz-eau puis évacué hors du gisement (Figure 1.1). Nous pouvons imaginer que le gradient de concentration de l' H_2S observé dans certains réservoirs de gaz soit lié à la présence d'un aquifère actif.

A la demande de TOTAL, une étude préliminaire a été réalisée en 2006 par des étudiants de l'ENS Géologie, dans le but de déterminer le temps nécessaire à l'évacuation par un aquifère actif, d'une grande quantité d' H_2S présente dans un réservoir de gaz de dimensions données. Les résultats de simulation (Bourges et Gras, 2006) montraient qu'à l'échelle des temps géologiques, l' H_2S présent initialement au sein d'une structure pouvait être rapidement lessivé pour peu que la surface de contact

gaz-eau soit suffisamment importante. Par exemple, pour une section verticale rectangulaire (2D) de 50 m de hauteur et une interface gaz-eau de 30 m de long, les résultats de simulation montraient qu'il fallait seulement 7000 ans environ pour lessiver complètement le gaz de la structure. Ces résultats ont ainsi décidé les ingénieurs de Total à poursuivre et approfondir ce sujet de recherche.

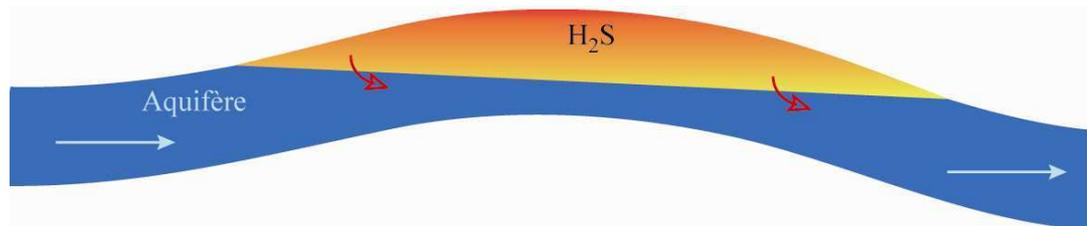


Figure 1.1 : Scénario schématisé de l'élimination progressive de l'H₂S par l'hydrodynamisme.

L'objectif de la thèse est d'explorer le rôle d'un aquifère actif dans la création d'hétérogénéités compositionnelles, au sein d'un réservoir de gaz initialement riche en H₂S. Le travail a consisté à appréhender et modéliser les paramètres et phénomènes qui contrôlent le lessivage préférentiel de l'H₂S et, par conséquent, la distribution du gaz dans un réservoir.

Le présent manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

Avant d'étudier en détail le rôle de l'hydrodynamisme dans la création d'hétérogénéités compositionnelles, nous présenterons dans un premier chapitre les processus capables de générer de l'H₂S dans un réservoir ainsi que les nombreux facteurs qui contrôlent sa formation/élimination et donc sa distribution. Cette dernière est en effet, rarement le résultat d'un unique phénomène mais plutôt celui de multiples mécanismes dont les impacts sont plus ou moins importants.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des équations utiles pour décrire le processus de lessivage de l'H₂S dans un réservoir de gaz. Nous introduirons les différentes grandeurs caractéristiques du milieu poreux et des deux phases (gazeuse et aqueuse) qui interviennent dans les équations d'écoulement et de transport diphasiques. Nous verrons d'autre part, les différentes approches permettant de calculer les équilibres de phases. Nous finirons cette partie par la description du logiciel diphasique Hytec que nous avons utilisé pour réaliser les simulations présentées dans ce manuscrit.

L'objectif du troisième chapitre est de vérifier tout d'abord, que le modèle numérique Hytec décrit correctement, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, le lessivage des gaz par un aquifère actif. Nous présenterons ainsi une étude comparative des résultats obtenus avec Hytec et une solution numérique développée à partir de la solution analytique de Panfilov (2010). Ce travail a permis de soulever un point important dans Hytec concernant la description de la dissolution des gaz dans l'eau de l'aquifère.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons à l'aide de simulations 2D schématisées (sections verticales rectangulaires) réalisées avec Hytec, les processus qui contrôlent l'appauvrissement

préférentiel de l' H_2S : solubilité différentielle des gaz, transport gazeux et aqueux. Ce travail sera ensuite suivi par une étude de sensibilité dans laquelle nous présenterons l'impact de plusieurs paramètres sur l'efficacité du lessivage et la création d'un gradient de concentration de ce gaz.

Dans un cinquième chapitre, nous étudierons le lessivage de l' H_2S dans des cas plus proches de la réalité géologique. Nous regarderons ainsi l'effet de la surface de contact sur le balayage du gaz, en comparant les résultats de simulation d'un réservoir traversé par un aquifère de fond (2D) et d'un aquifère latéral (3D). Pour finir, nous verrons comment des barrières subhorizontales imperméables et à l'inverse des couloirs de fracturation perméables peuvent affecter la distribution des gaz dans un réservoir.

Après avoir fait le bilan de cette étude, nous discuterons des mécanismes additionnels susceptibles d'être initiés au cours du lessivage préférentiel de l' H_2S . Ce processus entraîne en effet des modifications plus ou moins importantes sur des paramètres tels que la pression et la densité de chacune des phases, ce qui provoquerait la création de mouvements de fluides. Ces changements pourraient alors accélérer ou au contraire ralentir l'élimination de l' H_2S .

Chapitre 1. Facteurs responsables de l'origine et de la distribution du sulfure d'hydrogène dans un réservoir

Dans un environnement diagénétique, trois principaux processus naturels peuvent générer des quantités d'H₂S plus ou moins importantes (Orr, 1977) : Le craquage thermique (% H₂S < 2-3 % du gaz total), la réduction bactérienne des sulfates (BSR : Bacterial Sulfate Reduction) (<10 %) et la réduction thermique des sulfates (TSR : Thermochemical Sulfate Reduction) (>10 %). Pour chaque processus, les concentrations en H₂S observées peuvent être très hétérogènes d'un réservoir à un autre et au sein d'un même réservoir. Ces variations sont liées aux nombreux facteurs de contrôle de formation et d'élimination de l'H₂S.

1.1 Processus à l'origine de l'H₂S

1.1.1 La réduction bactérienne des sulfates

Dans les milieux diagénétiques peu profonds, les bactéries sulfato-réductrices anaérobiques utilisent les sulfates, thiosulfates et sulfites comme accepteurs d'électrons finaux dans les processus métaboliques pour oxyder la matière organique. La réaction peut s'écrire sous la forme générale :



La réduction bactérienne des sulfates (BSR) prend place dans de nombreux environnements géologiques dont le régime thermique propice à l'activité bactérienne est compris entre 0 et 80°C (Postgate, 1984). Cette réaction est généralement localisée au niveau de la zone de transition huile/eau.

Les bactéries sulfato-réductrices peuvent apporter jusqu'à 10 % maximum d'H₂S dans un réservoir (Orr, 1977) car au-delà de cette valeur seuil, l'H₂S devient toxique pour elles : au cours de leur croissance, ces microorganismes empoisonnent leur propre environnement (Reis et al., 1992). Ainsi, dans un milieu fermé ou dans un milieu où l'H₂S ne peut s'échapper aussi vite qu'il est généré, la BSR s'arrêtera dès que la valeur seuil sera atteinte.

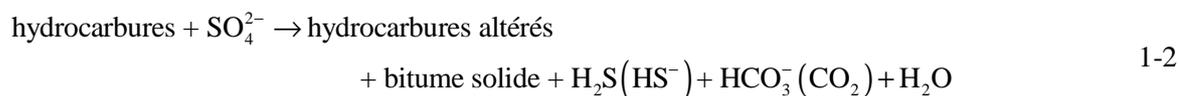
1.1.2 Le craquage thermique

Lors du craquage thermique, la teneur en sulfure d'hydrogène produit dépend de la teneur initiale du soufre organique contenu dans la matière organique (huile, bitume et kérogène) et représente environ 2 à 3 % maximum du volume total de gaz (Orr, 1977).

1.1.3 La réduction thermique des sulfates

Dans un environnement diagénétique profond, la présence de sulfates et d'hydrocarbures est thermodynamiquement instable et provoque, lorsque les températures deviennent au moins supérieures à 100°C (Cf. 1.2.4), la réduction des sulfates SO_4^{2-} en sulfure S^{2-} . Si toutes les conditions nécessaires à la réduction thermique des sulfates (TSR) sont réunies, cette réaction peut générer d'importantes quantités d' H_2S , jusqu'à 98 % du volume de gaz (Kuo, 1972).

Machel et al., 1995b proposent un bilan net schématisé de la TSR (3). Par souci de simplicité, la réaction (3) ne fait pas figurer les polysulfures et autres composés soufrés produits et consommés au cours de la TSR.



Dans la littérature, il existe un grand nombre d'articles sur les fluides altérés par la TSR dans les réservoirs. Les auteurs y présentent les données géochimiques (compositions, isotopies) et pétrographiques qui leur ont permis d'établir l'origine du gaz. Certains des réservoirs les plus connus sont répertoriés ci-dessous :

- La formation Khuff (Permien) à Abu Dhabi, jusqu'à environ 35 % d' H_2S : Worden et Smalley, 1996 ; Worden et al., 1995, 1996, 2000.

- La formation Smackover (Jurassique) dans le sud-est des états Unis, jusqu'à 98 % d' H_2S : Kuo, 1972 ; Sassen, 1988 ; Heydari et Moore, 1989 ; Wade et al. 1989 ; Claypool et Mancini, 1989 ; Heydari, 1997.

- La formation Nisku (Devonien) dans l'Alberta au Canada, jusqu'à 31 % d' H_2S : Machel, 1990 ; Machel et al., 1995a ; Riciputi et al., 1996 ; Manzano et al., 1997.

- Les réservoirs du Dévonien dans le bassin sédimentaire de l'ouest du Canada, jusqu'à 85 % d' H_2S : Krouse et al., 1988 ; Hutcheon et al., 1995.

- La formation Feixianguan (Trias) du bassin du Sichuan en Chine, jusqu'à 18 % d' H_2S : Cai et al., 2004, 2010 ; Li et al. 2005 ; Zhang et al., 2005 ; Zhu et al., 2005b.

La présence de sulfate et d'hydrocarbures dans un réservoir est une condition nécessaire mais pas suffisante à la réalisation de la BSR et de la TSR. Il existe en effet, de nombreux réservoirs à travers le monde où les hydrocarbures et l'anhydrite (CaSO_4) cohabitent sans pour autant que les fluides présentent des signes d'altération. Ainsi, la quantité d' H_2S générée, liée à la vitesse et à l'étendue de la BSR et de la TSR est contrôlée par plusieurs autres paramètres.

1.2 Paramètres contrôlant la formation du sulfure d'hydrogène

1.2.1 Disponibilité des sulfates dissous

Le sulfate réactif utilisé lors de la BSR et de la TSR est le sulfate dissous (SO_4^{2-}) qui provient de la dissolution de l'anhydrite (CaSO_4) présente dans les séries évaporitiques. Concernant la TSR, plusieurs études expérimentales ont permis de mettre en avant l'extrême lenteur de la réduction des sulfates solides par les hydrocarbures à des températures proches d'un environnement diagénétique (Toland, 1960 ; Trudinger et al., 1985 ; Ding et al., 2007). La quantité d'eau doit être ainsi suffisamment importante pour faciliter la dissolution des sulfates et des hydrocarbures afin d'engager et soutenir la BSR et la TSR.

La vitesse de la dissolution de l'anhydrite a donc une importance capitale sur la vitesse de la TSR. Si la dissolution des sulfates est plus lente que la TSR, le système sera à cours de SO_4^{2-} et ralentira ainsi la réaction. Bildstein et al. (2001) ont réalisé des simulations numériques du système géochimique anhydrite-hydrocarbures gazeux en présence d'eau afin de déterminer les cinétiques de dissolution de l'anhydrite, dans une gamme de température de 120°C à 170°C. Les résultats de ces calculs ont montré que la dissolution totale de l'anhydrite était presque instantanée. Cependant, l'étude du fractionnement isotopique du ^{34}S sur de nombreux champs TSR, a montré que la disponibilité des sulfates dissous était un facteur limitant pour la TSR (Cf. 1.3.2). La dissolution de l'anhydrite doit donc être contrôlée par d'autres paramètres, à l'échelle du grain ou d'un réservoir :

Contrôle à l'échelle du grain

La taille des cristaux peut jouer un rôle important dans l'étendue et la vitesse de la TSR. Le ratio élevé surface/volume des cristaux d'anhydrite les plus fins, offre un contact eau-cristaux plus important, et permet ainsi une plus forte et rapide dissolution des sulfates. Les nodules d'anhydrite finement cristallins sont donc plus réactifs que les nodules d'anhydrite grossièrement cristallins (Worden et al., 2000 ; Cai et al., 2004).

D'autre part, pendant la TSR, la dissolution de l'anhydrite développe un espace poreux qui est comblé ensuite par la précipitation de la calcite. La précipitation du minéral carbonaté s'effectue à la périphérie des nodules d'anhydrite et provoque ainsi l'isolement progressif de ces derniers. Le transfert des hydrocarbures dissous vers l'anhydrite est alors moins efficace car la diffusion des composés réactifs à travers l'épaisseur de la calcite solide est difficile. La croissance de la calcite peut donc engendrer un fort ralentissement de la TSR à cause de la diminution du volume d'anhydrite accessible (Worden et Smalley, 1997 ; Worden et al., 2000 ; Bildstein et al., 2001).

Contrôle à l'échelle du réservoir

Au dessus de l'aquifère, dans la zone de transition gaz-eau, les saturations en eau diminuent plus ou moins rapidement selon les pressions capillaires. Cette zone est surmontée par une partie riche en gaz au sein de laquelle la saturation en eau irréductible est faible (Cf. 2.1.1). Grâce aux données pétrographiques et géochimiques, Machel et al., (1995a) concluaient que, au sein de la formation Nisku, la TSR n'avait pu avoir lieu que dans la zone de transition gaz-eau. Dans un tel cas, la proportion du gaz impliquée dans la réaction est très faible et la réserve d'anhydrite peut devenir un facteur limitant pour la TSR, sauf si le contact gaz-eau est amené à se déplacer au cours du temps.

Dans d'autres réservoirs la TSR a pu cependant, prendre place sans distinction dans la zone de transition et dans toute la colonne de gaz (Worden et al., 2000 ; Cai et al., 2004). Dans la zone riche en gaz, la mouillabilité de la surface de l'anhydrite à l'eau joue un rôle très important (Worden et al., 2000). En effet, comme l'anhydrite a une plus forte affinité avec l'eau qu'avec les hydrocarbures gazeux, les cristaux du minéral sont préférentiellement enrobés d'eau (Barclay et Worden, 2000). La réaction entre les hydrocarbures et les sulfates dissous peut donc avoir lieu à la surface des grains de l'anhydrite, dans le film d'eau résiduelle.

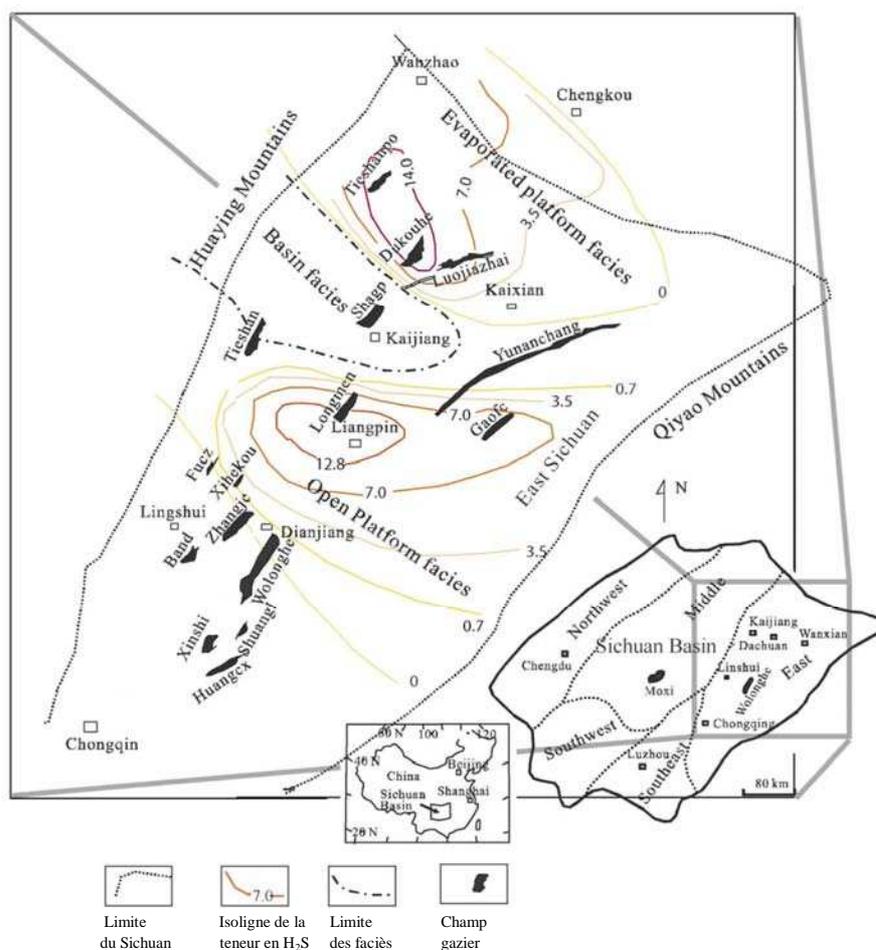


Figure 1.1 : Carte présentant la distribution des réservoirs de gaz avec les limites des faciès sédimentaires de la formation Feixianguan et les teneurs en H_2S en surimposées. D'après Cai et al. 2004.

Exemple d'hétérogénéités en H_2S

La formation Feixianguan, à l'est du bassin du Sichuan, illustre bien l'importance de la distribution des faciès lithologiques sur l'étendue de la TSR dans les réservoirs. En effet, les variations spatiales des concentrations en H_2S sont clairement liées à la présence et à l'épaisseur de bancs d'anhydrite et/ou des bancs de nodules d'anhydrite dans les séries évaporitiques, et de calcaire dolomitique (Cai et al., 2004 ; Li et al., 2005) (Figure 1.1). Cai et al. (2004) précisent de plus, que l'étendue de la TSR est davantage contrôlée par le nombre de nodules d'anhydrite que par la quantité absolue d'anhydrite.

1.2.2 Types d'hydrocarbures réactifs

Les bactéries sulfato-réductrices ne sont généralement pas capables de métaboliser directement les molécules organiques de poids moléculaire importants que ce soit les n-alcanes, acides gras saturés et composés aromatiques isocycliques. C'est pourquoi, les nutriments qu'elles utilisent sont en fait les résidus métaboliques de poids moléculaire plus faible provenant d'autres microorganismes, tels que les acides organiques (lactique, pyruvique, formique, acétique) et alcools (éthanol, propanol) (Jobson et al., 1979). Des études ont montré en effet que les bactéries sulfato-réductrices peuvent vivre en symbiose avec des bactéries méthanogènes anaérobiques capables d'apporter les nutriments essentiels à leur développement (Boetius et al., 2000 ; Thiel et al., 2001). Ainsi, l'apport des nutriments nécessaires à l'activité des bactéries sulfato-réductrices est très étroitement lié à la présence d'autres microorganismes.

Selon leur structure, les hydrocarbures sont plus ou moins réactifs au cours de la TSR (Zhang et al., 2007). Les observations géologiques (Orr, 1977 ; Krouse et al., 1988 ; Manzano, 1995 ; Manzano et al., 1997 ; Cross et al., 2004) et une étude expérimentale (Zhang et al., 2007) montrent que les hydrocarbures les plus facilement réactifs sont les n-alcanes et les alcanes ramifiés suivis par les composés cycliques et aromatiques. La structure cyclique de ces molécules leur confère une très grande stabilité et leur permet ainsi de résister même aux plus fortes attaques oxydantes. A l'inverse, la double liaison covalente des alcanes les fragilise et les rend facilement oxydables. D'autre part, une étude numérique réalisée par Zhu et al. (2005a) (dans Du et al., 2009) indique que les alcanes légers (notamment le CH₄) sont plus difficilement oxydés que les lourds au cours de la TSR. Ainsi, une huile lourde à faible ratio gaz/huile, produira plus facilement de grosses quantités relatives d'H₂S qu'un gaz à condensat.

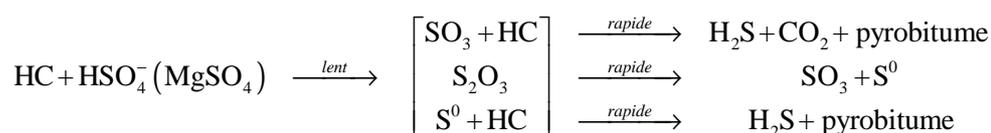
1.2.3 Catalyseurs

Grâce à leur structure moléculaire symétrique tétraédrique, les anions sulfates sont très stables. La rupture de la liaison S-O nécessite donc une forte énergie d'activation. Des travaux expérimentaux ont mis en avant le rôle important des ions magnésiums sur la vitesse de la TSR (Tang et al., 2005 ; Ellis et al., 2006, 2007). En effet, la formation de molécules MgSO_{4(aq)} entraîne des modifications dans la distribution électronique des sulfates qui fragilise la liaison S-O. L'énergie d'activation calculée par Ma et al., 2008 pour la réduction du SO₄²⁻ par l'éthane est de 77,60 kcal/mol alors qu'elle n'est que de 54,95 kcal/mol pour la paire d'ions MgSO_{4(aq)}. La TSR par les hydrocarbures est donc probablement liée à la réduction des sulfates de magnésium aqueux plutôt qu'à celle des ions sulfates libres. Puisque les eaux de formations riches en Mg²⁺ se trouvent principalement dans les réservoirs dolomitiques, ces derniers sont des zones privilégiées pour la TSR par rapport à des réservoirs calcaires.

Pendant longtemps, il a été admis que l'effet catalytique de l'H₂S et des espèces soufrées réduites sur la TSR les rendait nécessaires à l'initiation de la réaction (Toland, 1960 ; Trudinger, 1985 ; Goldstein et Aizenshtat, 1994). Cependant, des études expérimentales plus récentes ont montré que leur présence n'était pas un pré-requis indispensable pour initier la réaction (Ellis et al., 2006, 2007 ; Zhang et al., 2007, 2008). Une étude détaillée de la vitesse de génération de l'H₂S au cours de la TSR a mis en évidence un processus à deux vitesses, impliquant une première réduction lente des sulfates en H₂S, et une deuxième réduction plus rapide catalysée par l'H₂S lui-même (Ellis et al., 2007). Les

recherches expérimentales de Zhang et al., 2008, ont montré que l'effet catalytique de l'H₂S était en fait lié à la formation de composés organo-sulfurés (thiols, polysulfures) instables produits lors de la réaction entre les hydrocarbures et l'H₂S. Zhang et al, 2008 proposaient ainsi un schéma réactionnel de la TSR en trois étapes :

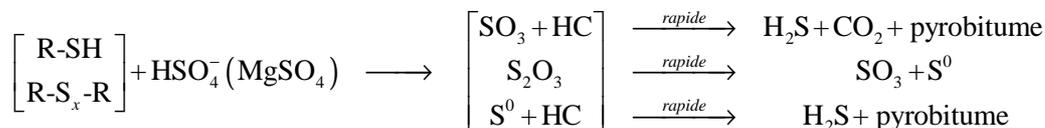
Première étape : **Réduction des sulfates par les hydrocarbures**. Cette réaction, lente, produit des espèces sulfurées telles que S₂O₃, S⁰ et de l'H₂S.



Deuxième étape : **Incorporation du soufre dans les hydrocarbures**. A ce stade, les hydrocarbures réagissent rapidement avec les espèces sulfurées produites précédemment et forment des composés sulfurés instables ainsi que de l'H₂S.



Troisième étape : **Réduction des sulfates par les composés sulfurés instables**. Les composés sulfurés instables, beaucoup plus réactifs que les hydrocarbures, réduisent rapidement les sulfates pour former de l'H₂S et des espèces sulfurées. Ces dernières réagiront à nouveau avec les hydrocarbures pour former des composés sulfurés instables et de l'H₂S. La TSR est donc une réaction qui s'auto-catalyse grâce à la génération de plus en plus abondante de composés sulfurés instables et d'H₂S.



1.2.4 Température

La BSR prend place dans des environnements peu profonds dont les températures sont comprises entre 0 et 80°C, propices à l'activité bactérienne (Postgate, 1984). L'absence presque totale de produits métaboliques au-dessus des températures maximales 60-80°C, indique clairement que les bactéries sulfato-réductrices ne sont plus capables de métaboliser (Machel et Foght, 2000). Des bactéries hyperthermophiliques capables de vivre jusqu'à des températures d'environ 110°C, ont bien été mise en évidence dans les sédiments des fonds marins au niveau des événements hydrothermaux (Jørgensen et al., 1992). Cependant, elles semblent absentes ou du moins inactives dans les réservoirs pétroliers.

La température minimum à laquelle la TSR peut être initiée est variable d'un réservoir à un autre et peut aussi l'être au sein d'un même réservoir (ex : le Smackover, Rooney, 1996, Machel, 1998a). Machel, 1998a, insiste sur le fait qu'il n'est pas possible de choisir une température minimum commune à tous les réservoirs car de nombreux facteurs interviennent : composition des hydrocarbures, distribution/accessibilité de l'anhydrite, présence de catalyseur, mouillabilité, vitesse de dissolution, de diffusion des réactifs. Il propose ainsi une gamme de températures minimales comprise entre 100 et 140°C. Ainsi, dès que cette température est atteinte, et si toutes les conditions nécessaires

décrites ci-dessus sont présentes, la TSR peut commencer. A des températures inférieures, la réaction peut avoir lieu mais est trop lente pour être visible (Worden et Smalley, 1996).

Exemple d'hétérogénéités en H₂S

La notion de température minimale seuil de TSR entraîne une rupture des concentrations en H₂S en fonction de la profondeur d'un réservoir. Ainsi pour la formation Khuff (Abu Dhabi) (Worden et al., 1996) située à des profondeurs comprises entre 2500 m et 6000 m, ce qui représente une gamme de température actuelle de 100°C à 220°C, les concentrations en H₂S sont très faibles, voire négligeables à des profondeurs inférieures à 4300 m (température < 140°C), alors que ces teneurs peuvent atteindre jusqu'à 30 %, à des profondeurs supérieures (température > 140°C) (Figure 1.2). Cette tendance n'est cependant pas observée dans tous les puits car d'autres facteurs sont à prendre en compte (Cf. 1.4.1).

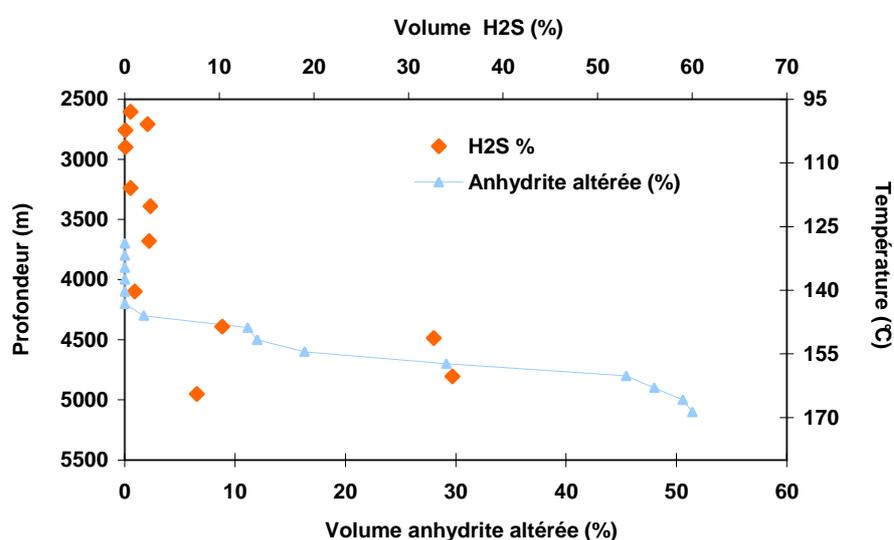


Figure 1.2 : Illustration du degré d'altération de l'anhydrite lors de la TSR, et du taux d'H₂S dans le mélange gazeux en fonction de la profondeur. D'après Worden et al., 1996.

1.3 Critères géochimiques et pétrographiques

Au sein d'un réservoir, l'étude de la composition des fluides, de l'isotopie $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ des réactifs et des produits de réactions, et l'étude pétrographique des minéraux altérés ou précipités, contribuent à caractériser les processus responsables de la présence de l'H₂S.

1.3.1 Composition

Le ratio H₂S/CO₂ observé dans les réservoirs où la BSR ou la TSR ont pris place, varie très largement d'un milieu à un autre. En fait, la valeur de ce ratio dépend d'une part de la composition des hydrocarbures impliqués dans la TSR et d'autre part, des interactions eau-roche auxquelles ces gaz participent, telles que la dissolution et précipitation de minéraux sulfurés, carbonatés, et sulfatés qui affectent leurs concentrations (Hutcheon et al., 1995).

Afin d'assurer leur développement, les bactéries sulfato-réductrices oxydent préférentiellement les molécules les plus légères (aromatique notamment). La composition de fluides évolue ainsi au cours de la BSR.

Comme nous l'avons expliqué dans la première partie, les hydrocarbures ne réagissent pas tous de la même façon lors de la TSR. La réaction préférentielle de certains hydrocarbures par rapport aux autres va donc engendrer des changements compositionnels. Concernant les hydrocarbures lourds, la TSR diminue le ratio hydrocarbures saturés/aromatiques, la densité API, et la teneur en C₁₅₊ et augmente le ratio gaz/huile (Orr, 1974 ; Claypool et Mancini, 1989 ; Manzano et al., 1997 ; Zhang et al., 2007). Au cours de la TSR et de la BSR, la phase gazeuse s'enrichit progressivement en H₂S et en CO₂, et s'appauvrit en C₂₊ (Krouse et al., 1988).

1.3.2 Fractionnement isotopique

Au cours de la BSR, les liaisons ³²S-O des sulfates dissous (la dissolution des sulfates n'engendre qu'un faible fractionnement isotopique, + 2 ‰) sont préférentiellement rompues par rapport aux liaisons ³⁴S-O. Les sulfures ainsi produits sont généralement appauvris en ³⁴S de l'ordre de -20 ‰ à -40 ‰ par rapport aux sulfates initiaux (Thode, 1991 ; Bolliger et al., 2001). L'isotopie du soufre des espèces réduites au cours de la BSR dépend de l'isotopie des sulfates initiaux, du type de bactérie sulfato-réductrice impliquée, de leur vitesse de croissance et de la quantité de sulfate dissous disponible (Brüchert et al., 2001 ; Detmers et al., 2001). Si la quantité de sulfates dissous disponible ne limite pas l'activité des bactéries sulfato-réductrices (système ouvert), un fractionnement maximum sera observé. En revanche, lorsque l'apport en sulfates est limité (système fermé), un fractionnement isotopique est observé. Si le fractionnement isotopique de la BSR n'est pas trop important, les sulfures produits pourraient alors avoir une composition isotopique proche de celle des sulfates solides (Thode, 1991) (Figure 1.3).

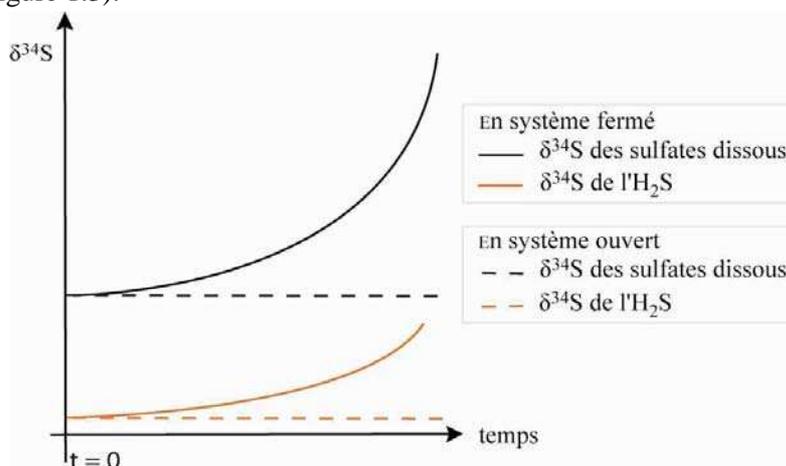


Figure 1.3 : Évolution schématique des valeurs du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates réactifs et de l' H_2S au cours de la BSR (Thode, 1991).

Les résultats des travaux expérimentaux donnent un fractionnement isotopique du soufre pendant la rupture de la liaison S-O lié à la TSR d'environ 20 ‰ à 100°C, 15 ‰ à 150°C et 10 ‰ à 200°C, cette valeur continue de diminuer avec l'augmentation de la température (Kiyosu et Krouse, 1990).

Indépendant du type d'hydrocarbure réactif, le fractionnement est lié au pH et au type d'espèces sulfatées dissoutes présentes dans l'eau (Kiyosu, 1980). Bien que ce fractionnement isotopique est observé dans quelques réservoirs (formation Nisku : Riciputi et al., 1996), ces valeurs sont rarement en accord avec ce qui est mesuré dans les réservoirs ; la valeur du $\delta^{34}\text{S}$ du sulfure d'hydrogène, du soufre élémentaire, et des métaux sulfurés associés est à peu près la même ou légèrement plus faible que celle des sulfates (formation Smackover : (Orr, 1977 ; Heydari et Moore, 1989), formation Khuff (Abu Dhabi): (Worden et Smalley, 1996 ; Worden et al. 1997), formation Dévonien et Mississipi, Alberta : (Krouse, 1977)). La raison qui permet d'expliquer cet apparent fractionnement nul est lié à la disponibilité des sulfates dissous, comme ce qui a été expliqué dans le cas de la BSR (Figure 1.3). Puisque les réservoirs de gaz acides ont généralement des quantités considérables d'anhydrite, la vitesse de dissolution des sulfates semble donc être un facteur limitant pour la TSR.

1.3.3 Pétrographie

Dans les systèmes à BSR, les carbonates produits les plus communs sont la calcite et de façon marginale l'aragonite. Dans un contexte à TSR, la calcite est aussi le minéral carbonaté le plus formé, suivi par la dolomite. La précipitation de la calcite a principalement lieu en remplacement des nodules d'anhydrite dissous. La texture des minéraux carbonatés est différente selon que les minéraux ont été formés pendant la TSR ou la BSR. Ces divergences permettent ainsi de bien différencier les réactions.

Selon la minéralogie du réservoir dans lequel s'effectue la TSR ou la BSR, de nombreux sulfures peuvent précipiter (Cf.1.3.1).

Le volume poreux créé ou détruit au cours de la réduction des sulfates est faible au cours de la BSR et reste très controversé dans le cas de la TSR. Il apparaît toutefois, que dans beaucoup de réservoirs, la création de porosité liée à ce processus soit mineure voire négligeable.

La BSR et la TSR pourraient générer des quantités d'eau plus ou moins importantes. Dans le cas de la TSR, les quantités d'eau estimées sont très variables d'un réservoir à un autre (nulle : Nisku (Machel et al., 1995a), ou alors suffisamment importante pour diluer les eaux de formation Khuff (Worden et al., 1996)). Finalement, il a été admis que la quantité d'eau libérée pendant la TSR est probablement très mince (Machel, 1998b).

1.4 Facteurs responsables de l'élimination du sulfure d'hydrogène

Les deux principaux mécanismes d'élimination de l' H_2S , sont la formation de minéraux sulfurés (principalement la pyrite) et la dissolution du gaz dans un aquifère actif (Orr, 1977).

1.4.1 Présence de cations métalliques

Dans un environnement diagénétique, la présence de cations métalliques est un important facteur d'élimination de l' H_2S . En effet, la solubilité des minéraux sulfurés dans l'eau est extrêmement faible par rapport à celle des minéraux carbonatés. Ainsi, le contact des anions sulfures avec les métaux dissous, provoque la précipitation de sulfures métalliques presque instantanément dès que, et aussi

longtemps que les ions métalliques sont disponibles. De cette façon, l'élimination de l' H_2S au sein d'un réservoir clastique, riche en cations métalliques est très efficace.

Comme dans les milieux peu profonds le fer est de loin le métal le plus abondant, les minéraux formés au cours de la BSR sont principalement des sulfures de fer. A l'inverse, les environnements plus profonds, propice à la TSR, sont composés de roches carbonatées ne contenant que très peu de fer. Ce métal, a pu d'autre part être fixé antérieurement, pendant la BSR. Les sulfures formés, les plus communs, sont dans ce cas, la galène (PbS), la sphalérite (ZnS), et dans une moindre mesure, la pyrite (FeS_2). Ces derniers sont des métaux typiques des dépôts de type 'Mississippi Valley' (MVT) (Sangster, 1996).

Exemple d'hétérogénéités en H_2S

Au sein de la formation Khuff à Abu Dhabi, Worden et al., 2000 ont constaté que le taux d'altération de l'anhydrite dans certaines zones, était trop élevé par rapport aux faibles concentrations en H_2S observées (Figure 1.2). Ces zones sont en fait, caractérisées par une teneur abondante en illite dont le fer présent a réagi avec l' H_2S pour former de la pyrite. Ainsi, l'élimination du gaz dans les régions riches en illite, modifie localement la distribution des concentrations en H_2S .

Contrairement à ce qui est attendu, les teneurs en H_2S , au sein de certains réservoirs de la formation Smackover, diminuent avec la profondeur de façon plus ou moins importante. Wade et al., 1989 ont suggéré que la création d'un tel gradient de concentration était lié à la présence des deux formations qui l'entourent (Figure 1.4):

- la formation sus-jacente, imperméable (formation Bückner) riche en anhydrite,
- la formation sous-jacente, clastique (formation Norphlet) riche en ions métalliques.

La présence des sulfates dissous, issus de la formation Bückner, et des hydrocarbures entraîne l'initiation de la TSR au sommet du réservoir. L' H_2S formé migre alors à travers l'ensemble de la structure et, une fois arrivé en profondeur, au niveau de la formation Norphlet, est aussitôt consommé par la précipitation des sulfures de métal. L'abondance des ions métalliques au sein de cette formation permet l'élimination efficace de l' H_2S .

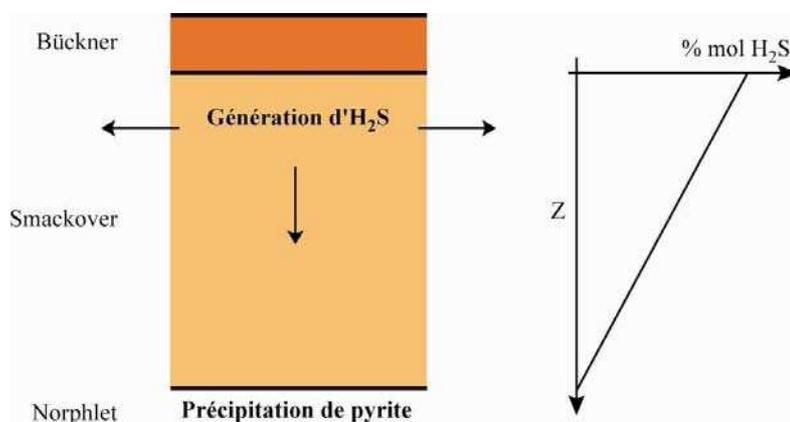


Figure 1.4 : Schémas stratigraphique du Smackover. D'après Wade et al., 1989.

Dans leur étude, Wade et al., 1989 montrent que l'intensité des gradients de concentration en H_2S au sein des réservoirs de la formation Smackover est fonction de la porosité-tortuosité et de la nature de la phase présente (équations de transport), ainsi que de la profondeur-température (la formation d' H_2S est plus importante à mesure que ces paramètres augmentent) (Figure 1.5). Ils précisent d'autre part, que la diffusion moléculaire n'est pas un processus suffisamment rapide pour être responsable des concentrations en H_2S mesurées. Ils supposent que la présence d'un écoulement convectif induit par le gradient géothermique aurait pu accélérer le mélange des fluides.

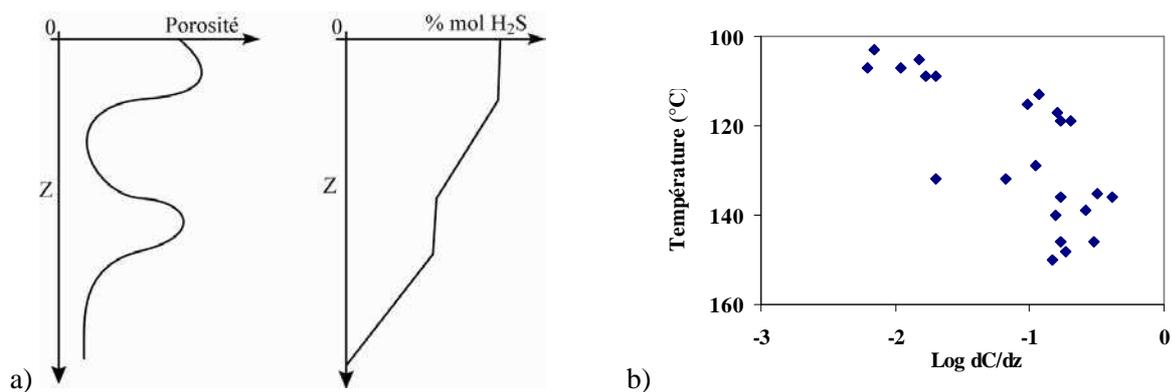


Figure 1.5 : a) Effet de la porosité sur le gradient des concentrations en H_2S . b) Évolution des gradients de concentration en H_2S calculés, dans les carbonates saturés en eau et dont la porosité est de 2 %, en fonction de la température. D'après Wade et al., 1989.

1.4.2 Lessivage de l' H_2S

L'hydrodynamisme peut jouer un rôle important dans l'élimination progressive de l' H_2S car ce gaz est beaucoup plus soluble que les hydrocarbures et autres gaz (Selleck et al., 1952). L' H_2S ainsi dissous dans l'aquifère au niveau du contact gaz-eau est ensuite évacué hors du gisement. La dissolution préférentielle de l' H_2S dans l'aquifère pourrait ainsi initier un gradient compositionnel. C'est cette hypothèse que nous étudierons en détail dans ce travail.

Orr, 1977, suggérait qu'une fois sorti du réservoir, l' H_2S dissous pourrait au cours de sa migration dans l'aquifère, rencontrer des zones riches en bases et métaux de transition et précipiter rapidement en sulfures. Il évoquait aussi le fait que l'aquifère, lors de sa remontée vers un point d'exutoire, puisse se trouver sur-saturé en H_2S dissous. En effet, une réduction considérable des conditions de pression et de température du milieu engendre une diminution de la solubilité de l' H_2S dans l'eau et ainsi, son dégazage.

D'après nos recherches bibliographiques, il n'existe pas de travaux concernant l'étude détaillée des mécanismes du lessivage de l' H_2S . Machel, 2001, expliquait en effet, que la vitesse d'écoulement d'un aquifère à des profondeurs typiques d'un réservoir (3-5 km), habituellement très lente, limiterait fortement l'élimination de l' H_2S par advection même à l'échelle des temps géologiques. Cependant l'étude d'un réservoir de gaz traversé par un aquifère actif, a révélé un gradient compositionnel avec, des teneurs en H_2S maximales au sommet et des concentrations très faibles au niveau de l'interface gaz-eau. C'est pourquoi, il a été décidé d'examiner quantitativement et de faire le point sur les processus qui gouvernent l'efficacité du lessivage (solubilité des gaz, transport gazeux et aqueux,

géologie-géométrie du réservoir). En fait, notre étude rejoint celle de Wade et al., 1989 qui ont cherché à déterminer les paramètres les plus influents sur la création d'un gradient de concentration en H_2S . Dans notre étude cependant, l'accent sera mis sur l'hydrodynamisme et non sur les interactions entre l' H_2S dissous et la roche encaissante.

Chapitre 2. Principes et équations des interactions eau-gaz en milieu poreux

L'objectif de ce chapitre est de rappeler les principes et équations des interactions diphasiques (eau-gaz) qui permettent de décrire le lessivage de l' H_2S par un aquifère actif au sein d'un réservoir de gaz. Nous présenterons ainsi dans un premier temps, les propriétés du milieu poreux et des fluides qui contrôlent la distribution et la circulation des phases dans un gisement puis, nous verrons quels paramètres interviennent dans le transport des espèces aqueuses et gazeuses. Nous parlerons ensuite des améliorations qui ont été apportées au cours du temps aux équations d'état afin de caractériser le plus finement possible le comportement des phases, et exposerons enfin les méthodes de calcul d'équilibres thermodynamiques qui permettent de déterminer la solubilité d'un mélange gazeux dans l'eau. Pour finir ce chapitre, nous présenterons le logiciel diphasique Hytec que nous avons utilisé pour simuler le processus étudié.

2.1 Caractérisation d'un milieu poreux

Les roches réservoirs, limitées à leur toit par des barrières imperméables, sont des roches suffisamment poreuses et perméables pour que les fluides puissent y circuler et s'y accumuler. Elles sont constituées d'une matrice solide et d'un volume poreux occupé par différents fluides (huile, gaz et eau). Dans ce manuscrit, par souci de simplicité, nous avons décidé de négliger les faibles quantités d'hydrocarbures lourds qui peuvent être présentes dans un réservoir de gaz. Le volume poreux est donc uniquement constitué d'eau et de gaz (Figure 2.1).

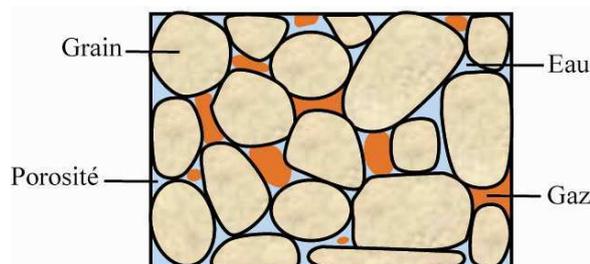


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un milieu poreux diphasique.

2.1.1 Principes hydrostatiques

La porosité totale ϕ est définie comme le rapport du volume des pores V_{pores} , sur le volume total V_{total} .

$$\phi = V_{pores} / V_{total} \quad 2-1$$

Nous verrons plus tard (Cf.2.2.4) que la porosité totale d'une roche n'est pas un paramètre suffisant pour décrire le transport des fluides.

La saturation permet de définir le volume V_k occupé par chacune des deux phases k (gaz, eau) au sein du volume de pores. Puisque ces fluides sont les seuls présents au sein du milieu poreux, la somme de leur saturation est égale à 1.

$$S_k = V_k / V_{pores} \quad 2-2$$

A l'équilibre hydrostatique, la distribution de l'eau et du gaz au sein d'un milieu poreux est régie par les phénomènes capillaires.

La mouillabilité, définie comme la tendance relative d'une phase à s'étaler sur une surface solide en présence d'une autre phase immiscible, est liée aux forces d'attraction et de répulsion moléculaires qui s'exercent entre les fluides et la surface minérale. Dans un milieu poreux, la mouillabilité joue un rôle important sur la distribution des différents fluides ainsi que sur leurs écoulements. Le fluide mouillant se concentre en effet, préférentiellement dans les pores les plus fins et proche des surfaces minérales.

Au sein d'une même phase, les molécules sont attirées dans toutes les directions par les molécules voisines grâce aux forces intermoléculaires. A l'interface de deux fluides immiscibles, la nature différente des interactions moléculaires engendre un déséquilibre. En effet, la résultante des forces s'exerçant sur les molécules de la surface est dirigée vers l'intérieur de la phase mouillante. L'énergie nécessaire pour maintenir en contact les deux fluides immiscibles est appelée tension interfaciale.

Dans un milieu poreux, sous un équilibre statique, la pression capillaire est définie comme la différence de pression existant à l'interface du fluide non mouillant et du fluide mouillant.

$$P_C = P_{gaz} - P_{eau} \quad 2-3$$

Si on considère l'exemple d'un tube capillaire, la pression capillaire existant entre les deux phases est décrite par l'équation de Young-Laplace. Cette équation relie la pression capillaire au rayon r du tube capillaire, à l'angle θ de contact entre le fluide mouillant et le tube, et à la tension interfaciale σ qui existe entre les deux phases (Figure 2.2).

$$P_C = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad 2-4$$

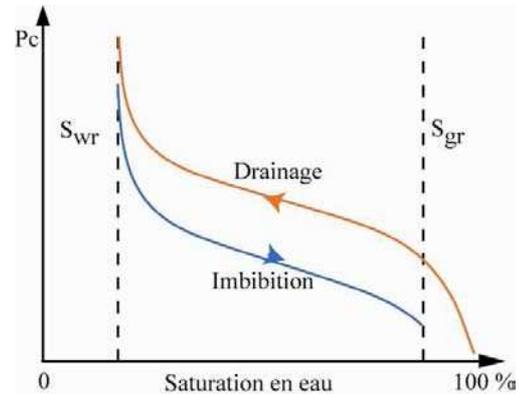
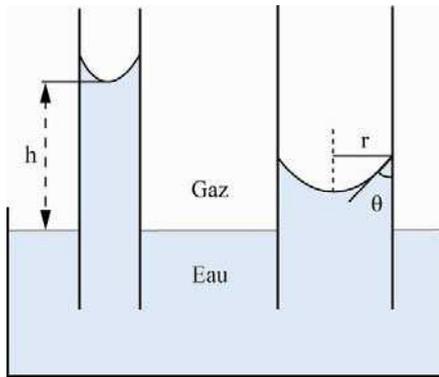


Figure 2.2 : Représentation de la pression capillaire dans un tube capillaire (gauche). Évolution de la pression capillaire en fonction de la saturation en eau, exemple de détermination expérimentale (droite).

La pression capillaire peut aussi s'écrire en fonction de la différence de densité des deux fluides et de la hauteur de remontée du fluide mouillant dans le tube capillaire.

$$P_C = \Delta \rho g h \quad 2-5$$

La courbe de pression capillaire d'un échantillon est déterminée expérimentalement par le déplacement d'un fluide mouillant par un fluide non mouillant (drainage). Deux couples de fluides peuvent être utilisés : Mercure-air (méthode de Purcell) ou gaz-saumure (méthode classique par pallier de pression ou méthode dynamique).

L'expérience consiste à appliquer une pression croissante au fluide non mouillant pour qu'il déplace le fluide mouillant. La quantité de fluide expulsé est alors mesurée en fonction de la pression capillaire appliquée. Ce processus est réalisé jusqu'à ce que la saturation résiduelle en eau S_{wr} soit atteinte. La procédure inverse (imbibition) est ensuite réalisée, en diminuant la pression capillaire jusqu'à atteindre la saturation résiduelle du fluide non mouillant. Comme la mouillabilité du gaz est beaucoup plus faible que celle de l'eau, la saturation résiduelle du gaz est parfois considérée comme nulle. La courbe d'évolution de la pression capillaire lors de l'imbibition n'est pas similaire à celle du drainage (Figure 4.2). On parle d'hystérésis de la pression capillaire.

Avant d'être un réservoir, la roche encaissante est initialement saturée en eau dont une importante quantité est par la suite chassée par l'arrivée des hydrocarbures gazeux. A l'interface, la distribution des fluides est alors contrôlée par les propriétés capillaires du milieu poreux (Figure 2.3). Au dessus du niveau de la surface libre de l'aquifère, l'eau se retrouve à une pression inférieure de celle du gaz. Pour compenser cette différence de pression, la phase aqueuse s'élève alors à travers les pores. Au dessus de la frange capillaire, dont la hauteur est plus ou moins importante selon la nature des fluides et la taille des pores, une saturation en eau résiduelle est piégée entre les pores les plus fins et ne peut être déplacée.

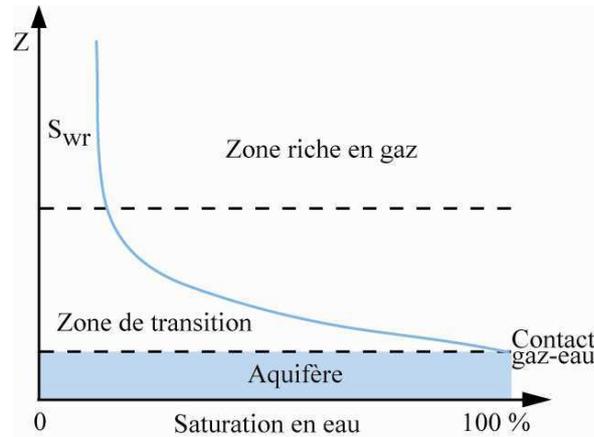


Figure 2.3 : Exemple de distribution des fluides dans un réservoir.

Une fois que la forme des courbes de pression capillaire en fonction de la saturation est obtenue expérimentalement en laboratoire, ces données sont rentrées sous forme de tableau dans les logiciels de simulation réservoir. Dans le cas où ces tables de valeurs ne sont pas connues, il est possible de représenter les courbes de pression capillaire grâce à de nombreux modèles. Les lois empiriques les plus utilisées sont la loi de Brooks et Corey (1964), et la loi de van Genuchten (1980). Ici, nous présentons le modèle de van Genuchten :

Au lieu d'utiliser la saturation du liquide, ce modèle utilise la saturation effective en eau (intervalle de saturation du fluide à l'intérieur duquel l'eau est capable de circuler) définie par l'équation suivante :

$$S_e = \frac{S_w - S_{wr}}{S_{wm} - S_{wr}} \quad 2-6$$

où S_{wr} représente la saturation en eau irréductible et S_{wm} , la saturation maximale en eau. La saturation effective représente l'intervalle de saturation du fluide dans lequel l'eau circule. La loi de van Genuchten relie la saturation effective en eau et la pression capillaire grâce aux paramètres empiriques m , n (déterminant l'importance du pendage de la courbe des pressions capillaires), et α (déterminant la hauteur du plateau).

$$S_e = \left[1 + (\alpha P_c)^n \right]^{-m} \quad 2-7$$

$$\text{Avec } m = 1 - \frac{1}{n}$$

La pression capillaire s'écrit :

$$P_c = \frac{1}{\alpha} \left[(S_e)^{-1/m} - 1 \right]^{1-m} \quad 2-8$$

2.1.2 Principes hydrodynamiques

Les expériences menées par Darcy (1856) et présentées dans son traité sur 'Les fontaines publiques de la ville de Dijon' ont permis de mettre en évidence la relation entre le débit d'eau Q circulant à travers une colonne de sable homogène et le gradient de charge hydraulique :

$$Q = KA \frac{\Delta h}{L} \quad 2-9$$

où A représente la section d'écoulement, Δh la différence de charge hydraulique sur une longueur L . La conductivité hydraulique K , ou perméabilité des hydrogéologues, traduit la capacité du milieu poreux à laisser circuler ce fluide.

$$K = k \frac{\rho g}{\mu} \quad 2-10$$

Ce paramètre dépend des caractéristiques du fluide (viscosité dynamique du fluide μ , et masse volumique ρ), et du milieu poreux (perméabilité absolue k). La perméabilité absolue, ou perméabilité intrinsèque, représente la capacité d'une matrice rocheuse à laisser s'écouler les fluides à travers les pores. Cette propriété macroscopique, indépendante de la nature du fluide présent, ne dépend que de la roche (structure et distribution des pores). La perméabilité peut s'exprimer en Darcy ou en m^2 (1 Darcy = $10^{-12} m^2$). Dans un réservoir, les perméabilités peuvent être très variables et varier de 0,1 mD à plus de 10 D. La perméabilité est généralement anisotrope car elle dépend de la stratification des roches réservoirs. La perméabilité horizontale, parallèle aux strates, est ainsi de 1 à 10 fois plus importante que la perméabilité verticale qui elle, est perpendiculaire aux strates (Cossé, 1988).

La vitesse de Darcy d'un fluide à travers le milieu poreux peut ainsi s'écrire :

$$\vec{U} = \frac{k}{\mu} (\overrightarrow{grad} P - \rho g \overrightarrow{grad} z) \quad 2-11$$

La circulation de deux fluides immiscibles au sein d'un même volume poreux réduit la mobilité de chacune des phases. La perméabilité relative d'une phase kr_k exprime ainsi l'aptitude de celle-ci à s'écouler à travers la roche en présence d'une autre phase. Elle dépend principalement de la nature des deux fluides ainsi que de leur saturation dans le milieu (Figure 2.4). Tout comme la pression capillaire, la perméabilité relative des phases est différente selon le drainage ou l'imbibition du milieu poreux.

$$\vec{U}_w = \frac{k kr_w}{\mu_w} (\overrightarrow{grad} P_w - \rho_w g \overrightarrow{grad} z) \quad 2-12$$

$$\vec{U}_g = \frac{k kr_g}{\mu_g} (\overrightarrow{grad} P_g - \rho_g g \overrightarrow{grad} z) \quad 2-13$$

Les perméabilités relatives des phases au sein d'un échantillon sont déterminées expérimentalement par la méthode 'Unsteady state', méthode de déplacement d'un fluide par un autre, soit par la méthode 'Steady state', méthode statique de mesures. Les points expérimentaux peuvent être décrits par une loi empirique, par exemple le modèle de van Genuchten (1980) intégré au modèle analytique de Mualem (1976), qui permet d'obtenir des courbes de perméabilité relative en fonction de la saturation effective en eau :

$$kr_w = \sqrt{S_e} \left[1 - (1 - S_e^{1/m})^m \right]^2 \quad 2-14$$

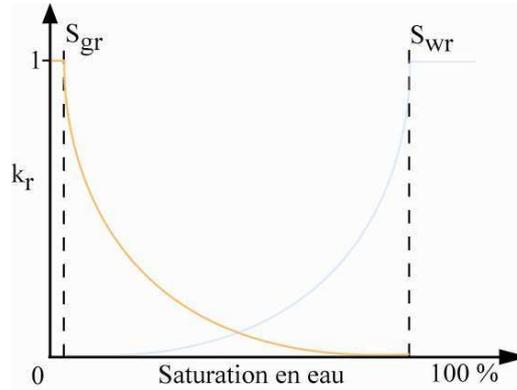


Figure 2.4 : Exemple de courbe de perméabilité relative de l'eau et du gaz en fonction de leur saturation.

L'écoulement de deux fluides immiscibles au sein d'un milieu poreux est défini par la loi de conservation et la loi de Darcy. La loi de conservation stipule que la masse doit être conservée dans tout le domaine étudié. Cela revient finalement à dire, que pour un volume considéré, la somme des actions ci-dessous est égale à zéro :

- flux de masse entrant et sortant à travers la surface du volume étudié ;
- source (positive ou négative) de fluide q au sein du système ;
- variation de l'emmagasinement de la masse liée à l'évolution de la masse volumique du fluide, de la porosité et de la saturation.

$$-div \rho_k \vec{U}_k + q = \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_k S_k) \quad 2-15$$

En assemblant la loi de conservation et la loi de Darcy, on obtient alors la diffusivité de chacun des fluides par unité de volume élémentaire grâce au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} div \left(\rho_w \frac{k k_{r_w}}{\mu_w} (\overline{grad} P_w - \rho_w g \overline{grad} z) \right) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_w S_w) = q \\ div \left(\rho_g \frac{k k_{r_g}}{\mu_g} (\overline{grad} P_g - \rho_g g \overline{grad} z) \right) + \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_g S_g) = q \\ S_g + S_w = 1 \\ P_g - P_w = P_c \\ S_w = f(P_c) \end{cases}$$

La résolution de ce système de cinq équations nécessite la détermination de cinq inconnues : les masses volumiques ρ_k et saturations S_k de chacune des phases ainsi que la pression capillaire (P_c). En sachant que $\rho_k = f(P_k)$, $S_k = f(P_c)$, $k_{r_k} = f(S_k)$, $\mu_k = f(P_k)$.

2.2 Transport aqueux et gazeux

La migration des espèces au sein des deux phases est régie par trois principaux mécanismes : l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion.

2.2.1 Advection

L'advection ou convection, est l'entraînement des espèces présentes dans une phase causée par l'écoulement de cette dernière. Pour chacune des phases, l'équation de transport advectif est définie par :

$$\text{Système aqueux : } \quad \bar{J}_{adv,w} = C_{i,w} \bar{U}_w \quad 2-16$$

$$\text{Système gazeux : } \quad \bar{J}_{adv,g} = M_i P_g y_i \bar{U}_g \quad 2-17$$

où C_i représente la concentration du gaz i dissous dans l'eau, y_i est la fraction molaire d'une espèce i de la phase gazeuse et, M_i la masse molaire de cette espèce gazeuse. Dans la phase gazeuse, la concentration d'un gaz dans le milieu poreux est définie par sa pression partielle ($P_i = P \cdot y_i$).

2.2.2 Diffusion

Liée à l'agitation moléculaire, la diffusion moléculaire est un processus qui a lieu indépendamment de la vitesse d'écoulement du fluide. La présence d'un gradient de concentration entraîne la migration des composés de la zone où les concentrations sont élevées vers la zone où elles sont plus faibles. Le coefficient de diffusion moléculaire effectif D_e^* tient compte du ralentissement des molécules lié à la matrice rocheuse, par exemple l'allongement du trajet dû à la présence de la surface solide.

$$\text{Système aqueux : } \quad \bar{J}_{diff,w} = -D_{e,w}^* \cdot \overline{grad} C_{i,w} \quad 2-18$$

$$\text{Système gazeux : } \quad \bar{J}_{diff,g} = -D_{e,g}^* M_i P_g \cdot \overline{grad} y_i \quad 2-19$$

2.2.3 Dispersion cinématique

Les variations spatiales de la vitesse, causées par les hétérogénéités micro et macroscopiques des propriétés pétrophysiques d'un milieu poreux, provoquent la dispersion des espèces au cours du temps. En effet, au sein de l'aquifère, les gaz dissous ne sont pas tous transportés à la même vitesse et dans la même direction. Les trois principaux paramètres responsables de cette dispersion sont la taille des pores (les fluides circulent plus facilement lorsque les pores sont grands), la tortuosité (comme la trajectoire des molécules d'eau n'est pas linéaire, certaines molécules emprunteront des chemins plus longs que d'autres), et la friction du fluide avec les parois de la roche (les molécules qui se déplacent à proximité des parois des pores subissent plus de friction que celles qui se situent au centre des pores, elles sont donc moins rapides que les autres).

$$\text{Système aqueux : } \quad \bar{J}_{disp,w} = -D'_w \cdot \overline{grad} C_{i,w} \quad 2-20$$

$$\text{Système gazeux : } \quad \bar{J}_{disp,g} = -D'_g M_i P_g \cdot \overline{grad} y_i \quad 2-21$$

avec D' tenseur de dispersion, dont les directions principales sont liées à l'écoulement. On définit ainsi D_L coefficients de dispersion longitudinale (dans le sens de l'écoulement), et D_T coefficients de dispersion transversal (dans les deux directions orthogonales à la vitesse). Ces deux paramètres sont fonctions de la vitesse du fluide et des propriétés du milieu poreux.

$$\begin{aligned} D'_L &= \alpha_L \|\bar{U}\| \\ D'_T &= \alpha_T \|\bar{U}\| \end{aligned}$$

Le rapport du coefficient de dispersivité longitudinale α_L sur le coefficient de dispersivité transversale α_T contrôle la forme du panache : plus le rapport est faible, plus le panache est évasé.

Les coefficients de dispersion et diffusion moléculaire effectif peuvent être rassemblés dans un même terme D , coefficient de dispersion hydrodynamique, en posant :

$$D = D' + D_e^*$$

2.2.4 Équation générale du transport

L'accumulation de masse d'une espèce au cours du temps est fonction de la saturation de chacune des phases mobiles au sein du milieu poreux. On différencie pour cela deux notions de porosité :

- Notion géométrique, dans laquelle on distingue la porosité fermée (résiduelle) dans le cas de pores isolés, non connectés, de la porosité libre (utile) dans le cas de pores reliés entre eux,
- Notion hydrodynamique, dans laquelle on distingue la porosité de drainage qui correspond au volume d'eau s'écoulant de façon gravitaire à travers le milieu poreux, de la porosité cinématique qui représente le volume d'eau circulant librement à travers les pores. Cette porosité peut être limitée par le volume d'eau liée ou adsorbée à la surface des grains solides par les forces d'attraction moléculaire ainsi que par l'existence de pores non connectés ou en cul-de-sac. La porosité cinématique permet ainsi de faire la distinction entre le volume d'eau mobile et immobile.

Tous les processus de transport décrits précédemment peuvent être rassemblés dans une même équation, en reliant la divergence des flux à l'accumulation de masse :

$$\text{Système aqueux : } \quad \frac{\partial(\phi S_w C_{i,w})}{\partial t} = \text{div} \left(D \cdot \overline{grad} C_{i,w} - C_{i,w} \bar{U}_w \right) \quad 2-22$$

$$\text{Système gazeux : } \quad \frac{\partial(\phi S_g M_i y_i P_g)}{\partial t} = \text{div} \left(D M_i P_g \cdot \overline{grad} y_i - M_i P_g y_i \bar{U}_g \right) \quad 2-23$$

2.3 Propriétés thermodynamiques

La description des équilibres entre les phases fait appel à des équations d'état, outils de thermodynamique robustes, capables d'obtenir une représentation fidèle des propriétés volumétriques des constituants et des propriétés dérivées telles que les fugacités (critères d'équilibres).

2.3.1 Équations d'état

Une équation d'état permet de représenter le comportement volumétrique d'un fluide en fonction des conditions de pression P et de température T du milieu étudié :

$$f(P, T, v) = 0 \quad 2-24$$

avec v , volume molaire.

Les premières recherches expérimentales concernant le comportement des gaz en fonction de la température et de la pression conduisirent à l'écriture de la loi des gaz parfaits :

$$Pv = RT \quad 2-25$$

avec R , constante universelle des gaz.

Dans la loi des gaz parfaits, les molécules de gaz, sphères rigides de petites tailles, sont considérées suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir entre elles. C'est pourquoi, cette équation ne peut s'appliquer qu'à des milieux où la pression est proche de la pression atmosphérique et à des températures modérées. Cette loi est ainsi utilisée principalement pour résoudre des problèmes environnementaux dans des conditions de surface. En revanche, la description du comportement des fluides dans un réservoir de gaz, milieu où les conditions de pression et température sont élevées, nécessite l'utilisation d'une équation d'état capable de tenir compte des interactions moléculaires.

L'équation d'état développée par le physicien hollandais van der Waals (1873) est la première équation capable de décrire qualitativement les propriétés volumétriques d'un fluide réel. En effet, l'auteur introduit la notion d'interactions moléculaires à la loi des gaz parfaits en corrigeant le volume réel disponible pour les molécules et en ajoutant un terme d'attraction moléculaire.

- Répulsion intermoléculaire : pour intégrer la notion de répulsion dans l'équation d'état, il faut tenir compte de la distance entre les dipôles du système. Le volume disponible réel occupé par les molécules est en effet plus faible que le volume total car il faut lui enlever le covolume b qui représente le volume minimal incompressible occupé physiquement par une molécule, soit $v-b$. Le covolume est propre à chaque molécule et est approximativement égal à $b = 4 V_{\text{molécule}} Na$ (Na : nombre d'Avogadro).

- Attraction intermoléculaire : la pression interne exercée par un fluide dans un système fermé est liée aux vitesses de collisions des molécules contre la paroi. Comme la vitesse de collision d'une molécule contre la paroi est modifiée par l'attraction qu'exercent les molécules entre elles, tenir compte de l'attraction intermoléculaire au sein du système entraîne alors une diminution de la pression. Van der Waals introduit le terme d'attraction moléculaire a/v^2 .

L'équation d'état de Van der Waals s'écrit alors de la façon suivante :

$$P = P_{répulsion} - P_{attraction}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad 2-26$$

Pour améliorer l'estimation des propriétés volumétriques, plusieurs modifications ont été apportées à cette équation. Parmi les nombreuses équations cubiques qui en découlent, l'équation d'état de Peng et Robinson (1976) est l'une des plus couramment utilisée par l'industrie pétrolière :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a \alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad 2-27$$

Où la fonction α est définie de la façon suivante :

$$\alpha(T) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right)^2$$

Avec T_r , température réduite : $T_r = \frac{T}{T_c}$

La fonction m dépend uniquement de la molécule étudiée.

$$m = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$$

$$\omega = \log_{10} \left(P_r^{sat} \right)_{T_r=0,7}$$

Les valeurs des paramètres attractifs et du covolume sont déterminées grâce aux relations suivantes :

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

Les hypothèses physiques de l'équation d'état de Peng et Robinson reproduisent assez fidèlement les propriétés volumétriques des molécules simples. Pour les autres, les densités doivent être corrigées avec une méthode de translation de volume.

L'équation de Peng-Robinson présentée ci-dessus n'est valable que pour l'étude d'un corps pur. Dans un mélange, les interactions mutuelles entre les différentes molécules varient selon la nature des espèces présentes. Des règles de mélange permettent ainsi, par le biais de coefficients d'interaction binaire k_{ij} , de tenir compte des différentes interactions entre les espèces. Pour deux molécules similaires (même famille chimique ou nombres d'atomes de carbones proches), le coefficient d'interaction binaire est proche de zéro. A l'inverse, pour deux corps distincts, ce paramètre doit être calé en fonction des données expérimentales.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

2.3.2 Équilibre thermodynamique

Dans un système ouvert, pour une phase k donnée, à N constituants, l'enthalpie libre de Gibbs G est minimale à l'équilibre thermodynamique. Cette équation s'écrit :

$$dG^k = -S^k dT + V^k dP + \sum_{i=1}^N \mu_i^k dn_i^k = 0$$

Où S est l'entropie du système, n_i le nombre de moles du constituant et μ_i son potentiel chimique.

Cette équation implique l'égalité des potentiels chimiques du constituant i dans la phase liquide et la vapeur.

$$\mu_i^l(T, P, n_i^l) = \mu_i^v(T, P, n_i^v)$$

Par définition, le potentiel chimique d'un composé gazeux s'écrit :

$$d\mu_i = RT d \ln f_i$$

Où f est la fugacité d'un composé et permet de tenir compte des écarts de comportement en pression entre un fluide réel et un gaz parfait. Cet écart est corrigé par le coefficient de fugacité Φ .

$$f_i(T, P, z_i) = z_i P \Phi_i$$

La fugacité traduit la tendance d'une espèce à fuir la phase dans laquelle elle se trouve. L'équilibre liquide-vapeur est donc atteint lorsque la fugacité d'un constituant est la même dans les deux phases.

$$f_i^l(T, P, x_i) = f_i^v(T, P, y_i)$$

Où x_i et y_i représentent la fraction molaire du constituant i présent respectivement dans la phase aqueuse et dans la phase gazeuse

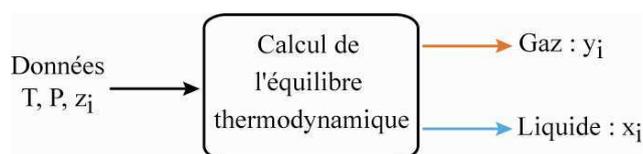
Calcul des équilibres thermodynamique : gaz/saumure

La modélisation des équilibres entre les phases peut être appréhendée de deux manières, soit par une approche dissymétrique dite $\gamma\text{-}\Phi$, soit par une approche symétrique dite $\Phi\text{-}\Phi$.

L'approche symétrique consiste à utiliser une même équation d'état pour calculer les coefficients de fugacité de la phase gazeuse et de la phase aqueuse.

$$x_i \cdot P \cdot \Phi_i^l(P, T, x_i) = y_i \cdot P \cdot \Phi_i^v(P, T, y_i)$$

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les équilibres de phases. Une première méthode appelée calcul du point de bulle consiste à déterminer, pour un mélange liquide de composition connue, la température ou pression d'apparition de la première bulle de vapeur ainsi que la composition de cette nouvelle phase. La méthode du calcul du point de rosée est le processus inverse. La dernière méthode est le calcul du flash isotherme (Michelsen, 1982a,b) qui permet de calculer pour une température, une pression et un mélange à plusieurs constituants donnés, la composition des phases liquide et vapeur à l'équilibre thermodynamique. Par extension, ce flash est utilisé afin d'établir la solubilité des gaz dans une phase liquide, dans notre cas, l'eau.



La méthode couramment utilisée dans l'industrie pétrolière est la méthode de Soreide et Whitson (1992) qui est une modification de l'équation d'état de Peng Robinson (1980) permettant de prédire la solubilité des hydrocarbures dans une saumure (et inversement) dans des conditions de pression et température élevées et de tenir compte des effets de salinité de la phase aqueuse. Les auteurs ont pour cela modifié la fonction α et proposé deux jeux de coefficients d'interaction binaire k_{i,H_2O} pour chacune des phases (aqueuse et gazeuse).

Avec l'approche dissymétrique, la phase gazeuse est décrite par une équation d'état et la phase aqueuse par un modèle de coefficient d'activité associé à la loi de Henry. L'équilibre s'écrit alors :

$$x_i \cdot H_i \cdot \gamma_i(P, T, x_i) = y_i \cdot P \cdot \Phi_i^v(P, T, y_i)$$

Avec :

- H_i , la constante de Henry : Cette constante est définie par le rapport de la fugacité d'un soluté sur sa concentration molaire dans un solvant à dilution infinie.

$$H_{i,s} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i^l}{x_i} \right)$$

Il existe plusieurs méthodes de calcul qui permettent de tenir compte de l'évolution de la constante de Henry en fonction de la température (Harvey, 1996) ou de la pression (Krichevsky et Kasarnovsky, 1935).

- γ_i , le coefficient d'activité en phase aqueuse : ce coefficient permet de rendre compte du caractère non idéal d'un mélange. En effet, les interactions électrostatiques entre différents composés modifient leur réactivité. Ainsi, la concentration d'une espèce doit être corrigée par un coefficient d'activité. De nombreux modèles de coefficients d'activité ont été développés sur la base du modèle de Debye-Hückel (1923), tels que le modèle de Guggenheim (1955) et le modèle B-dot (Helgeson, 1969).

2.4 Présentation du logiciel Hytec

Pour étudier le lessivage de l'H₂S par un aquifère actif, nous avons réalisé des simulations à l'aide du logiciel diphasique Hytec (van der Lee et al., 2003; Corvisier et al., 2012). Ce dernier est un code d'écoulement aqueux/transport diphasique/chimie développé à Mines ParisTech.

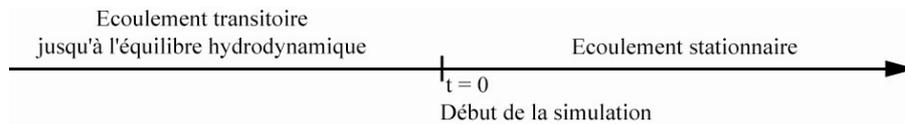
2.4.1 Formulations mathématiques

Le logiciel Hytec permet de calculer des écoulements aqueux stationnaires et transitoires en milieux saturés ou non. Puisque l'écoulement diphasique est actuellement en développement, nous utiliserons dans cette étude une formulation réduite : l'équation de l'écoulement en milieu non saturé.

$$\operatorname{div}\left(K(\theta)\overrightarrow{\operatorname{grad}h}\right) = \frac{\partial\theta}{\partial t} \quad 2-28$$

Cette équation suppose une distribution constante et uniforme des pressions des gaz, qui sont donc éliminées des inconnues du problème. D'autre part, cette équation, suffisante en première analyse, présente cependant certaines limitations pour simuler des phénomènes secondaires susceptibles d'être initiés au cours du lessivage de l'H₂S, tels que la remontée de l'aquifère ou l'écoulement de la phase gazeuse. Nous présenterons plus en détail ces mécanismes dans le dernier chapitre.

La résolution de l'équation d'écoulement (sur la totalité du domaine) repose sur la détermination de la conductivité hydraulique et de la charge qui dépendent toutes deux de la teneur en eau. L'écoulement stationnaire est obtenu en résolvant les équations d'écoulement transitoire jusqu'à atteindre l'équilibre hydrodynamique. Lorsque ce dernier est atteint, le début des calculs de transport et équilibre eau/gaz peut alors commencer.



Dans le but de faciliter la résolution de ces calculs, dans les conditions initiales nous donnons des teneurs en eau au sein de l'aquifère et du réservoir égales aux valeurs recherchées. La charge est ensuite déterminée à l'aide d'un modèle empirique charge/teneur en eau. D'autre part, puisque dans notre étude, nous négligeons l'écoulement aqueux au sein du réservoir, nous supprimons les flux d'eau en imposant une conductivité hydraulique nulle dans cette zone. Cela permet d'atteindre l'équilibre hydrostatique plus rapidement. Au sein de l'aquifère, la résolution s'effectue normalement avec des paramètres (K) physiques.

Dans le réservoir, les phases aqueuse et gazeuse sont immobiles, le transport des espèces présentes est réalisé uniquement par diffusion moléculaire (Cf. 2.2.2).

Dans l'aquifère, le transport des gaz dissous dans l'eau est advectif et diffusif (Cf. 2.2.4).

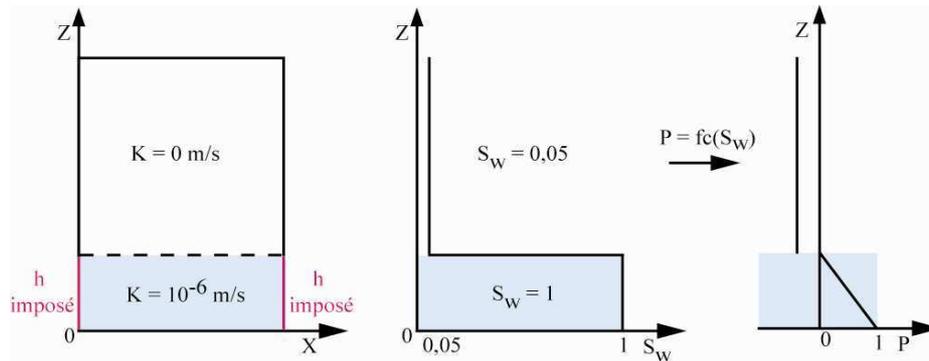


Figure 2.5 : Présentation des conditions aux limites (gauche). Distribution des teneurs en eau sur un profil vertical (milieu) et de la pression au sein d'une structure (droite) modélisée avec le logiciel Hytec.

Afin de modéliser les équilibres de phases, le logiciel Hytec utilise l'approche dissymétrique, dans laquelle les espèces en phase aqueuse sont décrites par un modèle de coefficient d'activité et les espèces en phase gazeuse par la loi des gaz parfaits qui n'est qu'approximative, mais suffisante au moins pour suivre les tendances autour du point initial.

L'équilibre thermodynamique entre les deux phases est décrit selon une loi dérivée de la loi de Henry. Avec la loi des gaz parfait, la fugacité du gaz est égale à la pression partielle de celui-ci.

$$H_i = \frac{f_i}{a_i} = \frac{P_i}{a_i} \quad 2-29$$

Dans le logiciel Hytec, la valeur de la constante de Henry de chaque gaz doit être spécifiée par l'utilisateur. Nous devons ainsi acquérir les données de solubilité des gaz du mélange étudié, via la littérature (données expérimentales) ou un modèle thermodynamique validé sur des mesures.

2.4.2 Couplage

Le logiciel Hytec réalise le couplage entre le module R2D2 qui traite le transport diphasique et l'écoulement aqueux en milieux poreux, et le module CHESS qui contrôle l'état d'équilibre thermodynamique entre les phases aqueuses, gazeuses et minérales. L'écoulement de l'eau est tout d'abord déterminé. Le couplage transport/chimie est ensuite réalisé par la méthode de séparation d'opérateur qui consiste à résoudre de manière itérative à chaque pas de temps, le transport aqueux et gazeux puis, la chimie à partir des résultats obtenus pour le transport (Figure 2.6). Une fois que le système atteint la convergence numérique, les mises à jour nécessaires sont effectuées et le code passe au pas de temps suivant.

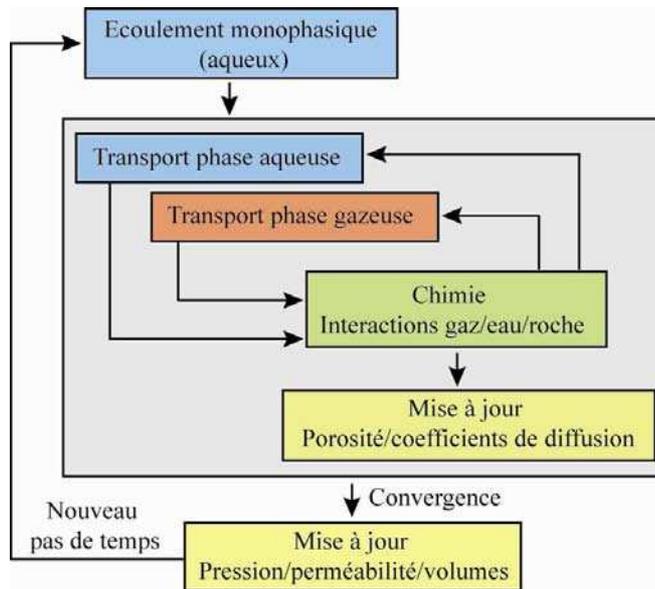


Figure 2.6 : Organisation du couplage du transport réactif diphasique opéré dans le logiciel Hytec.

Chapitre 3. Étude comparative entre un modèle numérique étalon et le modèle Hytec

Avant d'aborder en détail la description des simulations et de leurs résultats, nous devons nous assurer que la solution numérique Hytec représente correctement, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, le lessivage des gaz par un aquifère actif. Nous présentons ainsi dans ce chapitre comment, à partir du formalisme spécifique d'une solution analytique particulière, nous avons validé notre modèle Hytec.

Dans la bibliographie, nous avons repéré deux solutions analytiques développées dans le but de décrire l'évacuation d'un gaz par un aquifère actif dans le cadre d'un site de stockage souterrain de méthane (Mizyakin, 2010), et d'un réservoir riche en H_2S (Panfilov, 2009). Ces solutions ne sont pas totalement pertinentes pour notre problème du fait de certaines hypothèses de base. Nous nous sommes donc basés sur la formulation mathématique du problème de Panfilov, pour créer un modèle numérique que nous avons ensuite utilisé pour comparer les résultats obtenus avec ceux d'Hytec. Bien que la validation repose in fine sur une résolution numérique elle-aussi, le fait que le formalisme du problème soit bien différent donne malgré tout de la puissance à cette validation.

3.1 Formalisation et formulation mathématique du problème

Nous présentons ici, la formulation du problème étalon, ainsi que les équations qui régissent le processus de lessivage du gaz présent dans le réservoir.

3.1.1 Hypothèses de départ

Nous considérons un réservoir 2D d'extension limitée dans lequel une zone riche en gaz est en contact avec un aquifère actif (Figure 3.1).

La formalisation du modèle repose sur les hypothèses de départ suivantes :

- le contact aquifère-gaz est immobile et horizontal ;
- les propriétés thermodynamiques et cinétiques sont constantes ;
- l'écoulement convectif du gaz est nul ;
- la vitesse d'écoulement de l'eau dans l'aquifère est horizontale et constante ;
- transport diffusif des espèces aqueuses et gazeuses ;

- l'équilibre thermodynamique entre les deux phases, à l'interface, est décrit par une équation dérivée de la loi de Henry ;
- un seul gaz est soluble dans l'eau (dans le réservoir, un seul gaz est réactif, l'autre gaz majoritaire est inerte, il sera ignoré dans la suite de l'étude).

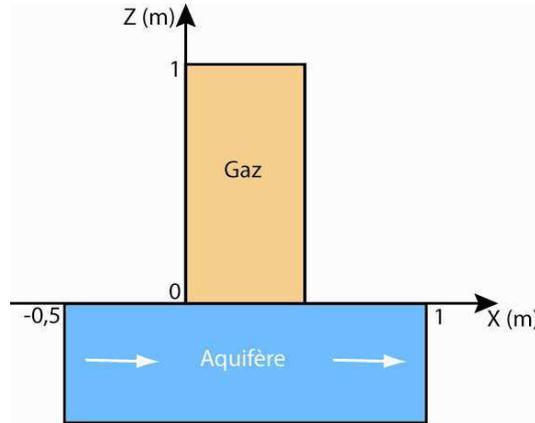


Figure 3.1 : Schéma du réservoir pour le modèle.

3.1.2 Transport aqueux et gazeux

La porosité de 1 est saturée uniformément en gaz au sein du réservoir. Ces hypothèses permettent ainsi d'écrire l'équation du transport diffusif gazeux de la façon suivante :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} + D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} \quad 3-1$$

L'aquifère a une porosité de 1 et est saturé en eau. L'évacuation des gaz dissous dans l'eau de l'aquifère est assuré par le transport advectif et diffusif :

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = D_w \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} + D_w \frac{\partial^2 C_w}{\partial z^2} - U \frac{\partial C_w}{\partial x} \quad 3-2$$

Avec C_g et C_w respectivement les concentrations du gaz réactif (mol/m^3 de gaz) et du gaz lixivié dans l'eau de l'aquifère (mol/m^3 d'eau), D_g et D_w respectivement les coefficients de diffusion moléculaire en phase gazeuse et aqueuse (m^2/s), et U la vitesse convective de l'eau (m/s) en supposant que cette vitesse est homogène dans l'aquifère.

3.1.3 Équilibre de phase à l'interface

A l'interface, l'équilibre thermodynamique entre les phases aqueuse et gazeuse est décrit par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{C_w^*}{C_g^*} \quad 3-3$$

Avec λ , constante d'équilibre thermodynamique, $C_g^* = C_g(z=0^+)$, concentration du gaz réactif à l'interface (mol/m³ de gaz) et $C_w^* = C_w(z=0^-)$, concentration du gaz dissous dans l'eau à l'interface (mol/m³ d'eau) (Figure 3.2).

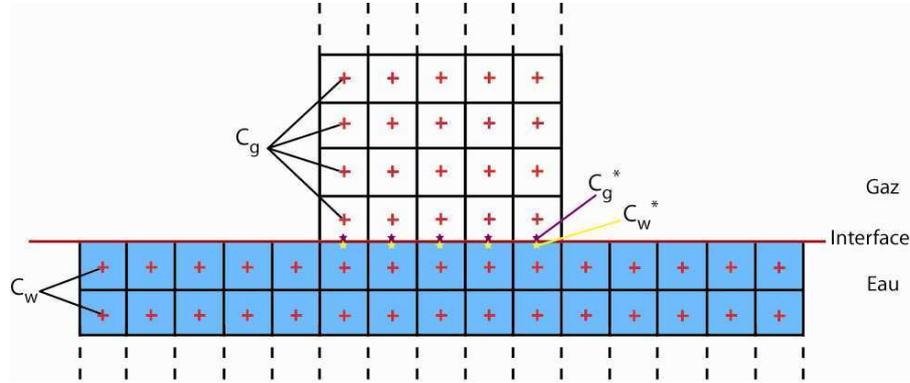


Figure 3.2 : Schémas explicatif concernant l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et aqueuse.

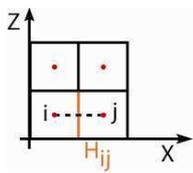
L'égalité des flux F_w^* et F_g^* au niveau de l'interface est décrit de la façon suivante :

$$F_w^* = -D_w \frac{\partial C_w}{\partial z} \Big|_{x,z=0^-} = F_g^* = -D_g \frac{\partial C_g}{\partial z} \Big|_{x,z=0^+} \quad 3-4$$

3.1.4 Méthodes numériques

Dans le modèle numérique qui a été développé à partir de la solution analytique de Panfilov, la résolution du système d'équations aux dérivées partielles est réalisée par la méthode des volumes finis. Le domaine étudié, découpé en plusieurs mailles carrées uniformes, comprend un domaine interne, l'interface gaz/eau et les frontières. La discrétisation dans le temps du système d'équations est basée sur le schéma implicite.

Nous présentons ici, la résolution des équations de diffusion de la phase gazeuse au sein du réservoir. Pour tout i du domaine :



$$\iint_{\Omega} \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} d\omega = \iint_{\Omega} \text{div} \left(D_g \overrightarrow{\text{grad}} C_{g,i} \right) d\omega \quad 3-5$$

$$= \int_{\partial\Omega} D_g \overrightarrow{\text{grad}} C_{g,i} \cdot \vec{n} ds \quad 3-6$$

Selon la nature de la cellule voisine, le gradient de concentration $C_{g,i}$ s'écrit :

$$\overrightarrow{\text{grad}} C_{g,i} = \frac{(C_{g,j}^{t+dt} - C_{g,i}^{t+dt})}{\|IJ\|} \quad , \text{ dans le cas des cellules du réservoir ;}$$

$$\overrightarrow{\text{grad}} C_{g,i} = 0 \quad , \text{ dans le cas des cellules frontières ;}$$

$$\overrightarrow{\text{grad}} C_{g,i} = \frac{(C_{g,i}^{t+dt} - C_{g,i}^t)}{dz/2} \quad , \text{ dans le cas des cellules sus-jacente à l'interface gaz-eau.}$$

L'équation obtenue à partir des discrétisations spatiales et temporelles s'écrit pour tout i du réservoir (cas sans frontière, ni interface gaz-eau) :

$$dx dz \frac{C_{g,i}^{t+dt} - C_{g,i}^t}{\Delta t} = \sum_{\text{voisins}} D_{ij} \frac{H_{ij}}{\|IJ\|} (C_{g,j}^{t+dt} - C_{g,i}^{t+dt}) \quad 3-7$$

$$C_{g,i}^{t+dt} \left[\frac{dx dz}{\Delta t} + \sum_{\text{voisins}} D_{ij} \frac{H_{ij}}{IJ} \right] + \sum_{\text{voisins}} \left(-D_{ij} \frac{H_{ij}}{IJ} \right) C_{g,j}^{t+dt} = \frac{dx dz}{\Delta t} \cdot C_{g,i}^t \quad 3-8$$

Avec L_{ij} , hauteur de l'interface entre les cellules i et j et D_{ij} , coefficient de diffusion moléculaire moyen entre les deux cellules.

Le système d'équations s'écrit alors sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} P_i \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_i \end{bmatrix}$$

Avec

$$P_{ii} = \frac{dx dz}{\Delta t} + \sum_{\text{voisins}} D_{ij} \frac{H_{ij}}{IJ} \quad \sigma_i = C_{g,i}^{t+dt}$$

$$P_{ij} = \sum_{\text{voisins}} \left(-D_{ij} \frac{H_{ij}}{IJ} \right) C_{g,j}^{t+dt} \quad R_i = \frac{dx dz}{\Delta t} \cdot C_{g,i}^t$$

Dans l'aquifère, le transport du gaz dissous est advectif et diffusif. Pour la diffusion, les équations sont les mêmes que celle décrites précédemment et pour l'advection, la discrétisation spatiale de l'équation utilise un schéma décentré qui est stable si les conditions sont respectées.

3.2 Lessivage du gaz

Dans cette partie, nous étudierons les résultats de simulation du lessivage d'un gaz par un aquifère actif obtenu à partir du modèle numérique étalon.

3.2.1 Description de la simulation

La phase gazeuse est située dans par une zone rectangulaire verticale de 1 m de hauteur et 0,5 m de largeur (Figure 3.1). L'aquifère actif, lui s'étend sur 1,5 m de long et a une hauteur de 0,5 m. Le système est découpé en plusieurs mailles de $0,01 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 0,01 \text{ m}$. La porosité, uniforme dans le système est de 1.

- zone riche en gaz	$0 < x < 0,5 \text{ m}$	$0 < z < 1 \text{ m}$
- zone aquifère	$-0,5 < x < 1 \text{ m}$	$-0,5 < z < 0 \text{ m}$

L'aquifère est saturé en eau et le réservoir saturé en gaz.

La vitesse d'écoulement de l'eau dans l'aquifère est de $5 \times 10^{-8} \text{ m/s}$.

Dans la phase gazeuse, la diffusion moléculaire est de $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, et dans la phase aqueuse, la dispersivité hydrodynamique (diffusion moléculaire et dispersion) est de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Au début de la simulation, l'eau de l'aquifère n'est pas à l'équilibre thermodynamique avec le gaz présent dans le réservoir.

Concentration initiale du gaz, C_g	$32,2 \text{ mol/m}^3$ de gaz
Concentration initiale du gaz dissous, C_w	0 mol/m^3 d'eau
Constante d'équilibre, λ	1

La durée de simulation est de 10^7 secondes soit la durée nécessaire à l'eau de l'aquifère pour traverser la largeur du réservoir.

Ce modèle numérique permet ainsi d'obtenir les concentrations C_w et C_g en tout point et à chaque instant. A la fin de la simulation (Figure 3.3), nous remarquons que la concentration du gaz a diminué au niveau de l'interface passant d'une concentration initiale de 35 mol/m^3 de gaz à une moyenne de 20 mol/m^3 . Le lessivage du gaz est en effet rendu possible grâce à l'évacuation permanente du gaz dissous dans l'eau de l'aquifère actif dont nous pouvons observer le front de dispersion.

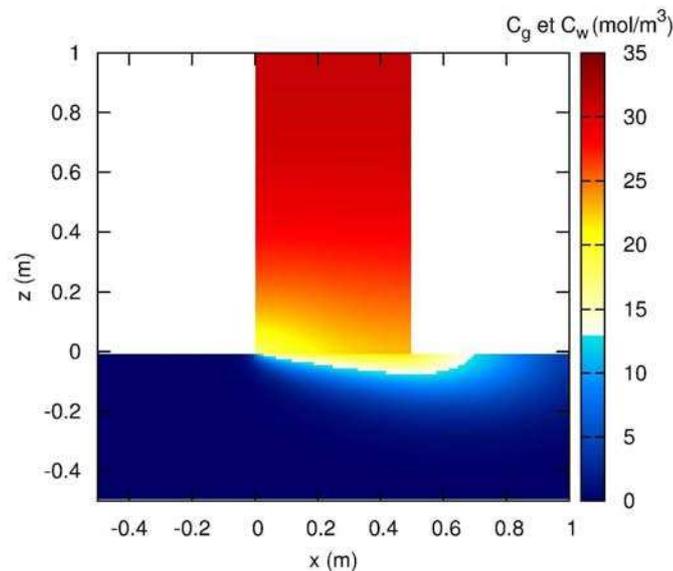


Figure 3.3 : Distribution spatiale des concentrations C_g et C_w dans le réservoir à 10^7 s obtenue avec la solution numérique étalon.

3.2.2 Présentation des résultats

Les résultats de simulation obtenus avec ce modèle sont présentés à travers trois coupes (Figure 3.4) :

- une coupe horizontale : évolution temporelle de la concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère ($-0,5 < x < 1$ m et $z = -0,005$ m),
- deux coupes verticales : évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous à l'entrée ($x = 0,005$ m et $-0,5 < z < 1$ m), et à la sortie de la zone riche en gaz ($x = 0,495$ m et $-0,5 < z < 1$ m).

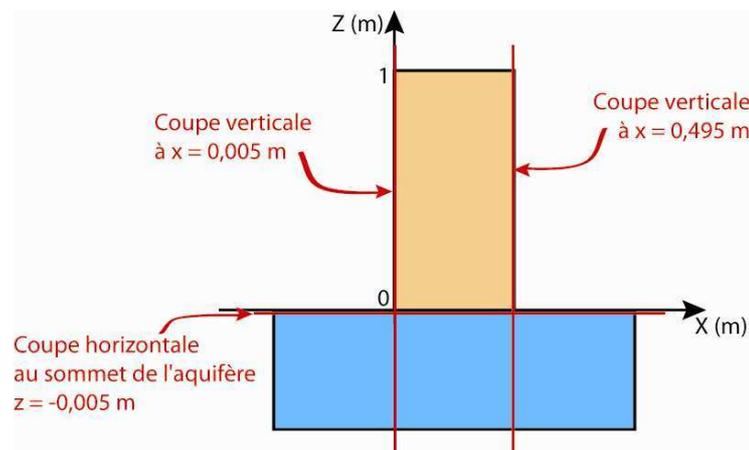


Figure 3.4 : Schéma présentant les diverses coupes présentées dans cette partie.

Pour plus de clarté, nous étudierons l'évolution de la concentration du gaz et gaz dissous en fonction du temps adimensionnel T .

$$T = \frac{\text{temps} \times U}{\text{longueur de l'interface}}$$

Ainsi, lorsque $T = 0,5$ l'eau fraîche a traversé la moitié de l'aquifère et à $T = 1$, elle l'a entièrement traversé.

Comme les phases aqueuse et gazeuse ne sont initialement pas à l'équilibre thermodynamique, nous observons au début de la simulation, la dissolution progressive des gaz dans l'eau de l'aquifère. Ainsi, à $T = 0,1$ la concentration du gaz dissous sous l'interface est d'environ 22 mol/m^3 d'eau (Figure 3.5). L'équilibre qui tend à s'installer entre les deux phases est sans cesse perturbé par l'arrivée d'eau fraîche à l'entrée du réservoir. L'eau pure va alors s'équilibrer avec le gaz au cours de son écoulement dans l'aquifère. Puisqu'à l'interface, le transfert du gaz vers l'aquifère est plus élevé dans une eau pure, les gaz situés à l'entrée du réservoir seront plus rapidement lessivés que les autres. Nous remarquons donc à l'entrée du réservoir une nette diminution de la concentration du gaz au cours du temps (Figure 3.6) alors qu'à la sortie du réservoir, cette réduction est moins rapide (Figure 3.7).

La vitesse d'écoulement de l'eau dans cette simulation est si faible que les gaz dissous peuvent remonter légèrement l'aquifère par diffusion moléculaire (Figure 3.5). D'autre part, le gaz dissous au niveau de l'interface s'étale par transport diffusif, sur toute la hauteur de la colonne d'eau au cours de la traversé de l'aquifère. La dispersion hydrodynamique du gaz dissous permet ainsi d'améliorer la dissolution des gaz dans l'eau de la zone aval de l'aquifère.

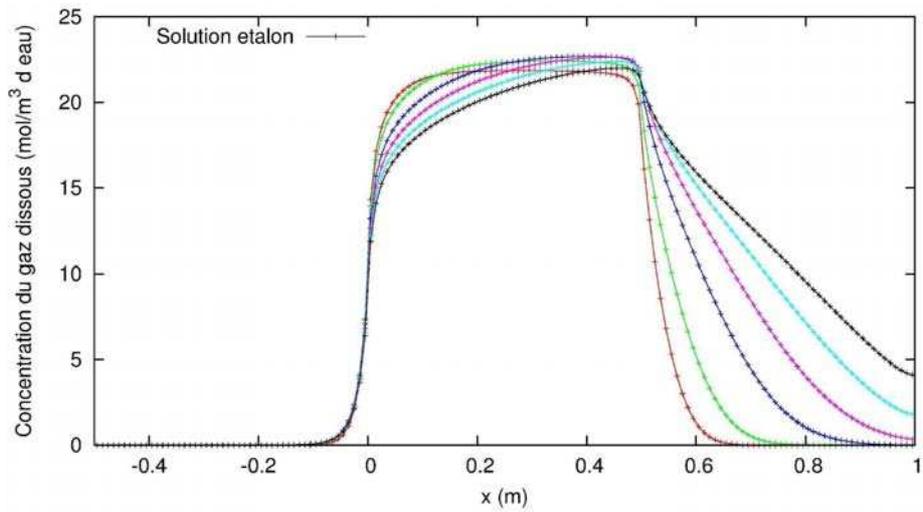


Figure 3.5 : Évolution temporelle de la concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), $0,2$ (vert), $0,4$ (bleu), $0,6$ (rose), $0,8$ (cyan), et 1 (noir).

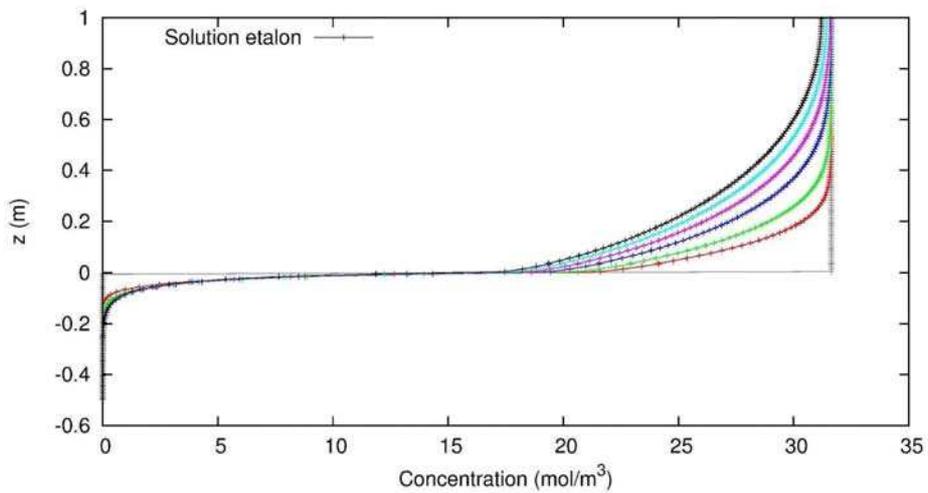


Figure 3.6 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur la coupe verticale à $x = 0,005$ m, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), $0,2$ (vert), $0,4$ (bleu), $0,6$ (rose), $0,8$ (cyan), et 1 (noir).

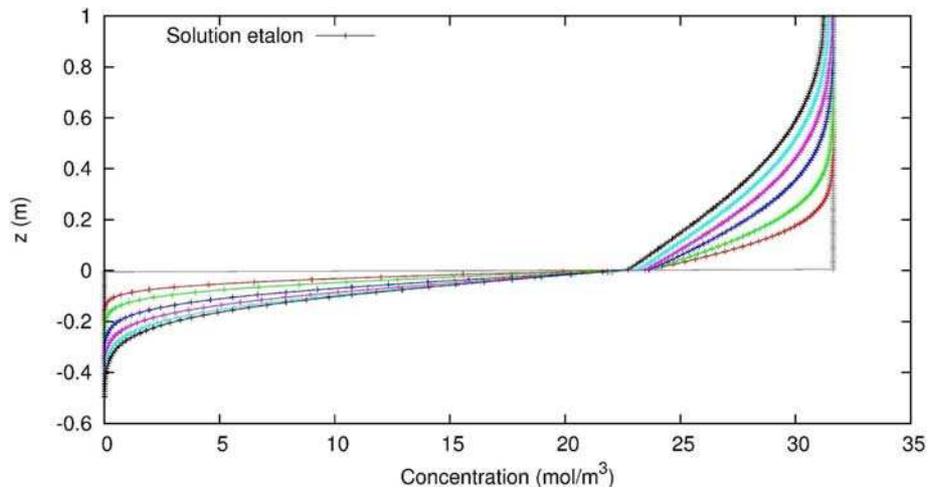


Figure 3.7 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur la coupe verticale à $x = 0,495$ m, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), $0,2$ (vert), $0,4$ (bleu), $0,6$ (rose), $0,8$ (cyan), et 1 (noir).

3.3 Comparaison solution étalon/Hytec

Un modèle direct d'Hytec a été tenté pour représenter la solution étalon avec les mêmes caractéristiques décrites précédemment.

3.3.1 Différences de formalisme Hytec

Dans la solution étalon, la zone supérieure a une saturation en gaz de 100 % alors que cela n'est pas possible avec Hytec. La saturation en eau dans cette partie du réservoir est donc légèrement supérieure ($S_w = 1$ %). Les équations du transport aqueux et gazeux utilisées par le logiciel Hytec tiennent ainsi compte de la teneur en eau θ_w et gaz θ_g au sein de chaque cellule (Cf. 2.4).

Dans le logiciel Hytec, la phase gazeuse est décrite par la loi des gaz parfaits. La pression initiale du gaz est de 1 bar au sein du réservoir, ce qui correspond à une concentration de $32,2$ mol/m³ de gaz à une température de 100°C . La constante d'équilibre H entre les deux phases est de $31,6$.

A la fin de la simulation réalisée avec le logiciel Hytec (Figure 3.8), nous constatons que la pression partielle du gaz n'a que très légèrement diminué au niveau du contact. Dans la partie suivante, nous comparerons les résultats obtenus avec la solution numérique étalon et notre modèle Hytec.

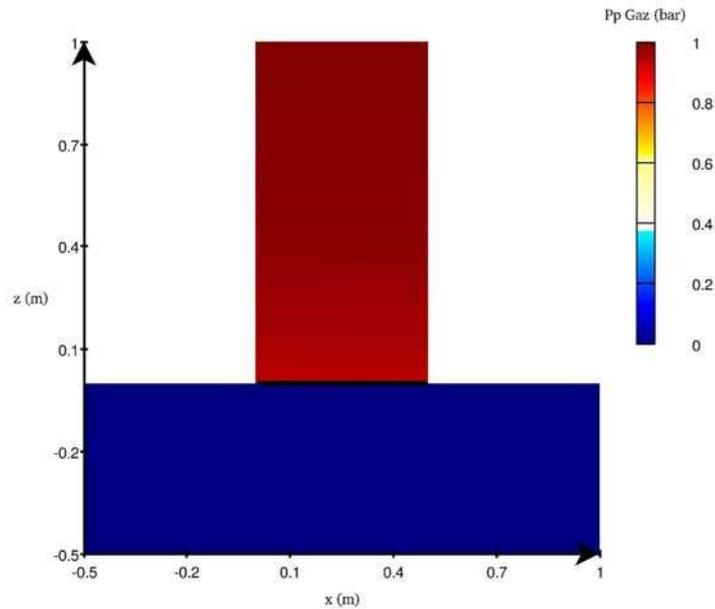


Figure 3.8 : Distribution spatiale de la pression partielle du gaz dans le réservoir à 10^7 s, obtenue avec le logiciel Hytec.

3.3.2 Comparaison

Sur les Figure 3.9, Figure 3.10, Figure 3.11, nous remarquons que les résultats obtenus avec Hytec sont très différents de ceux obtenus avec la solution étalon. En effet, la dissolution des gaz dans l'aquifère est bien plus faible avec Hytec (à $T = 0,1$, $[\text{gaz dissous}] = 2 \text{ mol/m}^3$ d'eau) comparée à ce qui est observé avec l'autre modèle (à $T = 0,1$, $[\text{gaz dissous}] = 22 \text{ mol/m}^3$ d'eau). Le faible transfert des gaz vers l'aquifère engendre alors un lessivage minime du gaz au cours de la simulation.

Nous tenterons de trouver les différences de description entre les deux modèles. Nous présenterons ainsi quels peuvent être les facteurs limitants à l'origine de cette faible dissolution et comment les modifier pour faire converger les deux modèles vers des descriptions cohérentes.

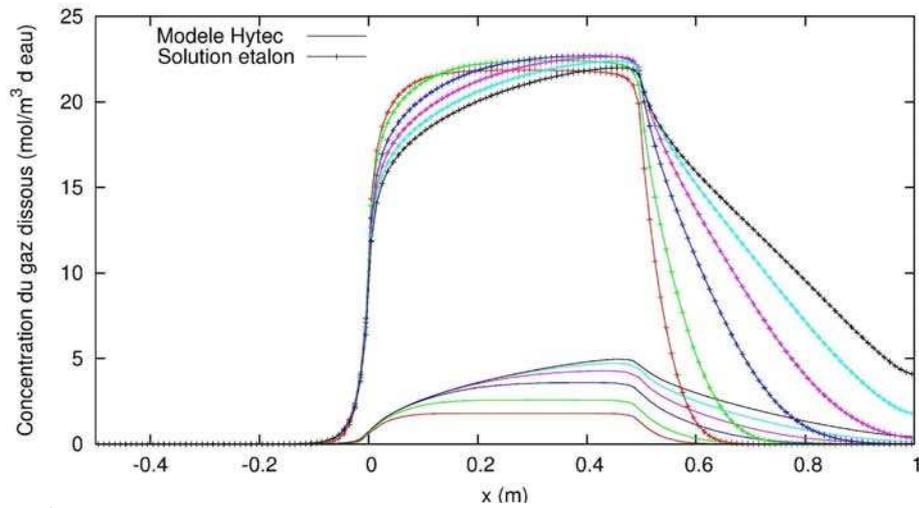


Figure 3.9 : Évolution temporelle de la concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), $0,2$ (vert), $0,4$ (bleu), $0,6$ (rose), $0,8$ (cyan), et 1 (noir).

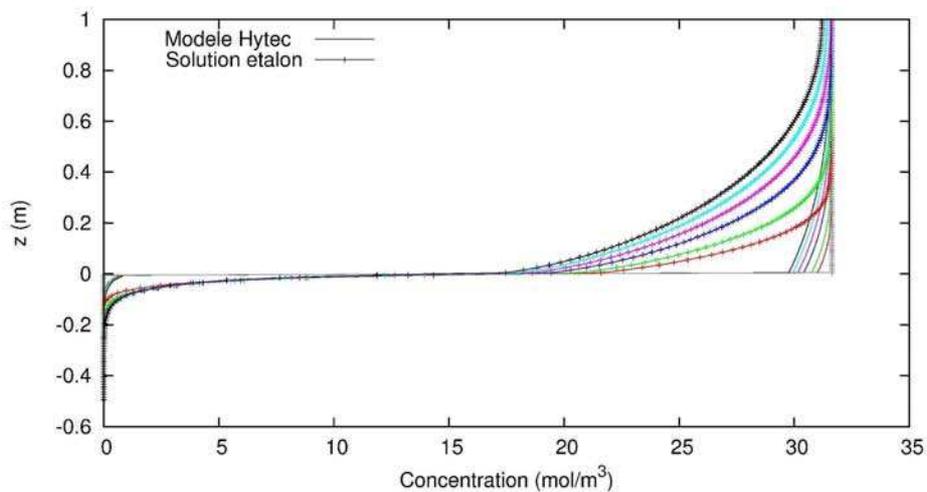


Figure 3.10 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur la coupe verticale à $x = 0,005$ m, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), $0,2$ (vert), $0,4$ (bleu), $0,6$ (rose), $0,8$ (cyan), et 1 (noir).

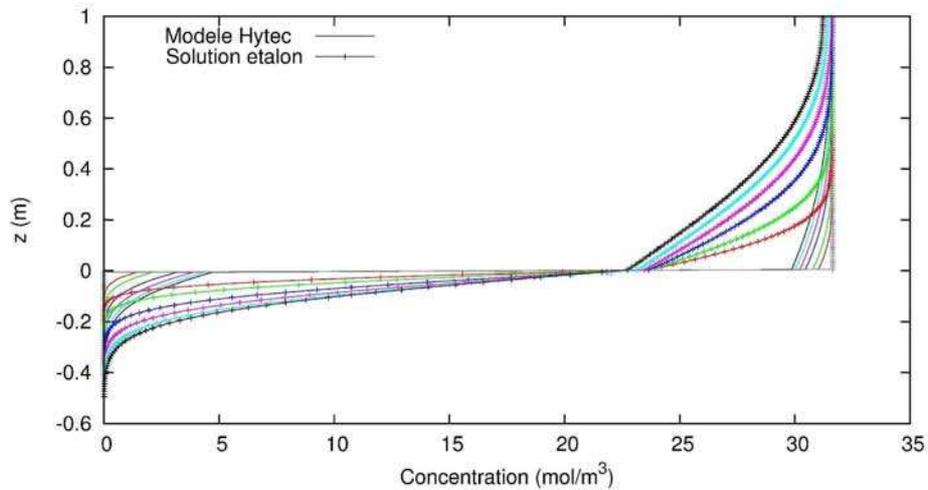


Figure 3.11 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur la coupe verticale à $x = 0,495$ m, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), $0,2$ (vert), $0,4$ (bleu), $0,6$ (rose), $0,8$ (cyan), et 1 (noir).

3.3.3 Dissolution des gaz à l'interface

Ces résultats décevants de prime abord peuvent s'expliquer en partie par une description différente des phénomènes dans les deux modèles. Ainsi, dans la solution étalon, le gaz présent au niveau du contact avec l'aquifère actif se dissout directement du réservoir vers l'eau de l'aquifère. Dans le modèle Hytec, la dissolution ne peut avoir lieu qu'au sein d'un élément de maillage. Le gaz du réservoir se dissout dans l'eau résiduelle de la même maille puis est exporté par diffusion vers d'autres mailles (Figure 3.12). Puisque la teneur en eau dans la zone supérieure est faible, la diffusion des gaz dissous dans l'eau résiduelle est beaucoup plus lente que la diffusion des gaz. C'est donc un phénomène très marginal.

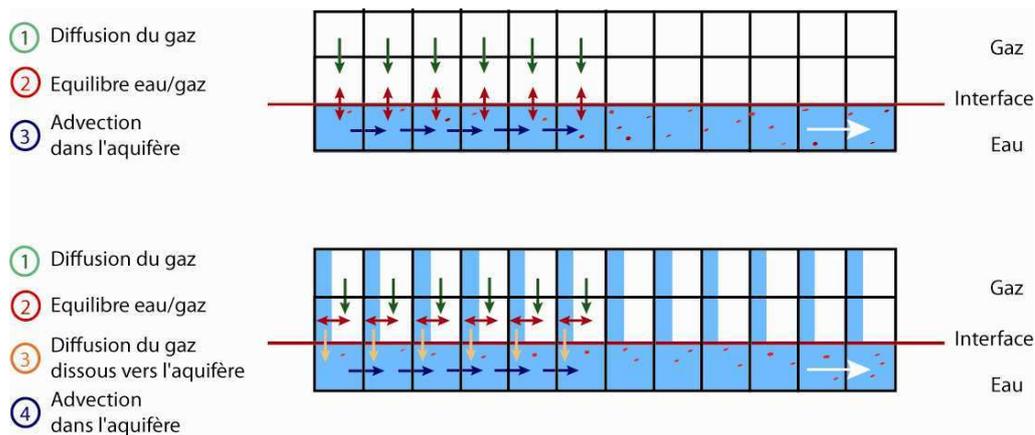


Figure 3.12 : Processus de dissolution des gaz dans l'aquifère réalisé avec la solution numérique étalon (haut) et le modèle Hytec (en bas).

L'interface est représentée schématiquement dans la solution numérique étalon par un contact atmosphère/cours d'eau alors que dans Hytec, elle est décrite par un contact à travers une frange capillaire.

Dans le cas qui nous intéresse, le gaz se dissout dans l'eau résiduelle ($S_w = 1\%$) des mailles du réservoir. En raison du différentiel D_w/D_g , seule la maille la plus proche va contribuer au transport diffusif aqueux vers l'aquifère. Le gaz dissous dans la cellule sus-jacente à l'interface peut ainsi diffuser vers la maille en dessous, au sommet de l'aquifère. Comme la teneur en eau au sein de la zone riche en gaz est faible, il ne peut se dissoudre qu'une faible quantité de gaz, ce qui crée potentiellement un terme limitant pour la cinétique de transfert.

Pour améliorer ce point, nous allons créer une zone intermédiaire au dessus de l'interface avec une teneur en eau optimale pour que la quantité de gaz dissous dans cette maille soit plus importante que dans le cas initial. *A contrario*, le volume de gaz disponible dans cette cellule est diminué, mais il peut être ré-alimenté depuis le réservoir par diffusion en phase gaz.

Une autre différence dans les deux modèles tient dans la description des flux à l'interface aquifère/zone supérieure riche en gaz.

Dans Hytec, le flux est décrit par l'équation suivante :

$$F_{\text{modèle Hytec}} = \frac{D_{ij}}{dz} \cdot (C_w^{\text{zone gaz}} - C_w^{\text{aquifère}}) \quad 3-9$$

Où, à l'interface, le coefficient de diffusion des gaz dissous D_{ij} entre une cellule du réservoir (zone intermédiaire) et une cellule de l'aquifère, est calculé par une moyenne harmonique :

$$D_{ij} = \frac{2}{\left(\frac{1}{D_w(\theta_w)}\right)_{\text{zone gaz}} + \left(\frac{1}{D_w(\theta_w)}\right)_{\text{aquifère}}} \quad 3-10$$

Le flux à l'interface dans Hytec s'écrit alors :

$$F_{\text{modèle Hytec}} = \frac{2}{\left(\frac{1}{D_w(\theta_w)}\right)_{\text{zone gaz}} + \left(\frac{1}{D_w(\theta_w)}\right)_{\text{aquifère}}} \cdot \frac{(C_w^{\text{zone gaz}} - C_w^{\text{aquifère}})}{dz} \quad 3-11$$

Dans la solution étalon, le flux à l'interface est décrit par l'équation 3-4 soit :

$$F_{\text{modèle étalon}} = D_w \cdot \frac{(C_w^* - C_w)}{dz/2} = D_g \cdot \frac{(C_g - C_g^*)}{dz/2} \quad 3-12$$

En remplaçant la concentration du gaz à l'interface C_g^* par l'égalité suivante :

$$C_g^* = \frac{D_g C_g + D_w C_w}{\lambda D_w + D_g} \quad 3-13$$

on obtient alors :

$$F_{\text{modèle}}^{\text{étalon}} = D_g \cdot \frac{\lambda D_w C_g - D_w C_w}{\lambda D_w + D_g} \cdot \frac{1}{dz/2} \quad 3-14$$

Soit :

$$F_{\text{modèle}}^{\text{étalon}} = \frac{2}{\frac{\lambda}{D_g} + \frac{1}{D_w}} \cdot \frac{(\lambda C_g - C_w)}{dz} \quad 3-15$$

Si nous voulons que le flux à l'interface dans Hytec soit le même que celui dans la solution étalon, le coefficient de diffusion aqueux dans la zone intermédiaire doit respecter l'égalité ci-dessous :

$$\left(\frac{1}{D_w(\theta_w)} \right)_{\text{modèle Hytec}} = \left(\frac{\lambda}{D_g} \right)_{\text{modèle étalon}} \quad 3-16$$

Ces modifications permettent à Hytec et au modèle étalon de représenter le terme diffusif de la même manière.

3.3.4 Modèle Hytec ajusté

Dans le but de déterminer la teneur en eau nécessaire à la zone intermédiaire décrite dans Hytec, nous avons réalisé plusieurs simulations avec des saturations en eau différentes. Pour chacune de ces teneurs, nous avons corrigé (Tableau 3-1) :

- le coefficient de diffusion aqueux afin de respecter l'égalité des flux à l'interface,
- le coefficient de diffusion gazeux, afin que la diminution de la teneur en gaz ne diminue pas la valeur de la diffusion entre la zone intermédiaire et la maille sus-jacente.

	θ_w	D_w	D_g
Cas 1	0,01	1×10^{-6}	1×10^{-8}
Cas 2	0,1	1×10^{-7}	$1,1 \times 10^{-8}$
Cas 3	0,3	$3,3 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-8}$
Cas 4	0,5	2×10^{-8}	2×10^{-8}
Cas 5	0,7	$1,4 \times 10^{-8}$	$3,3 \times 10^{-8}$
Cas 6	0,9	$1,1 \times 10^{-8}$	1×10^{-7}

Tableau 3-1 : Coefficients de diffusion moléculaire aqueux et gazeux dans la zone intermédiaire en fonction de la teneur en eau de celle-ci.

Le simple fait de corriger les coefficients de diffusion dans la zone intermédiaire permet de se rapprocher nettement des résultats obtenus avec la solution numérique (Figure 3.13). En effet, les concentrations de gaz dissous moyennes obtenues avec Hytec pour une teneur en eau de 0,01 dans la zone sus-jacente à l'interface, passe d'environ 2 à 18 mol/m³ d'eau en modifiant uniquement le transport diffusif. L'augmentation, par la suite, du volume d'eau permet de caler presque parfaitement

les deux modèles. Sur le zoom (Figure 3.14), on constate qu'une teneur en eau trop faible ($\theta_w = 0,1$) ou trop forte ($\theta_w = 0,9$) à l'interface limite le transfert des gaz et gaz dissous vers l'aquifère comparé à des teneurs plus moyennes ($\theta_w = 0,3, 0,5, 0,7$). La faible différence de concentration en gaz dissous que l'on observe entre ces deux modèles, tient sans doute du fait que dans la solution étalon le gaz dissous à l'interface est directement évacué par l'aquifère actif, alors qu'avec le logiciel Hytec, le gaz dissous dans la zone intermédiaire doit d'abord diffuser dans l'aquifère pour être ensuite déplacé par l'écoulement : cela introduit de fait une cinétique de transfert à l'interface.

Pour nous assurer de la validité de ce calage, nous avons réalisé d'autres simulations en modifiant les valeurs des paramètres : constante de Henry, transport diffusif et comparé à nouveau les résultats. Dans tous les cas, les courbes de concentrations en gaz et gaz dissous sont toujours relativement bien superposées.

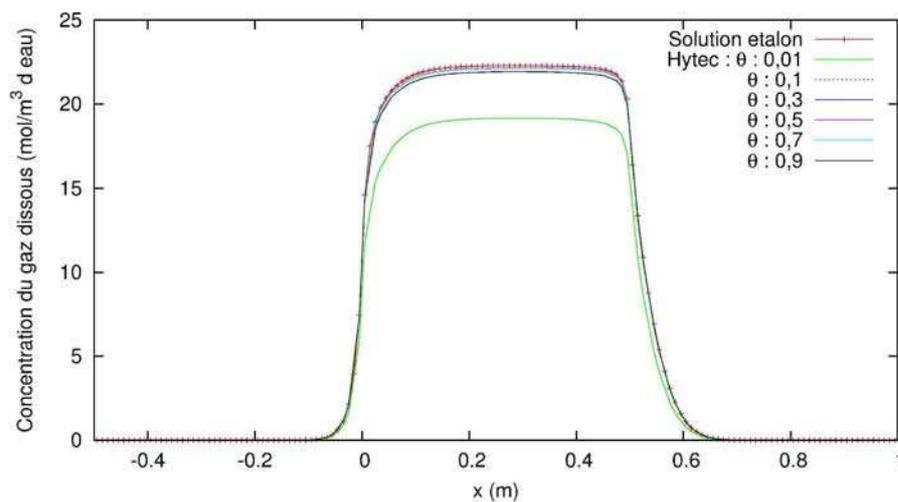


Figure 3.13 : Concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère à $T = 0,1$, obtenues avec la solution étalon et Hytec pour différentes teneurs en eau dans la zone intermédiaire.

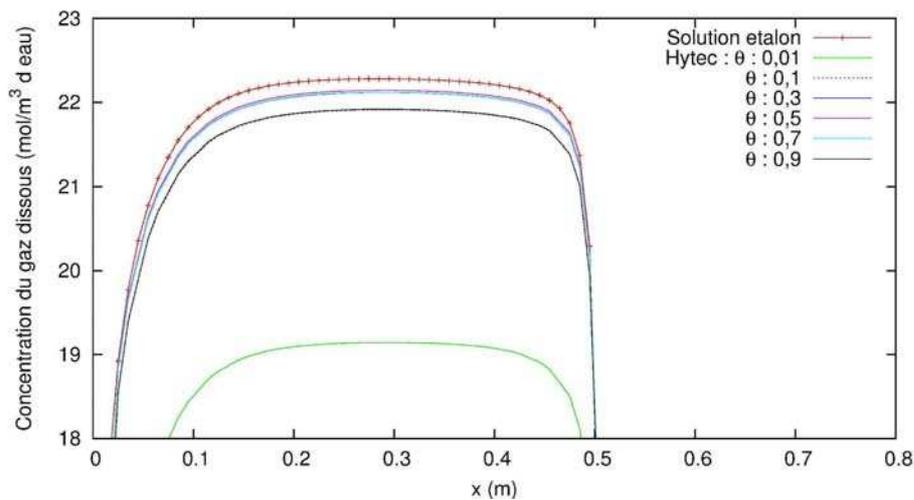


Figure 3.14 : Zoom de la concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère à $T = 0,1$, obtenues avec la solution étalon et Hytec pour différentes teneurs en eau dans la zone intermédiaire.

3.3.5 Conclusion

Nous avons donc réussi en jouant sur les teneurs en eau et les coefficients de diffusion aqueux et gazeux de la maille intermédiaire à ce que Hytec représente un problème similaire à celui du formalisme étalon. La conséquence est une augmentation significative de la vitesse de dissolution des gaz par rapport à la simulation Hytec initiale et ainsi une superposition correcte du modèle Hytec avec la solution étalon (Figure 3.15, Figure 3.16, Figure 3.17).

Le modèle étalon représente une sorte de ‘rivière’ en contact direct avec une atmosphère de gaz. Or comme nous l’avons présenté dans le chapitre 2, (Figure 2.3), il existe au dessus de l’aquifère une zone de transition dans laquelle la saturation en eau, contrôlée par les propriétés capillaires du milieu poreux, diminue progressivement jusqu’à atteindre une saturation résiduelle dans la zone riche en gaz. La présence de cette frange capillaire va alors modifier les processus intervenant dans le lessivage des gaz : ces derniers vont être principalement dissous dans l’eau inerte de la frange capillaire puis transportés par diffusion moléculaire jusqu’à l’aquifère actif. La zone de transition présente dans un milieu poreux entraîne ainsi une diminution de la vitesse d’évacuation des gaz. Il est important d’avoir à l’esprit que ce modèle donne un temps optimal de lessivage des gaz.

Pour la suite de ce travail, nous avons fait le choix de la représentation avec une zone de transition entre l’aquifère et le réservoir gazeux, avec :

- une teneur en eau : $\theta_w = 0,5$;
- un coefficient de diffusion aqueux ajusté pour répondre à l’égalité suivante :

$$\left(D_w(\theta_w) \right)_{\text{modèle Hytec}} = \left(\frac{D_g}{\lambda} \right)_{\text{modèle étalon}}$$

- un coefficient de diffusion gazeux :

$$\left(D_g(\theta_g) \right)_{\text{modèle Hytec}} = \left(D_g \right)_{\text{modèle étalon}}$$

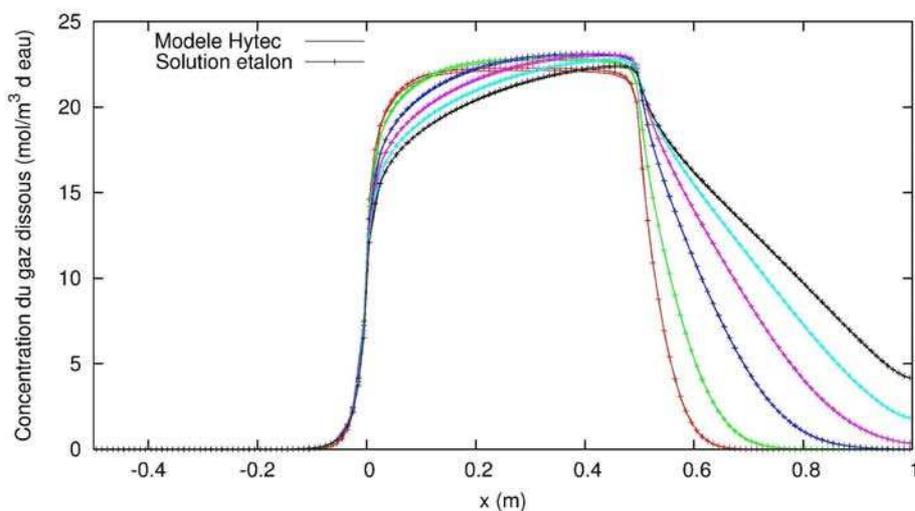


Figure 3.15 : Évolution temporelle de la concentration des gaz dissous au sommet de l’aquifère, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), $0,2$ (vert), $0,4$ (bleu), $0,6$ (rose), $0,8$ (cyan), et 1 (noir).

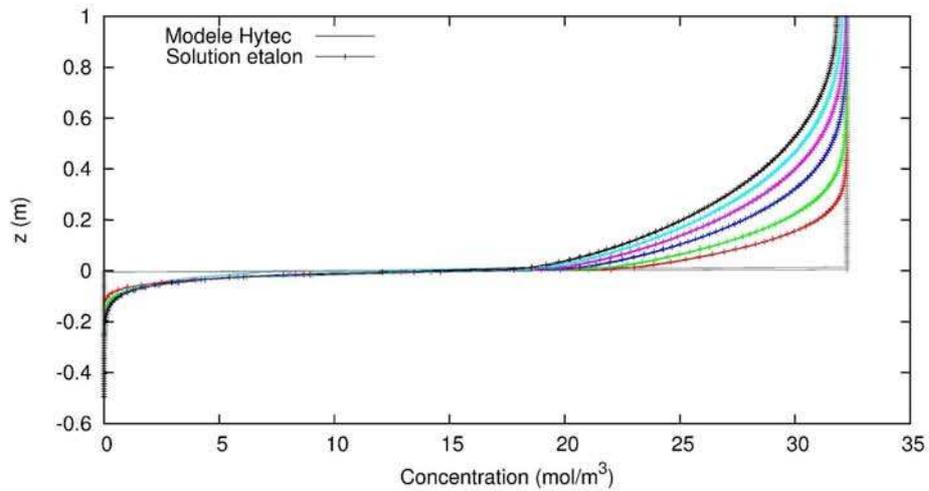


Figure 3.16 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur la coupe verticale à $x = 0,005$ m, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).

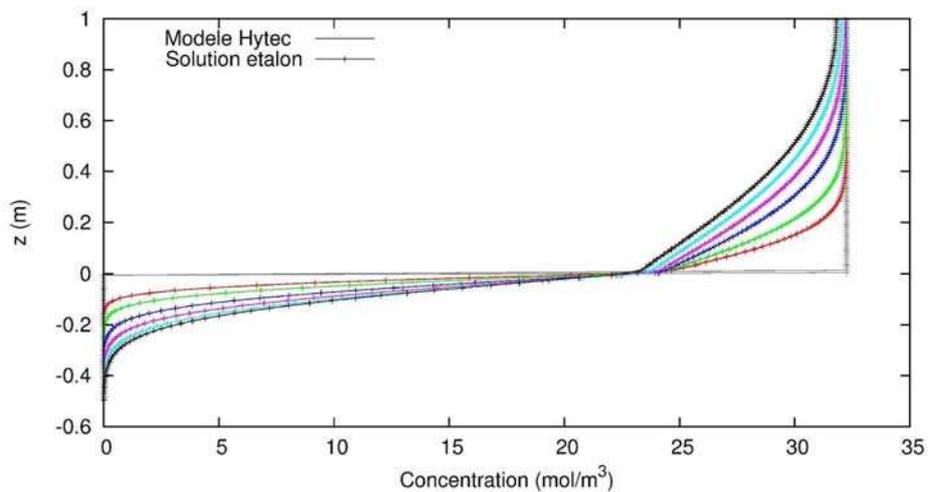


Figure 3.17 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur la coupe verticale à $x = 0,495$ m, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).

Chapitre 4. Cas académique

Pour quantifier et illustrer les différents processus qui contrôlent le lessivage différentiel des gaz au sein d'un réservoir de gaz, nous présenterons dans ce chapitre les résultats de simulations 2D d'une structure géométrique schématisée réalisée avec le logiciel Hytec. Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps tous les paramètres utilisés dans la modélisation, puis nous étudierons l'évolution dans le temps de la répartition spatiale de la concentration des gaz et gaz dissous au sein de la structure étudiée. Afin d'estimer l'impact des paramètres relatifs au transport des espèces et à la géométrie du réservoir, sur l'efficacité du balayage et la distribution spatiale de l' H_2S dans le réservoir, nous concluons cette partie par une étude de sensibilité.

4.1 Description des simulations

Les valeurs des paramètres décrits dans cette partie sont des valeurs caractéristiques de réservoir.

4.1.1 Description du réservoir

La structure étudiée est représentée schématiquement par une section rectangulaire verticale de 1 km de longueur et 500 m de hauteur. L'aquifère actif, d'une épaisseur de 100 m est surmonté par un mélange gazeux d'une épaisseur de 400 m. Le modèle est découpé en $100 \times 1 \times 50$ cellules, soit des mailles de $10 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 10 \text{ m}$. Nous imposons une porosité cinématique (Cf.2.2.4) moyenne, uniforme dans tout le réservoir, de 20 % ce qui représente un volume total poreux de 2,5 millions de m^3 (2 millions de m^3 dans le réservoir et 0,5 millions de m^3 dans l'aquifère).

La pression du gaz uniforme au sein du réservoir est de 300 bar. Dans Hytec, seules les constantes de Henry peuvent évoluer en fonction de la température. Comme dans cette simulation réservoir, la dissolution des gaz a lieu uniquement le long de l'interface qui est considérée horizontale, il n'est pas nécessaire ici de tenir compte du gradient géothermique.

Afin d'examiner uniquement l'effet de l'aquifère actif sur la distribution des gaz, nous considérerons que le mélange gazeux est réparti initialement de façon uniforme à travers toute la structure. Dans cette étude, nous négligerons en effet l'apparition de l' H_2S dans le réservoir, susceptible d'avoir lieu au cours du temps soit par la réduction *in situ* des sulfates ou via la migration d'un mélange gazeux riche en H_2S jusqu'au réservoir. Nous choisissons d'autre part, une composition

de la phase gazeuse simplifiée : 80 % de méthane, 15 % de sulfure d'hydrogène et 5% de dioxyde de carbone (en pourcentage molaire).

Notons que, à l'état initial la phase gazeuse est à l'équilibre thermodynamique avec l'eau résiduelle mais pas avec l'eau de l'aquifère. La salinité de l'eau est de 100 g/l.

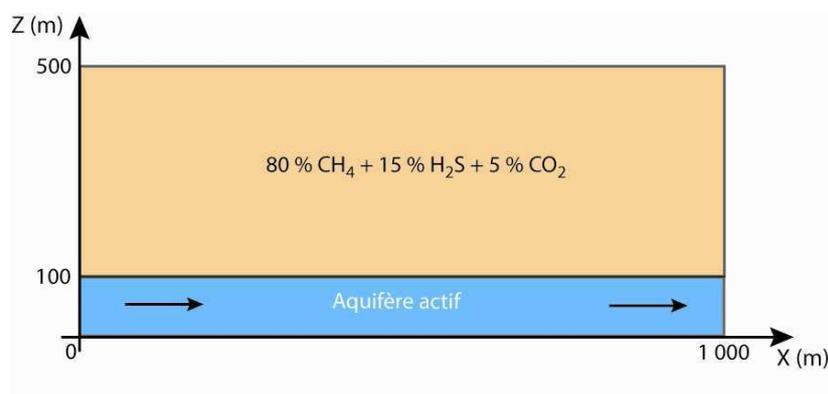


Figure 4.1 : Dimension du réservoir

4.1.2 Écoulement de l'aquifère

Le réservoir est traversé par un aquifère dont le gradient hydraulique (inclinaison) est d'environ 0,1 % et la perméabilité isotrope de 100 mD (dans notre étude, cela correspond à une conductivité hydraulique de l'ordre de 10^{-6} m/s, Cf. 2.1.2). La vitesse interstitielle d'écoulement uniforme et constante au cours du temps est de 16 cm/an. L'eau traverse ainsi l'aquifère en 6300 ans environ. L'hydrodynamisme de l'aquifère est stabilisé dès le début de la simulation.

La distribution des teneurs en eau dans la structure est constante au cours du temps. L'aquifère est saturé en eau et la teneur en eau résiduelle au sein du réservoir est de 0,01.

Nous rappelons que dans cette simulation, seule la phase aqueuse présente dans l'aquifère peut circuler dans la structure : l'eau résiduelle est bloquée par les forces capillaires.

4.1.3 Transport des gaz et gaz dissous

Dans le réservoir, le transport gazeux se fait uniquement par diffusion moléculaire, alors que dans l'aquifère, les espèces dissoutes sont transportées par advection et dispersion hydrodynamique.

Pour déterminer un ordre de grandeur du coefficient de diffusion moléculaire des gaz dissous dans l'eau nous utilisons la formule de Wilke et Chang (1955). Dans les conditions de notre système, nous obtenons une valeur de 8.10^{-9} m²/s. Nous choisissons une dispersivité (Cf. 2.2.2) isotrope de 1 m.

Les différentes méthodes de calcul des coefficients de diffusion moléculaire pour la phase gazeuse ne peuvent pas être appliquées dans les conditions de pression trop élevées de notre système d'étude. Nous avons donc opté pour une méthode de calcul de type liquide et avons ainsi à nouveau utilisé la formule de Wilke et Chang pour estimer le coefficient de diffusion gazeux. Nous obtenons un coefficient de 5.10^{-8} m²/s.

Les coefficients de diffusions utilisés dans la zone de transition seront introduits dans la partie (Cf. 4.1.5).

L'évolution de la densité des phases aqueuse et gazeuse engendrée par le lessivage des gaz est susceptible d'initier des mouvements convectifs au sein de chacune des phases. Ces derniers ne seront pas pris en compte dans les simulations. Ce point fera l'objet d'une discussion dans le dernier chapitre.

4.1.4 Solubilité des gaz

Il existe de nombreuses données expérimentales concernant la solubilité des gaz de notre étude pour des systèmes binaires gaz-eau ($\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$) répondant aux conditions de température, salinité de l'eau et pression partielle des gaz : CH_4 : 240 bar, H_2S : 45 bar et CO_2 : 15 bar, (Tableau 4-1).

Systèmes	Références	NaCl (molalité)	T (°C)	P (Bar)
CH₄-H₂O	Michels et al. (1936)	Nulle	25 - 150	40,6 - 469,1
		1,01 – 6,59	25 – 150	41,8 – 456,0
	Culberson et Mc Ketta (1951)	Nulle	25 – 171,2	22,3 – 689,2
	O'Sullivan and Smith (1970)	Nulle	51,5 - 125	101,3 – 616,1
		1,01 – 4,41	51,5 – 125	101,3 – 616,1
CO₂-H₂O	Zawisza et al. (1981)	Nulle	50 - 200	1 - 54
	Müller et al. (1983)	Nulle	100 - 200	3 - 80
H₂S-H₂O	Selleck et al. (1952)	Nulle	37 - 170	6 - 210
	Lee and Mather (1977)	Nulle	10 - 180	1 - 70
	Drummond (1981)	0 – 6	30 – 380	6 – 200
	Gillespie et al. (1984)	Nulle	38 - 204	10 - 210
	Suleimenov and Krupp (1994)	0 – 2,5	20 – 320	0 - 140

Tableau 4-1 : Références bibliographiques des données de solubilité des systèmes binaires ($\text{H}_2\text{O-CH}_4$, $\text{H}_2\text{O-CO}_2$, $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$) dans les conditions de température et de pression partielle proches de notre système d'étude.

A l'inverse aucun article relatif aux systèmes ternaires ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$) ou système quaternaire ($\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$), correspondant à nos conditions de pression et température n'a été trouvé. Ainsi, dans le but de déterminer la solubilité des gaz dans l'eau, nous avons utilisé le logiciel thermodynamique Best (*Basic Elements for Simulation in Thermodynamics*) développé par les ingénieurs de Total qui propose la méthode du flash isotherme (Cf. 2.3.2) pour déterminer les équilibres entre les deux phases. Pour cela, le code utilise l'équation d'état de Peng-Robinson (1976) étendue aux milieux asymétriques (phase hydrocarbure/phase aqueuse) par Soreide et Whitson (1992). Les propriétés thermodynamiques des composants à renseigner dans les fichiers d'entrée du logiciel sont données dans le Tableau 4-2.

Composants	M_i	T_c	P_c	V_c	ω	C_i
CH₄	16.04	-82.55	46.00	99.2	0.0115	-0.10
H₂S	34.08	100.05	89.369	98.6	0.1000	0.00
CO₂	44.01	31.05	73.80	93.9	0.2250	0.00
H₂O	18.00	374.15	221.2	57.1	0.344	0.00

Tableau 4-2 : Propriétés thermodynamiques des espèces présentes. Avec M_w la masse molaire (g/mol), T_c la température critique (°C), P_c la pression critique (bar), V_c le volume critique (cm³/mol), ω le facteur acentrique et C_i la translation de volume. Les coefficients d'interaction binaires sont les suivants : $k_{CH_4-CO_2} = 0,1$, $k_{CH_4-H_2S} = 0,1$, $k_{CO_2-H_2S} = 0,15$.

Avec les paramètres d'entrée suivants :

Pression	300 bar	Espèces présentes	Nombre de moles
Température	100 °C	CH₄	80
Salinité	100 g/l	H₂S	15
		CO₂	5
		H₂O	5

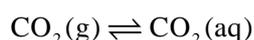
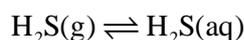
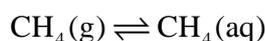
nous obtenons les résultats du flash :

Phase gazeuse	Nombre de moles	Phase aqueuse	Nombre de moles
CH₄	79,99	CH₄	0,0067
H₂S	15	H₂S	0,0357
CO₂	5	CO₂	0,0040
H₂O	0,8	H₂O	4,19

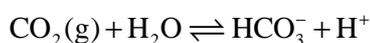
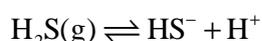
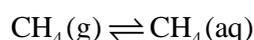
Ces résultats confirment la forte solubilité de l' H₂S comparée à celle des gaz CH₄ et CO₂.

La quantité d'eau vaporisée dans la phase gazeuse ne sera pas prise en compte par la suite.

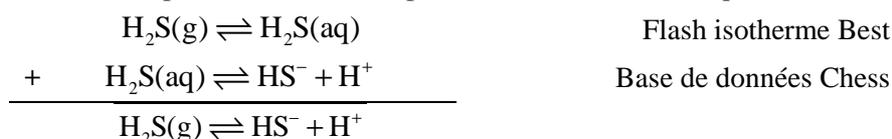
Les logiciels Best et Hytec ne décrivent pas les équilibres thermodynamiques entre chacune des phases de façon similaire. Avec Best, ces derniers sont définis ainsi :

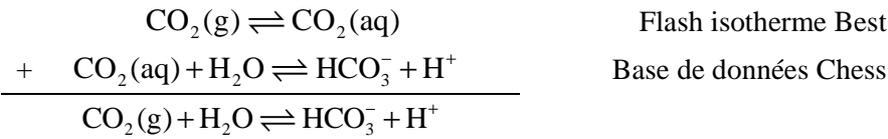


alors que dans Hytec, l'équilibre est défini à l'aide d'un ensemble de composantes de base (CH₄, HS⁻, H⁺, HCO₃⁻, ...) :



Les constantes d'équilibre à appliquer dans le logiciel Hytec pour l' H₂S et le CO₂ ne peuvent donc pas être tirées directement des données obtenues suite à la résolution du flash réalisé avec Best. A droite des équations, nous précisons d'où nous prenons les constantes d'équilibre.

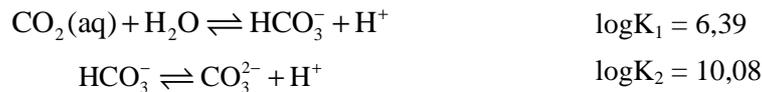




On obtient ainsi les log de la constante de Henry à indiquer dans Hytec :

Gaz	Pi (bar)	Réactions	LogH	Gaz dissous (molalité)
CH ₄	240	CH ₄ (g) ⇌ CH ₄ (aq)	3,43	0,089
H ₂ S	45	H ₂ S(g) ⇌ HS ⁻ + H ⁺	8,46	0,473
CO ₂	15	CO ₂ (g) + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺	8,84	0,053

Une fois les gaz dissous dans l'eau, leur dissociation est contrôlée par les systèmes d'équilibres suivants. Les constantes d'équilibres de Chess sont issues de la base de données thermodynamiques du programme EQ3/6 (Wolery, 1992).



Dans notre étude, l'eau chargée en gaz dissous a un pH faible (pH=3,5, calculé avec Chess), les espèces dominantes dans l'aquifère seront donc l'H₂S et le CO₂ dissous sous forme moléculaire.

Les constantes d'équilibre de Chess exprimant le ratio des pressions partielles des gaz sur leur activité en phase aqueuse ne sont actuellement pas corrigées en pression. Or, au cours du lessivage des gaz, l'évacuation progressive de la matière entraîne une diminution de la pression et donc des teneurs en gaz dissous. La Figure 4.2 présente l'évolution des concentrations en gaz dissous en fonction de la diminution de la pression obtenue avec le modèle de Hytec (dérivé de la loi de Henry) et l'équation d'état de Peng Robinson modifiée par Soreide et Whiston (flash Best). On constate que la diminution de la solubilité des gaz engendrée par la chute de pression est plus importante avec le modèle de Hytec. La dissolution des gaz dans les simulations suivantes sera alors sous-estimée au cours du balayage des gaz par l'aquifère.

4.1.5 Zone de transition

Une zone de transition de 10 m de hauteur (1 cellule sur z) est insérée entre l'aquifère et la colonne de gaz avec une teneur en eau et des coefficients de diffusion corrigés afin d'améliorer la dissolution et le transfert des gaz à travers l'interface (Cf. 3).

$$\theta_w^{inter} = \theta_w^{réservoir} \times 0,5 = 0,1$$

$$D_g^{inter} = D_g^{réservoir} / S_g^{inter} = 1.10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_w^{inter} = \lambda / D_g^{réservoir} = 3,1.10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

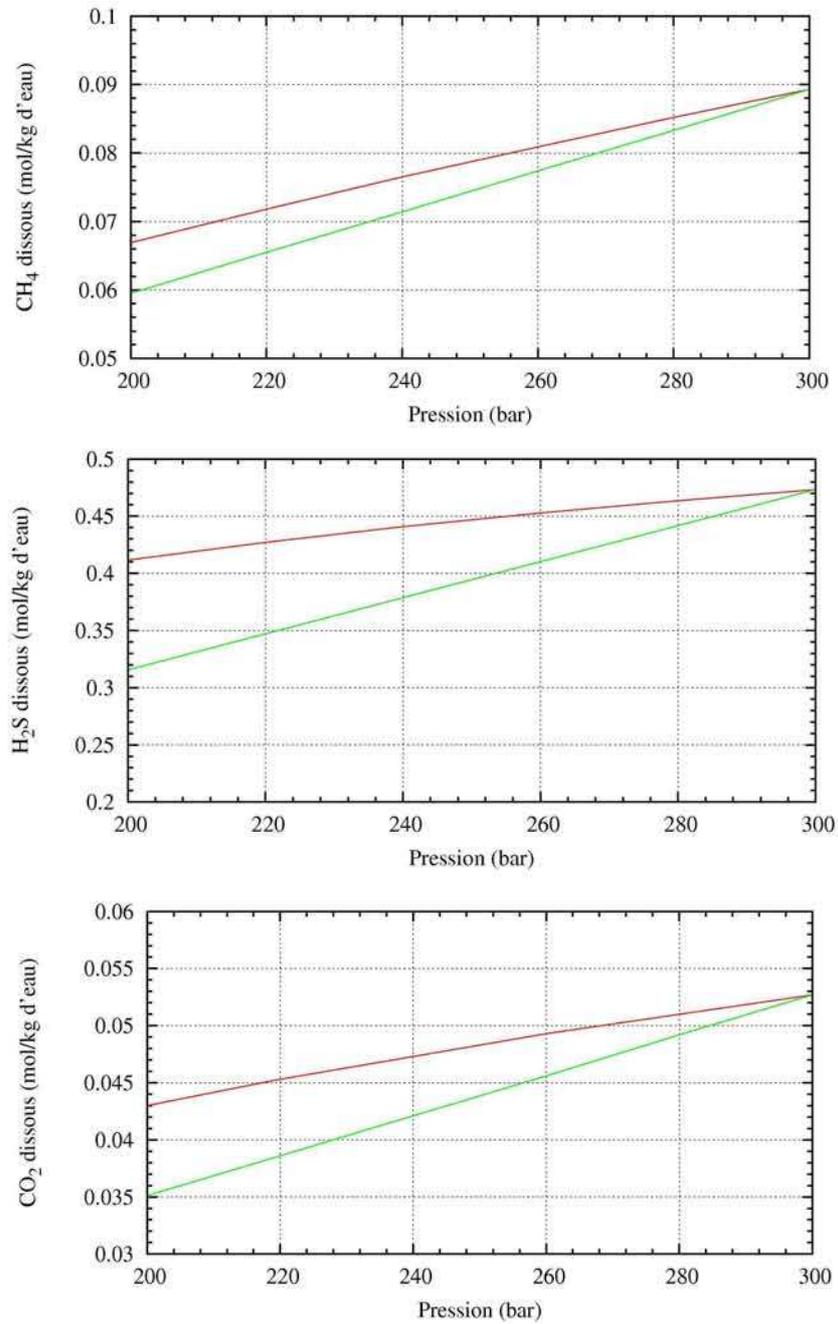


Figure 4.2 : Évolution de la concentration des gaz dissous en fonction de la pression du réservoir à 100°C obtenue avec le logiciel Best-flash isotherme, avec la méthode de Soreide et Whitson (rouge) et le logiciel Hytec-loi de Henry (vert).

4.1.6 Résumé des paramètres utilisés dans les simulations réservoirs du § 4.2

Ce tableau récapitule brièvement tous les paramètres utilisés dans la simulation réservoir :

Réservoir			
Dimensions	1000 m × 1 m × 400		
Maillage	100 × 1 × 40		
Pression	300 bar (uniforme)		
Température	100°C (uniforme)		
Porosité	20 %		
Gaz présents	CH ₄	H ₂ S	CO ₂
Fraction molaire	0,8	0,15	0,05
Log Constantes de Henry	3,43	8,46	8,84
Aquifère			
Dimensions	1000 m × 1 m × 100 m		
Maillage	100 × 1 × 10		
Vitesse de l'aquifère	0,15 m/an		
Conductivité hydraulique	1.10 ⁻⁶ m/s		
Gradient de charge	0,001		
Salinité	100 g/l		
Gaz dissous initial	0 mol/l		
Transport			
Coefficient de diffusion moléculaire gazeux	5.10 ⁻⁸ m ² /s		
Coefficient de diffusion moléculaire aqueux	8.10 ⁻⁹ m ² /s		
Dispersivité	1 m		
Effet densitaire pas pris en compte			
Durée de simulation			
	10 000 ans		

4.2 Résultats de simulation

Nous allons maintenant étudier les résultats obtenus avec le modèle numérique 2D présenté précédemment. Nous regarderons l'évolution temporelle de la pression partielle de chacun des gaz à travers deux coupes verticales situées à l'entrée et à la sortie du de la partie gaz du réservoir ainsi que celle des concentrations des gaz dissous à différents points ($x = 200, 400, 600, 800$ et 1000 m) au sommet de l'aquifère (Figure 4.3). Puis nous nous intéresserons à la distribution finale de la composition relative dans le réservoir engendrée par le lessivage préférentiel de l' H_2S .

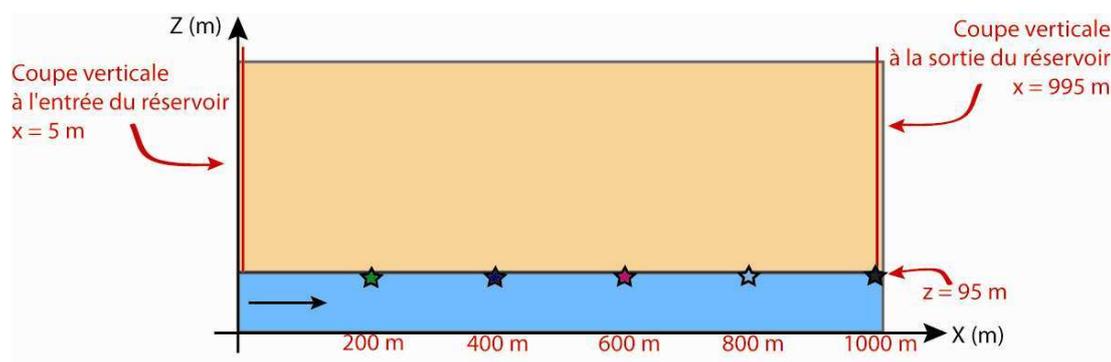


Figure 4.3 : Schéma présentant les deux coupes verticales et points à travers lesquels l'évolution temporelle de la pression partielle des gaz CH_4 , H_2S et CO_2 et de la concentration des gaz dissous sera étudiée dans les parties suivantes.

Au sein d'un réservoir, la création d'hétérogénéités compositionnelles liée à la présence d'un aquifère actif est contrôlée par :

- le transport aqueux, qui assure l'export des gaz dissous à l'extérieur du réservoir et permet ainsi la dissolution permanente des gaz dans l'eau de l'aquifère,
- le transport gazeux qui renouvelle les gaz dissous à l'interface et étend l'appauvrissement de l' H_2S à toute la structure,
- La dissolution préférentielle des gaz acides, et tout particulièrement celle de l' H_2S , qui modifie la composition relative de la phase gazeuse.

4.2.1 Transport aqueux et gazeux

Dans les conditions initiales, le gaz et l'eau de l'aquifère ne sont pas à l'équilibre thermodynamique (aucun gaz dissous dans l'aquifère). Nous observons ainsi, au cours des premières années ($t <$ temps de traversée de l'aquifère), une augmentation rapide de la concentration en gaz dissous dans l'aquifère (Figure 4.4) ainsi qu'une diminution de la pression partielle à l'interface plus ou moins importante (courbe rouge, Figure 4.5, Figure 4.6, Figure 4.7). Au niveau du contact, la pression partielle des gaz CH_4 , H_2S , et CO_2 chute alors respectivement de 2, 8 et 1 bar environ.

La réduction des pressions partielles des gaz au sein du réservoir entraîne alors celle de la dissolution des gaz dans l'eau. La rupture de pente des courbes de concentration des gaz dissous, nette pour l' H_2S , est à l'inverse faible dans le cas du CH_4 . La dissolution de ce dernier est en effet si faible et sa pression partielle si forte, que la concentration en CH_4 dissous au cours du temps ne diminue que

très légèrement. Le CO_2 , avec sa solubilité intermédiaire entre l' H_2S et le CH_4 , suit la tendance de l' H_2S dans une moindre mesure.

Puisque le flux de gaz transféré en phase aqueuse diminue à mesure que l'eau se charge en gaz dissous, l'efficacité du lessivage diminue de l'amont vers l'aval de l'aquifère. Ainsi, au cours de la simulation, la réduction de la pression partielle des gaz est plus importante à l'amont de l'aquifère qu'à l'aval. Cette différence de solubilité le long de l'interface est cependant amenée à évoluer au cours du temps, car la forte réduction de la pression partielle des gaz à l'entrée du réservoir entraîne alors une baisse plus importante de la dissolution des gaz dans cette zone qu'à l'aval de l'aquifère.

Tout au long de son passage dans l'aquifère, l'eau tend à atteindre l'équilibre thermodynamique avec la partie gaz et se charge ainsi progressivement en gaz dissous. Dans cette étude, le temps nécessaire pour arriver à l'équilibre est supérieur au temps de traversée de l'eau dans l'aquifère. En effet, à l'équilibre (calculé avec Best), les concentrations des gaz CH_4 , H_2S , et CO_2 dissous sont respectivement de 0,089, 0,47 et 0,053 mol/kg d'eau, alors qu'elles ne sont ici, que de 0,084, 0,38 et 0,046 mol/kg d'eau à leur maximum ($x = 1000$ m et $t = 6300$ ans).

4.2.2 Distribution spatiale des gaz

Au cours des 100 000 ans de simulation, l'hydrodynamisme de l'aquifère a permis d'évacuer respectivement 3, 46 et 21 % des gaz CH_4 , H_2S et CO_2 présents initialement dans le réservoir. La dissolution préférentielle des gaz acides dans l'eau comparée à celle du méthane entraîne alors l'évolution de la composition relative. Nous remarquons qu'à la fin de la simulation, la fraction molaire de chaque espèce évolue le long d'une droite (flèche rouge, Figure 4.8) s'initiant au niveau de la zone la plus fortement appauvrie en H_2S , à l'entrée du réservoir et au dessus du contact, vers la zone moins affectée par le lessivage située à l'opposé, à la sortie et au sommet du réservoir. Le long de cet axe, la fraction molaire varie ainsi respectivement de 92 à 85 % pour le CH_4 , de 5 à 11 % pour l' H_2S et de 3 à 5 % pour le CO_2 .

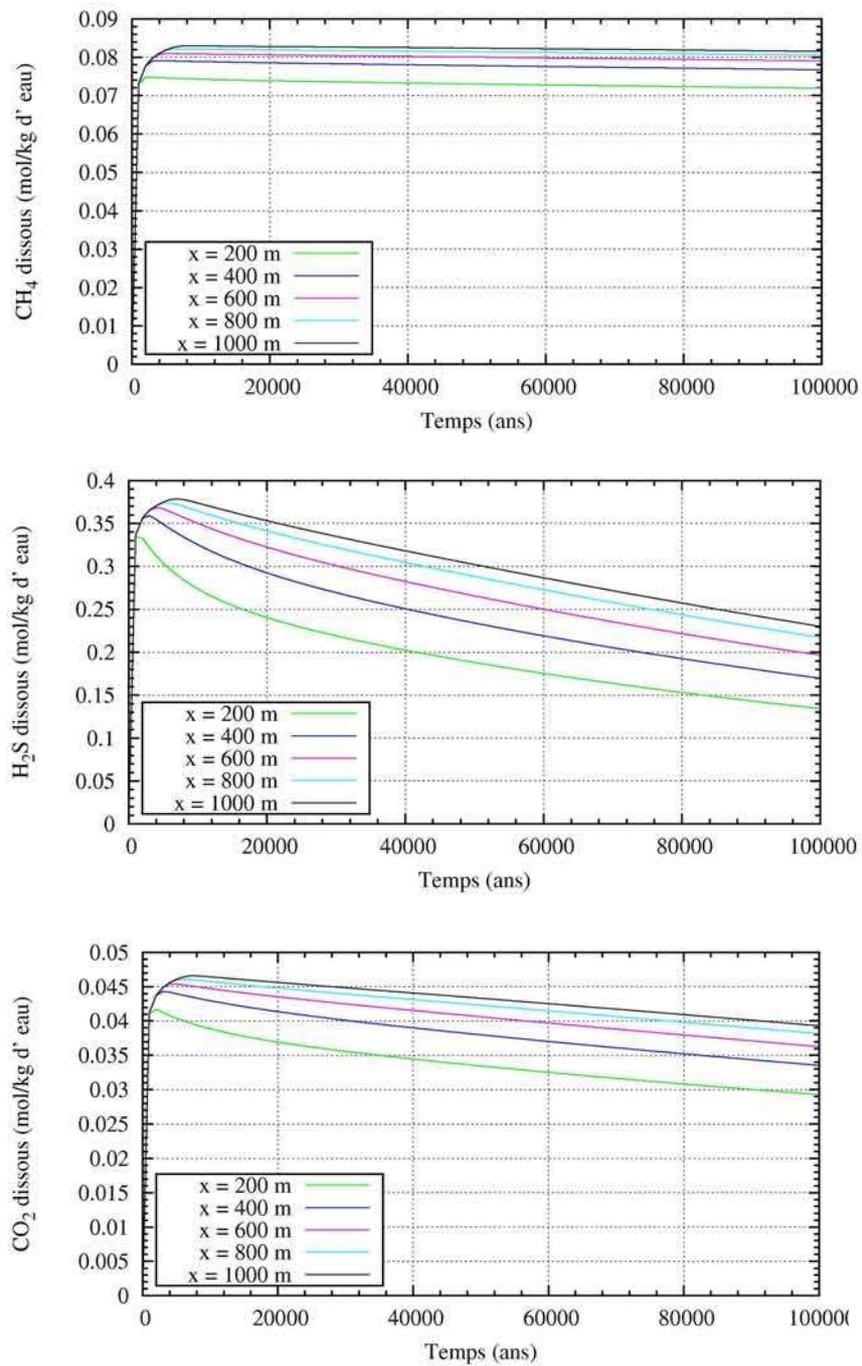


Figure 4.4 : Évolution temporelle de la concentration en gaz dissous CH₄, H₂S et CO₂ dans la cellule juste en dessous de l'interface ($z = 95$ m).

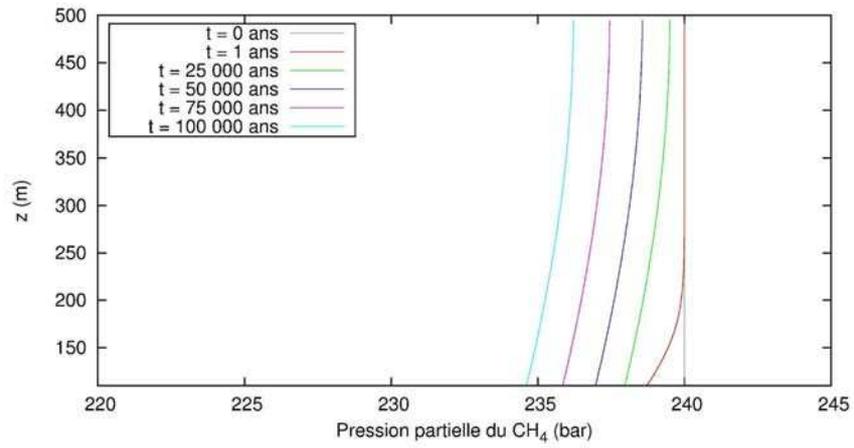
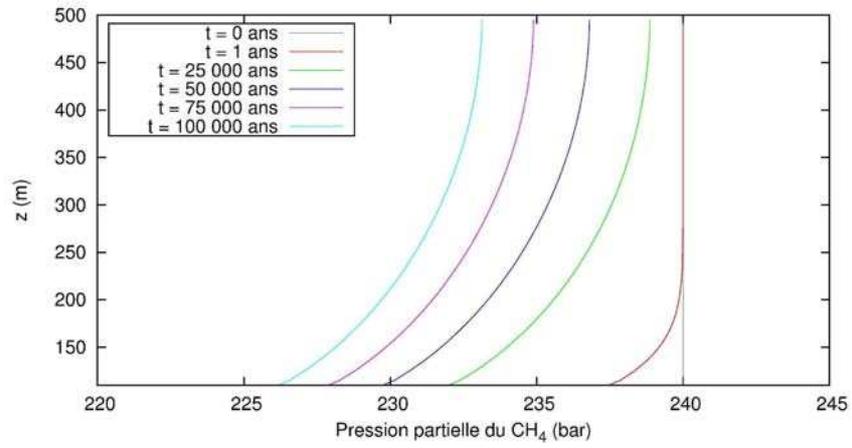


Figure 4.5 : Évolution temporelle de la pression partielle du CH_4 sur une coupe verticale à l'entrée (haut) et à la sortie (bas) de la partie gaz.

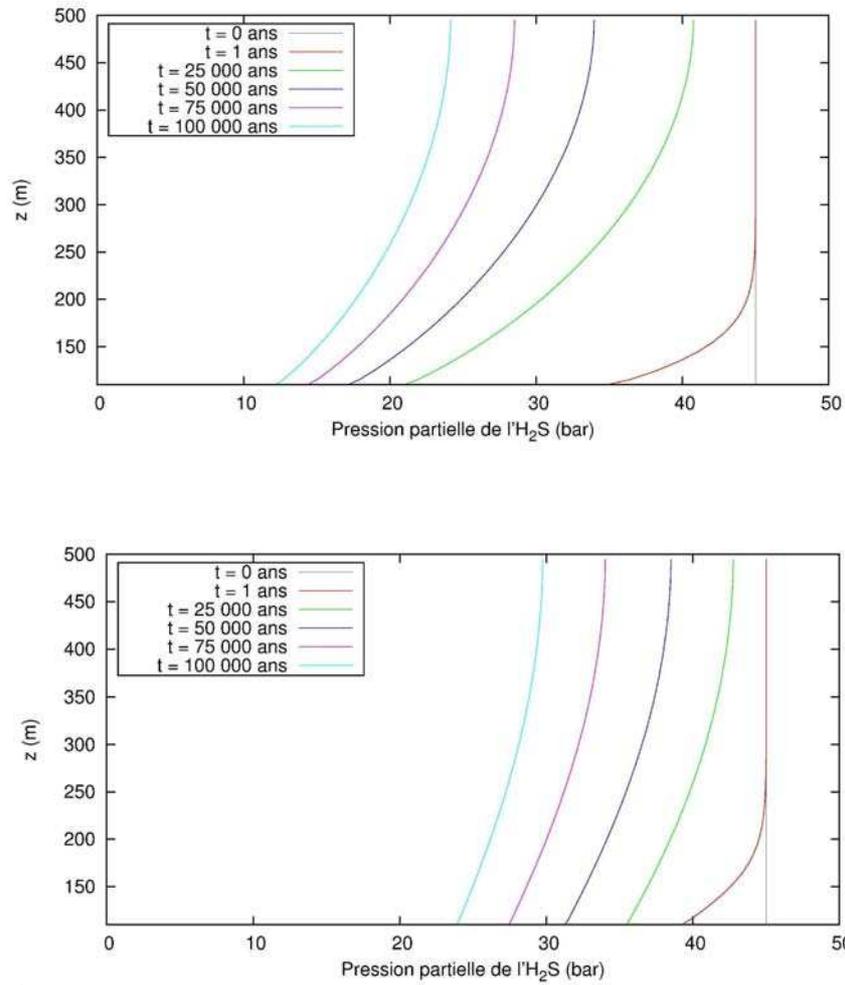


Figure 4.6 : Évolution temporelle de la pression partielle du H_2S sur une coupe verticale à l'entrée (haut) et à la sortie (bas) de la partie gaz.

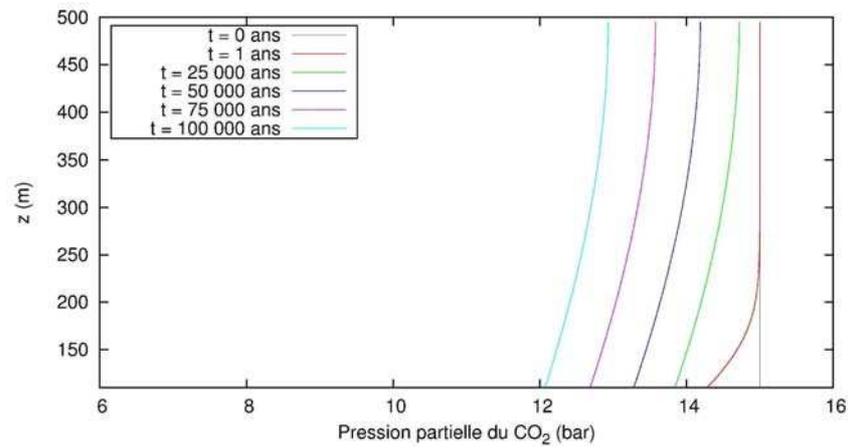
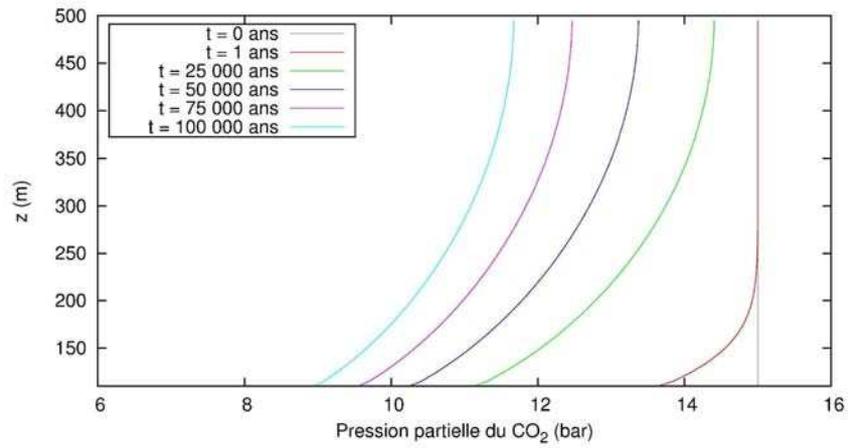


Figure 4.7 : Évolution temporelle de la pression partielle du CO₂ sur une coupe verticale à l'entrée (haut) et à la sortie (bas) de la partie gaz.

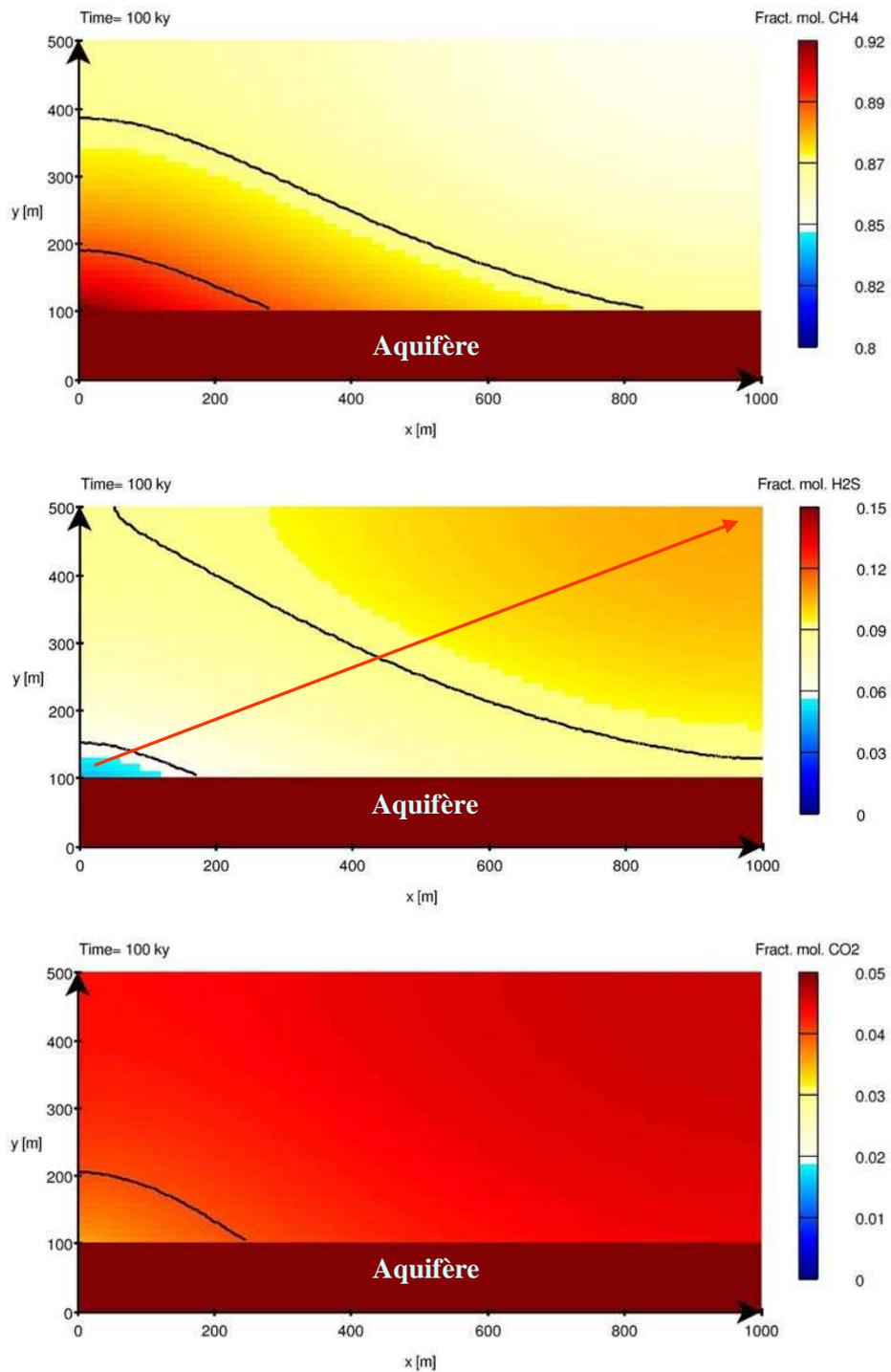


Figure 4.8 : Distribution spatiale de la fraction molaire gazeuse à $t = 100\ 000$ ans du CH_4 , H_2S et CO_2 .

4.3 Étude de sensibilité

La simulation précédente a permis d'illustrer et détailler le rôle de l'hydrodynamisme dans la création d'un gradient compositionnel au sein d'un réservoir. L'évolution spatiale et temporelle de la composition relative des espèces gazeuses est cependant propre à la valeur des paramètres que nous avons choisie dans notre simulation: transport aqueux (dispersion hydrodynamique, hauteur de l'aquifère, et vitesse d'écoulement), transport gazeux (coefficient de diffusion moléculaire), et géométrie du réservoir (rapport surface de contact/hauteur de réservoir).

Nous présentons dans cette partie, une étude de sensibilité permettant d'appréhender l'effet de ces paramètres sur le taux de lessivage de l' H_2S ainsi que sur la distribution spatiale de celui-ci. L'étude est organisée autour du cas de référence présenté ci-dessus, dans lequel les paramètres ont été testés indépendamment.

4.3.1 Effet de la dispersion hydrodynamique

Nous allons tout d'abord regarder le rôle de la dispersion des gaz dissous dans l'aquifère sur la distribution finale de l' H_2S gazeux et son taux de lessivage (rapport entre le nombre de moles d' H_2S gazeux évacué sur le nombre de moles d' H_2S gazeux initial). Nous avons réalisé pour cela, deux cas de simulation :

Cas de référence : Dispersivité de 1 m,

Cas 1 : Dispersivité de 5 m,

Cas 2 : Dispersivité de 0,2 m.

La dispersion hydrodynamique assure le transfert des gaz dissous, de l'interface à toute la hauteur de l'aquifère. Dans le cas 1, l' H_2S dissous à l'interface se disperse plus rapidement sur toute la hauteur de l'aquifère. L'eau arrivant à l'aval de l'aquifère, au niveau du contact gaz/eau, est alors moins chargée en H_2S dissous que dans le cas de référence, et peut donc dissoudre plus de gaz dans cette zone. Puisque la différence de solubilité des gaz le long de l'interface est plus faible dans ce cas, le gradient de concentration de l' H_2S gazeux observé entre l'amont et l'aval du réservoir est moins important. D'autre part, grâce à une dissolution optimale des gaz, l'aquifère actif a évacué, à la fin de la simulation 56 % de l' H_2S gazeux initial contre 46 % dans le cas de référence.

A l'inverse, dans le second cas de simulation, la réduction de la dispersivité entraîne la saturation plus rapide des gaz dissous à l'interface et limite donc le transfert des gaz vers l'aquifère. L'évacuation de l' H_2S tombe alors à 41 %. La différence des concentrations de l' H_2S gazeux entre l'amont et l'aval du réservoir est de plus, davantage accentuée dans ce cas.

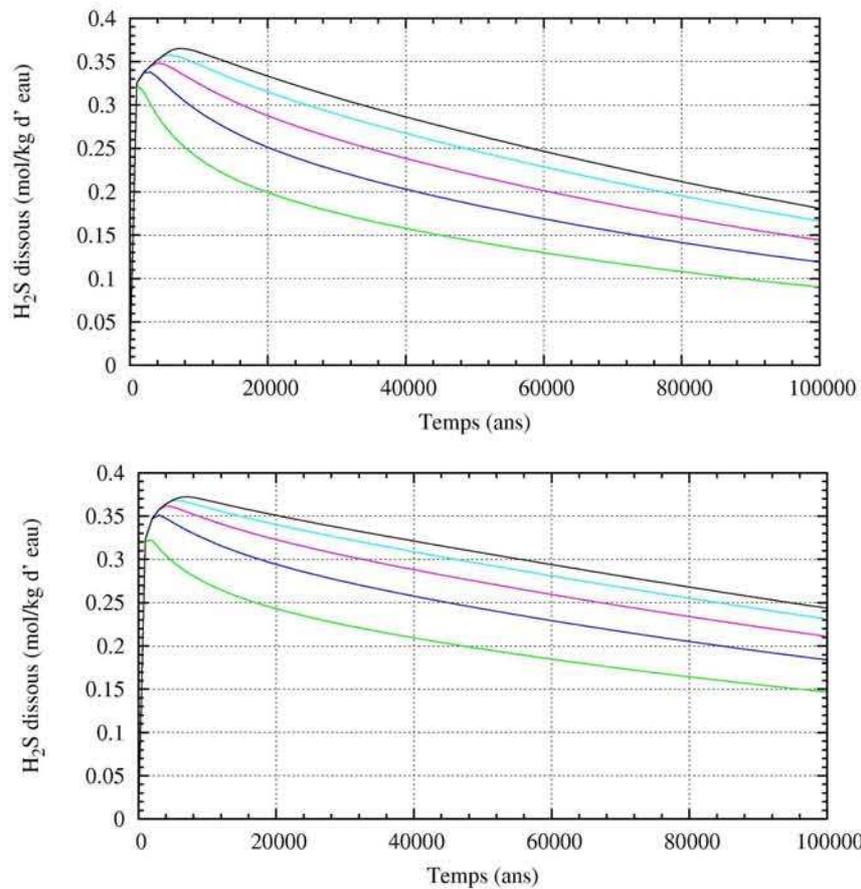


Figure 4.9 : Évolution temporelle de la concentration en H_2S dissous dans les mailles situées juste en dessous de l'interface ($z = 95$ m) pour $x = 200$ m (vert), 400 m (bleu), 600 m (rose), 800 m (cyan), 1000 m (noir), pour une dispersivité hydrodynamique de : 5 m (haut), et 0,2 m (bas).

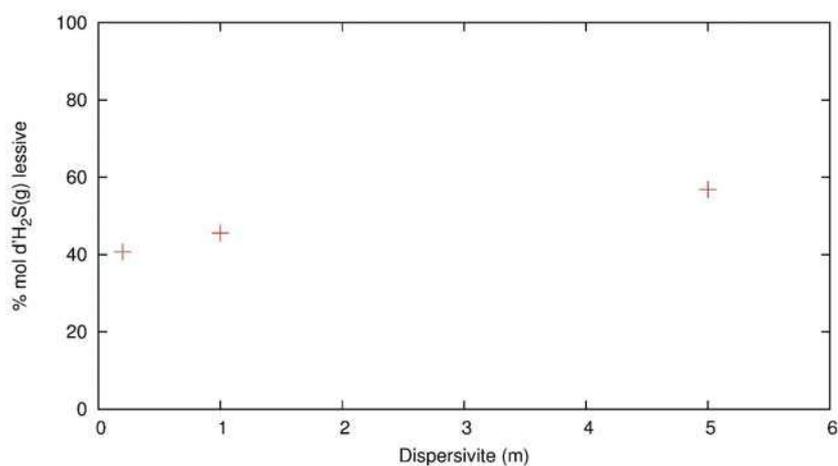


Figure 4.10 : Pourcentage de moles d' $H_2S(g)$ lessivé à $t = 100\ 000$ ans, en fonction de la dispersivité.

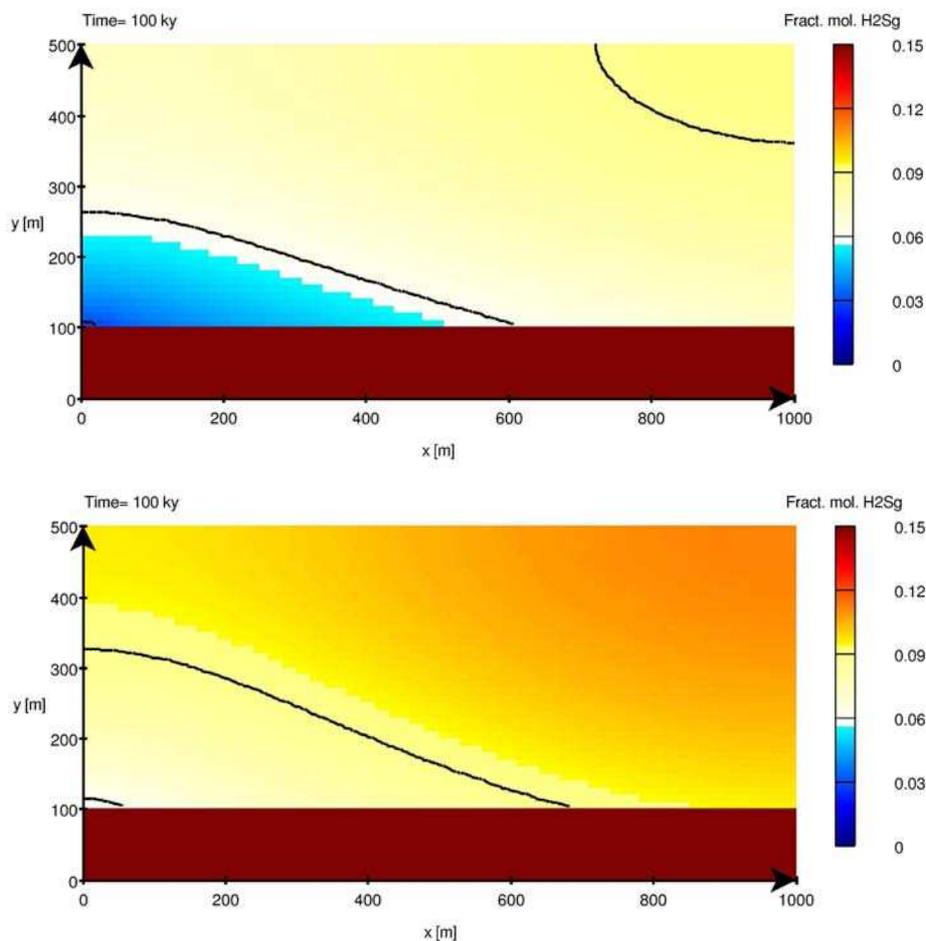


Figure 4.11 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l' $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ à $t = 100\,000$ ans, pour des dispersivités de 5 m (haut) et 0,2 m (bas).

4.3.2 Effet de la hauteur de l'aquifère

Nous allons maintenant étudier l'impact de la hauteur de l'aquifère sur le lessivage de l' H_2S . Deux simulations complémentaires ont été réalisées :

Cas de référence : hauteur de l'aquifère de 100 m,

Cas 1 : hauteur de l'aquifère de 150 m,

Cas 2 : hauteur de l'aquifère de 50 m.

Puisque l'augmentation de la profondeur de l'aquifère offre un volume d'eau plus important pour la dispersion des gaz dissous, la dissolution des gaz devrait être supérieure dans le cas 1. Nous constatons pourtant que l'extension de la hauteur de l'aquifère dans ce cas n'améliore pas le taux de lessivage des gaz par rapport au cas de référence. En effet, ce dernier est aussi de 46 % à 10^5 ans. La hauteur de l'aquifère n'est donc pas un facteur limitant dans la simulation de base.

Avec un aquifère de faible profondeur (cas 2), la colonne d'eau, rapidement saturée en gaz dissous limite la dissolution des gaz plus en aval. Dans ce cas, l'intensité du gradient compositionnel

est légèrement moins importante que celle décrite dans le cas de référence et le taux d'évacuation de l' H_2S est de 45 % à la fin de la simulation.

Ces résultats permettent de conclure que dans notre cas de référence, une hauteur d'eau de 50 m suffit déjà à évacuer efficacement les gaz dissous. La dispervité de 1 m constitue donc ici, le facteur limitant au transfert des gaz vers l'aquifère.

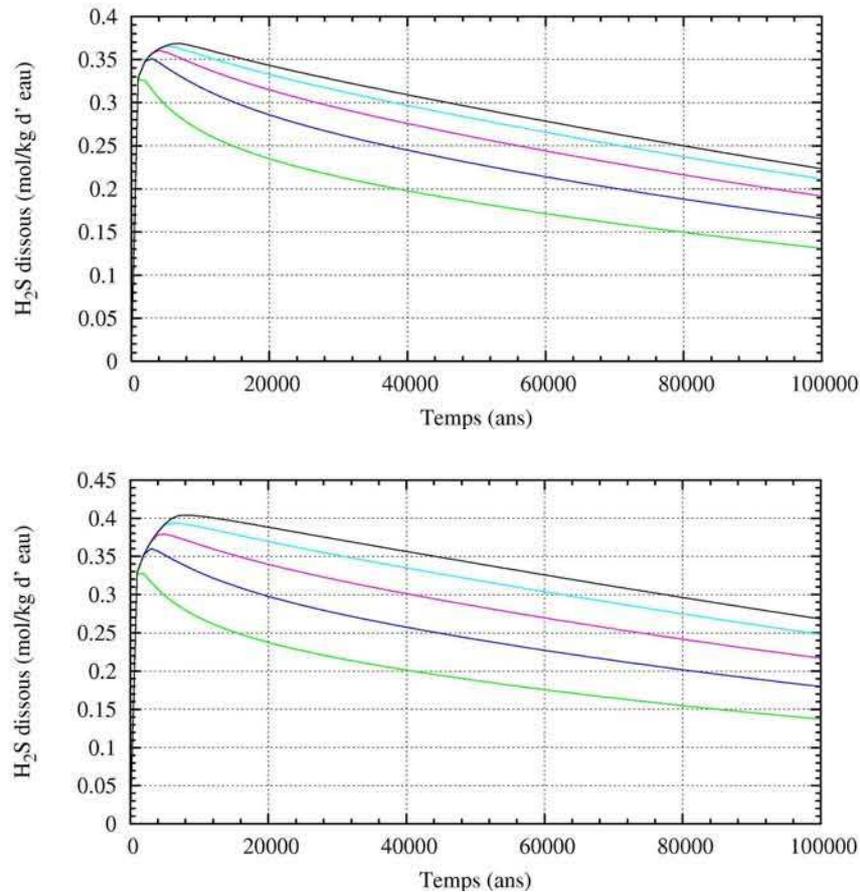


Figure 4.12 : Évolution temporelle de la concentration en H_2S dissous dans les mailles situées juste en dessous de l'interface ($z = 95$ m), pour $x = 200$ m (vert), 400 m (bleu), 600 m (rose), 800 m (cyan), 1000 m (noir), pour une hauteur de l'aquifère de : 150 m (haut), et 50 m (bas).

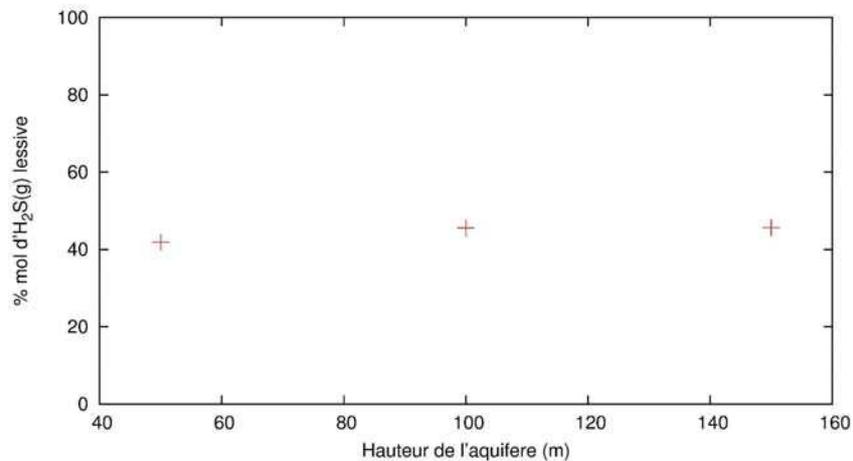


Figure 4.13 : Pourcentage de moles d'H₂S(g) lessivé à $t = 100\ 000$ ans en fonction de la hauteur de l'aquifère.

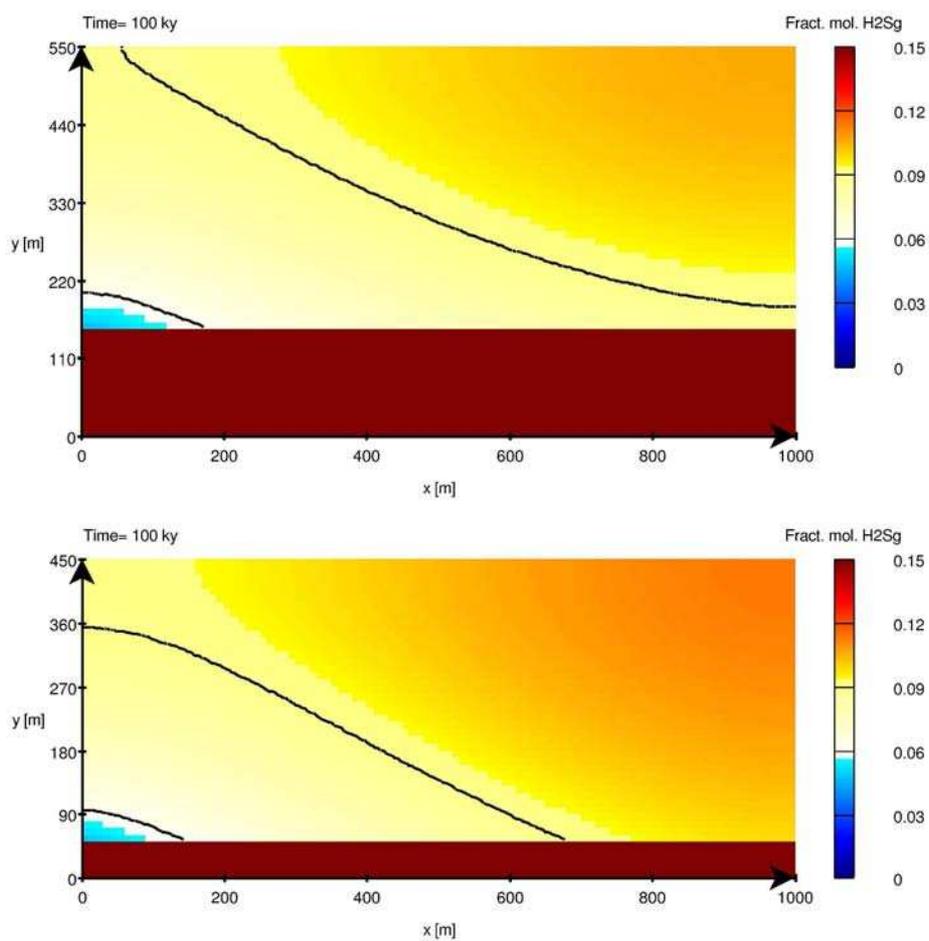


Figure 4.14 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l'H₂S(g) à $t = 100\ 000$ ans, pour des hauteurs d'aquifère de 150 m (haut) et 50 m (bas).

4.3.3 Effet de la vitesse de l'aquifère

La valeur de la vitesse peut être modifiée en faisant varier soit la conductivité hydraulique soit le gradient de charge. Comme l'inclinaison du contact gaz-aquifère peut aussi avoir un effet sur la dissolution des gaz à cause de l'évolution des conditions de pression et température le long de l'interface (Cf.6.2.2), nous étudierons ici uniquement l'effet des conductivités hydrauliques sur le lessivage des gaz :

Cas de référence : Conductivité hydraulique de $1 \cdot 10^{-6}$ m/s ($k \approx 100$ mD),

Cas 1: Conductivité hydraulique de $5 \cdot 10^{-6}$ m/s ($k \approx 500$ mD),

Cas 2: Conductivité hydraulique de $5 \cdot 10^{-7}$ m/s ($k \approx 50$ mD).

Dans le cas 1, le lessivage des gaz est fortement amélioré. Plus de 75 % de l' H_2S gazeux a été balayé par l'aquifère, contre 46 % dans le cas de référence. En effet, le renouvellement plus rapide de l'eau dans l'aquifère améliore la dissolution des gaz et accélère l'évacuation des gaz dissous.

En outre, la réduction du temps de séjour de l'eau dans l'aquifère (1300 ans) liée à l'augmentation de la vitesse d'écoulement, limite la période de mise à l'équilibre thermodynamique des deux phases aqueuse et gazeuse. Comme les concentrations d' H_2S dissous à l'interface sont plus faibles, le flux de matière transféré du réservoir vers l'aquifère est davantage homogène le long du contact.

A l'inverse, dans le cas 2, le volume d'eau traversant l'aquifère au cours de la simulation est si faible que seul 35 % de l' H_2S est évacué. La réduction de la vitesse d'écoulement laisse plus de temps aux phases aqueuse et gazeuse pour s'équilibrer, l'eau arrivant alors à l'aval de l'aquifère se trouve déjà saturée. La dissolution préférentielle des gaz à l'amont de l'aquifère engendre ainsi une distribution de l' H_2S gazeux plus contrastée au sein du réservoir.

Sur la Figure 4.16, nous remarquons que le nombre de mole d' H_2S évacué au cours du lessivage semble atteindre un plateau avec l'augmentation de la conductivité hydraulique. En fait, à ce stade, la vitesse d'écoulement devient si importante que la dissolution des gaz dans l'eau est alors limitée par le renouvellement des gaz à l'interface lié au transport diffusif côté réservoir.

Ces résultats montrent que la vitesse de l'aquifère a un réel impact sur le taux d'évacuation de l' H_2S . Ce paramètre a d'autre part, un léger effet sur la distribution des gaz : plus la vitesse de l'aquifère est élevée, plus l'amplitude du gradient compositionnel est faible, et plus l'évacuation globale de l' H_2S est grande.

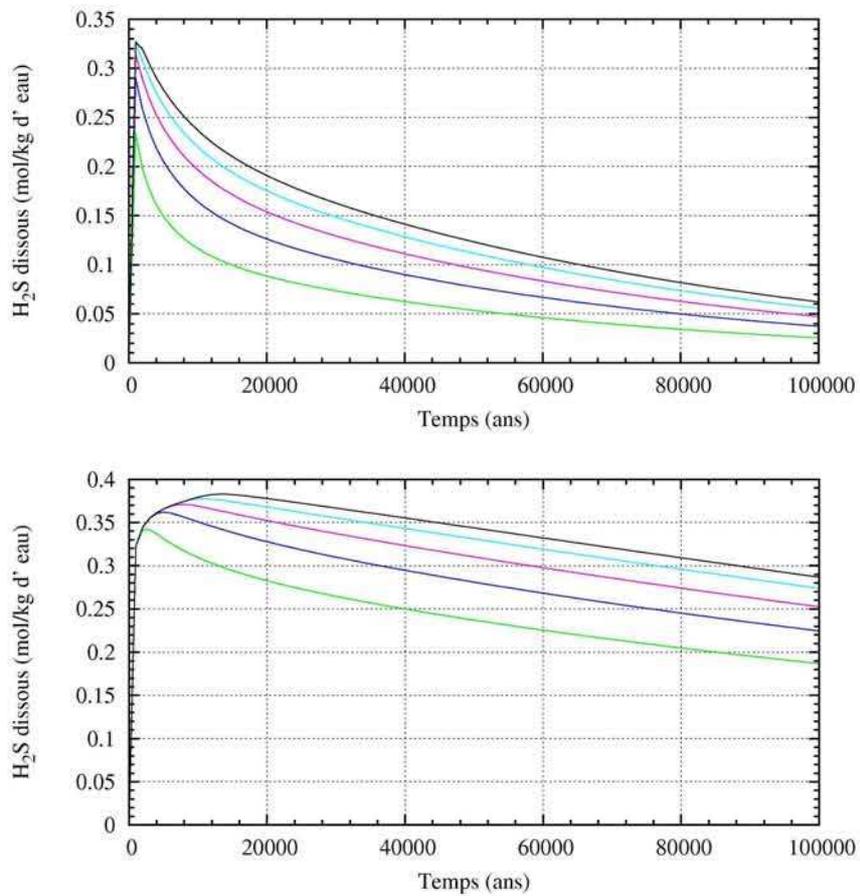


Figure 4.15 : Évolution temporelle de la concentration en H_2S dissous dans les mailles situées juste au dessous de l'interface ($z = 95$ m), pour $x = 200$ m (vert), 400 m (bleu), 600 m (rose), 800 m (cyan), 1000 m (noir), pour des conductivités hydrauliques de : $5 \cdot 10^{-6}$ m/s (haut), et $5 \cdot 10^{-7}$ m/s (bas).

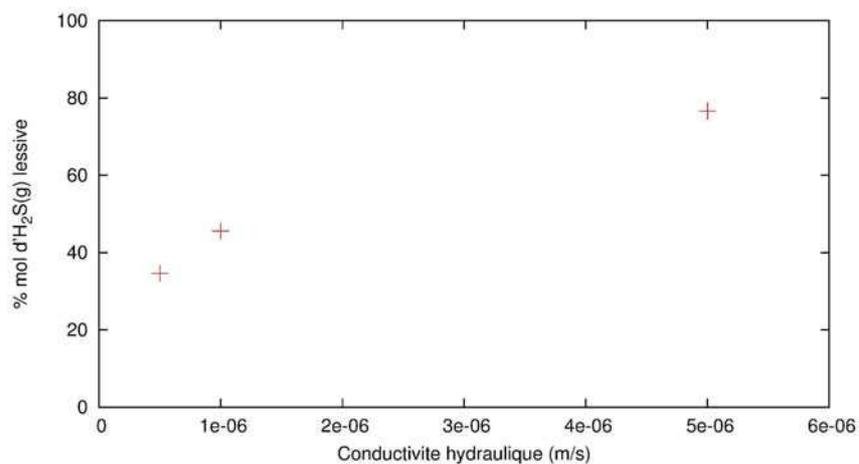


Figure 4.16 : Pourcentage de moles d' $H_2S(g)$ lessivé à $t = 100\ 000$ ans en fonction de la conductivité hydraulique.

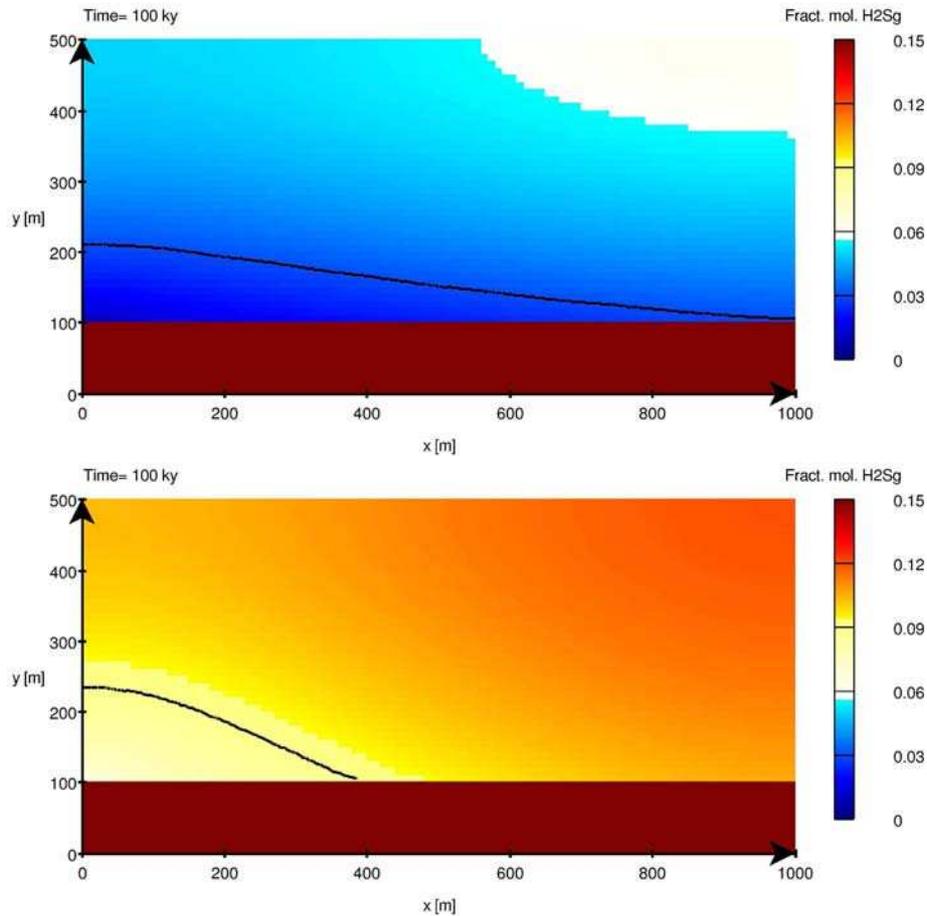


Figure 4.17 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l' $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ à $t = 100\ 000$ ans, pour des conductivités hydrauliques de : 5.10^{-06} m/s (haut) et 5.10^{-07} m/s (bas).

4.3.4 Effet du transport diffusif gazeux

Nous présentons dans cette partie, l'impact du coefficient de diffusion moléculaire sur la distribution des gaz au sein du réservoir. Nous comparerons les cas suivants :

Cas de référence : coefficients de diffusion moléculaire de 5.10^{-8} m/s,

Cas 1: coefficients de diffusion moléculaire de 1.10^{-7} m/s,

Cas 2: coefficients de diffusion moléculaire de 1.10^{-8} m/s.

Dans le cas 1, l' H_2S évacué au niveau du contact gaz-eau est très rapidement remplacé grâce à un coefficient de diffusion gazeux élevé. Cela permet une dissolution optimale du gaz tout au long de la simulation. D'autre part, le transport diffusif des gaz plus élevé dans ce cas, tend à homogénéiser les concentrations en H_2S au sein de la partie gaz. Ainsi à la fin de la simulation, l'intensité du gradient compositionnel de l' H_2S gazeux est amoindrie par rapport au cas de référence. Malgré l'augmentation du coefficient de diffusion du gaz, le pourcentage d' H_2S lessivé est à peine plus élevé (49 %) que celui observé dans le cas de base, 46 %. Dans la simulation de référence, le processus de lessivage de l' H_2S est en fait, peu sensible aux coefficients de diffusion car le facteur limitant est la condition limite à l'interface gaz/eau qui est conditionnée par la vitesse d'écoulement de l'aquifère. Ce constat est propre aux paramètres choisis dans le cas de référence. Le transport gazeux pourrait en effet devenir un

facteur limitant si la vitesse d'écoulement était plus importante (Cf. 4.3.3) ou la géométrie différente (Cf. 4.3.5).

A l'inverse, dans le second cas, l' H_2S gazeux balayé à l'interface au cours du lessivage est difficilement renouvelé à cause du faible coefficient de diffusion gazeux. La pression partielle du gaz dans cette zone chute alors et engendre une forte diminution du taux de dissolution. Le pourcentage d'évacuation de l' H_2S gazeux à la fin de la simulation est ainsi de seulement 32 %. Dans ce cas, le gradient compositionnel vertical de l' H_2S est très raide.

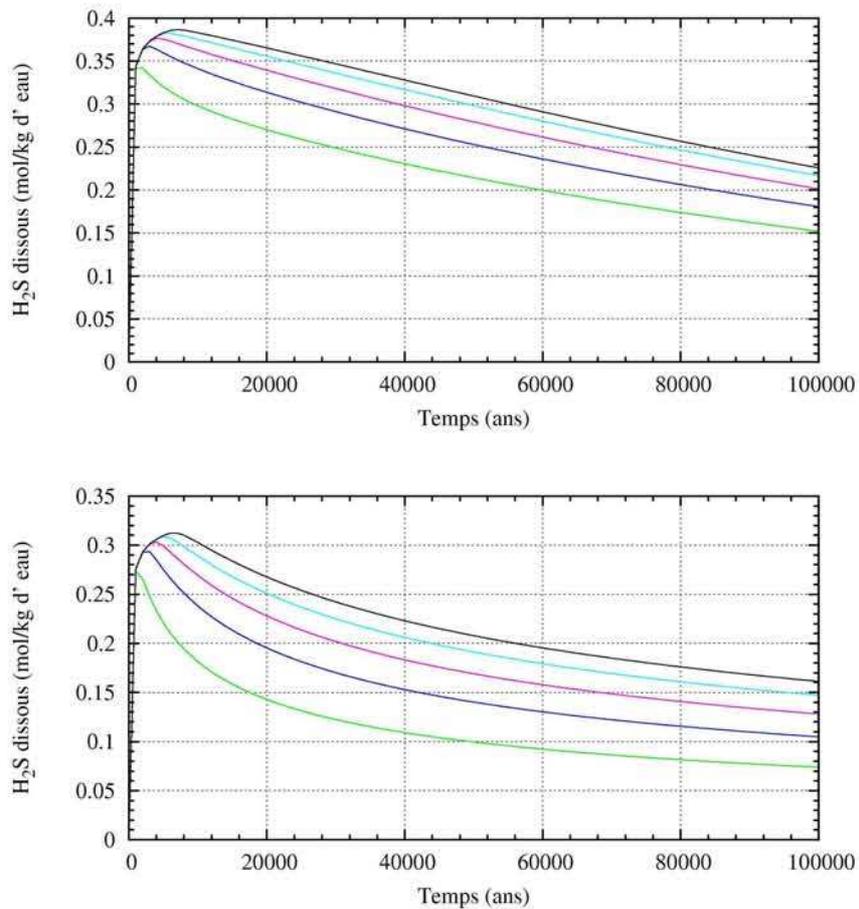


Figure 4.18 : Évolution temporelle de la concentration en H_2S dissous dans les mailles situées juste en dessous de l'interface ($z = 95$ m), pour $x = 200$ m (vert), 400 m (bleu), 600 m (rose), 800 m (cyan), 1000 m (noir), pour des coefficients de diffusion moléculaire gazeux de : 1.10^{-07} m/s (haut), et 1.10^{-08} m/s (bas).

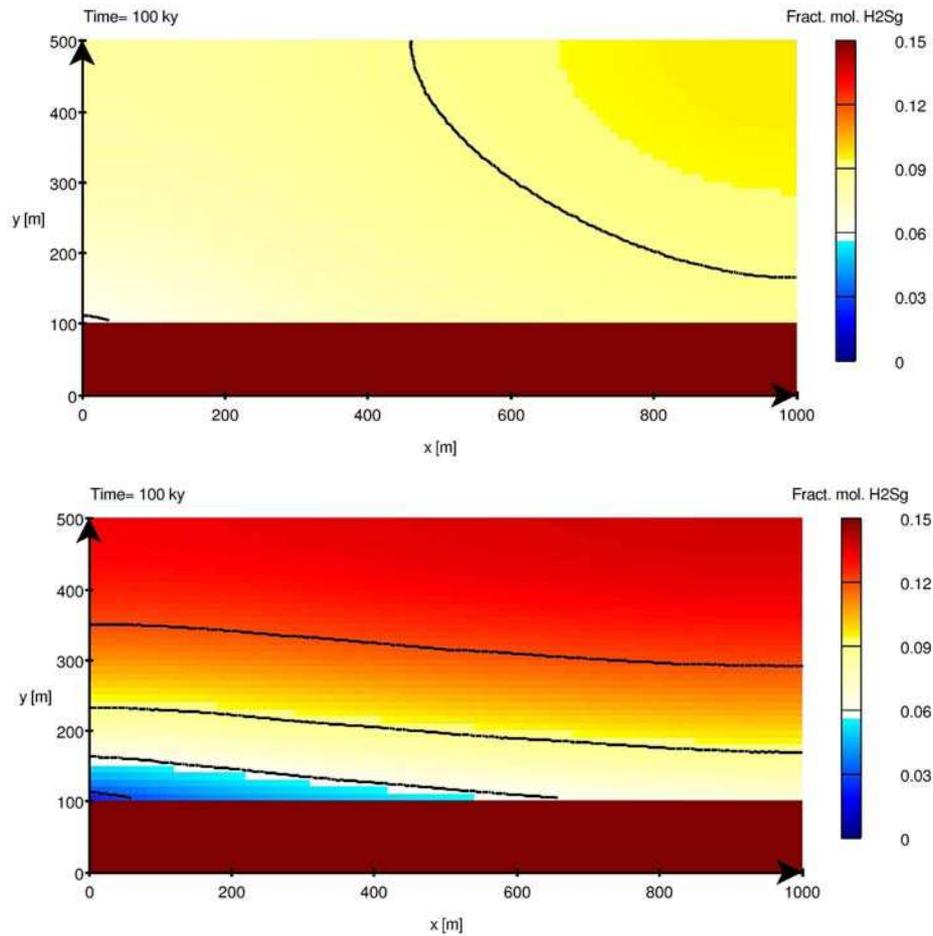


Figure 4.19 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l' $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ à $t = 100\,000$ ans, pour des coefficients de diffusion moléculaire gazeux de 1.10^{-07} m/s (haut) et 1.10^{-08} m/s (bas).

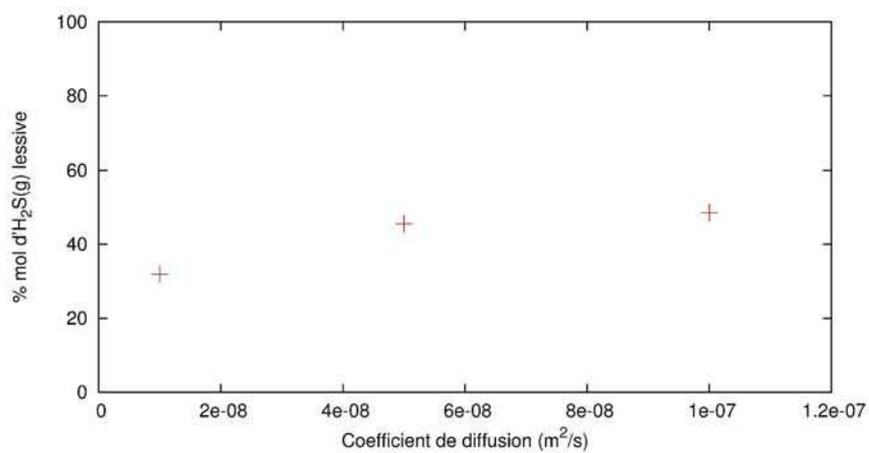


Figure 4.20 : Pourcentage de moles d' $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ lessivé à $t = 100\,000$ ans en fonction du coefficient de diffusion moléculaire gazeux.

4.3.5 Effet de la géométrie

Regardons maintenant l'effet de la géométrie du réservoir sur la distribution de l'H₂S ainsi que sur le taux de lessivage. Nous étudierons ici plus particulièrement l'impact du rapport hauteur de colonne de gaz / longueur de l'interface. Les deux cas modélisés sont les suivants :

- Cas de référence : H/l : 0,4 (hauteur de réservoir : 400 m, longueur de l'interface : 1 km),
- Cas 1 : H/l : 0,2 (hauteur de réservoir : 300 m, longueur de l'interface : 2 km),
- Cas 2 : H/l : 1,6 (hauteur de réservoir : 900 m, longueur de l'interface : 0,5 km).

Le volume de gaz, dans les deux cas est le même que celui dans le cas de référence.

Dans le premier cas, la faible hauteur de colonne de gaz est rapidement lessivée en amont de l'aquifère alors qu'à l'aval, l'eau déjà saturée en H₂S dissous limite la dissolution des gaz dans cette zone. Nous observons ainsi un fort gradient horizontal de concentration en H₂S. Le rapport H/l est dans ce cas optimal pour la dissolution des gaz et permet de lessiver jusqu'à 63 % d'H₂S.

Dans le second cas, la tendance est inversée. Comme la longueur de l'aquifère n'est pas très importante, il y a peu de différence de lessivage des gaz entre l'amont et l'aval du réservoir. Avec cette géométrie, l'évacuation des gaz est fortement contrôlée par le transport diffusif au sein de la colonne de gaz. Ici, la composition relative des gaz est modifiée seulement sur les 400 premiers mètres au-dessus de l'aquifère, le pourcentage molaire d'H₂S alors lessivé est de seulement 39 %.

Ces deux simulations montrent l'importance du rapport H/l quant à l'efficacité du lessivage de l'H₂S. Plus la surface de contact entre le volume gazeux et l'aquifère est importante et plus l'évacuation des gaz est élevée. De ce fait, l'influence du rapport H/l sur les hétérogénéités compositionnelles est considérable.

4.3.6 Résumé de l'étude

Cette étude de sensibilité nous a permis d'appréhender les différents paramètres qui influencent le taux de lessivage de l'H₂S dans la simulation de référence. Il apparaît ici que ce processus est limité, par ordre croissant d'importance, par :

Le renouvellement des gaz à l'interface (transport diffusif gazeux) < la quantité de gaz dissous dans l'aquifère (hauteur de l'aquifère et dispersion hydrodynamique) < la vitesse d'évacuation des gaz dissous (vitesse de l'aquifère).

Le coefficient de diffusion moléculaire gazeux est responsable du renouvellement des gaz dissous à l'interface. Ainsi, plus ce coefficient est important, plus le transfert des gaz vers l'aquifère est élevé. L'augmentation de ce paramètre dans notre étude n'entraîne cependant qu'une très faible amélioration du lessivage. Cette variable ne constitue donc pas un facteur limitant à l'évacuation des gaz avec le rapport H/L de la simulation de référence.

D'autre part, la hausse de ce coefficient tend à homogénéiser les concentrations de l'H₂S au sein de la partie gaz.

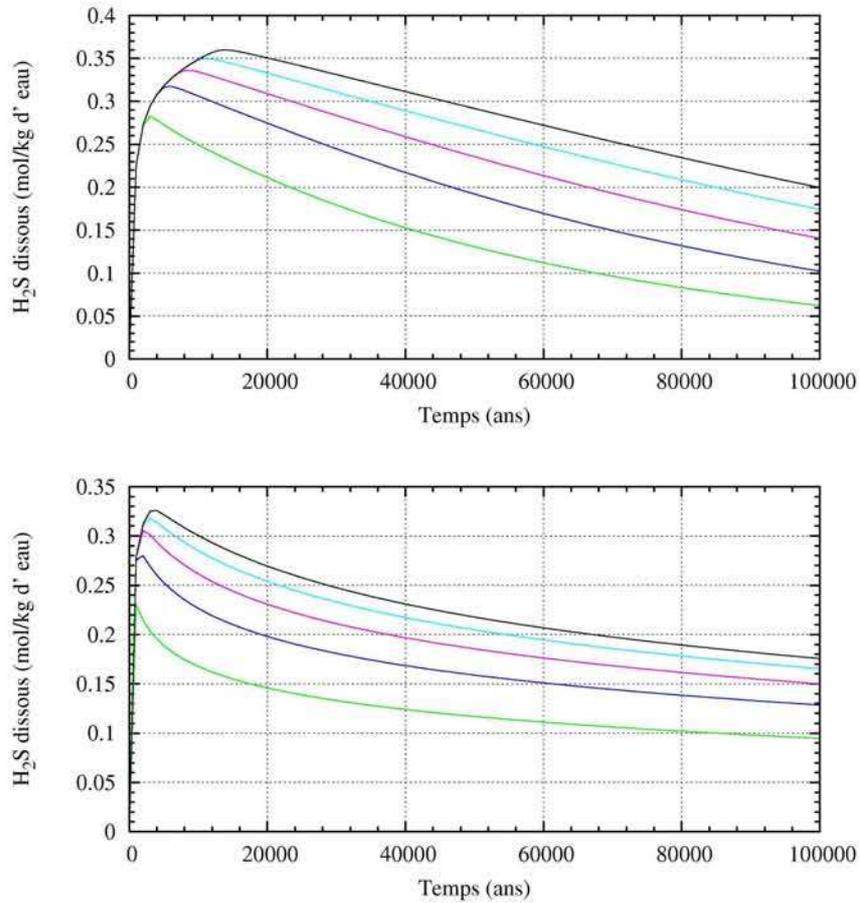


Figure 4.21 : Évolution temporelle de la concentration en H_2S dissous dans les mailles situées juste au dessous de l'interface ($z = 95$ m), pour le rapport H/l : 0,2 (haut) avec $x = 400$ m (vert), 800 m (bleu), 12000 m (rose), 1600 m (cyan), 2000 m (noir). Pour le rapport H/l : 1,6 (bas), avec $x = 100$ m (vert), 200 m (bleu), 300 m (rose), 400 m (cyan), 500 m (noir), (bas).

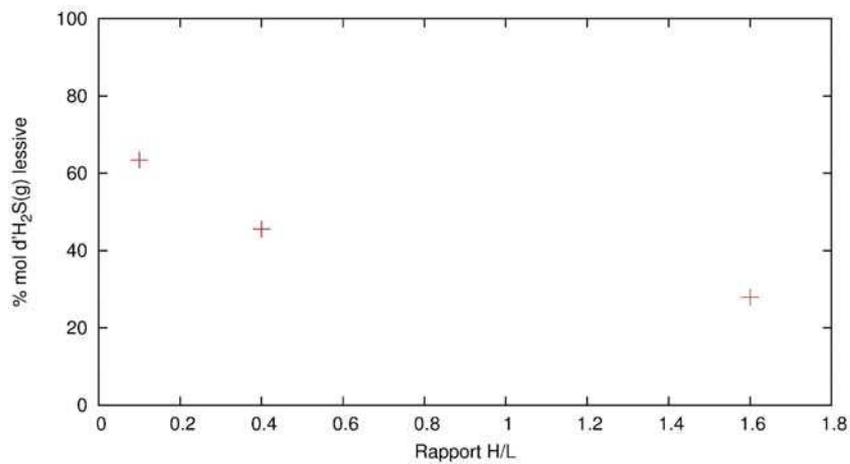


Figure 4.22 : Pourcentage de moles d' $H_2S(g)$ lessivé à $t = 100\ 000$ ans en fonction du rapport H/l .

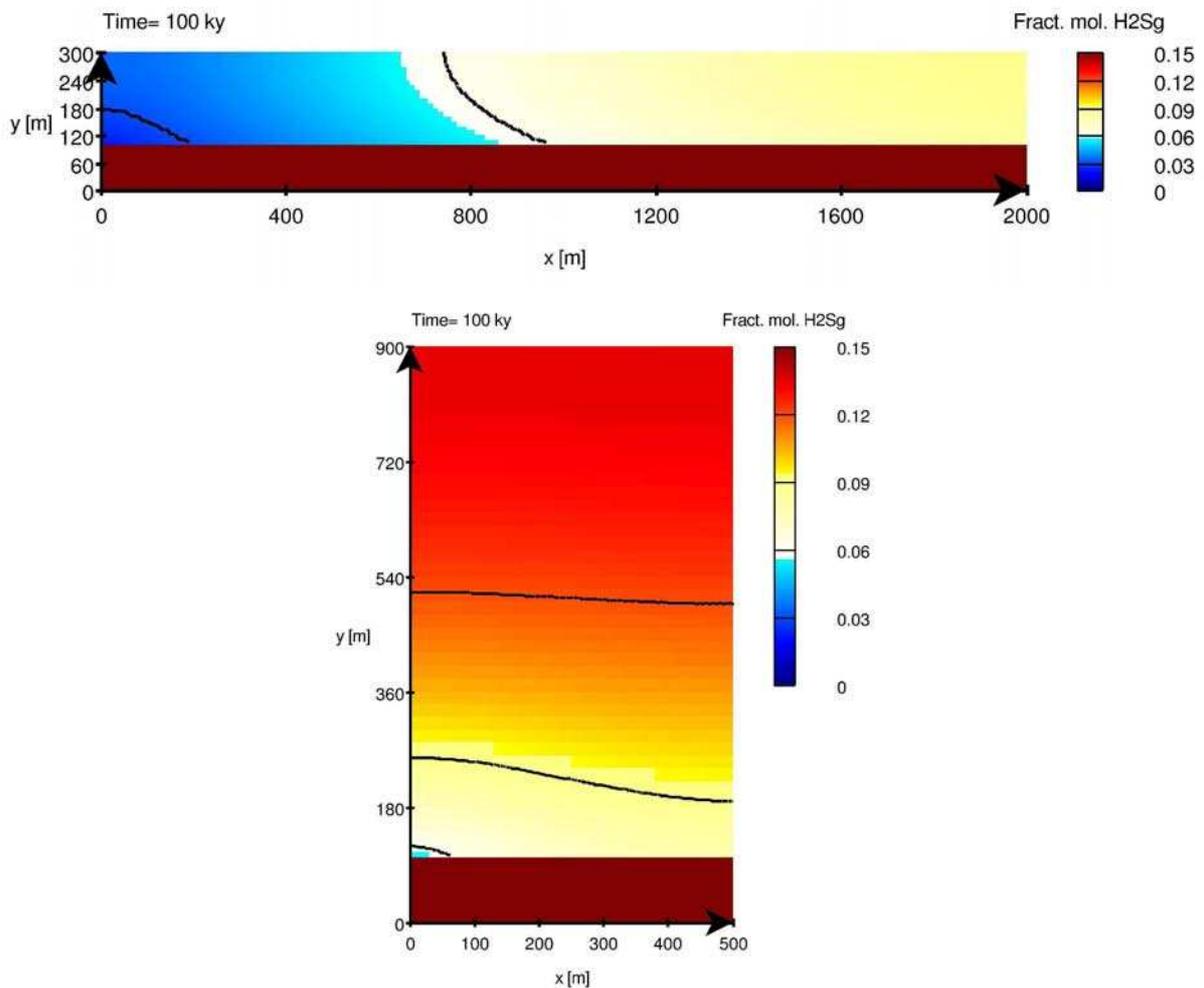


Figure 4.23 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l' H_2S (g) à $t = 100\ 000$ ans, pour des rapports H/l de 0,2 (haut) et 1,6 (bas).

La hauteur de l'aquifère définit le volume d'eau disponible pour transporter les gaz dissous. Plus ce paramètre est important et plus la quantité de gaz dissous peut être élevée. L'impact de ce paramètre est cependant dépendant de la dispersivité qui contrôle la capacité des espèces dissoutes à se répandre dans une colonne d'eau. Lorsque la dispersion hydrodynamique est élevée, le gaz dissous à l'interface se propage plus facilement vers les profondeurs et facilite ainsi la dissolution des gaz dans l'eau. Dans la simulation de référence, la dispersivité représente un facteur limitant pour le transport des gaz dissous. Nous avons en effet constaté qu'avec un aquifère de 50 m de hauteur, la quantité d' H_2S évacuée était similaire à celle évacuée dans le cas de référence.

Lorsque ces deux paramètres sont élevés, la dissolution des gaz est plus homogène le long de l'interface. Le gradient de concentration de l' H_2S au sein de la partie gaz est ainsi réduit par rapport au cas de référence.

La vitesse d'écoulement de l'eau contrôle l'intensité d'évacuation des gaz dissous. Dans cette étude, nous avons vu que l'augmentation de ce paramètre entraînait une nette accélération du lessivage

des gaz. La vitesse d'écoulement dans la simulation de base est de loin le facteur le plus restrictif à l'élimination de l' H_2S .

Nous avons vu de plus, que l'augmentation de ce paramètre réduisait l'écart de dissolution des gaz entre l'amont et l'aval de l'aquifère et par conséquent, les hétérogénéités de l' H_2S au sein du réservoir.

Dans un dernier point, nous avons étudié l'effet de la surface de contact entre le volume de gaz et l'aquifère par le biais du rapport hauteur de colonne de gaz / longueur de l'interface. Lorsque ce rapport est élevé, la surface de contact restreinte limite le transfert des gaz vers l'aquifère, le taux d'évacuation de l' H_2S est alors très faible. Comme nous l'avons spécifié précédemment, avec le rapport H/L défini dans la simulation de référence, le transport diffusif gazeux ne représentait pas un facteur limitant au lessivage. Par contre, avec l'augmentation de ce rapport et donc l'augmentation de la distance à parcourir par la diffusion, le transport des gaz devient alors un mécanisme limitant.

Cette étude a ainsi permis de mettre en lumière l'importance du rapport H/L sur le taux de lessivage de l' H_2S et la distribution des compositions.

Selon la valeur du rapport, le gradient compositionnel de gaz acide peut avoir une direction privilégiée verticale de l'interface au sommet du réservoir (rapport élevé) ou horizontale de l'amont vers l'aval de l'aquifère.

Chapitre 5. Vers un cas géologique

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques (géomorphologiques et géologiques) des réservoirs pétroliers capables de modifier le taux d'évacuation de l' H_2S et sa distribution spatiale. Nous verrons ainsi dans un premier temps qu'il existe deux types d'aquifère dont la différence fondamentale est relative à la surface spécifique de contact gaz/aquifère. Nous comparerons alors les résultats de simulations obtenus pour chaque aquifère. Puis dans une dernière partie, nous étudierons l'impact des hétérogénéités des propriétés pétrographiques sur le lessivage.

5.1 Cadre géomorphologique

5.1.1 Type d'aquifère

Les réservoirs géologiques peuvent être traversés par deux types d'aquifère :

- aquifère de fond (Figure 5.1) : le contact avec la bulle de gaz a lieu sur toute l'étendue du réservoir,
- aquifère latéral (Figure 5.2) : la remontée du toit de la structure géologique imperméable sous-jacente oblige l'aquifère à contourner cette dernière. La surface de contact entre l'eau de l'aquifère et la phase gazeuse est ainsi limitée aux contours du gisement.

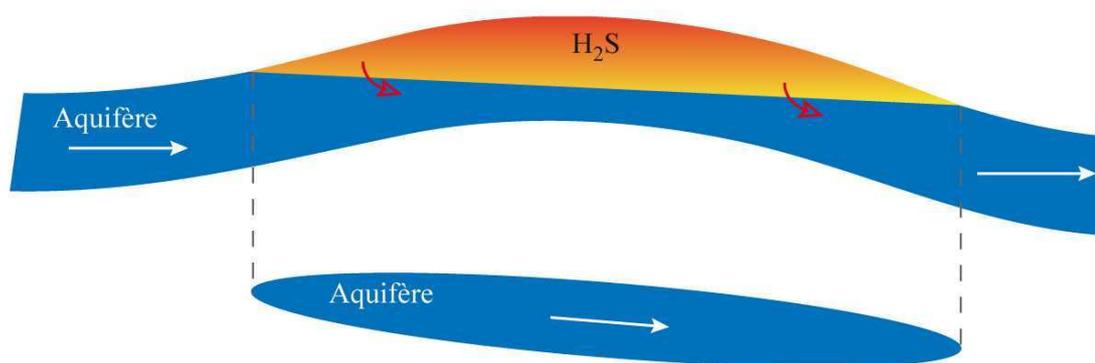


Figure 5.1 : Coupe longitudinale d'un réservoir et d'un aquifère de fond (haut). Projection de la surface de contact (bas).

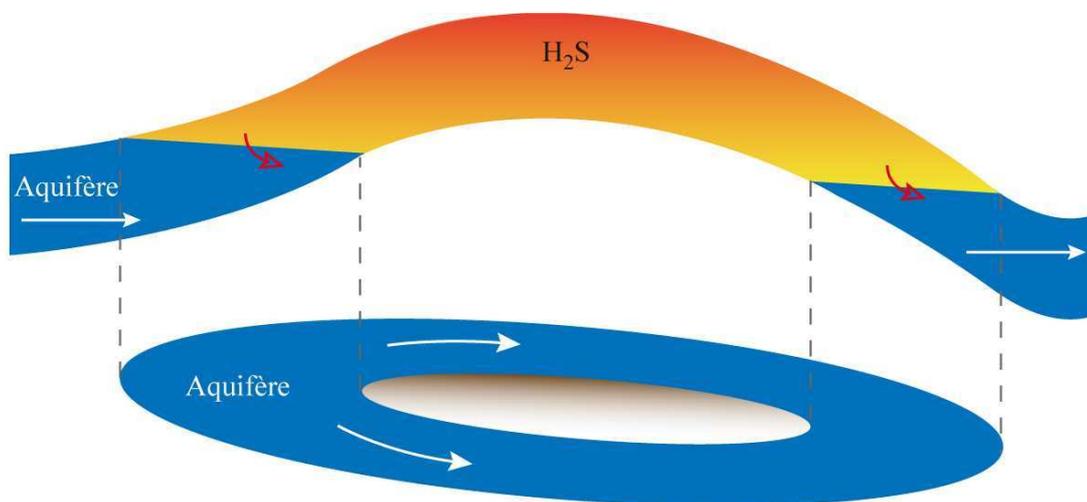


Figure 5.2 : Coupe longitudinale d'un réservoir et d'un aquifère latéral (haut). Projection de la surface de contact (bas).

5.1.2 Surface spécifique de contact

Nous allons étudier à l'aide de coupes longitudinales simplifiées modélisées avec le logiciel Hytec, quelles peuvent être les différences relatives à l'évacuation de l'H₂S entre ces deux types d'aquifère. La coupe schématisée d'un réservoir traversé par un aquifère de fond sera représentée ici par le modèle qui a été exposé dans le chapitre précédent (cas de référence). Concernant l'aquifère latéral, la modélisation est moins évidente car l'écoulement de l'eau circulant dans l'aquifère peut être réalisé uniquement avec un modèle 3D. Pour simplifier le problème, nous présenterons le même modèle que celui du cas de référence du chapitre précédent en y ajoutant une barrière imperméable (transport diffusif gazeux nul) de 400 m de long au niveau de l'interface, de façon à réduire la surface spécifique de contact entre le gaz et l'eau. Cette simulation 2D reste cependant très sommaire car l'eau rejoignant l'aval de l'aquifère après avoir circulé sous la zone imperméable n'est pas représentative de la réalité. En effet, l'eau s'écoulant au sein de l'aquifère est normalement, toujours en contact avec les bords de la bulle de gaz et devrait ainsi arriver à l'aval de l'aquifère encore plus chargée en gaz dissous que ce qui est modélisé. Cette approche permet néanmoins d'avoir un premier aperçu de l'importance de la surface spécifique sur le balayage des gaz par un aquifère actif.

Après 100 000 ans de simulation, la distribution de la fraction molaire de l'H₂S dans les deux cas est assez différente (Figure 5.3). Ce constat est lié au fait que le volume gazeux situé au-dessus de la surface imperméable ne peut pas être lessivé directement par l'aquifère. La barrière impose en effet, un flux de transfert nul du gaz vers l'aquifère. La réduction de la fraction molaire de l'H₂S dans cette partie est donc très inférieure à celle observée dans le cas de référence. Les zones situées à l'amont et à l'aval de l'aquifère (contact direct gaz/eau) sont quant à elles légèrement moins lessivées que dans le cas de base car toujours alimentées en H₂S par la partie centrale.

L'évacuation de l'H₂S de 46 % à la fin de la simulation de référence tombe alors à 38 % avec la

réduction de la surface de contact. Ces résultats rejoignent ceux obtenus dans l'étude de sensibilité concernant l'importance du rapport H/l du réservoir. La surface de contact entre l'aquifère et la phase gazeuse a une importance capitale dans le processus de lessivage tant du point de vue du taux d'évacuation que de la distribution de la composition relative de l' H_2S . Nous allons étudier plus en détail dans les deux prochaines parties, l'effet de chacun de ces aquifères sur le lessivage dans des modélisations plus proches de la réalité géologique.

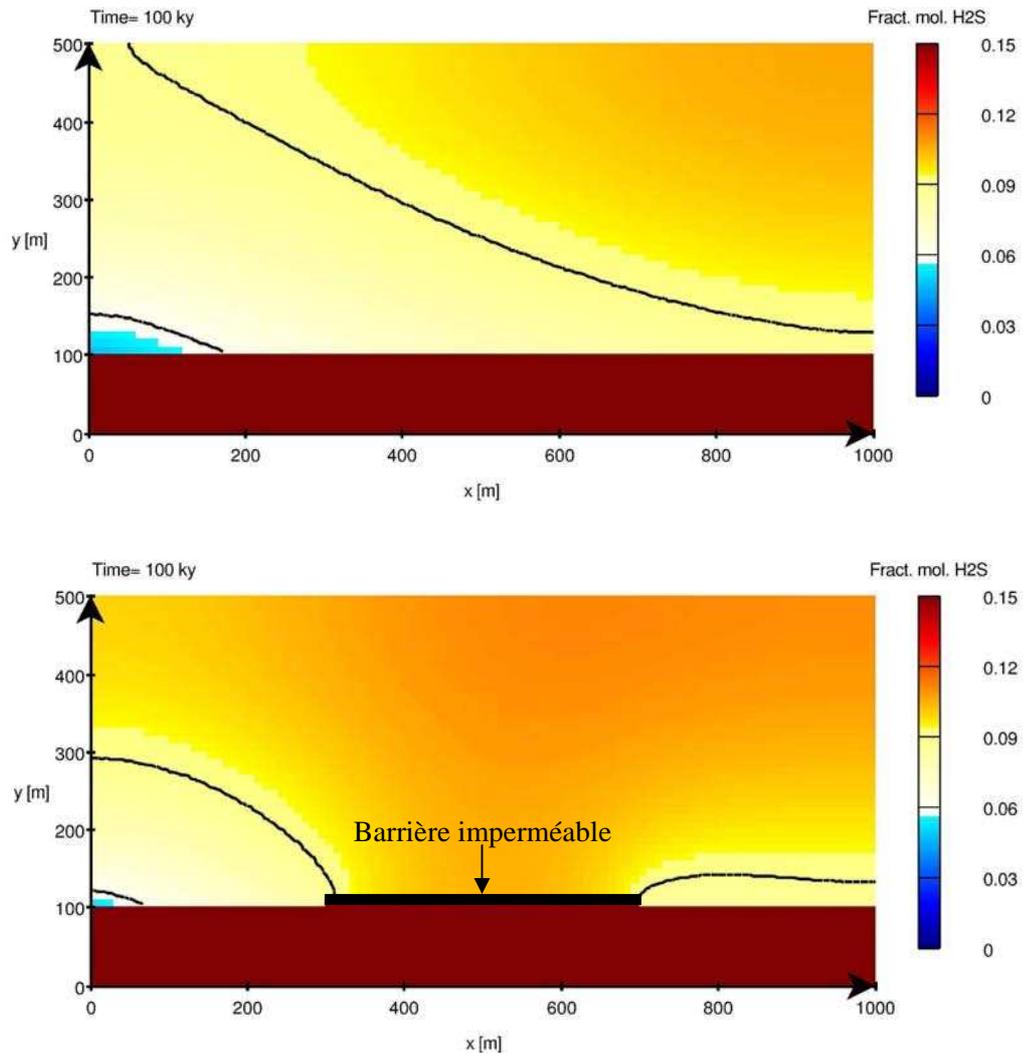


Figure 5.3 : Distribution spatiale de l' H_2S après 100 000 ans de simulation, d'une coupe longitudinale d'un réservoir de gaz traversé par un aquifère de fond, cas de référence (haut), un aquifère latéral, cas de référence + barrière imperméable de 400 m de long au niveau du contact (bas).

5.2 Aquifère de fond (modèle 2D)

5.2.1 Description du réservoir

Le réservoir, encadré par deux couches parfaitement imperméables, s'étend sur une longueur de 20 km et une hauteur de 150 m (Figure 5.4). Le modèle est découpé en $400 \times 1 \times 60$ cellules, soit des mailles de 50 m de long et 5 m de hauteur. Les propriétés du réservoir et des fluides sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre précédent (Cf. 4.1).

Dans la structure, l'épaisseur de l'aquifère évolue entre 75 m (au niveau du sommet du réservoir) et 145 m (entrée et sortie d'eau). Cette géométrie variable implique que les vitesses d'écoulement de l'eau ne sont pas uniformes sur toute la longueur de l'aquifère (Figure 5.5) et varient entre 0,16 et 0,43 m/an. Le temps de résidence de l'eau dans l'aquifère est d'environ 70 000 ans. A la fin de la simulation (20 000 ans), l'eau aura progressé de 4 km environ dans l'aquifère, soit un cinquième de la longueur totale du système. Dans cette simulation, l'inclinaison du plan d'eau est de 0,5 %, soit une variation de 100 m sur 20 km. Pour des gradients moyens de température de 30°C/km et de pression de 2 bar/100 m (calculé à partir de la densité du mélange gazeux de 210 kg/m³ donné par le logiciel Best dans les conditions de notre étude), les variations de pression et température le long de l'interface n'engendrent pas de réels changements concernant la solubilité des gaz (Figure 6.6). Nous négligerons ainsi le gradient géothermique dans notre modèle.

Avant de présenter les résultats, nous tenons à rappeler que les échelles utilisées pour représenter les axes horizontaux et verticaux ne sont pas similaires. En effet, ces dernières sont respectivement de 1/10 000 et 1/100 000 environ. D'autre part, la taille des cellules sur l'axe longitudinal est dix fois plus élevée que sur l'axe vertical. Ces deux informations sont importantes pour appréhender au mieux les fronts de concentrations et pressions partielles de l'H₂S qui pourront paraître franchement verticaux dans certaines simulations.

5.2.2 Résultats

Sur les premières années de simulation (Figure 5.6 et Figure 5.8), nous observons principalement la mise à l'équilibre thermodynamique des phases entre la partie gaz et l'aquifère. La pression partielle de l'H₂S diminue donc au niveau de l'interface. A cet instant, le gradient de concentration de l'H₂S est vertical, de l'interface vers le toit du réservoir. Après 5 000 ans de simulation, nous commençons à voir apparaître les effets de l'aquifère actif avec un appauvrissement plus important de l'H₂S vers l'entrée de l'aquifère.

Nous constatons d'autre part, que les effets du lessivage de l'H₂S par l'aquifère sont plus rapidement visibles dans les zones de faibles hauteurs de réservoir (amont et aval du réservoir). Cependant, après 15 000 ans de simulation, la pression partielle de l'H₂S qui avait diminué plus rapidement à l'aval du réservoir que dans la partie centrale augmente progressivement (traits gris sur Figure 5.7 et Figure 5.9). En fait, l'introduction d'une eau riche en H₂S dissous dans cette région du réservoir déjà très appauvrie en gaz acides, provoque le dégazage de l'H₂S et c'est pourquoi, nous observons un enrichissement de ce gaz dans cette partie du réservoir.

Après 20 000 de simulation, 39 % molaire de l'H₂S gazeux initial a été dissous dans l'aquifère. Par contre, la quantité de gaz évacué du système est encore faible puisqu'un cinquième seulement du volume de l'aquifère a été balayé.

L'évacuation complète de l' H_2S au sein de cette structure géologique est obtenue au bout de 150 000 ans environ avec Hytec. Cet ordre de grandeur semble compatible avec les hypothèses géologiques faites sur l'historique de telles formations. N'oublions pas cependant, qu'avec le modèle utilisé dans ce travail, la durée de lessivage de l' H_2S est optimale (Cf. 3.3.5). Des processus secondaires (Cf. 6.2) non modélisés avec notre logiciel pourraient d'autre part modifier la vitesse de lessivage du gaz.

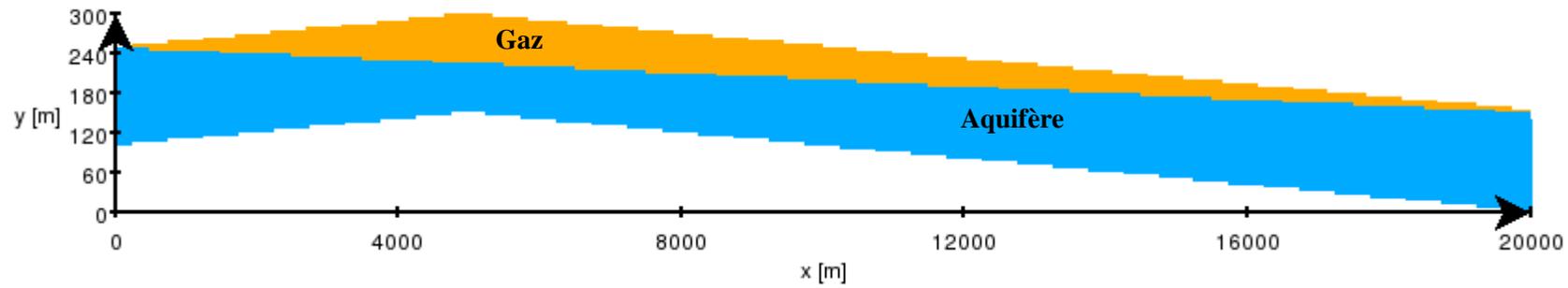


Figure 5.4 : Dimension du réservoir modélisé avec le logiciel Hytec.

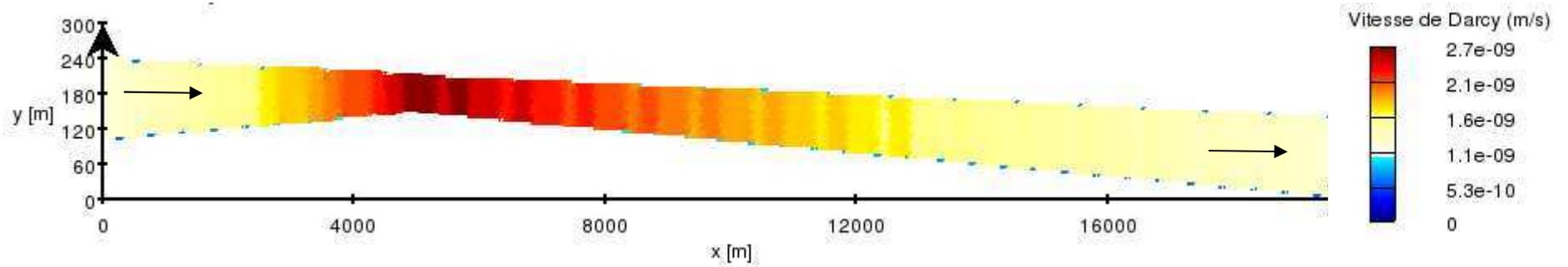


Figure 5.5 : Vitesse de Darcy dans l'aquifère.

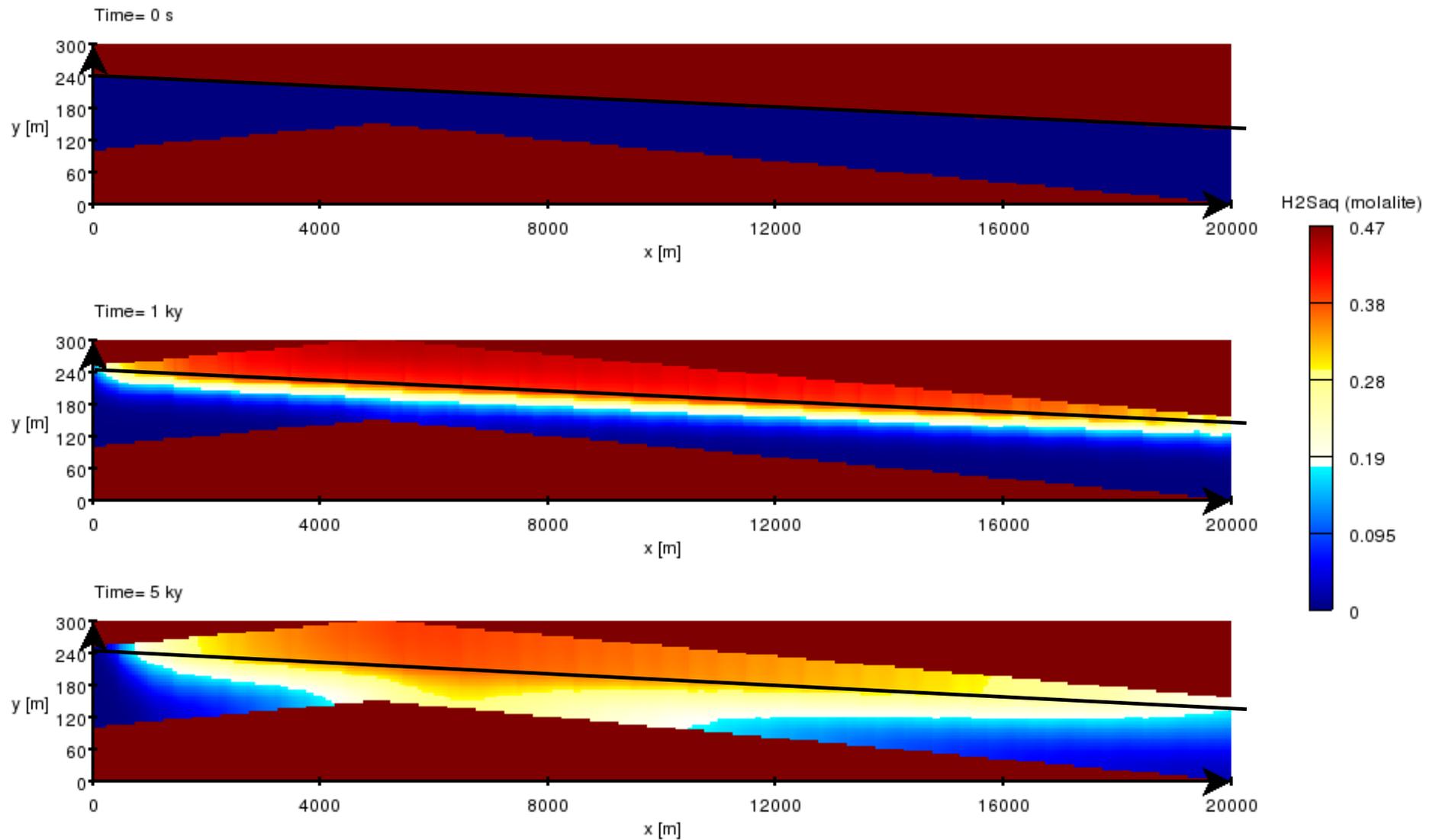


Figure 5.6 : Évolution spatiale de la concentration en H₂S aqueux dans l'eau de l'aquifère et du réservoir à t : 0, 1 000 et 5 000 ans.

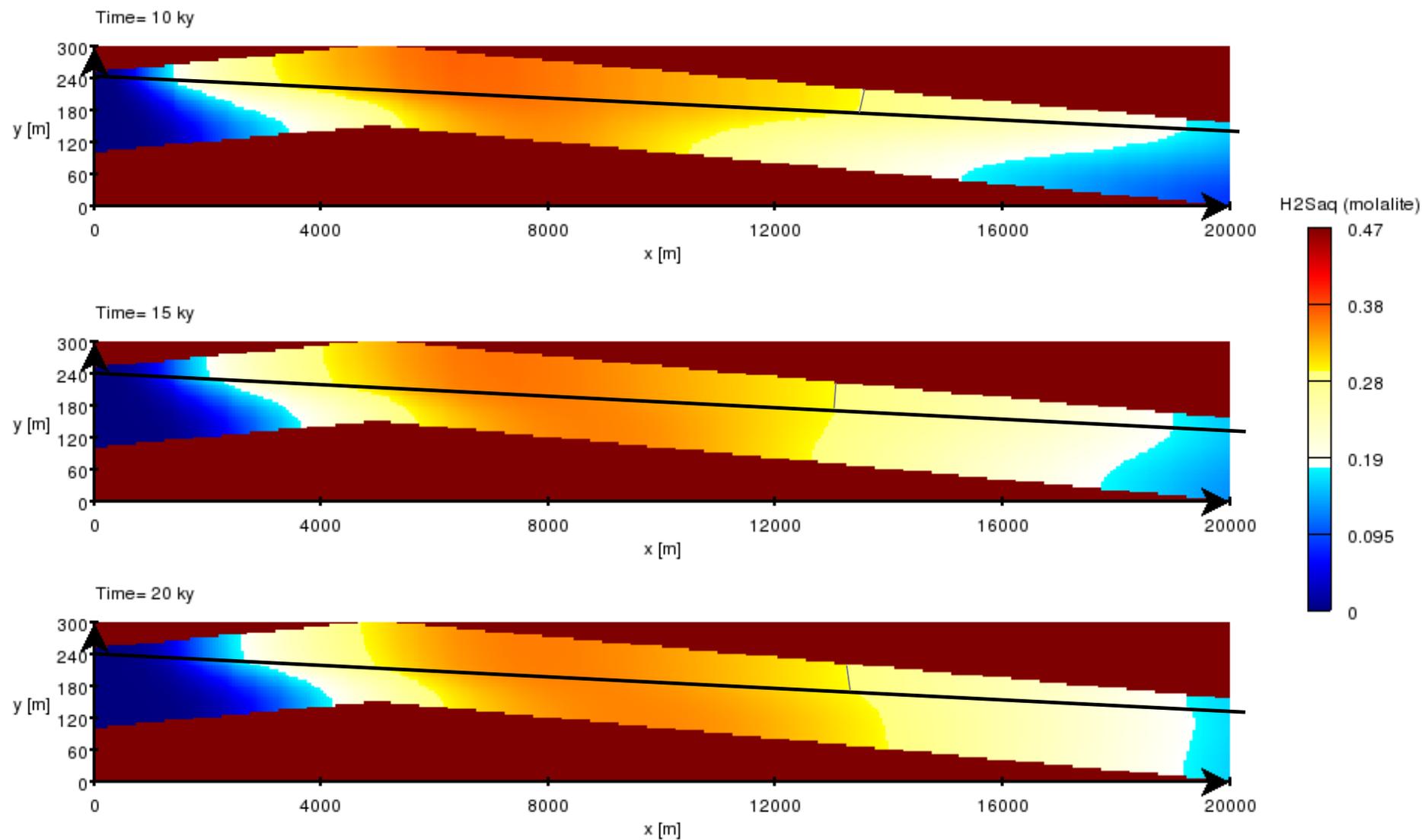


Figure 5.7 : Évolution spatiale de la concentration en H₂S aqueux dans l'eau de l'aquifère et du réservoir à t : 10 000, 15 000 et 20 000 ans.

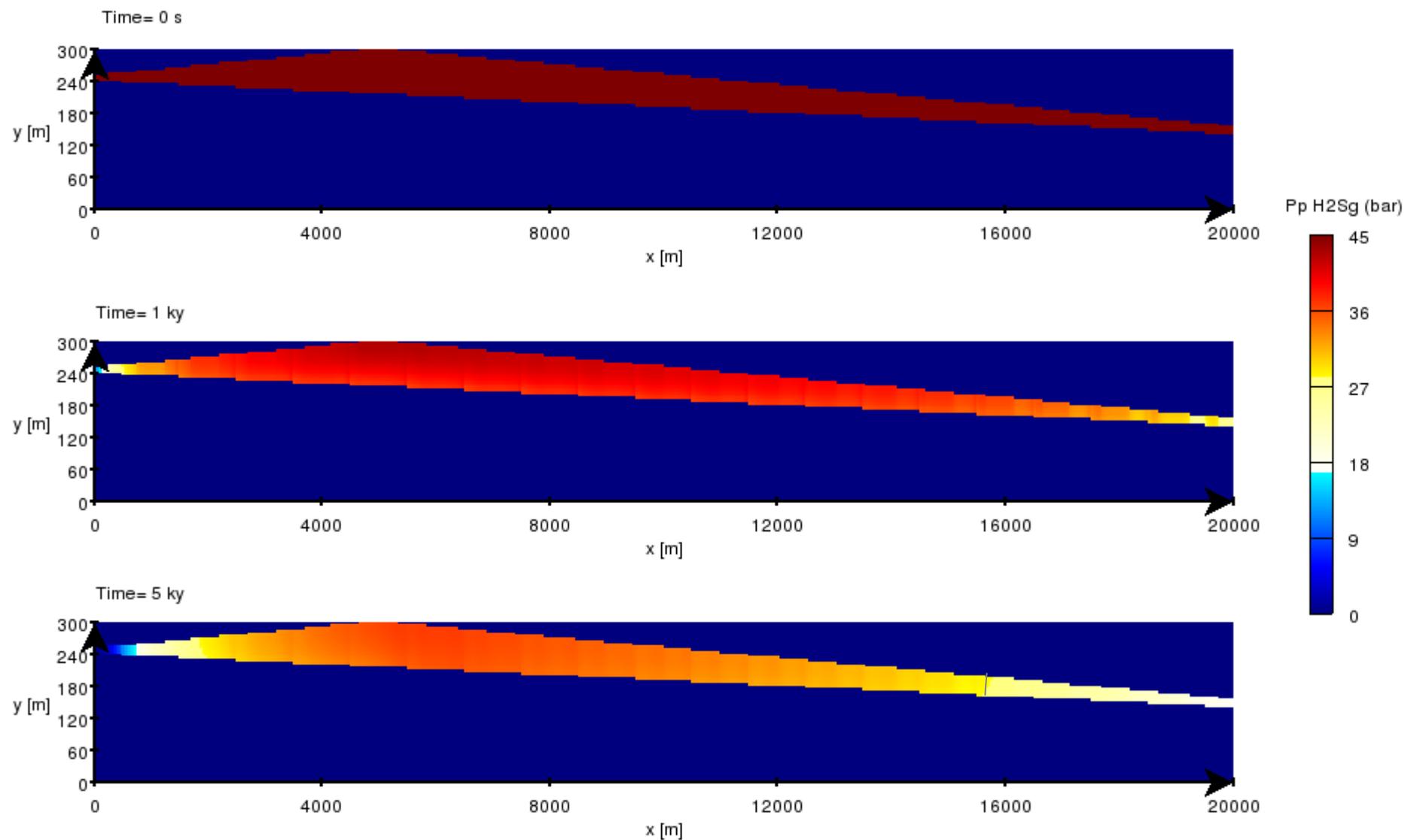


Figure 5.8 : Distribution de la pression partielle de l' H_2S au sein du réservoir à $t : 0, 1\ 000$ et $5\ 000$ ans.

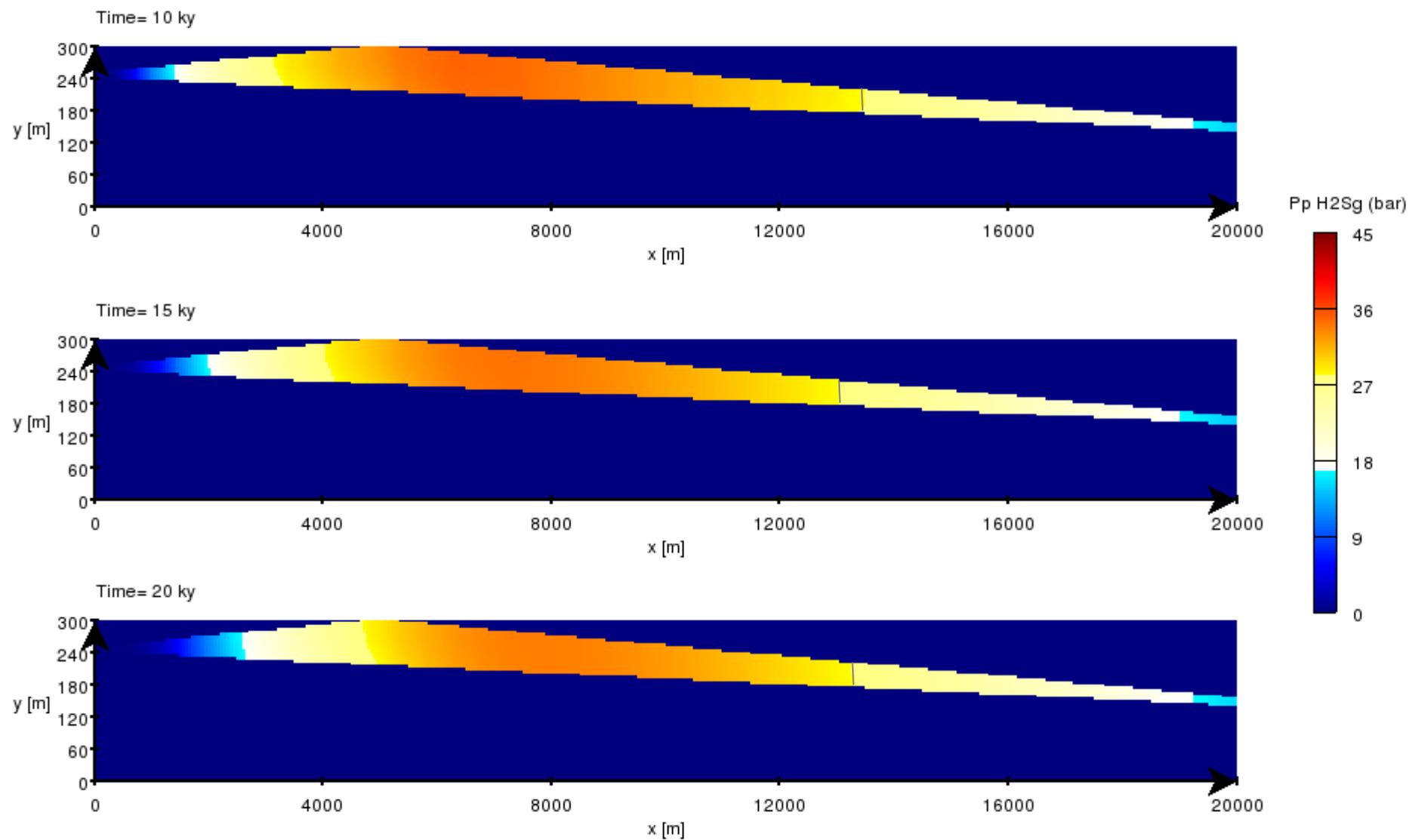


Figure 5.9 : Distribution de la pression partielle de l' H_2S au sein du réservoir à t : 10 000, 15 000 et 20 000 ans.

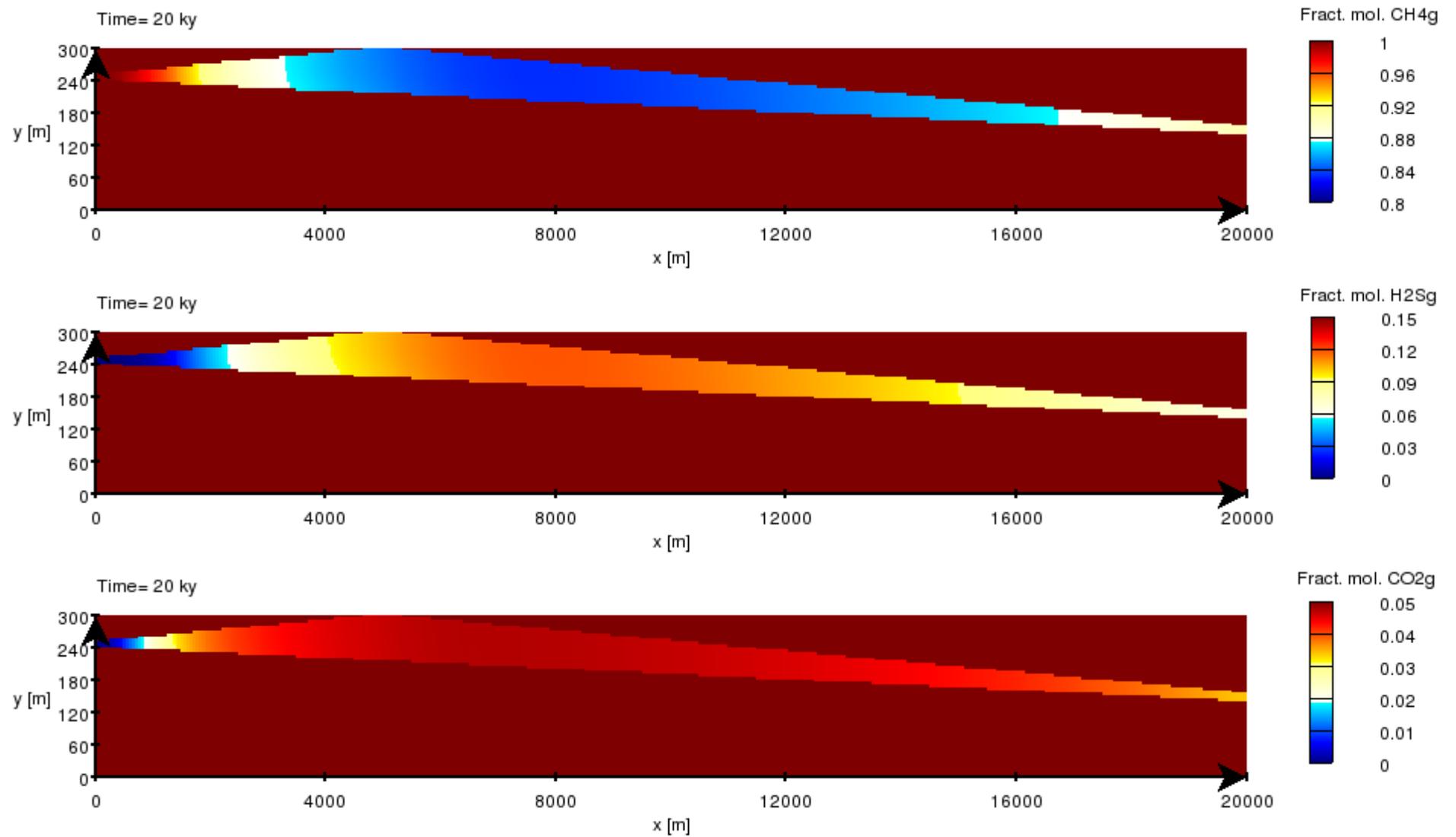


Figure 5.10 : Distribution de la fraction molaire du CH₄, H₂S et CO₂ au sein du réservoir à la fin de la simulation (20 000 ans).

5.2.3 Effet de la géologie

Les réservoirs susceptibles de contenir les plus fortes concentrations en H₂S sont généralement des réservoirs carbonatés : présence d'anhydrite pour la BSR et la TSR (Cf.1.2.1), pauvre en cations métallique évitant la précipitation des minéraux sulfurés (Cf.1.4.1). Ces réservoirs sont généralement caractérisés par d'importantes hétérogénéités de porosité et perméabilité, tant à l'échelle du réservoir qu'à l'échelle du pore. Ces larges variations peuvent être liées aux différents environnements de dépôts, aux processus diagénétiques (cimentation, dissolution, compaction et dolomitisation) et à des événements tectoniques.

Des zones de cimentation préférentielle peuvent se développer dans les carbonates et engendrer des barrières subhorizontales imperméables très importantes et provoquer la création de compartiments au sein du réservoir. A l'inverse, les couloirs de fracturations peuvent avoir une perméabilité mille fois supérieure à celle de la roche encaissante et ainsi constituer des chemins préférentiels pour la circulation des fluides. Ces couloirs définissent un ensemble de fractures tabulaires sub-verticales associé à des failles ou failles naissantes. De tels couloirs peuvent s'étendre sur plusieurs dizaines à centaines de mètres en épaisseur et hauteur et sur quelques kilomètres de long.

Barrières imperméables subhorizontales

Nous regarderons dans cette partie, le rôle des barrières imperméables sur le taux d'évacuation de l'H₂S et sa distribution spatiale. Pour cela, nous partirons du réservoir décrit dans le point 5.2.1 et y ajouterons deux barrières subhorizontales imperméables de 5 et 7,5 km de long de faible porosité (5 %), dans lesquels le coefficient de diffusion gazeux ($D_g : 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$) est tel qu'il freine entièrement le passage des gaz (Figure 5.11).

Après 20 000 ans de simulation, nous remarquons que la fraction molaire de l'H₂S située dans les zones sus-jacentes aux barrières imperméables n'a pratiquement pas évolué excepté aux extrémités de chacune des séparations. En fait, les distances à parcourir par le transport diffusif dans ces parties sont d'un ordre de grandeur bien supérieur au reste du réservoir. En effet, la distance verticale maximum à parcourir dans le réservoir est de 75 m alors que dans ces deux zones protégées, la distance horizontale est de 2,5 à 4 km (= longueurs des barrières imperméables/2, car il y a deux extrémités). Comme la distance caractéristique de diffusion sur 20 000 ans est d'environ 180 m dans les conditions de notre étude, seule la première centaine de mètres de ces zones peut être affectée par le lessivage (c'est-à-dire 4 mailles environ).

A la fin de la simulation, la répartition de la composition relative de l'H₂S au sein du réservoir, à l'exception de la région où se trouvent les barrières imperméables, est similaire à celle présentée dans le cas de référence. La zone où les couches imperméables sont présentes peut être coupée en deux :

- la partie inférieure en contact direct avec l'eau de l'aquifère, plus lessivée que dans le cas de base,
- la partie supérieure, dans laquelle les concentrations en gaz n'ont pas évolué.

La présence de barrières imperméables dans le réservoir réduit la hauteur de la colonne de gaz sous ces couches géologiques. Dans la partie sous-jacente aux barrières, l'H₂S non ré-alimenté par le gaz du dessus est par conséquent épuisé plus rapidement que dans le cas de référence. A ce stade de la simulation, cela permet alors de compenser avec le volume d'H₂S protégé au-dessus des barrières. A la

fin de la modélisation, le taux d'évacuation de l'H₂S est en effet similaire à celui obtenu dans le premier cas.

En revanche, si nous prolongions la durée de simulation à 150 000 ans (durée nécessaire au lessivage complet des gaz dans le premier cas) nous observerions deux zones distinctes avec la zone sus-jacente aux barrières encore riche en H₂S et le reste de la partie gaz entièrement appauvri.

Drains verticaux

Nous nous intéresserons ici à l'impact de drains perméables verticaux (couloirs de fracturations) sur le lessivage de l'H₂S. Dans cette nouvelle simulation (Figure 5.12), nous ajoutons ainsi au modèle précédent, deux drains verticaux propices au transport diffusif ($D_{g,drains} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} = 20 \times D_{g,réservoir}$) et traversant les barrières imperméables. Ces derniers font ainsi le lien entre la zone inférieure lessivée et la zone supérieure riche en H₂S.

Nous observons dans ce nouveau cas, que le transport diffusif à travers ces drains permet de diminuer localement (cent premiers mètres autour des drains) la fraction molaire de l'H₂S. La création d'un fort gradient vertical de pression et de densité, lié aux hétérogénéités de composition du gaz dans ces drains verticaux pourrait engendrer l'écoulement de la phase gazeuse et ainsi améliorer la vitesse de transport. Ces mécanismes non pris en compte dans les simulations seront abordés dans le chapitre discussion.

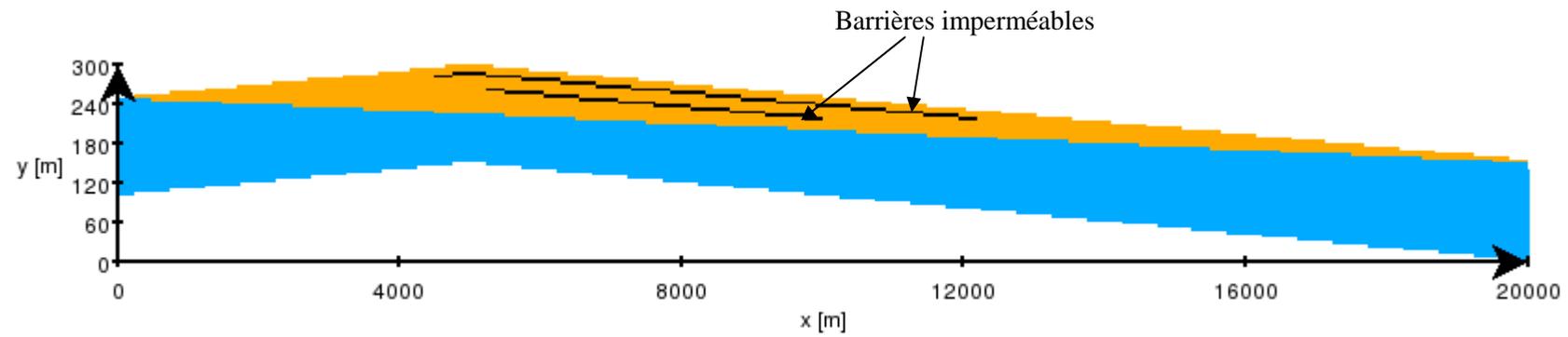


Figure 5.11 : Présentation du réservoir avec deux barrières imperméables.

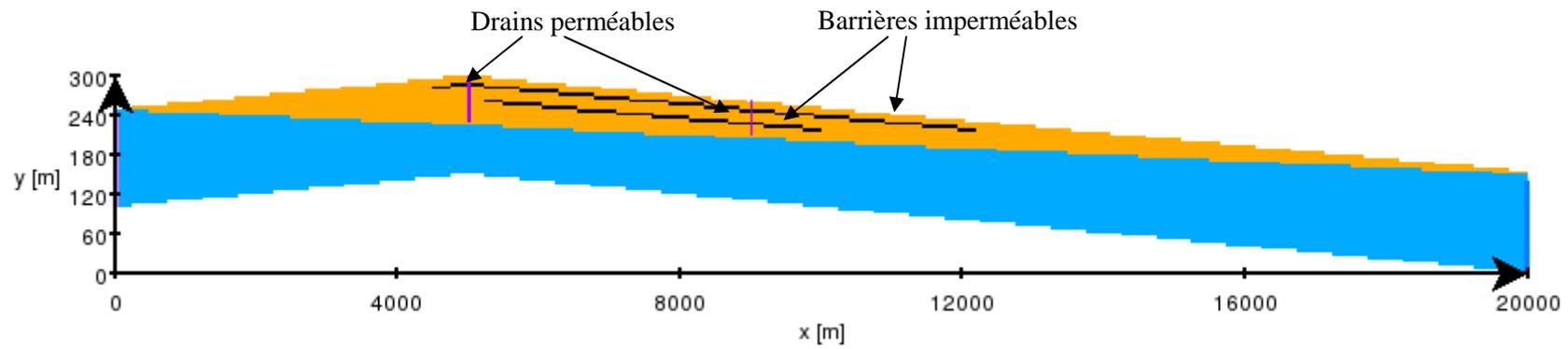


Figure 5.12 : Présentation du réservoir avec deux barrières imperméables et deux drains perméables.

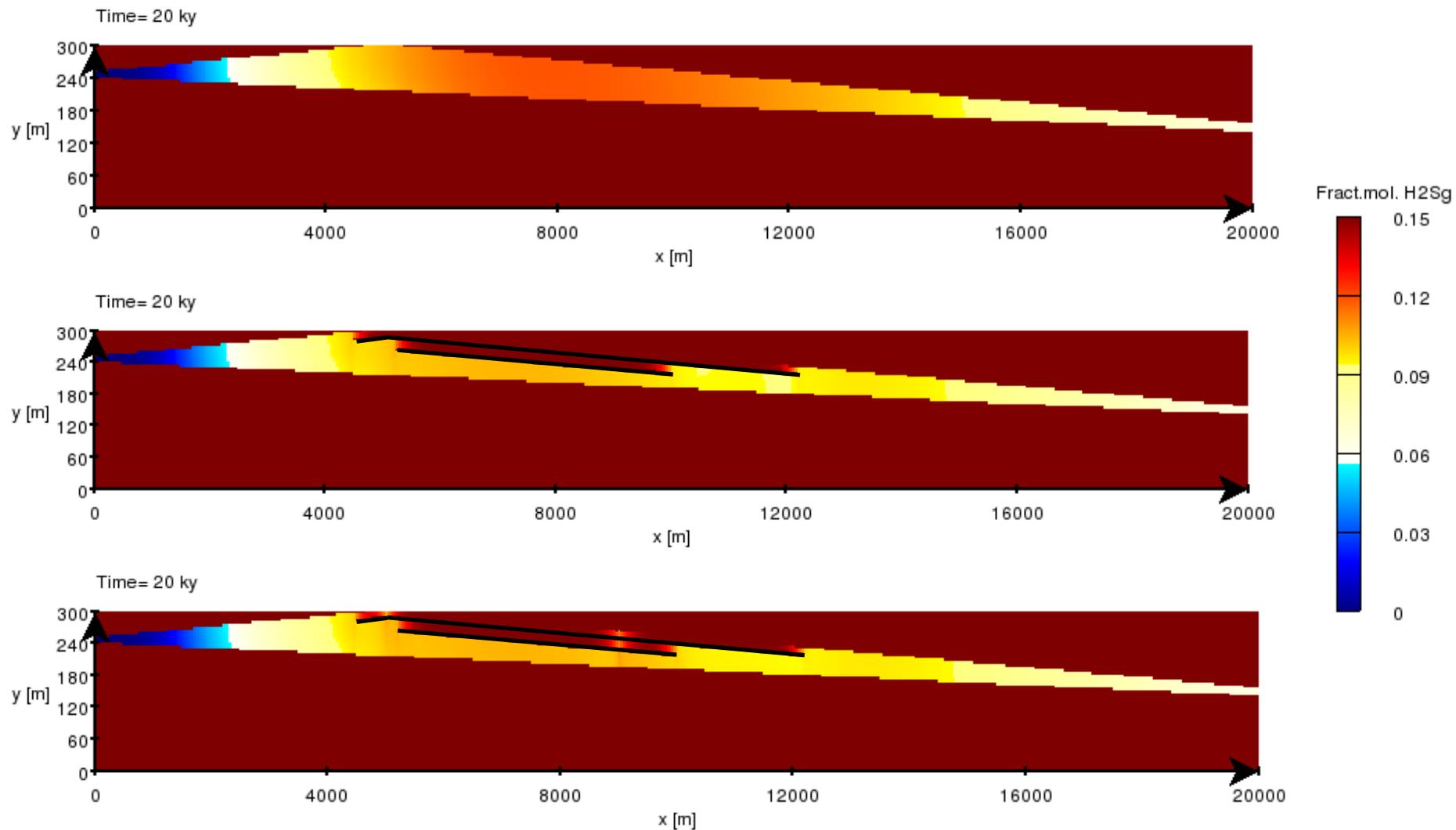


Figure 5.13 : Distribution de la fraction molaire de l'H₂S au sein du réservoir à la fin de la simulation (20 000 ans) pour le cas de base (haut), cas avec deux barrières horizontales (milieu) et le cas avec deux barrières horizontales + 2 drains verticaux perméables.

5.3 Aquifère latéral (modèle 3D)

Regardons maintenant la distribution de la concentration de l' H_2S dans un réservoir traversé par un aquifère actif latéral. Pour modéliser l'hydrodynamisme de cet aquifère, nous avons réalisé des simulations 3D avec le logiciel Hytec.

5.3.1 Description du réservoir

La structure géologique étudiée (partie gaz + aquifère) est une couche perméable de 100 m de hauteur s'étalant sur 10 km de long/large (Figure 5.14) et encadrée par deux couches supérieure et inférieure, parfaitement imperméables. Le domaine modélisé est découpé en $50 \times 50 \times 70$ cellules, soit des mailles de 200 m de long/large et de 5 m de hauteur. Les propriétés du réservoir et des fluides sont les mêmes que celles décrites dans le paragraphe 4.1.

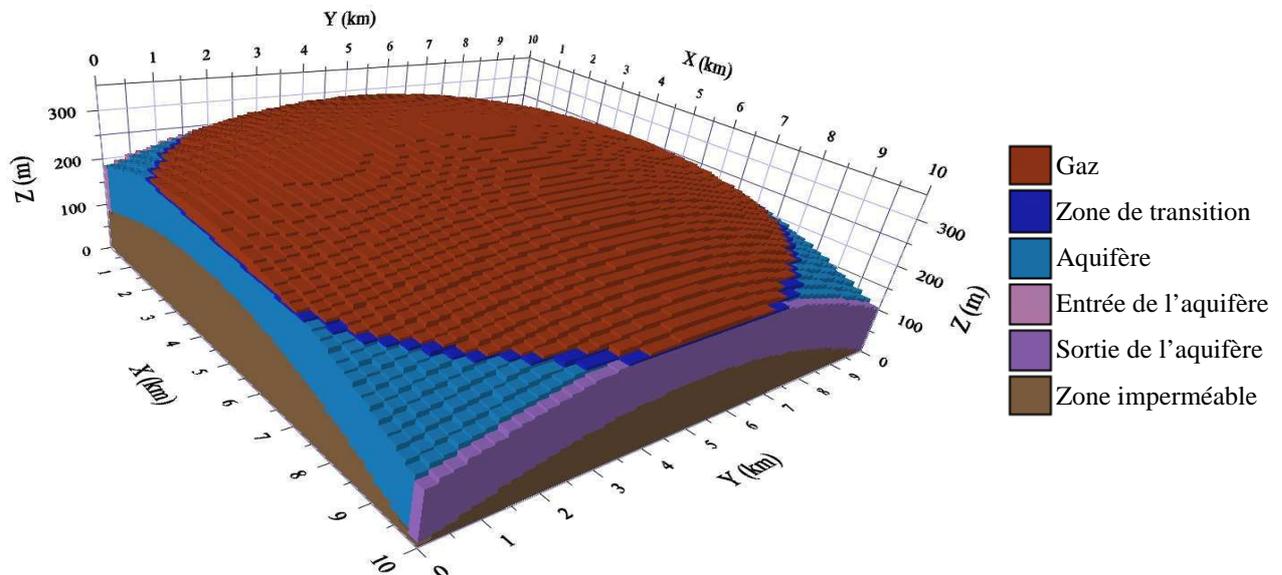


Figure 5.14 : Vue d'ensemble de la structure 3D en gommant la zone imperméable supérieure, modélisée avec le logiciel Hytec.

La remontée du toit de la couche imperméable sous-jacente contraint l'aquifère à contourner cet espace, d'une superficie de 13 km^2 environ (Figure 5.15). La phase gazeuse située au-dessus de cette zone n'est alors pas en contact direct avec l'aquifère (la surface de contact entre les deux phases est représentée par la zone intermédiaire). La hauteur du réservoir, minime voire nulle à la périphérie du domaine modélisé, augmente à mesure que l'on se rapproche du sommet de la structure.

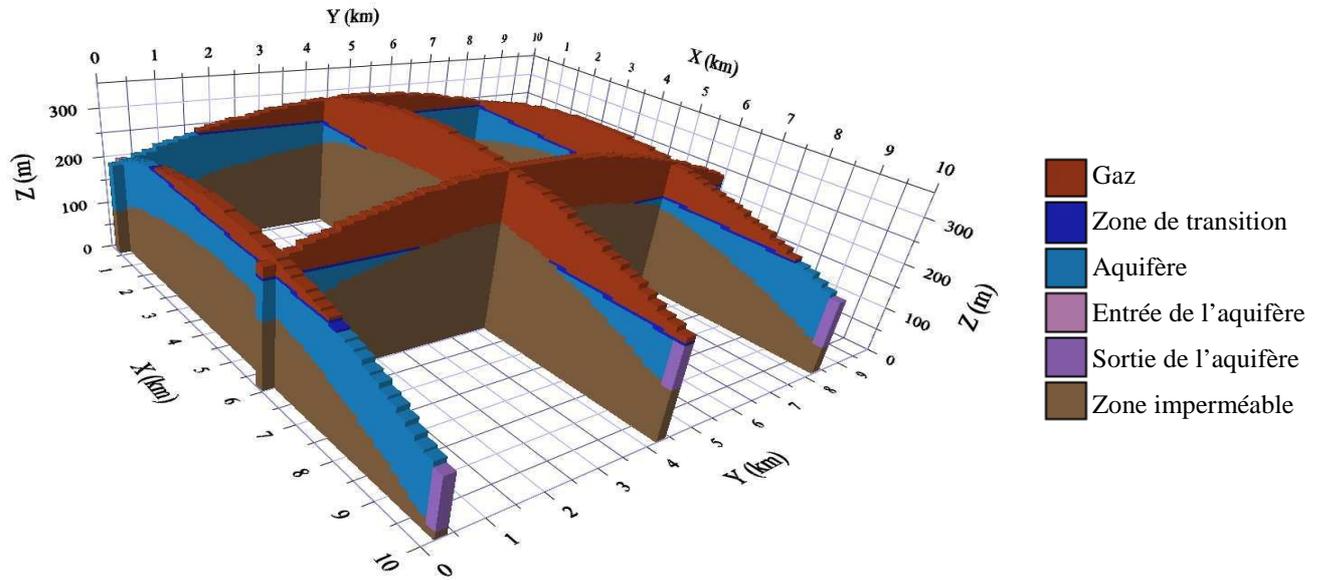


Figure 5.15 : Coupes longitudinales et transversales du domaine en gommant la zone imperméable supérieure.

L'inclinaison de l'aquifère est de 0,5 %, soit une variation de 50 m sur 10 km. L'eau pénètre dans la structure sur toute la largeur de l'aquifère à $x = 0$ km avec une vitesse interstitielle d'écoulement moyenne de 0,1 m/an, et ressort sur toute la largeur du côté opposé ($x = 10$ km, zone violette sur la Figure 5.16) après 10^5 ans environ. Comme la hauteur et la largeur de l'aquifère sont variables dans l'espace, la vitesse d'écoulement variable, augmente à mesure que l'aquifère se resserre, pour atteindre une valeur maximale de 0,3 m/an vers $x = 4$ km. D'autre part, l'eau de l'aquifère circulant à proximité de la coupe longitudinale $y = 5$ km a une vitesse presque nulle.

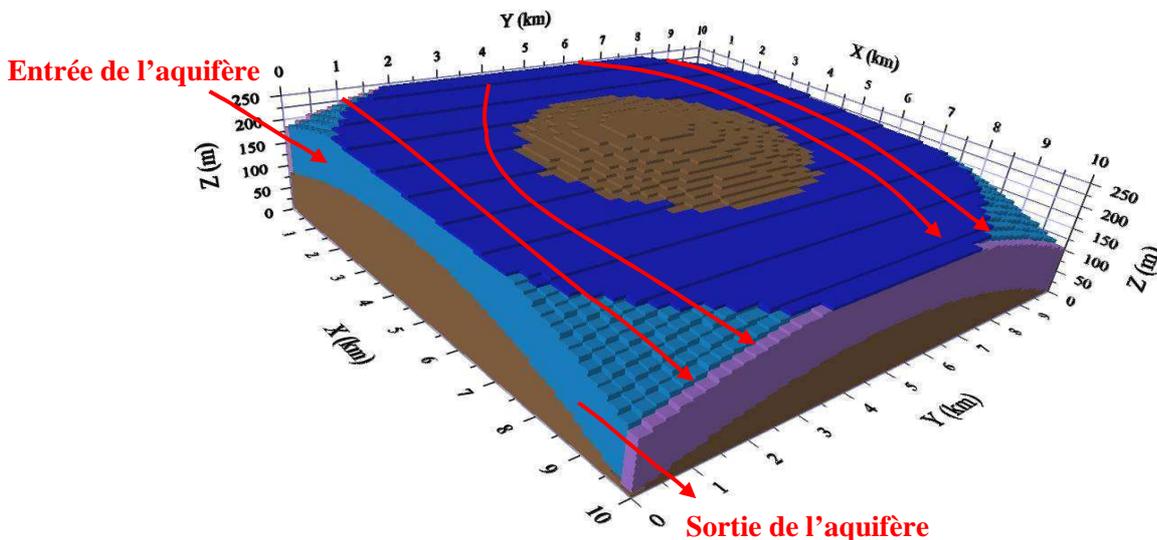


Figure 5.16 : Vue d'ensemble de la structure 3D en gommant la zone imperméable supérieure et le réservoir de gaz. Légende couleur, voir figure précédente.

La durée de la simulation est de 10^6 ans, soit une durée représentant environ dix fois le temps de passage de l'eau dans l'aquifère.

5.3.2 Résultats

Regardons maintenant la distribution de la fraction molaire de l' H_2S dans le réservoir, obtenue avec la simulation 3D à $t = 2 \times 10^5$ et 10^6 ans de simulation (Figure 5.17).

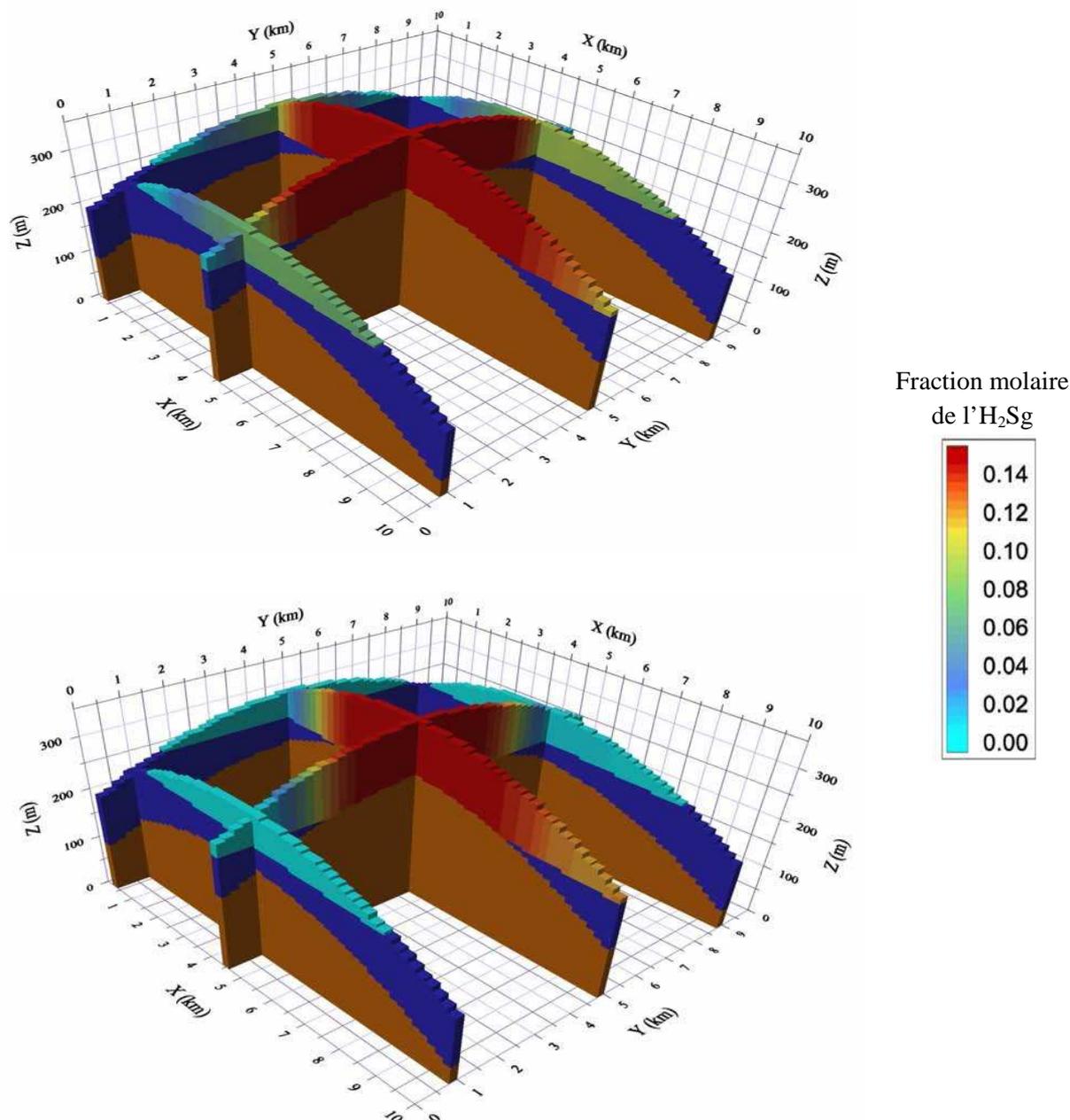


Figure 5.17 : Distribution de la fraction molaire de l' H_2S à travers des coupes longitudinales et transversales du réservoir, à $t = 2 \times 10^5$ et 10^6 ans.

Après 2×10^5 ans de simulation, la distribution de l' H_2S dans la partie gaz du réservoir suit deux

tendances. Nous remarquons en effet, un gradient de concentration général, orienté dans le sens de l'écoulement de l'aquifère, identique à celui qui a été décrit dans les précédents cas, et un deuxième gradient de concentration, dirigé du pourtour de l'aquifère vers le sommet du réservoir. En fait, plus on s'éloigne des extrémités, plus le rapport hauteur du réservoir sur hauteur d'aquifère augmente et donc, plus le lessivage des gaz est long.

A la fin de la simulation, les hétérogénéités compositionnelles observées précédemment se sont encore plus accentuées. Les zones périphériques en contact direct avec l'aquifère (à l'exception de l'aval de l'aquifère, zone dans laquelle les vitesses de l'aquifère sont faibles) sont entièrement lessivées en H_2S alors que la zone centrale distante de l'interface n'est pas affectée par ce processus. Puisque la distance caractéristique de diffusion parcourue en 10^6 ans est de 1,25 km, le front de diffusion des gaz n'a que très peu avancé en direction du sommet du réservoir. La distribution des concentrations en H_2S observée à la fin de cette simulation concorde donc avec ce qui avait déjà été décrit dans les parties 4.3.5 et 5.1.2 concernant l'importance du rapport H/L et de la surface spécifique de contact sur le lessivage des gaz.

Après 10^6 ans de simulation, seulement 45 % de l' H_2S a été lessivé, alors que nous avons noté que dans le cas d'un aquifère de fond, l' H_2S pouvait être évacué entièrement après 150 000 ans environ.

5.4 Conclusion

Un réservoir de gaz peut être traversé par deux types d'aquifères actifs : un aquifère de fond pour lequel la surface de contact avec le gaz prend place sur l'ensemble du réservoir et, un aquifère latéral pour lequel cette surface se limite aux contours du gisement. Comme dans les conditions de pression et température de notre étude, la distance caractéristique de diffusion des gaz est faible, il est important que la surface spécifique de contact soit grande (rapport H/l faible) pour que le volume de gaz en contact avec l'aquifère soit élevé. La durée nécessaire au lessivage complet de l' H_2S avec un aquifère de fond est de l'ordre de 10^5 ans alors que dans le cas d'un aquifère latéral à $t = 10^6$ ans, les concentrations en H_2S au sommet du réservoir n'ont toujours pas été modifiées par le lessivage. Ce chapitre a ainsi permis de mettre en évidence le rôle capital de la surface spécifique de contact sur le lessivage et la distribution des gaz.

La présence de larges barrières imperméables subhorizontales dans un gisement entraîne l'exclusion d'un important volume de gaz susceptible d'être lessivé. En effet, la distance entre l'interface et le sommet du réservoir, de l'ordre de la centaine de mètre, devient de l'ordre du kilomètre avec l'allongement du chemin diffusif dû à l'existence de telles barrières. Le lessivage des gaz dans cette partie du réservoir devient alors très lent étant donné le temps caractéristique de diffusion des gaz. Cependant, la présence de couloirs de fracturations traversant ces barrières permettent d'améliorer localement le lessivage des gaz dans les parties sus-jacentes aux barrières imperméables.

Conclusion

6.1 Bilan de l'étude

Pour l'industrie pétrolière, déterminer la distribution spatiale des concentrations en H_2S au sein d'un gisement pétrolier est un enjeu capital car cette information lui permet d'optimiser l'emplacement des puits d'exploitation ou de dimensionner les installations de traitement de surface. Cette tâche est pourtant loin d'être évidente car de nombreux mécanismes peuvent être conjointement à l'origine d'hétérogénéités compositionnelles, de la formation d' H_2S (répartition spatiale des couches d'anhydrite, profondeur/température, présence de catalyseurs) à son élimination (présence de cations métalliques, hydrodynamisme de l'aquifère). Ces dernières années, de nombreuses études ont ainsi été menées sur la compréhension des processus de génération et d'évacuation de l' H_2S dans les réservoirs pétroliers. Néanmoins, aucun projet de recherche publié n'a été entrepris concernant l'impact du lessivage de l' H_2S par un aquifère actif sur la création d'hétérogénéités compositionnelles. En se basant sur la connaissance d'un réservoir dont la distribution en H_2S semblait être liée à la présence d'un aquifère actif, nous avons entrepris une étude détaillée des mécanismes de contrôle du lessivage préférentiel du gaz. L'objectif de ce manuscrit est donc d'ajouter de nouvelles pistes de réflexion concernant la distribution de l' H_2S au sein d'un gisement.

Pour donner de la puissance aux simulations de lessivage des gaz par un aquifère actif réalisées avec le logiciel Hytec, nous avons tout d'abord tenté de valider notre modèle à l'aide d'une solution numérique développée à partir de la formulation mathématique de la solution analytique de Panfilov (Panfilov, 2009). Cette étude a montré qu'à partir d'un formalisme de départ commun, le transfert des gaz vers l'eau de l'aquifère avec Hytec était en deçà de celui obtenu avec le modèle étalon. Ce constat vient du fait que les deux modèles ne traitent pas la dissolution des gaz de la même manière. En effet, avec la solution étalon, le gaz présent à l'interface est dissous directement dans l'eau de l'aquifère (comme une atmosphère au contact d'une rivière), alors qu'avec le logiciel Hytec, le gaz d'une maille se dissout uniquement dans l'eau de la même maille. La seconde différence concerne la description des flux à l'interface. Nous avons alors modifié le formalisme décrit initialement dans Hytec en ajoutant une zone intermédiaire entre le réservoir et l'aquifère dans laquelle la teneur en eau et les coefficients de diffusions moléculaires ont été adaptés pour se rapprocher de la solution étalon.

Dans un réservoir de gaz, la création d'hétérogénéités compositionnelles par un aquifère actif est contrôlée par :

- le transport aqueux qui permet d'évacuer progressivement le gaz dissous hors du réservoir et de dissoudre ainsi en continu l' H_2S dans l'eau de l'aquifère,
- la diffusion moléculaire du gaz qui renouvelle en permanence le gaz au niveau de l'interface et exporte le front d'appauvrissement du gaz acide à tout le réservoir,
- la dissolution préférentielle de l' H_2S qui influence l'évolution de la composition relative de la phase gazeuse.

Une étude de sensibilité de ces mécanismes révélait que la vitesse d'écoulement de l'eau joue un rôle prépondérant sur l'intensité de l'évacuation de l' H_2S à condition que le transport diffusif assure le renouvellement des gaz dissous à l'interface. Le front de concentration en H_2S est alors orienté de l'amont (appauvri en gaz acide) vers l'aval de l'aquifère et se déplace au cours du temps, en suivant la direction de l'écoulement. Dans le cas où la diffusion moléculaire limite l'apport du gaz au niveau du contact, la zone appauvrie en H_2S sera essentiellement située au niveau de l'interface sur une faible hauteur et l'évacuation du gaz sera alors plus faible.

Dans un réservoir, la surface spécifique de contact entre la bulle de gaz et l'eau de l'aquifère joue également un rôle important sur le taux d'évacuation de l' H_2S . En effet, plus le rapport de la hauteur de la colonne de gaz sur la longueur de l'interface H/l , est faible, plus le balayage de l' H_2S au sein de la partie du réservoir est efficace, car ce processus n'est pas ralenti par le temps de diffusion des gaz entre l'interface et le sommet du réservoir. Le type d'aquifère traversant la structure géologique, aquifère latéral ou aquifère de fond détermine donc la distribution de l' H_2S . Dans le cas d'un aquifère de fond, le gradient de concentration de l' H_2S est dirigé de l'amont vers l'aval de l'aquifère. Pour un aquifère latéral, la distribution de la composition relative des gaz peut être séparée en deux zones : une première partie, située au-dessus de l'interface, dont les concentrations suivent la même tendance que celle décrite précédemment, et une deuxième partie, au sein de laquelle les gaz ne sont pas en contact immédiat avec l'aquifère, très peu affecté par le lessivage. Dans ce type de réservoir, l'inclinaison des couches géologiques a un poids considérable puisque ce paramètre détermine le rapport H/l .

Tout comme dans le cas d'un réservoir traversé par un aquifère latéral, la présence de barrières imperméables horizontales provoque l'isolement des gaz situés au dessus de ces dernières. Le temps de diffusion des gaz dans cette zone n'est alors plus dépendant de la hauteur du réservoir (d'une centaine de mètre) mais de la longueur de la barrière (quelques kilomètres). L'ordre de grandeur du temps de transport diffusif est par conséquent, considérablement augmenté. Le lessivage de l' H_2S est alors limité aux parties externes de ces zones.

6.2 Discussion, phénomènes additionnels

Dans les modèles conceptuels que nous avons présentés dans cette étude, nous prenions en considération :

- l'hydrodynamisme de l'eau dans l'aquifère,
- le transport advectif et diffusif aqueux des espèces dissoutes,
- le transport diffusif du gaz au sein du réservoir,
- l'équilibre thermodynamique entre les phases aqueuse et gazeuse, en négligeant le gradient

géothermique,

- les hétérogénéités du milieu géologique (perméabilité, porosité et coefficients de diffusion effectifs).

D'autres phénomènes sont cependant susceptibles de modifier le taux de lessivage de l' H_2S ainsi que sa distribution au sein du réservoir. Nous présenterons ainsi dans la partie suivante, une étude complémentaire concernant ces mécanismes.

6.2.1 Création d'un écoulement diphasique

Gradient de pression

L'évacuation des gaz liée à l'hydrodynamisme de l'aquifère engendre une diminution progressive de la pression dans les zones proches du contact gaz-eau. Un gradient de pression est ainsi créé au cours du balayage, du sommet de la structure vers l'interface dans le cas d'un aquifère latéral. Ce gradient peut alors entraîner différents mécanismes : écoulement du gaz, remontée de l'aquifère et expansion de la phase gazeuse.

La création d'un gradient de pression au sein du réservoir initie l'écoulement de la phase gazeuse des zones riches en H_2S vers les zones appauvries (flèches jaunes de la Figure 6.1). La mise en place d'un tel processus permettrait alors d'accélérer le transport des espèces gazeuses vers l'interface et améliorerait ainsi le lessivage des gaz dans le cas d'un aquifère latéral ou en présence de barrières imperméables. L'importance de ce mécanisme dépend principalement de l'intensité du gradient de pression, de la perméabilité (horizontale et verticale) des roches et de la viscosité de la phase gazeuse.

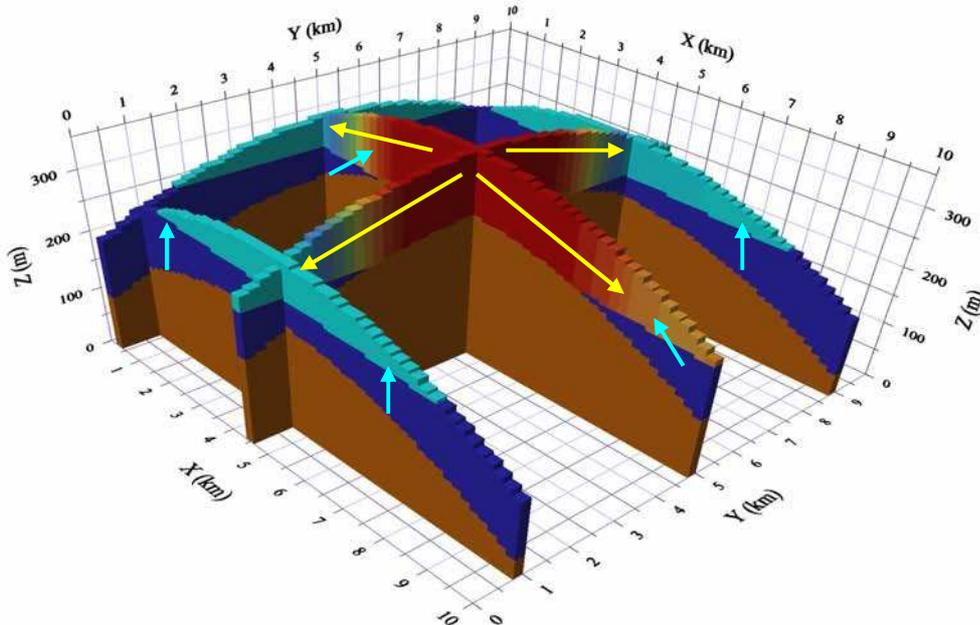


Figure 6.1 : Variation de la pression dans un réservoir lessivé par un aquifère actif. Les flèches jaunes indiquent la direction de l'écoulement de la phase gazeuse et les flèches bleues, celle de la remontée de l'aquifère.

La diminution de la pression du gaz au-dessus de l'aquifère peut d'autre part permettre l'imbibition du milieu par l'eau, qui se traduit alors dans le réservoir par l'avancée verticale d'un front

d'eau dans le cas d'un aquifère de fond, ou verticale et latéral dans le cas d'un aquifère latéral du fait de la remontée de l'eau sur le toit de la couche imperméable sous-jacente (flèches bleues de la Figure 6.1). L'invasion de l'eau dans le réservoir dépend également des phénomènes capillaires (mouillabilité, saturation, perméabilités relatives, Cf.2.1.1). Au cours de ce processus, des bulles résiduelles de gaz, appauvri en H₂S, pourraient être piégées par capillarité au sein de l'aquifère.

Dans les conditions de pression d'un réservoir, la compressibilité élevée du gaz ($C_g : 50.10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ à 200 bar et $33.10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ à 300 bar, Cossé, 1988) pourrait aussi dans une moindre mesure jouer un rôle dans le maintien de la pression.

Au sein du réservoir, l'aquifère et la phase gazeuse jouent ainsi de façon opposée sur la position de la surface de contact. La phase gazeuse a tendance à maintenir l'interface à sa place initiale alors que l'aquifère tend à remonter ce contact. Au cours du lessivage, son évolution dépend en fait du rapport de volume entre chacune des deux phases.

L'écoulement des gaz dans le réservoir pourrait donc améliorer le mélange des gaz et par conséquent le taux d'évacuation finale des gaz. Les nettes ruptures de concentration en H₂S gazeux observées dans les résultats de simulation réservoir (Cf. 5) devraient ainsi être atténuées. D'autre part, le maintien de la pression initiale lié à l'ensemble de ces mécanismes (Figure 6.2) pourrait permettre de conserver un taux de dissolution des gaz optimal plus longtemps, puisque la solubilité des gaz dans l'eau dépend de la pression.

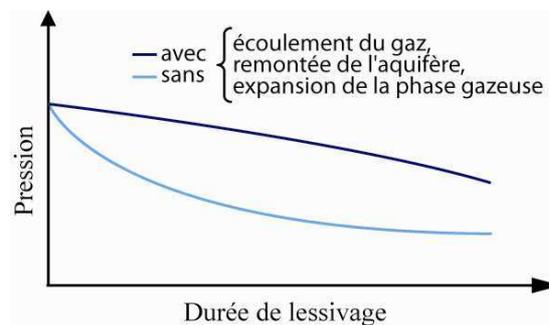


Figure 6.2 : Courbe schématique illustrant l'évolution de la pression hydrostatique dans un réservoir de gaz sans (courbe bleu clair) et avec (courbe bleu) mécanismes de drainage.

Gradient densitaire de gaz dans le réservoir

Dans le réservoir, l'élimination préférentielle de l'H₂S, gaz dense comparé aux autres gaz, engendre la baisse progressive de la densité de la phase gazeuse. Avec le logiciel Best, nous avons déterminé l'évolution de la densité de la phase gazeuse en fonction de l'évolution de sa composition relative au cours du lessivage (Figure 6.3) et nous constatons en effet, qu'entre 5 et 10% molaire d'H₂S, une baisse de 1 point de pourcentage de la teneur en H₂S entraîne une réduction de masse volumique d'environ 5 kg/m³ pour une température de 100°C et une pression initiale de 300 bar.

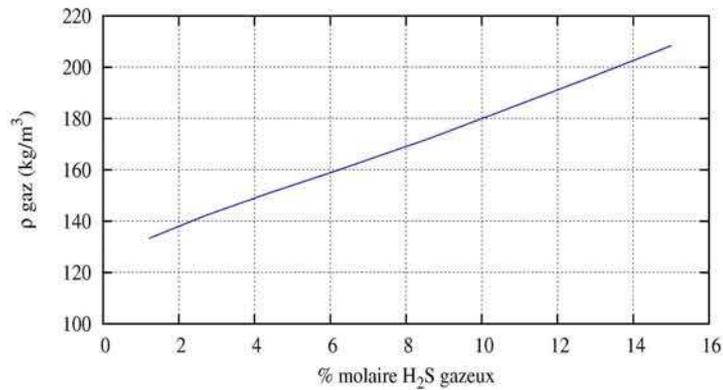


Figure 6.3 : Évolution de la densité de la phase gazeuse dans un réservoir gazeux lessivé par un aquifère actif pour une température de 100°C et une pression initiale de 300 bar.

Au sein d'une structure rectangulaire schématisée (Figure 6.4), la phase gazeuse lessivée préférentiellement en H₂S au niveau du contact est ainsi progressivement allégée. Les gaz au sommet du réservoir encore peu affectés par le balayage de l'H₂S reposent alors sur un mélange gazeux de moins en moins dense. Dans un milieu poreux, la stabilité d'un tel système est définie par le nombre de Rayleigh :

$$Ra = \frac{k\Delta\rho gh}{\mu D_e^*}$$

où h est la hauteur de la colonne de gaz. Lorsque la valeur critique du nombre de Rayleigh est dépassée, la convection débute et la vitesse de transport des espèces gazeuses jusque là assez lente augmente rapidement. Cette convection constitue un mécanisme permettant une redistribution des gaz dans le réservoir, qui s'ajoute aux processus diffusifs étudiés dans les premiers chapitres de ce mémoire. L'élimination de l'H₂S pourrait ainsi être accélérée.

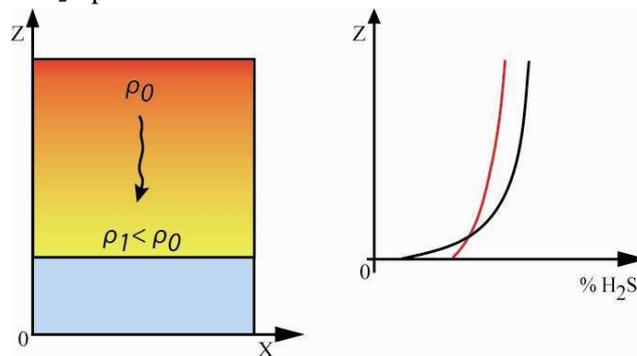


Figure 6.4 : Distribution de la densité engendrée par le lessivage (gauche). Courbes schématiques du pourcentage molaire de l'H₂S sans (courbe noire) et avec (courbe rouge) convection de la phase gazeuse dans une colonne de gaz.

Ce mécanisme de convection densitaire sera beaucoup moins important dans d'autres cas. Dans le cas d'un aquifère de fond à recharge rapide (Figure 5.10), le gradient de concentration de l'H₂S gazeux est dirigé essentiellement de l'amont vers l'aval de l'aquifère. En conséquence, le gradient de densité presque horizontal ne permet alors pas d'engendrer un écoulement convectif au sein du réservoir.

Autre cas, en présence de barrières imperméables (Figure 5.13) ou dans le cas d'un aquifère latéral (Figure 5.17), les zones peu affectées par le lessivage sont bien localisées dans les régions

supérieures ; cependant le gaz dense ne repose pas directement sur le gaz appauvri et allégé, mais sur des barrières imperméables ou sur le toit de la zone imperméable sous-jacente. Le gradient de densité entre les zones dense et allégée est donc comme dans le précédent cas, presque horizontal. Même la présence de couloirs de fracturation (Figure 5.13), qui créent une instabilité verticale, permettrait difficilement le développement d'une convection densitaire en raison des faibles volumes connectant les différents compartiments.

Gradient densitaire d'eau dans l'aquifère

Au sein de l'aquifère, l'évolution de la densité de l'eau suite à la dissolution des gaz est susceptible d'engendrer des modifications concernant la solubilité des gaz à l'interface. En effet, si l'eau saturée en gaz dissous devient sensiblement moins dense que l'eau pure sous-jacente, alors le gaz dissous pourrait rester au niveau de l'interface, et ainsi freiner la dissolution des gaz à l'aval (Figure 6.5a). En cas de très forte baisse de la densité, la mobilité de l'eau saturée serait même réduite, ce qui provoquerait la stagnation de cette phase, et bloquerait effectivement le lessivage au sein du réservoir (Figure 6.5b). Au contraire, si la densité de l'eau chargée en gaz était plus forte que celle de l'eau de l'aquifère, l'instabilité gravitationnelle initierait un transport convectif qui s'ajouterait au mécanisme de dispersion dans l'aquifère et, permettrait d'augmenter la dissolution des gaz à l'interface. Ce processus est actuellement étudié pour le stockage de CO₂ en nappe aquifère (Yang et al., 2006 ; Hassanzadeh et al., 2007 ; Farajzadeh et al., 2009) (Figure 6.5c).

Grâce aux données expérimentales de Hnedkovsky et al., 1996, nous avons calculé la densité de l'eau saturée pour chacun des gaz dissous à 100°C. L'eau chargée en CO₂ a tendance à devenir plus dense d'environ 0,1 % (pression = 200 et 350 bar) alors qu'à l'inverse l'eau chargée en CH₄ ou H₂S dissous s'allège respectivement de 0,3 % (pression = 280 et 350 bar) et 0,2 % (pression = 200 et 350 bar). La diminution de la densité de l'eau provoquée par la dissolution du CH₄ et de l'H₂S peut être légèrement contrebalancée par la dissolution du CO₂.

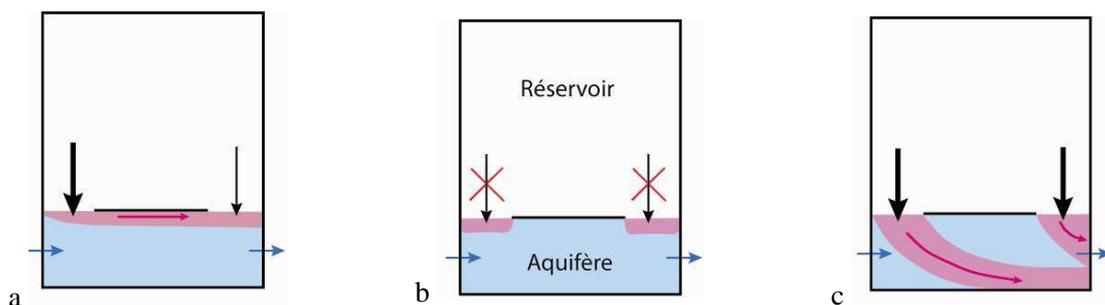


Figure 6.5 : Illustration des effets densitaires des gaz dissous dans l'aquifère actif pour trois cas différents.

Dans une étude paramétrique, Ledoux et Viennot (1992) (résumé dans Thébault (1995)) testaient l'influence de l'allègement de la masse volumique de l'eau de 0,3 % par un gaz dissous sur l'écoulement et donc la propagation du gaz dissous. Les résultats de simulation montraient que la réduction de la vitesse d'écoulement et l'augmentation du pendage de l'aquifère amplifiaient l'effet amortisseur et ralentisseur de l'allègement. Il est cependant précisé que cet effet reste très faible.

Dans notre cas d'étude, les variations de densité de l'eau semblent donc trop faibles pour

engendrer un réel changement sur le transport des gaz dissous et donc la dissolution des gaz.

6.2.2 Inclinaison du contact : évolution de la dissolution

Dans un réservoir traversé par un aquifère actif, les conditions de pression et température du système augmentent d'amont en aval le long du contact gaz-eau car ce dernier est incliné. Dans les modèles de simulation que nous avons présentés dans ce manuscrit, la différence de dissolution des gaz entre l'amont et l'aval de l'aquifère a été négligée. Cependant, dans certains réservoirs pétroliers, les conditions de pression et température peuvent évoluer plus fortement le long de l'interface en raison d'un plus grand gradient de pression/température, de l'inclinaison plus élevée de l'interface, et des dimensions plus grandes du gisement.

Avec le logiciel Best, nous avons déterminé l'évolution de la solubilité des gaz de notre mélange en fonction de la température et de la pression (Figure 6.6). Nous remarquons que la solubilité des deux gaz acides, CO_2 et H_2S , augmente avec la hausse de la pression et à l'inverse, diminue lorsque la température augmente. La solubilité du méthane quant à elle, croît avec l'élévation de la pression et de la température. Nous constatons, d'autre part, que l'augmentation de la température a un effet plus important sur la solubilité du CH_4 et de l' H_2S que celle de la pression.

Dans un cas où les conditions de pression et température évolueraient de façon plus importante le long de l'interface, l' H_2S dissous en amont de l'aquifère deviendrait par la suite sursaturé et pourrait enrichir la phase gazeuse à l'aval du réservoir. Le dégazage de l' H_2S dans cette partie, amplifierait alors celle qui a déjà été décrite dans le cas de l'aquifère de fond (Cf.5.2.2). La solubilité du méthane serait quant à elle de plus en plus importante et celle du CO_2 à peu près constante.

6.3 Perspectives

L'objectif de cette étude a été de présenter des pistes de réflexion quant au rôle d'un aquifère actif sur la création d'hétérogénéités compositionnelles dans un gisement riche en H_2S . L'étape suivante est maintenant de confronter notre hypothèse de base à un cas réel, à l'aide de simulations réservoir. Un tel projet est loin d'être évident car la bonne réalisation de ce dernier nécessite de pouvoir répondre à un grand nombre de questions concernant :

- les propriétés de l'aquifère : perméabilité, inclinaison du contact et chimie de l'eau.

Dans nos simulations nous avons considéré que la vitesse et la direction de l'aquifère étaient stables au cours du temps. Dans le cas où la durée d'une simulation réservoir est très importante, il faut toutefois contrôler l'évolution de ces paramètres au cours du temps. Des modifications pourraient en effet être induites lors d'événements tectoniques.

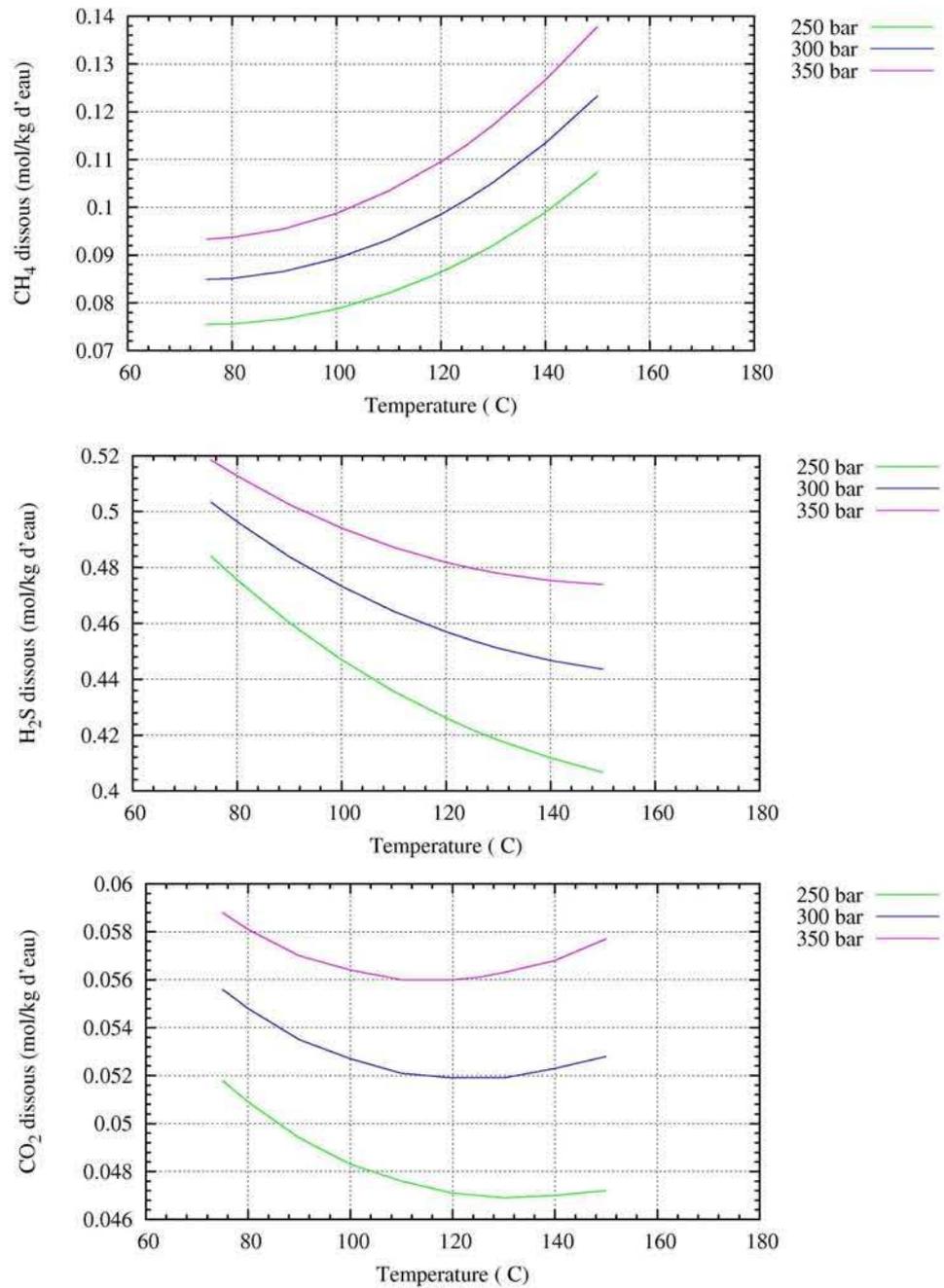


Figure 6.6 : Évolution de la concentration molaire des gaz dissous dans une eau salée (100 g/l) en fonction de la température et de la pression : pour un mélange composé de 80 % de CH₄, 15 % de H₂S et 5 % de CO₂. Résultats obtenus avec le logiciel Best.

- la composition et distribution initiale de l'H₂S.

Afin d'appréhender uniquement l'effet de l'aquifère actif sur la distribution des gaz, nous avons considéré dans nos simulations que la distribution du gaz était initialement homogène dans le réservoir. Cela est en fait rarement le cas, car celle-ci dépend de l'origine de l'H₂S. Lorsque la formation du gaz prend place dans le réservoir, la distribution de l'H₂S est fonction des paramètres tels que la disponibilité des sulfates, température (Cf. 1.2). La création ou l'apport d'H₂S dans le réservoir peuvent par ailleurs être concomitantes aux mécanismes d'exportation des gaz par l'aquifère.

- les propriétés du réservoir : géologie, porosité, perméabilité.

La présence de cations métalliques dans un gisement est un important facteur d'élimination de l'H₂S (Cf. 1.4.1) et pourrait ainsi modifier la distribution finale du gaz.

La création d'un modèle d'évolution de réservoir, suffisamment renseigné, sur plusieurs centaines de milliers d'années, permettrait de tester nos conclusions sur un cas appliqué. La comparaison des résultats du modèle avec les observations permettrait alors d'aller plus loin que l'étude paramétrique dans la confirmation ou la critique des hypothèses émises au cours de notre étude.

La réalisation d'un tel modèle devra tirer l'amélioration des codes afin de considérer tous les mécanismes qui contrôlent la distribution de l'H₂S à l'échelle d'un réservoir. Par exemple, pour aller plus loin dans cette étude avec le logiciel Hytec, il faudra intégrer dans le code, les écoulements diphasiques et densitaires (Cf. 6.2.1).

La réussite de ce projet permettrait alors aux compagnies pétrolières d'obtenir une vue d'ensemble plus fine de la répartition spatiale du gaz au sein d'un gisement. Cette information, essentielle pour appréhender au mieux toutes les étapes du développement d'un champ, permettra ainsi d'optimiser les emplacements des futurs puits de production et de dimensionner les installations de traitement.

Nomenclature

Symboles	Paramètres	Unités
θ	angle	°
h	charge hydraulique	m
γ	coefficient d'activité	
k_{ij}	coefficient d'interaction binaire	
D^*	coefficient de diffusion moléculaire	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D'	coefficient de dispersion	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Φ	coefficient de fugacité	
C	concentration	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
K	conductivité hydraulique	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
H	constante de Henry	
R	constante universelle des gaz	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
b	covolume	m
Q	débit	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
α_L	dispersivité latérale	m
α_T	dispersivité transversale	m
G	enthalpie libre de Gibbs	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
S	entropie	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
ω	facteur acentrique	
J	flux dispersif	
z	fraction molaire d'une espèce	
x	fraction molaire d'une espèce de la phase aqueuse	
y	fraction molaire d'une espèce de la phase gazeuse	
f	fugacité	bar
g	gravité	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
h	hauteur de colonne	m
L	longueur	m
M	masse molaire	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

ρ	masse volumique	kg.m ⁻³
Na	nombre d'Avogadro	m ⁻¹
n_i	nombre de moles	mol
Ra	nombre de Rayleigh	
m, n, α	paramètres empiriques (loi de van Genuchten)	
k	perméabilité	Darcy
kr	perméabilité relative	
ϕ	porosité	%
μ_i	potentiel chimique	J.mol ⁻¹
P	pression	bar
P_c	pression capillaire	bar
r	rayon	m
S	saturation	%
S_e	saturation effective	%
A	surface	m ²
T	température	K
t	temps	s
θ	teneur	%
σ	tension interfaciale	N.m ⁻¹
C	translation de volume	
μ	viscosité dynamique	kg.(m.s) ⁻¹
U	vitesse de Darcy	m.s ⁻¹
V	volume	m ³
v	volume molaire	m ³ .mol ⁻¹

Indices

Paramètres

c	critique
w	eau
e	effectif
i, j	espèce
g	gaz
l	liquide
k	phase
r	réduit
v	vapeur

Bibliographie

- Barclay, S.A., et Worden, R.H., 2000. Effects of reservoir wettability on quartz cementation in oil fields, dans Worden, R.H., et Morad, S., eds. Quartz Cementation in Sandstones: International Association of Sedimentologists, Special Publication 29, 103-117.
- Bildstein, O., Worden, R.H., Brosse, E., 2001. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction. *Chemic. Geol.* 176, 173-189.
- Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C.J., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jørgensen, B.B, Witte, U., Pfannkuche, O., 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407, 623, 626.
- Bolliger, C., Schroth, M.H., Bernasconi, S.M., Kleikemper, J., Zeyer, J., 2001. Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene-degrading bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3289-3298.
- Bourges, M., Gras, W., 2006. Balayage de l'H₂S dans un réservoir à gaz par l'aquifère. Projet 2A ENSG
- Brooks, R. J., and Corey, A. T., 1964. Hydraulic properties of porous media. *Hydrol. Pap.* 3, Colo. State Univ., Fort Collins.
- Brüchert, V., Knoblauch, C., Jørgensen, B.B., 2001. Controls on stable sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in Arctic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 763-776.
- Burgess M.P., Germann R.P., 1969. Physical properties of hydrogen sulphide water mixture. *AIChE Journal* 15, 272-275.
- Cai, C.F., Xie, Z.Y., Worden, R.H., Hu, G.Y, Wang, L.S, He, H., 2004. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H₂S concentrations. *Marine and Petroleum Geology* 21, 1265-1279.
- Cai, C.F., Li, K.K., Zhu, Y.M., Xiang, L., Jiang, L.,Tenger, Cai, X.Y., Cai, L.L., 2010. TSR origin of sulfur in Permian and Triassic reservoir bitumen, East Sichuan Basin, China. *Org. Geochem.* 41, 871-878.

- Chapoy A., Mohammadi A. H., Chareton A., Tohidi B., Richon D. 2004. Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide-Water system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1794-1802.
- Chapoy A., Mohammadi A. H., Chareton A., Tohidi B., Valtz A., Richon D. 2005. Experimental Measurement and Phase Behavior Modeling of Hydrogen Sulfide-Water Binary System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7567-7574.
- Claypool, G.E., Mancini, E.A., 1989. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 73, 904-924.
- Corvisier, J., Bonnaud, E., Lagneau, V., 2012. Tackling water/gas/rock/interactions for reactive-transport codes. *Proceedings, GEOFLUIDS VII*.
- Cossé, R., 1988. *Le gisement*. Publications de l'institut français du pétrole. Editions Technip, 329 p.
- Cross, M.M., Manning, D.A.C., Bottrell, S.H., Worden, R.H., 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* 35, 393-404.
- Culberson O. L., McKetta J.J., 1951. Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems III-, The solubility of methane in water at 10000 psia. *AIME* 192, 223-226.
- Darcy, H., 1856. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Victor Dalmon, Paris.
- Debye, P., Hückel, E., 1923. Zur theorie der elektrolyten I. *Phys. Z.*, 24, 185-193.
- Detmers, J., Brüchert, V., Habicht, K.S., Kuever, J., 2001. Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. *Applied and Environmental Microbiology*, 67, 888-894.
- Ding, K.I., Li, S.Y., Yue, C.T., Zhong, N.N., 2007. Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction using natural gas. *J. Fuel Chem. Techno.*, 35(4), 401-406.
- Du, C.G., Hao, F., Zhou, H.Y., Zhu, Y.M., Cai, X.Y., Wang, C.W., 2009. Process and mechanism for oil and gas accumulation, adjustment and reconstruction in Puguang Gas Field, Northeast Sichuan Basin, China. *Sci. China Ser. D-Earth Sci.* 52(9), 1400-1411.
- Duan, Z., Sun, R., Liu, R., Zhu, C., 2007. Accurate thermodynamic model for the calculation of H₂S solubility in pure water and brines. *Energy & Fuel*, 21, 2056-2065.
- Ellis, G.S., Zhang T., Ma, Q., Tang, Y., 2006. Empirical and theoretical evidence for the role of MgSO₄ contact ion-pairs in thermochemical sulfate reduction. *Eos Trans. AGU*, 87(52), Fall Meet. Suppl., abstract. V11C-0596.
- Ellis, G.S., Zhang, T., Ma, Q., Tang, T., 2007. Kinetics and mechanism of hydrocarbon oxidation by thermochemical sulfate reduction. 23rd IMOG meeting, Torquay, United Kingdom, Org. Geochem.
- Farajzadeh, R., Zitha P.L.J., Bruining, J., 2009. Enhanced mass transfer of CO₂ into water: experiment and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4542-4552.
- Gillespie P.C., and Wilson G.M. 1982. Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria : Water-Methane,

-
- Water-Carbon Dioxide, Water-Hydrogen Sulfide, Water-nPentane, Water-Methane-nPentane. Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, RR-48.
- Goldstein, T.P., Aizenshtat, Z., 1994. Thermochemical sulfate reduction - a review. *J. Thermal Anal.*, 42(1), 241-290.
- Guggenheim, E.A. Turgeon, J.C., Specific interactions of ions. *Trans. Faraday Soc.*, 51, 747-761.
- Harvey, A.H., 1996. Semiempirical Correlation for Henry's constants over Large Temperature Ranges. *AICHE J.*, 42, 1491-1494.
- Hassanzadeh, H., Pooladi-Darvish, M., Keith, D., 2007. Scaling behaviour of convective mixing, with application to CO₂ geological storage. *AICHE J.*, 53, 1121-31.
- Haverkamp, R., Parlange, J.-Y., 1986. Predicting the water-retention curve from particle-size distribution: 1. Sandy soils without organic matter. *Soil Science*, 142(6), 325-339.
- Helgeson, H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 267, 729-804.
- Heydari, E., Moore, C.H., 1989. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover formation, southeastern Mississippi salt basin. *Geology*, 17, 1080-1084.
- Heydari, E., 1997. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 81, 26-45.
- Hnedkovsky, L., Wood, R.H., Majer, V., 1996. Volumes of aqueous solutions of CH₄, CO₂, H₂S, and NH₃ at temperatures from 298.15 K to 705 K and pressures to 35 MPa. *J. Chem. Therm.*, 28, 125-142.
- Huang, S.S.-S., Leu, A.-D., Ng, H.-J., Robinson, D.B., 1985. The phase behaviour of two mixtures of methane, carbon dioxide, hydrogen sulphide, and water. *Fluid Phase Equilibria* 19, 21-32.
- Hutcheon, I., Krouse, H.R., Abercombie, H., 1995. Controls on the origin and distribution of elemental sulfur, H₂S, and CO₂ in Paleozoic hydrocarbon reservoirs in Western Canada. Dans: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (Eds), *Geochemical Transformations of Sedimentary sulfur*. ACS Symposium Series, 612, 426-438.
- Jobson, A.M., Cook, F.D., Westlake, D.W.S., 1979. Interaction of aerobic and anaerobic bacteria in petroleum biodegradation. *Chem. Geol.* 24, 355-365.
- Jørgensen, B.B., Isaken, M.F., Jannasch, H.W., 1992. Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep sea hydrothermal vent sediments. *Science* 258, 1756-1757.
- Kharaka, Y.K., Gunter, W.D., Aggarwal, P.K., Perkins, E.H., Debraal, J.D., 1988. SOLMINEQ.88: a computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. United States Geological Survey Water Investigation Report 88-4227, 420p.
- Kiyosu, Y., Krouse, H.H., 1990. The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulphate and the sulphur isotope effect. *Geochem. J.* 24, 21-27.

- Krichevsky I.R. and Kasarnovsky J.S., 1935. Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2168-2171.
- Krouse, H.R., Viau, C.A., Eliuk, L.S., Ueda, A., Halas, 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature* 333, 415-419.
- Krouse, H.R., 1977. Sulfure isotope studies and their role in petroleum exploration. *J. Geochem. Explor.* 7, 189-211.
- Kuo, C.H., 1972. On the production of hydrogen sulfide-sulfur mixtures from deep formations. *J.P.T.*, 9, 1142-1146.
- Kiyosu, Y., 1980. Chemical reduction and sulfur isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* 30, 47-56.
- Kiyosu, Y., Krouse, H.H., 1990. The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulphate and the sulphur isotope effect. *Geochem. J.* 24, 21-27.
- Ledoux, E., Viennot, P., 1992. Étude de l'écoulement dispersif d'une eau allégée par du gaz dissous. Rapport interne : GDF, ENSMP-CIG.
- Li, J., Xie, Z., Dai, J., Zhang., Zhu, G., Liu, Z., 2005. Geochemistry and origin of sour gas accumulations in the northeastern Sichuan, SW China. *Org. Geochem.*, 36, 1703-1716.
- Ma, Q., Ellis, G., Amrani, A., Zhang, T., Tang, Y., 2008. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 4565-4576.
- Machel, H.G., 1990. Oil and sour gas play, subsurface of central Alberta. Dans : *The Development of Porosity in Carbonate Reservoirs. Can. Soc. Petrol. Geol., Short Course Notes*, pp 8/1-8/6.
- Machel, H.G., 1998a. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C: discussion. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 82, 1870-1873.
- Machel, H.G., 1998b. Comment on The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate reservoirs by Worden, R.H., Smalley, P.C., Oxtoby, N.H. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 337-341.
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings -old and new insights. *Sediment. Geol.* 140, 143-175.
- Machel, H.G., Krouse, H.R., Riciputi, L.R., Cole, D.R., 1995a. Devonian Nisku sour gas play, Canada : a unique natural laboratory for study of thermochemical sulfate reduction. In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (Eds), *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. ACS Symposium Series*, vol.612, pp. 439-454.
- Machel, H.G., Krouse, H.R., Sassen, R., 1995b. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl. Geochem.*, 10, 373-389.
- Machel, H.G., Foght, J., 2000. Products and depth limits of microbial activity in petroliferous subsurface settings. Dans : Riding, R., Awramik, S.M. (Eds.). *Microbial Sediments. Springer, Berlin*.

-
- Manzano, B.K., 1995. Organic geochemistry of oil and sour gas reservoirs in the upper Devonian Nisku Formation, Brazeau River Area, Central Alberta. MS Thesis, Alberta University, 120pp.
- Manzano, B.K., Fowler, M.G., Machel, H.G., 1997. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau River area, Alberta, Canada. *Org. Geochem.* 27, 507-521.
- Michels A., Gerver J., Bijl A., 1936. The influence of pressure on the solubility of gases. *Physica III* 3819-3822.
- Michelsen, M.L., 1982a. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluide Phase Equilibria*, 9, 1-19.
- Michelsen, M.L., 1982b. The isothermal flash problem. Part II. Split calculation. *Fluide Phase Equilibria*, 9, 21-40.
- Mizyakin, Y., 2010. Différents problèmes théoriques et appliqués de transport dissipatif en milieux poreux. Thèse.
- Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, 10, 513-522.
- Müller G., Bende E. Maurer, G. 1988. Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären systems ammoniak-kohlendioxid wasser bei hohen wassergehalten im bereich zwischen 373 und 473 K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92, 148-160.
- Nighswander, J. A., Kalogerakis, N. Mehrota, A. K., 1989. Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt % NaCl solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200°C. *J. Chem. Eng. Data* 34, 355-360.
- Orr, W.L., 1974. Changes in sulphur content and isotopic-ratios of sulphur during petroleum maturation – Study of Big Horn Basin Paleozoic oils. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 58, 2295-2318.
- Orr, W.L., 1977. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. Dans: Campos R, Goni J (eds) *Advances in organic geochemistry*. Enadisma, Madrid, Spain, 571-597.
- Panfilov, M., 2009. Balayage de gaz d'un réservoir par l'aquifère. Rapport de recherche.
- Peng D. Y., Robinson D. B., 1976. A new two constant equation of states. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64.
- Postgate J.R., 1984 *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Reid, R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E. 1987. *The properties of gases & liquids*' Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Reis, M.A.M., Almeida, J.S., Lemos, P.C., Carrondo, M.J.T., 1992. Effect of hydrogen sulfide on growth of sulfate reducing bacteria. *Biotechnol. Bioengng.* 40, 593-600.

- Riciputi, L., Cole, D., Machel, H., 1996. Sulfide formation in reservoir carbonates of the Devonian Nisku Formation, Alberta, Canada: an ion microprobe study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 325-336.
- Rölling, W.F.M., Head, I.M., Larter S.R., 2003. The microbiology of hydrocarbon degradation in subsurface petroleum reservoirs: perspectives and prospects. *Research in Microbiology* 154, 321-328.
- Rooney, M.A., 1996. Carbon isotopic evidence for the accelerated destruction of light hydrocarbons by thermochemical sulfate reduction. 1996 NSERC Thermochemical Sulphate Reduction (TSR) workshop, 25 April, University of Calgary, Abstract.
- Rowe, A. M. and Chou, J. C. S., 1970. Pressure-Volume-Temperature-Concentration relation of Aqueous NaCl Solutions. *J. Eng. Data.*, 15. 61-66.
- Sanchez M., De Meer F., 1978. Equilibrio liquido-vapor del sistema metano-agua para altas presiones y temperaturas comprendidas entre 150 y 300°C. *An. Quim.* 74, 1325-1328.
- Sangster, D.F., 1996. Carbonate-hosted lead-zinc deposits. (Ed.) SEG Special Publication n°4, 664p.
- Sassen, R., 1988. Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation, and sulphate reduction in the deep Smackover Formation. *Organic Geochemistry*, 12, 351-361.
- Selleck, F.T., Carmichael, L.T., Sage, B.H., 1952. Phase behaviour in the hydrogen sulphide water system. *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2219-2226.
- Soreide, I., Whitson, H., 1992. Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂ and H₂S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equil.*, 77, 217-240.
- Sultanov R.G., Skripka V.G., Namiot A.Y., 1971. Rastvormost metana v vode pri novysjennykh temperaturakh I davlenijakh. *Gaz. Prom.* 16, 6-7.
- Tang, Y.C., Ellis, G.S., Zhang, T.W., Jin, Y.B., 2005. Effect of aqueous chemistry on the thermal stability of hydrocarbons in petroleum reservoirs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 (10), A559.
- Thebault, J.F., 1995. Modélisation des transports de constituants intervenant dans les écoulements diphasiques gaz-eau en milieu poreux - Application aux stockages de gaz naturel en nappe aquifère. Thèse.
- Thiel, V., Pechmann, J., Richnow., H.H., Luth, U., Reitner, J., Michaelis, W., 2001. Molecular signals for anaerobic methane oxidation in Black Sea seep carbonates and a microbial mat. *Marine Chemistry* 73, 97-112.
- Thode, H.G., 1991. Sulfur isotopes in nature and the environment : an overview. *SCOPE (Scientific Committee on Problems of the Environment)* 43, 1-26.
- Toland, W.G., 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1911-1916.
- Trudinger, P.A., Chambers, L.A., Smith, J.W., 1985. Low-temperature sulphate reduction;biological versus abiological. *Can. J. Earth Sci.* 22, 1910-1918.

-
- van Genuchten, M. Th., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 44, 892-898.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computer & Geosciences*, 29, 265-275.
- van der Waals, J., 1873. The equation of state of gases and liquids. *Nobel Lectures in Physics.*, 1, 264-265.
- Wade, W.J., Hanor, J.S., Sassen, R., 1989. Controls on H₂S concentration and hydrocarbon destruction in the eastern Smackover trend. *Gulf Coast Assoc. Geol. Soc. Trans.* XXXIX, 309-320.
- Wilke, C. R. and Chang, P. 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *A. I. Ch. E. J.*, 1, 264-270.
- Wolery, T.J., 1992. EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0) Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 246p.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., 1996. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.* 133, 157-171.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., 1997. The thermal impact of sulfate reduction in the Khuff Formation. In: Hendry, J.P. (Ed.), *Extended Abstract Volume of the Geofluids II '97 Conference*, Belfast, 423-426.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., Oxtoby, N.H., 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 79, 854-863.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., Oxtoby, N.H., 1996. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 60, 3925-3931.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., Fallick, A.E., 1997. Sulfur cycle in buried evaporates: *Geology*, 25, 643-646.
- Worden, R.H., Smalley, P.C. Cross, M.M., 2000. The influence of rock fabric and mineralogy upon thermochemical sulphate reduction: Khuff formation, Abu Dhabi. *Journal of Sedimentary Research*, 70, 1218-1229.
- Yang, C., Gu, Y., 2006. Accelerated mass transfer of CO₂ in reservoir brine due to density-driven natural convection at high pressures and elevated temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2430-2436.
- Zawisza A., Malesinska B., 1981. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0,2-5 MPa and at temperatures up to 473 K. *J.Chem.Eng.Data* 26, 388-391.
- Zhang, S.C., Zhu, G.Y., Dai, J.X., Xiong, Y., Linag, Y.B., 2005. TSR and sour gas accumulation: a case study in the Sichuan Basin, SW China. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 69, A562.

- Zhang, T., Ellis, G.S., Wang, K.-S., Walters, C.C., Kelemen, S.R., Gillaizeau, B., Tang, Y., 2007. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Organic Geochemistry* 38, 897-910.
- Zhang, T., Ellis, G.S., Walters, C.C., Kelemen, S.R., Wang, K.-S., Tang, Y., 2008. Experimental diagnostic geochemical signatures of the extent of thermochemical sulfate reduction. *Org. Geochem.*, 39(3), 308-328.
- Zhu, G.Y., Zhang, S.C., Liang, Y.B., Dai, J.Y., Li, J., 2005a. Alteration of thermochemical sulphate reduction to hydrocarbon (in Chinese). *Acta Petrol Sin* 26(5), 48-52.
- Zhu, G.Y., Zhang, S.C., Liang, Y.B., Dai, J.Y., Li, J., 2005b. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H₂S contents within the Feixianguan Formation of the northeastern Sichuan Basin, southwestern China. *Sci. China* 48, 1037-1046.

Liste des figures

Figure 1.1 : Carte présentant la distribution des réservoirs de gaz avec les limites des faciès sédimentaires de la formation Feixianguan et les teneurs en H ₂ S en surimposées. D'après Cai et al. 2004.....	8
Figure 1.2 : Illustration du degré d'altération de l'anhydrite lors de la TSR, et du taux d'H ₂ S dans le mélange gazeux en fonction de la profondeur. D'après Worden et al., 1996.....	11
Figure 1.3 : Évolution des valeurs du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates réactifs et de l'H ₂ S au cours de la BSR.....	12
Figure 1.4 : Schémas stratigraphique du Smackover. D'après Wade et al., 1989.....	14
Figure 1.5 : a) Effet de la porosité sur le gradient des concentrations en H ₂ S. b) Évolution des gradients de concentration en H ₂ S calculés, dans les carbonates saturés en eau et dont la porosité est de 2 %, en fonction de la température. D'après Wade et al., 1989.	15
Figure 2.1 : Représentation d'un milieu poreux diphasique.....	17
Figure 2.2 : Représentation de la pression capillaire dans un tube capillaire (gauche). Évolution de la pression capillaire en fonction de la saturation en eau, exemple de détermination expérimentale (droite).....	19
Figure 2.3 : Distribution des fluides dans un réservoir.	20
Figure 2.4 : Perméabilité relative de l'eau et du gaz en fonction de leur saturation.	22
Figure 2.5 : Présentation des conditions aux limites (gauche). Distribution des teneurs en eau sur un profil vertical (milieu) et de la pression au sein d'une structure (droite) modélisée avec le logiciel Hytec.	30
Figure 2.6 : Organisation du couplage du transport réactif diphasique opéré dans le logiciel Hytec. ..	31
Figure 3.1 : Schéma du réservoir pour le modèle.....	34
Figure 3.2 : Schémas explicatif concernant l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et aqueuse.....	35
Figure 3.3 : Distribution spatiale des concentrations C_g et C_w dans le réservoir et l'aquifère à 10^7 s obtenue avec la solution numérique étalon.	37
Figure 3.4 : Schéma présentant les diverses coupes présentées dans cette partie.	38

Figure 3.5 : Évolution temporelle de la concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).....	39
Figure 3.6 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur une coupe verticale à l'entrée du réservoir, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).	39
Figure 3.7 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur une coupe verticale à la sortie du réservoir, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).	40
Figure 3.8 : Distribution spatiale de la pression partielle du gaz dans le réservoir à 10^7 s, obtenue avec le logiciel Hytec.	41
Figure 3.9 : Évolution temporelle de la concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).....	42
Figure 3.10 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur une coupe verticale à l'entrée du réservoir, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).	42
Figure 3.11 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur une coupe verticale à la sortie du réservoir, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).	43
Figure 3.12 : Processus de dissolution des gaz dans l'aquifère réalisé avec la solution numérique étalon (haut) et le modèle Hytec (en bas).....	43
Figure 3.13 : Concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère à $T = 0,1$, obtenues avec la solution étalon et Hytec pour différents teneurs en eau dans la zone intermédiaire.....	46
Figure 3.14 : Zoom de la concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère à $T = 0,1$, obtenues avec la solution étalon et Hytec pour différents teneurs en eau dans la zone intermédiaire.....	46
Figure 3.15 : Évolution temporelle de la concentration des gaz dissous au sommet de l'aquifère, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).....	47
Figure 3.16 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur une coupe verticale à l'entrée du réservoir, obtenues avec la solution étalon et Hytec.....	48
Figure 3.17 : Évolution temporelle de la concentration des gaz et gaz dissous sur une coupe verticale à la sortie du réservoir, obtenues avec la solution étalon et Hytec. A $T = 0,1$ (rouge), 0,2 (vert), 0,4 (bleu), 0,6 (rose), 0,8 (cyan), et 1 (noir).	48
Figure 4.1 : Dimension du réservoir.....	50
Figure 4.2 : Évolution de la concentration des gaz dissous en fonction de la pression du réservoir à 100°C obtenue avec le logiciel Best-flash isotherme, avec la méthode de Soreide et Whitson (rouge) et le logiciel Hytec-loi de Henry (vert).	54

Figure 4.3 : Schéma présentant les deux coupes verticales et points à travers lesquels l'évolution temporelle de la pression partielle des gaz CH ₄ , H ₂ S et CO ₂ et de la concentration des gaz dissous sera étudiée dans les parties suivantes.	56
Figure 4.4 : Évolution temporelle de la concentration en gaz dissous CH ₄ , H ₂ S et CO ₂ dans la cellule juste en dessous de l'interface (z = 95 m).	58
Figure 4.5 : Évolution temporelle de la pression partielle du CH ₄ sur une coupe verticale à l'entrée du réservoir (haut) et à la sortie (bas).	59
Figure 4.6 : Évolution temporelle de la pression partielle du H ₂ S sur une coupe verticale à l'entrée du réservoir (haut) et à la sortie (bas).	60
Figure 4.7 : Évolution temporelle de la pression partielle du CO ₂ sur une coupe verticale à l'entrée du réservoir (haut) et à la sortie (bas).	61
Figure 4.8 : Distribution spatiale de la fraction molaire gazeuse à t = 100 000 ans du CH ₄ , H ₂ S et CO ₂	62
Figure 4.9 : Évolution temporelle de la concentration en H ₂ S dissous dans les mailles situées juste en dessous de l'interface (z = 95 m) pour x = 200 m (vert), 400 m (bleu), 600 m (rose), 800 m (cyan), 1000 m (noir), pour une dispersivité hydrodynamique de : 5 m (haut), et 0,2 m (bas).	64
Figure 4.10 : Nombre total de moles d'H ₂ S gaz lessivé à t = 100 000 ans, en fonction de la dispersivité.	64
Figure 4.11 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l'H ₂ S(g) à t = 100 000 ans, pour des dispersivités de 5 m (haut) et 0,2 m (bas).	65
Figure 4.12 : Évolution temporelle de la concentration en H ₂ S dissous dans les mailles situées juste en dessous de l'interface (z = 95 m), pour x = 200 m (vert), 400 m (bleu), 600 m (rose), 800 m (cyan), 1000 m (noir), pour une hauteur de l'aquifère de : 150 m (haut), et 50 m (bas).	66
Figure 4.13 : Nombre total de moles d'H ₂ S gaz lessivé à t = 100 000 ans en fonction de la hauteur de l'aquifère.	67
Figure 4.14 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l'H ₂ S(g) à t = 100 000 ans, pour des hauteurs d'aquifère de 150 m (haut) et 50 m (bas).	67
Figure 4.15 : Évolution temporelle de la concentration en H ₂ S dissous dans les mailles situées juste au dessous de l'interface (z = 95 m), pour x = 200 m (vert), 400 m (bleu), 600 m (rose), 800 m (cyan), 1000 m (noir), pour des conductivités hydrauliques de : 5.10 ⁻⁰⁶ m/s (haut), et 5.10 ⁻⁰⁷ m/s (bas).	69
Figure 4.16 : Nombre total de moles d'H ₂ S gaz lessivé à t = 100 000 ans en fonction de la conductivité hydraulique.	69
Figure 4.17 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l'H ₂ S(g) à t = 100 000 ans, pour des conductivités hydrauliques de : 5.10 ⁻⁰⁶ m/s (haut) et 5.10 ⁻⁰⁷ m/s (bas).	70
Figure 4.18 : Évolution temporelle de la concentration en H ₂ S dissous dans les mailles situées juste en dessous de l'interface (z = 95 m), pour x = 200 m (vert), 400 m (bleu), 600 m (rose), 800 m (cyan), 1000 m (noir), pour des coefficients de diffusion moléculaire gazeux de : 1.10 ⁻⁰⁷ m/s (haut), et 1.10 ⁻⁰⁸ m/s (bas).	71

Figure 4.19 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l'H ₂ S(g) à $t = 100\ 000$ ans, pour des coefficients de diffusion moléculaire gazeux de 1.10^{-07} m/s (haut) et 1.10^{-08} m/s (bas).....	72
Figure 4.20 : Nombre total de moles d'H ₂ S gaz lessivé à $t = 100\ 000$ ans en fonction du coefficient de diffusion moléculaire gazeux.	72
Figure 4.21 : Évolution temporelle de la concentration en H ₂ S dissous dans les mailles situées juste au dessous de l'interface ($z = 95$ m), pour le rapport H/l : 0,2 (haut) avec $x = 400$ m (vert), 800 m (bleu), 12000 m (rose), 1600 m (cyan), 2000 m (noir). Pour le rapport H/l : 1,6 (bas), avec $x = 100$ m (vert), 200 m (bleu), 300 m (rose), 400 m (cyan), 500 m (noir), (bas).....	74
Figure 4.22 : Nombre total de moles d'H ₂ S gaz lessivé à $t = 100\ 000$ ans en fonction du rapport H/l . 74	
Figure 4.23 : Distribution spatiale de la fraction molaire de l' H ₂ S (g) à $t = 100\ 000$ ans, pour des rapports H/l de 0,2 (haut) et 1,6 (bas).....	75
Figure 5.1 : Coupe longitudinale d'un réservoir et d'un aquifère de fond (haut). Projection de la surface de contact (bas).....	77
Figure 5.2 : Coupe longitudinale d'un réservoir et d'un aquifère latéral (haut). Projection de la surface de contact (bas).....	78
Figure 5.3 : Distribution spatiale de l'H ₂ S après 100 000 ans de simulation, d'une coupe longitudinale d'un réservoir gazier traversé par un aquifère de fond, cas de référence (haut), un aquifère latéral, cas de référence + barrière imperméable de 400 m de long au niveau du contact (bas).	79
Figure 5.4 : Dimension du réservoir modélisé avec le logiciel Hytec.....	82
Figure 5.5 : Vitesse de Darcy dans l'aquifère.	82
Figure 5.6 : Évolution spatiale de la concentration en H ₂ S aqueux dans l'eau de l'aquifère et du réservoir à t : 0, 1 000 et 5 000 ans.....	83
Figure 5.7 : Évolution spatiale de la concentration en H ₂ S aqueux dans l'eau de l'aquifère et du réservoir à t : 10 000, 15 000 et 20 000 ans.....	84
Figure 5.8 : Distribution de la pression partielle de l'H ₂ S au sein du réservoir à t : 0, 1 000 et 5 000 ans.....	85
Figure 5.9 : Distribution de la pression partielle de l'H ₂ S au sein du réservoir à t : 10 000, 15 000 et 20 000 ans.....	86
Figure 5.10 : Distribution de la fraction molaire du CH ₄ , H ₂ S et CO ₂ au sein du réservoir à la fin de la simulation (20 000 ans).	87
Figure 5.11 : Présentation du réservoir avec deux barrières imperméables.	90
Figure 5.12 : Présentation du réservoir avec deux barrières imperméables et deux drains perméables.90	
Figure 5.13 : Distribution de la fraction molaire de l'H ₂ S au sein du réservoir à la fin de la simulation (20 000 ans) pour le cas de base (haut), cas avec deux barrières horizontales (milieu) et le cas avec deux barrières horizontales + 2 drains verticaux perméables.....	91
Figure 5.14 : Vue d'ensemble de la structure 3D en gommant la zone imperméable supérieure, modélisée avec le logiciel Hytec.	92

Figure 5.15 : Coupes longitudinales et transversales du domaine en gommant la zone imperméable supérieure.	93
Figure 5.16 : Vue d'ensemble de la structure 3D en gommant la zone imperméable supérieure et le réservoir gazier. Légende couleur, voir figure précédente.	93
Figure 5.17 : Distribution de la fraction molaire de l'H ₂ S à travers des coupes longitudinales et transversales du réservoir, à $t = 2 \times 10^5$ et 10^6 ans.	94
Figure 6.1 : Distribution de la pression hydrostatique dans un réservoir gazier lessivé par un aquifère actif. Les flèches jaunes indiquent la direction de l'écoulement de la phase gazeuse et les flèches bleues, celle de la remontée de l'aquifère.	99
Figure 6.2 : Courbe schématique illustrant l'évolution de la pression hydrostatique dans un réservoir gazier sans (courbe bleu clair) et avec (courbe bleu) mécanismes de drainage.	100
Figure 6.3 : Distribution de la densité de la phase gazeuse dans un réservoir gazeux lessivé par un aquifère actif.	101
Figure 6.4 : Distribution de la densité engendrée par le lessivage (gauche). Pourcentage molaire de l'H ₂ S sans (courbe noire) et avec (courbe rouge) convection de la phase gazeuse.	101
Figure 6.5 : Illustration des effets densitaires des gaz dissous dans l'aquifère actif pour trois cas différents.	102
Figure 6.6 : Évolution de la concentration molaire des gaz dissous dans une eau salée (100 g/l) en fonction de la température et de la pression : pour un mélange composé de 80 % de CH ₄ , 15 % de H ₂ S et 5 % de CO ₂ . Résultats obtenus avec le logiciel Best.	104

École doctorale n°398 : Géosciences et Ressources naturelles

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Hydrologie et Hydrogéologie quantitatives"

présentée et soutenue publiquement par

Estelle BONNAUD

29 juin 2012

Hétérogénéités compositionnelles dans les réservoirs de gaz acides.

Compréhension et modélisation du rôle d'un aquifère actif.

Directeur de thèse : **Vincent LAGNEAU**

Co-encadrement de la thèse : **Daniel DESSORT**

Jury

M. Bernard GUY, Professeur, École des Mines de Saint Etienne

M. François ROURE, Professeur, IFP énergies nouvelles

M. Jacques PIRONON, Directeur de recherche, CNRS

Mme Cécile BOESINGER Ingénieur, TIGF

M. Pierre CHIQUET, Ingénieur, TOTAL

M. Vincent LAGNEAU, Maître de recherche, Mines ParisTech

M. Daniel DESSORT, Ingénieur, TOTAL

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Hétérogénéités compositionnelles dans les réservoirs de gaz acides. Compréhension et modélisation du rôle d'un aquifère actif.

RÉSUMÉ :

La présence d'H₂S dans un gisement est un important facteur de dévalorisation économique, c'est pourquoi connaître sa concentration et sa distribution est capital pour optimiser toutes les étapes de l'exploration à la production d'un champ. Dans les conditions de pression et température des réservoirs, l'H₂S est beaucoup plus soluble que les hydrocarbures et autres gaz. Le lessivage préférentiel de l'H₂S par un aquifère actif pourrait ainsi entraîner la création d'hétérogénéités compositionnelles au cours du temps. L'objectif de la thèse est d'illustrer et quantifier ce processus à l'aide de simulations numériques réalisées avec Hytec, logiciel couplé géochimie-transport diphasique développé par Mines ParisTech. Le lessivage préférentiel de l'H₂S est contrôlé par : la solubilité différentielle des gaz qui modifie les quantités relatives de chacun des gaz à proximité de l'aquifère ; le transport aqueux qui exporte les gaz dissous et améliore ainsi la dissolution des gaz sur le long terme ; le transport gazeux qui renouvelle les gaz dissous à l'interface et étend le lessivage du gaz à toute la structure ; les caractéristiques d'un réservoir (type d'aquifère, hétérogénéité des perméabilités).

Mots clés : Hétérogénéités compositionnelles, H₂S, aquifère actif, lessivage, réservoir, dissolution, simulation numérique, transport diphasique.

Compositional heterogeneities in acid gas reservoirs. Role of an active aquifer, mechanisms and simulation.

ABSTRACT :

The H₂S occurrence in gas reservoirs is an important factor of economic depreciation. Thus, the knowledge of its content and distribution is a critical parameter when planning field development. Under typical reservoirs conditions of pressure and temperature, H₂S is far more soluble than hydrocarbons and other gases. The preferential leaching of H₂S by an active aquifer over time could explain the creation of compositional heterogeneities. The thesis aims at illustrating and quantifying this process based on numerical simulations performed with the two-phase transport and geochemical software Hytec, developed by Mines ParisTech (France). This mechanism may be controlled by: Differential solubility of gases, which changes the relative amounts of each gas near the gas-water contact; Contact with an active aquifer, which can export the dissolved gases thus enhancing dissolution on the long-term; Diffusional transport in the gas phase, which transfers the compositional anomalies farther from the gas-water contact; Geological parameters (type of aquifer, permeability heterogeneities) which can modify the transport scenario.

Keywords : compositional heterogeneities, H₂S, active aquifer, leaching, reservoir, numerical simulation, biphasic transport,