



HAL
open science

Modélisation expérimentale du stockage géologique du CO₂: étude particulière des interfaces entre ciment de puits, roche reservoir et roche couverture

Emmanuel Jobard

► To cite this version:

Emmanuel Jobard. Modélisation expérimentale du stockage géologique du CO₂: étude particulière des interfaces entre ciment de puits, roche reservoir et roche couverture. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT: 2013LORR0013 . tel-01749378

HAL Id: tel-01749378

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749378>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



École Doctorale : RP2E (Ressources, Produits, Procédés et Environnement)

Laboratoire GeoRessources

Collegium : Sciences & Technologies

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Géosciences

Par **Emmanuel JOBARD**

MODELISATION EXPERIMENTALE DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂ :
ETUDE PARTICULIERE DES INTERFACES ENTRE CIMENT DE PUIITS, ROCHE
RESERVOIR ET ROCHE COUVERTURE

Soutenance publique le 22 février 2013

Membres du jury :

Rapporteurs :

M. Jordi BRUNO

Professeur, AmphosXXI, Barcelone

M. Philippe GOUZE

HDR, Chargé de Recherche, CNRS, Géosciences Montpellier

Directeur de thèse :

M. Jacques PIRONON

Directeur de Recherche, CNRS, Géoressources, Université de Lorraine

Examineurs :

M. Antonin FABBRI

Chargé de Recherche, ENTPE, Vaulx-en-Velin

M. Yves GERAUD

Professeur, Géoressources, Université de Lorraine

Mme. Catherine NOIRIEL

Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse

Membres invités :

M. Laurent ANDRE

Ingénieur de Recherche, BRGM, Orléans

M. Jérôme STERPENICH

HDR, Maître de Conférences, Co-directeur de thèse, Géoressources, Université de Lorraine

REMERCIEMENTS

Cette thèse a bénéficié d'un soutien de fonctionnement de l'ANR Injectivité (ANR-05-CO2-007) et de l'ANR Interfaces (ANR-08-PCO2-006). Je remercie donc tous les membres de ces ANR qui m'ont permis d'avancer sur cette problématique.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma gratitude à mes encadrants, Jacques **PIRONON** et Jérôme **STERPENICH**, pour avoir initié ce projet et pour m'avoir fait confiance durant ces trois années. Merci également de m'avoir guidé et aidé à progresser entre autre dans les domaines des sciences expérimentales et de la géochimie. Que ce travail soit le modeste témoignage de ma gratitude et de mon profond respect.

Je tiens également à remercier toutes les personnes, qui, de près ou de loin ont contribué au bon déroulement de cette thèse par leur aide (liste non exhaustive par ordre alphabétique):

Danielle **BARTIER**, pour la réalisation de mesures calcimétriques très utiles.

Gilles **BESSAQUE**, pour son aide technique au laboratoire CO₂.

Benjamin **BRIGAUD**, pour avoir pensé à moi et pour m'avoir aiguillé sur ce sujet et sans qui je n'aurais jamais réalisé cette thèse.

Marie Camille **CAUMON**, pour son aide lors des analyses RAMAN.

Cédric **CARPENTIER**, pour son aide et ses connaissances sur les carbonates en général.

Jérôme **CORVISIER**, pour son aide et ses conseils précieux pendant et après son post-doc.

Cédric **DEMEURIE**, pour la confection des lames épaisses sur des échantillons composites très fragiles.

Hicham **EL HAJJ**, pour sa participation non négligeable dans le cadre de son post-doc à l'étude sur le modèle MIRAGES.

Mathieu **JOUANNY**, pour sa participation à l'étude COTAGES dans le cadre de son stage de master 2 à l'Université de Lorraine.

Patrick **LAGRANGE**, pour sa disponibilité constante malgré un emploi du temps toujours très chargé.

Ludovic **MOUTON**, pour son aide et ses compétences au Microscope Electronique à Balayage.

Anne **PELLETIER**, pour sa participation à l'étude en microtomographie RX au sein des expériences COTAGES et dans le cadre de son stage de 3^{ième} année de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy.

Mayia **PETRISSANS**, pour sa participation à l'étude d'analyses porosimétriques en 2D au sein des expériences COTAGES et dans le cadre de son stage de 2^{ième} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG) de Nancy.

Aurélien **RANDI**, pour son aide précieuse, sa disponibilité, sa sympathie...

Régine **RUCK**, pour la réalisation des mesures de DRX et les discussions associées.

Judith **SAUSSE**, pour les discussions constructives autour de l'analyse d'image.

Je remercie également tous les collègues de laboratoire, Clément **BELGODERE**, Christophe **BONNETTI**, Thomas **BLAISE**, Aurélien **EGLINGER**, Stéphanie **FLEURANCE**, Yueming **LU**, Lucille **NEVEUX**, sans oublier Anthony **ONG**.

Mes sincères remerciements également à mes amis pour leur soutien durant ces trois années et plus particulièrement : Yoann **AIZAC**, Nicolas **BARBARIN**, Anne-Claire **CHABOUREAU**, Emmanuel **CHEVIGNY**, Laurie et Luc **DIMITROV**, Marine **HENRY**, Christophe **KOLODKA**, Mathieu **MARTINEZ**, Matthieu **SCHAAL** et Sébastien **VANDERHAEGEN**.

Je tiens également à remercier ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté durant ces trois années, et plus particulièrement : mon frère **Julien**, mes sœurs **Marine** et **Véronique**, et bien sur ma mère **Bernadette**, ainsi que ma belle famille : **Catherine** et **Jean-Paul**, **Paul-Antoine** et **Florence**, qui m'ont également témoigné un soutien non négligeable.

Je ne puis terminer ces remerciements sans une pensée toute particulière pour **Diane**, qui a partagé cette thèse du début à la fin et qui a contribué à son bon déroulement par sa présence, son réconfort et sa patience...

Je tiens à dédier cette thèse aux personnes qui me sont chères et qui sont parties trop tôt pour apprécier ce moment, ma Grand Tante **Micheline**, mon grand Oncle **Georges**, et mon père, **Philippe**.

*« Imposer sa volonté aux autres est force...
...se l'imposer à soi même est force supérieure »
Lao Tseu*

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION.....	22
1.1. Généralités.....	23
1.1.1. Le contexte climatique.....	23
1.1.2. Le stockage géologique de CO ₂	25
1.2. Le transport en milieu poreux.....	29
1.3. Le devenir du CO ₂ après injection.....	31
1.4. Réactivité minérale en présence de CO ₂	37
1.5. Problématiques et objectifs de la thèse.....	51
1.5.1. Impact du gradient thermique.....	51
1.5.2. Réactivité des interfaces.....	52
1.5.3. Objectifs de la thèse.....	52
1.6. Bibliographie.....	54
2. IMPACT DU GRADIENT THERMIQUE.....	64
2.1. Introduction.....	65
2.2. Matériaux utilisés.....	66
2.3. Protocole expérimental.....	70
2.3.1. Préparation des échantillons.....	70
2.3.2. Dispositif expérimental.....	71
2.3.3. Déroulement des expériences.....	72
2.3.4. Protocole analytique.....	73
2.4. Résultats.....	85
2.4.1. Mesure du gradient thermique.....	85
2.4.2. Expérience 3.3 (Grains/Lavoux/ CO ₂) & 3.5 (Grain/Lavoux/ N ₂).....	87
[Article IJGGC]	
2.4.3. Expérience 3.4B (Baguette/Lavoux/ CO ₂).....	129
2.4.4. Expérience 3.6P (Poudre/LAVOUX/CO ₂).....	136
2.4.5. Expérience 4.3 (Grain/COX2/ N ₂).....	138
2.4.6. Expérience 4.2 (Grain/COX1/ CO ₂).....	145
2.5. Discussion.....	154
2.5.1. Vieillissement en présence de calcaire de Lavoux.....	154
2.5.2. Vieillissement en présence d'argilite COX.....	165
2.6. Conclusion & Perspectives.....	167
2.7. Bibliographie.....	170
3. INTERFACE CIMENT/ROCHE COUVERTURE.....	176
3.1. Introduction.....	177
3.2. Matériaux utilisés.....	177
3.3. Protocole expérimental.....	178
3.3.1. Préparation des échantillons.....	178
3.3.2. Dispositif expérimental.....	179
3.3.3. Protocole analytique.....	183
3.4. Résultats.....	186
3.4.1. Expériences SAND1aq.....	186
3.4.2. Expériences SAND1sec.....	198
3.4.3. Expérience SAND2.....	205
3.5. Discussion.....	217
3.6. Conclusion & Perspectives.....	229
3.7. Bibliographie.....	231

4.	ECHELLE REDUITE D'UN Puits D'INJECTION	236
4.1.	Introduction	237
4.2.	Matériaux utilisés	237
4.3.	Protocole expérimental	238
4.4.	Dispositif expérimental.....	239
4.5.	Déroulement des expériences	240
4.6.	Protocole analytique	241
4.7.	Résultats.....	243
4.7.1.	Expérience MIR1 (Calcaire de Lavoux, Ciment).....	243
4.7.2.	Expérience MIR2 (Calcaire de Lavoux, Ciment, Argilite)	247
4.8.	Discussion	256
4.9.	Conclusion et perspectives.....	261
4.10.	Bibliographie.....	263
5.	CONCLUSION GENERALE	270

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Comparaison des changements de la température de surface observés à l'échelle globale et des températures données par les modèles climatiques (GIEC, 2007).....	23
Figure 2 : Relation entre CO ₂ et température obtenue par mesures isotopiques sur le carottage des glaces de Vostok, Antarctique (Petit <i>et al.</i> , 1999)	24
Figure 3 : Schéma synthétique des principaux types de stockage géologique de CO ₂ (aquifère salin profond, veine de charbon inexploitée et gisement d'hydrocarbure déplété).....	26
Figure 4 : Carte de localisation mondiale des principaux émetteurs de CO ₂ ainsi que des bassins de stockage potentiels (modifié d'après GIEC, 2005).....	27
Figure 5 : Les différents types de piégeage et leurs proportions relatives en fonction du temps écoulé après la fin de l'injection (GIEC, 2005).....	27
Figure 6 : Représentation cartographique des différents sites de stockage géologique de CO ₂ en Europe occidentale selon leur état actuel. (http://www.sccs.org.uk)	28
Figure 7 : Diagramme de phase du CO ₂ et localisation du point critique mesuré expérimentalement par plusieurs auteurs (Angus <i>et al.</i> , 1976 ; Li & Kiran, 1988 ; Suehiro <i>et al.</i> , 1996 ; Span & Wagner, 1996)	32
Figure 8 : Diagramme simplifié Pression – Volume molaire du CO ₂ (modifié d'après Marini, 2007 ; données d'après Lemmon <i>et al.</i> , 2003)	32
Figure 9 : Evolution de la pression et de la température en fonction de la profondeur. Détermination de la profondeur minimum (Z _c) pour que le CO ₂ stocké soit à l'état supercritique.....	32
Figure 10 : Solubilité du CO ₂ dans l'eau pure et salée ($m=4 \text{ mol.Kg}^{-1} \text{ mol.Kg}^{-1}$) en fonction de la température pour des pressions de 50 et 150 bar (données d'après Duan & Sun, 2003).....	33
Figure 11 : Diagramme de spéciation du CO ₂ en phase aqueuse à 80°C et 100 bar, molalité égale à la solubilité totale en eau pure dans ces conditions (données d'après SUPCRT92, Johnson <i>et al.</i> , 1992)	34
Figure 12: Modèle numérique de l'évolution de la saturation en CO _{2(g)} jusqu'à 200 ans après injection (Yamamoto <i>et al.</i> , 2009).....	35
Figure 13 : Modélisation numérique de la saturation en CO _{2(g)} (a) 1 an et (b) 50 ans après l'injection. Fraction massique de CO _{2(aq)} dans l'eau de formation (c) 1 an et (d) 50 ans après l'injection (D'après Bielinski, 2007).....	36
Figure 14 : Cycle menant à la précipitation de carbonates depuis l'augmentation de la concentration en CO _{2(aq)} . Les flèches grises indiquent que la stabilité de la phase carbonatée est fortement corrélée à la concentration en CO _{2(aq)} et au pH (modifié d'après Hellevang, 2009)	37
Figure 15 : Diagramme de stabilité des espèces minérales dans un système CaO-CO ₂ -H ₂ O de 0 à 150°C à une pression de 1,013 bar (Marini, 2007)	38
Figure 16 : Diagramme de stabilité des espèces minérales dans un système MgO-CO ₂ -H ₂ O de 0 à 150°C à une pression de 1,013 bar (Marini, 2007)	39
Figure 17 : Diagramme de stabilité des espèces minérales dans un système CaO-MgO-CO ₂ -H ₂ O (calcite, dolomite, magnésite et brucite) à 25°C – 1 bar, 60°C – 1 bar et 120°C – 500 bar (Marini, 2007)	39

Figure 18 : Taux de dissolution (logarithme) des principaux carbonates à 25°C en fonction du pH (modifié d'après Marini, 2007)	40
Figure 19 : Diagramme de phase d'un système monadique SiO ₂ présentant les domaines de stabilité du quartz, de la tridymite et de la cristobalite (Marini, 2007)	42
Figure 20 : Représentation schématique de la structure cristalline de la kaolinite (Hu <i>et al.</i> , 2003)	44
Figure 21 : Représentation schématique de la structure cristalline de la pyrophyllite (Hu <i>et al.</i> , 2003)	44
Figure 22: Représentation schématique de la structure cristalline de l'illite (Hu <i>et al.</i> , 2003)	44
Figure 23: Taux de dissolution (logarithme) des argiles à 25°C en fonction du pH tracés d'après les données expérimentales obtenues par Köhler <i>et al.</i> , (2003) ; Palandri & Kharaka, (2004) ; Lawson <i>et al.</i> , (2005) ; (modifié d'après Marini, 2007)	46
Figure 24 : Représentation schématique de la migration du calcium et de la formation de plusieurs zones distinctes dans le ciment altéré. Le pH est tamponné localement par CaCO _{3(s)} et Ca(OH) _{2(s)} . (Modifié d'après Kutchko <i>et al.</i> , 2007)	49
Figure 25 : Représentation schématique d'un puits d'injection de CO ₂ et localisation des verrous scientifiques majeurs restant à lever	53
Figure 26 : Positionnement du modèle "COTAGES" par rapport à la zone d'injection en conditions réelles	65
Figure 27 : Carte géologique simplifiée du bassin de Paris et localisation de Lavoux au (Sud-Ouest de la carte ; D'après la synthèse géologique du Bassin de Paris, 1980 et la carte géologique de la France au 1/1 000 000ème, 6ème éd., 1996)	66
Figure 28 : Microphotographies MEB du calcaire de Lavoux. a) Vue d'ensemble montrant les oolithes micritiques qui composent ce calcaire. La porosité peut être comblée par de la sparite syntaxiale ; b) Détail de la porosité interoolithe ; c) Détail des micrites composant le cortex oolithique	67
Figure 29 : a) localisation des échantillons COX1 et COX2 sur la carte géologique simplifiée du bassin de Paris (d'après la synthèse géologique du Bassin de Paris, 1980 et la carte géologique de la France au 1/1 000 000ème, 6ème éd., 1996) ; b) localisation de la couche d'où proviennent les échantillons COX1 et COX2 sur une partie d'un log du forage Total situé à 2.5 km au Nord-Ouest du forage LNB-1 (forage LFP-1). Les données sont issues de la banque de données du sous-sol BSS (InfoTerre TM , BRGM)	68
Figure 30 : Microphotographies MEB de l'argilite COX. a) Vue d'ensemble, cristaux de calcite (Cal) et de pyrite (Pyr) dans une matrice argileuse ; b) Grain de quartz (Qz) ; c) Morceau de charbon (cha) ..	69
Figure 31 : a) Dimensions des échantillons utilisés pour les expériences grains ; b) Photographie d'un échantillon fermé à l'aide d'un ruban de Teflon ; c) & d) positionnement des différents échantillons et dimensions de l'autoclave	70
Figure 32 : Schéma de principe du microtomographe à rayons X. L'échantillon à analyser est placé sur un support qui effectue une rotation à 360°. Le détecteur analyse l'intensité des rayons X émis par la source et ayant traversé l'échantillon	78
Figure 33 : Protocole de sélection des images dans le cadre d'une analyse porosimétrique en 2 dimensions. a) sélection de 15 images pour l'étude sur grains (exp. 3.3) ; b) sélection de 15 images pour l'étude de baguettes (exp. 3.4B)	80
Figure 34 a) Image acquise par le microtomographe ; b) Image seuillée et binarisée, il reste du bruit causé par le vernis ; c) Image après le processus d'érosion/dilatation, le bruit causé par le vernis a disparu	81

Figure 35 : Schéma de principe de la correction du Beam Hardening. a) La longueur traversée par les RX n'est pas homogène, elle varie entre a et $a\sqrt{2}$; b) La géométrie de l'échantillon provoque la création d'un artefact en périphérie ; c) La correction consiste à lisser la courbe d'intensité afin de moyenniser l'artefact et de réduire fortement les contrastes associés	82
Figure 36 : a) mesure du gradient thermique avec une précision de 1 cm et calcul des régressions associées; b) Calcul de la température moyenne de chaque échantillon et de l'écart type associé.....	86
Figure 37 : Analyse porosimétrique sur les échantillons sain, 6 et 3 de l'expérience COT3.3. Gauche : porosité totale ; droite : Nombre de pores total.....	125
Figure 38 : Analyse porosimétrique par classe de taille de pores pour les échantillons sain, 6 et 3 de l'expérience 3.3. Gauche : porosité totale ; droite : Nombre de pores total ; a) classe 3,2-10 μm^2 ; b) classe 10-100 μm^2 ; c) classe 100-1000 μm^2 ; d) classe 1000-10000 μm^2 ; e) classe >10000 μm^2	126
Figure 39 : Répartition spatiale des pores dans les échantillons sain, 6 et 3 issus de l'expérience 3.3	128
Figure 40 : Variations de la pression durant l'expérience 3.4B (haut) et variations des températures T1, T2 et T3 (bas).....	129
Figure 41 : Représentation du bilan de masse par échantillon pour l'expérience 3.4B.....	131
Figure 42 : Microphotographies MEB des échantillons de l'expérience 3.4B. a) détail de la surface des oolithes de l'échantillon sain ; b) Détail de l'état de surface d'une calcite rhomboédrique de l'échantillon Sain ; c) Surface d'une baguette de l'échantillon 3 ; d) Vue transversale d'une baguette de l'échantillon 3	132
Figure 43 : Microphotographies MEB (mode SE) de traces d'altération. a et b) Trace de dissolution en surface de calcites rhomboédriques (échantillon 5) ; c) Trace de dissolution en surface de calcites rhomboédriques (échantillon 5) ; d, e et f) Altération sous la forme de golfe de dissolution, affectant la surface des cristaux de calcite (échantillon 10)	133
Figure 44 : Assemblage de microphotographies obtenues en cathodoluminescence et montrant une coupe transversale d'une baguette de l'échantillon 3 (gauche) ainsi qu'un détail de la surface de cette baguette (droite)	134
Figure 45 : Analyse porosimétrique des échantillons sain, 3 (zone chaude) et 10 (zone froide) de l'expérience 3.4B.....	135
Figure 46 : Variations de la pression durant l'expérience 3.6P (haut) et variations des températures T1, T2 et T3 (bas).....	136
Figure 47 : Représentation du bilan de masse par échantillon pour l'expérience 3.6P.....	137
Figure 48 : Variations de la pression durant l'expérience 4.3 (haut) et variations des températures T1, T2 et T3 (bas).....	139
Figure 49 : Représentation du bilan de masse par échantillon pour l'expérience 4.3	140
Figure 50 : Granulométrie des échantillons de l'expérience 4.3. Gauche : granulométrie initiale ; Droite : granulométrie finale.....	141
Figure 51 : Diffractogrammes RX roche totale des échantillons sain, 3 et 11 provenant de l'expérience 4.2. S : Smectite ; I : Illite ; C : Chlorite ; K : Kaolinite ; Q : Quartz ; Ca : Calcite ; M : Muscovite ; An : Ankérite ; P : Pyrite	142
Figure 52 : Diffractogrammes RX sur fraction fine des échantillons sain, 3 et 11 (expérience 4.3). I/S : Interstratifié Illite/Smectite ; I : Illite ; C : Chlorite ; K : Kaolinite.....	142

Figure 53 : Représentation graphique des variations de la teneur en éléments traces en pourcentage de la proportion initiale pour les échantillons 11 et 3 issus de l'expérience 4.3. L'erreur (cf. Tableau 5) à été représentée en gris. Lorsque les erreurs des différents échantillons se chevauchent, la zone grisée correspond à l'erreur maximale définie par la borne supérieure de l'échantillon présentant la plus forte valeur et la borne inférieure de l'échantillon dont la valeur est la plus faible.....	144
Figure 54 : Variations de la pression durant l'expérience 4.2 (haut) et variations des températures T1, T2 et T3 (bas).....	146
Figure 55 : Représentation du bilan de masse par échantillon pour l'expérience 4.2	147
Figure 56 : Granulométrie des échantillons de l'expérience 3.1. Gauche : granulométrie initiale ; Droite : granulométrie finale.....	148
Figure 57 : Photographies des échantillons 10 (a) et 4 (b) dès leur sortie de l'autoclave à l'issue de l'expérimentation 4.2.....	149
Figure 58 : Microphotographie MEB (mode SE et BSE) de grains issus de l'expérience 4.2. a) Surface de l'échantillon sain (SE); b) Détail de la surface de l'échantillon sain (gauche : SE ; droite : BSE) ; c) Surface de l'échantillon 7 (SE); d) Détail de la surface de l'échantillon 7 (gauche : SE ; droite : BSE) ; e) Surface de l'échantillon 4 (SE); f) Détail de la surface de l'échantillon 4 (gauche : SE ; droite : BSE) ; g) Agrégat carbonaté observé dans l'échantillon 4 (SE); h) Traces de dissolution observées dans un carbonate de l'échantillon 7	150
Figure 59 : Diffractogrammes RX sur roche totale des échantillons sain (COX1), 7 et 4 provenant de l'expérience 4.2. S : Smectite ; I : Illite ; C : Chlorite ; K : Kaolinite ; Q : Quartz ; Ca : Calcite ; M : Muscovite ; An : Ankérite ; P : Pyrite	151
Figure 60 : Diffractogrammes RX sur fraction fine des échantillons sain (COX1), 7 et 4 provenant de l'expérience 4.2. I/S : Interstratifié Illite/Smectite ; I : Illite ; C : Chlorite ; K : Kaolinite	151
Figure 61 : Représentation graphique des variations de la teneur en éléments traces en pourcentage de la proportion initiale pour les échantillons 7 et 4 issus de l'expérience 4.2. L'erreur (cf. Tableau 5) à été représentée en gris. Lorsque les erreurs des différents échantillons se chevauchent, la zone grisée correspond à l'erreur maximale définie par la borne supérieure de l'échantillon présentant la plus forte valeur et la borne inférieure de l'échantillon dont la valeur est la plus faible	153
Figure 62 : Evolution de la pression au cours des expériences réalisées en présence de calcaire de Lavoux (exp. 3.3, 3.4B, 3.6P et 3.5). Le pas d'échantillonnage a été réduit à 4 heures afin de mieux visualiser les tendances. a) évolution de la pression du début de l'expérience à 120 heures après l'injection ; b) évolution de la pression de 120 à 450 heures ; c) évolution de l'injection de 450 heures jusqu'à la dépressurisation	155
Figure 63 : Synthèse des bilans de masse des expériences réalisées en présence de calcaire de Lavoux (exp. 3.3, 3.4B, 3.5 et 3.6P)	158
Figure 64 : Dépendance des paramètres d'entrée du modèle vis-à-vis de la température. A) Solubilité du CO ₂ en fonction de la température ; B) Coefficient de diffusion du calcium et solubilité de la calcite en fonction de la température ; C) Constante de dissolution et de précipitation de la calcite en fonction de la température. (Corvisier <i>et al.</i> , in prep.).....	162
Figure 65 : Résultats de la modélisation effectuée par Corvisier <i>et al.</i> , (in prep.), à l'aide du code HYTEC. A) Gradient thermique imposé ; B) Résultat de la simulation portant sur l'expérience N ₂ (COT3.5) ; C) Résultat de la simulation portant sur l'expérience COT3.3 réalisée en présence de CO ₂ . Pour chacune des expériences, quatre scénarii sont envisagés, le premier correspondant au coefficient de diffusion trouvé dans la littérature, et les autres correspondant au coefficient multiplié par 10, 100 et 1000.....	162
Figure 66 : Nomenclature utilisée pour la description des différents types de porosité en fonction de l'échelle de travail considérée	163

Figure 67 : Evolution de la pression au cours des expériences réalisées en présence d'argilites COX (exp. 4.2 et 4.3). Le pas d'échantillonnage a été réduit à 4 heures afin de mieux visualiser les tendances. a) évolution de la pression du début de l'expérience jusqu'à 120 heures après l'injection ; b) évolution de la pression de 120 à 450 heures ; c) évolution de l'injection de 450 heures jusqu'à la dépressurisation	165
Figure 68 : Synthèse des bilans de masse des expériences réalisées en présence d'argilites COX (exp. 4.2 et 4.3).....	166
Figure 69 : Positionnement du modèle SANDWICH par rapport au puits d'injection en conditions réelles.....	177
Figure 70 : Préparation des échantillons utilisés dans le cadre des expériences SAND1aq, SAND1sec et SAND2. a) Dimension du morceau d'argilite COX et du moule utilisé pour couler le ciment; b) Ajout du ciment et prise pendant 24 heures ; c) Echantillon final après démoulage.....	179
Figure 71 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour les expériences SAND1aq.....	180
Figure 72 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'expérience SAND2 dans l'autoclave IMAGES	182
Figure 73 : Evolution des pressions et températures enregistrées selon un pas de 3 minutes au cours des expériences SAND1aq.....	187
Figure 74 : Photographie à l'échelle macroscopique (a) de l'échantillon 6 vieillis à l'azote et (b) de l'échantillon 2 vieillis au CO ₂ durant l'expérience SAND1aq	188
Figure 75 : Microphotographies (SE) obtenues en microscopie électronique à balayage sur les échantillons provenant de l'expérience SAND1aq. a) Cristaux de portlandite en surface de l'échantillon 6 vieilli en présence de N ₂ ; b) CSH en surface de l'échantillon 6 ; c) Cristaux de carbonate (aragonite et calcite) observés en surface de l'échantillon 2 vieilli en présence de CO ₂ ; d) Cristaux de micrite observés à la surface du ciment (échantillon 2) ; e) Zone plus faiblement carbonatée de la surface du ciment (échantillon 2) ; f) Cristaux de calcite trigonale observés en surface du ciment (échantillon 2) ; g) Agrégats sphérolitiques de calcite observés en surface du ciment (échantillon 2) ; h) Carbonates mal cristallisés localisés dans les fractures du ciment (échantillon 2) ; i) Détail des cristaux de carbonates localisés dans les fractures du ciment (échantillon 2) ; j) Carbonates automorphes localisés dans les fractures du ciment (échantillon 2)	189
Figure 76 : Microphotographies (BSE) de l'interface ciment/argilite obtenues en microscopie électronique sur des échantillons issus de l'expérience SAND1aq. a) échantillon 5 témoin de la cure ; b) échantillon 1 vieilli en présence de N ₂	190
Figure 77 : Microphotographies (BSE) de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND1aq et vieilli en présence de CO ₂ . a) microphotographie obtenue par MEB ; b) microphotographie obtenue à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence.....	192
Figure 78 : Microphotographies (BSE) obtenues en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 4 vieilli en présence de CO ₂ et issu de l'expérience SAND1aq	193
Figure 79 : Microphotographies (BSE) d'une fracture apparue dans la gaine de ciment de l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND1aq et vieilli en présence de CO ₂ . a) microphotographie par MEB ; b) microphotographie obtenue à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence.....	194
Figure 80 : Microphotographie obtenue en microscopie optique à cathodoluminescence de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND1aq et vieilli en présence de CO ₂	194

Figure 81 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 4 vieilli en présence de CO ₂ issu de l'expérience SAND1aq. Les éléments C, Ca, Si, Cl, Na, Mg, S et K ont été cartographiés.....	195
Figure 82 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 4 issu de l'expérience SAND1aq. Les éléments Ca, Si, Cl, Mg et S ont été cartographiés	196
Figure 83 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage (BSE) sur les cristaux de carbonates néoformés à l'interface ciment/argilite de l'échantillon 4 vieilli en présence de CO ₂ et issu de l'expérience SAND1aq. Les éléments Ca, Mg et S ont été cartographiés.....	196
Figure 84 : Diffractogrammes réalisés sur les échantillons issus de l'expérience SAND1aq. a) diffractogramme du ciment selon différentes conditions (sain, après cure, vieillis au N ₂ et au CO ₂) ; b) diffractogramme de l'argilite COX selon différentes conditions (sain, après cure, vieillis au N ₂ et au CO ₂).....	197
Figure 85 : Evolution des pressions et températures enregistrées selon un pas de 3 minutes au cours des expériences SAND1aq.....	198
Figure 86 : Photographies à l'échelle macroscopique de l'échantillon 8 vieilli à l'azote (a) et de l'échantillon 12 vieilli au CO ₂ (b) durant l'expérience SAND1sec	200
Figure 87 : Microphotographie (BSE) de l'interface ciment/argilite obtenue en microscopie électronique à partir de l'échantillon 8 vieilli en présence de N ₂ et issu de l'expérience SAND1sec.....	200
Figure 88 : Microphotographies de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 12 issu de l'expérience SAND1sec et vieilli en présence de CO ₂ . a) microphotographie obtenue par MEB ; b) microphotographie obtenue à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence.....	202
Figure 89 : Microphotographies d'une fracture parcourant la gaine de ciment de l'échantillon 12 issu de l'expérience SAND1sec et vieilli en présence de CO ₂ . a) microphotographie obtenue par MEB ; b) microphotographie obtenue à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence.....	204
Figure 90 : Microphotographies obtenues au MEB sur une section polie de l'échantillon 12 issu de l'expérience SAND1sec. a) détail des cristaux localisés au niveau de l'interface ciment/argilite ; b) détail des cristaux localisés au niveau d'une fracture parcourant la gaine de ciment	204
Figure 91 : Microphotographie obtenue en microscopie optique à cathodoluminescence de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 12 issu de l'expérience SAND1sec et vieilli en présence de CO ₂	205
Figure 92 : Evolution des pressions et températures enregistrées selon un pas de 3 minutes au cours de l'expérience SAND2. La lettre P correspond aux prélèvements de fluides.....	206
Figure 93 : Photographies à l'échelle macroscopique des échantillons 1 (témoin de la cure) et 3 (vieillessement au CO ₂) issus de l'expérience SAND2. a) Partie inférieure de l'échantillon 1; b) Partie inférieure de l'échantillon 3; c) Tranche droite de l'échantillon 1; d) Tranche droite de l'échantillon 3; e) Partie arrière de l'échantillon 1; f) Partie arrière de l'échantillon 3; g) Partie avant de l'échantillon 1; h) Partie avant de l'échantillon 3.....	208
Figure 94 : Microphotographies obtenues en microscopie électronique à balayage sur l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND2. a) Dépôt aragonitique bien développé sur la surface de l'échantillon ; b) dépôt composé de cristaux d'aragonite dont certains sont bien développés et d'autres en cours de croissance ; c) Détail d'une "fleur" d'aragonite ; d) Détail de la surface d'un cristal d'aragonite présentant une surface rugueuse ; e) Amas de calcites trigonales ; f) Amas de calcites trigonales altérées	210
Figure 95 : Microphotographies obtenues en microscopie électronique à balayage sur l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND2. a) Développement micritique sur des cristaux de calcites trigonales ; b)	

Détail des cristaux de micrite croissant sur des calcites trigonales ; c) Croûte micritique sur la surface de l'échantillon. Une vacuole est remplie par des cristaux d'aragonite en haut à gauche de cette image ; d) Détail de l'encroûtement micritique composé par des cristaux de micrite sub-arrondis ; e) L'encroûtement micritique présente un aspect plus lisse aux endroits de contact entre l'autoclave et l'échantillon ; f) Cristaux de carbonates de grande taille..... 211

Figure 96 : Microphotographies obtenues en microscopie électronique à balayage sur l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND2. a) Cristaux fibreux et creux composés majoritairement de calcium et en proportion moindre de silicium, aluminium et fer ; b) Cristal fibreux plein 212

Figure 97 : Microphotographies obtenues en microscopie électronique à balayage de l'interface ciment/argilite sur des sections polies des échantillons issus de l'expérience SAND2. a) Interface ciment/argilite de l'échantillon 1 (témoin de la cure) ; b) Interface ciment/argilite de l'échantillon 4 (vieilli au CO₂) 212

Figure 98 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/milieu extérieur des échantillons de l'expérience SAND2. Les éléments Ca, Si, Na et S ont été cartographiés. a) Cartographie élémentaire de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 1 (témoin cure) ; b) Cartographie élémentaire de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 4 (vieillissent CO₂) 213

Figure 99 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/argilite des échantillons de l'expérience SAND2. Les éléments Ca, Si, Na et S ont été cartographiés. a) Cartographie élémentaire de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 1 (témoin cure) ; b) Cartographie élémentaire de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 4 (vieillissent CO₂). 214

Figure 100 : Analyses chimiques des fluides et mesure du pH. Les fluides ont été échantillonnés au temps 0 (après la cure et avant l'injection de CO₂), ainsi qu'aux temps 25, 80, 330, 715 et 1370 h. Les analyses chimiques ont porté sur les éléments Ca, Si, Mg, S, Fe et Al..... 215

Figure 101 : a) Pics RAMAN du CO_{2(aq)} après l'injection (t=0) et pendant les premières heures de l'expérimentation (t=1 et t=5) ; b) Evolution du rapport d'aire de la bande du CO₂ et de l'eau durant toute l'expérience SAND2 et estimation de la quantité de CO₂ associée à l'aide de l'équation de calibration donnée par Jaudin-Caumon *et al.*, in prep. 216

Figure 102 : Synthèse des observations pétrographiques et interprétations des différentes phases observées dans les échantillons issus de l'expérience SAND1aq (CO₂). a) Bordure du ciment en contact avec le milieu extérieur ; b) Interface ciment/argilite ; c) Fracture dans la partie externe du ciment (proximité de la bordure) ; d) Fracture dans la partie interne du ciment (proximité de l'interface ciment/argilite). Z1, Z2 et Z3 correspondent aux différentes zones d'altération du ciment. C1 et C2 correspondent aux différentes phases de carbonates néoformées..... 221

Figure 103 : Diagramme retraçant l'évolution des échantillons issus de l'expérience SAND1aq (CO₂) à différents endroit (bordure du ciment, interface ciment/argilite et partie interne du ciment) 223

Figure 104 : Epaisseur du front de carbonatation en fonction du temps d'expérimentation pour des expériences de percolation de CO₂ (Barlet-Gouédard *et al.*, 2006 ; Rimmelé *et al.*, 2008) ou bien réalisée en batch (Kutchko *et al.*, 2007 ; Brandvoll *et al.*, 2009 ; Duguid *et al.*, 2009) 224

Figure 105 : Synthèse des observations pétrographiques et interprétations des différentes phases observées dans les échantillons issus de l'expérience SAND1sec (CO₂). a) Bordure du ciment en contact avec le milieu extérieur ; b) Interface ciment/argilite ; c) Fracture dans la partie externe du ciment (proximité de la bordure) 227

Figure 106 : Diagramme retraçant l'évolution des échantillons issus de l'expérience SAND1sec (CO₂) à différents endroit (bordure du ciment, interface ciment/argilite et partie interne du ciment)..... 228

Figure 107 : Positionnement du modèle "MIRAGES" par rapport à la zone d'injection en conditions réelles..... 237

Figure 108 : Dimension des échantillons utilisés dans les expériences MIR1 et MIR2. Pour l'expérience MIR2, le disque en acier a été remplacé par un disque en Téflon	238
Figure 109 : Dispositif expérimental utilisé pour l'expérience MIR1. Le débitmètre massique permet de contrôler la quantité de CO ₂ injectée	239
Figure 110 : Dispositif expérimental utilisé pour l'expérience MIR2. Un piège froid pour le prélèvement fluide a été ajouté, et la pompe pneumatique a été remplacée par un système d'injection.....	240
Figure 111 : Evolution des pressions (injection et confinement), des températures (injection et confinement), des ΔT et ΔP et du débit d'injection durant l'expérience MIR 1	244
Figure 112 : Photographie de l'échantillon issu de l'expérience MIR1 après vieillissement et découpage à la scie	245
Figure 113 : Analyse pétrographiques réalisée au MEB (a, b, c, d) et en cathodoluminescence (e, f) d'échantillons issus de l'expérience MIR1. a) Microphotographie MEB (SE) réalisée sur une cassure fraîche dans une vacuole du ciment éloignée du point d'injection ; b) Microphotographie MEB (SE) en cassure fraîche d'une vacuole du ciment proche du point d'injection ; c) Microphotographie MEB (SE) sur cassure fraîche de la surface du calcaire au niveau du point d'injection ; d) Microphotographie MEB (BSE) sur surface polie de l'interface ciment/calcaire ; e et f) Microphotographies réalisées sur une lame épaisse de l'interface ciment/calcaire, les flèches montrent une phase carbonatée néoformée de forte luminescence.....	246
Figure 114 : Evolution des pressions (injection et confinement), des températures (injection et confinement), des ΔT et ΔP et du débit d'injection durant l'expérience MIR2	248
Figure 115 : Macrophotographies de l'échantillon issu de l'expérience MIR2. a) à sa sortie de l'autoclave et après un séchage de 24h à température ambiante ; b) après son découpage en deux parties selon le diamètre de la carotte ; c) après son découpage en quart de carotte parallèlement au puits d'injection et son imprégnation par de la résine époxy ; d) détail de la partie supérieure du ciment en contact avec le milieu extérieur	249
Figure 116 : Microphotographies MEB et CL de l'échantillon provenant de l'expérience MIR2. a) Localisation des photographies sur l'échantillon ; b) Microphotographie MEB (SE) des micrites du cortex oolithique composant le calcaire de Lavoux sain ; c) Microphotographie MEB (SE) du calcaire de Lavoux après expérience au niveau du puits d'injection ; d) Microphotographie MEB (BSE) au niveau d'une vacuole du ciment partiellement colmatée par une phase carbonatée (aragonite) ; e) Microphotographie MEB (BSE) du ciment localisé entre le calcaire de Lavoux et l'argilite COX montrant la précipitation d'aragonite au sein d'une vacuole (Vac.) ; f) Microphotographie MEB (BSE) de l'interface ciment/calcaire montrant l'altération du ciment selon des fronts parallèles à l'interface ; g) Microphotographie CL du calcaire de Lavoux sain avant expérience ; h) Microphotographie CL du calcaire de Lavoux à proximité de l'interface et après expérience montrant l'apparition d'une phase carbonatée de forte luminescence.....	250
Figure 117 : Assemblage de microphotographies CL de l'interface entre le ciment, l'argilite COX et le calcaire de Lavoux de l'échantillon issu de l'expérience MIR2	253
Figure 118 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage sur l'interface ciment/argilite/calcaire de l'échantillon issu de l'expérience MIR2	253
Figure 119 : Cartographie des spectres RAMAN au niveau de l'interface ciment/calcaire de l'échantillon issu de l'expérience MIR2. Le pic caractéristique de l'aragonite a été représenté en vert, celui de la calcite en rouge et celui du quartz en bleu	254
Figure 120 : Analyse chimique ICP-OES des échantillons de solution prélevés après la cure (7 jours), puis à 14, 22, 28 et 32 jours du début de l'expérience. Les concentrations en calcium, potassium, sodium silicium, magnésium, fer et manganèse ont été mesurées.....	255

Figure 121 : Interprétation des observations pétrographiques réalisées en cathodoluminescence de l'interface ciment/calcaire/argilite de l'échantillon issu de l'expérience MIR2. La zone Z1 correspond à la zone du ciment transformée en silice hydratée, Z2 est la zone du ciment carbonatée, et Z3 est la zone où le ciment est appauvri en portlandite. Les zones C1, C2 et C3 correspondent à des carbonates dont la luminescence est respectivement orangée, rouge et verte..... 257

Figure 122 : Schéma synthétique des différentes observations réalisées dans le cadre de ce travail. a) Schéma de l'interface Ciment/COX étudié dans le cadre des expériences Sandwichs ; b) Schéma de l'impact du gradient thermique sur la roche couverture COX étudié dans le cadre des expériences COTAGES ; c) Schéma de l'interface Ciment/Calcaire étudié dans le cadre des expériences MIRAGES ; d) Schéma de l'impact du gradient thermique sur la roche réservoir calcaire étudié dans le cadre des expériences COTAGES..... 276

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Nomenclature des principaux oxydes rencontrés en chimie cimentière (d'après Baron et Sauterey, 1982).....	48
Tableau 2: Composition chimique des éléments majeurs du calcaire de Lavoux en pourcentage massique obtenue par analyse ICP-OES. *Pour Al_2O_3 , MgO et TiO_2 , l'incertitude est <25%. (Sterpenich <i>et al.</i> , 2009).....	67
Tableau 3 : Composition chimique des éléments majeurs des argilites COX (COX1 & COX2) en pourcentage massique obtenue par analyse ICP-OES.....	69
Tableau 4 : Récapitulatif des paramètres appliqués pour les six expériences COTAGES. W/R : rapport massique eau/roche.....	72
Tableau 5 : Limite de détermination et incertitudes des analyses ICP pour les éléments traces et majeurs. La limite de détermination (LD) est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation. L'incertitude est calibrée sur 200 mg de d'échantillon préparé.....	76
Tableau 6 : Résultat des dosages calcimétriques en pourcentage massique réalisés sur les échantillons sain, 3 (zone chauffée) et 11 (zone non chauffée) issus de l'expérience 4.3.....	143
Tableau 7 : Résultats des analyses ICP-OES des éléments majeurs (exprimés en pourcentage massique), ICP-MS pour les éléments traces (exprimés en ppm massique), perte au feu, carbone organique et CO_2 total pour les échantillons sain (COX2), 3 (zone chauffée) et 11 (zone non chauffée) provenant de l'expérience 4.3. La précision est indiquée en pourcentage des valeurs obtenues.....	144
Tableau 8 : Résultat des dosages calcimétriques en pourcentage massique réalisés sur les échantillon sain, 4 (zone chauffée) et 7 (zone non chauffée) issus de l'expérience 4.2.....	152
Tableau 9 : Résultats des analyses ICP-OES des éléments majeurs, (exprimés en pourcentage massique), ICP-MS pour les éléments traces (exprimés en ppm massique), perte au feu, carbone organique et CO_2 total pour les échantillons sain (COX1), 4 (zone chauffée) et 7 (zone non chauffée) provenant de l'expérience 4.2. La précision est indiquée en pourcentage des valeurs obtenues.....	153
Tableau 10 : Constantes thermodynamiques, solubilité du CO_2 , pH, activité des ions en solution en fonction de la température et de la pression de CO_2 . Les constantes K22, K24 et K25 réfèrent respectivement aux équations 22, 24 et 25. Kw est la constante de dissociation de l'eau et Ks est le produit de solubilité de la calcite. Toutes les constantes thermodynamiques ont été calculées à l'aide de SUPCRT92 (Johnson <i>et al.</i> , 1992). La solubilité du CO_2 est donnée par Duan <i>et al.</i> (2003 & 2006) et a été calculée pour de l'eau pure.....	156
Tableau 11 : Evolution des paramètres pétrophysiques au cours des expériences 3.3 et 3.4B obtenues par analyses d'image/de volumes acquis en microtomographie RX. Ces valeurs correspondent aux variations des échantillons les plus représentatifs en termes de variations de masse (ech 6 et 3 pour l'exp 3.3 et ech 10 et 3 pour l'expérience 3.4B) par rapport aux échantillons sains.....	164
Tableau 12 : Mise en relation des mesures calcimétriques et des bilans de masse réalisés sur des échantillons provenant des expériences 4.2 et 4.3.....	166
Tableau 13 : Composition minéralogique du ciment utilisé dans le cadre des expériences SANDWICHES. (Wertz <i>et al.</i> , 2013).....	178
Tableau 14 : Récapitulatif des différentes conditions initiales testées lors des expériences SAND1aq.....	180

Tableau 15 : Récapitulatif des différentes conditions initiales testées lors des expériences SAND1sec	181
Tableau 16 : Tableau récapitulatif des prélèvements effectués lors de l'expérimentation et de l'évolution du ratio W/R associé. Le temps 0 a été défini à l'issue de l'étape de cure.....	183
Tableau 17 : Evolution des masses des échantillons vieillis au cours des expériences SAND1aq	187
Tableau 18 : Evolution des masses des échantillons vieillis au cours des expériences SAND1sec...	199
Tableau 19 : Evolution des masses des échantillons vieillis au cours de l'expérience SAND2	207
Tableau 20 : Pourcentages massique (Wt%) et atomique (At%) obtenus au MET des éléments composant la phase qui tapisse les micrites du calcaire de Lavoux au point d'injection ainsi que la partie supérieur du ciment.....	251

1.INTRODUCTION

1.1. Généralités

1.1.1. Le contexte climatique

La période actuelle (fin du XXe – début du XXIe siècle) est marquée par une préoccupation internationale sur le climat terrestre. Le rapport du GIEC (Groupe Intergouvernemental d'Expert sur l'Evolution du Climat) indique que la hausse des températures observée ces cinquante dernières années serait due à un forçage anthropique (Figure 1).

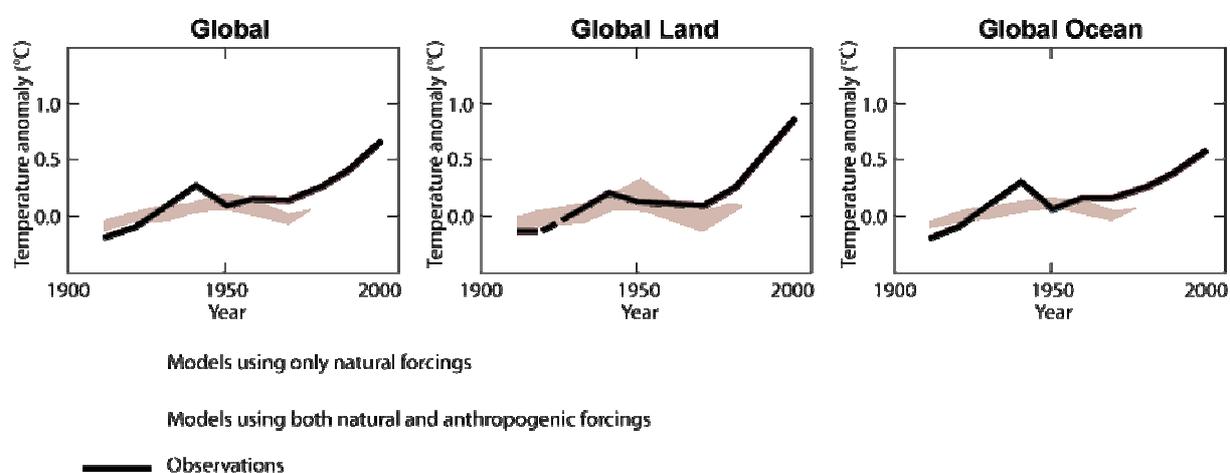


Figure 1 : Comparaison des changements de la température de surface observés à l'échelle globale et des températures données par les modèles climatiques (GIEC, 2007)

Sur cette figure, les lignes noires correspondent aux moyennes décennales des observations de température pour la période 1906-2005. Les bandes colorées en bleu représentent l'intervalle de confiance hautement significatif (risque inférieur à 5%) donné par 19 simulations incriminant 5 modèles climatiques n'utilisant que le forçage naturel, tandis que les bandes colorées en rose montrent le même intervalle de confiance, mais sur le résultat de 58 simulations réalisées par 14 modèles climatiques incluant le forçage naturel et le forçage anthropique (GIEC, 2007). La hausse des émissions des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, et plus particulièrement du CO₂ (hausse de 80% entre 1970 et 2004) provoquerait une hausse des températures terrestres (GIEC 2007). Des travaux mettent en évidence le lien existant entre CO₂ atmosphérique et température terrestre (Figure 2). En effet, l'étude des bulles d'air piégées dans les calottes glaciaires anciennes permettent d'estimer les climats du passé. Ces bulles enregistrent la composition atmosphérique au moment de leur piégeage, et leur analyse a permis de mettre en évidence une forte

corrélation entre la teneur en CO₂ atmosphérique et la température terrestre (Petit *et al.*, 1999).

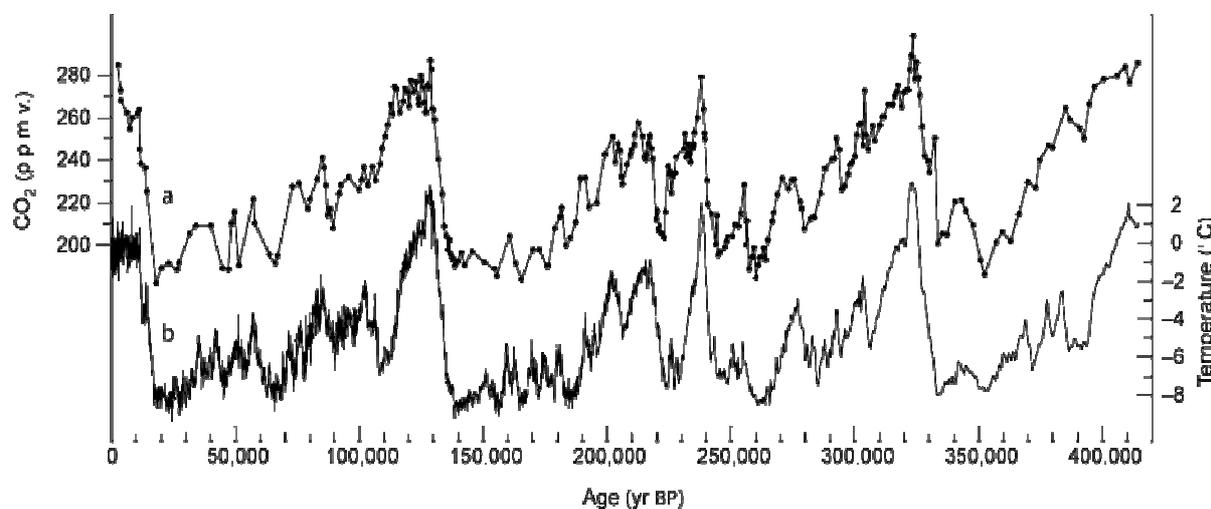


Figure 2 : Relation entre CO₂ et température obtenue par mesures isotopiques sur le carottage des glaces de Vostok, Antarctique (Petit *et al.*, 1999)

Pourtant, cette hypothèse ne fait pas l'unanimité au sein du monde scientifique. En effet, la part du forçage anthropique sur la hausse des températures n'est pas encore définie avec précision. Les travaux de Bucha & Bucha Jr., (1998), Le Mouël *et al.*, (2005), Courtillot *et al.*, (2007), par exemple, montrent que les variations du champ magnétique terrestre, peuvent induire une modification de l'intensité des flux cosmiques entrant dans l'atmosphère, ces faits ayant un impact non négligeable sur les variations des températures. D'après le courant de pensée "climato-sceptique", l'augmentation du CO₂ ne serait pas la cause, mais la conséquence des augmentations de température. Pourtant, de récents travaux montrent que l'augmentation du CO₂ atmosphérique est en grande partie responsable de la sortie du dernier âge glaciaire (il y a environ 18000 ans), puisque celle-ci précède la hausse des températures (Shakun *et al.*, 2012). Même si la communauté scientifique est en désaccord sur certains points, la réduction des émissions de GES (Gaz à Effet de Serre) est actuellement au centre de toutes les attentions. Les sommets politiques se multiplient mais les mesures concrètes tardent à voir le jour. En 1998, le protocole de Kyoto fixait un objectif de diminution des émissions de GES d'au moins 5% à l'horizon 2012 par rapport au niveau atteint en 1990. Le constat 14 ans plus tard est très mitigé, puisque la plupart des états ayant ratifié ce traité n'ont, au mieux, pas tenu leurs engagements, ou au pire, augmenté leurs émissions. Pourtant, même si le degré anthropique du réchauffement actuel n'est pas défini avec précision, le principe de précaution (article L. 110-1 du code de l'environnement)

impose la mise en place de stratégies visant à "*prévenir un risque de dommage grave et irréversible à l'environnement*". Une des solutions envisagée pour diminuer le rejet de CO₂ anthropique dans l'atmosphère est sa séquestration géologique.

1.1.2. Le stockage géologique de CO₂

Le stockage géologique consiste au captage du CO₂ à la sortie de gros émetteurs (métallurgie, cimenterie, centrale thermique etc...), puis à son acheminement par pipeline directement dans le réservoir géologique situé à grande profondeur. Afin que ce procédé soit réalisable, plusieurs conditions sont nécessaires (Bachu, 2008). Tout d'abord le réservoir hôte doit présenter un grand volume, pour permettre le stockage d'une grande quantité de gaz. Le réservoir doit également présenter une injectivité élevée, afin que le gaz puisse être injecté rapidement (les débits pouvant varier en fonction du type et du lieu de stockage entre 1 et 10 000 t/jour). Enfin, le réservoir doit être bien isolé de l'atmosphère afin de garantir le confinement à long terme du gaz injecté. Le stockage géologique est considéré comme réalisable puisque que la plupart des grands émetteurs mondiaux, comme les centrales thermiques par exemple, sont localisés à proximité d'un site de stockage potentiel (GIEC, 2005). Il existe trois types de stockage de CO₂ en fonction du réservoir considéré: les réservoirs en aquifères salins profonds, en veines de charbons non exploitées et en réservoirs pétroliers en fin d'exploitation (Figure 3).

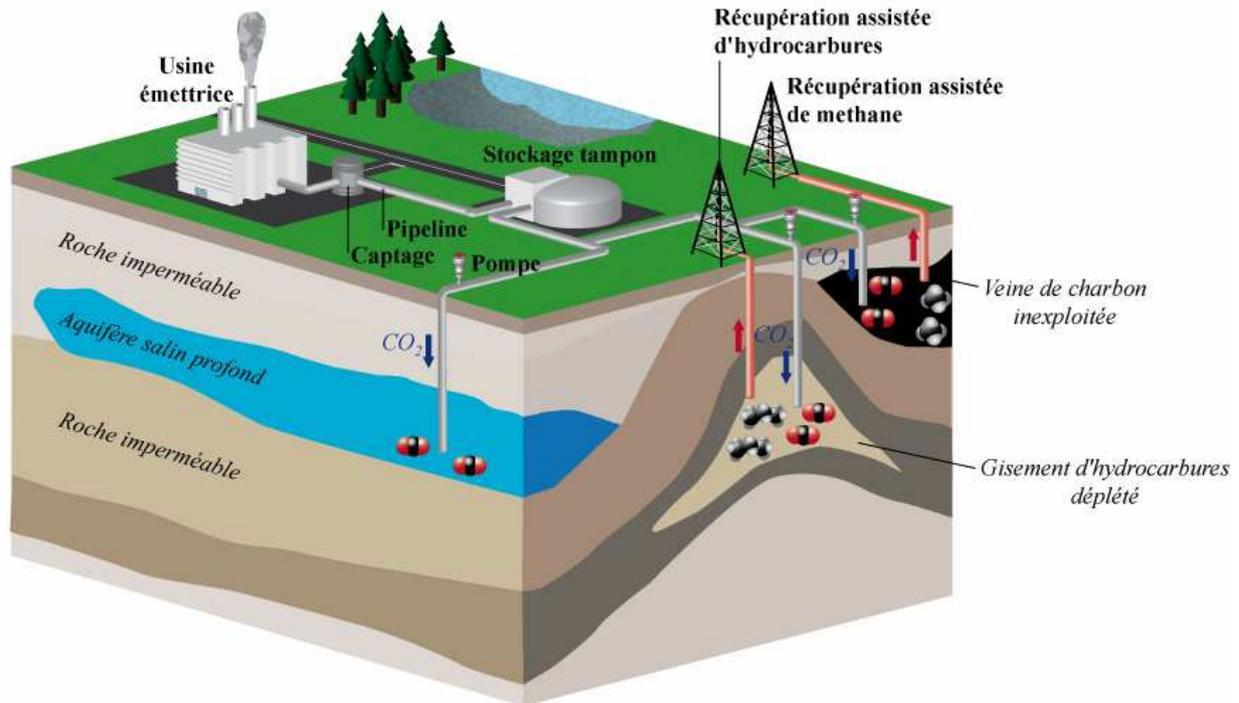


Figure 3 : Schéma synthétique des principaux types de stockage géologique de CO₂ (aquifère salin profond, veine de charbon inexploitée et gisement d'hydrocarbure déplété)

Les réservoirs d'hydrocarbures en fin d'exploitation sont de bons candidats car leur étanchéité vis-à-vis de l'atmosphère a été démontrée par le confinement des fluides pétroliers à l'échelle des temps géologiques (plusieurs millions d'années). D'autre part, la géométrie ainsi que les divers paramètres pétrophysiques associés à ce type de réservoir sont souvent bien connus car largement étudiés par les compagnies pétrolières. Le stockage de CO₂ dans ce type de réservoir peut également permettre la récupération assistée d'huiles lourdes, autrement inaccessibles (EOR pour Enhanced Oil Recovery). En effet, l'injection de CO₂ permet de diminuer la viscosité et donc d'améliorer la mobilité des huiles lourdes (Babadagli, 2003). La capacité totale de stockage dans ce type de réservoir est estimée entre 600 et 900 GtCO₂ (GIEC, 2005).

Les réservoirs de type aquifères salins profonds sont les plus répandus, et sont potentiellement les plus importants en terme de volume (estimés entre 1,000 et 10,000 GtCO₂, GIEC, 2005 ; Michael *et al.*, 2009). Le stockage y est fortement probable puisque les principaux émetteurs de CO₂ à l'échelle internationale sont situés à proximité d'un bassin sédimentaire où les conditions sont propices au confinement à long terme (Figure 4) (Bradshaw & Dance, 2005 ; GIEC, 2005).

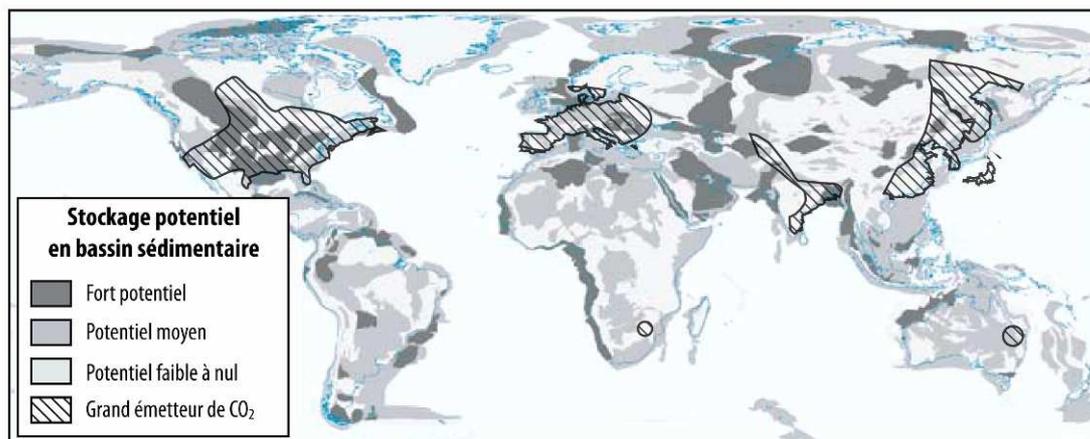


Figure 4 : Carte de localisation mondiale des principaux émetteurs de CO₂ ainsi que des bassins de stockage potentiels (modifié d'après GIEC, 2005)

Après injection dans le réservoir, le CO₂ subit différents types de piégeage (Figure 5). Jusqu'à une dizaine d'années après la fin de l'injection, le piégeage dominant est le piégeage structural. Le CO₂ est uniquement piégé par la taille, la forme et le type de réservoir. Très rapidement, le CO₂ se solubilise dans l'eau environnante, c'est le piégeage ionique. A long terme le CO₂ est remobilisé pour former des carbonates principalement de calcium (CaCO₃), c'est le piégeage minéral. La version 2005 du rapport du GIEC (GIEC, 2005) prévoit un temps de plus de 1000 ans après l'injection dans le cas d'un réservoir carbonaté, pour que 10% du CO₂ injecté soit piégé sous forme minérale (Figure 5). Gale, (2004), estime que 10 à 25% du CO₂ est piégé sous forme ionique et que 2 à 8% est piégé sous forme minérale 25 ans après la fin de l'injection.

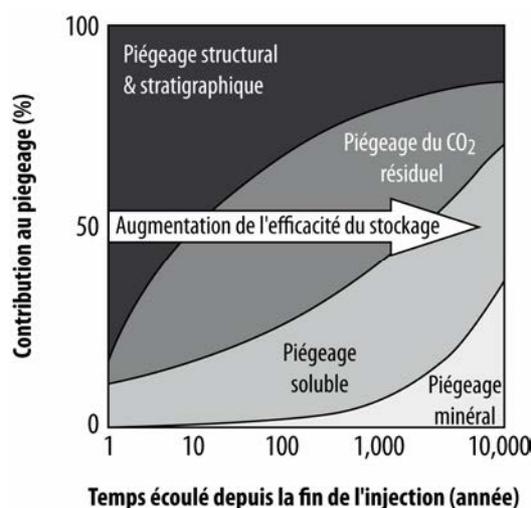


Figure 5 : Les différents types de piégeage et leurs proportions relatives en fonction du temps écoulé après la fin de l'injection (GIEC, 2005)

Le stockage en veines de charbon inexploitées est plus anecdotique car les volumes invoqués sont très faibles et estimés entre 3 et 200 GtCO₂ (GIEC, 2005). En outre, le piégeage du CO₂ dans les veines de charbon inexploitées est très différent de celui du stockage en aquifère salin et en réservoir d'hydrocarbures. En effet, les propriétés de sorption du charbon permettent le piégeage physique du CO₂. Ce type de stockage peut permettre la récupération de méthane (ECBMR pour Enhanced Coal Bed Methane Recovery ; Kronimus *et al.*, 2008 ; Nightingale *et al.*, 2009).

De nombreux sites pilotes voient le jour. Un organisme Ecossais (SCCS) a réuni sur un planisphère la totalité des sites de stockage de CO₂ actifs ou en projet dans le monde, en les classant par critère, notamment type de captage, financement, volume, débit, etc... (Figure 6). Cette figure montre l'état actuel des projets de stockage géologique de CO₂ en Europe occidentale. En France, par exemple, le projet pilote de Lacq (Pyrénées Atlantiques, Aquitaine) apparaît en bleu. Ce projet de récupération assistée porté par Total, prévoit de stocker 150 000 tonnes de CO₂ dans un réservoir de gaz en 2 ans d'injection et à 4500 m de profondeur (total.com). Un projet Pilote d'injection de CO₂ en aquifère salin est en cours dans la Mer du Nord, en Norvège, au niveau de la plate forme offshore de Sleipner. L'injection, débutée en 1996, est réalisée selon un débit d'un million de tonnes par an (Torp & Gale, 2004). Le CO₂ est injecté à 1000m de profondeur, dans la Formation d'Utsira (Miocène). Cette formation, d'une épaisseur d'environ 300m au centre est majoritairement composée de grès. De 1996 à 2009, ce sont près de 10 millions de tonnes de CO₂ qui y ont été stockés (Hermanrud *et al.*, 2009). Le volume total de CO₂ stocké est estimé à 20 millions de tonnes (Michael *et al.*, 2009[2]).

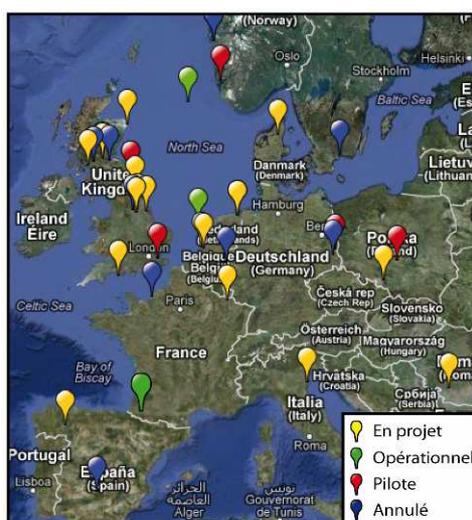


Figure 6 : Représentation cartographique des différents sites de stockage géologique de CO₂ en Europe occidentale selon leur état actuel. (<http://www.sccs.org.uk>)

Afin d'appréhender le comportement du fluide injecté, il est important de comprendre le comportement du milieu poreux et d'une manière plus générale la manière dont vas se comporter le fluide dand un tel milieu.

1.2. Le transport en milieu poreux

Le milieu poreux, au sens large du terme, définit tout ce qui est composé d'une matrice solide et d'un espace poral. Cette définition, en excluant la notion d'échelle spatiale permet d'intégrer au sein des milieux poreux la plupart des roches et matériaux présents sur Terre. En géologie, l'espace poral est bien souvent comblé par des fluides (aqueux ou gazeux) à l'équilibre ou non avec la matrice solide. En dehors de l'état d'équilibre, le milieu poreux fait donc l'objet de transports et de transferts de diverses natures (chimique, thermique, électrique et mécanique). Dans le cadre de cette thèse et du stockage géologique du CO₂ en général, les mécanismes de transport et de transfert les plus courants sont le transport par écoulement et par diffusion mais également le transfert thermique par conduction.

Écoulement en milieu poreux : Lois de Stokes et de Darcy

Dans les milieux géologiques, les écoulements en milieu poreux d'un fluide visqueux sont résumés par l'équation de Stokes (Eq. 1, d'après Daïan, 2012):

$$(Eq. 1) \quad \mu \Delta \vec{v} = \vec{\nabla} P - \vec{F}$$

Cette équation met en relation la vitesse d'écoulement du fluide \vec{v} avec la viscosité du fluide μ , le gradient de pression $\vec{\nabla} P$ et les forces de champ (généralement la gravité) \vec{F}_{ch} . Cette expression simplifiée peut être utilisée en présence d'un fluide Newtonien (proportionnalité entre vitesse de déformation et force appliquée) incompressible (volume constant et indépendant de la pression externe) et à faible nombre de Reynolds (forces inertielles négligeables, $0,1 < Re < 1$). Le critère inertiel ne peut toutefois pas toujours être négligé dans les milieux géologiques présentant une distribution de taille de pore trop large. C'est pour cette raison que pour caractériser l'écoulement dans ce type de milieu, il est préférable d'utiliser la loi empirique de Darcy. (Eq. 2 ; Darcy, 1856):

$$(Eq. 2) \quad Q = K \frac{\nabla \bar{P}}{l}$$

Le débit volumique Q dépend de la perméabilité K du milieu d'un échantillon de longueur l et de section S , ainsi que de la différence de pression $\nabla \bar{P}$.

L'écoulement est un paramètre important dans le transport des particules en milieu poreux. Il est responsable des transferts dits "dispersifs", par opposition au transport diffusif, qui est, quant à lui, indépendant des mouvements du fluide.

Le transport par diffusion

Le transport par diffusion désigne l'homogénéisation chimique d'un système présentant un gradient de concentration. La diffusion se produit par la migration des constituants d'un milieu fortement concentré vers un milieu de concentration plus faible. Ce type de transport est gouverné par la première loi de Fick. Cette loi énonce que le vecteur densité de courant de particules \vec{j}_A d'une espèce A est proportionnel au gradient de concentration $\nabla \bar{C}$ et au coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce A dans un milieu B D_{AB} (Eq. 3).

$$(Eq. 3) \quad \vec{j}_A = -D_{AB} \cdot \nabla \bar{C}$$

Transfert de chaleur

Le milieu poreux peut également faire l'objet de transfert de chaleur. Dans un solide ou un fluide immobile, le transfert de chaleur se fait par conduction. Il s'agit d'un transfert d'énergie d'agitation moléculaire par contact entre les molécules. L'agitation moléculaire étant proportionnelle à la température, le transfert se produit donc vers les milieux déficitaires (température plus faible). La densité de ce flux d'énergie \vec{q} s'exprime selon la loi de Fourier (Eq. 4):

$$(Eq. 4) \quad \vec{q} = -\lambda \nabla T$$

Selon cette expression, q dépend de la conductivité thermique λ du matériau et du gradient thermique ∇T . La conduction affecte toutes les phases présentes, qu'elles soient solides (matrice rocheuse) ou liquides (fluide poral). En revanche, la convection, qui est un second type de transfert d'énergie d'agitation, ne concerne que les fluides. L'instauration de

différences thermiques au sein d'un fluide déformable implique la mise en place d'une instabilité gravitaire à l'intérieur due à des différences de densité. Ce type de transfert provoque le mouvement du fluide selon des cellules dites "de convection". Le flux thermique surfacique j_{cc} s'exprime selon la loi de Newton (Eq. 5):

$$(Eq. 5) \quad j_{cc} = hS(TS - T_e)$$

Cette loi permet de calculer le flux de chaleur en conduction en fonction de la température d'écoulement T_e se produisant autour d'une structure de surface S à température uniforme TS et d'un coefficient d'échange convectif h .

Ces processus de base vont être à l'origine de phénomènes complexes et couplés dans le cadre du stockage géologique de CO_2 . En effet, l'injection d'un fluide dans un réservoir génère un déséquilibre physico-chimique et thermique. Il est indispensable de définir et si possible de quantifier les processus qui vont conduire à l'équilibre afin de prévoir les évolutions du stockage à long terme.

1.3. Le devenir du CO_2 après injection

Les différentes phases du CO_2

Il est admis que le CO_2 doit être stocké dans un état dit "supercritique". Dans cet état, le fluide présente une densité proche de celle d'un liquide, et une diffusivité proche de celle d'un gaz. Cela permet au fluide de diffuser rapidement dans le réservoir mais également d'en stocker de plus grandes quantités qu'en phase gazeuse pure. Pour le CO_2 , plusieurs travaux identifient le point supercritique à environ 31°C et 74 bar (Figure 7).

A température donnée, le CO_2 à l'état supercritique présente donc un volume molaire plus faible qu'à l'état gazeux (Figure 8). Sur cette figure, il apparaît clairement qu'à une température donnée, le volume molaire du CO_2 diminue à mesure que la pression augmente. Par exemple, à l'isotherme critique (31°C), le volume molaire du CO_2 est d'environ 0,36 L.mol⁻¹ à une pression de 50 bar, tandis qu'il est de 0,06 L.mol⁻¹ à une pression de 100 bar. Ce graphique montre également que le volume molaire augmente avec la température. Ainsi, à une pression de 70 bar par exemple, le volume molaire du CO_2 est de 0,18, 0,26 et 0,38 L.mol⁻¹ respectivement à des températures de 31, 50 et 100°C.

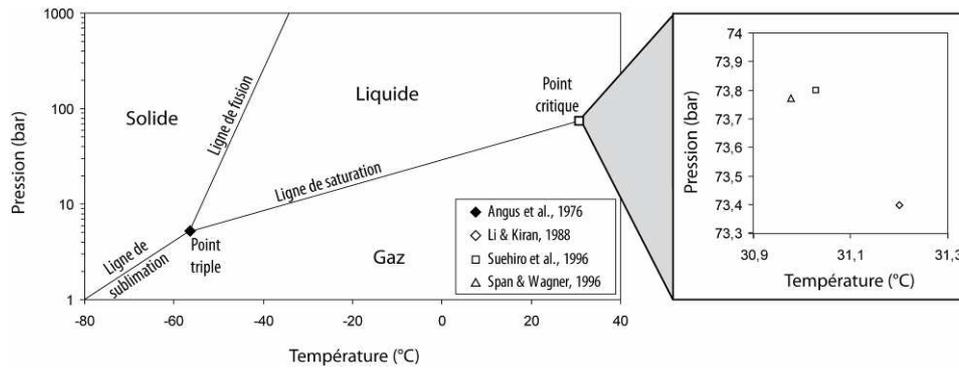


Figure 7 : Diagramme de phase du CO_2 et localisation du point critique mesuré expérimentalement par plusieurs auteurs (Angus *et al.*, 1976 ; Li & Kiran, 1988 ; Suehiro *et al.*, 1996 ; Span & Wagner, 1996)

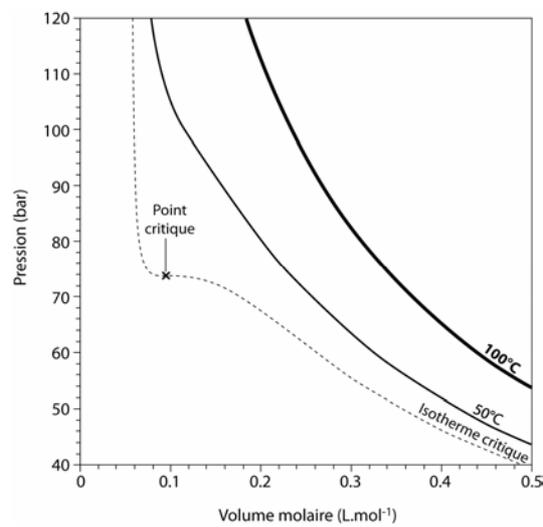


Figure 8 : Diagramme simplifié Pression – Volume molaire du CO_2 (modifié d'après Marini, 2007 ; données d'après Lemmon *et al.*, 2003)

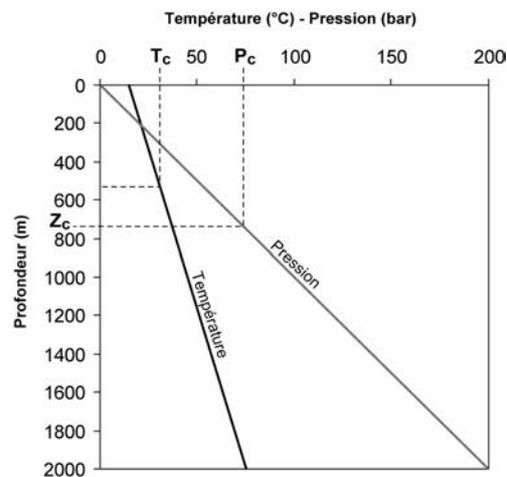


Figure 9 : Evolution de la pression et de la température en fonction de la profondeur. Détermination de la profondeur minimum (Z_c) pour que le CO_2 stocké soit à l'état supercritique

En supposant une température de surface terrestre à 15°C, un gradient géothermique moyen de 30°C.km⁻¹, et un gradient de pression hydrostatique de 100 bar.km⁻¹, il est possible de déterminer la profondeur minimum (Zc) au delà de laquelle le CO₂ sera toujours à l'état supercritique (Figure 9).

Ce graphique montre que les conditions de pression critique (Pc) et de température critique (Tc) sont réunies à une profondeur proche de 800 m. C'est la profondeur minimum retenue dans le cadre de la séquestration géologique du CO₂.

Solubilité du CO₂

Pour définir la quantité de CO₂ dissous dans le système, il est nécessaire de considérer la pression, la température et la salinité (Figure 10).

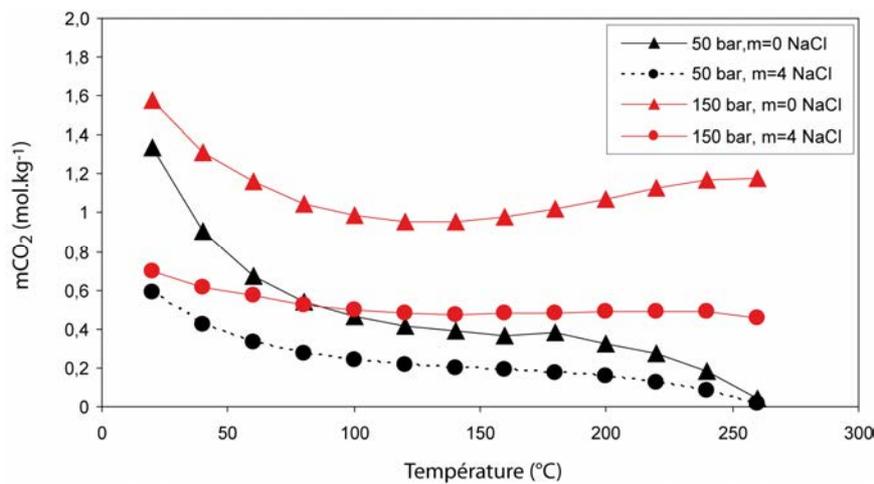


Figure 10 : Solubilité du CO₂ dans l'eau pure et salée ($m=4 \text{ mol.Kg}^{-1}$) en fonction de la température pour des pressions de 50 et 150 bar (données d'après Duan & Sun, 2003)

Cette figure montre qu'à une température donnée, la solubilité du CO₂ augmente avec la pression. Par exemple, à 100°C dans l'eau pure ($m\text{NaCl}=0 \text{ mol.Kg}^{-1}$), la molalité du CO₂ est de 0,46 mol.Kg⁻¹ à 50 bar et de 0,98 à 150 bar. Dans l'eau salée ($m\text{NaCl}=4 \text{ mol.Kg}^{-1}$), ces valeurs passent respectivement à 0,24 mol.Kg⁻¹ et 0,50 mol.Kg⁻¹ (à 50 et 150bar), indiquant que la solubilité du CO₂ diminue lorsque la salinité augmente. Ce phénomène est appelé le salting out effect (Ellis & Golding, 1963 ; Weiss, 1974 ; Schumpe, 1993).

La spéciation du CO₂

La spéciation du CO₂ en phase aqueuse (Eq. 6) se fait sous trois formes (CO_{2(aq)}, HCO₃⁻, et CO₃²⁻) et est dépendante du pH (Figure 11).

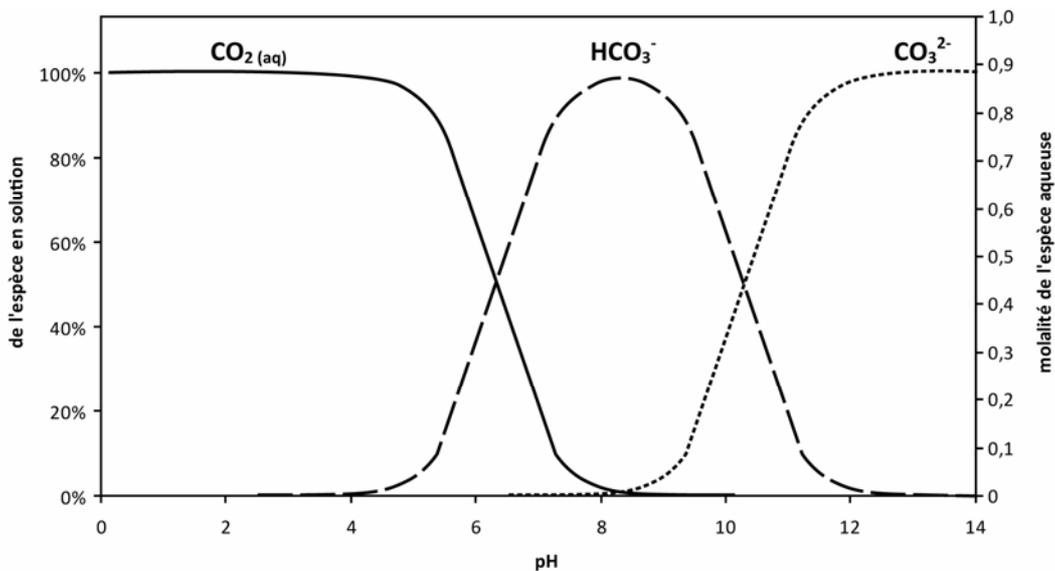
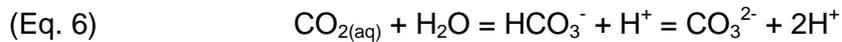


Figure 11 : Diagramme de spéciation du CO₂ en phase aqueuse à 80°C et 100 bar, molalité égale à la solubilité totale en eau pure dans ces conditions (données d'après SUPCRT92, Johnson *et al.*, 1992)

Dans ces conditions de pression et de température (80°C, 100 bar), le CO_{2(aq)} est l'espèce prédominante pour des pH inférieur à 6,5. A des gammes de pH comprises entre 6,5 et 10,5 c'est HCO₃⁻ qui prédomine. Pour les pH très basique (>10), c'est le CO₃²⁻ qui est dominant dans la solution.

L'évolution du panache après injection

Après l'injection du CO₂, une proportion reste en phase supercritique, et une partie se solubilise dans les eaux de formation pour donner un mélange CO₂-H₂O. La partie supercritique forme un panache dont l'évolution avec le temps peut être modélisée numériquement (Figure 12).

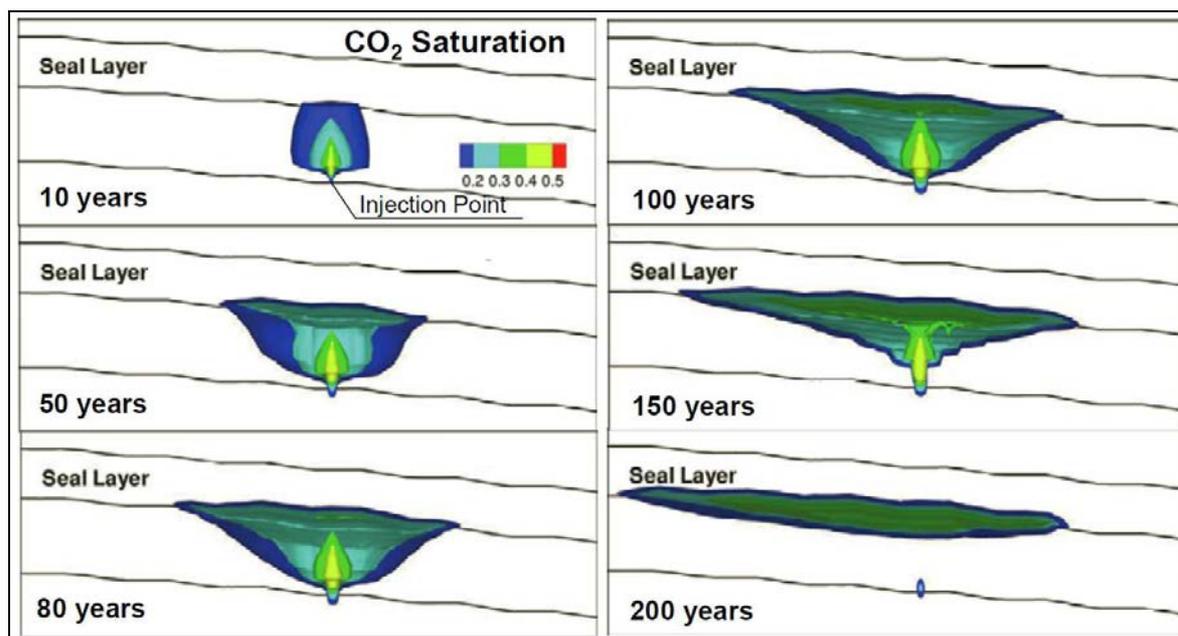


Figure 12: Modèle numérique de l'évolution de la saturation en $\text{CO}_{2(g)}$ jusqu'à 200 ans après injection (Yamamoto *et al.*, 2009)

Cette figure montre les résultats d'une simulation numérique sur l'évolution du panache jusqu'à 200 ans après l'injection dans une formation gréseuse de la baie de Tokyo, Japon. Cette simulation révèle une saturation en CO_2 élevée à proximité du point d'injection 10 ans après l'injection, puis une élévation du panache de CO_2 se traduisant par des saturations plus fortes sous la roche couverture imperméable. Après un certain temps (ici 200 ans environ), il est supposé que la totalité du CO_2 a migré pour se concentrer uniquement sous la roche couverture. Dans ces conditions, la saturation en $\text{CO}_{2(g)}$ au niveau du puits d'injection est égale à la saturation initiale avant injection.

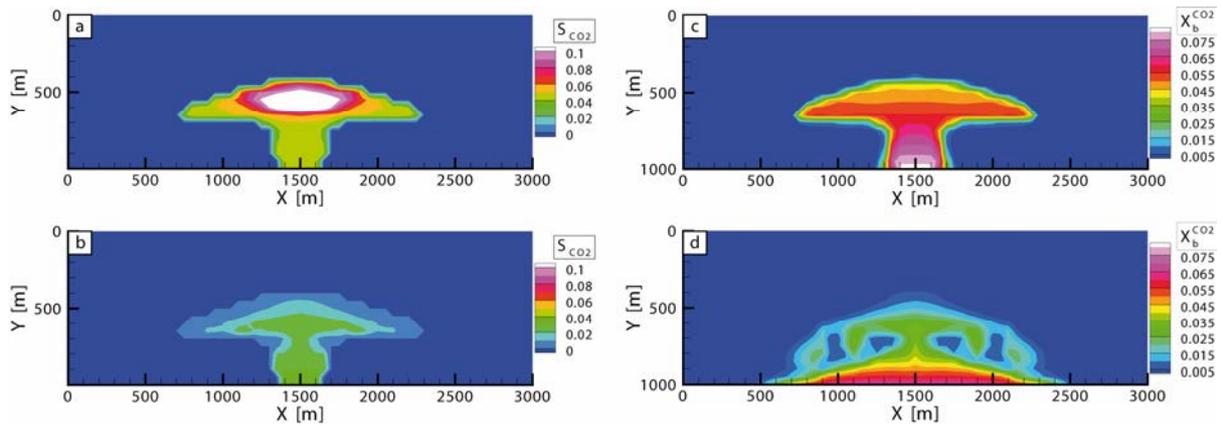
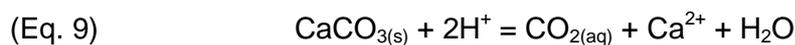
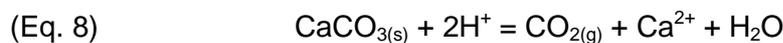


Figure 13 : Modélisation numérique de la saturation en $\text{CO}_{2(g)}$ (a) 1 an et (b) 50 ans après l'injection. Fraction massique de $\text{CO}_{2(aq)}$ dans l'eau de formation (c) 1 an et (d) 50 ans après l'injection (D'après Bielinski, 2007)

La concentration locale en $\text{CO}_{2(aq)}$ dans les eaux de formation forme également un panache. A des temps proches de l'injection ($t=1$ an), le CO_2 dissous et le panache de CO_2 gaz sont relativement proches géographiquement (Figure 13a & c). En revanche, la densification de la solution par solubilisation du CO_2 peut provoquer des écoulements gravitaires, et donc une migration de fluides enrichis en $\text{CO}_{2(aq)}$ en direction de la partie plus profonde du réservoir (Figure 13b & d). Comme il a été décrit précédemment, la solubilisation du CO_2 provoque une acidification du milieu et une baisse du pH (Eq. 6). Cette baisse est proportionnelle à la quantité de CO_2 dissous, mais également à la capacité du système eau/roche à tamponner cette acidification. En présence de carbonates pouvant se dissoudre rapidement (comme la calcite par exemple), il est possible d'amortir la diminution du pH. Dans une étude expérimentale réalisée en présence d'une roche composé à 98% de calcite, de CO_2 et d'une solution aqueuse, le pH semble tamponné à 4.8 après 1 mois de vieillissement en batch à 150 bar et 80°C (Sterpenich *et al.*, 2009). La dissolution de la calcite peut s'exprimer ainsi (Eq. 7, Eq. 8 et Eq. 9):



L'effet tampon de la précipitation des carbonates sur le pH peut être résumé en un diagramme de séquence simplifié (Figure 14).

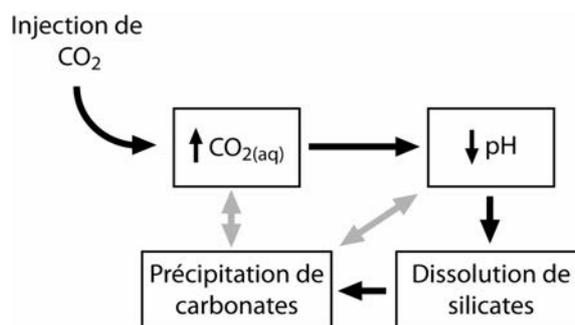


Figure 14 : Cycle menant à la précipitation de carbonates depuis l'augmentation de la concentration en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Les flèches grises indiquent que la stabilité de la phase carbonatée est fortement corrélée à la concentration en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et au pH (modifié d'après Hellevang, 2009)

Dans le cadre d'un stockage de CO_2 , il faut donc s'attendre à une compétition entre d'une part l'effet acide (diminution du pH) provoqué par l'injection du CO_2 et sa spéciation en acide carbonique, et d'autre part l'augmentation du pH par la dissolution des minéraux silicatés et la précipitation de minéraux carbonatés. Dans le but de maîtriser et d'anticiper l'évolution de tels sites, il est impératif de cerner la réactivité des phases minérales qui peuvent être amenées à réagir avec le CO_2 .

1.4. Réactivité minérale en présence de CO_2

Précipitation/Dissolution : Généralités

La précipitation d'une phase solide se produit en deux étapes : la nucléation puis la croissance cristalline. La nucléation est qualifiée d'homogène si le nucleus se forme dans la solution, et d'hétérogène si le nucleus se forme à la surface d'un solide. Dans un système, la nucléation et la croissance cristalline sont en compétition. A de fort degré de sursaturation, la nucléation peut se produire plus rapidement et ainsi consommer la plupart de la matière dissoute en solution. A des degrés de sursaturation plus faibles, la nucléation est moins rapide et la matière en solution peut être davantage consommée par la croissance cristalline, provoquant ainsi la précipitation de cristaux de taille importante. La dissolution d'un solide se produit lorsque la solution est sous-saturée vis-à-vis de ce solide. La vitesse de dissolution d'un solide dépend des mêmes paramètres que ceux invoqués dans la vitesse de précipitation (vitesse de transport et vitesse des réactions).

Dans le cadre du stockage géologique du CO_2 , les minéraux susceptibles de subir des phénomènes de précipitation/dissolution sont ceux qui composent la roche réservoir (silicoclastique ou carbonatée), le ciment du puits et la roche couverture.

Réactivité des carbonates

Le bloc CO_3 est l'unité fondamentale de construction d'un minéral carbonaté. Il s'agit d'un triangle équilatéral formé par trois atomes d'oxygène aux coins et d'un atome de carbone au centre. Dans les 30 espèces minérales carbonatées, l'angle O-C-O moyen est proche de 120° (Zenmann, 1981). Dans un système $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, les phases minérales majoritaires sont la calcite, l'aragonite, la vatérite, la monohydrocalcite et la portlandite. L'aragonite et la vatérite sont des polymorphes naturels de la calcite. L'aragonite est peu rencontrée car à 25°C , cette phase n'est stable qu'à des pressions supérieures à 3000 bar (Boettcher et Wyllie, 1968) et est donc métastable à pression et température ambiante. L'occurrence de la vatérite dans le milieu naturel est également limitée, puisque cette phase est principalement rencontrée dans la cicatrisation de coquilles fracturées de certains gastéropodes (Carlson, 1990). Cette phase a toutefois été observée dans la matrice cimentaire carbonatée par l'injection de CO_2 durant 30 ans dans l'unité SACROC (Texas, USA) dans le cadre d'une EOR (Carey *et al.*, 2007). La monohydrocalcite est également peu rencontrée dans le milieu naturel, elle a été identifiée dans des lacs situés en Antarctique (Sonnenfeld, 1984). En négligeant toutes ces phases minoritaires, il reste, dans un système $\text{CaO-H}_2\text{O-CO}_2$, uniquement la calcite (CaCO_3) et la portlandite (Ca(OH)_2) dont l'équilibre des phases pures dans un milieu pur dépend de la fugacité de CO_2 (Figure 15). La portlandite est stable à des conditions de faibles fugacité de CO_2 (inférieure à 10^{-14} bar à 10°C et inférieure à 10^{-8} bar à 120°C).

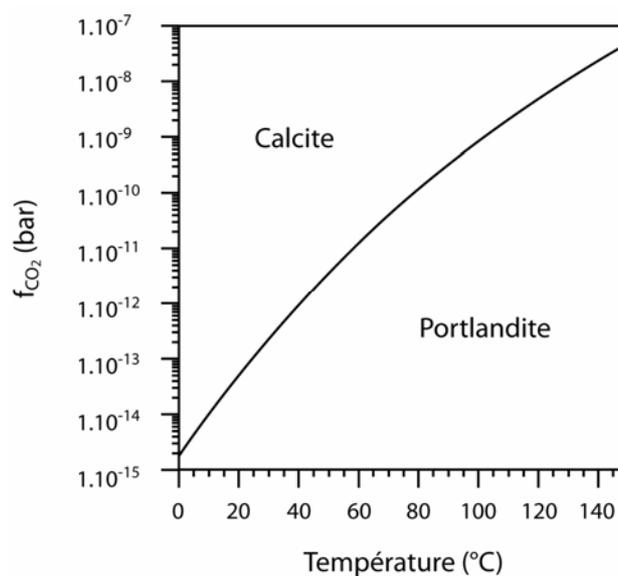


Figure 15 : Diagramme de stabilité des espèces minérales dans un système $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ de 0 à 150°C à une pression de 1,013 bar (Marini, 2007)

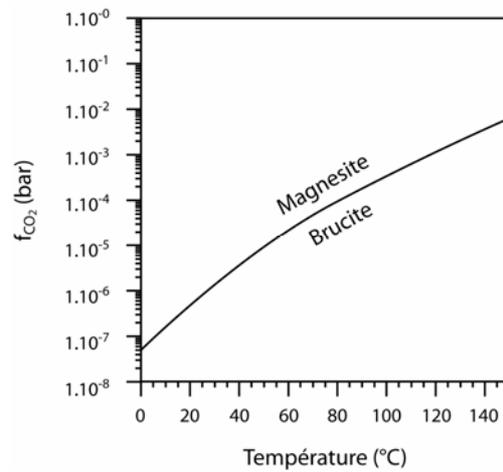


Figure 16 : Diagramme de stabilité des espèces minérales dans un système MgO-CO₂-H₂O de 0 à 150°C à une pression de 1,013 bar (Marini, 2007)

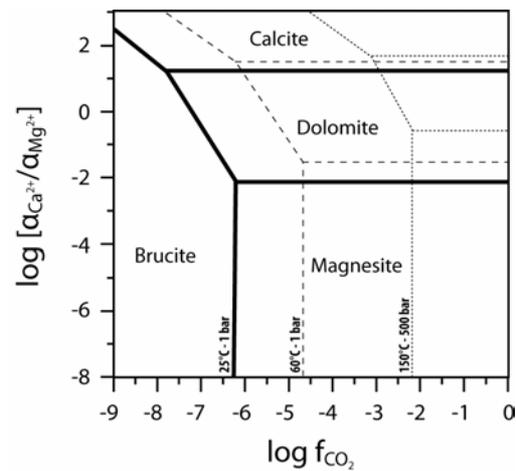


Figure 17 : Diagramme de stabilité des espèces minérales dans un système CaO-MgO-CO₂-H₂O (calcite, dolomite, magnésite et brucite) à 25°C – 1 bar, 60°C – 1 bar et 120°C – 500 bar (Marini, 2007)

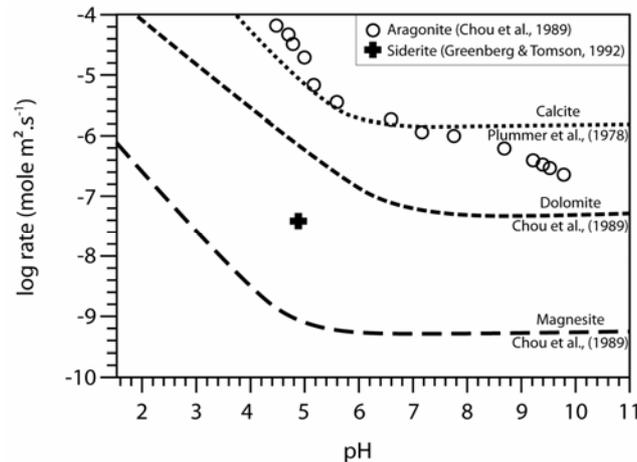


Figure 18 : Taux de dissolution (logarithme) des principaux carbonates à 25°C en fonction du pH (modifié d'après Marini, 2007)

Les conditions de stabilité de la portlandite sont rarement atteintes dans les milieux naturels, ce qui implique que la calcite est un minéral très répandu, contrairement à la portlandite. Dans un système $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, les phases minérales sont la brucite (hydroxyde de magnésium), la magnésite, la nesquehonite et la lansfordite (carbonates magnésiens), ainsi que l'artinite et l'hydromagnésite (hydroxyde de carbonates magnésiens). Dans le milieu naturel, la magnésite (MgCO_3) et la brucite (Mg(OH)_2) sont les phases les plus fréquemment rencontrées. Leur stabilité dépend de la fugacité de CO_2 (Figure 16).

Dans un système complexe $\text{CaO-MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, la stabilité des espèces minérales dépend de l'activité du calcium, du magnésium, et de la fugacité de CO_2 (Figure 17).

A de faibles fugacités de CO_2 , seule la brucite est présente, lorsque la fugacité de CO_2 augmente, les conditions sont favorables à la stabilité des espèces carbonatées (calcite, dolomite et magnésite). La calcite est stable à de faible activité de Mg. En effet, lorsque l'activité de Ca^{2+} diminue à la faveur de celle de Mg^{2+} , il est possible de former de la dolomite, puis de la magnésite, cette dernière étant la seule phase stable à de fortes activités de Mg^{2+} . La vitesse de dissolution des différents carbonates dépend de leur nature et de l'acidité du milieu (Figure 18). L'aragonite et la calcite présentent une dépendance au pH très similaire et sont les phases qui se dissolvent le plus rapidement. Puis, dans l'ordre décroissant de la vitesse de dissolution se trouvent la dolomite, la sidérite puis la magnésite.

Les vitesses de dissolution en fonction du pH sont également influencées par la pression partielle de CO_2 , le degré de saturation et les ions en solution. Les réactions de dissolution des minéraux carbonatés sont reportées en annexe (Annexe A).

Réactivité de la roche réservoir carbonatée

De nombreux travaux ont porté sur la réactivité des roches carbonatées (principalement des roches réservoirs) et les résultats sont relativement contrastés. Sterpenich *et al.*, (2009), ont réalisé des expérimentations en batch sur des échantillons de calcaire oolithique en présence de CO₂ supercritique (80°C, 150 bar). Les résultats ont mis en évidence une légère dissolution de la calcite mais non couplée à des variations significatives des propriétés pétrophysiques initiales. Luquot et Gouze, (2009), ont réalisé des expériences de percolation d'un fluide enrichi en CO₂ au travers de cylindres de roches carbonatées, et dans des conditions de pression et de température proches des conditions de stockage géologique (100°C, 100 bar). Les résultats mettent en évidence une augmentation de la porosité et de la perméabilité. Rosenbauer *et al.*, (2005), Le Guen *et al.*, 2007, Grgic, (2011) ; ont obtenu des résultats similaires. Ces travaux montrent que la circulation d'un fluide enrichi en CO₂ est très agressive sur les roches carbonatées et provoque une dissolution locale en suivant des drains de circulations préférentielles (zones de porosité et perméabilité plus élevées comme les fractures par exemple). Les études expérimentales montrent qu'en l'absence de transport, le système atteint très rapidement un équilibre provoquant ainsi une altération très limitée des carbonates (Sterpenich *et al.*, 2009 ; Grgic, 2011). André *et al.*, (2007), ont modélisé numériquement l'injection d'un fluide saturé en CO₂ dans une roche carbonatée, ils montrent une forte dissolution de carbonates associée à une augmentation de porosité de 90% de la valeur initiale, appuyant ainsi les résultats obtenus en expérimental. Wilke *et al.*, 2012 ; montrent par le biais d'expériences batchs que la présence d'impuretés (SO₂ et NO₂) dans le gaz injecté favorise la dissolution des phases carbonatées en acidifiant d'avantage le milieu par la formation d'acide sulfurique (H₂SO₄) et nitrique (HNO₃).

Réactivité des silicates

Les minéraux silicatés sont formés d'un assemblage tridimensionnel principalement composé de tétraèdres (T) de SiO₄ reliés entre eux auquel s'ajoute d'autres éléments dont les plus fréquemment rencontrés sont l'aluminium, le magnésium, le fer, le calcium, le potassium, le sodium et le manganèse. Chaque atome d'oxygène est entouré de deux atomes de silicium, et chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène. L'agencement atomique de base est le même pour tous les silicates, mais différentes structures cristallines autorisent la formation de polymorphes stables dans le milieu naturel. Selon la disposition des tétraèdres, les silicates peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction du nombre de sommets que partagent les tétraèdres (classification de Machatski-Bragg). Les tectosilicates (tous les sommets en commun) regroupent le quartz, la tridymite, la cristobalite, les feldspaths, les feldspathoïdes, les zéolites et les scapolites. Les phyllosilicates (trois sommets en commun) regroupent les chlorites, micas, talc, pyrophyllite,

serpentine et kaolinite (Cf. Partie "Réactivité des minéraux argileux"). Les inosilicates (association en chaînes) regroupent pyroxènes, amphiboles, pyroxénoïdes, et amphiboloïdes. Les cyclosilicates (anneaux de 3, 4 ou 6 tétraèdres) regroupent tourmaline, béryl, cordiérite et diopside. Les sorosilicates (groupe $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$) regroupent épidotes, mélanite, thortveitite et hémimorphite. Les nésosilicates et nésosubsilicates (association tétraèdre-polyèdres) regroupent zircon, olivines, grenats, disthène, andalousite, sillimanite, staurotite, topaze, et sphène.

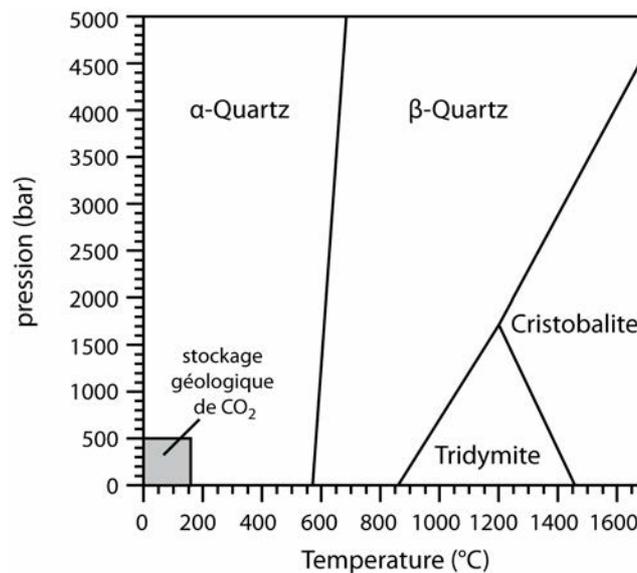


Figure 19 : Diagramme de phase d'un système monadique SiO_2 présentant les domaines de stabilité du quartz, de la tridymite et de la cristobalite (Marini, 2007)

A de faibles pressions, les polymorphes de la silice stables sont le quartz, la tridymite, et la cristobalite. Le quartz et la cristobalite présentent une morphologie différente à basse et haute température (respectivement α et β , Deer *et al.*, 1992). Pour la tridymite, sept phases différentes ont été décrites (Pryde & Dove, 1998). Dans les conditions propices au stockage géologique de CO_2 , la seule phase stable est le α -quartz (Figure 19).

Réactivité de la roche réservoir silicoclastique

Comparativement aux carbonates, les études sur les silicates en conditions de stockage géologique de CO_2 montrent une réactivité moindre (Assayag *et al.*, 2009 ; Wilke *et al.*, 2012). Bertier *et al.*, (2006), ont mis en évidence par le biais d'expériences batch (150 bar, 80 $^{\circ}\text{C}$) la dissolution de silicates alumineux dans une roche gréseuse (Westphalien, NE Belgique) en présence d'un fluide enrichi en CO_2 . Cette dissolution s'accompagne d'une précipitation argileuse (illites/smectites). Il est également possible qu'en présence d'ion

sodium, les feldspaths potassiques réagissent pour former de la dawsonite (Eq. 10 ; Johnson *et al.*, 2001 ; Zerai *et al.*, 2006). D'autres feldspaths comme l'albite peuvent également subir une réaction de carbonatation et former de la dawsonite (Eq. 11; Marini, 2007).



Réactivité des minéraux argileux (phyllosilicates)

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (substitution de Si par Al dans les tétraèdres), appartenant au groupe des phyllosilicates. Le groupe des phyllosilicates comprend les minéraux dont la structure est un empilement de feuillets tétraédriques (T) et octaédriques (O). Le tétraèdre SiO_4 est l'unité de base des silicates et a été décrit précédemment. L'octaèdre est composé, quant à lui, de groupement hydroxyles OH emprisonnant des cations tels Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . Les différentes couches se combinent par la mise en commun d'atomes d'oxygène pour former un empilement caractéristique des phyllosilicates. Il existe trois groupes de minéraux en fonction de l'arrangement des feuillets (Milot, 1964 ; Velde, 1985).

Le premier arrangement est du type T-O et correspond à l'association d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. La kaolinite, de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ est le minéral argileux le plus commun appartenant à ce groupe. Sa distance basale (épaisseur caractéristique) est de 7,37 Å (Figure 20). Les minéraux de la famille des serpentines ou des septechlorites présentent une composition très proche de la kaolinite. Ils sont formés par la substitution de l'ion Al^{3+} dans la couche octaédrique par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} .

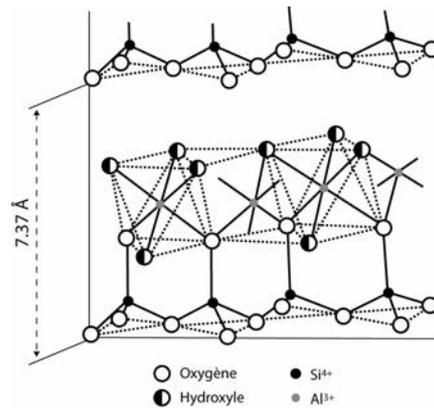


Figure 20 : Représentation schématique de la structure cristalline de la kaolinite (Hu *et al.*, 2003)

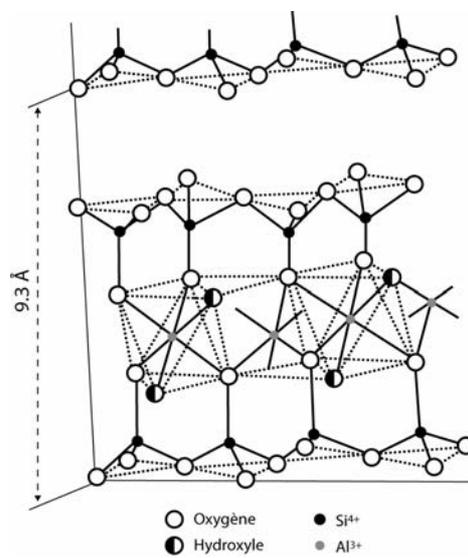


Figure 21 : Représentation schématique de la structure cristalline de la pyrophyllite (Hu *et al.*, 2003)

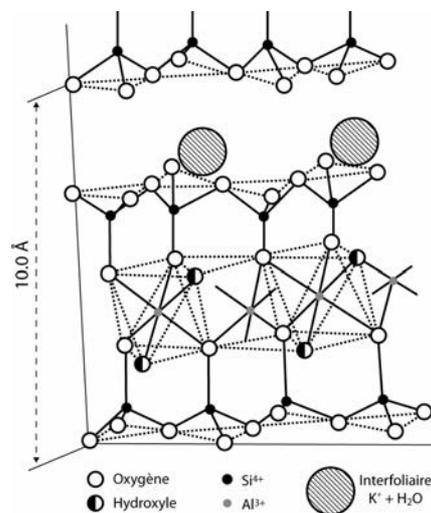


Figure 22: Représentation schématique de la structure cristalline de l'illite (Hu *et al.*, 2003)

Le second arrangement est du type T-O-T et correspond à une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. La distance basale caractéristique sans interfoliaire est de 9,2 à 9,3 Å (pyrophyllite, talc, Figure 21). Toutefois, l'incorporation de cations en position interfoliaire fait varier cette distance à environ 10 Å (micas) jusqu'à 14-15 Å (vermiculites, smectites). Les smectites sont caractérisées par des remplacements dans les couches O et T qui autorisent l'incorporation de cations tels le Ca^{2+} et le Na^+ . Dans ce groupe des smectites, il est possible de distinguer plusieurs minéraux de compositions différentes :

La montmorillonite, formée par la substitution des ions Mg^{2+} par des ions Al^{3+} dans la couche octaédrique et dont la composition moyenne est $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. La beidellite, formée par la substitution des ions Al^{3+} par des ions Si^{4+} dans la couche tétraédrique de la pyrophyllite et dont la composition est $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. La nontronite est formée par la substitution des ions Fe^{3+} par des ions Al^{3+} dans la couche octaédrique de la pyrophyllite et accompagnée par le remplacement des ions Al^{3+} par des ions Si^{4+} dans la couche tétraédrique. Sa composition moyenne est $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_{0.33}\text{Fe}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. La saponite est formée par le remplacement des ions Al^{3+} par des ions Si^{4+} dans la couche T du talc, sa composition est $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_{0.33}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. D'autres changements dans la composition initiale peuvent être notés notamment par l'incorporation d'ions tels Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} (c'est le cas dans la saunonite) ou de Li^{2+} (hectorite).

L'illite est un minéral argileux qui appartient également au groupe des T-O-T mais se différencie par l'incorporation de K^+ et de molécules d'eau dans l'espace inter-foliaire (Figure 22). La composition moyenne de l'illite est donnée par la formule $\text{K}_{0.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4}\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}^{2+}_{0.1}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La glauconite est très similaire à l'illite mais se caractérise par la présence de Mg^{2+} ainsi que par des proportions en fer plus importantes, sa composition moyenne est donnée par la formule $\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{1.3}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}^{2+}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. La celadonite est donnée par la formule $\text{K}_{0.85}(\text{Fe}_{0.9}\text{Fe}^{2+}_{0.25}\text{Mg}_{0.6})(\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{3.95})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Odin *et al.*, 1988).

Les vermiculites sont structurellement très proches des smectites, cependant, un déficit de charge plus important permet l'incorporation d'ions tels Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} à la place des ions Si^{4+} dans la couche tétraédrique. La composition des vermiculites est donnée par la formule suivante : $(\text{Mg},\text{Ca})_{0.35-0.5}\text{Mg}_{1.1-1.75-2.5}(\text{Fe}^{3+},\text{Al})_{0.5-1.25}\text{Al}_{1-1.25}\text{Si}_{2.75-3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (3.5-4.5)\text{H}_2\text{O}$. En stœchiométrie, le groupement $\text{Mg-Fe}^{3+}\text{-Al}$ doit être égal à 3 et le groupement Al-Si doit être égal à 4.

L'assemblage T-O-T de la sépiolite et la palygorskite forment des fibres et non des feuillets, leurs formules respectives sont $[Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O]$ et $[(Mg, Al, Fe)_4Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot nH_2O]$.

Le troisième arrangement est du type T-O-T + O et correspond à l'incorporation dans l'espace interfoliaire d'une couche octaédrique. La distance basale est d'environ 14 Å et est proche des vermiculites et smectites. La composition chimique des smectites est donc variable en fonction de celle de l'octaèdre de l'interfoliaire. Le clinochlore par exemple, est défini par la formule moyenne $(Mg, Fe^{2+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$.

La structure des minéraux T-O-T et T-O-T + O étant très similaire, il est possible que des minéraux interstratifiés se forment. Ils sont composés de l'empilement de couches distinctes de plusieurs minéraux (illite-smectite, ou chlorite-smectite par exemple). Un minéral interstratifié ordonné présente une séquence d'empilement régulière (type ABABAB, AABBA...), alors que la séquence d'empilement dans un interstratifié désordonné n'obéit à aucune loi en particulier (Holtzapffel, 1985).

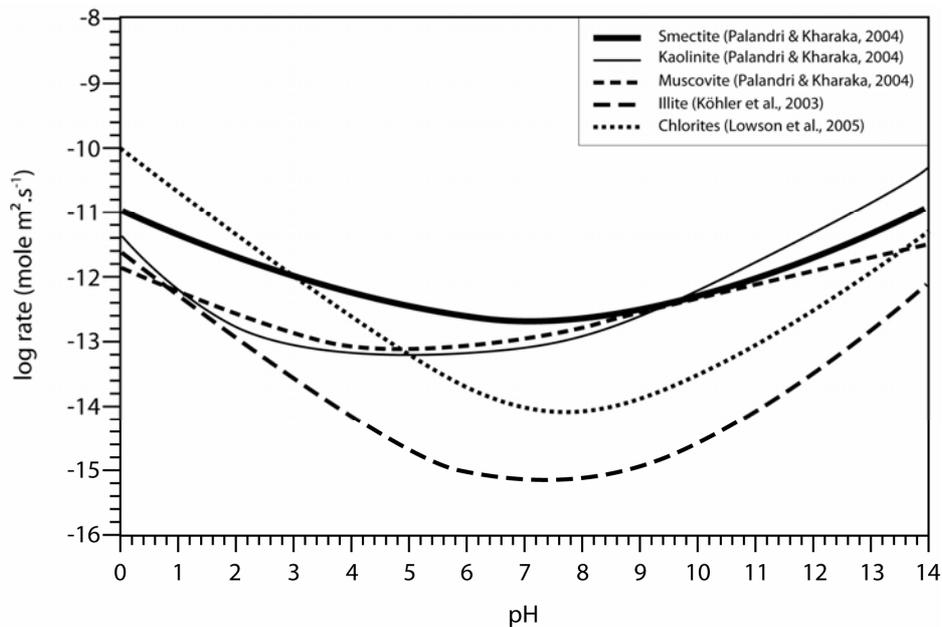


Figure 23: Taux de dissolution (logarithme) des argiles à 25°C en fonction du pH tracés d'après les données expérimentales obtenues par Köhler *et al.*, (2003) ; Palandri & Kharaka, (2004) ; Lowson *et al.*, (2005) ; (modifié d'après Marini, 2007)

Le taux de dissolution des argiles suit une loi générale de type Arrhenius. Le taux de dissolution d'un minéral est donné par une relation du type de celle représentée en équation 12 (Eq. 12, White & Brantley, 1995):

$$(Eq. 12) \quad r = k_0 A_{\min} e^{-Ea/RT} a_{H^+}^{n_{H^+}} g(I) \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G_r)$$

Les taux de dissolution calculés à l'aide de la relation (12) ont été reportés en Figure 23. Il est à noter que ces résultats présentent une bonne corrélation avec les mesures expérimentales (pour la smectite : Zysset & Schindler 1996 ; Bauer & Berger, 1998 ; pour la kaolinite : Carroll-Webb & Walther, 1988 ; Wieland & Stumm, 1995 ; Huertas *et al.*, 1999 ; pour la muscovite : Nickel, 1973 ; Lin & Clemency, 1981 ; Stumm *et al.*, 1987 ; pour l'illite : Köhler *et al.*, 2003 ; pour la chlorite : Lawson *et al.*, 2005 ; Gustafsson & Puigdomenech, 2003 ; Hamer *et al.*, 2003). Ces courbes montrent que la dissolution des argiles est plus rapide en milieu acide, où le pH est inférieur à 4, ou basique, où le pH est supérieur à 10. Les réactions de dissolution des argiles sont reportées en annexe (ANNEXE B).

Réactivité de la roche couverture argileuse

Les argiles sont les composants majoritaires des roches couvertures et confèrent à la roche une bonne imperméabilité, permettant un bon confinement du fluide injecté. La réactivité des matériaux en tant que roche couverture dans le cadre de la séquestration géologique du CO₂ a fait l'objet de nombreuses études. Angeli *et al.*, (2009), par exemple, ont montré qu'un flux de CO₂ dans un système à 35°C et 75 bar peut localement faire rejouer des microfractures, créant ainsi des drains où le passage du CO₂ est facilité. Credoza *et al.*, (2009), ont montré par le biais d'expériences en batch et en conditions réelles (80-150°C ; 1-150 bar) que les carbonates, qui servent très souvent de matrice dans les marnes/argilites, peuvent se dissoudre totalement en créant des drains. Ces résultats sont confirmés par les modélisations numériques (eg. Bildstein *et al.*, 2009 ; Luo & Bryant, 2011). Dans ce type de matériau, la matière est transportée principalement par diffusion. Fleury *et al.*, (2009), ont mesuré des coefficients de diffusion dans les pores de l'ordre de 10⁻¹⁰ m².s⁻¹. Des simulations montrent que lors d'une exposition de 10 ans avec un fluide enrichi en CO₂, seule la partie inférieure d'une formation argileuse la plus proximale de la roche réservoir est affectée et subit des transformations, comme la réouverture de microfractures par exemple (Rutqvist & Tsang, 2002). Les travaux de Hubert, (2009), ont mis en évidence un échange cationique entre le Ca présent dans la montmorillonite et le Na présent en solution lors d'une expérience réalisée en présence de CO₂ à 200 bar et 150°C pendant 60 jours ainsi qu'une possible intercalation d'aluminium en position interfoliaire. Les travaux de Renard, (2010) ont mis en évidence la transformation en beidellites calciques des chlorites et des smectites lors d'expériences batch réalisées en présence de CO₂ à 100 bar et 150°C.

Les phases cimentaires

Le ciment est un matériau formé par l'hydratation d'une poudre : le clinker. La farine de clinker (également appelée "cru") est issue de la cuisson à haute température (1450°C) d'un mélange composé d'environ 80% de calcaire et de 20% d'argiles. La cuisson permet de former de la chaux vive (CaO) à partir des carbonates de calcium (CaCO₃), c'est la décarbonatation. La chaleur permet également la séparation des différents constituants des argiles, majoritairement la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et les oxydes de fer (Fe₂O₃). Les réactions se produisant dans le four (clinkerisation) permettent d'obtenir un mélange cuit qui est ensuite broyé finement, et auquel une proportion de 5% de gypse est ajoutée dans le but de contrôler la prise. Dans l'industrie cimentière, la désignation des oxydes est différente de la désignation utilisée en chimie classique (Tableau 1). Le clinker ainsi obtenu est composé de 4 phases majeures : les silicates tricalciques (C₃S), les silicates bicalciques (C₂S), les aluminates tricalciques (C₃A), et les aluminoferrites tetracalciques (C₄AF).

Oxyde	Nomenclature
CaO	C
SiO ₂	S
H ₂ O	H
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
SO ₄ ²⁻	\bar{S}

Tableau 1 : Nomenclature des principaux oxydes rencontrés en chimie cimentière (d'après Baron et Sauterey, 1982)

L'ajout d'eau permet ensuite d'obtenir une pâte de ciment, dans laquelle vont se produire des réactions d'hydratation entre les différents constituants et ce, jusqu'au séchage complet. Ces processus (hydratation+séchage) sont regroupés sous le terme de "prise" du ciment. Tout d'abord, la présence d'eau provoque la dissolution des silicates bi/tri calciques (C₂S et C₃S). La mise en solution des ions associés à cette dissolution permet la formation de silicates de calcium hydratés (CSH) et de portlandite [Ca(OH)₂]. Les CSH sont des composés amorphes qui présentent les caractéristiques d'un gel. Les CSH croissent à la surface des résidus non dissous et confèrent sa solidité au ciment en comblant les interstices par une structure filaire et relativement dense. L'hydratation des aluminates tricalciques (C₃A) se produit selon plusieurs étapes. Dans un premier temps, leur réaction avec le gypse produit de l'ettringite TSA (TriSulfoAluminate de Calcium Hydratés) [(CaO)₆(Al₂O₃)(SO₃)₃, 32H₂O)]. Par la suite, à l'épuisement du gypse, l'ettringite se transforme en

monosulfate de calcium hydraté $[(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4), 12\text{H}_2\text{O}]$. Enfin, les réactions d'hydratation se poursuivent avec les aluminoferrites tetracalciques (C_4AF) pour former de l'aluminoferrite de calcium hydraté. Toutefois, ces réactions sont plus lentes et ne se produisent qu'à la disparition complète du gypse (Quenee & Martinet, 2009).

Réactivité du ciment de puits

En présence de CO_2 , le ciment subit une carbonatation progressant par front dont la cinétique est contrôlée par plusieurs facteurs (rapport eau/ciment, degré d'hydratation, concentration en CO_2 , teneur en eau, teneur en alcalins, fissuration, température ; Houst, 1992). Un ciment altéré au CO_2 est caractérisé par la présence d'une matrice carbonatée (Calcite, aragonite ou vaterite ; Carey *et al.*, 2007) et des $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ totalement lessivés de leur calcium et dont il ne reste que des fantômes composés de silice. La forme thermodynamiquement stable à température et pression normales est la calcite, tandis qu'au delà de 30°C , il est possible d'observer de l'aragonite (Houst, 1992). La silice formée par la carbonatation des $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ se présente sous forme de gel amorphe (Steinour, 1959 ; Slegler & Rouxhet, 1976 ; Goodbrake *et al.*, 1979 ; Suzuki *et al.*, 1984). Les travaux à ce sujet sont nombreux, et portent soit sur des échantillons prélevés dans des sites de stockage réels (eg. Carey *et al.*, 2007, Contraires *et al.*, 2009), ou bien issus de vieillissements réalisés en laboratoire (eg. Jacquemet *et al.*, 2005 ; Kutchko *et al.*, 2007 ; Pironon *et al.*, 2007 ; Rimmelé *et al.*, 2008 ; Brandvoll *et al.*, 2009 ; Wigand *et al.*, 2009). Quelle que soit l'origine du matériel, ces travaux montrent qu'en dépit du fait que le ciment a fortement réagi, il garde tout de même son intégrité et continue ainsi à jouer son rôle de barrière à la fuite du CO_2 . Kutchko *et al.* (2007), proposent les mécanismes de dégradations reportés en Figure 24.

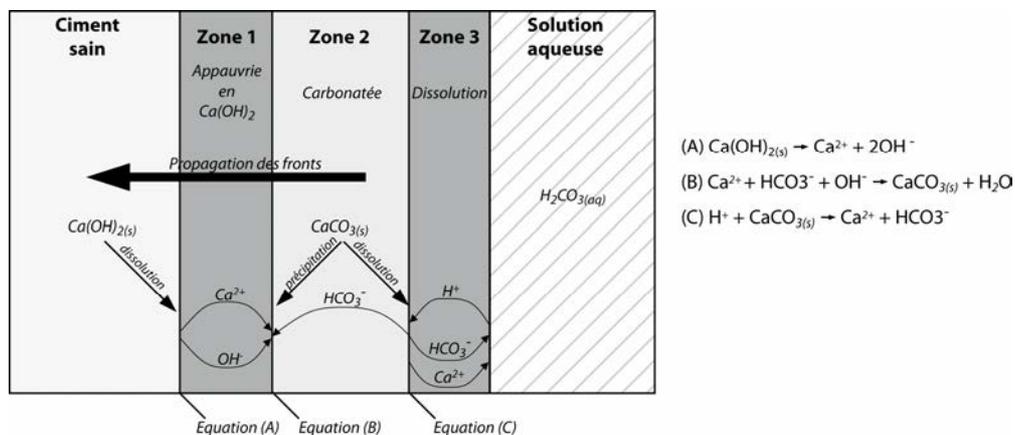
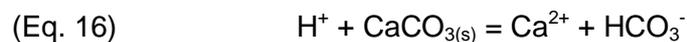


Figure 24 : Représentation schématique de la migration du calcium et de la formation de plusieurs zones distinctes dans le ciment altéré. Le pH est tamponné localement par $\text{CaCO}_{3(s)}$ et $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$. (Modifié d'après Kutchko *et al.*, 2007)

La dissolution du CO_2 conduit à la formation d'acide carbonique (Eq. 13) qui conduit, en l'absence d'espèces tampons en solution, à une diminution du pH (pH acide). La portlandite est dissoute par la solution acide et permet la libération de calcium en solution (Eq. 14). La dissolution de la portlandite provoque une augmentation de la porosité augmentant ainsi le lessivage du calcium hors de la matrice cimentaire. Un front de précipitation carbonaté apparaît alors (Eq. 15). La précipitation de carbonates résulte de la diffusion du calcium vers le milieu extérieur couplée à la diffusion de la solution enrichie en ions carbonates à l'intérieur de la matrice. Cette précipitation peut s'accompagner d'une baisse non négligeable de la perméabilité du ciment, pouvant localement former une barrière imperméable protégeant le ciment (Duguid *et al.*, 2005 ; Kutchko *et al.*, 2007). Duguid, (2009), montre que le temps nécessaire pour dégrader une épaisseur de 25 mm de ciment varie entre 10 et 100 ans. Toutefois, si la dégradation se poursuit, c'est ensuite les carbonates qui se dissolvent jusqu'à l'épuisement de la portlandite (Eq. 16). Regnault *et al.*, (2009), ont caractérisé la carbonatation des portlandites et ont montré que celle-ci est plus rapide en présence d'une phase liquide dans le système.



De plus, en milieu uniquement gazeux, ces auteurs mettent en évidence la précipitation de microcristaux de calcite autour des cristaux de portlandite qui peuvent avoir tendance à ralentir la réaction de carbonatation (formation d'un front de passivation ; Houst, 1992). Goodbrake *et al.*, (1979), ont observé une transformation de la calcite en aragonite lors de la dessiccation du ciment.

La création de plusieurs zones dans un ciment altéré peut induire des comportements mécaniques différents, et ainsi réduire la résistance au stress mécanique de ce matériau. C'est pourquoi des travaux de recherche dans le but de développer un ciment résistant au CO_2 ont été menés. L'ajout d'un additif provoquant l'expansion du ciment lors de l'hydratation permet de prévenir la formation de front de carbonatation en diminuant la porosité et la perméabilité du matériel (Barlet-Gouédard *et al.*, 2007 ; Barlet-Gouédard *et al.*, 2009).

1.5. Problématiques et objectifs de la thèse

1.5.1. Impact du gradient thermique

Il existe plusieurs facteurs, au sein d'un site de stockage de CO₂ qui peuvent conduire à l'instauration d'un gradient thermique entre la partie chaude (roche soumise au gradient géothermique local) et la partie froide à proximité du point d'injection (André *et al.*, 2010). Tout d'abord, le fluide injecté ne circule que très peu de temps dans le puits d'injection avant d'atteindre la zone cible. Cet intervalle de temps est souvent trop court pour permettre au fluide de s'équilibrer thermiquement avec la formation hôte (House *et al.*, 2006). L'intensité de ce gradient dépend donc d'une part des paramètres opératoires (Pression d'injection, volumes injectés, température et composition du fluide injecté), d'autre part, de paramètres intrinsèques à la localisation du stockage (gradient géothermique local, propriétés pétrophysiques de l'encaissant, conduction thermique...). A cela peut s'ajouter un effet Joule-Thomson (refroidissement rapide d'un gaz lors d'une phase de détente), provoqué par la compression en tête de puits, et par les modifications de volumes (volume du pipeline vs. volume du réservoir). Le refroidissement au point d'injection par instauration d'un effet Joule-Thomson peut provoquer le gel de l'eau de formation (Oldenburg, 2007). Cette baisse de température provoque également la diminution de la contrainte nécessaire à l'initiation de fractures et peut donc favoriser, comme cela est évoqué dans des travaux récents (Goodarzi *et al.*, 2011, Luo and Bryant, 2011), l'apparition et la propagation de fractures dans des zones de fragilité comme les interfaces inter-matériaux par exemple. Les interactions entre ces divers paramètres rendent difficile le contrôle de la température d'injection. Par exemple, l'effet Joule-Thomson est accentué dans les formations les moins perméables (Oldenburg 2007).

D'un point de vue chimique, ces différences de température imposent aux phases en présence (CO₂ et espèce minérales) une différence de solubilité. Par exemple, la solubilité de la calcite en eau pure à une pression de 100 bar est égale à 6.10^{-2} mol.L⁻¹ à 35°C et est trois fois supérieure à la solubilité à 100°C, qui est égale à 2.10^{-2} mol.L⁻¹ (PHREEQC, Parkhurst and Appelo, 1999). Les différences de concentration déstabilisent le système et peuvent ainsi induire des phénomènes de transport de matière (Hassanzadeh *et al.*, 2005 ; Hassanzadeh *et al.*, 2007). Ces transports de matière peuvent s'accompagner de phénomènes de dissolution/précipitation et peuvent donc avoir un impact sur les propriétés pétrophysiques des matériaux sollicités. Une forte dissolution peut provoquer une déstabilisation mécanique des matériaux, pouvant induire une fracturation et, à plus grande

échelle, un effondrement du puits. A l'inverse, une forte précipitation peut provoquer un colmatage qui, à grande échelle, peut réduire l'injectivité rendant ainsi le réservoir inexploitable.

1.5.2. Réactivité des interfaces

Dans le cadre du stockage géologique du CO₂, le risque principal de fuite du gaz est localisé à l'interface entre les différents matériaux. En effet, les interfaces représentent une zone de fragilité physico-chimique (comportement différentiel au CO₂ des phases minérales, changements de volume, instauration d'un stress mécanique...). Plusieurs types d'interfaces inter-matériaux coexistent dans un système de stockage de CO₂. Il est important de garantir l'intégrité des interfaces naturelles, principalement l'interface roche couverture/roche réservoir, mais aussi et surtout l'intégrité des interfaces artificielles (ciment/roche réservoir, ciment/roche couverture, ciment/acier). En effet, une dégradation de cette interface induit la création de drains depuis la roche hôte jusqu'à la surface. Or, le comportement de ces interfaces dans des conditions de séquestration géologique de CO₂ est mal décrit. Quelques travaux ont été menés sur ces problématiques, mais les résultats sont assez contradictoires. Les travaux de Wigand *et al.*, (2009) ont porté sur l'étude d'un assemblage entre un ciment fracturé et des poudres argileuses, et ce, en présence de CO₂ supercritique (54°C et 199 bar). Les résultats ont souligné l'absence de réaction significative à l'interface ciment/roche couverture. A l'inverse, Duguid (2009), a mis en évidence une forte réactivité chimique à l'interface ciment/roche réservoir, mais qui ne conduit pas à une fracturation de l'assemblage.

1.5.3. Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse est intégré dans le projet ANR "Interface" (ANR-08-PCO2-006) financé par l'Agence Nationale pour la Recherche et consiste donc en l'étude, à l'aide de modèles expérimentaux, de la réactivité des matériaux de puits susceptibles de réagir chimiquement et/ou physiquement dans un environnement enrichi en CO₂. Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons principalement sur les problématiques suivantes (Figure 25):

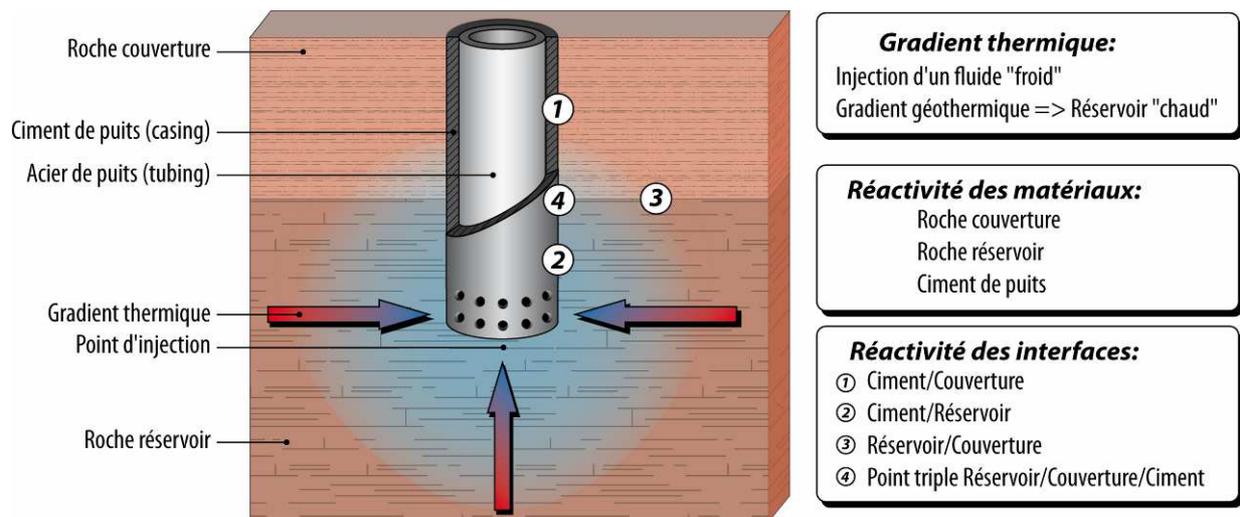


Figure 25 : Représentation schématique d'un puits d'injection de CO₂ et localisation des verrous scientifiques majeurs restant à lever

- 1) L'influence du gradient de température provoqué par l'injection d'un fluide froid dans un réservoir chaud sur la réactivité des matériaux de puits.
- 2) La réactivité des interfaces ciment/roche couverture et acier en milieu CO₂ à forte température et forte pression.
- 3) La réactivité des interfaces et des points triples entre la roche couverture, la roche réservoir et le ciment de puits dans un modèle réduit de puits d'injection.

Ce travail s'articule donc autour de trois modèles expérimentaux, permettant chacun de répondre à l'une des problématiques listées précédemment. Il s'agit respectivement des modèles COTAGES, Sandwich, et MIRAGES.

1.6. Bibliographie

- André, L.**, Audigane, P., Azaroual, M., Menjz, A., 2007. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management* 48 (6), 1782–1797.
- André, L.**, Azaroual, M., Menjz, A., 2010. Numerical simulations of the thermal impact of supercritical CO₂ injection on chemical reactivity in a carbonate saline reservoir. *Transport in porous media* 82, 247-274.
- Angeli, M.**, Soldal, M., Skurtveit, E., Aker, E., 2009. Experimental percolation of supercritical CO₂ through a caprock. *Energy Procedia* 1, 3351-3358.
- Angus, S.**, Armstrong, B., De Reuck, B., 1976. *Proceedings of the 3rd International thermodynamic tables of fluid state – Carbon dioxide*. New York, Pergamon.
- Assayag, N.**, Matter, J., Ader, M., Goldberg, D., Agrinier, P., 2009. Water–rock interactions during a CO₂ injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. *Chemical Geology* 265, 227–235.
- Babadagli, T.**, 2003. Evaluation of EOR methods for heavy-oil recovery in naturally fractured reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 37, 25-37.
- Bachu, S.**, 2008. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment: *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 254-273.
- Barlet-Gouédard, V.**, Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O., 2007. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: CO₂-Resistant Cement. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 62, 325-334.
- Barlet-Gouédard, V.**, Rimmelé, G., Porcherie, O., Quisel, N., Desroches, J., 2009. A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 206-216.
- Baron, J.**, Sauterey R., 1982. *Le béton hydraulique. Connaissance et pratique*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.
- Bauer A.**, Berger G., 1998. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Appl. Geochem.* 13, 905–916.
- Bertier, P.**, Swennen, R., Laenen, B., Lagrou, D., Dreesen, R., 2006. Experimental identification of CO₂-water-rock interactions caused by sequestration of CO₂ in

Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). *Journal of Geochemical Exploration* 89, 10-14.

Bielinski, A., 2006, Numerical Simulation of CO₂ Sequestration in Geological Formations, Universität Stuttgart.

Bildstein, O., Jullien, M., Crédoz, A., Garnier, J., 2009. Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment. *Energy Procedia* 1, 3237-3244.

Boettcher, A. L., Wyllie, P. J., 1968. The calcite-aragonite transition measured in the system CaO-CO₂-H₂O. *J. Geol.* 76, 314-330.

Bradshaw, J., Dance, T., 2005. Mapping geological storage prospectivity of CO₂ for the world's sedimentary basins and regional source to sink matching. *Geophysical Research Abstracts* 7.

Brandvoll, Ø., Regnault, O., Munz, I.A., Iden, I.K., Johansen, H., 2009. Fluid-solid interactions related to subsurface storage of CO₂ Experimental tests of well cement: *Energy Procedia* 1, 3367-3374.

Bucha, V., Bucha, V., Jr., 1998. Geomagnetic forcing of changes in climate and in the atmospheric circulation. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 60, 145-169.

Carey, J.W., Svec, R., Grigg, Reid., Zhang, Jinsuo., and Crow, W., 2009. Experimental investigation of wellbore integrity and CO₂-brine flow along the casing-cement microannulus. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 272-282.

Carroll-Webb, S.A., Walther J.V., 1990. Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80° C. *Am. J. Sci.* 290, 797-810.

Carlson, W.D., 1990. The polymorphs of CaCO₃ and the aragonite-calcite transformation. *Carbonate. mineralogy and chemistry, reviews in mineralogy*, Mineralogical Society of America 11, 2nd printing 191-225.

Contraires, S., Loizzo, M., Lecampion, B., Sharma, S., 2009. Long-term well bore integrity in Otway: Integrating ultrasonic logs, cement petrophysics, and mechanical analysis. *Energy Procedia* 1, 3545-3552.

Courtillot, V., Gallet, Y., Le Mouél, J.-L., Fluteau, F., Genevey, A., 2007. Are there connections between the Earth's magnetic field and climate? *Earth and Planetary Science Letters* 253, 328-339.

- Credoz, A.**, Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Pétronin, J.-C., Lillo, M., Pozo, C., Geniaut, G., 2009. Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. *Energy Procedia* 1, 3445-3452.
- Daïan, J.**, 2012. Equilibre et transferts en milieux poreux.
- Darcy H.**, 1856. *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Paris: Dalmont.
- Deer, W. A.**, Howie, R. A., Zussman, J., 1992. *An introduction to the rock-forming minerals*. London: Longman, 712pp.
- Duan, Z.**, Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000bar. *Chemical Geology* 193, 253-271.
- Duguid, A.**, Radonjic, M., Scherer, G., 2005. Degradation of well cements exposed to carbonated brine. *Proceedings of the fourth annual conference on carbon capture and sequestration*. Hilton Alexandria Mark Center, Alexandria Virginia.
- Duguid, A.**, 2009. An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. *Energy procedia* 1, 3181-3188.
- Ellis, A.J.**, Golding, R.M., 1963. The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions. *American Journal of Science* 261, 47-60.
- Fleury, M.**, Soualem, J., 2009. Quantitative analysis of diffusional pore coupling from T₂-store-T₂ NMR experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 250–259.
- Gale, J.**, 2004. Geological storage of CO₂: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done? *Energy* 29, 1329-1338.
- GIEC 2005**. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change [Equipe de rédaction principale Metz, B., Davidson, O., Coninck, H.d., Loos, M., Meyer, L.].
- GIEC 2007**. Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [Équipe de rédaction principale, Pachauri, R.K. et Reisinger, A.].
- Goodarzi, S.**, Settari, A., Keith, D., 2011. Geomechanical modeling for CO₂ Storage in Wabamun Lake Area of Alberta, Canada. *Energy procedia* 4, 3399-3406.
- Goodbrake, C.J.**, Young, J.F., Berger, R.L., 1979. Reaction of hydraulic calcium silicates with carbon dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 488-491.

- Grgic, D.**, 2011. Influence of CO₂ on the long-term chemomechanical behavior of an oolitic limestone. *Journal of geophysical research* 116, 22 pp.
- Gustafsson, Å.B.**, Puigdomenech, I., 2003. The effect of pH on chlorite dissolution rates at 25°C. *Mat. Res. Symp. Proc.* 757, 649-655.
- Hassanzadeh, H.**, Pooladi-Darvish, M., Keith, D. W., 2005. Modelling of Convective Mixing in CO₂ Storage. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 44, 43-51.
- Hamer, M.**, Graham, R.C., Amrhein, C., Bozhilov, K.N., 2003. Dissolution of ripidolite (Mg, Fe-chlorite) in organic and inorganic acid solutions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 67, 654-661.
- Hassanzadeh, H.**, Pooladi-Darvish, M., Keith, D. W., 2007. Scaling Behavior of Convective Mixing, with Application to Geological Storage of CO₂. *AIChE Journal* 53, 1121-1131.
- Hellevang, H.**, 2009. Geological storage of CO₂. Interactions between CO₂, saline water and minerals. VDM Verlag Dr. Müller Aktiengesellschaft & Co. KG.
- Hermanrud, C.**, Andresen, T., Eiken, O., Hansen, H., Janbu, A., Lippard, J., Nordgård Bolås, H., Simmenes, T.H., Grimsmo Teige, G.M., Østmo, S., 2009. Storage of CO₂ in saline aquifers – lessons learned from 10 years of injection into the Utsira Formation in the Sleipner area. *Energy Procedia* 1, 1997-2004.
- Holtzapffel, T.**, 1985. Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. *SGN*, 12, 136 p.
- House, K. Z.**, Schrag, D. P., Harvey, C. F., Lackner, K. S., 2006. Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. *Proceedings of the National Academy of sciences of the United States of America (PNAS)* 103, 12291-12295.
- Houst, Y.F.**, 1992. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pate de ciment durcie. Thèse de doctorat, université de Lausanne.
- Hu, Y.**, Liu, X., Zhenghe, X., 2003. Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite. *Miner. Eng.* 16, 219-227.
- Hubert, G.**, 2009. Réactivité expérimentale au CO₂ de roches d'une couverture argileuse et d'un réservoir carbonaté du bassin de Paris. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 398pp.
- Huertas, F.J.**, Caballero, E., Jimenez de Cisneros, C., Linares, J., 2001. Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Appl. Geochem.* 16, 397-407.
- Jacquemet, N.**, Pironon, J., Caroli, E., 2005. A new experimental procedure for simulation of H₂S + CO₂ geological storage. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 60, 193-206.

- Johnson, J.W.**, Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Computer & Geosciences* 18 (7), 899-947.
- Johnson, J.W.**, Nitao, J.J., Steefel, C.I., Knauss, K.G., 2001. Reactive transport modeling of geologic CO₂ sequestration in saline aquifers: the influence of intra-aquifer shales and the relative effectiveness of structural, solubility, and mineral trapping during prograde and retrograde sequestration. *Proc. 1st National Conf. Carbon Sequestration*, Washington, DC, 14–17 May 2001.
- Köhler, S.J.**, Dufaud, F., Oelkers, E.H., 2003. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3583-3594.
- Kronimus, A.**, Busch, A., Alles, S., Juch, D., Jurisch, A., Littke, R., 2008. A preliminary evaluation of the CO₂ storage potential in unminable coal seams of the Münster Cretaceous Basin, Germany, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 329-341.
- Kutchko, B.G.**, Strazisar, B.R., Lowry, G.V., Thaulow, N., 2007. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4787-4792.
- Le Guen, Y.**, Renard, F., Hellmann, R., Brosse, E., Collombet, M., Tisserand, D., Gratier, J.-P., 2007. Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high Pco₂ fluids. *Journal of geophysical research* 112, 21pp.
- Lemmon, E. W.**, McLinden, M. O., Friend, D. G., 2003. Thermophysical properties of fluid systems. NIST Chemistry WebBook, NIST standard reference database 69, National institute of standards and technology, Gaithersbourg, MD.
- Le Mouél, J.-L.**, Kossobokov, V., Courtillot, V., 2005. On long-term variations of simple geomagnetic indices and slow changes in magnetospheric currents: The emergence of anthropogenic global warming after 1990? *Earth and Planetary Science Letters* 232, 273-286.
- Li, L.**, Kiran, E., 1988. Gas-liquid critical properties of methylamine + nitrous oxide and methylamine + ethylene binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 33, 342.
- Lin, F.-C.**, Clemency, C.V., 1981. The kinetics of dissolution of muscovites at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45, 571-576.

- Lowson, R. T.**, Comarmond, M.-C. J., Rajaratnam, G., Brown, P. L., 2005. The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1687-1699.
- Luo, Z.**, Bryant, S., 2011. Influence of thermo-elastic stress on fracture initiation during CO₂ injection and storage. *Energy Procedia* 4, 3714-3721.
- Luquot, L.**, Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. *Chemical Geology* 265, 148-159.
- Marini L.**, 2007. Geological sequestration of carbon dioxide. Thermodynamics, Kinetics, and reaction path modelling. *Developments in Geochemistry* 11, pp. 453.
- Michael, K.**, Arnot, M., Cook, P., Ennis-King, J., Funnell, R., Kaldi, J., Kirste, D., Paterson, L., 2009. CO₂ storage in saline aquifers I--Current state of scientific knowledge: *Energy Procedia* 1, 3197-3204.
- Michael, K.**, Allinson, G., Golab, A., Sharma, S., Shulakova, V., 2009[2]. CO₂ storage in saline aquifers II-Experience from existing storage operations. *Energy Procedia* , 1973-1980.
- Millot, G.**, 1964. *Géologie des argiles*. Masson, Paris, 499 p.
- Nickel, E.**, 1973. Experimental of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastratal solutions. *Contrib. Sedimentology* 1, 3-68.
- Nightingale, M.**, Johnson, G., Shevalier, M., Hutcheon, I., Perkins, E., Mayer, B., 2009. Impact of injected CO₂ on reservoir mineralogy during CO₂-EOR, *Energy Procedia* 1, 3399-3406.
- Odin, G. S.**, Desprairies, A., Fullagar, P. D., Bellon, H., Decarreau, A., Fröhlich, F., Zelveder, M., 1988. Nature and geological significance of celadonite. *Green Marine Clays, Developments in Sedimentology*, Amsterdam, Elsevier, 337-398.
- Oldenburg, C.M.**, 2007. Joule-Thomson cooling due to CO₂ injection into natural gas reservoirs. *Energy conversion and management* 48, 1808-1815.
- Palandri, J.L.**, Kharaka, Y.K., 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geological Survey, Open File Report 2004-1068.
- Parkhurst, D.L.**, Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. US Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep. 99-4259, 312p.

- Petit, J.R.**, Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429-436.
- Pironon, J.**, Jacquemet, N., Lhomme, T., Teinturier, S., 2007. Fluid inclusions as micro-samplers in batch experiments: A study of the system C-O-H-S-cement for the potential geological storage of industrial acid gas. *Chemical Geology* 237, 264–273.
- Pryde, A.K.A.**, Dove, M.T., 1998. On the sequence of phase transitions in tridymite. *Phys. Chem. Miner.* 26, 171-179.
- Quenee, B.**, Martinet, G., 2009. L'hydratation du ciment Portland. Laboratoire d'Etude et de Recherche sur les Matériaux, LERM info 14.
- Regnault, O.**, Lagneau, V., Schneider, H., 2009. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chemical Geology* 265, 113–121.
- Renard, S.**, 2010. Rôle des gaz annexes sur l'évolution géochimique d'un site de stockage de dioxyde de carbone. Application à des réservoirs carbonatés. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 413 pp.
- Rimmelé, G.**, Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. *Cement and Concrete Research* 38, 1038-1048.
- Rosenbauer, R.J.**, Koksalan, T., Palandri, J.L., 2005. Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology* 86 (14–15), 1581–1597.
- Rutqvist, J.**, Tsang, C. F., 2002. A study of caprock hydromechanical changes associated with CO₂-injection into a brine formation. *Environmental Geology* 42, 296–305.
- Schumpe, A.**, 1973. The estimation of gas solubilities in salt solutions. *Chemical Engineering Science* 48(1), 153–158.
- Shakun, J. D.**, Clark, P. U., He, F., Marcott, S. A., Mix, A. C., Liu, Z., Otto-Bliesner, B., Schmittner, A., Bard, E., 2012. Global warming preceded by increasing carbon dioxide concentrations during the last deglaciation. *Nature* 484, 49-55.
- Sieger, P.A.**, Rouxhet, G., 1976. Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. *Cem. Concr. Res.* 6, 381-388.

- Sonnenfeld, P.**, 1984. Brines and evaporates. Orlando, FL, Academic Press, 613 pp.
- Span, P.**, Wagner, W., 1996. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100K at pressure up to 800Mpa. *J. Phys. Chem. Data* 25(6), 1509-1596.
- Steinour, H.H.**, 1959. Some effect of carbon dioxide on mortars and concrete discussion. *J. Amer. Concr. Inst.* 55, 905-907.
- Sterpenich, J.**, Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., Grgic, D., 2009. Experimental ageing of oolitic limestones under CO₂ storage conditions: Petrographical and chemical evidence. *Chemical Geology* 265, 99-112.
- Stumm, W.**, Wehrli, B., Wieland, E., 1987. Surface complexation and its impact on geochemical kinetics. *Croatica Chem. Acta.* 60, 429-456.
- Suehiro, Y.**, Nakajima, M., Yamada, K., Uematsu, M., 1996. Critical parameters of {xCO₂ + (1 - x)CHF₃} for x = (1.0000, 0.7596, and 0.2522). *J. Chem. Thermodyn.* 28, 1153-1164.
- Suzuki, K.**, Nishikawa, T., Ito, S., 1984. Formation and carbonation of C-S-H in water. *Cem. Concr. Res.* 15, 213-224.
- Torp, T.A.**, Gale, J., 2004. Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy* 29, 1361-1369.
- Velde, B.**, 1985. Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence. *Developments in Sedimentology*, 40, Elsevier, Amsterdam, 425 p.
- Weiss, R.F.**, 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry* 2(3), 203–215.
- White, A.F.**, Brantley, S.L., 1995. Chemical weathering rates of silicate minerals. Review in *Mineralogy* 31, 583pp.
- Wieland E.**, Stumm W., 1992. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3339–3355.
- Wigand, M.**, Kaszuba, J.P., Carey, J.W., Hollis, W.K., 2009. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface: *Chemical Geology* 265, 122-133.
- Wilke, F.D.H.**, Vásquez, M., Wiersberg, T., Naumann, R., Erzinger, J., 2012. On the interaction of pure and impure supercritical CO₂ with rock forming minerals in saline aquifers: An experimental geochemical approach. *Applied Geochemistry* 27, 1615–1622.

- Yamamoto, H.**, Zhang, K., Karasaki, K., Marui, A., Uehara, H., Nishikawa, N., 2009. Large-scale numerical simulation of CO₂ geologic storage and its impact on regional groundwater flow: A hypothetical case study at Tokyo Bay, Japan. *Energy Procedia* 1, 1871-1878.
- Zerai, B.**, Saylor, B.Z., Matisoff, G., 2006. Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. *Applied Geochemistry* 21, 223–240.
- Zysset M.**, Schindler P. W., 1996. The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 921–931.

2.IMPACT DU GRADIENT THERMIQUE

2.1. Introduction

L'injection d'un fluide enrichi en CO_2 à des températures comprises entre 40 et 60°C (Bielinski *et al.*, 2008) dans un réservoir soumis au gradient géothermique moyen de 35°C.km^{-1} (correspondant à une température d'environ 100°C à 2000 m de profondeur) provoque l'instauration d'un gradient thermique. Il existe peu de données expérimentales sur l'impact du gradient thermique dans les roches sollicitées dans le cadre de la séquestration géologique du CO_2 . En effet, plusieurs auteurs ont étudié la question par le biais de modèles numériques (Pruess, 2004; Lu & Connell, 2008; Pan *et al.* 2008; Paterson *et al.*, 2008, André *et al.*, 2010). Ils mettent en évidence des phénomènes de dissolution précipitation de carbonates dépendant de la température. Des travaux portent également sur les propriétés convectives du CO_2 (Lindeberg & Wessel-Berg, 1997 ; Jiang *et al.*, 2008), mais aucun travail expérimental sur la réactivité minérale en présence de CO_2 et dans des conditions non isothermes n'a été recensé à ce jour. Ce constat a conduit au développement du modèle COTAGES (Colonne Thermorégulée à Grains pour Gaz à Effet de Serre) par les équipes du laboratoire G2R de l'université de Lorraine. Ce modèle permet d'étudier le comportement d'un matériau en présence de CO_2 et sous l'influence d'un gradient thermique car il permet d'imposer et de maintenir une température plus élevée à une des extrémités de l'autoclave. Son positionnement relatif vis-à-vis du puits d'injection a été reporté sur la Figure 26. Sur ce point, le dispositif COTAGES décrit ci-après présente une réelle innovation et devrait permettre de lever certains verrous scientifiques qui subsistent vis-à-vis du stockage de CO_2 en réservoir géologique profond.

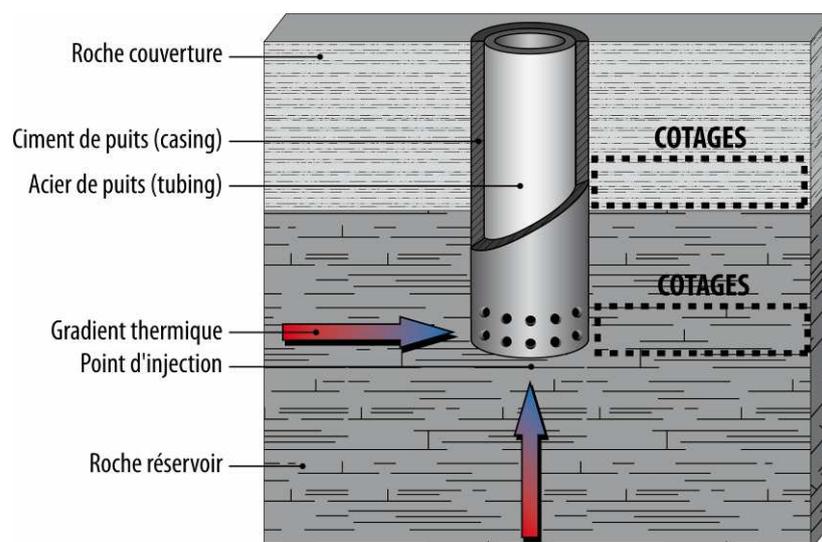


Figure 26 : Positionnement du modèle "COTAGES" par rapport à la zone d'injection en conditions réelles

2.2. Matériaux utilisés

Les expériences réalisées au cours de cette thèse sont focalisées sur deux types de roches sollicitées dans le cadre du stockage géologique. Le premier type est une roche réservoir carbonatée : il s'agit du calcaire de Lavoux. Le second type est une roche couverture : il s'agit des argilites Callovo-Oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris. Le calcaire de Lavoux est un calcaire oolithique choisi comme analogue naturel de la formation de l'Oolithe Blanche (Bathonien du Bassin de Paris) qui a été défini lors de recherches menées dans le cadre du projet PICOREF comme étant la meilleure formation hôte potentielle à l'échelle du Bassin de Paris (Grataloup *et al.*, 2009; Vidal-Gilbert *et al.*, 2009). Le calcaire de Lavoux appartient à la formation du Calcaire Blanc du Poitou et a été échantillonné dans une carrière située à Lavoux, à une quinzaine de kilomètres à l'Est de Poitiers (Sud-Ouest du Bassin de Paris ; Figure 27). Il s'agit d'un grainstone à péloïdes, oolithes et bioclastes. Sa porosité interoolithe peut être comblée totalement ou partiellement par des ciments de sparite syntaxiale de grande taille (100 – 200 μm , Figure 28a), ou bien par des calcites rhomboédriques de taille plus modérée (10 – 50 μm , Figure 28b). Les micrites composant le cortex oolithique présentent un aspect sub-arrondi et les contacts entre elles peuvent être qualifiés de sub-punctiques (*sensu* Lambert *et al.*, 2006 ; Figure 28c).

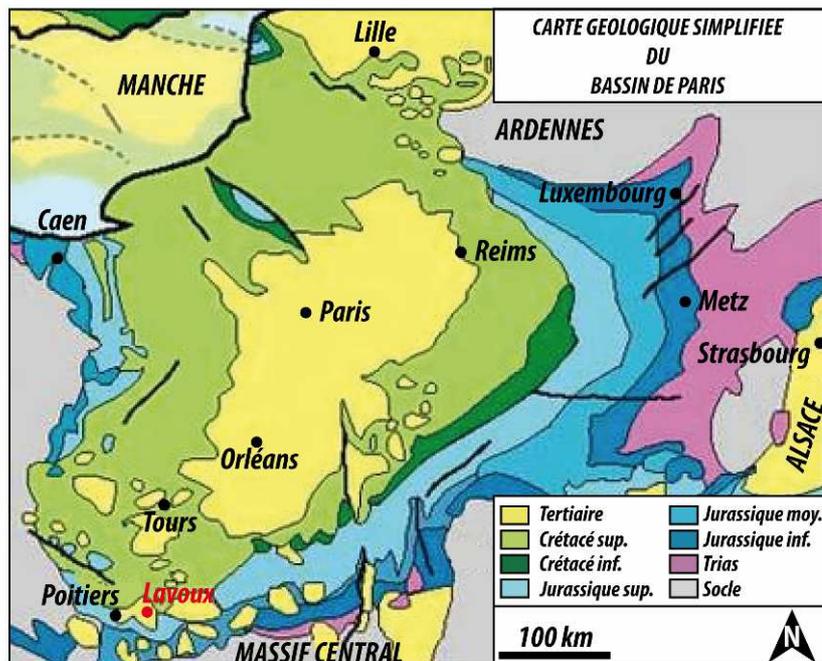


Figure 27 : Carte géologique simplifiée du bassin de Paris et localisation de Lavoux au Sud-Ouest de la carte ; D'après la synthèse géologique du Bassin de Paris, 1980 et la carte géologique de la France au 1/1 000 000ème, 6ème éd., 1996)

D'un point de vue pétrophysique, le Calcaire de Lavoux présente des porosités comprises entre 12 et 24%, et des perméabilités comprises entre 19 et 100 mD (Andre *et al.*, 2007; Fleury and Soualem, 2009; Lagneau *et al.*, 2005; Noiriél *et al.*, 2010; Sterpenich *et al.*, 2009). Ces valeurs sont très similaires à la formation de l'Oolithe Blanche (qui présente des porosités comprises entre 16 et 23%, et des perméabilités comprises entre 0,1 et 50 mD ; Lion *et al.*, 2004 ; Fabriol *et al.*, 2009; Bourgeois & Girard, 2010 ; Casteleyn *et al.*, 2011). La forte corrélation entre les données pétrophysiques de ces deux calcaires ainsi que de leurs faciès ont abouti à la sélection du calcaire de Lavoux dans le cadre du projet ANR interface.

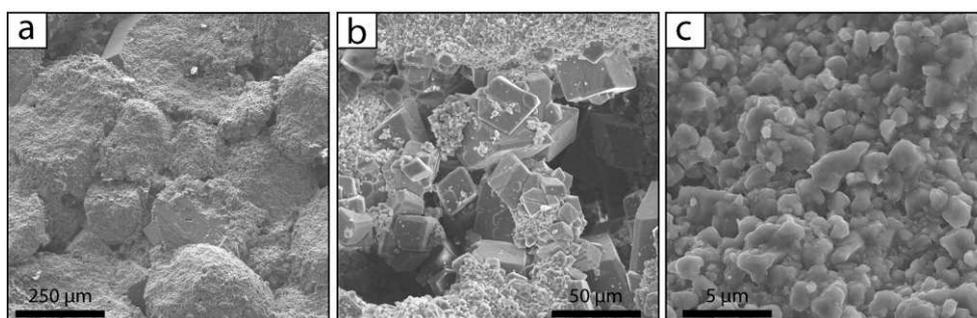


Figure 28 : Microphotographies MEB du calcaire de Lavoux. a) Vue d'ensemble montrant les oolithes micritiques qui composent ce calcaire. La porosité peut être comblée par de la sparite syntaxiale ; b) Détail de la porosité interoolithe ; c) Détail des micrites composant le cortex oolithique

Le calcaire de Lavoux est composé de plus de 98% de carbonates et d'une faible proportion d'argiles (Tableau 2).

Calcaire de Lavoux	
SiO ₂	<0.05
Al ₂ O ₃	0.24*
Fe ₂ O ₃	0.22 ± 0.01
MnO	0.010 ± 0.001
MgO	0.26*
CaO	54.9 ± 1.1
Na ₂ O	<0.07
K ₂ O	<0.05
TiO ₂	0.01*
P ₂ O ₅	<0.015
Perte au feu	43.48
Total	99.11

Tableau 2: Composition chimique des éléments majeurs du calcaire de Lavoux en pourcentage massique obtenue par analyse ICP-OES. *Pour Al₂O₃, MgO et TiO₂, l'incertitude est <25%. (Sterpenich *et al.*, 2009)

L'argilite Callovo-Oxfordienne (COX) de l'Est du Bassin de Paris est beaucoup étudiée (eg. Ramirez et al., 2005 ; Descostes et al., 2008 ; Jougnot *et al.*, 2009 ; Lerouge *et al.*, 2011) dans le cadre du projet de stockage de déchets radioactifs HAVL (Haute Activité Vie Longue) piloté par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs). Ce projet prévoit le stockage de colis de déchets HAVL dans la formation des argilites COX à plus de 500 m de profondeur. Certaines problématiques se rapprochent très fortement des problématiques invoquées dans le cadre du stockage de CO₂ (étanchéité à long terme, résistance thermique...). Dans le cadre de ce travail, c'est un équivalent latéral aux argilites COX du site de Bure qui a été utilisé. Deux échantillons fournis par Lundin et provenant du forage Total LNB-1 (Les Noblots, Marne) ont été utilisés (Figure 29). Le premier échantillon COX1 a été prélevé à la cote 1752 m, tandis que le second COX2 a été prélevé à la cote 1731.20 m.

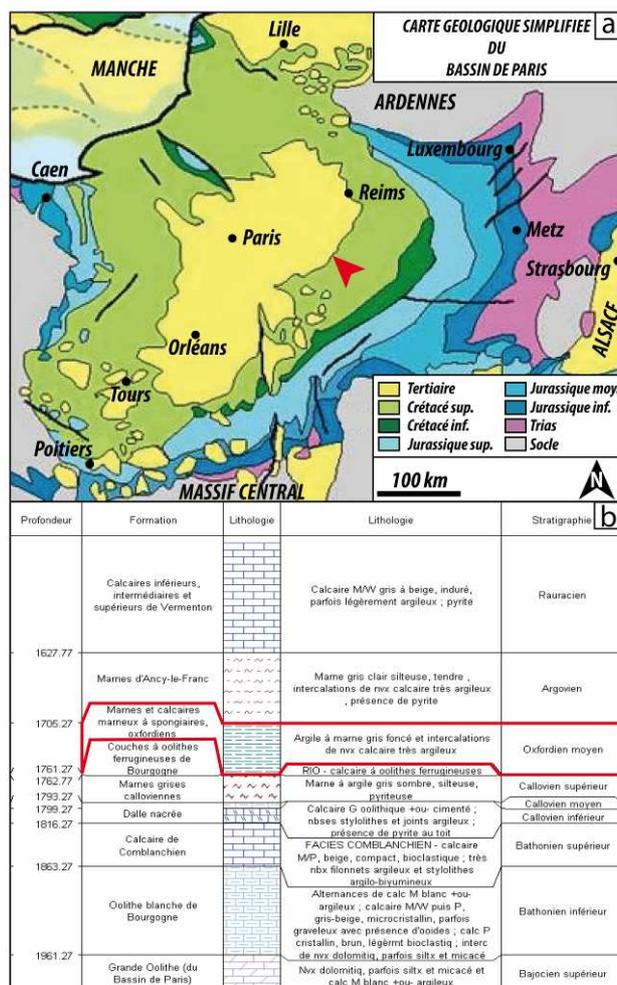


Figure 29 : a) localisation des échantillons COX1 et COX2 sur la carte géologique simplifiée du bassin de Paris (d'après la synthèse géologique du Bassin de Paris, 1980 et la carte géologique de la France au 1/1000 000ème, 6ème éd., 1996) ; b) localisation de la couche d'où proviennent les échantillons COX1 et COX2 sur une partie d'un log du forage Total situé à 2.5 km au Nord-Ouest du forage LNB-1 (forage LFP-1). Les données sont issues de la banque de données du sous-sol BSS (InfoTerreTM, BRGM)

D'un point de vue qualitatif, les deux échantillons (COX1 & COX2) présentent la même minéralogie. Ils sont composés de phases argileuses dont les plus abondantes sont la smectite, l'illite, la chlorite et la kaolinite. Ces échantillons sont également constitués d'un assemblage de carbonates (calcite, dolomite, ankérite), mais aussi de quartz et de pyrite (Figure 30).

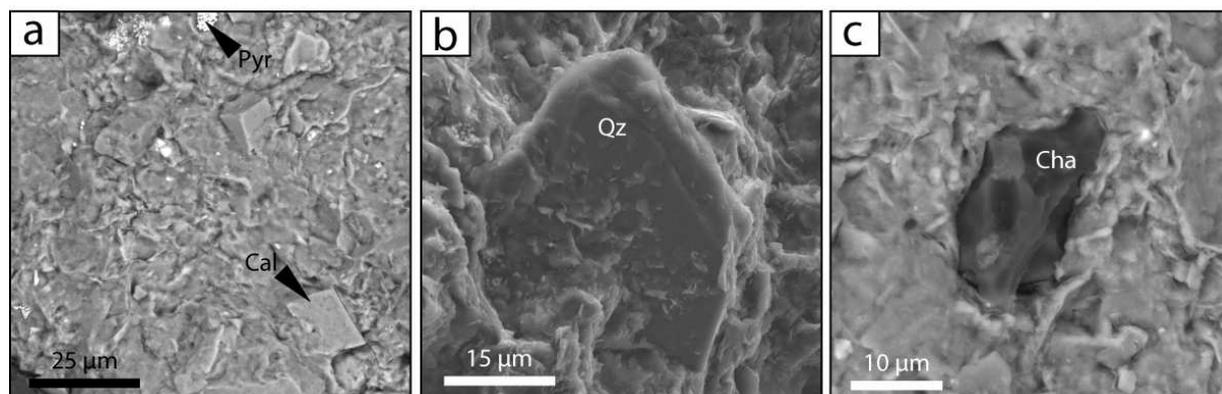


Figure 30 : Microphotographies MEB de l'argilite COX. a) Vue d'ensemble, cristaux de calcite (Cal) et de pyrite (Pyr) dans une matrice argileuse ; b) Grain de quartz (Qz) ; c) Morceau de charbon (cha)

La calcimétrie montre que 38% de la masse totale de l'échantillon COX1 est composée de carbonates contre 19% pour l'échantillon COX2. Les analyses ICP-OES sur les éléments majeurs révèlent une forte proportion en silice (55 et 41% respectivement pour le COX1 et le COX2). Ces analyses révèlent des proportions en carbonate similaires à celles obtenues en calcimétrie (43 et 24.5% respectivement pour le COX1 et le COX2) (Tableau 3).

	COX1	COX2
SiO ₂	55.3 ± 0.01	40.93 ± 0.01
Al ₂ O ₃	10.65 ± 0.01	8.53 ± 0.01
Fe ₂ O ₃	4.11 ± 0.02	3.81 ± 0.02
MnO	<LD	<LD
MgO	1.82 ± 0.02	1.71 ± 0.02
CaO	10.51 ± 0.02	20.90 ± 0.02
Na ₂ O	0.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1
K ₂ O	2.43 ± 0.05	1.82 ± 0.05
TiO ₂	0.72 ± 0.05	0.56 ± 0.05
P ₂ O ₅	<LD	<LD
Perte au feu	13.85	22.1
Total	99.91	100.71

Tableau 3 : Composition chimique des éléments majeurs des argilites COX (COX1 & COX2) en pourcentage massique obtenue par analyse ICP-OES

2.3. Protocole expérimental

2.3.1. Préparation des échantillons

La roche (Calcaire de Lavoux ou argilite COX) est tout d'abord broyée à l'aide d'un broyeur à mâchoires, puis d'un broyeur à cylindre. La roche broyée est ensuite tamisée à l'aide de plusieurs tamis afin d'obtenir des classes granulométriques bien distinctes. Cinq classes granulométriques (en mm) sont ainsi obtenues :]4 ; 3.15],]3.15 ; 2.5],]2.5 ; 2],]2 ; 1.41],]1.41 ; 1]. L'utilisation de grains permet d'une part de faciliter le chargement de l'autoclave qui présente un diamètre de 2,2 cm, et d'autre part d'augmenter la surface d'échange entre la roche et le milieu environnant, favorisant ainsi les échanges chimiques. La granulométrie est maîtrisée dans le but de mettre en évidence les éventuels impacts préférentiels en fonction de la taille des grains (par exemple une forte dissolution et/ou précipitation de particules fines). Les grains sont ensuite conditionnés dans des sachets composés de fibres de verre tressées recouvertes de Téflon (matériau résistant au CO₂, inerte chimiquement et microporeux), à raison de 2,5 g de chaque fraction granulométrique par sachet, pour un total de 12,5 g de matière dans chaque échantillon (Figure 31).

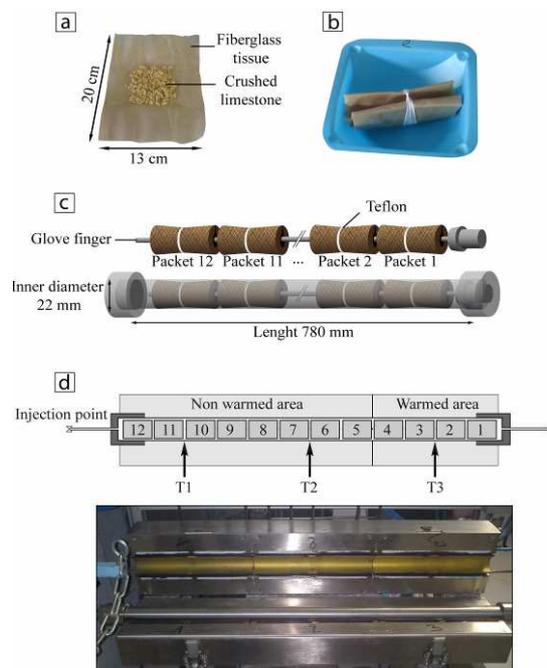


Figure 31 : a) Dimensions des échantillons utilisés pour les expériences grains ; b) Photographie d'un échantillon fermé à l'aide d'un ruban de Téflon ; c) & d) positionnement des différents échantillons et dimensions de l'autoclave. (Jobard et al., 2013)

Il est à noter que deux designs supplémentaires ont été testés sur le calcaire. La première expérience complémentaire a été réalisée sur des baguettes au lieu des grains décrits précédemment, il s'agit de l'expérience 3.4B. Le fait de travailler sur des formes géométriques simples peut en faciliter la caractérisation pétrophysique. Les baguettes utilisées ont été découpées à la scie et présentent des dimensions de 5 mm de côté et de 50 mm de longueur (pour un poids moyen de 2,9 g). Chaque sachet est composé de 4 de ces baguettes, pour un poids de roche total moyen par échantillon de 11,4 g. La seconde expérience complémentaire a été réalisée sur une fraction unique de]1.4 ; 2] mm, il s'agit de l'expérience 3.6P. L'utilisation d'une fraction fine unique permet d'augmenter la surface réactive de l'échantillon et donc de favoriser les cinétiques des réactions. Pour l'expérience 3.6P, la masse par échantillon est de 12,5 g pour une masse totale de 150 g (12 échantillons).

2.3.2. Dispositif expérimental

L'autoclave tubulaire horizontal "COTAGES" est composé d'acier inoxydable (type 316). Il présente une longueur de 780 mm et un diamètre interne de 22 mm, pour un volume total de 1,2 L (Figure 31). Sa conception lui permet de supporter jusqu'à 350 bar de pression et jusqu'à 600°C de température. D'autre part, le support sur lequel repose cet autoclave est composé de trois zones de chauffe régulées indépendamment. La température et la pression sont mesurées et enregistrées tout au long de l'expérience. Un thermocouple 3 points de type T (Cu/Cu-Ni) permet de mesurer la température au centre de chaque zone avec une précision de 0,5°C. Au cours des expériences, seule la zone 3 a été chauffée à 100°C, laissant le gradient s'instaurer par la conductivité thermique des matériaux (solution, roche et acier de l'autoclave). Cela permet de travailler dans un milieu chaud et de favoriser les réactions chimiques tout en restant dans le domaine liquide de l'eau. Une pression de 100-150 bar a été choisie, correspondant à une profondeur moyenne de 1000 à 1500 m. Cette gamme de pression reste supérieure à la pression supercritique du CO₂ (74 bar) tout en respectant les contraintes expérimentales qui imposent de ne pas soumettre les appareillages à des valeurs trop proches de leur limite (risque de dégradation, de fuite...).

2.3.3. Déroulement des expériences

Les expériences se sont déroulées en présence de solution composée d'eau déminéralisée équilibrée à 100°C avec de la poudre de Calcaire de Lavoux. La solution est ensuite filtrée à 0,22 µm puis refroidie pendant 24 heures à température ambiante avant l'ajout de 4 g.L⁻¹ de NaCl. Par la suite, douze échantillons sont numérotés afin de garantir leur traçabilité à l'issue de l'expérience et sont placés dans l'autoclave. Deux cycles successifs de pressurisation/dépressurisation sont réalisés successivement à une pression constante qui peut varier selon les expériences entre 30 et 50 bar. Le premier dure 15 minutes et le second environ 5 minutes et ils sont espacés par une dépressurisation intermédiaire. La pression résiduelle moyenne à l'issue des balayages successifs est de 4 bar. Ce protocole a été réalisé dans le but de chasser l'air même dans les pores les plus petits et de s'assurer que la phase gazeuse dans le système est majoritairement composée de CO₂. La solution aqueuse est ensuite injectée, et la zone 3 est chauffée à 100°C. Lorsque les 100°C sont atteints en zone 3, le CO₂ est injecté dans la zone 1 pour atteindre une pression proche de 110 bar. Le gradient thermique s'instaure alors par la conductivité thermique des matériaux (roche, solution aqueuse et acier de l'autoclave). La température en zone 1, après équilibre est d'environ 35°C. Dans la zone 2 elle est proche de 50°C. Le gradient thermique moyen est donc de 1,25°C/cm. Quatre expériences ont été réalisées (Tableau 4) en présence de CO₂, avec comme roche soit le Calcaire de Lavoux, soit l'argilite COX. Deux expériences témoins ont été réalisées en présence de N₂ sur le Calcaire de Lavoux ou l'argilite COX et selon le même protocole que celui décrit précédemment (balayage, injection de solution aqueuse et pressurisation).

Expériences	Date	Durée (h)	Gaz	Matériaux	Echantillon	Masse roche (g)	Masse solution (g)	W/R
COT 3.3	janv-10	790	CO2	LVX	Grains	150,11	276,03	1,84
COT 3.4B	oct-10	740	CO2	LVX	Baguettes	137,25	278,73	2,03
COT 3.5	Aou-11	717	N2	LVX	Grains	150,15	235,54	1,57
COT 3.6P	avr-12	66	CO2	LVX	Poudre	150	269,48	1,80
COT 4.2	avr-10	787	CO2	COX1	Grains	150,06	256,99	1,71
COT 4.3	mars-12	842	N2	COX2	Grains	150,14	269,39	1,79

Tableau 4 : Récapitulatif des paramètres appliqués pour les six expériences COTAGES. W/R : rapport massique eau/roche

Le dispositif COTAGES permet l'enregistrement des pressions et des températures tout au long de l'expérience selon un pas de trois minutes. A l'issue de l'expérience, le four est arrêté, l'autoclave est dépressurisé lentement au rythme d'une vingtaine de bar par minute. Les échantillons sont ensuite retirés et séchés pendant 24h à température ambiante. Une pesée est alors réalisée, puis les échantillons sont conditionnés hermétiquement en vue d'une caractérisation ultérieure.

2.3.4. Protocole analytique

Bilan de masse

A l'issue de l'expérience et après séchage des échantillons, un tamisage est à nouveau réalisé. Les cinq classes initiales (en mm)]4 ; 3.15],]3.15 ; 2.5],]2.5 ; 2] ;]2 ; 1.41],]1.41 ; 1] sont ainsi étudiées. La classe]4 ; +∞[permet l'étude des recristallisations ou agrégations potentielles de grains qui peuvent conduire à une augmentation de leur diamètre, tandis que la classe]0 ; 1[permet d'appréhender les phénomènes de dissolution pouvant conduire à la création de particules fines dans l'autoclave. Les pesées ont été réalisées sur une balance Denver Instrument SI-402, d'une capacité maximum de 400 g avec une précision de 0,01 g. Pour les expériences "grains", la masse totale initiale correspond à la somme de la masse de chaque granulométrie. Il est alors possible de calculer l'erreur maximale de la mesure simplement en multipliant la précision de la balance au nombre de pesées réalisées. Ainsi, pour chaque granulométrie, l'erreur est de 0,01 g. Pour les masses totales initiales et finales, les erreurs sont respectivement de 0,05 g et 0,09 g. Pour l'expérience COT3.4.B réalisée sur baguettes de calcaire de Lavoux, l'erreur est de 0,01 g par baguette et de 0,04 g par échantillon. Pour l'expérience COT3.6P réalisée sur une poudre de granulométrie comprise entre 1 et 1,2 mm, l'erreur est de 0,1 g par échantillon.

Microscopie optique à cathodoluminescence

Tous les éléments possèdent des propriétés de luminescence naturelle. Le principe de la cathodoluminescence est d'en extraire des informations qualitatives quant à la composition de certains minéraux (majoritaires et traces). L'échantillon, bombardé par un faisceau d'électrons à forte énergie (ici 15 kV et 500 μ A), émet en retour une radiation photonique

dans (ou à proximité) des longueurs d'onde du visible. Il est à noter que la luminescence peut provenir du réseau cristallin (luminescence intrinsèque) ou bien des impuretés présentes au sein de la maille cristalline (luminescence extrinsèque). La majorité du signal (ou l'absence de signal) en cathodoluminescence est provoquée par les éléments traces. Ces éléments appartiennent à trois groupes selon leurs comportements vis-à-vis de l'excitation électrique (Machel, 1985 ; Boggs & Krinsley, 2006):

Les éléments activateurs sont des éléments qui accentuent la luminescence initiale. Il est à noter qu'au delà d'une certaine concentration (concentration inhibitrice), la luminescence décroît jusqu'à l'extinction. Le Mn^{2+} est l'un des ions activateurs les plus couramment rencontrés dans les milieux géologiques. Les éléments sensibilisateurs ne possèdent pas nécessairement de propriétés luminescentes à proprement parler mais ils peuvent absorber une partie de l'énergie reçue et la transmettre à des éléments activateurs, augmentant ainsi l'intensité de leur luminescence. Par exemple, la luminescence d'un cristal de calcite provoquée par des ions Mn^{2+} peut être intensifiée par la présence d'ions Pb^{2+} (Waychunas & Tarashchan, 1995). Les éléments inhibiteurs peuvent piéger totalement ou en partie l'énergie absorbée par les ions activateurs, provoquant ainsi une diminution de la luminescence pouvant aller jusqu'à l'extinction. Il est difficile de dresser une liste exhaustive des éléments vis-à-vis de leurs comportements car celui-ci peut varier en fonction du minéral hôte et de la concentration en éléments traces. Par exemple, l'ion Fe^{3+} est un inhibiteur dans certains minéraux, comme les carbonates, mais peut être activateur dans d'autres, comme les feldspaths par exemple (Machel & Burton, 1991 ; Waychunas & Tarashchan, 1995).

Dans le cadre de ce travail, les observations ont été réalisées sur un microscope Olympus BX50 et les images ont été capturées à l'aide d'une caméra Zeiss® Axio CAM. Les échantillons ont été préalablement imprégnés à l'aide d'une résine époxy permettant ainsi la réalisation de lames minces. Ce dispositif se révèle particulièrement efficace dans ce genre d'expérimentation pour localiser les cristaux néoformés dont la chimie et donc la luminescence, est différente des cristaux initiaux. En vue de leurs passages en cathodoluminescence, les échantillons de type grains ou baguettes sont tout d'abord imprégnés avec de la résine époxy, puis des lames épaisses (environ 150 μm d'épaisseur) sont confectionnées.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet des observations de l'ordre du nanomètre. L'échantillon à observer est bombardé par un faisceau d'électrons focalisés à l'aide de lentilles magnétiques, qui en retour, génère des électrons secondaires (SE), des électrons

rétrodiffusés (BSE), et un rayonnement X. Un détecteur reçoit et amplifie ce signal. L'intensité quant à elle, dépend de la nature de l'échantillon et de sa topographie. L'étude par ce dispositif des échantillons sains et des échantillons vieillis expérimentalement permet de mettre en évidence des morphologies de dissolutions ou de cristallisations particulières, à l'échelle du cristal. Le MEB utilisé ici est un modèle HITACHI S-4800 avec effet de champ. La tension utilisée pour l'imagerie est comprise entre 10 et 15 kV. Le mode SE (Secondary Electron) a été utilisé pour déterminer la surface de la roche tandis que le mode BSE (Back Scattered Electron) a été utilisé pour caractériser la composition chimique des échantillons. Deux types d'échantillons ont été étudiés au MEB : des échantillons en "cassure fraîche", c'est-à-dire n'ayant subi aucune préparations particulières ont été étudiés ainsi que des lames épaisses (environ 150 μm d'épaisseur). Les échantillons en cassure fraîche permettent de bien visualiser la morphologie des cristaux rencontrés en surface d'échantillon tandis que les lames permettent d'en observer l'intérieur.

Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette technique d'analyse fonctionne selon le même principe que le MEB. Les interactions électrons/matière donnent naissance au même rayonnement qu'avec l'utilisation d'un MEB (SE, BSE et Rayons X), toutefois, la faible épaisseur des échantillons permet également de générer un rayonnement d'électron transmis. La microscopie MET se focalise sur l'étude de ce rayonnement transmis, ainsi que sur les rayons X afin d'obtenir des informations sur la composition chimique des particules. Cet appareil permet la visualisation de particules d'environ 0,5 nm. Les échantillons à étudier sont préalablement broyés le plus finement possible. La poudre obtenue est ensuite mélangée dans un solvant, puis placée dans un bac à ultrasons pendant deux minutes dans le but de séparer les particules argileuses des autres grains. Ensuite, une goutte de cette préparation est placée sur une grille en cuivre préalablement recouverte d'une membrane inerte et transparente au faisceau électronique (le plus souvent en collodion ou formvar).

Analyse chimique par ICP-OES & ICP-MS

La spectrométrie par torche à plasma (Inductively Coupled Plasma) est utilisée pour obtenir la composition chimique d'échantillons. Une torche à plasma consiste à ioniser un échantillon à haute température et en présence d'un plasma d'Argon. Pour les éléments majeurs, une spectrométrie d'émission optique est réalisée (ICP-OES pour Optical Emission Spectrometry), tandis que pour les éléments traces, une spectrométrie de masse est nécessaire (ICP-MS pour Mass spectrometry). En ce qui concerne la spectrométrie

d'émission optique, les atomes ionisés émettent un photon, dont la longueur d'onde et l'intensité sont caractéristiques de l'élément. Les photons sont analysés à l'aide d'un analyseur chromatique et par la comparaison avec des étalons. La spectrométrie de masse, quant à elle, se base sur le fait que des ions peuvent être différenciés sous l'action d'un champ électromagnétique par leurs vitesses, qui dépend de leurs charges électriques et de leurs masses atomiques. Pour ce type d'analyse, les échantillons sont préalablement broyés finement à l'aide d'un porphyriseur. La précision des analyses dépend des éléments et de leur proportion (Tableau 5).

Elément	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	LD (ppm)	Elément	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	LD (ppm)
As	<5%	<10%				1,10	Nb		<5%	<10%	<15%		0,09
Ba	<5%	<10%				1,50	Nd			<5%	<10%		0,06
Be	<5%	<10%				0,45	Ni	<5%					5,00
Bi		<5%	<10%			0,10	Pb		<5%	<10%			0,60
Cd		<5%	<15%			0,12	Pr			<5%	<10%		0,02
Ce		<5%	<10%			0,14	Rb		<5%	<10%			0,30
Co	<5%	<10%	<15%			0,20	Sb		<5%	<10%			0,25
Cr	<5%	<10%				5,00	Sm			<5%	<10%		0,02
Cs		<5%	<10%			0,08	Sn	<5%	<10%	<15%			0,45
Cu	<5%	<10%				5,00	Sr	<5%	<10%				2,00
Dy			<5%	<10%	<15%	0,01	Ta		<5%	<10%	<15%		0,01
Er			<5%	<10%		0,01	Tb			<5%		10%	0,01
Eu				<5%	<10%	0,01	Td		<5%	<10%	<15%		0,03
Ga		<5%	<8%			0,16	Tm			<5%	<10%		0,00
Gd				<5%	<10%	0,01	U	<5%	<10%				0,04
Ge		<5%	<8%			0,15	V	<5%	<10%				0,80
Hf		<5%	<10%	<15%		0,03	W	<5%	<10%	<15%			0,30
Ho			<5%	<10%		0,00	Y		<5%				0,15
In			<5%			0,08	Yb			<5%	<10%		0,01
La			<5%	<10%		0,09	Zn	<10%					11,00
Lu				<5%	<10%	0,01	Zr	<8%	<15%				1,00
Mo		<5%	<10%			0,50							

Oxydes %	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,1%	>0,05%	>0,01%	>0,005%	LD (%)
SiO2	<1%		<5%			<15%			0,02
Al2O3	<1%			<10%		<15%			0,02
Fe2O3			<2%		<5%	<15%			0,02
MnO			<1%		<5%		<10%		0,0001
MgO		<2%	<5%			<10%			0,015
CaO		<2%		<5%		<15%			0,03
Na2O		<2%		<5%		<15%			0,005
K2O		<2%		<5%	<10%	<15%			0,005
TiO2				<5%		<10%			0,02
P2O5			<5%		<10%				0,03

Tableau 5 : Limite de détermination et incertitudes des analyses ICP pour les éléments traces et majeurs. La limite de détermination (LD) est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation. L'incertitude est calibrée sur 200 mg de d'échantillon préparé

Diffraction des Rayons X (DRX)

Une étude par DRX a été réalisée sur les argillites COX (exp. 4.2 & 4.3). Cette analyse a été effectuée sur les échantillons dont la modification de masse a été la plus importante (en gain ou en perte). La méthode d'étude d'une poudre en DRX a été développée au début du XXe siècle (Debye & Scherrer, 1916 ; Hull, 1917). Les rayons X bombardés sur l'échantillon à analyser sont refractés selon un angle incident. La réémission d'un rayonnement électromagnétique (diffusion de Rayleigh) est liée, dans un réseau cristallin, aux distances interatomiques. La diffraction est possible car les distances interatomiques sont du même

ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X (entre 5 pm et 10 nm). Les directions de réémissions sont appelées pics de diffraction et ils sont décrits par la loi de Bragg (Eq. 17) :

$$(Eq. 17) \quad n\lambda = 2d \sin\theta$$

Où d est la distance interréticulaire, θ le demi angle de déviation, n l'ordre de réfraction et λ la longueur d'onde du rayonnement X. L'étude par DRX a été menée sur roche totale et sur la fraction fine (inférieure à 2 μm). Pour l'étude de la fraction fine, la roche est préalablement broyée finement à l'aide d'un porphyreux, puis elle subit une décarbonatation par le biais de plusieurs bains successifs à l'acide chlorhydrique afin de séparer les particules argileuses de la matrice carbonatée. Il est important de s'assurer durant cette étape que le pH de la solution ne diminue pas en dessous de 4 afin de ne pas dégrader les argiles. Par la suite, l'échantillon est centrifugé et passé aux ultrasons à plusieurs reprises afin de bien séparer les agrégats de particules. Enfin, la solution est mise en suspension pendant 1h40. A partir de la loi de Stokes, il est possible de calculer une vitesse de sédimentation en fonction de la taille des particules (Eq. 18).

$$(Eq. 18) \quad v = \frac{2r^2g\Delta(\rho)}{9\eta}$$

Où v est la vitesse limite de chute (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), r est le rayon de la particule (en m), g l'accélération ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), $\Delta(\rho)$ est la différence entre la masse volumique de la particule et celle du fluide et η est la viscosité du fluide (en $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$). En vue de récupérer la fraction inférieure à 2 μm , seuls les 2 premiers centimètres de la matière en suspension sont récupérés.

Calcimétrie

La mesure de la quantité de carbonate a été réalisée sur les argilites COX (exp. 4.2 & 4.3). Cette analyse a été effectuée par Danielle Bartier au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris et à l'aide d'un calcimètre. Le carbonate de calcium fait effervescence avec l'acide chlorhydrique. Le calcimètre permet, en mesurant les volumes de gaz produits, de quantifier la masse de carbonate. Les échantillons présentant la plus forte modification de masse (en gain ou en perte) ont été sélectionnés pour cette analyse. Ce dosage chimique est réalisé sur une roche préalablement broyée finement à l'aide d'un porphyreux.

Microtomographie aux rayons X (MicroCT)

Le microtomographe à rayon X permet une analyse non destructive d'un matériel. Il permet de numériser en trois dimensions un objet, autorisant ainsi la réalisation de coupes à des endroits souhaités. L'université de Lorraine, et plus particulièrement l'OSU (Observatoire des Sciences de l'Univers) OTELo (Observatoire Terre et Environnement de Lorraine), s'est équipée d'un tel appareil (Nanotom 180 kV Phoenix-GE). L'échantillon solide à étudier est placé sur un support qui va réaliser une rotation sur 360° (Figure 32). Une source à rayons X émet en continu pendant toute la durée de révolution de l'échantillon. Les rayons X vont ainsi traverser l'échantillon pour être finalement collectés par un détecteur. L'atténuation des rayons X mesurée par cet appareil dépend de l'épaisseur du matériel étudié, mais également de sa densité. Un objet dense et/ou épais présente une atténuation plus importante qu'un objet mince et/ou peu dense. L'appareil dont est équipée l'Université de Lorraine permet d'étudier des échantillons dont le diamètre est inférieur à 15,24 cm et dont la hauteur est de moins de 12,70 cm.

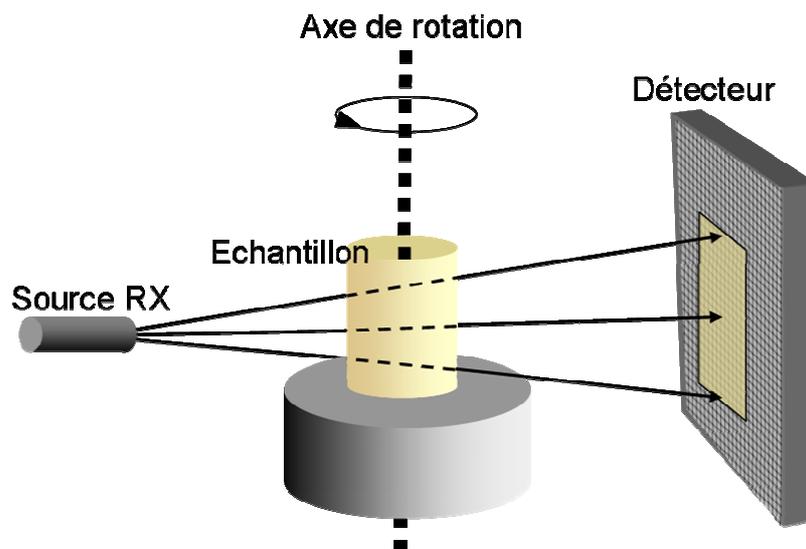


Figure 32 : Schéma de principe du microtomographe à rayons X. L'échantillon à analyser est placé sur un support qui effectue une rotation à 360°. Le détecteur analyse l'intensité des rayons X émis par la source et ayant traversé l'échantillon

Concernant l'expérience COT3.3, les analyses ont été effectuées sur des grains dont le diamètre était proche de 3 mm, permettant de conserver une résolution de l'ordre du micron. Le grain est fixé sur une baguette en verre avec l'aide de vernis à ongle afin de garantir son immobilité durant la durée de l'acquisition. La distance entre la source et l'échantillon a été fixée à 6,5 mm, et la distance entre la source et le détecteur a été fixée à 220 mm. Ces distances sont déterminées afin que l'échantillon ne sorte pas de la zone d'analyse lors de la

rotation sur son axe, ce qui permet de garantir une qualité d'acquisition optimale. La tension et l'intensité du faisceau à rayons X sont respectivement fixées à 80 kV et 170 μ A. Au total, 1440 images sont acquises. Cette configuration permet d'acquérir des volumes d'environ 5 milliards de voxels avec une résolution de voxel de 1,48 μ m. Par la suite, la reconstruction en trois dimensions est réalisée avec l'aide du logiciel Datos-Rec (1.2.0.22 v). Pour chaque image, le temps d'acquisition est de 1000 ms, une moyenne de 8 images (average 8) est réalisée et les deux premières images sont exclues en raison de la rémanence du détecteur (skip 2). Pour ce qui est de l'étude menée sur des baguettes (expérience 3.4B), la distance entre la source et l'échantillon a été fixée à 20 mm, tandis que la distance source-détecteur a été fixée à 200 mm. La tension et l'intensité du faisceau à rayons X sont respectivement fixées à 100 kV et 60 μ A. Au total, 1440 images sont acquises, au rythme de 500 ms par image. Cette configuration a permis d'acquérir des volumes d'environ 6,4 milliards de voxels avec une résolution de voxel de 5 μ m. La reconstruction a également été effectuée à l'aide du logiciel Datos-Rec.

Analyses porosimétrique 2D

La quantité d'informations et la résolution des images en font de très bons candidats à l'analyse en 2D. Les analyses en 2D présentent l'avantage d'être rapides et ne nécessitent pas d'ordinateurs très puissants. Enfin, la reconstruction permet de sélectionner soi-même les plans de coupes à étudier. Il est donc possible de conserver une représentativité en 3D des échantillons tout en travaillant sur des coupes. Pour cela, il suffit de travailler sur des images provenant des 3 plans de l'espace. A partir du volume reconstruit par le logiciel Datos-Rec, il est possible d'extraire des images pour étudier en 2D l'évolution du réseau poreux (principalement taille et nombre de pores). Une étude de ce type a été menée sur les échantillons provenant de l'expérience 3.3 (grain/CO₂) et de l'expérience 3.4B (baguette/CO₂). En ce qui concerne l'expérience 3.3, les images sont extraites dans les 3 plans perpendiculaires (XY, YZ et XZ) au format 8 bits (256 niveaux de gris). Cinq images par axe ont été sélectionnées, soit un total de 15 images par grains. L'étude a porté sur 8 grains répartis comme ceci : 2 grains par échantillons les plus représentatifs en terme de gain et perte de masse, 2 grains de l'échantillon ayant subi les conditions de température les plus froides, et enfin, pour comparer tous ces résultats, 2 grains d'un échantillon sain. Un total de 120 images a donc été considéré ici (Figure 33a).

L'analyse porosimétrique de l'expérience 3.4B a été réalisée dans le cadre du stage de Maya Pétrissans, élève ingénieure en 2^{ième} année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG) de Nancy. Un total de 6 baguettes a été étudié, réparti de la manière

suivante : deux baguettes provenant des échantillons définis comme étant les plus représentatifs en termes de gain et perte de masse (échantillons 3 et 10) et 2 baguettes saines (témoin). De la même manière que précédemment, 15 images ont été sélectionnées pour chaque baguette étudiée. Cependant, afin de s'affranchir des phénomènes de bords, seules les images provenant du plan XY ont été sélectionnées (Figure 33b). Au total, pour l'expérience 3.4B, 90 images ont donc été analysées.

Le protocole de sélection des images pour l'analyse de grain (exp. 3.3) doit permettre de s'affranchir de l'effet d'anisotropie de ceux-ci. En effet, les grains étudiés présentant une forme plus proche de la sphère que du cube, le choix a été fait de n'utiliser que des images provenant du centre et à proximité. La première image sélectionnée est donc celle du centre du plan, puis 4 autres sont sélectionnées de part et d'autre de l'image centrale et espacées d'une distance égale à $1/10^{\text{ème}}$ de la longueur totale du plan considéré (Figure 33a).

Concernant l'expérience 3.4B, la problématique est simplifiée. La seule contrainte est d'obtenir une bonne représentativité de l'échantillon. Pour ce faire, les images ont été choisies à intervalle régulier de $500 \mu\text{m}$, qui correspond à la taille moyenne des oolithes (Figure 33b).

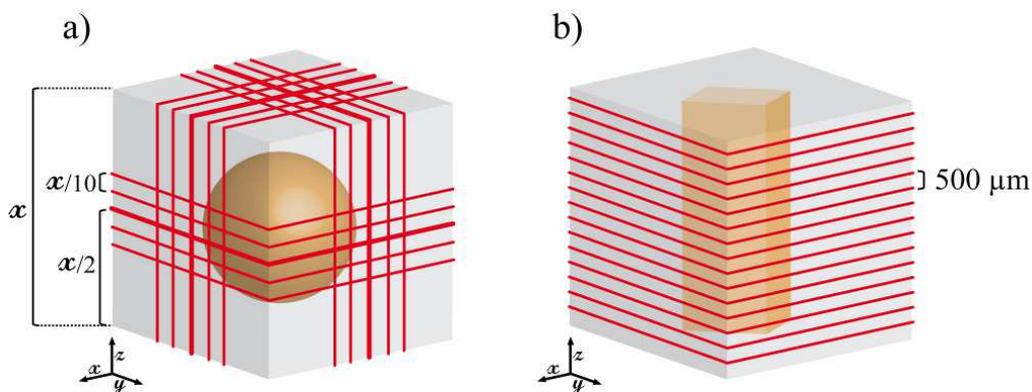


Figure 33 : Protocole de sélection des images dans le cadre d'une analyse porosimétrique en 2 dimensions. a) sélection de 15 images pour l'étude sur grains (exp. 3.3) ; b) sélection de 15 images pour l'étude de baguettes (exp. 3.4B)

Lorsque les images sont sélectionnées (Figure 34a), il convient d'en effectuer plusieurs traitements afin de les rendre exploitables et d'en extraire les données. Il est à noter que les étapes décrites par la suite ont été réalisées à l'aide du logiciel d'analyse d'image ImageJ (1.43 v, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>; Abramoff *et al.*, 2004). La première étape consiste à effectuer un seuillage de l'image afin de déterminer ce qui peut être considéré comme porosité et ce qui peut être considéré comme roche. Il s'agit de définir une valeur de niveau de gris au delà de laquelle les pixels sont considérés comme appartenant à la porosité et en

deçà de laquelle les pixels appartiennent à la roche. Dans cette étude, la valeur seuil a été définie par l'annulation de la dérivée seconde de l'histogramme des niveaux de gris (eg. Sterpenich *et al.*, 2009). Ensuite, il convient de binariser l'image en noir et blanc à l'aide de cette valeur de seuillage (Figure 34b). Une binarisation permet de représenter la porosité en noir et la roche en blanc. L'utilisation de vernis à ongles pour coller les échantillons au support dans le cadre de l'analyse en microtomographie peut induire un bruit résiduel après binarisation. Bien que minime, ce bruit peut affecter les analyses statistiques. C'est pourquoi le choix de le retirer par un processus d'érosion-dilatation a été fait. Ce procédé est largement utilisé pour filtrer les images bruitées (eg. Rössl *et al.*, 2000). Considérons la roche représentée en blanc et la porosité en noir, le principe d'érosion permet de changer en noir un pixel initialement blanc si celui-ci est entouré de plus de 4 pixels noirs. La dilatation est le procédé inverse, c'est-à-dire qu'un pixel noir est changé en pixel blanc si au moins 4 des 8 pixels qui l'entourent sont blancs. Cette méthode se révèle très efficace pour filtrer des pixels unitaires blanc sur un fond noir (Figure 34c). Lorsque l'image est binarisée et filtrée, il ne reste plus qu'à extraire les particules (pores) à étudier. Il est important de souligner que dans le cadre de cette étude, les pores reliés avec l'extérieur n'ont pas été pris en compte (fonction "exclude on edge" du logiciel ImageJ).

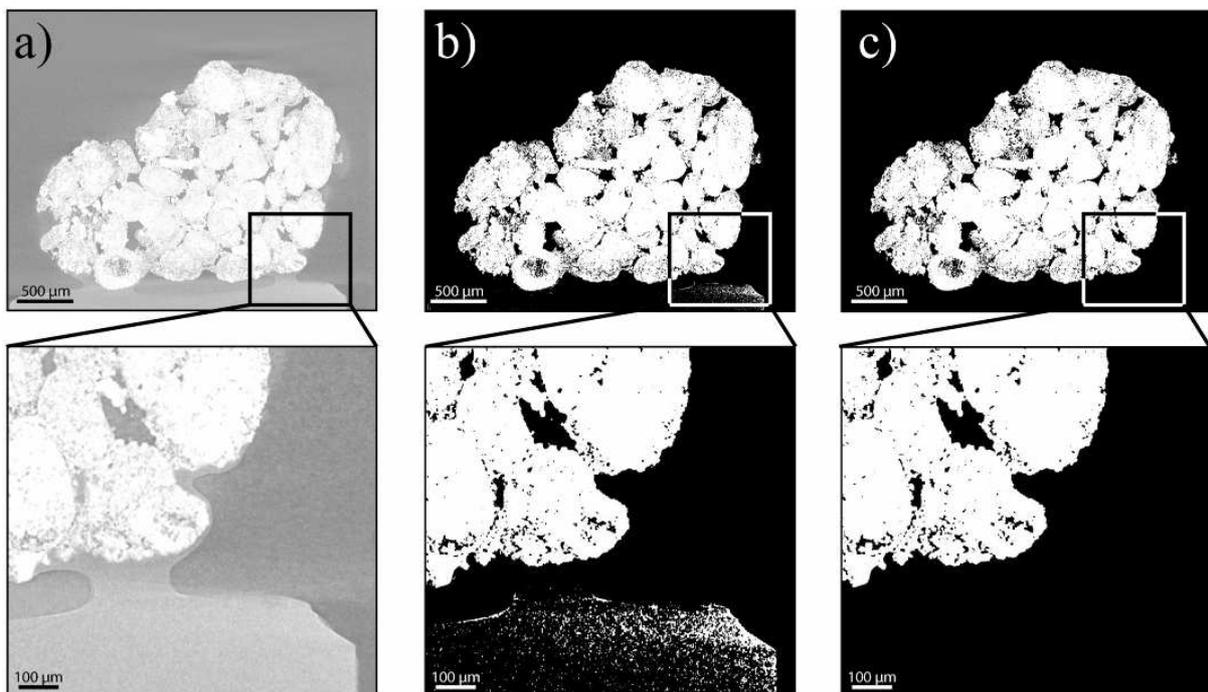


Figure 34 a) Image acquise par le microtomographe ; b) Image seuillée et binarisée, il reste du bruit causé par le vernis ; c) Image après le processus d'érosion/dilatation, le bruit causé par le vernis a disparu

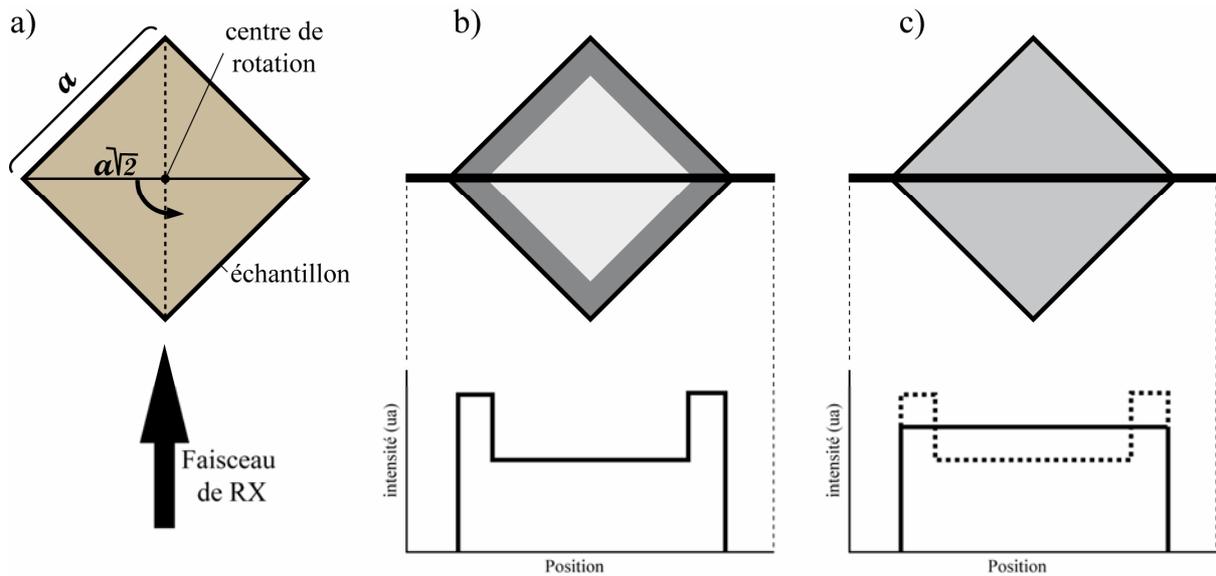


Figure 35 : Schéma de principe de la correction du Beam Hardening. a) La longueur traversée par les RX n'est pas homogène, elle varie entre a et $a\sqrt{2}$; b) La géométrie de l'échantillon provoque la création d'un artefact en périphérie ; c) La correction consiste à lisser la courbe d'intensité afin de moyenniser l'artefact et de réduire fortement les contrastes associés

Il est à noter qu'une correction de "beam hardening" a été effectuée sur les échantillons baguettes de l'expérience 3.4B, dans le but d'homogénéiser les niveaux de gris. En effet, les rayons X doivent traverser, dans ce type d'échantillon, une épaisseur variable de matière (Figure 35a). L'épaisseur minimum correspond à la longueur du côté de la section (5 mm) tandis que l'épaisseur maximum à traverser correspond à la diagonale du carré de la section considérée ($5\sqrt{2}$ mm). Cette correction, qui s'applique avant le seuillage, consiste à homogénéiser mathématiquement le signal d'atténuation des rayons X mesuré par l'appareil (Figure 35b & c) (Yan *et al.*, 2000). A l'issue de l'extraction des informations, diverses analyses sont menées. Ainsi, pour les expériences COT3.3 et COT3.4B, la porosité totale et le nombre de pores total ont été calculés. La porosité a été calculée d'après la formule suivante (Eq. 19):

$$(Eq. 19) \quad \Phi_T = S_p / (S_p + S_r)$$

Où Φ_T est la porosité totale, S_p est la surface totale de pore (pixels noirs) et S_r est la surface totale de roche (pixels blancs). Pour aider à réaliser la comparaison des différents échantillons entre eux, le nombre de pores total (NS_T) a été normalisé à la surface totale ($S_p + S_r$) (Eq. 20):

$$(Eq. 20) \quad NS_T = N_T / (S_p + S_r)$$

Les résultats correspondent aux variations moyennes calculées sur les deux grains/baguettes de chaque échantillon (soit 30 images au total par échantillon étudié). Pour l'expérience COT3.3, une analyse plus fine a été menée par le calcul de la porosité et du nombre de pores associé à une classe de taille de pore. Les classes, au nombre de quatre, ont été définies ainsi :

1 : $[2,2 \mu\text{m}^2 - 10 \mu\text{m}^2[$

2 : $[10 \mu\text{m}^2 - 100 \mu\text{m}^2[$

3 : $[100 \mu\text{m}^2 - 1000 \mu\text{m}^2[$

4 : $[1000 \mu\text{m}^2 - +\infty[$

Ainsi, la porosité et le nombre de pores par classe ont été étudiés. La valeur minimale de la classe 1 (2,2) correspond à la plus petite particule qu'il est possible de trouver, c'est-à-dire la valeur de la résolution de voxel élevée au carré ($1,48^2$).

Analyses de volumes en 3D

En complément de l'analyse porosimétrique en 2D, des analyses en 3D ont été réalisées sur les grains de l'expérience 3.3 et dans le cadre du stage d'Anne Pelletier, élève ingénieure en 3^{ème} année à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy. Cette étude a porté sur un grain de l'échantillon sain et sur un grain des échantillons les plus représentatifs vis-à-vis du bilan de masse (ech. 3 et ech 6). L'ensemble des analyses a été réalisé à l'aide du module "defect analysis" du logiciel VGStudio (Volume Graphics Studio). Le principe de l'analyse en 3D est très similaire à celui de l'analyse en 2D, mais quelques étapes supplémentaires sont nécessaires. La première étape consiste à définir une valeur seuil par la méthode de détection des vallées. Cette méthode permet d'obtenir un ou plusieurs seuils qui correspondent aux valeurs minimums dans l'histogramme des niveaux de gris. Elle se révèle particulièrement efficace dans le cas où l'histogramme des niveaux de gris n'est pas unimodal. Après la définition de la valeur seuil, il convient d'isoler le grain du reste du volume, qui est initialement un cube (bounding box). Le logiciel VGStudio possède une fonction, appelée "adaptative rectangle" qui permet de le faire. Le logiciel érode par itération le parallélépipède rectangle initial (bounding box), puis définit une forme qu'il considère comme étant l'objet à étudier et la contraint par une isosurface. Pour ce faire, il faut préalablement définir plusieurs paramètres d'entrée, comme le nombre d'itération (Depth) et le seuil, dont l'extraction est explicitée ci-avant. Un troisième paramètre permet de définir un seuil de pénétration de l'isosurface vis-à-vis de la taille des pores. Ce dernier est très important car il permet de choisir de prendre en compte ou non les pores connectés avec le

vide extérieur. Les différentes valeurs ont été obtenues empiriquement dans l'objectif d'optimiser l'analyse en termes de nombre de pores mesurés et de temps de calcul (Depth = 45 et Void = 0,04). Par la suite, pour les mêmes raisons que dans l'analyse 2D, une érosion dilatation est réalisée sur la forme obtenue. Là encore, ce processus permet de filtrer le bruit (majoritairement des pixels unitaires) tout en conservant la porosité. Le raisonnement est le même que pour une analyse en 2D, sauf que dans ce cas, il ne faut plus 4/8 pixels pour changer la couleur du pixel au centre mais 13/26 voxel (pixel en 3D). Ainsi, un voxel noir est passé en blanc si au moins 13 voxels qui l'entourent sont blancs (et inversement). Il est important de préciser qu'à ce stade, le seuillage n'a toujours pas été effectué. En effet, la valeur seuil définie préalablement ne sert qu'à la confection de l'isosurface par itération. Pour le seuillage définitif, la fonction automatique de VGStudio a été utilisée. Cette fonction détermine les classes mathématiquement par la maximisation de l'écart type interclasse. C'est-à-dire qu'il détermine 2 classes distinctes lorsque la différence entre leurs moyennes et leurs écarts-types est maximale. Une fois le seuillage effectué, une dernière étape consiste en l'extraction de diverses informations sur les pores (principalement nombre de pores et volume). Lorsque les données sont extraites, la porosité totale et le nombre total de pore normalisé au volume total (pour permettre la comparaison entre les différents échantillons) sont calculés (Eq. 21):

$$(Eq. 21) \quad \Phi_T = V_p / (V_p + V_r)$$

Où Φ_T est la porosité totale, V_p le volume de pore (voxels noirs) et V_r le volume de roche (voxels blancs). Le nombre de pores total est calculé comme suit (Eq. 22):

$$(Eq. 22) \quad NV_T = N_T / (V_p + V_r)$$

Où NV_T est le nombre total de pores normalisé au volume total et N_T est le nombre de pores total.

Pour apporter plus de précision aux résultats, les mêmes calculs ont été effectués pour diverses classes de pores. Les classes de pores, au nombre de 5, ont été définies ainsi:

1 : [3.24 μm^3 – 10 μm^3]

2 : [10 μm^3 – 100 μm^3]

3 : [100 μm^3 – 1000 μm^3]

4 : [1000 μm^3 – 10000 μm^3]

5 : [10000 μm^3 – + ∞]

Une étude a également porté sur la répartition spatiale du pore dans les grains considérés. La norme du vecteur qui relie le centre du pore avec le centre du grain (centre de la bounding box) a été calculée comme suit (Eq. 23):

$$(Eq. 23) \quad d = \sqrt{\left(\frac{x - C_x}{T_x}\right)^2 + \left(\frac{y - C_y}{T_y}\right)^2 + \left(\frac{z - C_z}{T_z}\right)^2}$$

d étant la distance réduite au centre, (x,y,z) étant les coordonnées du pore dans l'espace R^3 , (C_x,C_y,C_z) étant les coordonnées du centre de la bounding box et (T_x,T_y,T_z) étant la taille maximale du grain dans le plan considéré.

Cette formule a été établie pour s'affranchir au maximum de l'erreur induite par les pores de très grande taille. Pour les mêmes raisons et dans cet esprit de réduction d'impact des très grands pores, seules les trois premières classes de volume de pores ont été considérées ici (volumes inférieurs à $1000 \mu\text{m}^3$). Des classes de distance sont ensuite établies de 0 à 1,6 mm et selon un pas homogène 0,4 mm. Ces données permettent d'étudier le nombre de pores par intervalle de distance, et ainsi d'obtenir une information statistique sur la répartition spatiale des pores.

2.4. Résultats

2.4.1. Mesure du gradient thermique

La mesure systématique de T1, T2 et T3 permet de comparer le gradient thermique appliqué lors de chacune des expériences. Le calcul des températures moyennes de chaque zone pour toutes les expériences ayant présenté un fonctionnement normal sur une durée de 1 mois permet de valider la reproductivité du gradient thermique appliqué. Ainsi, en considérant les expériences COT3.3, COT 3.4B, COT3.5, COT4.2 et COT4.3, la température moyenne à 95% de confiance est de $32,8 \pm 5,4^\circ\text{C}$ pour la zone 1, $56,8 \pm 4,7^\circ\text{C}$ pour la zone 2 et $100,2 \pm 1,9^\circ\text{C}$ pour la zone 3. La zone régulée (zone 3) présente l'écart type le plus faible car elle est moins sujette aux variations de températures externes. Les valeurs calculées précédemment révèlent que le gradient appliqué est très similaire d'une expérience à l'autre, nous autorisant ainsi à prendre comme postulat de départ qu'il est

identique quels que soient les matériaux (calcaire de Lavoux et argilite COX) et les designs employés (grains, baguettes ou poudre).

Le gradient thermique a été mesuré précisément à l'issue de l'expérience 3.5, en retirant le thermocouple selon un pas de 1 cm (Figure 36). Cette mesure a permis d'une part de confirmer la déperdition de chaleur suspectée à l'extrémité de la zone chauffée, et provoquée par le contact avec l'air ambiant, et d'autre part d'obtenir une température moyenne pour tous les échantillons. Résumer le gradient thermique sous la forme d'équation peut être utile pour réaliser des modélisations numériques.

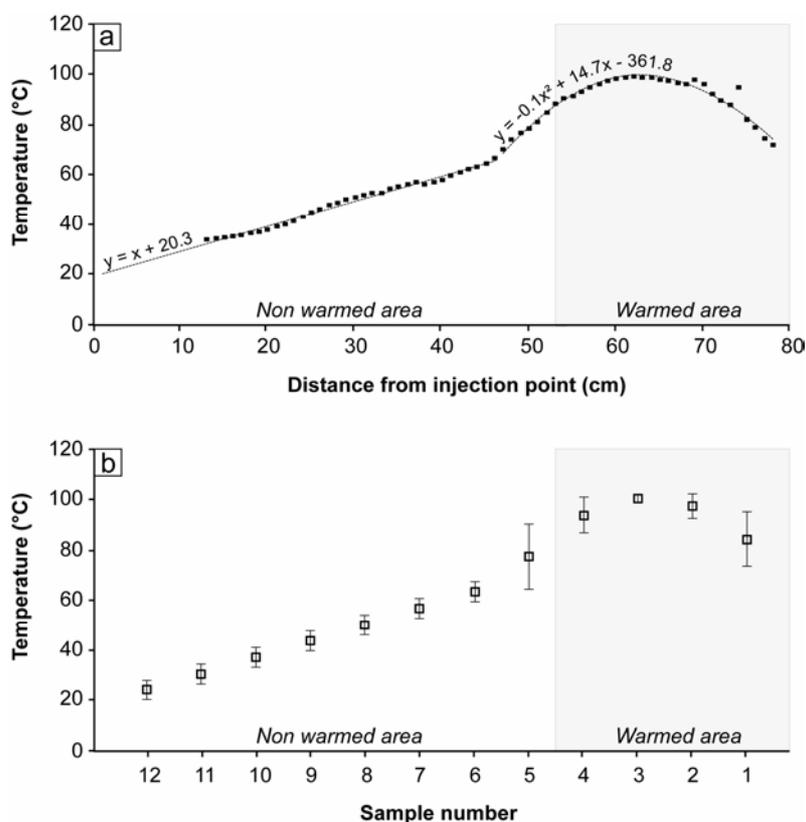


Figure 36 : a) mesure du gradient thermique avec une précision de 1 cm et calcul des régressions associées; b) Calcul de la température moyenne de chaque échantillon et de l'écart type associé

Ces mesures permettent de résumer le gradient en 2 équations, en fonction de la distance par rapport au point d'injection (Figure 36a). Il est donc possible d'obtenir une valeur moyenne par échantillon (Figure 36b). L'équation 24 correspond à un gradient linéaire, et est valable pour des distances au point d'injection de 0 à 47 cm (échantillons 6 à 12), tandis que l'équation 25 correspond à un gradient polynomial de degré 2, et est valable pour des distances au point d'injection de 48 à 78 cm (échantillons 1 à 5).

$$(Eq. 24) \quad T = x + 20.3$$

$$(Eq. 25) \quad T = -0.1x^2 + 14.7x - 361.8$$

Où T est la température et x la distance par rapport au point d'injection. Ces deux équations correspondent donc au gradient thermique moyen appliqué pour toutes les expériences (3.3, 3.4B, 3.5, 4.2 et 4.3).

2.4.2. Expérience 3.3 (Grains/Lavoux/ CO₂) & 3.5 (Grain/Lavoux/ N₂)

Les résultats de l'expérience 3.3 (Grains de calcaire de Lavoux+ CO₂) et de l'expérience 3.5 (Grains de calcaire de Lavoux+ N₂) ont fait l'objet d'un article publié dans International Journal of Greenhouse Gas Control.

Jobard, E., Sterpenich, J., Pironon, J., Corvisier, J., Jouanny, M., Randi, A., 2013. Experimental simulation of the impact of a thermal gradient during geological sequestration of CO₂: the COTAGES experiment. International Journal of Greenhouse Gas Control 12, 56-71.

Abstract:

We investigated the reactivity of crushed oolitic limestone that is exposed to high-pressure CO₂ and a high thermal gradient (100 to 35°C in a 78 cm long tubular reactor) for 30 days. The original COTAGES experiment described in this paper was carried out in the presence of saline aqueous solution (4 g.L⁻¹ NaCl) at equilibrium with CaCO₃ at 100°C. Mass transfer was observed from the cold area of the reactor (35-55°C) to the warmest area (100°C) and constituted approximately 10% of the initial mass of the most reactive sample, suggesting the presence of calcite dissolution and precipitation. Petrographical analyses using electronic and cathodoluminescence microscopes and X-ray microtomography showed that the dissolution mainly affected the cortices of ooliths located in the periphery of the grains and created more than 700 pore.mm⁻² in the most reactive sample. However, because of their small sizes (mostly less than 100 μm²), the pores did not significantly increase the porosity (2% on average). The crystallisation of a microcalcite fringe in the warmed area covered the entire surface of the grains and isolated the porous network of grains in a sample. This study demonstrates the strong reactivity of oolitic limestone in the presence of a thermal gradient and pressure similar to realistic CO₂ geological sequestration conditions with mass transport from the injection well toward the reservoir rock.

Keywords: CO₂ storage, oolitic limestone, thermal gradient, experiments, mass transfer

1. INTRODUCTION

Although anthropogenic effects on global warming are still being debated, the emissions of greenhouse gases from the combustion of fossil fuels should be reduced. The emissions of CO₂ from fossil fuels represent almost 60% of the total anthropogenic emissions of greenhouse gases (Metz *et al.*, IPCC, 2005). Emissions of CO₂ reached 29.4 Gt in 2008 (Key world energy statistics, IEA 2010) and may increase to 40.2 Gt by 2030 according to a reference scenario that estimates a 1.5% annual increase in world energy demand between 2007 and 2030 (World energy outlook, IEA 2009). Because approximately one-third of CO₂

emissions are linked to industrial activities, the geological storage of CO₂ is being considered as a means for reducing greenhouse gas emissions. Currently, the three main geological modes of sequestration involve depleted oil and gas fields, deep saline aquifers, and unminable coal seams. Deep saline aquifers and depleted oil fields represent large storage volumes at the international scale, being estimated at 920 and 400-10,000 Gt CO₂, respectively (Gale, 2004; Michael *et al.*, 2009). All three types of reservoirs must fulfil a number of conditions, such as a high injection rate, a high storage capacity, and good and permanent retention of the injected gases (Bachu, 2008).

Several scientists have developed conceptual models of the behaviour of carbonate reservoir rocks during CO₂ injection over a broad range of geological storage conditions. Sterpenich *et al.* (2009) performed batch experiments to study the reactivity of an oolitic limestone in the presence of supercritical CO₂ conditions (80°C and 150 bar). The results showed limited dissolution of calcite and the conservation of the initial petrophysical properties of the limestone. Luquot and Gouze (2009) percolated CO₂ enriched fluid through a limestone rock cylinder under *in situ* isothermal storage conditions (100°C and 120 bar). The results demonstrated dissolution of the carbonate rock and modification of the porosity-permeability (Φ -k) properties. Similar results were obtained by Rosenbauer *et al.* (2005).

The aim of the present study was to study the thermal effects on matter transfer in a reservoir after CO₂ injection. Most previous studies on the physico-chemical reactivity of CO₂ with material at the storage site (primarily cement, steel, caprock and reservoir rock) have been performed under isothermal conditions, although these conditions do not necessarily occur in natural CO₂ storage sites.

As mentioned in André *et al.* (2010), several parameters can lead to the development of a thermal gradient and heat transfer between the warm rock formation and the cold region near the injection point. The CO₂ flows through the pipeline for a relatively short time, and the CO₂ is therefore not thermally equilibrated with the host formation (House *et al.*, 2006). Thus, the main parameters of interest are the temperature of injected CO₂ and the temperature of the host rock formation, but the thermal gradient could also be influenced by the petrophysical properties of the reservoir and the Joule-Thomson effect. For example, the Joule-Thomson effect is stronger in lower permeability formations than in high permeability units (Oldenbourg, 2007). This thermal disequilibrium has an impact on the solubilisation of phases (CO₂ and minerals from the host rock) and could favour mass transfer.

The innovative COTAGES (COlonne Thermorégulée A grains pour Gaz à Effet de Serre) project has been developed at G2R, Université de Lorraine, to study the reactivity of a geological material in the presence of a thermal gradient and high-pressure CO₂ using

experimental modelling. The work presented in this study focused on the reactivity of a carbonate reservoir rock, namely, Lavoux limestone. The COTAGES experiment maintains a thermal disequilibrium that causes a chemical disequilibrium. Even if calcite solubility decreases with increasing temperature, the chemical competition between dissolution and precipitation processes are difficult to estimate. Our experiment helps to estimate the mass transfer that occurs during CO₂ injection under supercritical conditions (pressures above 74 bar and temperatures above 31°C). A control experiment performed using N₂ as an inert gas under the same PT conditions was carried out to decipher the combined effects of CO₂ injection and a thermal gradient. After the experiment, a mass balance study was performed to quantify the mass transfer that occurs during the chemical-transport reactions. Another part of this study focused on the petrographical and petrophysical properties modifications of the limestone during the experiment. Secondary electron microscopy (SEM) and cathodoluminescence were used to visualise the neoformation and dissolution of crystals. An X-ray micro-tomography (XMT) study was also performed to monitor the modifications of the petrophysical properties. The work presented in this study improves the understanding of the various responses of CO₂ injection to temperature effects. Indeed, the generated gradient and its induced thermal perturbation need to be quantified, and the main processes that affect the reservoir rock after the injection in the colder area of the reservoir need to be determined.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

Lavoux limestone was chosen as a natural analogue of the Dogger limestone of the Paris Basin (Bathonian "Oolithe Blanche" Formation) and was identified as a potential host formation for CO₂ storage. The Oolithe Blanche Formation has been thoroughly studied within the framework of CO₂ geological storage. The ANR-géocarbone PICOREF project, supported by the French National Agency for Research (ANR), identified this limestone formation as the best potential storage site in the Paris Basin (e.g., Grataloup *et al.*, 2009; Vidal-Gilbert *et al.*, 2009). The porosity of the Oolithe Blanche Formation ranges from 16 to 23%, and the permeability varies between 0.1 and 10 mD. Lavoux limestone includes strata with variable blocky calcite cementation that explains the variations in porosity and permeability, ranging between 12-24% and 19-100 mD, respectively, that have been reported in the literature (Andre *et al.*, 2007; Fleury and Soualem 2009; Lagneau *et al.*, 2005;

Noiriel *et al.*, 2010; Sterpenich *et al.*, 2009). Strong correlations between the petrophysical properties and facies of the Oolithe Blanche Formation and Lavoux limestone have led to the choice of Lavoux limestone as an analogue in several national research projects, including the ANR-Geocarbone Injectivité and ANR Interfaces. From a chemical point of view, the Lavoux limestone is made of 98% of calcium carbonate (calcite and low magnesium calcite) and show traces of aluminium, iron and silica due to a weak amount of accessory minerals. Magnesium is also present with 0.26 wt% of MgO (Sterpenich *et al.*, 2009).

2.2 Experimental apparatus

To investigate the behaviour of a geological reservoir with a temperature gradient in the presence of supercritical CO₂, the COTAGES apparatus was developed.

The COTAGES batch reactor (Fig. 1) is a horizontal cylinder composed of stainless steel (type 316) with an inner diameter of 22 mm, a length of 780 mm, and a total volume of 1.2 L. The design of the reactor allows pressures of up to 350 bar to be reached. Three separate ovens independently heat three areas of the reactor to temperatures up to 600°C. Gases (CO₂ or N₂) and an aqueous solution are injected with two independent pneumatic pumps. The temperature and pressure are measured and recorded. A three-point T-type (Cu/Cu-Ni) thermocouple measures and controls the temperatures of the three ovens with a precision of 0.5°C. In these experiments, one area, which is located at the extremity of the autoclave, is warmed to 100°C. Therefore, two areas will be considered: the cold area (not warmed) and the hot area.

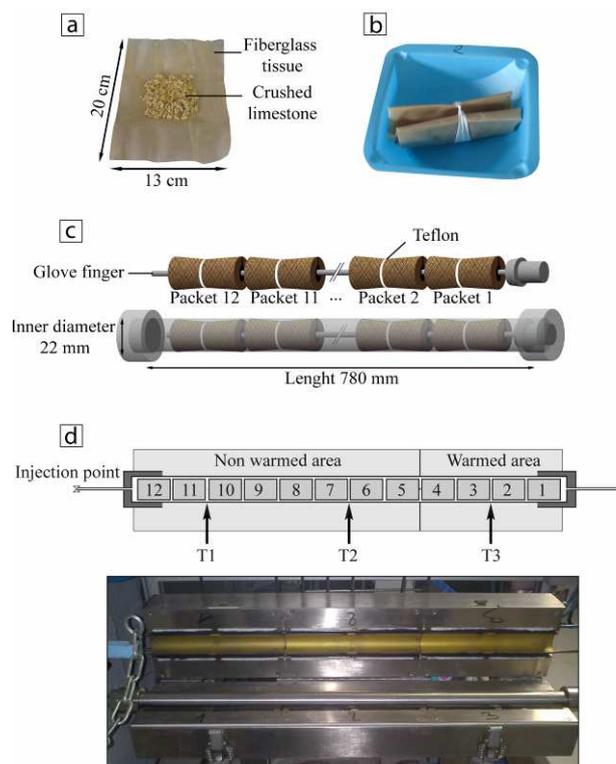


Fig. 1: The steps in the preparation of the samples used in the COTAGES experiment. a) Crushed limestone is placed in the fibreglass tissue, b) The packets are wrapped, c) The packets are placed around the glove finger and then in the reactor, d) The reactor is placed on the heater system.

The rock samples used in the experiments are composed of crushed Lavoux limestone that has been separated with sieves based on grain size. The samples were separated into five grain-size classes (4-3.15, 3.15-2.5, 2.5-2, 2-1.41, and 1.41-1 mm). A mix of 2.5 g of each grain size, leading to a total rock mass of 12.5 g per sample, was subsequently wrapped in a fibreglass-braided tissue covered with Teflon (Fig. 2). This microporous tissue, which is inert to CO_2 , allows mass transfer of aqueous species between the different samples. Twelve samples (i.e., the packets of oolitic grains), representing a total mass of 150 g of rock, were numbered to keep track of their position in the autoclave. Note that the crushing of the rock material modifies the surface area and the petrophysical properties of the rock compared with the initial reservoir material. As a result, the chemical exchanges between the rock and the aqueous solution are enhanced during the experiments.

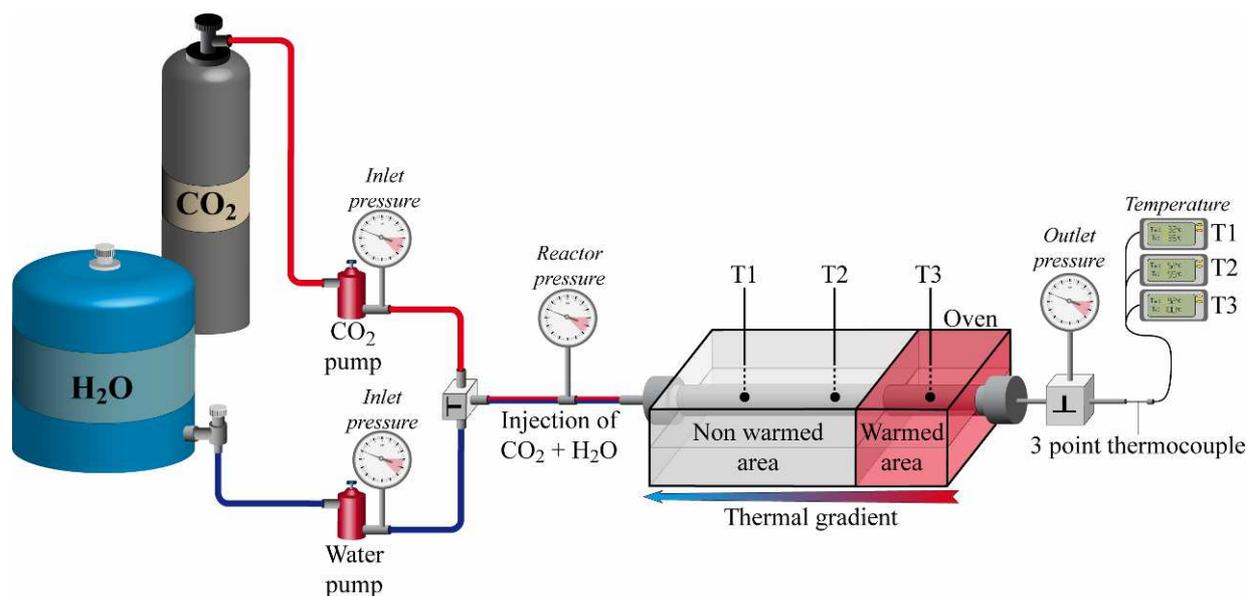


Fig. 2: Design of the COTAGES experiment

The saline aqueous solution was prepared with demineralised water warmed to 100°C for one hour with a Lavoux limestone powder. The pre-equilibrated solution was immediately filtered using a 0.22- μm filter and cooled to room temperature before NaCl (4 g.L⁻¹) was added. The salinity corresponds to that measured in the Dogger reservoir in the Paris Basin, which is a possible target for CO₂ storage.

Experiments were carried out with CO₂ (experiment COT.LAV.CO2) and N₂ (experiment COT.LAV.N2) as the gas phase. N₂ was used as a nonreactive gas to help dissociate the CO₂ from the thermal effects occurring in the reactor.

The experimental protocol was as follows. After placing the rock samples in the autoclave, an initial gas sweep (CO₂ or N₂) was performed in the reactor under 20-30 bar of pressure to sweep away the air trapped in the reactor and between the grains of the samples. The sweeping pressure corresponds to the dynamic equilibrium between the pressure imposed by the gas bottle (approximately 55 bar at room temperature) and the gas flow crossing the opened autoclave. The exit valve was then closed to attain an equilibrium pressure of approximately 55 bar in the system, which enhanced the gas filling of the limestone porosity. This step lasted 15 minutes. The reactor was then depressurised, and a second gas sweep was performed under approximately 20-30 bar of pressure for five minutes to improve the air sweep through the smallest pores. After this sweeping step, the reactor was depressurised down to 3 bar. In the CO₂ and N₂ experiments, 276 and 235 g of saline solution, respectively, were injected with the pneumatic pump before the reactor was isolated (the entry and exit valves were closed). The water-to-rock mass ratios (W/R) were 1.84 and 1.58 for the

COT.LAV.CO₂ and COT.LAV.N₂ experiments, respectively. Because the solution was undersaturated with respect to calcite under these conditions, no precipitation occurred during the first stage of the injection.

One zone, located at the right extremity of the reactor (Fig. 1), was warmed to a temperature of 100°C. Note that the temperature was measured in the middle of the warmed zone and was not constant throughout the zone due to heat transfer. The temperature gradient in the reactor is linked to the thermal conductivities of the stainless steel and the sample materials (rock, aqueous solution and gas). At thermal quasi-stationary state, the temperatures were approximately 35°C at 13 cm from the cold end of the reactor and approximately 55°C at 40 cm from the cold end. To quantify the thermal gradient in the reactor precisely, the temperature was measured at the end of the COT.LAV.N₂ experiment by moving the thermocouple in 1 cm steps. These measurements provided a clear representation of the evolution of the temperature profile along the reactor.

When the desired temperature was reached, gas (CO₂ or N₂, depending on the experiment) was injected to a total pressure of approximately 110 bar. During the first five minutes, the pressure was adjusted by successive gas injections to compensate the rapid initial gas dissolution in the water and the associated decrease in pressure.

The COT.LAV.CO₂ experiment ran for 796 hours, and the COT.LAV.N₂ experiment ran for 717 hours. At the end of the experiments, the samples were removed one by one from the reactor, the fibreglass tissues were opened and the grains were dried at room temperature for 48 hours.

2.3 Analytical processes

2.3.1 Mass balance and granulometry

Mass balance calculations were performed for both the COT.LAV.CO₂ and COT.LAV.N₂ experiments by weighing the samples before and after the experiments. Changes in the mass of the samples, as well as variations in the grain size of each sample, allow the mass transfers between the different thermal zones to be quantified. After drying, the samples were weighed with a precision of 0.01 g. After determining the mass, the grain sizes of each sample were determined using a column of six sieves with different mesh sizes (4, 3.15, 2.5, 2, 1.41 and 1 mm). Recrystallisation or aggregate formation was monitored in the $\Phi > 4$ -mm

class. Conversely, the formation of fine particles (due to dissolution or grain disintegration) was classified in the $\Phi < 1$ mm class.

2.3.2 Petrography

A petrographical study was performed on samples from the COT.LAV.CO₂ experiment, which involved the injection of CO₂ into the samples.

a. Scanning electron microscopy (SEM)

A petrographical study was performed on the samples after the experiment to evaluate changes in the initial mineral phases by dissolution and/or precipitation. A SEM study was carried out on fresh samples and on polished surfaces after epoxy resin impregnation. The secondary electron (SE) and back-scattered electron (BSE) modes were used on a HITACHI S-4800 SEM with field effect (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses, SCMEM, laboratory of Université de Lorraine, Vandoeuvre lès Nancy, France). Images were acquired with a current of 10 to 15 kV.

b. Cathodoluminescence (CL)

To improve sample characterisation, a CL microscopy study was performed on CO₂-aged samples from both the warmed and non-warmed zones using an Olympus BX50 microscope with a Zeiss[®] Axio CAM MRC image acquisition system. Images were acquired with a 500 μ A gun current and a 15 kV voltage.

c. X-ray computed microtomography

An X-ray microtomography study (Nanotom 180 kV Phoenix-GE, SCMEM Université de Lorraine) was carried out on the grains that underwent the greatest gain or loss of mass. X-ray computed tomographic microscopy (microCT) non-destructively acquires 3D images of solid samples. Numerous cross sections were acquired and later assembled to form a three-dimensional reconstruction that corresponds to the attenuation of X-rays in the analysed

material. X-ray attenuation depends on the material's thickness and density (i.e. average atomic number per volumetric unit of the rock). The size limits of the object are 12.70 cm in height and 15.24 cm in diameter. The samples analysed in this study were grains with radii of approximately 3 mm, which is the best compromise between the number of pores studied, the size of the object and the resolution. The analysed samples were glued with nail polish to a glass stick for support during the acquisition. The chosen distance between the X-ray source and the sample was 6.5 mm, and the X-ray source was 220 mm from the detector. The images acquired with this device had a resolution of 5 megapixels and a voxel size of $1.48 \mu\text{m}^3$. This resolution produced a good representation of the samples, which were mainly composed of ooliths measuring approximately 500 μm in size and had an associated porosity throat diameter of approximately 10 μm (Sterpenich *et al.*, 2009). The three-dimensional reconstruction of the object was carried out with Phoenix Datos-Rec software (1.2.0.22 v).

2.3.3 Image analysis

Images from the microCT acquisition were analysed to obtain information regarding the evolution of the porosity of the grains during the experiment. The 2D images were extracted in 8-bit format (256 grey levels) from the reconstructed volume in three perpendicular planes (XY, YZ, XZ; Fig. 3). Five images per axis were selected for the image analysis. Because the grains are not cubic and because there was a lack of information in the four corners, only images corresponding to the centres of the grain were selected (Fig. 3a). The first selected image shows the middle of the grain. The other images were selected on both sides of the middle image by keeping a constant distance that corresponds to 1/10 of the total length of the plane. A total of 15 images per grain (five per plane), two grains per sample and four samples (fresh sample and samples from cold, intermediate and hot areas) were studied, corresponding to a total of 120 images.

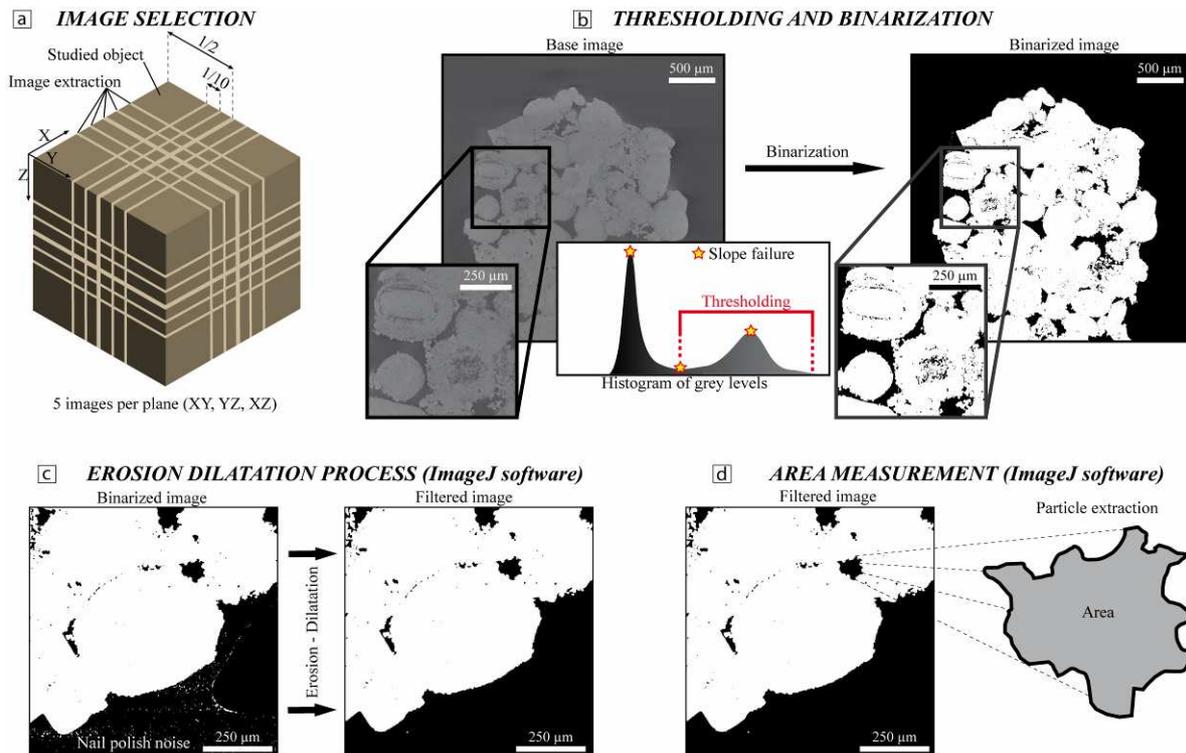


Fig. 3: Image analysis protocol: a) image selection, b) thresholding and binarisation, c) application of the erosion-dilatation process, and d) particle extraction

The following image analysis operations were performed with ImageJ software (1.43 v, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>; Abramoff *et al.*, 2004). After the images were selected, thresholding was performed to distinguish the limestone from the porosity. The thresholding process consisted of the selection of pixels for which the intensity was above a chosen threshold value (e.g., Pironon *et al.*, 1998). The threshold value was determined using the second derivative of the grey level distribution (as in Sterpenich *et al.*, 2009). For our samples, this method extracted the studied material from the background (Fig. 3b). A binarisation of the thresholded images was subsequently carried out to represent limestone in white and porosity in black. The remaining noise produced by the nail polish that was used to attach the grain was filtered using the erosion-dilatation process (also called the closing process, e.g., Rössl *et al.*, 2000; Fig. 3c). The background noise corresponds to a unit pixel located in the background of the images and is easily removed with the closing process. The erosion process consists of removing white pixels (representing the rock) from the pixels that surround it. A pixel is removed (set to black) if four or more surrounding pixels are black. Conversely, the dilation process consists of adding a white pixel if four or more of the surrounding pixels are white.

The last step of image processing consisted of extracting all of the pores, measuring their surface areas, and measuring the total rock surface area (Fig. 3d). The surface area corresponding to the external part of the grain was removed from the analysis because, after binarisation, it corresponded to the largest unique pore and had a non-realistic size. A total of 152,829 pores were measured from all of the samples, resulting in a mean value of 2,547 pores per image. For each image, the porosity value was calculated using eq. 1:

$$(1) \Phi_T = S_p / (S_p + S_r),$$

where Φ_T is the total porosity, S_p is the pore surface area (black pixels), and S_r is the limestone surface area (white pixels). To facilitate the comparison between the different thermal zones, the number of pores in each sample (NS_T) was also calculated and normalised to the pores' surface area according to eq. 2:

$$(2) NS_T = N_T / (S_p + S_r),$$

where NS_T is the total pore number normalised to the surface area of the grain, N_T is the total number of pores in the grain, S_p is the surface area of the pores (black pixels) and S_r is the surface area of the limestone (white pixels).

3 RESULTS

3.1 Evolution of pressure and temperature

The pressure and temperature were recorded during both experiments (COT.LAV.CO2 and COT.LAV.N2). The variations in temperature were linked to the thermal conductivity of the materials (steel, rock and aqueous solution) and to the thermal regime imposed by both the oven and the room temperature. As a result of the possible chemical reactions occurring in the reactor, endothermic or exothermic effects could also be recorded. The variations in pressure could be due to 1) the temperature variations in the system that are linked to oven regulation or to the influence of room temperature, 2) exothermic or endothermic reactions, 3) the solubilisation of the gas phase in the aqueous solution, or 4) chemical reactions with variations in the molar volumes of the phases or the production or consumption of gaseous compounds.

The pressure and temperature variations during the experiments are shown in Fig. 4. In the COT.LAV.CO2 experiment, the oven reached the chosen temperature of 100°C in the first hour. The oven regulation was responsible for the oscillations recorded in the hot part of the

autoclave and are visible for approximately one hour in profile T3 (Fig. 4). Temperatures in the non-warmed zone (T1 and T2) followed the increase in the temperature of the hot zone, due to the thermal conductivities of the reactor, rock, aqueous solution and gas. The temperatures began to stabilise after approximately five hours. T3 stabilised at a temperature of 100°C, while T2 and T1 stabilised at 55 and 30-35°C, respectively. The variations in pressure within the autoclave can be divided into three phases based on the profile shape. The first phase, with a rapid increase in pressure up to 100 bar, corresponds to the CO₂ injection followed by a slight pressure increase and oscillations due to thermal regulation in the first hour. Together with the stabilisation of the temperature, the pressure began to decrease to 55 bar. This second phase lasted approximately 60 hours and highlighted the solubilisation of gaseous CO₂ in the aqueous solution. However, the presence of two plateaux and the rapid decrease in pressure after 15 and 38 hours could be linked to chemical reactions between the limestone and the reactant fluids. The last phase corresponds to the stabilisation of the pressure for the remainder of the experiment. Several slight oscillations were linked to variations in room temperature and especially to night/day cycles.

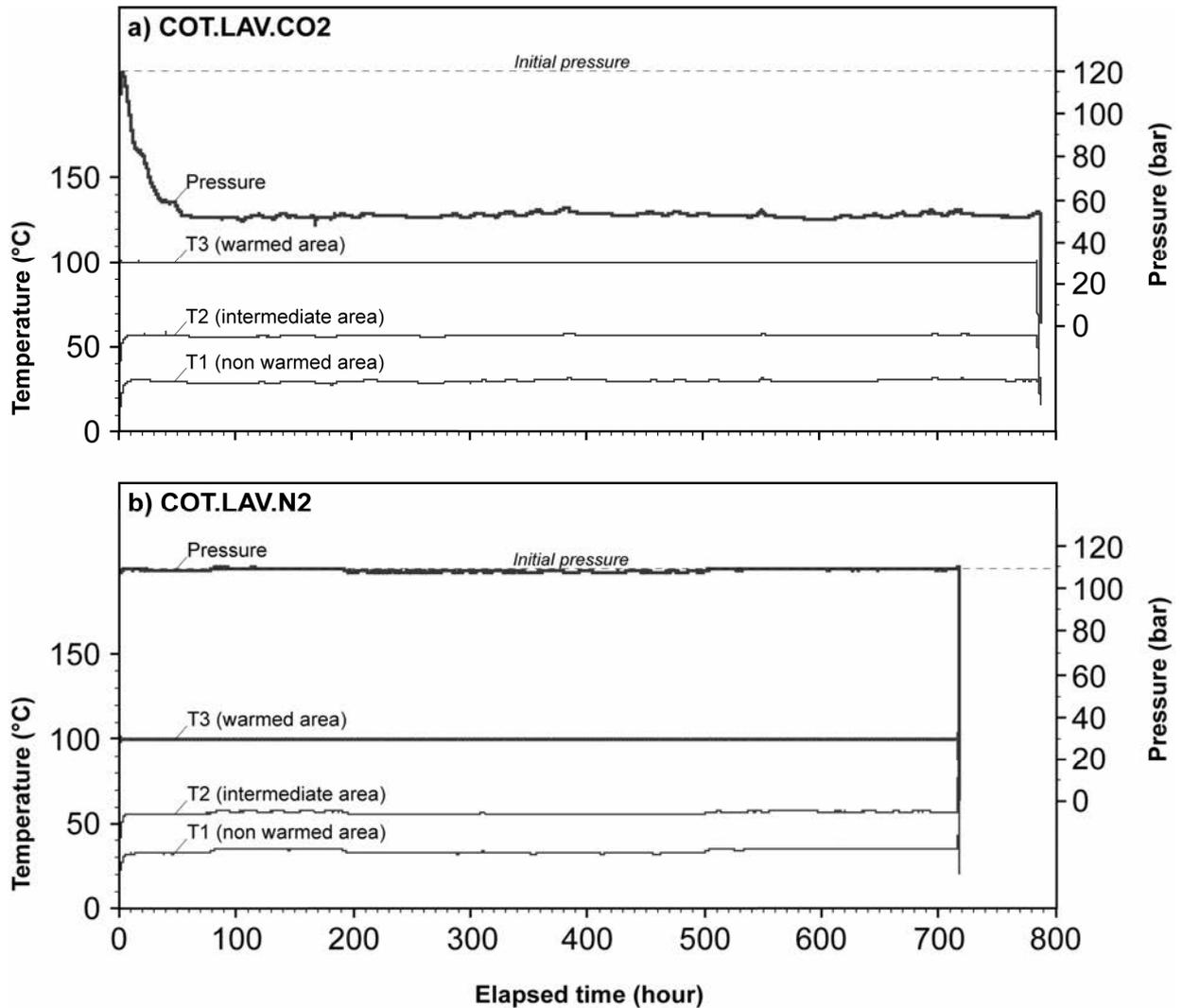


Fig. 4: Variations in pressure and temperature in the autoclave during the experiments. T1 and T2 are recorded in the non-warmed zone, and T3 is recorded in the warmed zone. Top: COT.LAV.CO2 experiment; bottom: COT.LAV.N2 experiment.

In the COT.LAV.N2 experiment, as in the COT.LAV.CO2 experiment, the oven warmed during the first hour of the experiment to a temperature of 100°C. The temperature behaviour in the non-warmed zone (T1 and T2) is similar to that observed in the COT.LAV.CO2 experiment. Indeed, T1 and T2 also followed the temperature increase in the hot zone and began to stabilise after approximately five hours at 35 and 55°C, respectively. Several oscillations of T1 and T2 are visible during the experiment, due to variations in room temperature. These temperature oscillations induced weak pressure variations of a few bars. In contrast to COT.LAV.CO2, no important pressure variations were recorded during the COT.LAV.N2 experiment, in which a quasi-constant pressure of 110 bar was maintained.

3.2 Measurement of the thermal gradient

Measurements of the thermal gradient are crucial to decipher the thermal effects and calculate the thermodynamic and kinetic parameters of the chemical processes that occur in the reactor. These measurements also quantify the heat loss from the extremity of the reactor that is in contact with the ambient air. The measured temperatures are fitted by two mathematical regressions as a function of the x position in the reactor. The temperature of the warmed zone can be fitted by a second-order polynomial and shows strong heat loss from the right extremity of the reactor. The polynomial regression for this section (47 to 78 cm from the injection point) is calculated with a R^2 coefficient of 0.96 (eq. 3). The temperatures of the other part of the reactor, which mainly corresponds to the non-warmed area (0 to 46 cm from the injection point), can be fitted by a linear regression with a R^2 coefficient of 0.99 (eq. 4):

$$(3) T = -0.1161x^2 + 14.665x - 361.8$$

$$(4) T = 1.0178x + 20.302$$

where T is the temperature in degrees Celsius, and x is the position in the autoclave, ranging from 0 cm in the coldest zone to 78 cm at the right extremity in the warmed zone.

From the above equations, a mean temperature is calculated for each sample in 0.5 cm steps over the entire sample length of 6.5 cm (Fig. 5). The error bar corresponds to the amplitude of temperature for each sample. After thermal stabilisation, the T1, T2 and T3 values measured during the COT.LAV.CO2 and COT.LAV.N2 experiments are roughly the same with small differences of less than 5%. The T1 values are 29.6 ± 0.8 and $33.5 \pm 1.1^\circ\text{C}$, the T2 values are 56.4 ± 0.4 and $56.1 \pm 0.7^\circ\text{C}$, and the T3 values are 100 ± 0.1 and $100 \pm 0.4^\circ\text{C}$ for experiments COT.LAV.CO2 and COT.LAV.N2, respectively. The minor temperature variations between the experiments allow us to assume identical thermal gradients for the N_2 and CO_2 experiments.

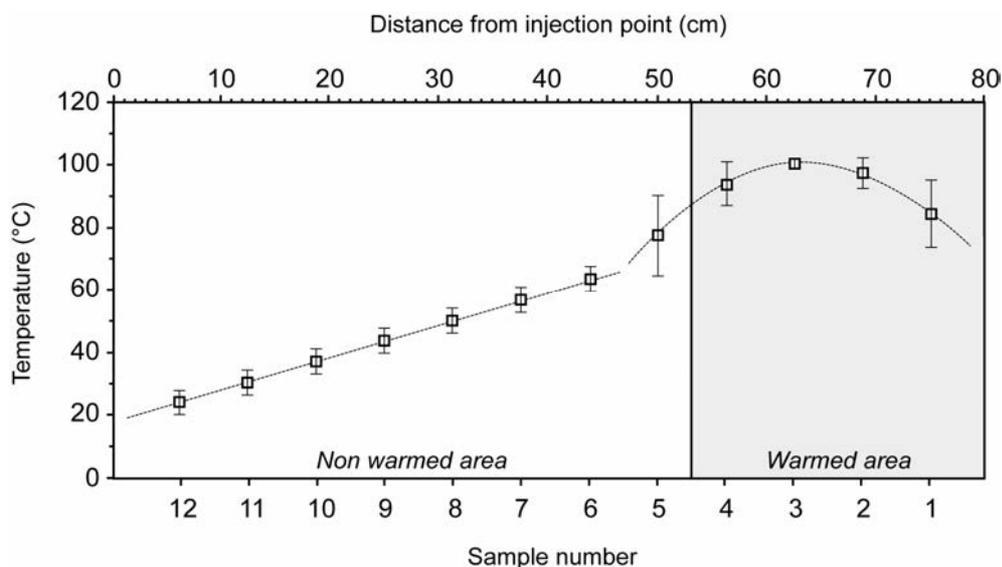


Fig. 5: Mean temperature value calculated for each sample from a linear law for samples 12 to 5 (until 46 cm from the left extremity of the reactor) and from a degree 2 polynomial law for the samples 4 to 1 (from 47 cm to the right extremity of the reactor). The error bar corresponds to the amplitude of temperature for each sample.

3.3 Mass balance study

To quantify the mass transfer between the different thermal zones during the experiments, a global mass balance was calculated. The masses of each sample before and after the experiment are reported in Fig. 6. Before ageing, each sample weighed 12.5 ± 0.05 g, which corresponds to the hatched area in the figure. The error bar associated with the weight values corresponds to the weighing scales error. After the COT.LAV.CO₂ experiment, samples n°2, 3 and 4, which were located in the warmed area, had weights of 13.55 ± 0.09 , 14.07 ± 0.09 and 13.65 ± 0.09 g, respectively. This corresponds to a mass increase of 12% (1.48 g) for the heaviest sample (n° 3). In contrast, all of the other samples show mass losses of up to 10% (1.29 g) for sample n° 6, which was located in the non-warmed area with an intermediate temperature. In the coldest area, the mass losses were less than 2% (between 0.13 and 0.27 g for samples n°10, 11 and 12). The global mass balance calculated from the 12 samples shows a limestone mass loss of 0.81 g compared with the initial mass (150 g). This small difference is taken as a control to validate the measurements.

The samples aged in the presence of N₂ (COT.LAV.N₂ experiment) show similar trends in the mass profiles compared with those of the samples aged with CO₂ but with noticeably

weaker amplitudes. Samples n° 3, 4 and 5, located in the hottest area, show mass gains of 1.1, 2.3 and 3.4% (0.14 ± 0.09 , 0.29 ± 0.09 and 0.42 ± 0.09 g), respectively. All of the other samples had mass losses of between 0.15 and 1% (0.02 ± 0.09 and 0.13 ± 0.09 g). The global mass balance calculated from the 12 samples is equal to zero, indicating that 1) the dissolved matter is entirely precipitated in the hottest zone and 2) the amount of dissolved carbonate is low. There is a difference in the positions of the samples with the greatest mass gains in the two experiments. One explanation is that the compression of the samples during the loading of the autoclave led to an error in the estimation of the exact position of each sample.

Samples were sieved at the end of experiments to link the mass variations to grain size. The results of grain size analyses of the initial sample and the samples after N₂ and CO₂ ageing are presented in Fig. 7. The results were calculated in terms of the per cent of the total mass to illustrate the variations in mass and grain size during the experiments. The initial granulometry is shown in the first bar graph (Fig. 7a), where each grain size corresponds to 20% of the total mass.

In the COT.LAV.CO₂ experiment, the final granulometry in the non-warmed area is similar to that recorded in the sample before the experiment (Fig. 7b). Each grain size class constitutes slightly less than 20% of the total sample mass. Note the appearance of a new grain size corresponding to fine particles (diameter less than 1 mm). This new class of fine particles represents 3.4 to 8.9% of each sample in both the warmed and non-warmed areas and can be at least partly attributed to sample handling, which caused physical erosion. In the warmed area, the formation of large particles with diameters greater than 4 mm is also observed. These large particles are called “aggregates” because they correspond to the aggregation of several grains due to calcite precipitation. This newly formed class is visible in samples n° 9, 10 and 12 and represents 30.6, 22.8 and 9.5% of the total mass, respectively.

The grain size analysis of the COT.LAV.N₂ experiment reveals the appearance of fine particles in each sample, which represent 2.3 to 11.8% of the total mass of the sample (Fig. 7c). There is no significant difference between the warmed and non-warmed areas in this experiment.

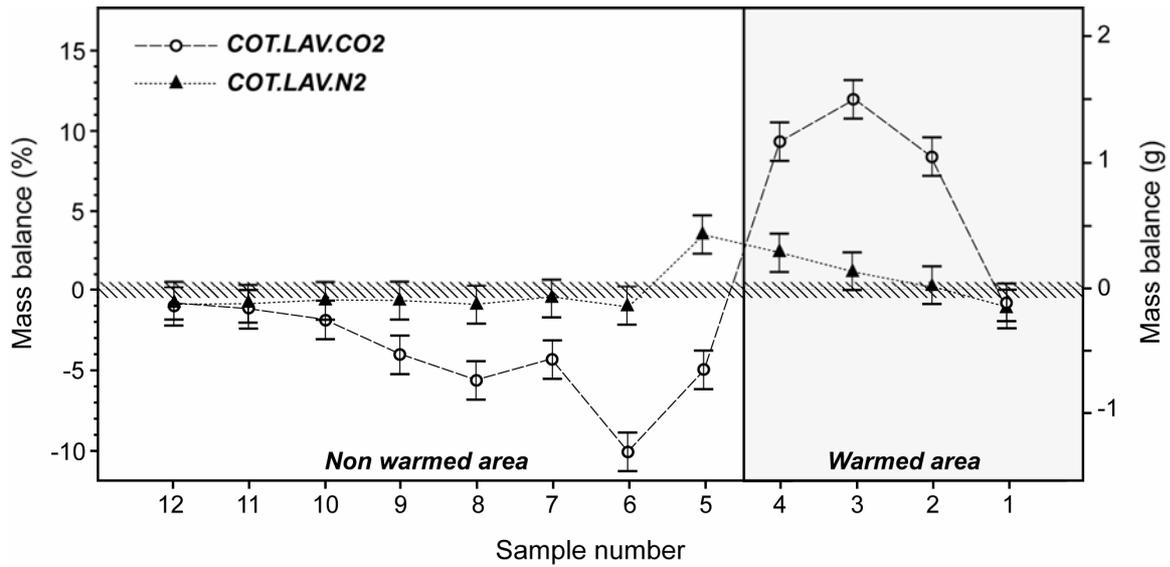


Fig. 6: Mass balance of the twelve samples before and after the experiments

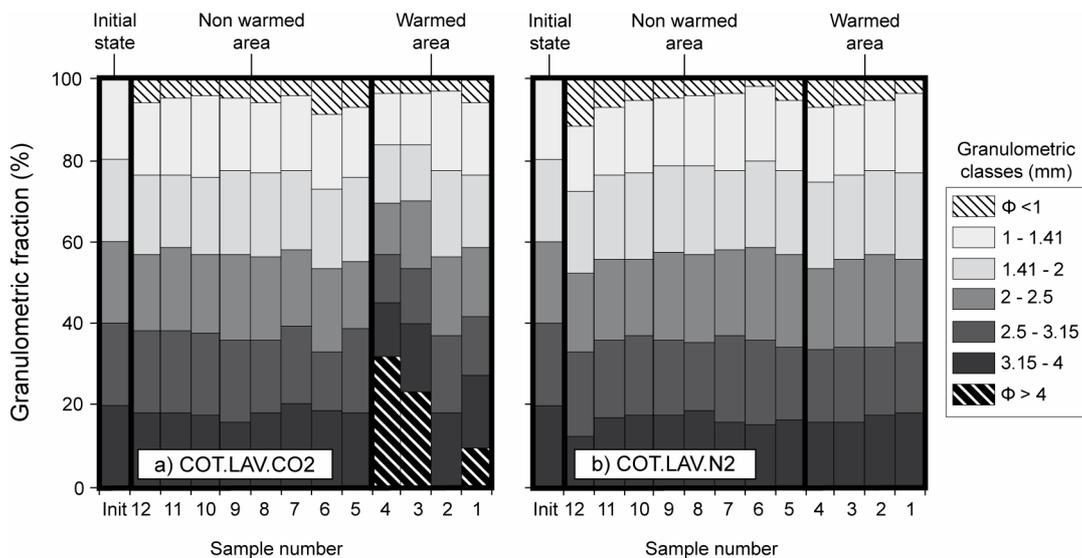


Fig. 7: Differences in masses measured before and after the experiment for the five initial granulometric classes. a) granulometry after CO_2 ageing; b) granulometry after N_2 ageing

3.4 Petrographical analysis

The pressure, temperature and mass balance profiles with time show that dissolution and precipitation occurred during the COT.LAV. CO_2 experiment under the combined effects of temperature and dissolved CO_2 . To determine the preferential sites for these chemical reactions, observations and analyses were performed using electronic microscopy, X-ray

microtomography and cathodoluminescence. Image analysis was subsequently carried out to quantify the porosity variations between the different thermal zones.

3.4.1 SEM and cathodoluminescence

The mineralogical and morphological transformations of the different samples from the different thermal areas in the COT.LAV.CO2 experiment were studied with SEM and cathodoluminescence (Fig. 8).

Lavoux limestone is an oolitic limestone composed of micritic ooliths with limited cementation of euhedral rhomboedral calcite. The organisation and the small size of the micrites give the surfaces a smooth shape (Fig. 8a). The crystals that comprise the ooliths are rounded micrite with sub-punctic contacts (*sensu* Lambert *et al.*, 2006) between them. The micrite crystals are approximately 2 to 4 μm in size (Fig. 8a).

The grains in the cold area samples ($T_1 = 35^\circ\text{C}$) are similar to the grains in the fresh samples. Rhomboedral calcite surfaces have no defects or dissolution pits and do not appear to be affected by the experiment. The surfaces of the ooliths are similar to those in the fresh sample (Fig. 8b) and are composed of rounded micrites of 2 to 4 μm in size that form sub-punctic contacts between them.

The grains in the samples in the central area ($T_2 = 55^\circ\text{C}$) show strong differences compared with the grains in the fresh samples. The calcite crystals maintained smooth surfaces and marked edges after the experiment; in contrast, the ooliths had indented and strongly altered shapes (Fig. 8c). Micrite crystals of the ooliths are rounded and have gulfs between them with concretions that reach 10 μm in size.

In the hot area ($T_3 = 100^\circ\text{C}$), the grain surfaces are fully recrystallised (Fig. 8d). Newly formed euhedral micro-calcites of approximately 5 μm in size cover the ooliths (Fig. 8d). The re-crystallisation may lead to the aggregation of grains by micro-calcite bridge precipitation (Fig. 8e).

Cathodoluminescence microscopy allows newly crystallised calcites to be distinguished. The oolitic cortex of the fresh sample has a homogeneous luminescence (Fig. 8f), while the microcalcite fringe previously observed by SEM in the samples from the warmed area shows a high luminescence. This sample is characterised by a strong contrast between the newly crystallised calcites and the underlying oolitic cortex (Fig. 8g). Furthermore, most of the ooliths located at the periphery of the grains have a stronger luminescence than the ooliths located in the middle part of the grain, which shows that the recrystallisation of calcite

preferentially occurs at the grain surfaces. Certain differences also exist between different grains in the same sample; for instance, the crystallised fringe can vary in thickness from 5 to 50 μm (Fig. 8h).

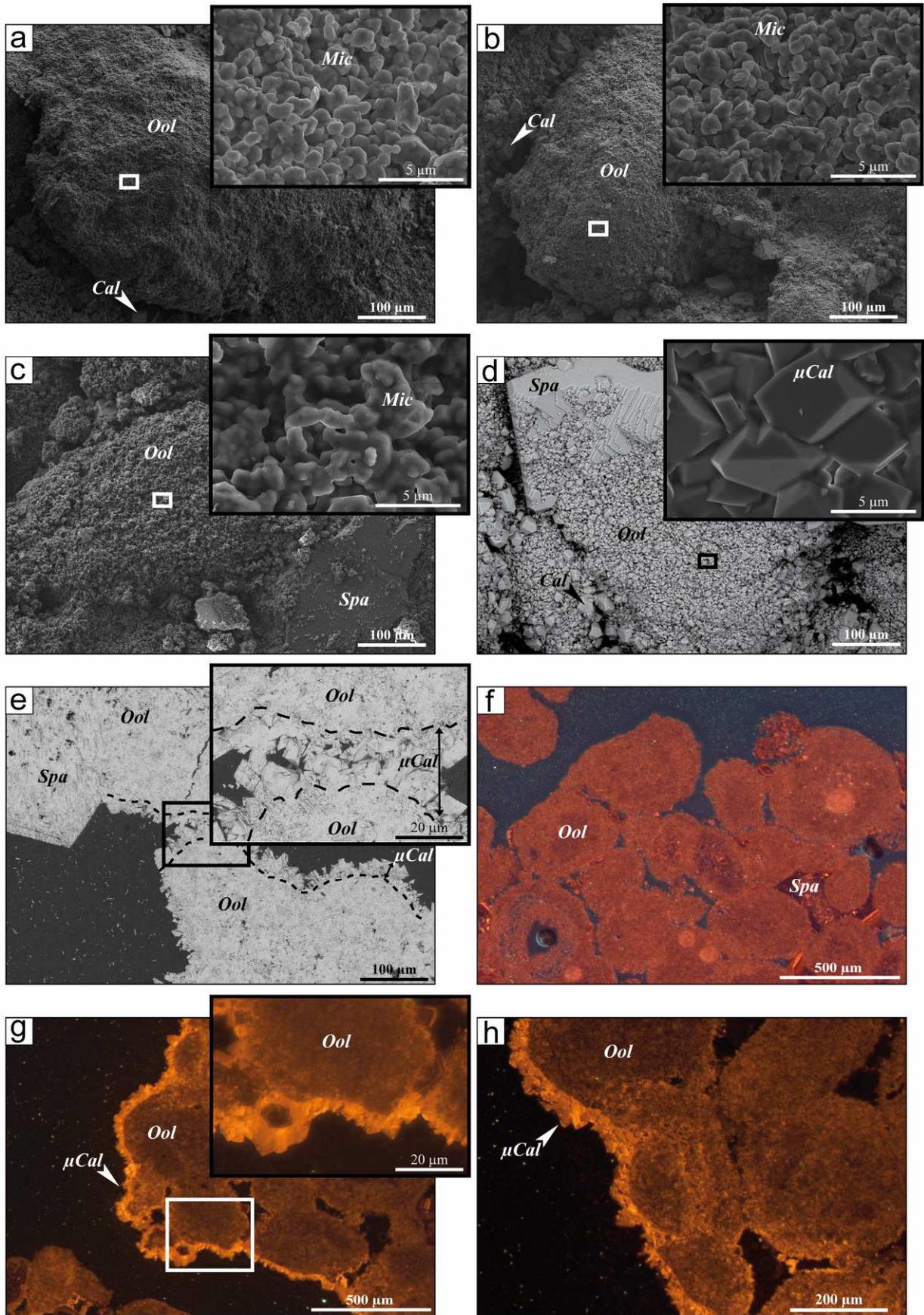


Fig. 8: a) SEM (SE) image of an oolith (Ool) from the fresh sample showing rhomboedral euhedral crystals of calcite (Cal) in the interoolith porosity. At higher magnification, individual crystals of rounded subhedral micrite (Mic) are visible. b) SEM (SE) image of an oolith from a sample (n° 12) in the cold area. At higher magnification, micrite crystals are similar to those in the fresh sample. c) SEM (SE) image of an altered oolith from a sample (n° 6) in the intermediate area. At higher magnification, crystals of subrounded micrite linked with gulfs can be observed. d) SEM (SE) image of a recrystallised oolith from sample n° 3 in the warmed area. A crystal of sparite (Spa) is visible. At higher magnification, crystals of euhedral microcalcite (μ Cal) are visible on the surface of the oolith. e) SEM (BSE) image of a polished section showing an aggregate of grains, due to recrystallisation in the hot area (sample n°3). f) Cathodoluminescence image of the fresh sample. g) and h) Cathodoluminescence images of a grain from the hot area (sample n°3) showing the crystallisation of microcalcite

3.5 Image analysis

Image analysis was performed with X-ray tomography acquisitions (30 images per sample in the three thermal areas and the fresh rock) to quantify the variations in porosity and pore size in the different areas of the reactor. Fresh samples were analysed as references to visualise morphological changes in the aged samples. Samples n°3, 6 and 12 were selected for the image analyses. In the mass balance calculations described previously, samples 3 and 6 were identified as having undergone the greatest gain and loss of mass, respectively. Sample 12 was selected as the coldest sample in the experiment. Sample n°3 was from the warmed area (100°C), and sample n°6 was from the non-warmed area (~55°C). Sample n°12 was also chosen to represent the coldest conditions (35°C).

The images were processed using the method described in section 2.6. Fig. 9 shows images from selected grains of the studied samples. Images a, b, c and d correspond to sections from the fresh sample and from samples n° 3, 6 and 12, respectively, without any image treatment. The grey scale corresponds to the density of the material and its associated X-ray attenuation. Sparite crystals located in the interoolithic porosity are denser than the ooliths, which are composed of micrite crystals with a high intercrystalline microporosity (*sensu* Choquette and Pray, 1970). The observations from these pictures underline the presence of two major processes: (1) recrystallisation at the border of the grains as observed in sample n°3 (warmed area, Fig. 9b) and (2) dissolution visible at the border of the grain as observed in sample n°6 (non-warmed area, Fig. 9c). Recrystallisation is shown in the X-ray microtomography study as a denser area visible around the grain and a recrystallisation front of approximately 150 μ m in thickness. The dissolution is surrounded by a less dense area

around the grain. This dissolved area follows a dissolution front of approximately 150 to 400 μm in thickness that is indented by numerous small pores (less than 100 μm^2). As suspected from the mass balance study, no recrystallisation or dissolution seems to have affected the grains of sample n°12 (coldest zone), which are similar to those of the fresh sample (Fig. 9d and 9a, respectively).

The thresholding process performed according to the protocol described in section 2.6 identifies the rock (in white) and the pores (in black). The binarisation process attenuates the recrystallisation phenomenon observed at the border of sample n°3 (Fig. 9f) but clearly underline the dissolution phenomenon at the border of sample n°6, where numerous small pores are present (Fig. 9g). To remove the noise caused by the nail polish, the erosion-dilation (E-D) process was performed as described in section 2.6. To control the validity of this process, a global error was calculated as follows (eq. 5):

$$(5) e_{\phi} = Pf - Pi,$$

where e_{ϕ} is the global error in the porosity value, Pf is the porosity after the E-D process, and Pi is the porosity before the E-D process. Note that the error in the porosity value before and after removal of the noise is not significant. Indeed, the mean difference calculated for all of the images is $1.2 \pm 1.3\%$ of the initial value, which corresponds to a porosity variation of $0.1 \pm 0.1\%$. As was suspected, the error calculated for each pore size class (eq. 6) is higher for the smallest pores and lower for the largest pores:

$$(6) e_{nT[a]} = (\sum nT[a]_f - nT[a]_i)/n$$

where $e_{nT[a]}$ is the mean error in pore number (nT) of a pore class $[a]$ for n images (150 images were analysed in this study). For pores with areas between 2.1 and 10 μm^2 , between 10 and 100 μm^2 and greater than 100 μm^2 , the mean errors are 17.2 ± 5.3 , -12.7 ± 5.0 and $-1.1 \pm 6.9\%$, respectively.

The results after the E-D process are shown in Fig. 9i, 9j, 9k and 9l. The removal of the nail polish noise (NPN) is clearly visible in Fig. 9k. Pores were later extracted from each image, and the resulting porosities in the different samples were compared.

The variations in porosity and pore size are expressed using the fresh sample as a reference (Fig. 10). The dashed line corresponds to the values measured from the fresh sample, and the hatched zone corresponds to the standard deviation calculated from the 30 images. Therefore, positive values on the left axis represent an increase in porosity (Fig. 10a) or in the number of pores (Fig. 10b). Raw values for each sample are represented on the right axis. The error represented in the figures corresponds to the standard deviation σ which is calculated from the 30 images of each studied sample. The fresh sample has a mean porosity of $6.4 \pm 2.2\%$, while sample n°6 (non warmed zone) has a higher porosity of $8.7 \pm$

2.1%, which represents an increase of 36% relative to the fresh sample. The colder sample (sample n°12) and the warmed sample (sample n°3) had total porosities of 5.8 ± 3.9 and $6.2 \pm 1.4\%$, respectively, which were smaller variations than those observed in the fresh samples.

Sample n°6 had a significantly higher pore number than the fresh sample, specifically, 829 ± 213 pores.mm² for sample n°6 compared with 329 ± 69 pores.mm² for the fresh sample. This result represents a relative gain of 150%. The total pore numbers of the samples from the cold and warm areas (samples n°12 and 3) are 247 ± 69 and 307 ± 62 pores.mm², respectively; similar to the total porosity, these values do not vary significantly from those of the fresh samples.

To determine the types of porosity that are affected by dissolution and precipitation, we studied the variations in porosity and number of pores according to their size distribution. The fresh sample has many (more than 20,000) small pores (<100 μm²) and relatively few (approximately 3,000) large pores (>100 μm²). To characterise the number of pores and their size variations during the experiment, the total number of pores was classified into four logarithmic classes according to surface area: 2.2-10, 10-100, 100-1000 and >1000 μm². Values of porosity and the number of pores were also calculated for these four groups to determine which pores were affected by the dissolution/precipitation processes (Fig. 11a to 11d). Among all the samples and in the four classes, sample n°6 (55°C) is the most affected with a significant increase in the number of small pores (263 ± 82 pores.mm²) and an increase in porosity of $0.12 \pm 0.04\%$. The number of pores with surface areas ranging from 10 to 100 μm² also increased in the 55°C zone to approximately 214 ± 113 pores/mm² more than the number in the fresh sample, corresponding to a porosity increase of approximately $0.62 \pm 0.37\%$. The number of pores with areas between 100 and 1000 μm² increased by 22 ± 20 pores.mm² in the 55°C zone (sample n°6) compared with the fresh sample, which corresponds to a porosity increase of $0.50 \pm 0.47\%$. Finally, the change in the number of the largest pores (>1000 μm²) is minor, ranging from 0 to 5 pores.mm², but this finding could represent an important increase in porosity, due to their large size. The increase in porosity for this class is 1% on average but is associated with a high standard deviation (2.7%).

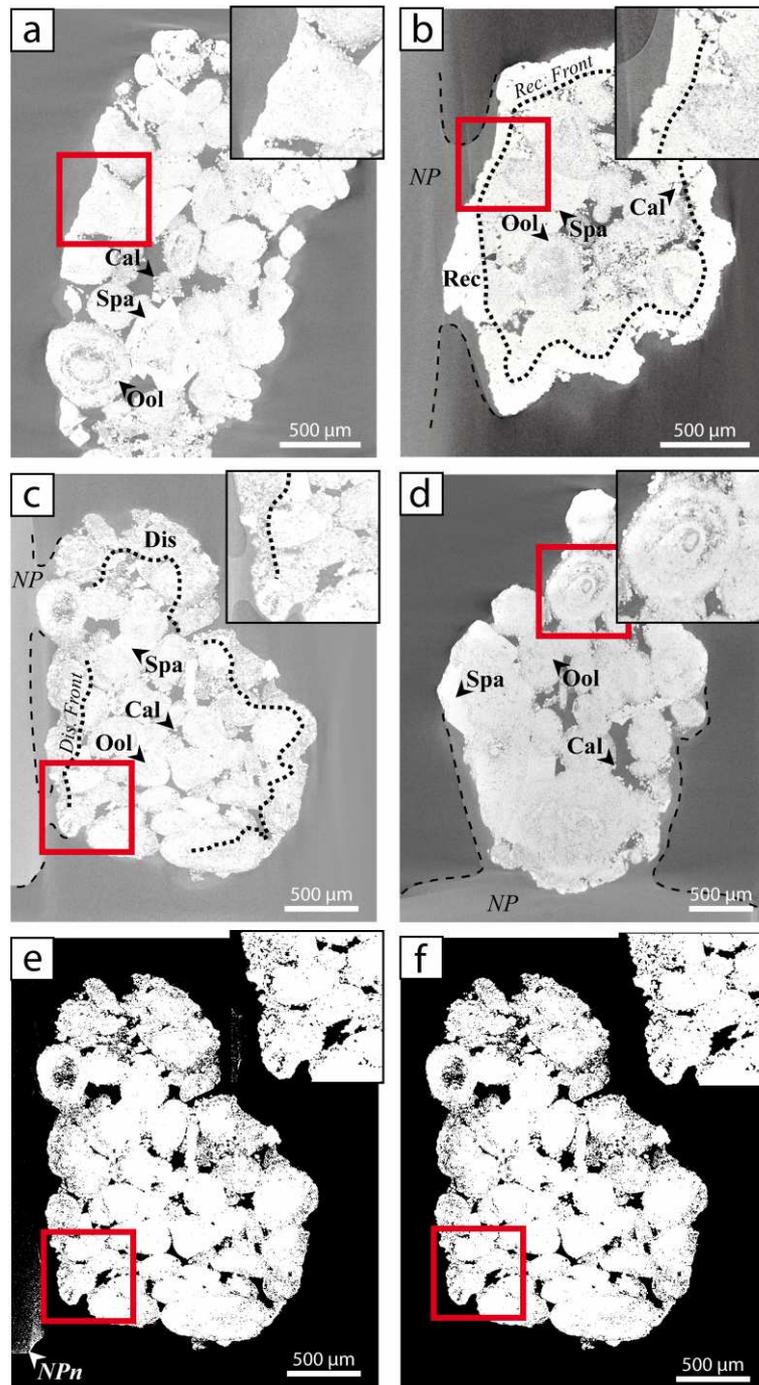


Fig. 9: a) to d) Images of the fresh sample and samples 3, 6 and 12, respectively, after Xray micro-tomography acquisition, (Ool: Oolithe, Cal: Calcite, Spa: Sparite). It shows from one hand the peripheral recrystallization of the sample 3 (Rec) according to a front (Rec. front), and on the other hand the peripheral dissolution of the sample 6 (Dis) according to a front (Dis. Front). The nail polish is equally visible on these pictures (NP). e) Image of the sample 6 after binarization; f) Image of the sample 6 after removal of noise by the erosion dilation process

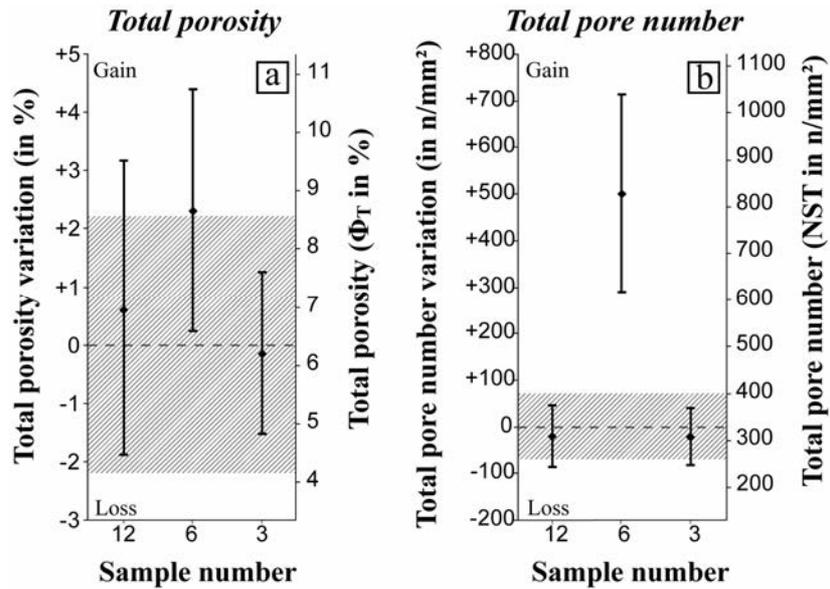


Fig. 10: Variations in the total porosity and the total pore number in three samples (12, 6 and 3) compared with the fresh sample

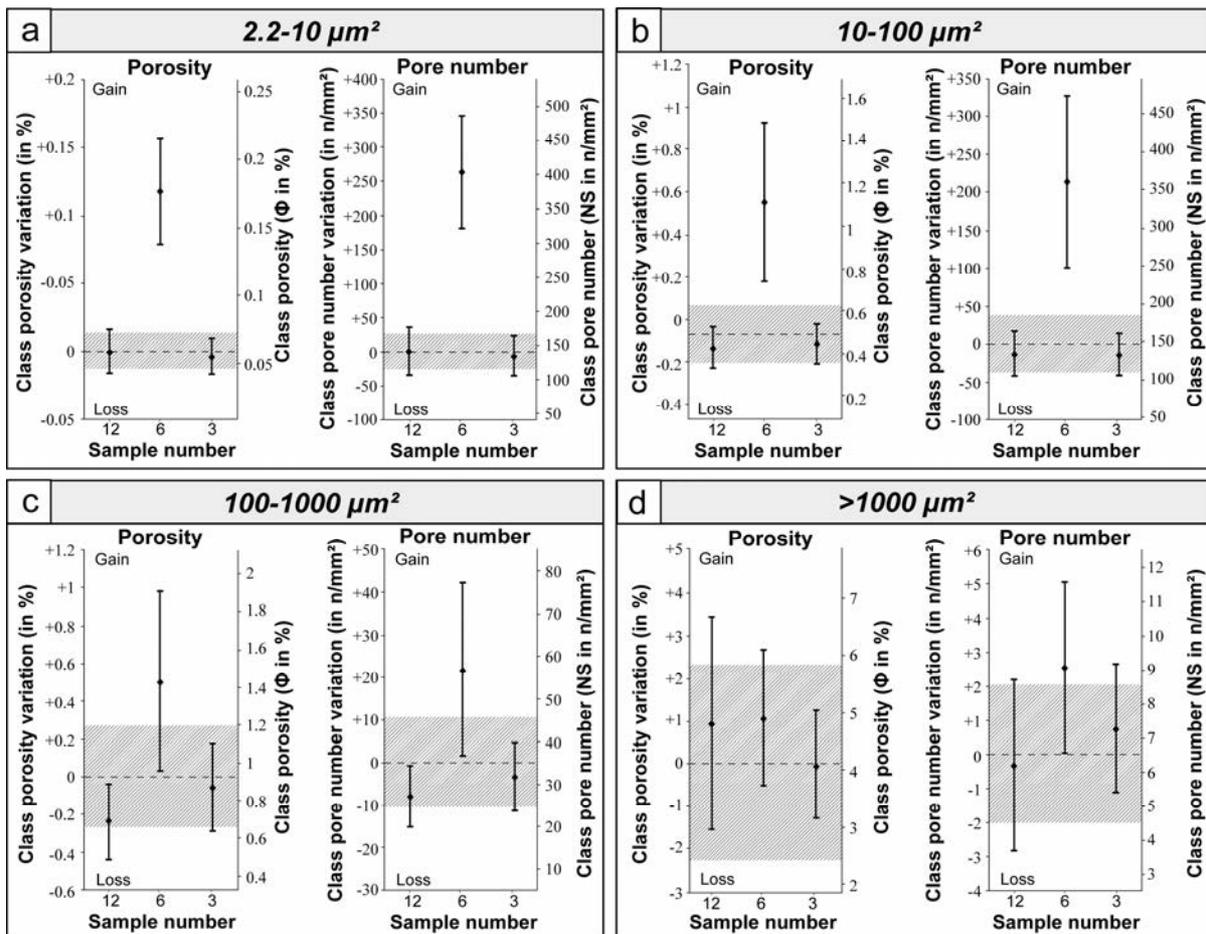


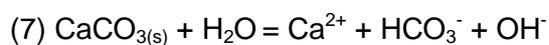
Fig. 11: Variations in the porosity and the pore number for each class in the three samples (3, 6 and 12) compared with the fresh sample

4 DISCUSSION

When submitted to CO₂ injection, a reservoir will undergo several thermo-physical processes that are linked to the PVTX conditions (pressure, volume, temperature, and composition) of the injected fluid and the thermal and petrophysical properties of the reservoir. These phenomena can occur during the injection (André *et al.*, 2010) as the Joule-Thomson effect, which leads to cooling of the region (well, reservoir, fluid and caprock). This cooling could decrease the injectivity due to, for instance, local freezing of water in the vicinity of the injection well (Oldenburg, 2007). The Joule-Thomson effect can also reduce the needed pressure for the initiation of fractures and consequently enhance the initiation and propagation of horizontal fractures at the caprock interface (Goodarzi *et al.*, 2011; Luo and Bryant, 2011). The temperature gradient between the injected fluid and the reservoir rock also causes heat transfer that leads to physico-chemical transformations. In particular, the solubility of CO₂ and the thermodynamic constants of dissolution and precipitation of minerals are strongly dependant on the temperature of the system. These reactions induce mass transfer between different temperature zones and thus impact the petrophysical properties of the host rock. While dissolution reactions increase the porosity of the reservoir, precipitation reactions could lead to a decrease in permeability, which would cause important variations in the CO₂ injectivity.

The original COTAGES experiment was performed to reproduce the effect of a thermal gradient on the behaviour of a limestone reservoir during CO₂ storage. The experimental design and protocol allow for the control of important parameters such as pressure, temperature and mass transfer. Despite the relative simplicity of the system, several complex phenomena occurred during the experiment, resulting in important mass transfers that caused changes in the petrophysical properties of the material, as well as in the global pressure regime. By imposing a thermal gradient on the reservoir rock, this experiment reproduces the thermal conditions created during the injection process.

The experimental system is composed of three main components: salt water (4 g.L⁻¹), calcite and CO₂. The monitoring of pressure and temperature in the reactor provides information on the chemical reactions that occur between the three components. The initial aqueous solution is saturated with respect to calcite at 100°C, implying dissolution in the non-warmed area according to eq. 7.



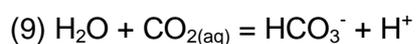
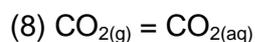
The thermodynamic constants for this solution in equilibrium with calcite are calculated with SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992; Table 1). The chosen temperatures represent the centre

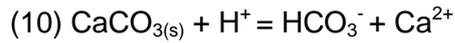
of the warmed area (100°C) and two intermediate positions in the non-warmed area (37 and 57°C). With the dissociation constant of water (K_w) at these temperatures (Table 1) and the solubility product of calcite (K_s), it is possible to calculate the pH and the calcium and bicarbonate activities prior to CO_2 injection (Table 1). The calcite/water system equilibrates at a pH of approximately 10 and with low ion activities of calcium and bicarbonate (approximately $10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$). A chemical gradient between the hot and cold zones forms due to the different activities of the ions in the solution. Calcium has a higher concentration in the coldest zone and migrates toward the hottest zone, where its concentration is lower. The same effect occurs for bicarbonate. The chemical gradient of approximately $10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$ is weak and explains the low mass transfer observed in the blank experiment without CO_2 .

T°C	Without CO_2 - Psat			CO_2 - 110 bar			CO_2 - 53 bar		
	37	57	100	37	57	100	37	57	100
s_{CO_2} (mol.kg ⁻¹)	-	-	-	1.29	1.10	0.83	0.99	0.73	0.48
Log K3	-11.95	-11.72	-11.48	-11.95	-11.72	-11.48	-11.95	-11.72	-11.48
Log K5	-6.24	-6.22	-6.347	-6.24	-6.22	-6.347	-6.24	-6.22	-6.347
Log K6	1.72	1.43	0.82	1.72	1.43	0.82	1.72	1.43	0.82
Log K_s	-8.57	-8.76	-9.31	-8.57	-8.76	-9.31	-8.57	-8.76	-9.31
Log K_w	-13.62	-13.10	-12.25	-13.62	-13.10	-12.25	-13.62	-13.10	-12.25
pH	9.9	9.8	9.8	4.8	4.7	4.6	4.8	4.8	4.8
$a_{\text{Ca}^{2+}}$	5.10^{-5}	4.10^{-5}	2.10^{-5}	0.02	0.015	0.008	0.018	0.014	0.007
$a_{\text{HCO}_3^-}$	1.10^{-4}	8.10^{-5}	4.10^{-5}	0.04	0.03	0.017	0.036	0.028	0.013

Table 1: Thermodynamic constants, CO_2 solubility, pH and activities of ions in the solution as a function of temperature and CO_2 pressure. K3, K5 and K6 refer to equations 3, 5 and 6, respectively. K_w is the dissociation constant for water, and K_s is the solubility product of calcite. All of the thermodynamic constants are calculated with SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992). CO_2 solubility, expressed as s_{CO_2} , is given by Duan *et al.* (2003 and 2006) for pure water.

As soon as the CO_2 is injected into the reactor, it begins to dissolve in the aqueous solution (eq. 8) and dissociates (eq. 9) to produce bicarbonate ions and acidity. The dissociation of carbonic acid leads to the acidification of the solution and increases the dissolution of calcite (eq. 10).





Note that at the beginning of the experiment, the CO₂ is supercritical with the exception of CO₂ close to samples 11 and 12 (temperature less than 35°C). After 24 hours, the pressure falls to below 74 bar, leading to the presence of gaseous CO₂ in the reactor. Because the CO₂ density is lower than that of water under these pressure and temperature conditions, the CO₂ bubble spreads above the aqueous solution and can reach each sample in the reactor.

The thermodynamic constants and the CO₂ solubility under the experimental conditions are given in Table 1. The ion activities and pH of the solution are calculated based on the initial conditions after CO₂ injection (P = 110 bar) and after pressure stabilisation (P = 53 bar). At 110 bar, the pH at equilibrium varies between 4.6 in the warm zone and 4.8 in the coldest zone. The aqueous species of carbonate and the calcium activities decrease from the coldest zone to the warm zone, again implying a chemical gradient in the reactor. This concentration gradient is nonlinear and is more pronounced near the interface between the warmed and non-warmed zones. This important concentration gradient is then directly linked to the thermal gradient. Based on a spacing of 26 cm between the centres of each area, the chemical gradient for the CO_{2(aq)} is 0.69 mol.kg⁻¹.cm⁻¹ in the cold area (between 37 and 57°C) and doubles to 1.73 mol.kg⁻¹.cm⁻¹ in the hot area (between 57 and 100°C). The HCO₃⁻ concentration gradients are 3.8×10⁻⁴ mol.kg⁻¹.cm⁻¹ and 5.8×10⁻⁴ mol.kg⁻¹.cm⁻¹ in the cold and hot areas, respectively, while the Ca²⁺ gradients are 1.9×10⁻⁴ mol.kg⁻¹.cm⁻¹ and 3.1×10⁻⁴ mol.kg⁻¹.cm⁻¹, respectively. These chemical gradients are responsible for important mass transfers by diffusion processes and create a chemical pump in the hot area. The transport is assumed to be mainly governed by diffusion processes because of the horizontal statement of the reactor. In this configuration, vertical gradient and so convective effect should be neglected in a first approximation. Diffusion coefficient of CO₂ in aqueous solution ranges from 1.5×10⁻⁵ to 5.5×10⁻⁵ cm².s⁻¹ between 20 and 80°C (Nijsing *et al.*, 1959; Thomas and Adams, 1965; Li *et al.*, 2011). For Ca²⁺ it ranges from 8.3×10⁻⁶ to 3.4×10⁻⁶ cm².s⁻¹ between 20 and 100°C (Oelkers & Helgeson, 1988). According to the distances involved in the autoclave (about several centimetres between the walls of the reactor and between the different samples) and the kinetics of diffusion, aqueous species should move between the different reactive zones in several tens to several hundreds of hours, which is consistent with the duration of the experiment. Because of the thermal gradient implying different solubilities and varying diffusion coefficients, and because chemical reactions occur leading to dissolution and precipitation of carbonates, a simple kinetic simulation of the system cannot be performed without the help of a complete and complex transport/geochemical code, which is not the purpose of this study.

During the first 60 hours of the experiment, the decrease in pressure can be explained by the dissolution of CO₂ in the aqueous solution. The important decrease in pressure is due to the small amount of the gas phase initially injected into the autoclave. Even if the total amount of CO₂ injected in the system is not precisely known, an order of magnitude can be estimated. The fluid properties are calculated from the NIST database (Lemmon *et al.*, 2003). The CO_{2(g)} present in the system comes from two sources. The first is the residual CO_{2(g)} coming from the sweeping phases. The amount of gas added in the system can be calculated with the ideal gas law. Under the *P-T* conditions imposed after the CO₂ sweeping (10 bar and 14°C), the gas phase has a molar volume of an ideal gas. In these conditions, considering a total volume (reactor and pipes) of 316.5 cm³ and a rock volume of 51 cm³, the volume available for the gas phase is of 265.2 cm³. Therefore 0.044 mol of CO₂ were added during the sweeping phases. Then the system is filled with about 280 cm³ (15.5 mol) of aqueous solution leading to a total pressure of the system of 10 bar. The volume available for the CO₂ injection is then assumed to be due to the water compressibility. Before the CO₂ injection (*P* = 10 bar), the average water molar volume is of 0.018341 L.mol⁻¹. After the CO₂ injection (*P* = 100 bar), the average water molar volume is of 0.018265 L.mol⁻¹, giving an available volume for CO₂ of 1.18×10⁻³ L. The average density of CO₂ in the system (at 100 bar) is 13.6 mol.L⁻¹ corresponding to 0.024 mol of CO₂ added during the injection phase if neglecting the dissolution of CO₂ in the aqueous solution during this phase. The total CO_{2(g)} added in the system during the experiment is thus of 0.068 mol in 280 cm³ of aqueous solution representing 0.24 mol.L⁻¹. The system is undersaturated (see CO₂ solubilities in Table 1) with respect to CO₂ in each thermal zone of the reactor explaining the global pressure decrease during the first 60 hours of the experiment. Two plateaux are observed in the pressure profile after 15 and 38 hours into the experiment. This phenomenon was observed only in the experiments using CO₂ and implies a temporary pressure equilibrium in the system. This finding can be explained either by identical kinetics of CO_{2(g)} production and consumption or by the formation of a temporary plug in the autoclave that prevented the pressure from being conducted to the pressure sensor. This assumption is supported by the tight fit of the samples due to the loading process of the reactor, which could create local narrowing of the solution pathway and affect the apparent permeability of the system. This phenomenon was observed in a previous experiment, where grains were loaded without any Teflon packet and caused the formation of a calcite plug in the reactor (Sterpenich *et al.*, 2010). This previous work also performed with quartz as an inert solid instead of limestone showed a constant pressure during all the experiment, implying that the variations of pressure during the COT.LAV.CO2 experiment are obviously the result of chemical reactions and exchanges between the limestone, the gas phase and the aqueous solution.

After 60 hours, the pressure is constant (approximately 53 bar) and the temperatures are stable, suggesting that the system reached a stationary-state. However, this steady-state has to be considered as far from thermodynamical equilibrium since thermal and chemical gradients are always present in the reactor. Considering the calculated thermodynamic constants at this pressure, the concentration gradients are of the same order of magnitude as those calculated at 110 bar. The processes involved in these batch experiments are difficult to quantify without extensive modelling. Indeed, the combination of kinetics and thermodynamic phenomena leads to several competing reactions. The calculation of the kinetic constant is necessary for a better understanding of the COTAGES system. The results of modelling that included kinetic and thermodynamic constants (Corvisier *et al.*, 2010) agreed with the observations described in this paper even if some discrepancies on the global kinetics of the reactions imply further investigations. The purpose of this experimental work was mainly to highlight and quantify the effect of a thermal effects on the petrophysical properties of a reservoir. Further modelling that includes geochemistry and transport phenomena should help decipher the chemical pathways involved in the evolution of the system and should demonstrate if diffusion processes are the only transport phenomenon involved in the experiment.

Mass transfers that occur in the reactor modify the petrophysical properties of the system (porosity and permeability). In these experiments, two types of porous networks were considered. The first, called intergranular porosity, corresponds to the macroporosity (pores of several millimetres in size) between several grains and is due to the crushing of the material (Fig. 12). The second type, called intragranular porosity, corresponds to the porous network of the rock itself. This porosity is composed of interoolith macroporosity (pore sizes on the order of a few hundred micrometres) and of intraoolith microporosity (pore sizes on the order of a few micrometres). This second type could be considered as an analogue of a fracture or a channel porosity type (*sensu* Choquette and Pray, 1970) in a reservoir. In the COT.LAV.CO₂ experiment, the crystallisation of calcite that was observed in the warmed area occurs mainly in the intergrain porous network. Microcalcite crystals, on the order of several microns in size, cover the grain surface, suggesting that nucleation is favoured over crystal growth under these experimental conditions. The presence of microcalcite crystals can be explained by 1) nucleation sites generated by the artificial increase in the specific surface area of grains by crushing, 2) the presence of magnesium in the solution, which inhibits crystal growth (Davis *et al.*, 2000), or 3) a combination of the two factors. It is noted that the SEM analysis revealed trace amounts of Mg in the neo-precipitated calcite crystals. The formation of aggregates (Fig. 8) shows that the precipitation of microcalcite can completely close fractures, especially in bottleneck areas. The crystallisation rarely reaches

the cores of the grains and thus does not significantly affect the porosity of the grains (Figs. 9 and 10). However, the crystallisation leads to the formation of a fringe surrounding the grain and thus has a major impact on petrophysical properties by isolating the intragrain porous network from the rest of the system. In the non-warmed area, dissolution occurs in the cortices of the ooliths located at the periphery of the grains. This dissolution of the edges of micrite crystals by acidic water leads to the formation of gulfs between them, as explained by Lambert *et al.* (2006). These observations are similar to the enlargement of the channel/fracture porosity in a natural reservoir. The dissolution created approximately 800 pores.mm⁻² in the most affected sample. The pore class with an area less than 100 µm² is impacted the most and corresponds to an increase of approximately 2% of the total porosity of the studied grains compared with the number of pores in the fresh sample (approximately 300 pores/mm²). The porosity is calculated based on the entire grain surface, but the heterogeneous dissolution observed on the grains in the non-warmed area (Fig. 9) suggests more important pore creation at the periphery of the grains. In addition to the porosity, the variation in the pore number must be considered. Indeed, this parameter plays a role in the connectivity of the porous network and consequently affects CO₂ injectivity. Both crystallisation and dissolution phenomena affect all of the studied granulometric classes, which suggests that the described phenomena do not impact the samples at the millimetre scale. Figure 12 summarises the processes that occurred during this experiment.

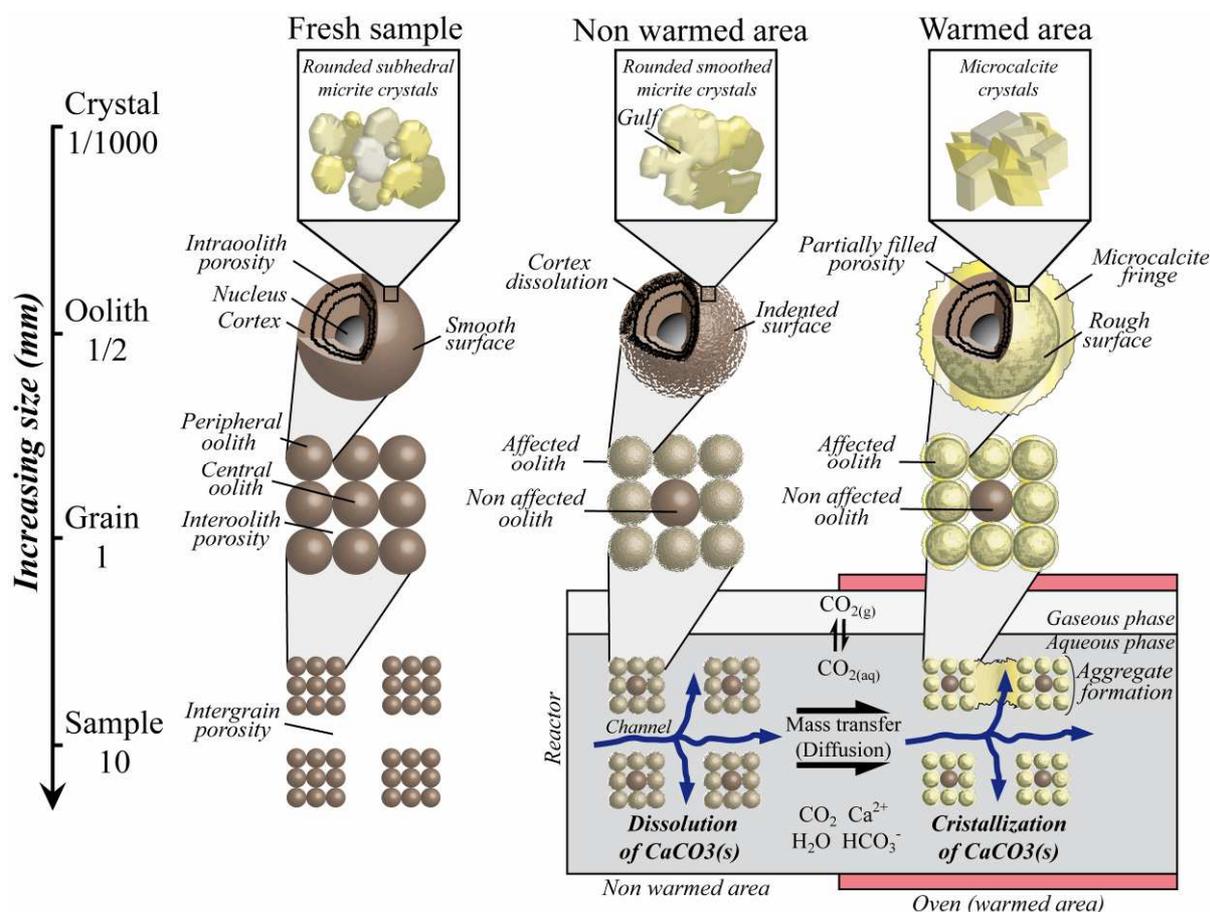


Fig. 12: Summary of the various phenomena occurring in the reactor at different scales (from the micrometre to the millimetre scale).

5 CONCLUSION

This paper is focused on the development of a new experimental protocol to study the effect of a thermal gradient on the petrophysical properties of a reservoir during CO₂ injection under storage conditions. An oolitic limestone (Lavoux limestone), which is analogous to the Dogger carbonate reservoir in the Paris Basin, was used in the experiment. Twelve samples composed of crushed limestone with grain sizes ranging from 1 to 4 mm were submitted to a thermal gradient (from 35 to 100°C) for one month in the presence of an aqueous saline solution under an initial CO₂ pressure of approximately 100 bar. At the end of the experiments, mass balance calculations and a complete petrographical study, including electron microscopy, cathodoluminescence, X-ray microtomography and image analysis, were conducted.

The results of this study showed that mass transfer on the order of 10% of the initial mass occurred from the cold area to the hot area. Based on the mass balance calculations, the

samples that are located in the area with the strongest thermal gradient are affected the most. Mass transfers result in the dissolution of the cortices of oolites located at the periphery of grains in the non-warmed area, whereas crystallisation in the warmed area occurs mainly as a microcalcite fringe that surrounds the grains. Dissolution processes lead to a significant increase in the number of pores, suggesting a possible increase in the connectivity in the porous network. Conversely, the precipitation processes do not significantly affect the total porosity of the grains but could be responsible for the filling of the intergrain porous network and for the isolation of the intragrain porous network. A control experiment performed with nitrogen instead of CO₂ helped highlight the effect of CO₂ compared with purely thermal effects.

These results suggest that in a CO₂ storage site, the dissolution of limestone may occur near the injection point, where the thermal gradient is the greatest. Mass transfers in solution toward the warmest part of the reservoir could lead to the crystallisation of calcite in the pore space and could degrade the injectivity properties. These processes could occur at small temporal and spatial scales because our experiment shows significant modifications of the petrophysical properties of the limestone after only 30 days, with transport phenomena supposed to be mainly governed by diffusion processes.

Experiments of different durations could yield new insights into the kinetics of the dissolution/precipitation processes that affect reservoir rock. Complete and thorough modelling of the geochemical-transport phenomena will increase understanding of the chemical mechanisms responsible for the observed mass transfer, as well as the dynamic equilibrium that was reached after 60 hours. The modelling is also an important tool with which to investigate these issues at different scales, which will allow us to apply the results of these experiments to the prediction of the evolution of storage reservoirs, especially during the injection period.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the ANR Injectivité (ANR-05-CO2-007) and Interfaces (ANR-08-PCO2-006). The authors would like to acknowledge Ludovic Mouton and Sandrine Mathieu (SCMEM, Université de Nancy) for technical assistance; Judith Sausse, Christophe Durlet and Cédric Carpentier for scientific discussions; Marine Henry for language help; Mohamed Azaroual and two anonymous reviewers for their comments, which greatly helped to increase the quality of the paper.

REFERENCES

Abramoff, M.D., Magelhaes, P.J., Ram, S.J., 2004. Image processing with ImageJ. *Biophotonics International* 11 (7), 36–42.

André, L., Audigane, P., Azaroual, M., Menjoz, A., 2007. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management* 48 (6), 1782–1797.

André, L., Azaroual, M., Menjoz, A., 2010. Numerical simulations of the thermal impact of supercritical CO₂ injection on chemical reactivity in a carbonate saline reservoir. *Transport in porous media* 82, 247-274.

Bachu, S., 2008. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 254-273.

Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG bulletin* 54, 207-244.

Corvisier, J., Lagneau, V., Jobard, E., Sterpenich, J., Pironon, J., 2010. Both experimental study and numerical modelling of the effect of temperature gradient on CO₂ injection. *Proceedings of the American Geophysical Union (AGU) 2010 symposium, San Francisco, USA.*

Davis, K.J., Dove, P.M., De-Yoreo, J.J., 2000. The Role of Mg²⁺ as an Impurity in Calcite Growth. *Science* 290, 1134-1137.

Duan, Z., Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical geology* 193, 257-271.

Duan, Z., Sun, R., Zhu, C., Chou, M., 2006. An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Marine chemistry* 98, 131-139.

Fleury, M., Soualem, J., 2009. Quantitative analysis of diffusional pore coupling from T2-store-T2 NMR experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 250–259.

Gale, J., 2004. Geological storage of CO₂: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done?. *Energy* 29, 1329-1338.

Goodarzi, S., Settari, A., Keith, D., 2011. Geomechanical modeling for CO₂ Storage in Wabamun Lake Area of Alberta, Canada. *Energy procedia* 4, 3399-3406.

Grataloup, S., Bonijoly, D., Brosse, E., Dreux, R., Garcia, D., Hasanov, V., Lescanne, M., Renoux, P., Thoraval, A., 2009. A site selection methodology for CO₂ underground storage in deep saline aquifers: case of the Paris Basin. *Energy Procedia* 1, 2929–2936.

House, K. Z., Schrag, D. P., Harvey, C. F., Lackner, K. S., 2006. Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. *Proceedings of the National Academy of sciences of the United States of America (PNAS)* 103, 12291–12295.

Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Computer & Geosciences* 18 (7), 899–947.

Key world energy statistics, 2010. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)/ International Energy Agency (IEA).

Lagneau, V., Pipart, A., Catalette, H., 2005. Reactive transport modelling of CO₂ sequestration in deep saline aquifers. *Oil & Gas Science and Technology* 60 (2), 231–247.

Lambert, L., Durlet, C., Loreau, J.-P., Marnier, G., 2006. Burial dissolution of micrite in Middle East carbonate reservoirs (Jurassic-Cretaceous): keys for recognition and timing. *Marine and Petroleum Geology* 23, 79-92.

Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G., 2003. Thermophysical properties of fluid systems. In *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69 (eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD.

Li, H., Wilhelmsen, Ø., Lv, Y., Wang, W., Yan, J., 2011. Viscosities, thermal conductivities and diffusion coefficients of CO₂ mixtures: Review of experimental data and theoretical models. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 1119–1139.

Luo, Z., Bryant, S., 2011. Influence of thermo-elastic stress on fracture initiation during CO₂ injection and storage. *Energy Procedia* 4, 3714-3721

Luquot, L., Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. *Chemical Geology* 265, 148-159.

Metz, B., Davidson, O., Coninck, H.d., Loos, M., and Meyer, L., 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge university press.

Michael, K., Arnot, M., Cook, P., Ennis-King, J., Funnell, R., Kaldi, J., Kirste, D., Paterson, L., 2009. CO₂ storage in saline aquifers I. Current state of scientific knowledge. *Energy Procedia* 1, 3197-3204.

Nijsing, R.A.T.O., Hendriksz, R.H., Kramers, H., 1959. Absorption of CO₂ in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* 10, 88–104.

Noiriel, C., Renard, F., Doan, M. L., Gratier, J. P., 2010. Intense fracturing and fracture sealing induced by mineral growth in porous rocks. *Chemical geology* 269, 197–209.

Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1988. Calculation of thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Dissociation constants for supercritical alkali metal halides at temperatures from 400 to 800°C and pressures from 500 to 4000 bars. *Journal of Physical Chemistry* 92, 1631–163.

Oldenburg, C.M., 2007. Joule-Thomson cooling due to CO₂ injection into natural gas reservoirs. *Energy conversion and management* 48, 1808-1815.

Pironon, J., Canals, M., Dubessy, J., Walgenwitz, F., Laplace-Builhe, C., 1998. Volumetric reconstruction of individual oil inclusions by confocal scanning laser microscopy. *European journal of mineralogy* 10, 1143-1150.

Ribeiro, A.C.F., Barros, M.C.F., Teles, A.S.N., Velente, A.J.M., Lobo, V.M.M., Sobral, A.J.F.N., Estes, M.A., 2008. Diffusion coefficients and electrical conductivities for calcium chloride aqueous solutions at 298.15K and 310.15K. *Electrochimica acta* 54, 192-196.

Rosenbauer, R.J., Koksalan, T., Palandri, J.L., 2005. Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology* 86 (14–15),1581–1597.

Rössl, C., Kobbelt, L., Seidel, H.P., 2000. Extraction of feature lines on triangulated surfaces using morphological operators. *Proceedings of the Association for the Advancement of Artificial Intelligence (AAAI) 2000 symposium*, North Falmouth, Massachusetts, U.S.A.

Sterpenich, J., Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., Grgic, D., 2009. Experimental ageing of oolitic limestones under CO₂ storage conditions: Petrographical and chemical evidence. *Chemical Geology* 265, 99-112.

Sterpenich, J., Pironon, J., Sausse, J. and Randi, A., 2010. Experimental Simulation of Mass Transfer During Limestone Alteration Submitted to a Gradient of Temperature and a High CO₂ Pressure: the COTAGES Experiment. *Proceedings of the World Geothermal Congress (WGC) 2010 symposium*, Bali, Indonesia.

Thomas, W.J., Adams, M.J., 1965. Measurement of the diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrous oxide in water and aqueous solutions of glycerol. *Trans. Faraday Soc.* 61 (508), 668–673.

Vidal-Gilbert, S., Nauroy, J. F., Brosse, E., 2009. 3D geomechanical modelling for CO₂ geologic storage in the Dogger carbonates of the Paris Basin. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 288-299.

World energy outlook, 2009. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)/ International Energy Agency (IEA).

Analyse de volumes en 3D

D'autres analyses n'apparaissant pas dans l'article ont également été réalisées. Ainsi, des analyses porosimétriques en 3D ont été faites sur les volumes acquis grâce au microtomographe. Les pores sont mesurés à l'aide du logiciel VGStudio, après que le grain a été séparé numériquement du reste du cube initial. Les premières analyses ont porté sur le calcul de la porosité totale et sur le nombre de pores total par échantillon (Figure 37).

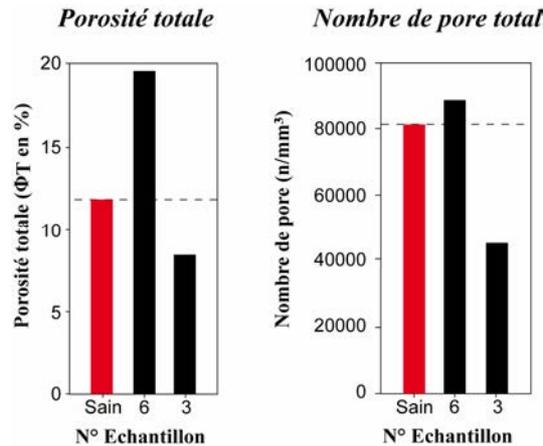


Figure 37 : Analyse porosimétrique sur les échantillons sain, 6 et 3 de l'expérience COT3.3. Gauche : porosité totale ; droite : Nombre de pores total.

Tout d'abord, en ce qui concerne la porosité totale, ce graphique permet de souligner une porosité plus importante dans l'échantillon de la zone non chauffée, qui a subi les pertes de masse les plus importantes, (par rapport à l'échantillon sain). En effet, l'échantillon 6 présente une porosité de 19,6%, tandis que l'échantillon sain présente une porosité de 11,9%. L'augmentation de porosité dans l'échantillon 6 est donc proche de 8%. L'échantillon de la zone chauffée (ech. 3), ayant subi les plus forts gains de masse, présente une porosité plus faible que celle de l'échantillon sain. En effet, avec une porosité de 8,3%, la baisse de porosité calculée est proche de 4%. L'étude du nombre de pores total montre que les variations de porosité mises en évidence précédemment sont corrélées avec le nombre de pores pour chaque échantillon. En effet, l'échantillon 6 présente un nombre de pores total plus élevé que l'échantillon sain. Avec des valeurs respectives de 88779 pore/mm³ et 81233 pore/mm³, l'écart calculé est proche de 7500 pore/mm³. A l'inverse, l'échantillon 3 présente un nombre de pores plus faibles, avec une valeur de 45784 pore/mm³. La diminution de ce nombre par rapport à l'échantillon sain est de 35500 pore/mm³.

Afin d'affiner ces résultats, l'étude des variations de la porosité et du nombre de pores associés à des catégories de taille de pores a été réalisée (Figure 38).

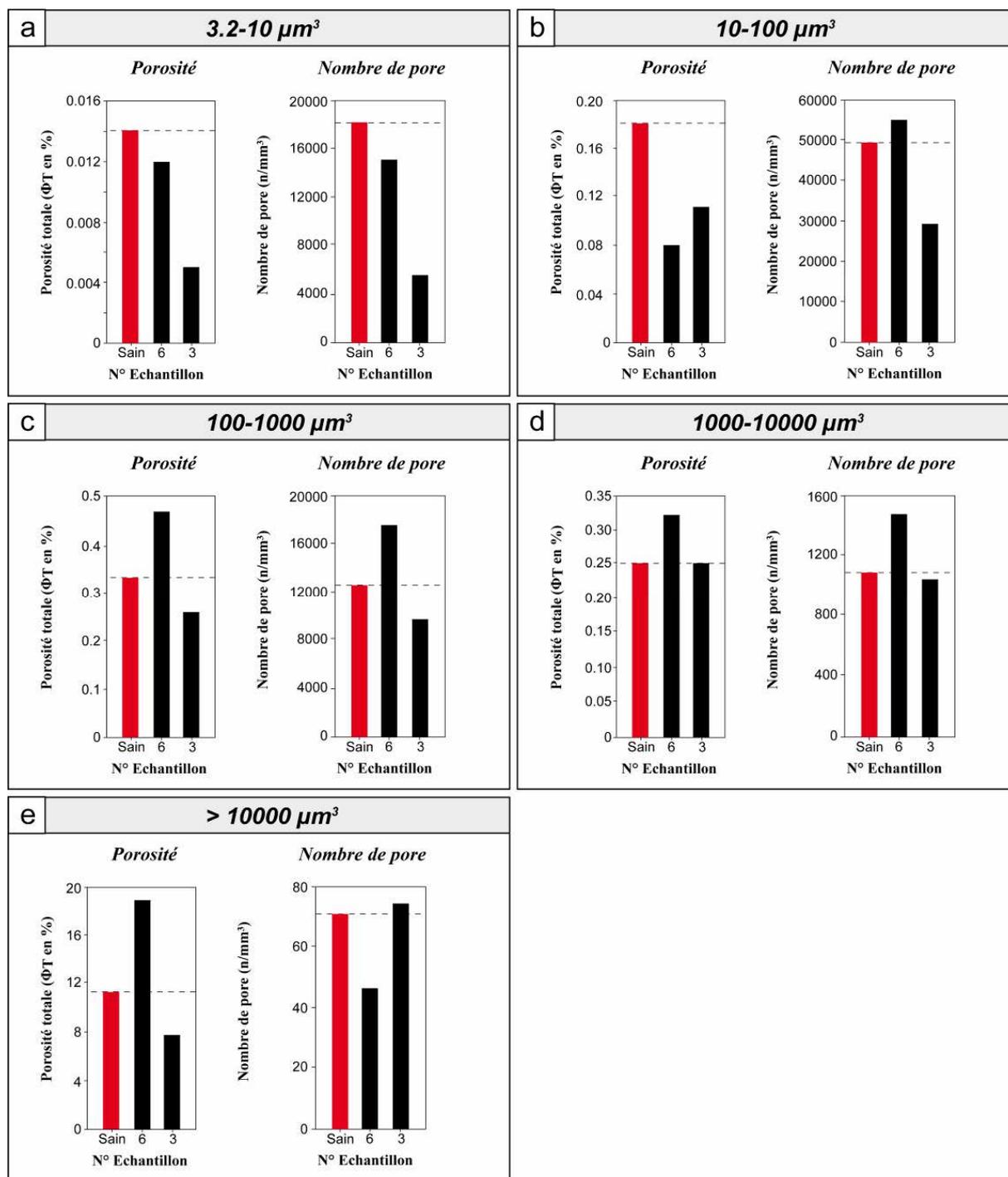


Figure 38 : Analyse porosimétrique par classe de taille de pores pour les échantillons sain, 6 et 3 de l'expérience 3.3. Gauche : porosité totale ; droite : Nombre de pores total ; a) classe 3,2-10 μm^2 ; b) classe 10-100 μm^2 ; c) classe 100-1000 μm^2 ; d) classe 1000-10000 μm^2 ; e) classe >10000 μm^2

Sur ces graphiques ont été représentés la porosité et le nombre de pores associés à chaque classe de taille de pore. Pour les pores les plus petits, dont le volume est compris entre 3,2 et 10 μm^3 , les porosités associées dans les échantillons 6 (zone non chauffée) et 3 (zone

chauffée) sont très similaires à celle de l'échantillon sain (écart inférieur à 0,005%, Figure 38a). Cependant, même si les écarts de porosité sont très faibles, elles correspondent tout de même à un nombre élevé de pores. En effet, les échantillons sains, 6 et 3 présentent respectivement une valeur de 18065, 15014 et 5613 pore/mm³. L'écart calculé avec l'échantillon sain est donc de 3051 et 12452 pore/mm³ respectivement pour les échantillons 6 et 3. Il apparaît clairement que ces pores de très petite taille ne contribuent que très peu à la porosité totale calculée précédemment.

Concernant la deuxième catégorie de taille de pores (10 – 100 μm³), les écarts de porosité des échantillons 6 et 3 avec l'échantillon sain sont relativement faibles (<0,1%). L'échantillon 6 présente un nombre plus important de pores que l'échantillon sain (respectivement 54683 et 49326 pore/mm³, soit +5000 pore/mm³, alors que l'échantillon 3 présente 29381 pore/mm³ (soit presque -20000 pore/mm³). Cette catégorie présente le nombre de pores le plus élevé, quel que soit l'échantillon considéré, pourtant, sa contribution à la porosité totale est très faible.

Les porosités associées à la troisième catégorie de pores (100 – 1000 μm³) ne varient que très peu (écart proche de 0,2%, Figure 38c). Le nombre de pores incriminés varie selon les mêmes tendances (+5000 pore/mm³ pour l'échantillon 6 et -3000 pore/mm³ pour l'échantillon 3).

La quatrième catégorie de taille de pores (1000 – 10000 μm³) est similaire à la précédente (Figure 38d), avec des contrastes toutefois moins marqués. Les écarts de porosité sont inférieurs à 0,05% et le nombre de pores évolue dans le même sens (+400 pore/mm³ pour l'échantillon 6 et -40 pore/mm³ pour l'échantillon 3).

La cinquième catégorie, où sont regroupés les pores de très grande taille (> 10000 μm³, Figure 38e), présente des porosités supérieures d'un ordre de grandeur par rapport à celles décrites précédemment. Les échantillons sains, 6 et 3 présentent respectivement des porosités associées de 11,09 18,67 et 7,72% (Figure 38e). Dans cette catégorie, l'échantillon 6 présente donc une porosité supérieure d'environ 7% à celle de l'échantillon sain, tandis que l'échantillon 3 présente une porosité inférieure de plus de 3% à celle de l'échantillon sain. Le nombre de pores associé est très faible, en comparaison des valeurs mesurées dans les autres catégories de pores. En effet, les échantillons sains, 6 et 3 présentent respectivement 70, 46 et 74 pore/mm³, ce qui correspond à des écarts de -24 et +4 pore/mm³ respectivement pour les échantillons 6 et 3 par rapport à l'échantillon sain. C'est cette catégorie de pores qui contribue le plus à la valeur de la porosité totale.

A partir des volumes obtenus en microtomographie, l'étude de la répartition spatiale des pores a également été réalisée. Pour ce faire, la norme du vecteur qui relie le centre du pore

et le centre du grain a été calculée. Cette valeur doit permettre de mettre en évidence des potentiels comblements et/ou dissolution affectant préférentiellement la périphérie des grains (Figure 39).

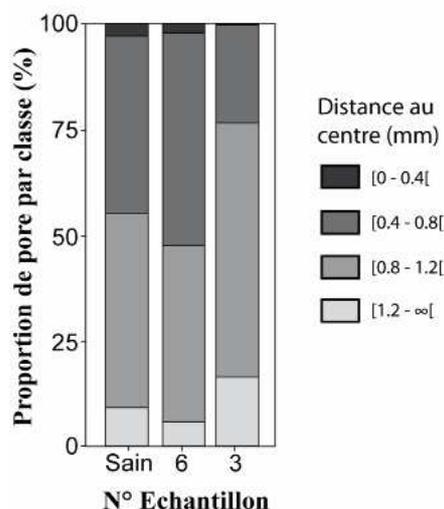


Figure 39 : Répartition spatiale des pores dans les échantillons sain, 6 et 3 issus de l'expérience 3.3

Sur ce graphique, la proportion du nombre de pores par classe de distance au centre a été représentée. Il est important de préciser que la distance au centre a été normalisée par rapport à la taille de grain, afin de rendre comparable entre eux les différents grains étudiés. Ainsi, il est possible de voir que dans l'échantillon sain, 9% des centres des pores sont compris entre 0 et 0,4 mm du centre, tandis que 46% sont compris entre 0.4 et 0.8 mm, 42% entre 0,8 et 1,2 mm, et 3% ont une distance supérieure à 1,2 mm. Les proportions sont relativement similaires au niveau de l'échantillon 6 (zone non chauffée), avec des valeurs de 6, 42, 50 et 2% pour les quatre catégories précédemment citées, les écarts avec l'échantillon sain restent minimes. En revanche, concernant l'échantillon 3 (zone chauffée), les proportions sont différentes. En effet, la catégorie 1 (entre 0 et 0,4 mm) présente une valeur de 16% soit presque deux fois la valeur rencontrée dans l'échantillon sain. La seconde catégorie (entre 0,4 et 0,8 mm), avec une valeur de 60% reste dans le même ordre de grandeur que celle de l'échantillon sain. La troisième catégorie (entre 0,8 et 1,2 mm), avec une valeur de 22% est quasiment deux fois inférieure à la valeur de l'échantillon sain. L'écart le plus important est visible dans la quatrième catégorie (distance > 1,2 mm), où la valeur est 6 fois inférieure à celle de l'échantillon sain.

Pour résumer, la répartition spatiale des pores semble très similaire entre les échantillons sain et 6 (zone non chauffée), tandis que dans l'échantillon 3 (zone chauffée), deux

hypothèses sont possibles : soit les pores sont moins nombreux en périphérie de grains, augmentant mathématiquement la proportion des pores proches du centre du grain étudié, soit c'est l'inverse qui se produit (augmentation du nombre de pore au centre du grain et diminution relative en périphérie).

2.4.3. Expérience 3.4B (Baguette/Lavoux/ CO₂)

Cette expérience complémentaire a été réalisée sur des baguettes de calcaire de Lavoux d'un diamètre de 5 mm et d'une longueur de 5 cm. Elle a été réalisée sous les mêmes conditions de pression et de température que les précédentes, et en présence de CO₂ et d'une solution salée à 4 g.L⁻¹ de NaCl.

Suivi P & T

La Figure 40 montre l'évolution de la pression et des températures au cours de l'expérience COT3.4B. Une première injection de CO₂ provoque une hausse de la pression jusqu'à des valeurs proches de 150 bar. Dès que les températures sont stabilisées, la pression commence à diminuer. Dans un premier temps (de 16 à 43 h), la pression diminue selon une vitesse de 0,4 bar.h⁻¹, puis (de 43 à 82 h), la vitesse de diminution est de 1,2 bar.h⁻¹.

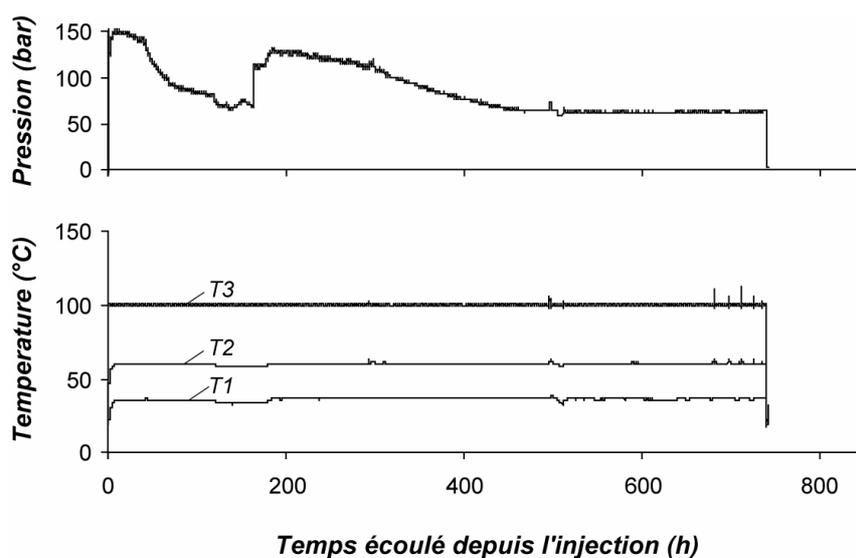


Figure 40 : Variations de la pression durant l'expérience 3.4B (haut) et variations des températures T1, T2 et T3 (bas)

Dans un troisième temps (de 82 à 120 h), la vitesse de diminution de pression est plus faible et présente des valeurs proches de $0,25 \text{ bar}\cdot\text{h}^{-1}$. À partir de 120 h, la pression ainsi que les températures T1 et T2 sont instables. T1 et T2 baissent, tandis que la pression suit cette tendance mais de manière plus instable. Cet événement se prolonge jusqu'à 163 h. Suspectant une fuite, la décision de réinjecter du CO_2 pour atteindre une pression de 110 bar a été prise. Immédiatement après cette seconde injection, l'augmentation de T1 provoque une légère hausse de la pression jusqu'à environ 125 bar. Par la suite, une baisse relativement constante de la pression est observable, selon une vitesse de $0,2 \text{ bar}\cdot\text{h}^{-1}$ et jusqu'à l'obtention d'un équilibre, 469 h après l'injection initiale. La pression et les températures restent stables jusqu'à la dépressurisation du système qui intervient 739 heures après le début de l'expérience. Les évolutions de pression et de températures qui suivent la seconde injection excluent les suspicions de fuites évoquées précédemment.

Bilan de masse

Le bilan de masse, réalisé par la soustraction des masses de chaque baguette avant et après expérience est présenté en Figure 41. Comme pour les expériences précédentes, les variations de masse sont représentées en gramme sur l'axe des ordonnées primaires et en pourcentage par rapport à la masse initiale sur l'axe des ordonnées secondaires. En considérant la totalité des échantillons, la masse globale présente une diminution de $0,61 \pm 0,48 \text{ g}$ (soit 0,4% de la masse initiale). Après 1 mois d'exposition au CO_2 , le bilan de masse présente une tendance très nette à la diminution dans la zone non chauffée, et à la hausse dans la zone chauffée. L'échantillon 10 est celui qui a le plus perdu de masse, avec une diminution de 0,6 g, correspondant à près de 6% de sa masse initiale. L'échantillon 3, quant à lui, est celui qui a le plus gagné de masse, avec une augmentation de près de 0,8 g, correspondant à 7% de sa masse initiale. Il est à noter que la perte de masse est plus modérée au niveau des échantillons les plus froids (*i.e.* 1 et 2), elle y est inférieure à 2%.

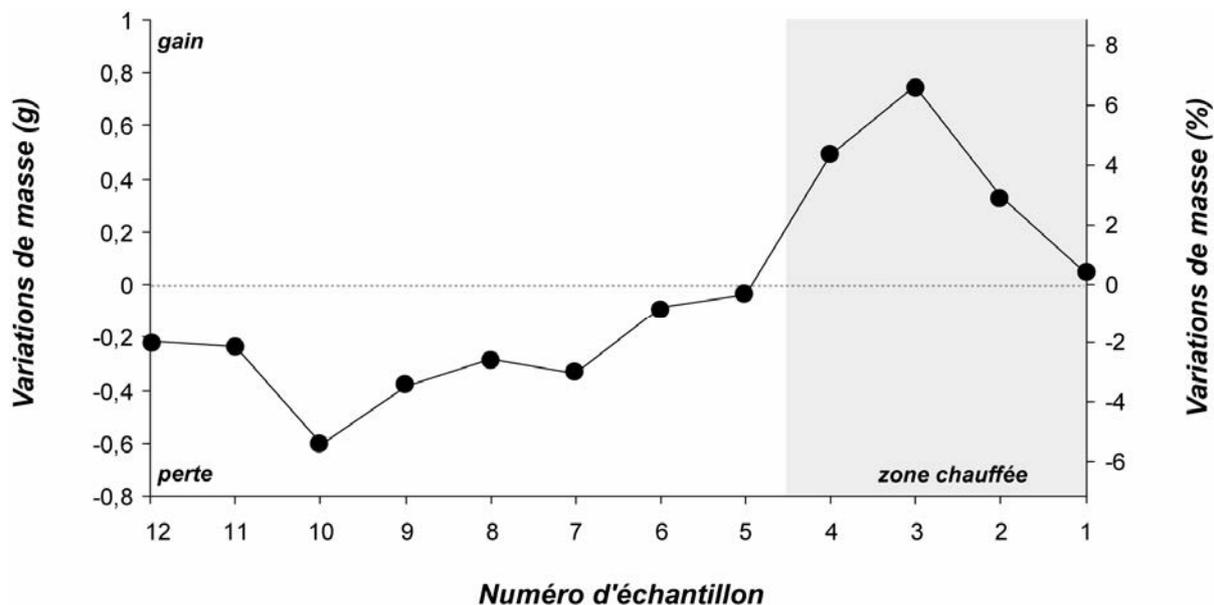


Figure 41 : Représentation du bilan de masse par échantillon pour l'expérience 3.4B

Analyse pétrographique (MEB et CL)

Une analyse pétrographique au MEB a été réalisée dans le but de caractériser les différentes phases cristallines présentes avant et après expérimentation, et ainsi de mettre en évidence les éventuelles modifications morphologiques. Initialement, le calcaire de Lavoux est composé d'oolithes micritiques et la porosité intergrain est partiellement comblée par des calcites rhomboédriques dont la taille varie entre 5 et 50 μm (Figure 42a). Ces calcites présentent des faces bien marquées et peuvent également montrer de légères marques d'altération (Figure 42b). Par la suite, les échantillons dont les variations de masse ont été les plus représentatives ont été étudiés. Dans la zone chauffée, les échantillons présentent une surface totalement recristallisée par des cristaux de calcite dont la taille est comprise entre 10 et 50 μm (Figure 42c). Une coupe transversale permet de montrer que ce dépôt est surtout localisé à la surface de la baguette (Figure 42d).

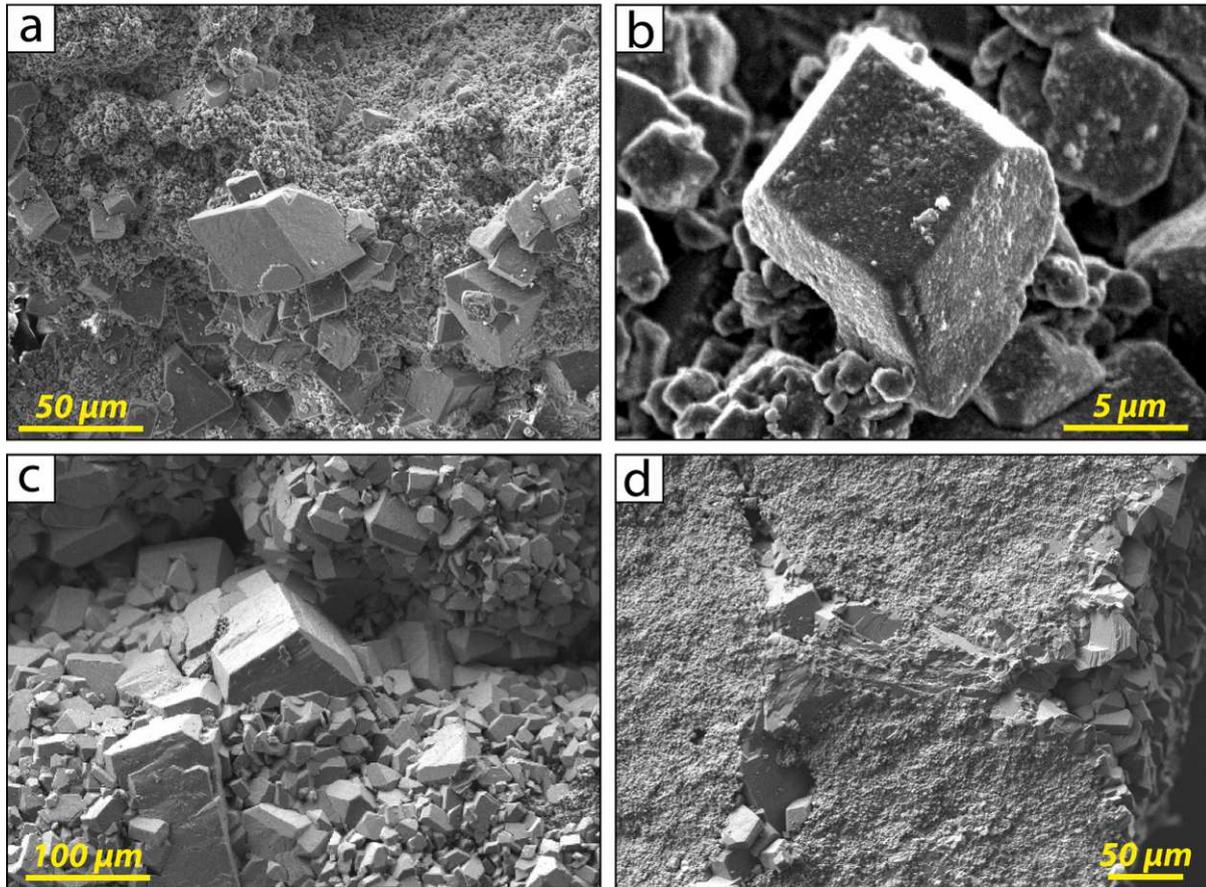


Figure 42 : Microphotographies MEB des échantillons de l'expérience 3.4B. a) détail de la surface des oolithes de l'échantillon sain ; b) Détail de l'état de surface d'une calcite rhomboédrique de l'échantillon Sain ; c) Surface d'une baguette de l'échantillon 3 ; d) Vue transversale d'une baguette de l'échantillon 3

Il est également possible de voir la pénétration des cristaux néoformés qui vont combler de manière quasi-totale la porosité intergrain en bordure de baguette. Dans la zone non chauffée, des traces de dissolution particulières ont été mises en évidence sur les cristaux localisés à la surface des baguettes (Figure 43). Localement, les cristaux de calcite rhomboédrique peuvent présenter de multiples marques de dissolution ponctuelles de leurs faces, et ce en suivant le réseau cristallin (Figure 43a, b et c). Des golfes de dissolution ont également été identifiés sur certains cristaux de calcite à la surface des échantillons provenant de la zone froide. Ces golfes semblent suivre une organisation logique selon les plans de clivage du minéral (Figure 43d, e et f).

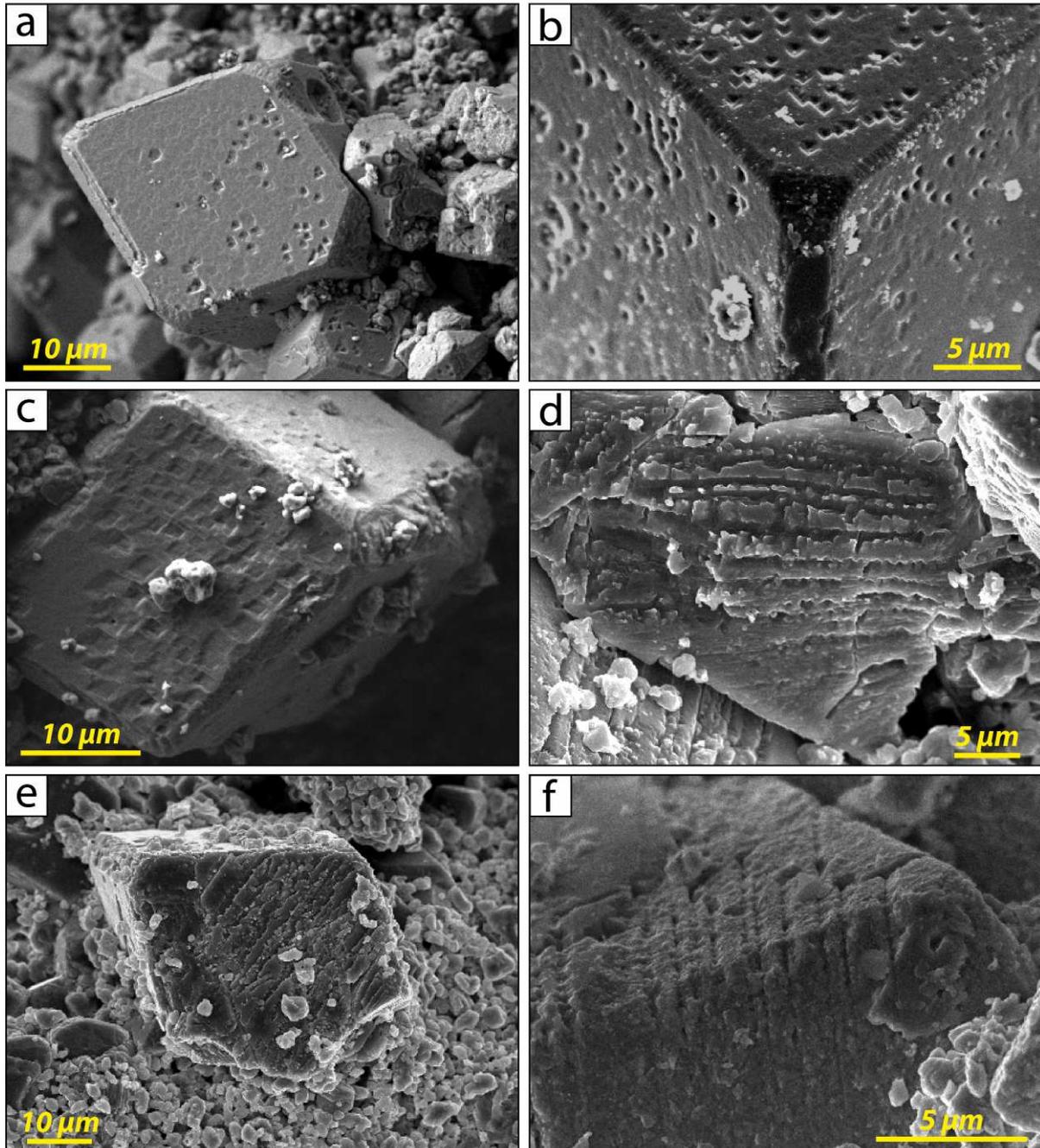


Figure 43 : Microphotographies MEB (mode SE) de traces d'altération. a et b) Trace de dissolution en surface de calcites rhomboédriques (échantillon 5) ; c) Trace de dissolution en surface de calcites rhomboédriques (échantillon 5) ; d, e et f) Altération sous la forme de golfe de dissolution, affectant la surface des cristaux de calcite (échantillon 10)

La cathodoluminescence est un bon outil d'investigation dans les carbonates, il permet de mettre en évidence des différences chimiques et notamment les substitutions élémentaires qui se produisent au sein du réseau cristallin. Cet outil permet également de différencier certains polymorphes d'une même espèce. Une étude en cathodoluminescence a donc été menée dans le but de mettre en évidence les recristallisations observées au MEB en surface

de baguette, et ce, afin d'en estimer la quantité ainsi que la distance de pénétration dans l'échantillon (Figure 44).

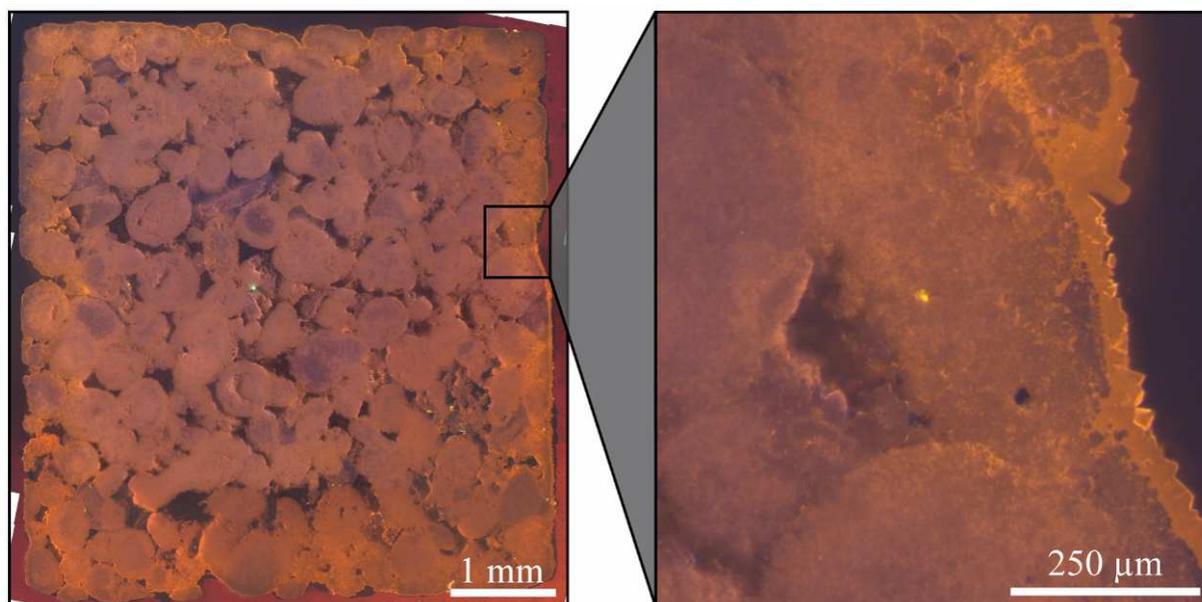


Figure 44 : Assemblage de microphotographies obtenues en cathodoluminescence et montrant une coupe transversale d'une baguette de l'échantillon 3 (gauche) ainsi qu'un détail de la surface de cette baguette (droite)

Une étude en cathodoluminescence sur une coupe transversale d'une baguette provenant de l'échantillon 3 (zone chaude) révèle d'une part, la présence d'une frange de carbonates néoprécipités dont la luminescence est plus importante que le reste de l'échantillon, d'autre part, la présence de cristaux de forte luminescence dans les oolithes les plus proches du bord de l'échantillon. Cette bande plus luminescente présente une épaisseur relativement homogène et comprise entre 0,5 et 1 mm.

Analyse porosimétrique

Une analyse a été réalisée en deux dimensions à partir des images acquises en microtomographie RX. Il s'agit donc de mesurer sur ces images, la taille des pores et leur nombre pour les échantillons les plus représentatifs d'après le bilan de masse (échantillon sain, 3 et 10). Deux baguettes de chacun de ces échantillons ont été étudiées afin de garantir la meilleure représentativité de l'échantillon et un total de 15 images par baguette ont été sélectionnées. L'analyse porte donc sur un total de 90 images (Figure 45).

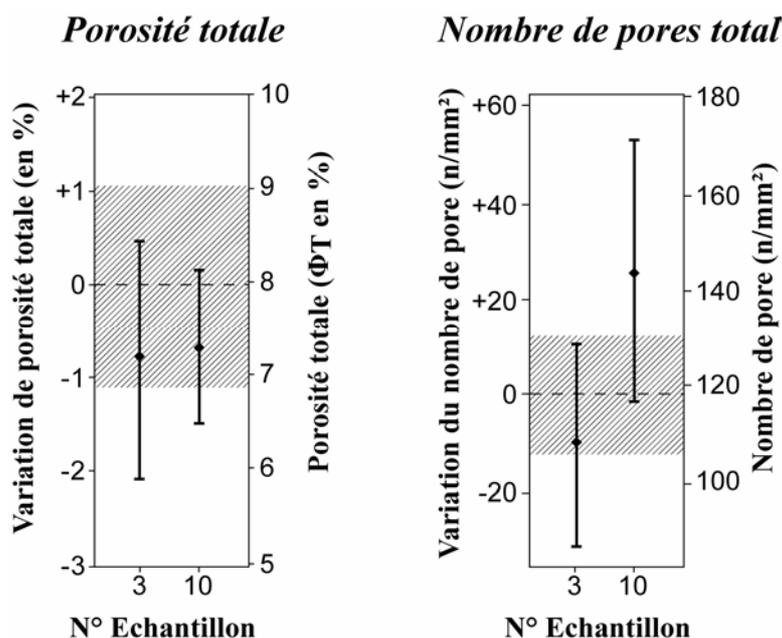


Figure 45 : Analyse porosimétrique des échantillons sain, 3 (zone chaude) et 10 (zone froide) de l'expérience 3.4B

Sur cette figure, deux graphiques ont été représentés. Celui de gauche correspond au calcul de la porosité totale, pour chacun des échantillons considérés, tandis que celui de droite correspond au comptage du nombre de pores dans chacun des échantillons considérés. Il est à noter qu'un système de double axe des ordonnées a été utilisé, celui de gauche correspondant aux variations des échantillons vieillissés par rapport à l'échantillon sain (représenté en hachure), et celui de droite à la valeur réelle. Les points représentés sur le graphique correspondent à la moyenne et aux écarts-types associés calculés sur les 30 images pour chaque échantillon.

Concernant la porosité, les valeurs calculées pour les échantillons 3 et 10 (respectivement $7,17 \pm 1,32\%$ et $7,32 \pm 0,85\%$) sont très proches de la porosité de l'échantillon sain ($7,97 \pm 1,14\%$).

Concernant le nombre de pores normalisés à la surface, l'échantillon 3 présente une valeur très proche de celle de l'échantillon sain (respectivement $108,00 \pm 21,54$ pore/mm² et $118,26 \pm 12,77$ pore/mm²). En revanche, avec une valeur moyenne de $144,10 \pm 27,62$ pore/mm², l'échantillon 10 présente environ 25 pores de plus par mm² que l'échantillon sain.

2.4.4. Expérience 3.6P (Poudre/LAVOUX/CO₂)

Cette expérience complémentaire a été réalisée sur une fraction fine (entre 1,4 et 2 mm) de calcaire de Lavoux. Elle a été réalisée sous les mêmes conditions de pression et de température que les précédentes en présence de CO₂ et d'une solution salée à 4 g.L⁻¹ de NaCl, mais sa durée a été volontairement écourtée dans le but de visualiser les phénomènes précoces qui se déroulent au sein de l'autoclave.

Suivi P & T

L'expérience 3.6P a été réalisée dans le but de compléter les résultats des expériences précédentes. En effet, les paramètres utilisés (*i.e.* pression d'injection & gradient thermique) ont été les mêmes que ceux appliqués précédemment, mais le temps d'expérimentation a volontairement été réduit, afin d'étudier les effets se produisant pendant les premiers jours de l'expérimentation. La pression et les températures au centre de chaque zone ont été suivies pendant toute la durée de l'expérimentation (Figure 46).

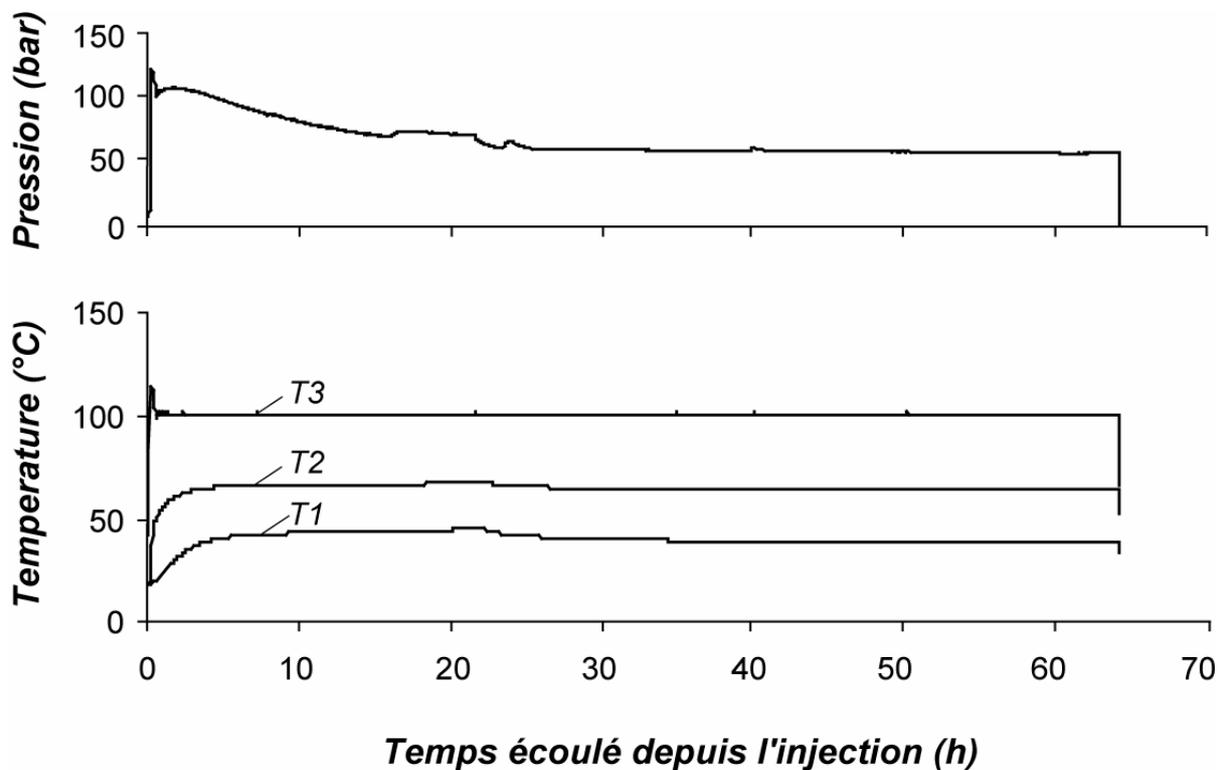


Figure 46 : Variations de la pression durant l'expérience 3.6P (haut) et variations des températures T1, T2 et T3 (bas)

L'injection de CO₂ est réalisée, comme pour les expériences précédentes, dès lors que T3 est stabilisée à 100°C. Pendant les vingt minutes qui suivent l'injection principale à environ 120 bar, la pression ne cesse de diminuer jusqu'à atteindre 100 bar. Par la suite, l'instauration du gradient thermique (par augmentation de T1 et T2) provoque une légère augmentation de la pression (jusqu'à 106 bar, atteints 3h30 après l'injection). La pression diminue ensuite de manière progressive, mais selon deux vitesses distinctes. En premier lieu, la diminution s'effectue selon une vitesse de 3,5 bar.h⁻¹ jusqu'à l'obtention d'une pression de 85 bar 4 heures après l'injection, puis dans un deuxième temps, la pente s'adoucit et la diminution de pression s'effectue selon une vitesse de 1,5 bar.h⁻¹. Par la suite, la pression diminue toujours, mais selon une vitesse beaucoup plus faible que précédemment (0,3 bar.h⁻¹). Juste avant l'obtention de ce pseudo-pallier et pendant quelques heures (de 17 à 22 heures) une légère hausse de pression (quelques bars) corrélée avec une hausse des températures T1 et T2 est visible. Les quelques bars d'augmentation de pression sont ensuite compensés par la suite, 22 heures après l'injection, par une baisse équivalente. Cette baisse est corrélée avec une baisse de la température.

Bilan de masse

Un bilan de masse a été réalisé pour quantifier l'importance des transferts s'étant produits au cours de cette expérience (Figure 47).

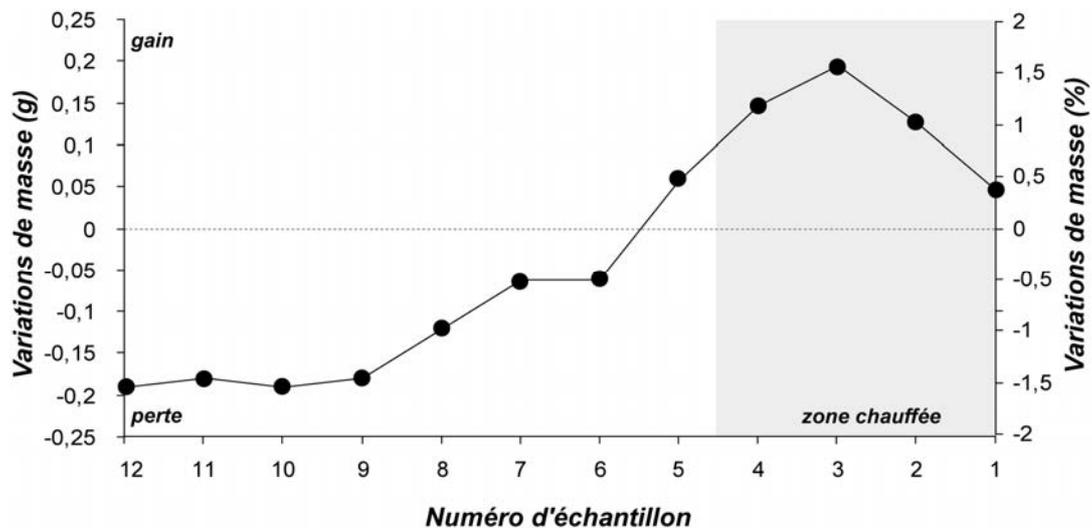


Figure 47 : Représentation du bilan de masse par échantillon pour l'expérience 3.6P

Sur ce graphique, le bilan de masse (soustraction de la masse initiale à la masse finale) a été représenté en gramme sur l'axe des ordonnées primaires, et en pourcentage par rapport à la masse initiale sur l'axe des ordonnées secondaires. L'axe des abscisses représente le numéro d'échantillon. Les échantillons 1 à 4 appartiennent à la zone chauffée tandis que les autres appartiennent à la zone non chauffée. L'échantillon 12 est soumis aux températures les plus froides. Que ce soit en grammes ou en pourcentage, toute valeur positive correspond à un gain de masse durant l'expérience. Une observation de ce bilan permet de mettre en évidence le fait que tous les échantillons de la zone non chauffée (à l'exception de l'échantillon 5) présentent une perte de masse. Cette perte est quasiment linéaire entre l'échantillon 12 et l'échantillon 6, qui présentent respectivement des pertes de masse de 0,2 g (1,7%) et 0,05 g (0,4%). Tous les autres échantillons (ech. 5 à ech. 1) présentent une augmentation de leur masse. Le maximum est obtenu au niveau de l'échantillon 3, avec un gain de 0,2 g (soit 1,5% de sa masse initiale). En prenant en compte tous les échantillons, le bilan global révèle une perte de $0,39 \pm 0,12$ g, soit $0,26 \pm 0,08\%$ (solubilisation ou perte de particules très fines).

2.4.5. Expérience 4.3 (Grain/CO₂/ N₂)

Cette expérience a été réalisée sur des grains d'argilite COX, dans les mêmes conditions de température et de pression que les expériences précédentes, en présence d'une solution salée à 4 g.L⁻¹ de NaCl et sous une atmosphère de N₂. Ce gaz étant considéré comme inerte chimiquement, cette expérience sert donc de "blanc" et devrait permettre de souligner le rôle du CO₂ indépendamment des autres paramètres (P et T).

Suivi P & T

L'évolution de la pression et des températures au centre des trois zones (T1, T2 et T3) a été suivie pendant toute la durée de l'expérience (Figure 48).

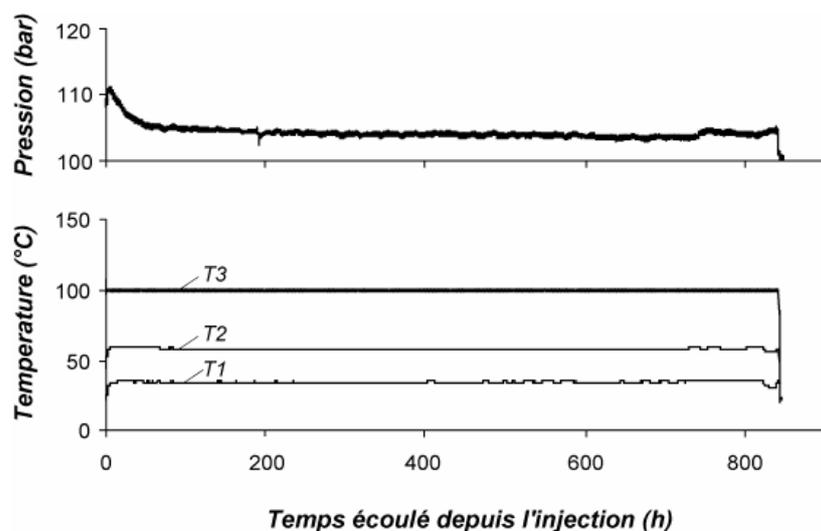


Figure 48 : Variations de la pression durant l'expérience 4.3 (haut) et variations des températures T1, T2 et T3 (bas)

La pression initiale après l'injection de gaz est de 110 bar. Par la suite, trois étapes de diminution de pression bien distinctes sont visibles. Depuis l'injection initiale et pendant une trentaine d'heures, la pression diminue selon une vitesse de $0,12 \text{ bar}\cdot\text{h}^{-1}$, puis la vitesse de diminution ralentit à environ $0,05 \text{ bar}\cdot\text{h}^{-1}$ jusqu'à une soixantaine d'heures après injection, et environ à $0,003 \text{ bar}\cdot\text{h}^{-1}$ jusqu'à 700 heures après l'injection. Après 700 heures, une légère augmentation de pression est visible (environ 1 bar) jusqu'à la dépressurisation du système qui intervient 820 heures après l'injection. Pendant toute la durée de l'expérience, les températures sont relativement stables, dès lors que le gradient thermique s'instaure (après environ 50 heures d'expérimentation).

Bilan de masse

La réalisation d'un bilan de masse par la pesée avant et après expérimentation des échantillons permet de mettre en évidence des possibles transferts de matières entre les différentes zones thermiques de l'autoclave (Figure 49).

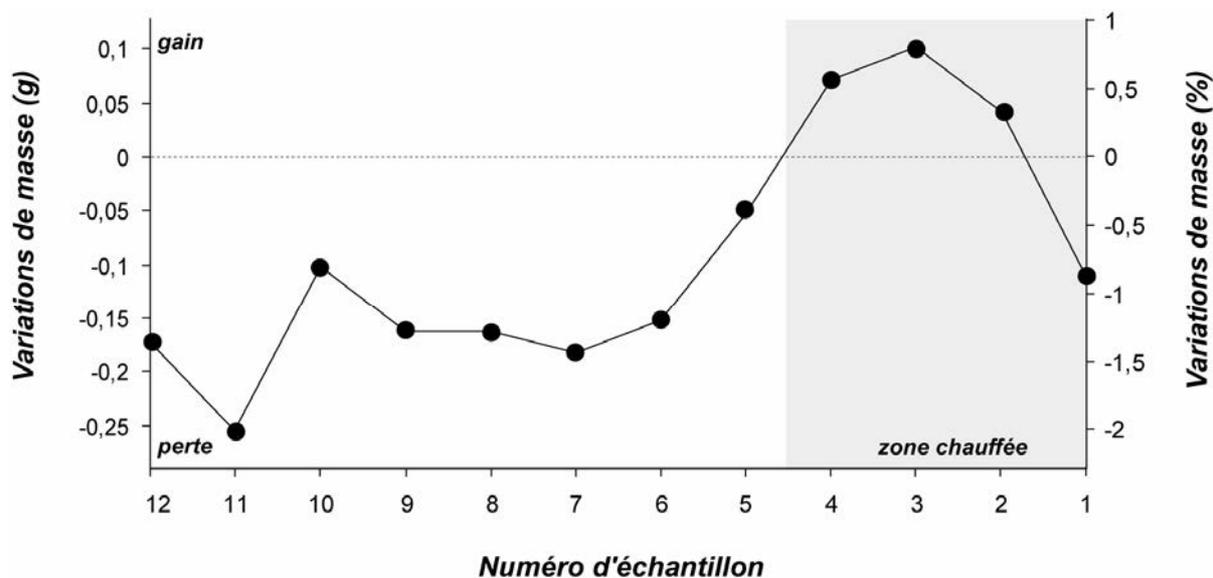


Figure 49 : Représentation du bilan de masse par échantillon pour l'expérience 4.3

Sur ce graphique, les variations de masses (soustraction de la masse initiale à la masse finale) sont représentées en grammes sur l'axe des ordonnées primaires (gauche) et en pourcentage de la masse initiale selon l'axe des ordonnées secondaires (droite). Ainsi, toute valeur positive représente un gain de masse, tandis que toute valeur négative traduit une perte de masse. Les pesées révèlent que les échantillons de la zone non chauffée (ech. 12 à 5) ont systématiquement vu leur masse diminuer. La perte maximale est enregistrée dans l'échantillon 11 (-0,25 g soit une perte de 2% de la masse initiale). La perte minimale est enregistrée au niveau de l'échantillon 5, qui est le plus proche de la zone chauffée (-0,05 g soit une perte inférieure à 0,5% de sa masse initiale). Les autres échantillons de la zone non chauffée présentent une perte comprise entre 0,15 et 0,2 g, soit environ 1,25% de perte par rapport à la masse initiale. Dans la zone chaude, à l'exception de l'échantillon le plus à l'extrémité de l'autoclave (ech. 1) qui présente une perte de masse d'environ 0,1 g, soit environ 1% de sa masse initiale, tous les autres échantillons (ech. 2, 3 et 4) ont vu leur masse augmenter. Le gain maximal qui est de 0,1 g (soit 0,75% de la masse initiale) est atteint au niveau de l'échantillon 3. Les échantillons 4 et 2 présentent un gain comparable (respectivement 0,06 et 0,07 g, soit environ 1,3% de leurs masse initiale). Le bilan global indique une perte de 1,12 g, comparable avec l'erreur maximum liée à l'appareil de pesée qui est de 0,01 g par pesée, soit 1,08 g au total.

Une étude granulométrique a été réalisée afin de mettre en évidence ou non, des phénomènes liés à la taille des grains (Figure 50).

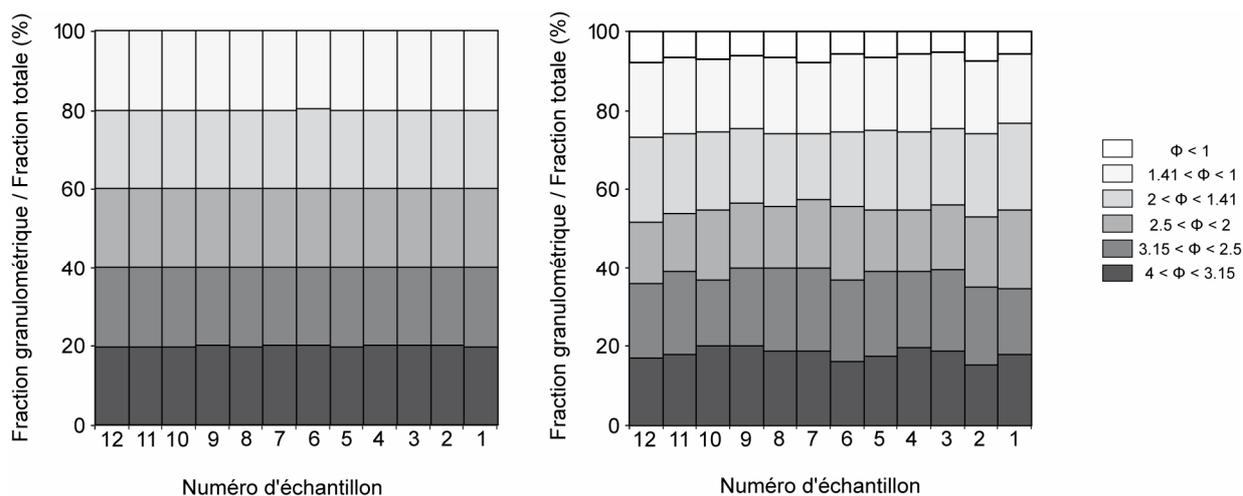


Figure 50 : Granulométrie des échantillons de l'expérience 4.3. Gauche : granulométrie initiale ; Droite : granulométrie finale

Le graphique de gauche correspond à la granulométrie initiale des 12 échantillons, tandis que le graphique de droite correspond à la granulométrie finale des échantillons après le vieillissement d'un mois dans l'autoclave. Initialement, la proportion de chaque classe granulométrique est d'environ 20% dans tous les échantillons. Le graphique de droite révèle l'apparition de particules fines ($\Phi < 1$ mm) dans les 12 échantillons, de manière assez homogène et selon des proportions proches de 5% de la masse totale. L'apparition de particules fines provoque une diminution d'autant dans les proportions des classes granulométriques initiales. Pourtant, aucune classe ne semble avoir été plus ou moins impactée qu'une autre durant cette expérimentation.

DRX

Une analyse par DRX a été réalisée sur une fraction broyée des échantillons sains (COX2) 3 et 11 (Figure 51). Une analyse complémentaire a été réalisée sur la fraction fine ($< 2\mu\text{m}$) sur ces mêmes échantillons (Figure 52).

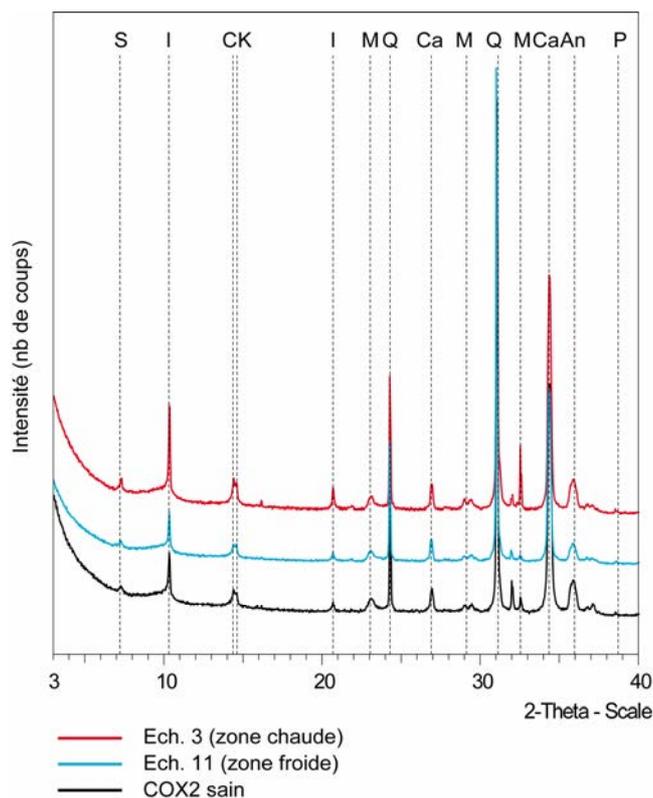


Figure 51 : Diffractogrammes RX roche totale des échantillons sain, 3 et 11 provenant de l'expérience 4.2. S : Smectite ; I : Illite ; C : Chlorite ; K : Kaolinite ; Q : Quartz ; Ca : Calcite ; M : Muscovite ; An : Ankérite ; P : Pyrite

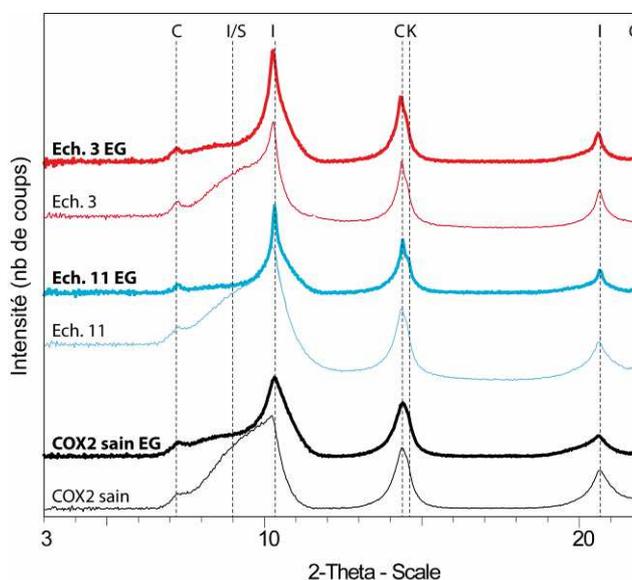


Figure 52 : Diffractogrammes RX sur fraction fine des échantillons sain, 3 et 11 (expérience 4.3). I/S : Interstratifié Illite/Smectite ; I : Illite ; C : Chlorite ; K : Kaolinite

Les analyses sur roche totale montrent que les échantillons sont composés d'un assemblage de silicates (quartz), de carbonates (calcite, ankérite) et d'un assemblage argileux (chlorite,

smectite, kaolinite). Les diffractogrammes sont quasiment superposables, indiquant qu'aucune transformation minéralogique importante ne s'est produite durant l'expérimentation, ou bien que des variations sont portées par des phases dont le volume n'excède pas 5% du volume total de la poudre analysée. Sur fraction fine, les analyses révèlent une diminution du pic des argiles gonflantes (type smectite) dans l'échantillon 3 (zone chauffée). Les autres pics des autres espèces argileuses sont quasiment identiques dans tous les échantillons analysés.

Calcimétrie

Un dosage calcimétrique a été réalisé sur un échantillon sain et sur les échantillons présentant les plus fortes variations de masse (Tableau 6).

<i>Carbonates</i>	
<i>COX[2] SAIN</i>	38
<i>ech 11</i>	36,5
<i>ech 3</i>	37,5

Tableau 6 : Résultat des dosages calcimétriques en pourcentage massique réalisés sur les échantillons sain, 3 (zone chauffée) et 11 (zone non chauffée) issus de l'expérience 4.3

Les résultats, exprimés en pourcentage massique, montrent une diminution de 1,5% de la proportion carbonatée dans l'échantillon 11 (zone non chauffée), et une diminution de 0,5% dans l'échantillon 3 (zone chauffée).

Analyses ICP-OES et ICP-MS

Des analyses ICP ont été réalisées dans le but de contrôler la composition chimique des échantillons sain, 3 (zone chaude) et 11 (zone non chauffée). Les échantillons 3 et 11 ont été sélectionnés pour cette analyse car leurs variations de masse ont été les plus importantes au cours de l'expérience. Les éléments majeurs ont été mesurés par spectrométrie émission optique (ICP-OES) et les éléments traces par spectrométrie de masse (ICP-MS). Des mesures de carbone organique de CO₂ total et de perte au feu ont également été réalisées sur ces mêmes échantillons (Tableau 7).

Majeurs (%)	COX2	ech. 3	ech. 11	Précision (%)	Traces (ppm)	COX2	ech. 3	ech. 11	Précision (%)
SiO2	40,93	40,53	40,98	1	As	10,11	8,74	9,79	10
Al2O3	8,53	8,67	8,69	1	Ba	148,10	144,70	147,10	10
Fe2O3	3,81	3,75	3,85	2	Be	1,49	1,48	1,48	10
MnO	0,04	0,04	0,04	1	Bi	0,19	0,18	0,19	10
MgO	1,71	1,76	1,71	5	Cd	0,25	0,21	0,27	15
CaO	20,90	21,21	20,87	2	Ce	52,99	51,26	53,42	5
Na2O	0,23	0,24	0,24	5	Co	20,14	19,61	18,45	10
K2O	1,82	1,83	1,84	2	Cr	69,41	70,69	69,27	5
TiO2	0,56	0,55	0,56	5	Cs	6,18	5,85	6,41	10
P2O5	0,09	0,08	0,12	10	Cu	11,64	14,06	14,37	10
PF	22,10	21,42	21,14	1	Dy	3,80	3,62	3,88	5
Total	100,71	100,08	100,05	/	Er	2,12	2,02	2,13	5
Corg (%)	0,35	0,34	0,34	1	Eu	1,03	0,98	1,09	5
CO2 tot (%)	19,10	19,18	19,03	10	Ga	11,41	11,42	11,63	5
					Gd	4,17	3,87	4,37	5
					Ge	1,25	1,31	1,32	8
					Hf	5,06	4,80	4,75	5
					Ho	0,76	0,71	0,76	10
					In	< L,D,	< L,D,	< L,D,	
					La	30,57	29,69	30,72	5
					Lu	0,33	0,31	0,32	5
					Mo	0,65	0,58	0,60	10
					Nb	12,16	11,89	12,14	5
					Nd	25,95	24,63	26,60	5
					Ni	32,61	34,47	32,77	5
					Pb	8,30	8,07	8,19	10
					Pr	6,19	6,29	6,76	5
					Rb	78,19	76,65	78,76	5
					Sc	8,91	8,92	9,05	10
					Sb	0,38	0,40	0,40	10
					Sm	4,92	4,60	5,13	15
					Sn	1,89	1,85	1,80	10
					Sr	330,60	327,70	319,10	5
					Ta	1,01	0,96	1,00	5
					Tb	0,66	0,61	0,67	5
					Th	7,66	7,39	7,55	10
					Tm	0,32	0,30	0,31	15
					U	2,06	1,89	1,97	15
					V	88,01	86,15	87,94	5
					W	147,40	121,00	106,90	5
					Y	24,46	23,41	24,83	5
					Yb	2,18	2,01	2,09	5
					Zn	32,67	33,06	33,28	10
					Zr	199,30	190,40	187,90	8

Tableau 7 : Résultats des analyses ICP-OES des éléments majeurs (exprimés en pourcentage massique), ICP-MS pour les éléments traces (exprimés en ppm massique), perte au feu, carbone organique et CO₂ total pour les échantillons sain (COX2), 3 (zone chauffée) et 11 (zone non chauffée) provenant de l'expérience 4.3. La précision est indiquée en pourcentage des valeurs obtenues

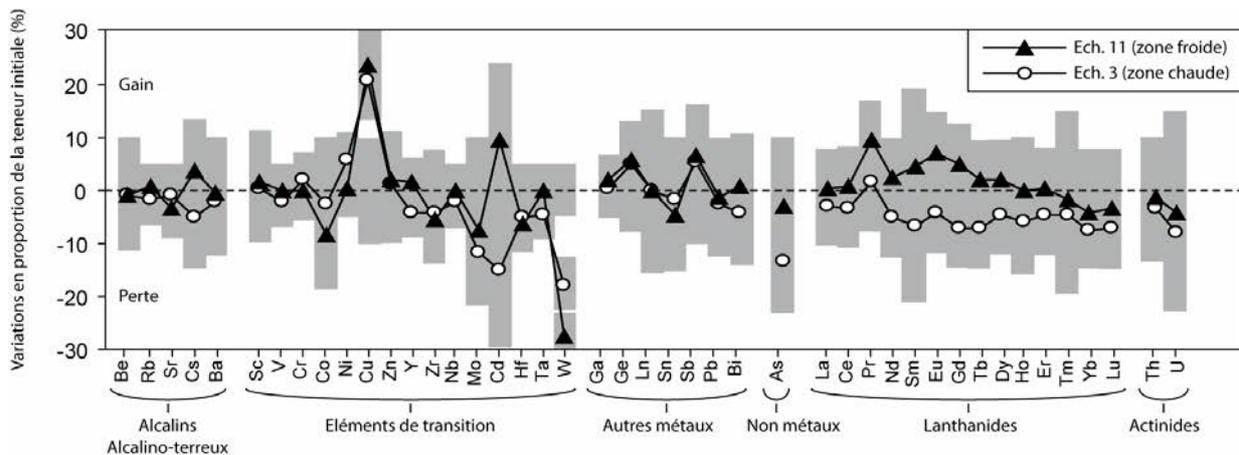


Figure 53 : Représentation graphique des variations de la teneur en éléments traces en pourcentage de la proportion initiale pour les échantillons 11 et 3 issus de l'expérience 4.3. L'erreur (cf. Tableau 5) a été représentée en gris. Lorsque les erreurs des différents échantillons se chevauchent, la zone grisée correspond à l'erreur maximale définie par la borne supérieure de l'échantillon présentant la plus forte valeur et la borne inférieure de l'échantillon dont la valeur est la plus faible

Concernant les éléments majeurs, les variations par rapport à l'échantillon sain sont toutes inférieures aux précisions associées. Dans ces échantillons, la silice et le calcium présentent les plus fortes valeurs (environ 41 et 21% respectivement). Les valeurs de carbone organique (environ 0,35%) et de CO₂ total (environ 19%) sont très similaires entre l'échantillon sain et les échantillons 11 et 3 (variations inférieures à 0,1%). Les variations de la valeur de perte au feu sont de 22,1% dans l'échantillon sain, 21,1% dans l'échantillon 11 et 21,4% dans l'échantillon 3). Concernant les éléments traces, la majorité des variations par rapport à l'échantillon sain sont inférieures à la précision de la mesure (Figure 53), à l'exception de Cu (en légère augmentation dans les échantillons 11 et 3) et W (en légère baisse dans les échantillons 11 et 3). Cependant, l'échantillon 3 (zone chaude) semble systématiquement appauvri en lanthanides.

2.4.6. *Expérience 4.2 (Grain/COX1/CO₂)*

Cette expérience a été réalisée sur des grains d'argilite COX, dans les mêmes conditions de température et de pression que les expériences précédentes en présence d'une solution salée à 4 g.L⁻¹ de NaCl en sous une atmosphère de CO₂.

Suivi P & T

Les résultats du suivi de la pression et des températures au centre de chaque zone sont présentés en Figure 54.

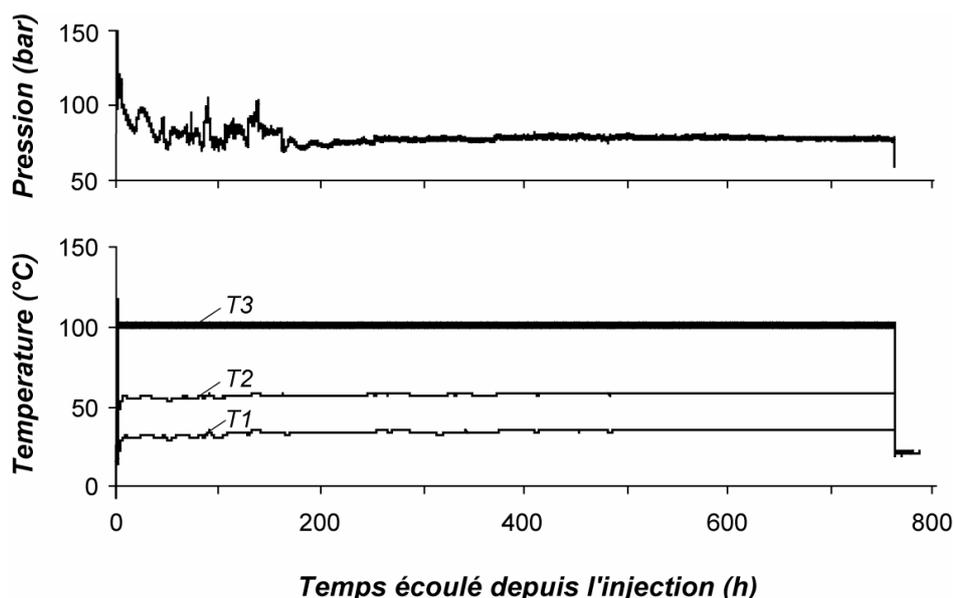


Figure 54 : Variations de la pression durant l'expérience 4.2 (haut) et variations des températures T1, T2 et T3 (bas)

Comme pour les expériences précédentes, l'injection de CO_2 a été réalisée dès lors que T3 atteint une température constante proche de 100°C . La pression d'injection est d'environ 120 bar et par la suite, augmente jusqu'à 150 bar en réponse à l'augmentation de la température globale de l'autoclave (augmentation de T1 et T2). Ensuite, jusqu'à environ 50 heures après l'injection, la pression diminue globalement. Jusqu'à 200 heures, la pression présente des variations ponctuelles entre 90 et 70 bar. Dans la même période, les températures T1 et T2 sont instables, et les sauts de pression correspondent à des oscillations de température de 1 ou 2 degrés. De 200 à 400 heures après injection, la pression augmente légèrement, jusqu'à l'obtention d'un équilibre à 78 bar. Cette légère augmentation de pression est corrélée avec une augmentation très faible de T1 et T2 de quelques degrés. Environ 400 heures après l'injection de CO_2 , la pression et les températures atteignent un équilibre jusqu'à la dépressurisation du système qui intervient 780 heures après le début de l'expérience.

Bilan de masse

Un bilan de masse a été réalisé par la soustraction de la masse finale après expérience à la masse initiale (Figure 55).

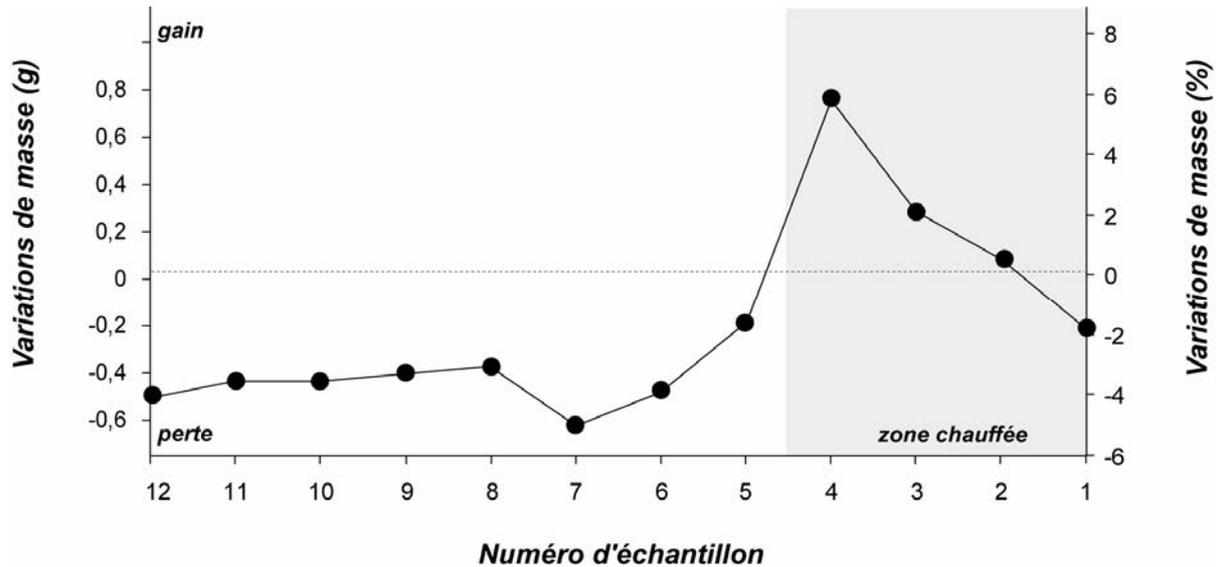


Figure 55 : Représentation du bilan de masse par échantillon pour l'expérience 4.2

Sur ce graphique, l'évolution de la masse a été reportée pour chaque échantillon en gramme (axe des ordonnées primaire), et en pourcentage de la masse initiale (axe des ordonnées secondaire). Les valeurs positives traduisent un gain de masse tandis qu'une valeur négative souligne une perte de masse. Cette étude révèle tout d'abord que les échantillons de la zone non chauffée ont systématiquement perdu de la masse. De l'échantillon 12 à l'échantillon 8, la perte de masse est relativement homogène et est de 0,5 g environ, soit environ 3% de la masse initiale. L'échantillon 7 est celui qui a perdu le plus, avec une perte de 0,6 g, soit presque 5% de sa masse initiale. L'échantillon le plus proche de la zone chauffée, (ech. 5) présente une perte plus faible que les autres, d'environ 0,2 g, soit moins de 2% de sa masse initiale. Les échantillons 4, 3 et 2 ont vu leur masse augmenter, avec un maximum de 0,7 g pour l'échantillon 3 (soit prêt de 6% de sa masse initiale). Le gain de masse est ensuite moins important à mesure que les échantillons s'éloignent de l'échantillon 3. L'échantillon de la zone chauffée à l'extrémité de l'autoclave présente une perte de masse de 0,2 g, soit presque 2% de sa masse initiale.

Un bilan granulométrique a été réalisé pour vérifier si ces variations de masses sont portées par une classe préférentiellement à une autre (Figure 56).

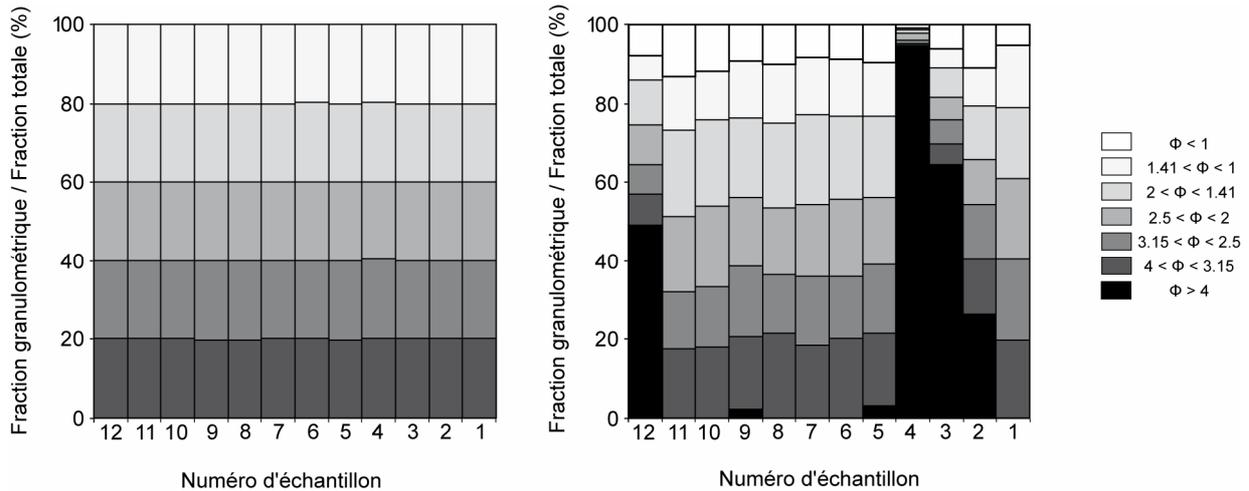


Figure 56 : Granulométrie des échantillons de l'expérience 3.1. Gauche : granulométrie initiale ; Droite : granulométrie finale

Les proportions initiales des différentes classes granulométriques ont été reportées sur le graphique de gauche. Chaque fraction représente 20% de la masse totale de l'échantillon. Les fractions granulométriques après expérimentation ont été reportées sur le graphique de droite. Ce graphique met en évidence l'apparition de particules fines ($\Phi < 1$ mm) dans tous les échantillons, avec une proportion comprise entre 10 et 15%. La classe 1,41 – 2 mm semble être la plus affectée par l'apparition de ces particules fines, dans la mesure où c'est la classe qui présente la plus forte baisse. Cependant, quelques échantillons font exception, et principalement dans la zone chaude. Les échantillons 4, 3 et 2 voient l'apparition de particules grossières ($\Phi > 4$ mm), et dans des proportions assez importantes (respectivement 95, 65 et 25%). L'échantillon 12 (le plus froid) présente lui aussi une proportion assez importante de particules grossières, avec environ 50% de la masse totale. Il est à noter que l'apparition de particules grossières a également été mise en évidence dans les échantillons 9 et 5, mais avec des proportions beaucoup plus faibles (inférieures à 5%).

Analyse pétrographique

Une simple observation à échelle macroscopique permet de mettre en évidence certaines transformations morphologiques au niveau des grains (Figure 57).

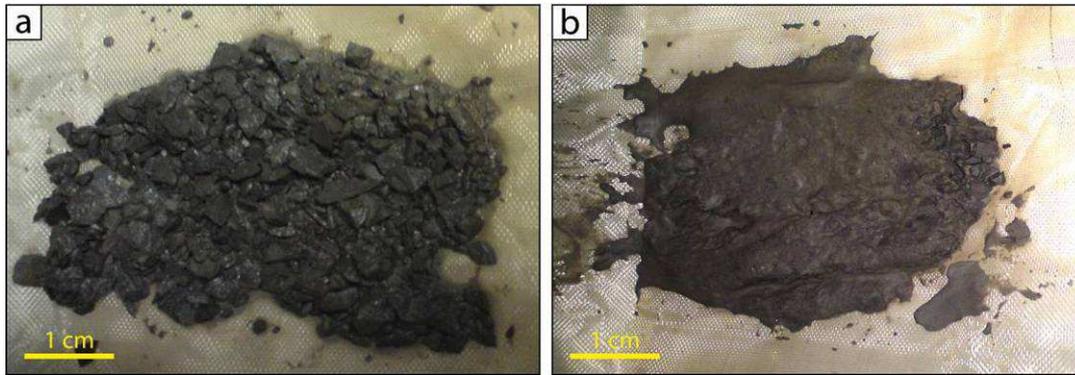


Figure 57 : Photographies des échantillons 10 (a) et 4 (b) dès leur sortie de l'autoclave à l'issue de l'expérimentation 4.2

Dans la zone non chauffée (Figure 57a), les grains semblent avoir conservé leur morphologie initiale. En revanche, les grains des échantillons de la zone chauffée semblent avoir été totalement transformés en une pâte formée de particules fines (Figure 57b). Afin de mieux appréhender ce phénomène, une analyse pétrographique à l'échelle microscopique a été menée par microscopie électronique (Figure 58). Cette analyse a été menée sur les grains les plus représentatifs de cette expérience en termes de variation de masse. Ainsi, l'échantillon 7 a été sélectionné comme représentatif de la zone non chauffée, le 4 a été sélectionné comme représentatif de la zone chauffée, et ces échantillons ont été comparés à un échantillon sain. Une vue d'ensemble permet de montrer que la surface des grains de l'échantillon sain (Figure 58a et b) et de l'échantillon 7 (Figure 58c et d) sont très similaires. Les grains sont principalement composés de cristaux de quartz, de calcite et ponctuellement de pyrite, le tout inclus dans une matrice argileuse. En mode BSE (Figure 58d, droite), la matrice semble toutefois partiellement dissoute dans l'échantillon 7. En revanche, en ce qui concerne l'échantillon 3 (zone chaude), la surface est très différente. Il est toujours possible de voir les cristaux de quartz et de carbonate, mais cependant, la matrice semble avoir été totalement lessivée (Figure 58e et f). A un plus fort grossissement, il est possible de voir que la matrice est majoritairement composée d'agrégats formés par des cristaux de carbonate de calcium (Figure 58g). Dans la zone non chauffée, l'observation à fort grossissement des cristaux de calcite initialement présente dans les grains a permis de mettre en évidence la présence de puits de corrosion dont la taille n'excède pas 1 μm (Figure 58h).

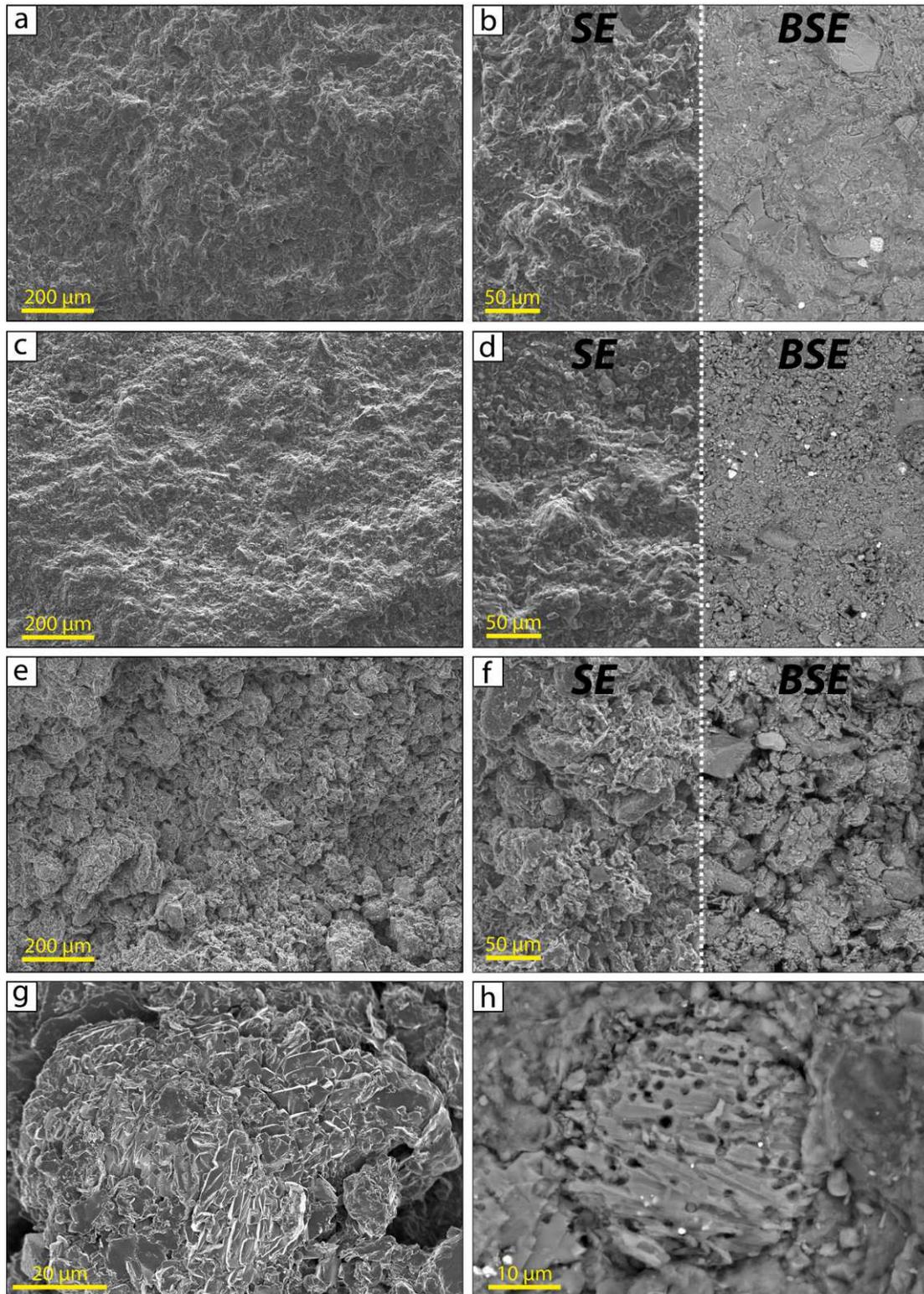


Figure 58 : Microphotographie MEB (mode SE et BSE) de grains issus de l'expérience 4.2. a) Surface de l'échantillon sain (SE); b) Détail de la surface de l'échantillon sain (gauche : SE ; droite : BSE) ; c) Surface de l'échantillon 7 (SE); d) Détail de la surface de l'échantillon 7 (gauche : SE ; droite : BSE) ; e) Surface de l'échantillon 4 (SE); f) Détail de la surface de l'échantillon 4 (gauche : SE ; droite : BSE) ; g) Agrégat carbonaté observé dans l'échantillon 4 (SE); h) Traces de dissolution observées dans un carbonate de l'échantillon 7

DRX

Les diffractogrammes réalisés sur roche totale (Figure 59) et sur la fraction fine (<2 µm, Figure 60) ne permettent pas de mettre en évidence des différences significatives entre les divers échantillons analysés.

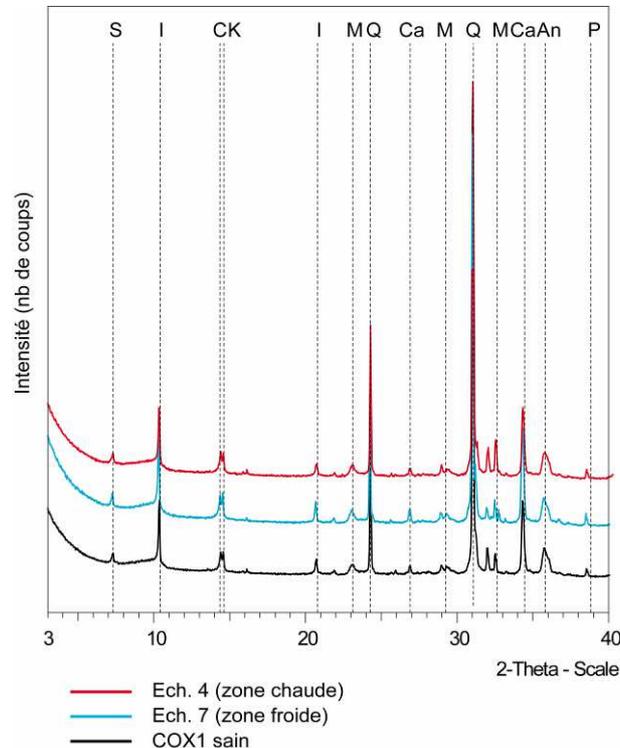


Figure 59 : Diffractogrammes RX sur roche totale des échantillons sain (COX1), 7 et 4 provenant de l'expérience 4.2. S : Smectite ; I : Illite ; C : Chlorite ; K : Kaolinite ; Q : Quartz ; Ca : Calcite ; M : Muscovite ; An : Ankérite ; P : Pyrite

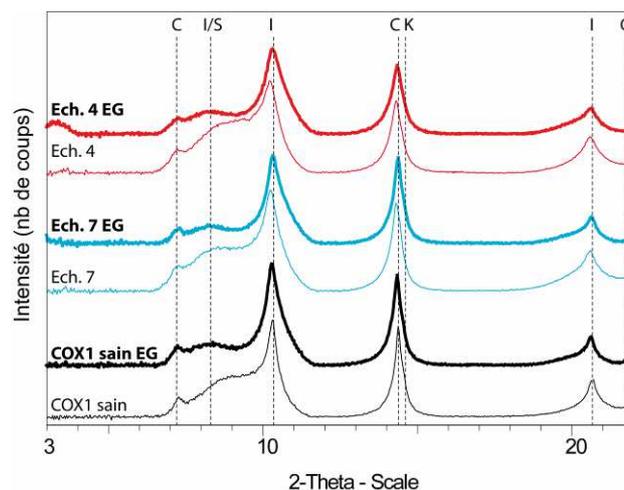


Figure 60 : Diffractogrammes RX sur fraction fine des échantillons sain (COX1), 7 et 4 provenant de l'expérience 4.2. I/S : Interstratifié Illite/Smectite ; I : Illite ; C : Chlorite ; K : Kaolinite

Calcimétrie

Un dosage calcimétrique a été réalisé sur un échantillon sain et sur les échantillons présentant les plus fortes variations de masse (Tableau 8).

	<i>Carbonates</i>
COX1 SAIN	19
ech 7	16
ech 4	23,5

Tableau 8 : Résultat des dosages calcimétriques en pourcentage massique réalisés sur les échantillon sain, 4 (zone chauffée) et 7 (zone non chauffée) issus de l'expérience 4.2

Ces résultats mettent en évidence une diminution de la proportion en carbonate dans l'échantillon 7 (zone non chauffée) de 4% par rapport à l'échantillon sain (respectivement 16 et 19%), alors que cette proportion semble augmenter dans l'échantillon 4 (zone chaude) avec une valeur de 23,5%.

Analyses ICP-OES et ICP-MS

Des analyses par spectrométrie d'émission optique (ICP-OES) ont été réalisées sur les éléments majeurs et par spectrométrie de masse (ICP-MS) sur les éléments traces (Tableau 9). Ces mesures ont été réalisées sur un échantillon sain ainsi que ceux dont les variations de masse ont été les plus fortes (échantillon 4 pour la zone chaude et 7 pour la zone froide). Concernant les éléments majeurs, le calcium et la silice concentrent les plus fortes variations. En effet, dans la zone non chauffée (échantillon 7), le SiO₂ est plus fort de 1,7% et le CaO est plus faible de 1,3% par rapport à l'échantillon sain. Dans cette zone, le SiO₂ et le CaO représentent respectivement presque 57 et 9% de la masse totale. Dans la zone chauffée (échantillon 4), les tendances sont inversées avec une valeur du SiO₂ plus faible d'environ 3,6% et une teneur en CaO plus forte d'environ 2,5% que les valeurs observées dans l'échantillon sain. Dans cet échantillon, le SiO₂ et le CaO représentent respectivement presque 52 et 13% de la masse totale. D'autres éléments majeurs présentent des variations supérieures à la précision de la mesure. C'est le cas de l'aluminium (hausse de 0,15% dans l'échantillon 7 et baisse de 0,3% dans l'échantillon 4) et du potassium (diminution de 0,1% dans l'échantillon 4). Les concentrations des autres éléments majeurs ne présentent pas de fluctuations importantes entre les différents échantillons. Il est à noter que par rapport à l'échantillon sain, la valeur de CO₂ total est plus faible de 1% dans l'échantillon 7, tandis qu'elle est plus forte de presque 2% dans l'échantillon 4.

Majeurs (%)	COX1	ech. 4	ech. 7	Précision (%)	Traces (ppm)	COX1	ech. 4	ech. 7	Précision (%)
SiO2	55,30	51,71	56,96	1	As	9,942	8,553	9,968	10
Al2O3	10,65	10,31	10,80	1	Ba	273,7	245,5	275,3	10
Fe2O3	4,11	4,09	4,13	2	Be	1,712	1,629	1,739	10
MnO	0,02	0,02	0,02	1	Bi	0,21	0,174	0,179	10
MgO	1,82	1,77	1,82	5	Cd	0,253	0,389	0,248	15
CaO	10,51	12,99	9,21	2	Ce	62,85	56,89	63,01	5
Na2O	0,39	0,40	0,39	5	Co	7,206	11,04	5,746	10
K2O	2,43	2,32	2,44	2	Cr	106,2	100,1	110,3	5
TiO2	0,72	0,68	0,73	5	Cs	7,528	6,661	7,604	10
P2O5	0,12	0,11	0,12	10	Cu	12,16	19,58	18,02	10
PF	13,85	15,62	13,13	1	Dy	4,12	3,71	4,1	5
Total	99,91	100,03	99,75	/	Er	2,31	2,082	2,262	5
Corg	0,62	0,61	0,63	1	Eu	1,188	1,084	1,185	5
CO2 tot.	11,52	13,36	10,54	10	Ga	14,27	13,51	14,38	5
					Gd	4,566	4,113	4,567	5
					Ge	1,5	1,37	1,577	8
					Hf	6,336	5,803	6,395	5
					Ho	0,796	0,723	0,797	10
					In	< L.D.	< L.D.	< L.D.	5
					La	34,96	31,94	35,16	5
					Lu	0,37	0,346	0,366	5
					Mo	0,898	0,899	0,991	10
					Nb	16,04	14,59	15,92	5
					Nd	31,28	28,04	31,35	5
					Ni	30,25	35,2	28,9	5
					Pb	17,4901	17,6591	17,4256	10
					Pr	7,712	7,009	7,872	5
					Rb	102,5	94,09	101,6	5
					Sc	10,55	10,36	10,62	10
					Sb	0,419	0,396	0,41	10
					Sm	5,754	5,168	5,847	15
					Sn	1,923	1,927	2,046	10
					Sr	205,7	228,7	172,8	5
					Ta	1,219	1,141	1,228	5
					Tb	0,709	0,64	0,71	5
					Th	9,382	8,591	9,323	10
					Tm	0,352	0,305	0,347	15
					U	2,298	2,192	2,361	15
					V	85,98	80,99	84,92	5
					W	1,373	1,312	1,438	5
					Y	24,84	22,82	24,72	5
					Yb	2,39	2,142	2,336	5
					Zn	41,5	57,76	53,55	10
					Zr	246,6	222,4	244,7	8

Tableau 9 : Résultats des analyses ICP-OES des éléments majeurs, (exprimés en pourcentage massique), ICP-MS pour les éléments traces (exprimés en ppm massique), perte au feu, carbone organique et CO₂ total pour les échantillons sain (COX1), 4 (zone chauffée) et 7 (zone non chauffée) provenant de l'expérience 4.2. La précision est indiquée en pourcentage des valeurs obtenues

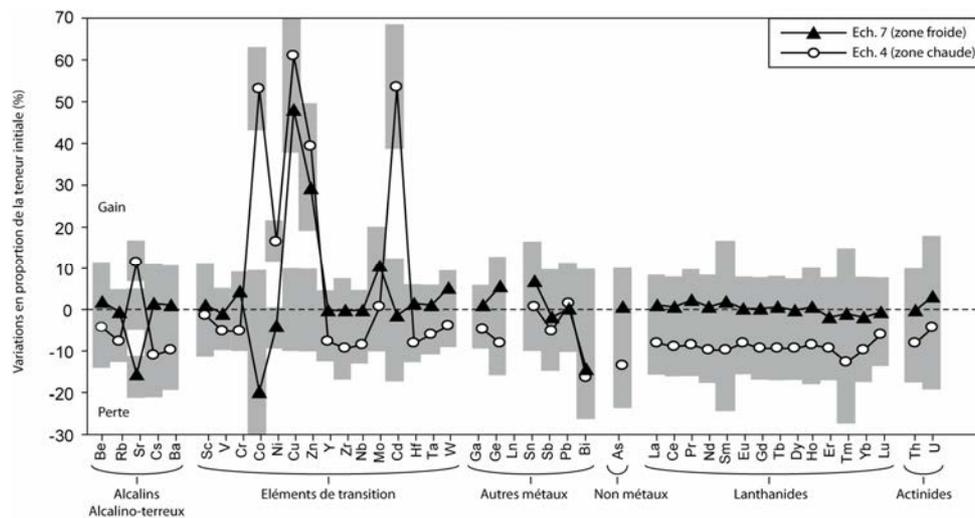


Figure 61 : Représentation graphique des variations de la teneur en éléments traces en pourcentage de la proportion initiale pour les échantillons 7 et 4 issus de l'expérience 4.2. L'erreur (cf. Tableau 5) a été représentée en gris. Lorsque les erreurs des différents échantillons se chevauchent, la zone grisée correspond à l'erreur maximale définie par la borne supérieure de l'échantillon présentant la plus forte valeur et la borne inférieure de l'échantillon dont la valeur est la plus faible

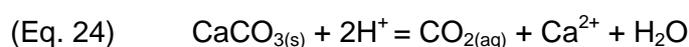
La perte au feu est respectivement de 13,85 13,13 et 15,62% (en pourcentage massique) pour les échantillons sain, 7 et 4. Par rapport à l'échantillon sain, la valeur de la perte au feu est donc moins importante de 0,7% dans l'échantillon 7 et plus importante de 1,7% dans l'échantillon 4. Les valeurs de carbone organique dissous sont très similaires entre les différents échantillons (environ 0,6% en pourcentage massique). Concernant les éléments traces, la plupart des éléments présentent des teneurs quasiment identiques dans les échantillons 4 et 7 par rapport aux teneurs mesurées dans l'échantillon sain (Figure 61). Quelques légères variations par rapport à l'échantillon sain sont visibles au niveau du cuivre (+6 et +7 ppm respectivement pour les échantillons 7 et 4), du nickel (+5 ppm dans l'échantillon 4), du strontium (respectivement -33 et +23 ppm respectivement dans les échantillons 7 et 4), du zinc (+12 et +16 ppm respectivement dans les échantillons 7 et 4) et du cadmium (+0,14 ppm pour l'échantillon 4). Même si les variations sont faibles, il apparaît que la quasi-totalité des éléments sont déplétés dans la zone chaude (échantillon 4).

2.5. Discussion

2.5.1. Vieillessement en présence de calcaire de Lavoux

Le système est composé d'une solution salée (4 g.L⁻¹ de NaCl), de calcite et de CO₂. Le suivi de la pression permet d'appréhender certaines réactions chimiques se produisant entre ces trois composants (Figure 62). Sur cette figure, il apparaît clairement une tendance similaire entre les expériences réalisées en présence de CO₂. En effet, la pression commence par diminuer selon une vitesse comparable (de l'ordre de 1 bar.h⁻¹), puis se stabilise à une pression d'équilibre (entre 50 et 60 bar) qui semble dépendre de la pression initiale.

La solution initiale est saturée en CaCO₃ à 100°C. Cela implique une dissolution de calcite dans la zone froide dès l'injection de la solution. Cette dissolution se produit selon l'équation suivante (Eq. 24) :



Les constantes thermodynamiques pour cette solution en équilibre avec la calcite sont calculées à l'aide de SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992; Tableau 10). Les températures

choisies sont représentatives du centre de la zone chaude (100°C) et du centre des autres zones non chauffées (37 et 57°C). Avant l'injection du CO₂, le système CaCO₃/H₂O s'équilibre à un pH proche de 10 et les activités ioniques du calcium et du bicarbonate sont relativement faibles (de l'ordre de 10⁻⁵ mol.kg⁻¹).

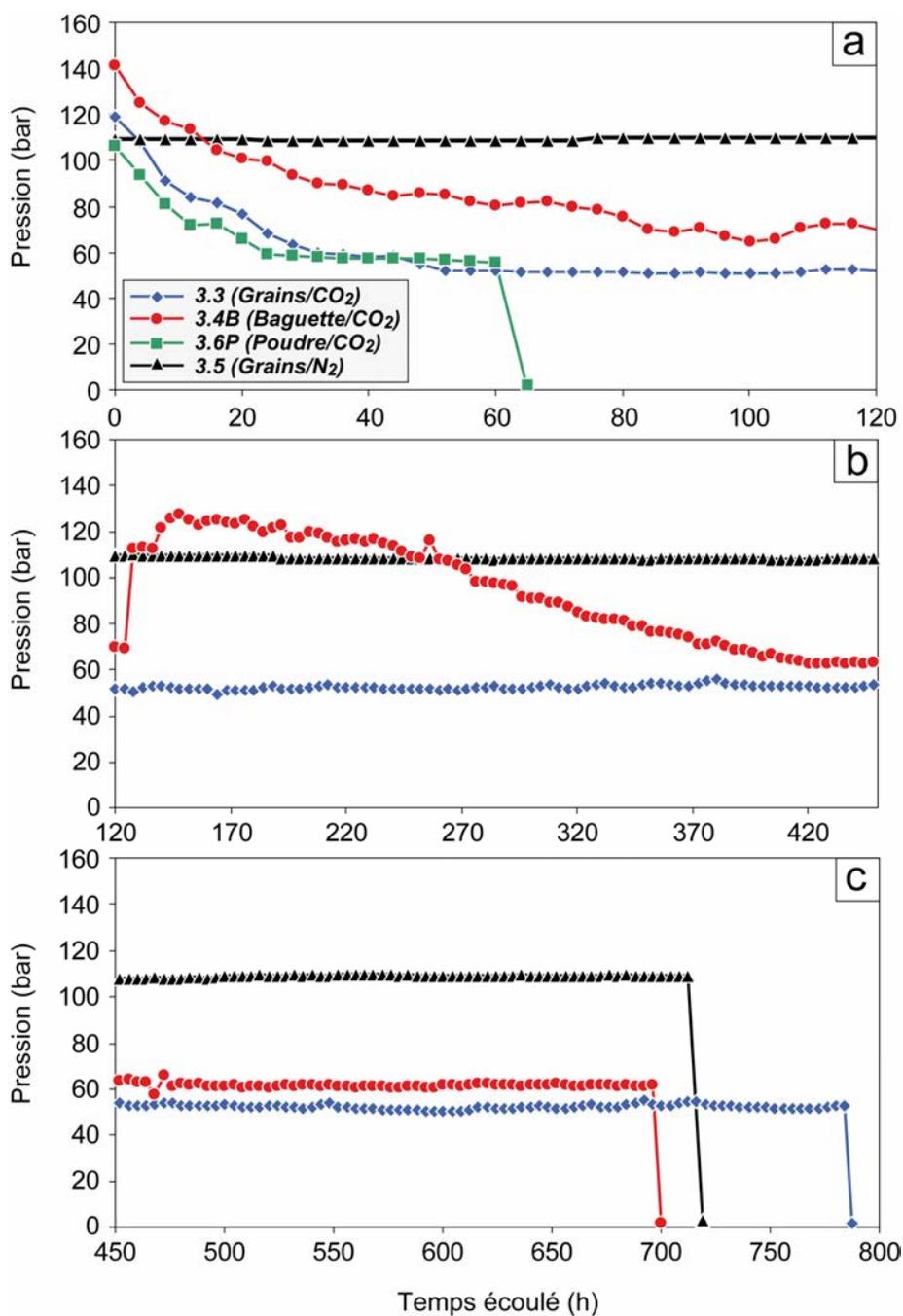
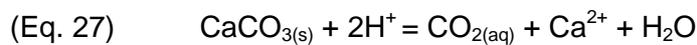
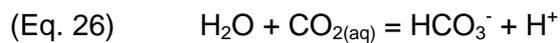


Figure 62 : Evolution de la pression au cours des expériences réalisées en présence de calcaire de Lavoux (exp. 3.3, 3.4B, 3.6P et 3.5). Le pas d'échantillonnage a été réduit à 4 heures afin de mieux visualiser les tendances. a) évolution de la pression du début de l'expérience à 120 heures après l'injection ; b) évolution de la pression de 120 à 450 heures ; c) évolution de l'injection de 450 heures jusqu'à la dépressurisation

T°C	Sans CO ₂ - Psat			CO ₂ - 110 bar			CO ₂ - 53 bar		
	37	57	100	37	57	100	37	57	100
s _{CO2} (mol.kg ⁻¹)	-	-	-	1.29	1.10	0.83	0.99	0.73	0.48
Log K25	-11.95	-11.72	-11.48	-11.95	-11.72	-11.48	-11.95	-11.72	-11.48
Log K26	-6.24	-6.22	-6.347	-6.24	-6.22	-6.347	-6.24	-6.22	-6.347
Log K27	1.72	1.43	0.82	1.72	1.43	0.82	1.72	1.43	0.82
Log Ks	-8.57	-8.76	-9.31	-8.57	-8.76	-9.31	-8.57	-8.76	-9.31
Log Kw	-13.62	-13.10	-12.25	-13.62	-13.10	-12.25	-13.62	-13.10	-12.25
pH	9.9	9.8	9.8	4.8	4.7	4.6	4.8	4.8	4.8
aCa ²⁺	5.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	0.02	0.015	0.008	0.018	0.014	0.007
aHCO ₃ ⁻	1.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	0.04	0.03	0.017	0.036	0.028	0.013

Tableau 10 : Constantes thermodynamiques, solubilité du CO₂, pH, activité des ions en solution en fonction de la température et de la pression de CO₂. Les constantes K25, K26 et K27 réfèrent respectivement aux équations 25, 26 et 27. Kw est la constante de dissociation de l'eau et Ks est le produit de solubilité de la calcite. Toutes les constantes thermodynamiques ont été calculées à l'aide de SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992). La solubilité du CO₂ est donnée par Duan *et al.* (2003 & 2006) et a été calculée pour de l'eau pure

Toutefois, à cause d'une différence d'activité entre la zone non chauffée et la zone chauffée, un gradient chimique se met en place. En effet, le calcium présente une concentration plus élevée en zone froide et doit donc migrer en direction de la zone chaude, où sa concentration est plus faible. Les mêmes processus se produisent avec les ions bicarbonate. Le gradient ainsi calculé est toutefois relativement faible, expliquant la faible amplitude de transfert de masse observée au niveau de l'expérience N₂ (COT3.5). Dès que le CO₂ est injecté dans l'autoclave, il commence à se solubiliser (Eq. 25) et à se dissocier (Eq. 26) pour produire des ions bicarbonates et de l'acidité. Les minéraux carbonatés se dissolvent plus rapidement dans les milieux acides (Plummer *et al.*, 1978), l'acidification de la solution augmente donc la dissolution de calcite (Eq. 27).



Les activités ioniques et le pH de la solution ont été calculés pour une pression d'injection moyenne (110 bar) et à une pression d'équilibre moyenne (53 bar). A 110 bar, le pH à l'équilibre varie entre 4,6 dans la zone chaude et 4,8 dans la zone la plus froide. L'activité ionique du calcium et du bicarbonate diminue de la zone froide vers la zone chaude, impliquant, dans ces conditions également, la mise en place d'un gradient chimique. Ces gradients de concentration ne sont toutefois pas linéaires et sont plus prononcés à l'interface entre les zones (*i.e.* chauffée et non chauffée). En considérant un espacement de 26 cm entre le centre de chaque zone, le gradient chimique pour le CO_{2(aq)} est de 0,69 mol.kg⁻¹.cm⁻¹ dans la zone froide (entre 37 et 57°C) et il est de 1,73 mol.kg⁻¹.cm⁻¹ dans la zone chaude (entre 57 et 100°C). Le gradient de concentration en HCO₃⁻ est de 3,8×10⁻⁴ mol.kg⁻¹.cm⁻¹ et

$5,8 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ respectivement dans la zone froide et chaude tandis que dans ces mêmes zones, le gradient de concentration en Ca^{2+} est de $1,9 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Ces gradients sont responsables des importants transferts de masse par diffusion et permettent la mise en place d'une "pompe chimique" dans la zone chaude. Le transport est considéré comme gouverné par des processus diffusifs. En effet, la position horizontale de l'autoclave rend difficile la mise en place de phénomènes convectifs, qui peuvent être négligés dans cette configuration. D'autre part, les coefficients de diffusion du CO_2 varient entre $1,5 \times 10^{-5}$ et $5,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement à 20 and 80°C (Nijsing *et al.*, 1959 ; Thomas and Adams, 1965; Li *et al.*, 2011) et celui de calcium varie entre $8,3 \times 10^{-6}$ et $3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement à 20 et 100°C (Oelkers & Helgeson, 1988). Ces coefficients donnent des temps de l'ordre de quelques heures pour transporter les ions de 20 cm (distance moyenne entre les échantillons les plus réactifs). Ces temps sont cohérents avec les temps expérimentaux et les observations réalisées dans le cadre de ce travail.

Pendant la première partie de l'expérience, la diminution de pression peut s'expliquer par la solubilisation du CO_2 . La forte diminution de la pression est due à la faible quantité de CO_2 présente dans le système. En l'absence de mesure directe, cette quantité peut être estimée en émettant l'hypothèse que le CO_2 peut provenir soit de la phase de balayage, soit de l'injection. La quantité de gaz résiduel après la phase de balayage peut être estimée à l'aide de la loi des gaz parfaits. En effet, aux conditions mesurées après le balayage (environ 10 bar et 14°C), le CO_2 se comporte comme un gaz parfait et son volume molaire en est très proche (Lemmon *et al.*, 2003). En considérant un volume total (autoclave + tuyaux) de 316504 mm^3 et un volume de roche moyen de 51000 mm^3 (en considérant une densité de CaCO_3 à $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$), le volume de gaz à l'issue de la phase de balayage (avant l'injection de la solution) est donc de 265204 mm^3 . La quantité de CO_2 ajouté lors de la phase de balayage est donc proche de 0,044 mol. Par la suite, la solution est ajoutée et la pression augmente jusqu'à une valeur proche de 10 bar. L'augmentation de pression lors de l'injection de la solution suggère un système complètement chargé, laissant supposer que le volume disponible pour l'injection de CO_2 provient principalement de la compressibilité de l'eau. Avant l'injection de CO_2 (pression proche de 10 bar), le volume molaire moyen de l'eau est de $0,018341 \text{ L.mol}^{-1}$, tandis qu'après l'injection (pression proche de 100 bar), le volume molaire de l'eau est de $0,018265 \text{ L.mol}^{-1}$. Cela permet de calculer un volume disponible pour l'injection de CO_2 de $1,18 \times 10^{-2} \text{ L}$. En considérant une densité de CO_2 moyenne (à 100 bar) de $13,6 \text{ mol.L}^{-1}$, cela correspond à l'injection de 0,024 mol de CO_2 . La quantité totale de $\text{CO}_{2(g)}$ présente initialement dans le système est alors estimée à 0,068 mol. Cette quantité est en deçà des seuils de saturation (Tableau 10), expliquant ainsi les fortes baisses de pression observées dans la première partie des expériences CO_2 . Pendant la diminution de

la pression, il est possible d'observer des plateaux, où la vitesse de baisse de pression diminue. Ces plateaux indiquent un équilibre temporaire du système (en terme de pression) et peut s'expliquer de plusieurs manières. Soit la compétition entre la solubilisation du CO_2 et la dissolution de calcite (qui produit du CO_2) arrive à un équilibre (cinétiques identiques), soit il est possible qu'un colmatage partiel de l'autoclave conduise le système à un pseudo-équilibre. Ce phénomène a été observé lors de précédents travaux où la forte recristallisation autour des grains, chargés en l'absence de sachet en Teflon, a conduit à la formation d'un bouchon à proximité de la zone chaude (Sterpenich *et al.*, 2010).

Par la suite, la stabilisation observée au niveau de la pression (proche de 50-60 bar) et des températures indique que le système a atteint un équilibre dynamique. Le maintien des gradients thermiques (et donc chimiques) conduit indubitablement à un transport de matière de la zone froide vers la zone chaude. Cependant, l'état stationnaire observé au niveau de la pression indique que pour chaque mole de calcite dissoute en zone froide, une mole de calcite précipite en zone chaude. Cependant, pour vérifier cette hypothèse, une expérience de courte durée a été réalisée (COT3.6, environ 60 heures). Les transferts de masses observés lors de cette expérience sont relativement faibles et indiquent ainsi une proportionnalité entre le facteur temps et la quantité de masse transférée de la zone froide vers la zone chaude (Figure 63). Cela confirme que les transferts de matière continuent même après l'obtention d'une pression d'équilibre.

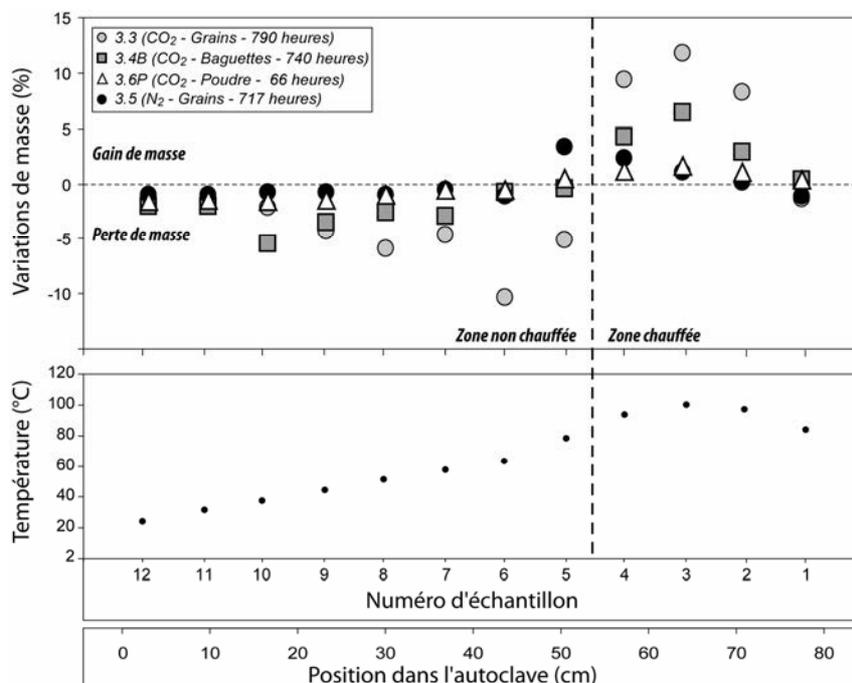


Figure 63 : Synthèse des bilans de masse des expériences réalisées en présence de calcaire de Lavoux (exp. 3.3, 3.4B, 3.5 et 3.6P)

Les transferts ont toujours lieu de la zone froide vers la zone chaude. En zone froide, l'emplacement de l'échantillon ayant subi le plus de dissolution semble être influencé par leurs géométries. En effet, pour l'expérience 4.3 (grain) ce maximum est situé à environ 45 cm (environ 60°C) du point d'injection, alors que pour l'expérience sur baguette (3.4B), la perte maximum de masse est située à environ 15 cm (environ 25°C) du point d'injection. En ce qui concerne la zone chaude et pour les expériences en présence de CO₂ (3.3, 3.4B et 3.6P), c'est l'échantillon 3 (65 cm du point d'injection, 100°C) qui présente l'augmentation de masse la plus importante. Pour l'expérience réalisée en présence d'azote, c'est l'échantillon 5 qui présente la plus forte augmentation de masse. Le décalage de ces valeurs entre les différentes expériences peut s'expliquer par la difficulté à contrôler la position réelle dans l'autoclave. Même si le chargement a toujours été réalisé dans les mêmes conditions, il est possible qu'il induise une erreur sur l'axe X, et donc sur les températures réelles des échantillons. D'autre part, le tassement, qui dépend directement de la géométrie des échantillons, peut avoir un impact sur la diffusivité des espèces dans le milieu et donc influencer sur les transferts de matière. Cependant, d'un point de vue global, les résultats montrent une bonne reproductibilité de l'expérience. La quantité de matière transférée de la zone froide vers la zone chaude semble donc être contrôlée par plusieurs paramètres. Le premier paramètre et le plus évident, c'est la présence de CO₂. L'injection de CO₂ provoque une acidification du milieu et augmente ainsi la cinétique de dissolution/précipitation. En effet, Le transfert de masse entre la zone chauffée et la zone non chauffée est proche de 2% pour l'expérience à l'azote contre environ 30% pour l'expérience 3.3 au CO₂.

Le second paramètre qui joue un rôle prépondérant dans la quantité de matière transférée de la zone froide vers la zone chaude est le facteur temps. Plus l'expérimentation est longue, plus le transfert est important. Cela suggère que les réactions vont continuer de se produire jusqu'à l'épuisement total du réactif en zone froide (calcite). Ceci est appuyé par le fait que le mécanisme de transport diffusif est entretenu par le déséquilibre chimique entre la zone chaude et la zone froide. Ce déséquilibre dure tant que la diffusion est possible dans le milieu et tant que la calcite peut être dissoute en zone froide.

Le troisième et dernier facteur qui semble influencer la quantité de matière transférée est la forme de l'échantillon, et plus précisément la surface d'échange. Plus la surface d'échange est grande, plus les échanges sont favorisés et plus les transferts de matière sont importants. En considérant les grains utilisés comme des sphères parfaites, il est possible d'estimer la surface d'échange pour une classe donnée (Eq. 28) :

$$(Eq. 28) \quad Se = \sum_{k=1}^n nS_k . AS_k$$

Où nS est le nombre de sphères pour la classe k et A son aire, nS peut être estimé ainsi (Eq. 29) :

$$(Eq. 29) \quad nS = \frac{mT}{mS}$$

Où mT est la masse totale de la classe considérée, et mS la masse d'une sphère, ce qui donne (Eq. 30):

$$(Eq. 30) \quad nS = \frac{mT}{VS \cdot \rho}$$

Où VS est le volume d'une sphère et ρ la masse volumique du matériau qui la compose. Cette équation donne (Eq. 31):

$$(Eq. 31) \quad nS = \frac{mT}{\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho}$$

Où r est le rayon de la sphère considérée. L'aire de la sphère AS peut être calculée ainsi (Eq. 32):

$$(Eq. 32) \quad AS = 4\pi r^2$$

En considérant r comme le rayon moyen de chaque classe utilisée, cinq classes à 2,5 g par classe pour l'expérience 3.3 et une seule classe à 12,5 g par échantillon pour l'expérience 3.6P, avec la masse volumique de la calcite à 2,7 kg.dm⁻³, on obtient une surface d'échange de 1,38 et 1,21 dm² par échantillon respectivement pour les expériences 3.3 et 3.6P (soit un total de respectivement 16,6 et 14,5 dm²). Pour l'expérience 3.4B, en assimilant les baguettes à des parallélépipèdes rectangles de dimensions 5x5x50 mm au nombre de 4 par échantillons, la surface d'échange calculée est de 0,42 dm² par échantillon soit un total de 5.0 dm². Cette surface d'échange, presque trois fois inférieure à celles estimées pour les expériences grains peut justifier les différences de masses transférées. En effet, le transfert de masse de la zone non chauffée vers la zone chauffée est d'environ 15% pour l'expérience 3.4B (baguettes) alors qu'il est de 30% pour l'expérience 3.3 (grains). Il est à noter que ces

comparaisons sont possibles car la quantité de matière (solution et roche) est très similaire pour chaque expérience (Tableau 4).

Une modélisation numérique robuste pourrait permettre de mieux appréhender les différentes cinétiques et compétitions des réactions qui se produisent dans l'autoclave, mais la difficulté à coupler chimie et transport, dans un système non isotherme rend la modélisation délicate. Corvisier *et al.*, (in prep.) ont cependant réalisé un modèle qui tend à retranscrire les résultats expérimentaux (Figure 64 et Figure 65).

Ce modèle, réalisé à l'aide du code de transport réactif HYTEC (Van der Lee *et al.* 2003 ; Van der Lee, 2007) permet de modéliser en 1D un transport monophasique contrôlé par les cinétiques de précipitation/dissolution imposé par le gradient thermique. Les réactions et les équilibres thermodynamiques proviennent de la base de données slop98 (Johnson *et al.*, 1992). Les coefficients de diffusion du calcium sont donnés par Oelkers & Helgeson, (1988), et les constantes cinétiques de la calcite sont données par Kovac *et al.*, (2006). La dépendance des tous ces paramètres vis-à-vis de la température est illustrée en Figure 64. La mesure précise du gradient thermique permet de l'imposer dans le modèle (Figure 65A). Chaque cellule contient la même proportion de calcite, une solution à 4 g.L⁻¹ de NaCl et une concentration en gaz dissous dépendant de la température. Les concentrations de gaz dissous sont calculés à l'équilibre de pression (environ 53 bar pour l'expérience CO₂ et 110 bar pour l'expérience N₂) à l'aide du modèle réalisé par le Duan Research Group (CO₂ : Duan & Sun 2003 ; N₂ : Mao & Duan 2006). La durée de la simulation est identique aux temps expérimentaux (environ 800 heures). Les résultats obtenus sont reportés en Figure 65.

Ces résultats montrent bien la difficulté à retranscrire les résultats expérimentaux en modélisation géochimique. En effet, en présence de N₂, rien ne se produit, même en considérant un coefficient de diffusion multiplié par 1000, alors qu'expérimentalement, un léger transfert de masse (causé par le gradient thermique) a été mis en évidence. En revanche, en présence de CO₂, la modélisation permet de mettre en évidence un transfert de matière plus important. Toutefois, pour obtenir des valeurs proches des résultats expérimentaux, il est nécessaire de multiplier le coefficient de diffusion par 100. Il est important de préciser que la multiplication du coefficient de diffusion n'a aucun sens physique, il s'agit juste d'une tentative de retranscription des résultats expérimentaux.

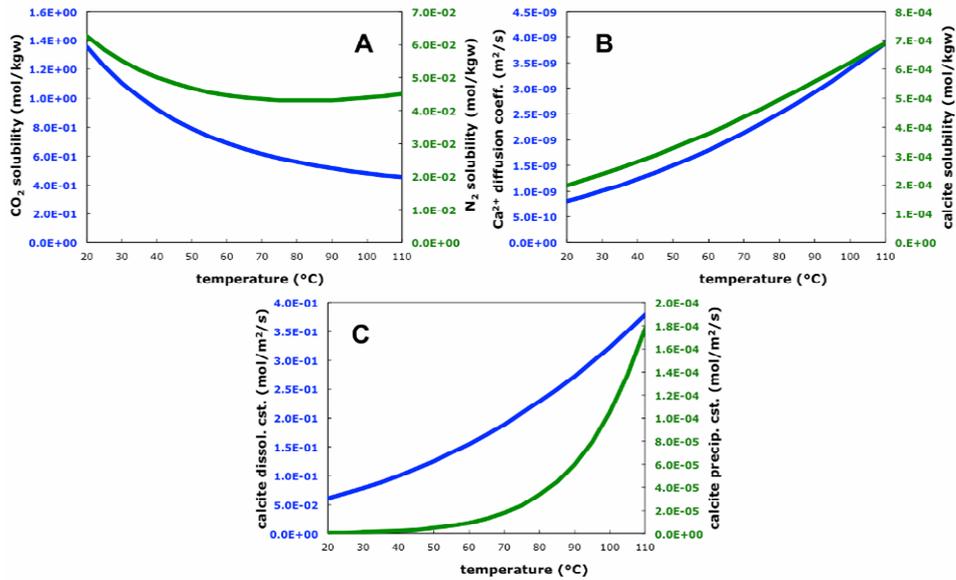


Figure 64 : Dépendance des paramètres d'entrée du modèle vis-à-vis de la température. A) Solubilité du CO₂ en fonction de la température ; B) Coefficient de diffusion du calcium et solubilité de la calcite en fonction de la température ; C) Constante de dissolution et de précipitation de la calcite en fonction de la température. (Corvisier *et al.*, in prep.)

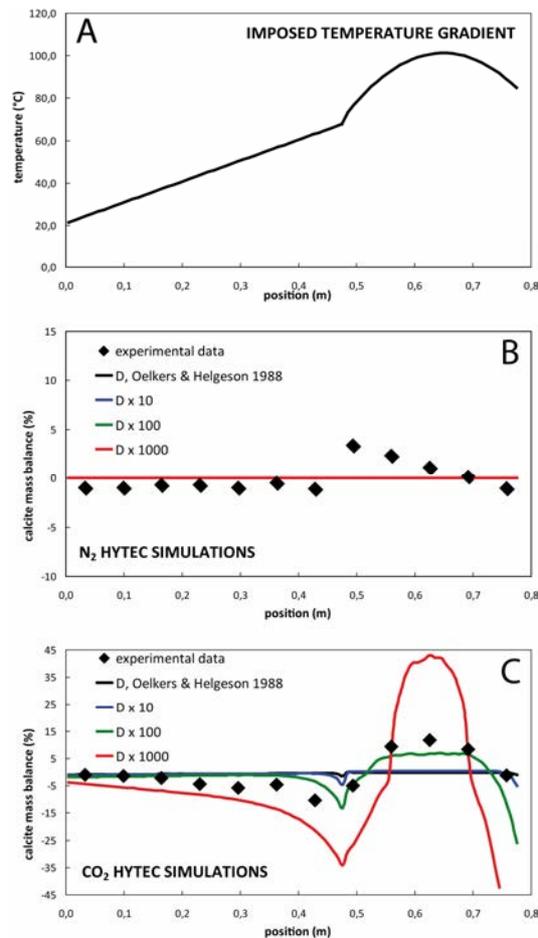


Figure 65 : Résultats de la modélisation effectuée par Corvisier *et al.*, (in prep.), à l'aide du code HYTEC. A) Gradient thermique imposé ; B) Résultat de la simulation portant sur l'expérience N₂ (COT3.5) ; C) Résultat de la simulation portant sur l'expérience COT3.3 réalisée en présence de CO₂. Pour chacune des expériences, quatre scénarii sont envisagés, le premier correspondant au coefficient de diffusion trouvé dans la littérature, et les autres correspondant au coefficient multiplié par 10, 100 et 1000

Quel que soit le phénomène de transport responsable des transferts de masse observés au cours des expériences, les conséquences sur les caractéristiques pétrographiques et pétrophysiques des échantillons sont importantes. Afin de les décrire au mieux, une nomenclature des différents pores et particules rencontrés basée sur celle de Choquette & Pray (1970) a été réalisée (Figure 66).

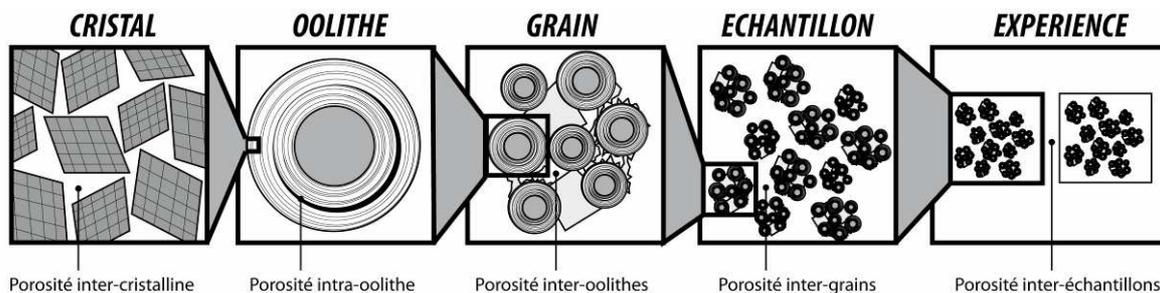


Figure 66 : Nomenclature utilisée pour la description des différents types de porosité en fonction de l'échelle de travail considérée

À la base de cette nomenclature se trouve l'échelle cristalline qui prend en compte les cristaux de micrite composant les oolites du calcaire de Lavoux. Le type de porosité associé à cette échelle est la porosité inter-cristalline et est de l'ordre du μm . L'oolithe elle-même, peut être poreuse. Dans ce cas la porosité associée est dite "intra-oolithique". Ce type de porosité est généralement localisé dans le cortex oolithique, entre les diverses couches de croissance. Dans ces expériences, le broyage initial du calcaire a conduit à la formation de grains, qui, selon cette nomenclature, peuvent être considérés comme étant un amas d'oolithes. La porosité associée à cette échelle est regroupée sous le terme de "porosité intra-grain". Cette porosité correspond généralement à l'espace situé entre les oolithes. Les échantillons sont préparés à l'aide de plusieurs grains (ou baguettes), créant ainsi une porosité supplémentaire, appelée "porosité inter-grain". Enfin, à l'échelle de l'expérience, un dernier type de porosité peut être décrit. Il s'agit de la "porosité inter-échantillon", qui est donc créée par le conditionnement des grains (ou baguettes) dans des sachets, créant ainsi un espace poreux à l'échelle pluri-millimétrique. Pour approximer la porosité totale du système, il suffit de considérer que le volume poreux est égal au volume de solution injectée dans l'autoclave (Eq. 33) :

$$(Eq. 33) \quad \phi_T = \frac{V(S)}{V(T)} \times 100$$

Où Φ_T est la porosité totale (exprimée en %), $V(T)$ est le volume total (en mm^3) et $V(S)$ est le volume de solution (en mm^3). La porosité totale du système (Φ_T) est alors estimée à 87,7%. Au vue des porosités très élevées estimées ici, il apparaît nécessaire de pondérer les résultats obtenus, ainsi que leurs interprétations.

D'un point de vue pétrographique, des phénomènes de dissolution/précipitation ont été mis en évidence, à l'aide du MEB et de la cathodoluminescence. Ces outils ont permis de montrer que ces phénomènes se sont produits principalement en périphérie de grain et sont très peu pénétrants à l'échelle de l'oolithe. La combinaison des observations microscopiques et des études quantitatives à l'aide de la microtomographie permettent d'affirmer que la dissolution en zone froide s'est principalement produite à l'échelle micritique, en augmentant ainsi la porosité intercrystalline ou la porosité intergrain (cf. Figure 66). La précipitation en zone chaude touche également la périphérie des grains, en comblant en partie la porosité intercrystalline, mais aussi la porosité intergrain (cf. Figure 66). Le tableau suivant récapitule les conclusions des diverses analyses porosimétriques (Tableau 11).

Paramètres	Expérience	3.3	3.3	3.4B
	Dimensions	2D	3D	2D
	Résolution (μm)	1,48	1,48	5
	Pore externe	Exclus	Inclus	Exclus
Zone froide	Porosité	+36%	+64%	≈
	nB de pores	+152%	+9%	+21%
Zone chaude	Porosité	≈	-30%	≈
	nB de pores	≈	-44%	≈

Tableau 11 : Evolution des paramètres pétrophysiques au cours des expériences 3.3 et 3.4B obtenues par analyses d'image/de volumes acquis en microtomographie RX. Ces valeurs correspondent aux variations des échantillons les plus représentatifs en termes de variations de masse (ech 6 et 3 pour l'exp 3.3 et ech 10 et 3 pour l'expérience 3.4B) par rapport aux échantillons sains

Ce tableau permet de mettre en évidence que le nombre de pores est systématiquement plus important dans les échantillons dissous (zone froide). L'augmentation du nombre de pores ne se retranscrit pas forcément sur la porosité car il a été montré que les pores néoformés sont de taille relativement modeste. Concernant la zone chaude, les résultats des études en 2D ne permettent pas de mettre en évidence des diminutions de porosité par comblement. Ceci est dû au fait que les recristallisations affectent principalement le réseau poreux intergrain, et que celui-ci n'est pas pris en compte dans les calculs de porosité. Cependant, le réseau poreux intergrain a été mieux pris en compte dans l'étude en 3D (inclusion des bords externe dans l'analyse), permettant ainsi de faire émerger une baisse de la porosité dans les échantillons ayant subi une recristallisation.

2.5.2. Vieillessement en présence d'argilite COX

Le système est composé d'une solution salée (4 g.L-1 de NaCl) et de grains d'argilite COX, en présence de N₂ ou de CO₂. L'argilite COX est composé de grains de carbonate et de quartz liés par une matrice argilo-marneuse. Le suivi de la pression permet, là aussi, d'appréhender certaines réactions chimiques se produisant entre ces différents composants (Figure 67). En présence de N₂ (exp. 4.3), la pression diminue de quelques bars pour atteindre une valeur d'équilibre proche de la pression initiale. En revanche, en présence de CO₂ la pression oscille fortement pendant 170 heures mais présente tout de même une tendance à la diminution. D'un point de vue chimique, nous verrons que la matrice carbonatée est la phase qui a le plus réagi. Pour l'expérience 4.2 (CO₂), le bilan de masse évolue dans le même sens que les mesures de calcimétrie, et les valeurs sont du même ordre de grandeur (Tableau 12).

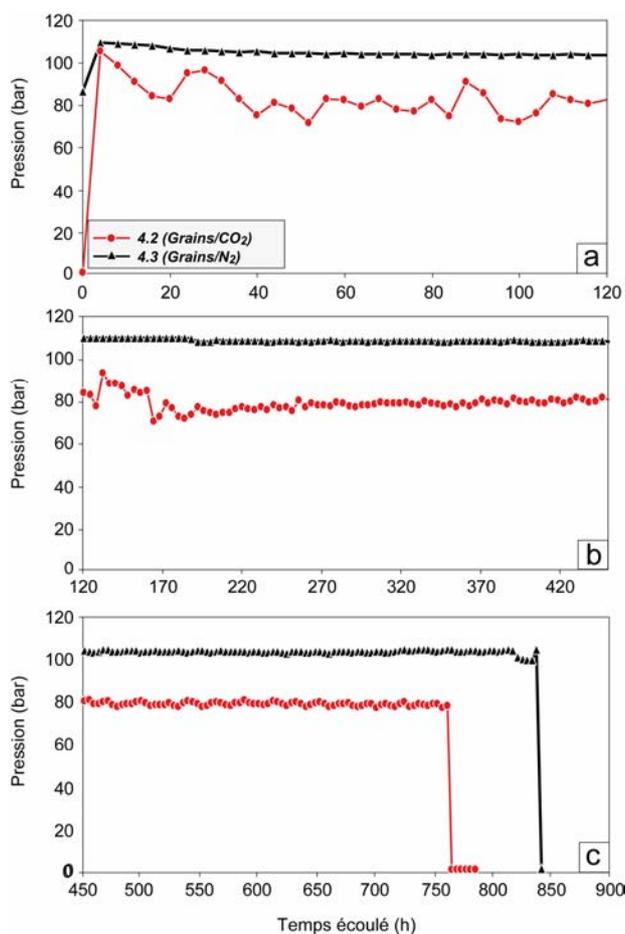


Figure 67 : Evolution de la pression au cours des expériences réalisées en présence d'argilites COX (exp. 4.2 et 4.3). Le pas d'échantillonnage a été réduit à 4 heures afin de mieux visualiser les tendances. a) évolution de la pression du début de l'expérience jusqu'à 120 heures après l'injection ; b) évolution de la pression de 120 à 450 heures ; c) évolution de l'injection de 450 heures jusqu'à la dépressurisation

	$\Delta\text{Carb total (\%)}$	$\Delta\text{MASSE (\%)}$
4.2-ech 7	-3	-5
4.2-ech 4	4,5	5,8
4.3-ech 11	-1,5	-3,5
4.3-ech 3	-0,5	2,1

Tableau 12 : Mise en relation des mesures calcimétriques et des bilans de masse réalisés sur des échantillons provenant des expériences 4.2 et 4.3

L'échantillon 7 (zone non chauffée) présente une perte de 5% de sa masse associée à une perte de 3% des carbonates totaux. L'échantillon 4 (zone chaude), quant à lui, présente un gain de 5,8% de masse associé à un gain de 4,5% de carbonates. Ces résultats sont plus mitigés concernant l'expérience réalisée en présence de N_2 . En effet, l'échantillon 11 (zone non chauffée) présente une perte de masse de 3,5%, et voit sa proportion massique de carbonate diminuer de 1,5%, tandis que l'échantillon 3 (zone chaude), présente une proportion de carbonate similaire à celle de l'échantillon sain (-0,5%), alors que sa masse a tout de même augmentée de 2,1% (Tableau 12 et Figure 68). Cette différence peut s'expliquer par la variabilité intra-échantillon et la précision des analyses effectuées, ou alors par le fait que le gain de masse est provoqué par l'apparition d'une espèce non carbonatée. Cependant, les observations microscopiques ont montré que les phases néoformées sont très majoritairement des carbonates de calcium.

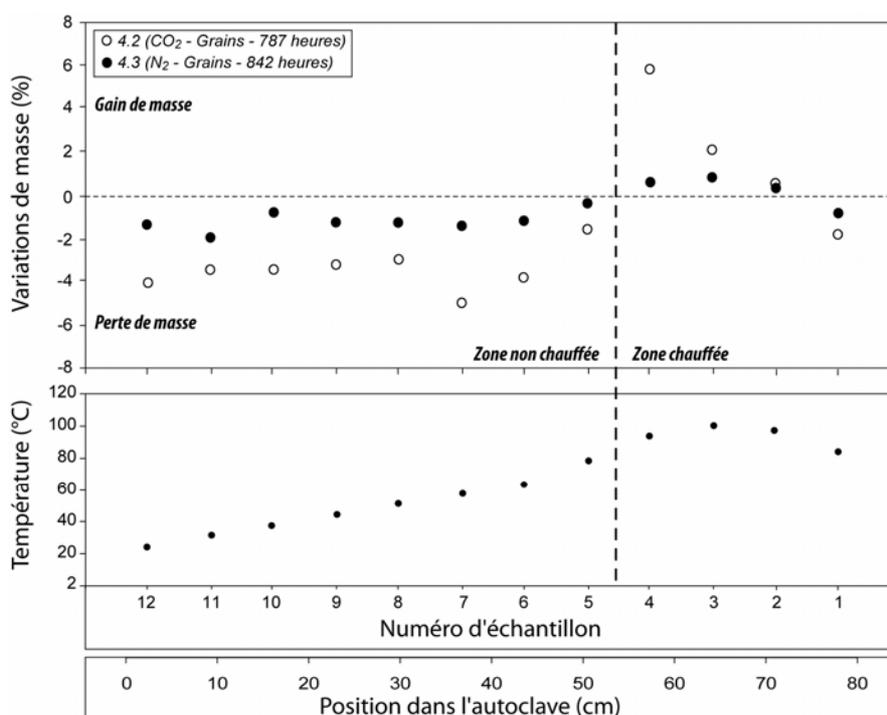


Figure 68 : Synthèse des bilans de masse des expériences réalisées en présence d'argilites COX (exp. 4.2 et 4.3)

Les études pétrographiques, menées au MEB sur les échantillons de l'expérience CO₂, ont permis de mettre en évidence la dissolution de la matrice carbonatée dans la zone froide, et sa recristallisation sous la forme d'agrégats d'environ 80-100 µm au niveau de la zone chauffée. A plus grande échelle, les échantillons de la zone chauffée initialement composés de grains de taille millimétrique sont, à l'issue de l'expérimentation CO₂, transformés en une poudre fine, indiquant probablement une désolidarisation de la matrice argileuse sous l'effet de la température et de l'acidité. Les travaux expérimentaux de mesure des taux de dissolution des argiles montrent en effet une dissolution plus rapide des minéraux tels l'illite (Nagy, 1995 ; Köhler *et al.*, 2003) la kaolinite (Carroll-Webb & Walther, 1990 ; Wieland & Stumm, 1992 ; Ganor *et al.*, 1995 ; Devidal *et al.*, 1997 ; Bauer & Berger, 1998 ; Huertas *et al.*, 1999) la montmorillonite (Zysset & Schindler, 1996) la smectite (Hayashi & Yamada, 1990 ; Zysset & Schindler, 1996 ; Bauer & Berger, 1998 ; Cama *et al.*, 2000 ; Huertas *et al.*, 2001) et la muscovite (Nickel, 1973 ; Lin & Clemency, 1981 ; Stumm *et al.*, 1987 ; Knauss & Wolery, 1989 ; Kalinowski & Schweda, 1996) à des hautes températures et à des pH faibles. Les analyses menées sur les argiles (DRX) n'ont toutefois pas permis de mettre en évidence une évolution des phases initiales, ou encore une l'apparition d'autres phases. La réactivité, dans ces échantillons, semble donc bien concentrée sur les carbonates.

2.6. Conclusion & Perspectives

Le modèle COTAGES a été développé pour mettre en évidence l'importance des transferts de matières sous l'influence d'un gradient thermique en système H₂O/CO₂. Les expériences menées sur une roche réservoir (le calcaire de Lavoux) et sur une roche couverture (les argilites COX) dans différentes conditions, ont permis de souligner et de quantifier une partie de ces phénomènes. La présence d'un gradient thermique impose un déséquilibre chimique du système dû à des différences de solubilité. Le système cherche donc à égaliser les teneurs en éléments chimiques (principalement Ca²⁺ et HCO₃⁻) dans les différentes parties du système en mettant en place une "pompe chimique" depuis la zone froide vers la zone chauffée. Les transferts de matière s'effectuent par le biais de processus majoritairement diffusifs, et cette "pompe" peut fonctionner, en théorie, jusqu'à ce que la matière soit épuisée dans la zone source (zone non chauffée). Cependant, les phénomènes de dissolution/précipitation observés laissent supposer que pour des temps expérimentaux plus longs, un colmatage devrait se mettre en place isolant ainsi chimiquement les deux

compartiments stoppant donc toute réaction de rééquilibrage. Ce travail a également permis de faire émerger des paramètres clés qui gouvernent la quantité de matière échangée.

Le premier est la présence de CO_2 . En effet, l'instauration d'un gradient thermique suffit à elle seule à provoquer des transferts par diffusion. Le CO_2 se dissocie en acide carbonique et acidifie le système, augmentant ainsi les cinétiques de dissolution et donc la quantité de matière disponible pour les échanges.

Le second paramètre est le temps d'expérimentation. Les différentes expériences ont permis de montrer que les phénomènes de dissolution/précipitation se produisent de manière continue dans le temps. Pourtant, les courbes de pression associées aux expériences CO_2 ont montré une diminution initiale puis l'instauration d'un pallier, suggérant la mise en place d'un équilibre chimique. Ces tendances sont le fruit de deux phénomènes distincts. La baisse de pression est due à la dissolution du CO_2 dans l'eau jusqu'à atteindre la saturation du milieu. La stabilisation de pression serait due, quant à elle, à un équilibre dynamique où chaque mole de CO_2 relâchée dans le système par la dissolution de carbonate en zone froide est compensée par la précipitation d'une mole de calcite en zone chaude.

Le troisième et dernier paramètre clé est la surface spécifique des échantillons testés. En effet, les expériences réalisées sur grains (surface spécifique élevée) et sur baguettes de calcaire ont montré que plus la surface d'échange est élevée plus les transferts de matières sont importants.

Concernant les expériences réalisées sur calcaire, les analyses ont permis de montrer que les transferts de matières, provoqués par des phénomènes de dissolution/précipitation peuvent avoir une influence sur la pétrophysique des échantillons par la création de micropores (puits de dissolution) en zone froide et par le comblement de la porosité inter-grain (précipitation de calcite) en zone chaude.

Concernant les expériences réalisées sur les argillites, les analyses ont permis de montrer que l'impact du gradient thermique et du CO_2 est majoritairement concentré sur la matrice argilo-carbonaté. En effet, des puits de dissolution ont été observés en zone froide sur les carbonates, tandis que des agrégats micrométriques de calcite précipitent en zone chaude. De plus, la matrice argileuse semble avoir subi une désagrégation qui a conduit à la désolidarisation des grains en zone chaude.

L'observation de ces divers phénomènes d'altération et de dissolution/précipitation à des temps expérimentaux (1 mois) et à des échelles d'espace relativement réduites ne doit toutefois pas directement être reliée à un site de stockage en conditions réelles. Mais ces résultats peuvent suggérer une dissolution possible du calcaire et de la roche couverture dans la zone proche du puits, associée à un transfert de matière vers des zones plus

chaudes et plus éloignées. Concernant le calcaire, des phénomènes de recristallisations peuvent localement combler la porosité, pouvant ainsi à terme provoquer une baisse de l'injectivité. Concernant les argilites, les transferts de matières observés sont associés à une recristallisation complète de la matrice carbonatée en zone chaude, provoquant une baisse significative de la résistance mécanique. A terme, cela peut se traduire par une baisse de l'étanchéité, l'argilite ne pouvant plus jouer le rôle de barrière et de confinement. Il faut toutefois modérer ces résultats dans la mesure où les paramètres tels le ratio W/R ou encore la surface d'échange ont été volontairement augmentés dans le but d'obtenir des résultats exploitables dans des temps expérimentaux raisonnables (environ 1 mois). Il paraît difficile de retranscrire directement à un stockage en conditions réelles un système dont la porosité est proche de 80%. Toutefois, au sein d'un réservoir carbonaté, des drains peuvent exister et si tel est le cas, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail montrent qu'ils subiront la majorité des transferts de matière. Il apparaît nécessaire la réalisation d'un modèle numérique robuste, retranscrivant les différents modes de transport en milieu poreux et les rétroactions possibles entre dissolution/précipitation et les constantes thermodynamiques.

Le modèle COTAGES a donc permis de lever certains verrous quant à la réactivité des matériaux en conditions non isotherme. A l'avenir, il pourrait être intéressant de tester l'influence d'autres paramètres, comme le ratio W/R par exemple, ou encore la salinité, afin de mettre en évidence leur impact potentiel. Il pourrait également être intéressant de réaliser des expériences "composites" avec plusieurs matériaux à la fois. Par exemple, une expérience en présence de ciment de puits et de roche réservoir pourrait reproduire les effets du gradient thermique sur le puits d'injection et ses proches alentours.

2.7. Bibliographie

- Abramoff, M.D.**, Magelhaes, P.J., Ram, S.J., 2004. Image processing with ImageJ. *Biophotonics International* 11(7), 36–42.
- André, L.**, Audigane, P., Azaroual, M., Menjöz, A., 2007. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management* 48(6), 1782–1797.
- André, L.**, Azaroual, M., Menjöz, A., 2010. Numerical simulations of the thermal impact of supercritical CO₂ injection on chemical reactivity in a carbonate saline reservoir. *Transport in Porous Media* 82(1), 247-274.
- Bauer A.**, Berger G., 1998. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Appl. Geochem.* 13, 905–916.
- Bielinski, A.**, Kopp, A., Schütt, H., Class, H., 2008. Monitoring of CO₂ plumes during storage in geological formations using temperature signals: numerical investigation. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2, 319-328.
- Boggs, S.Jr.**, Krinsley, D., 2006. *Applications of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press.
- Bourgeois, B.**, Girard, J.F., 2010. First Modelling Results of the EM Response of a CO₂ Storage in the Paris Basin. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 65(4), 597-614.
- Cama, J.**, Ganor, J., Ayora, C., Lasaga, A.C., 2000. Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64, 2701-2717.
- Carroll-Webb, S.A.**, Walther J.V., 1990. Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80° C. *Am. J. Sci.* 290, 797–810.
- Casteleyn, L.C.**, Robion, P., David, C., Collin, P.-Y., Menéndez, B., Fernandes, N., Desaubliaux, G., Rigollet, C., 2011. An integrated study of the petrophysical properties of carbonate rocks from the “Oolithe Blanche” formation in the Paris Basin. *Tectonophysics.* 503, 18–33.
- Choquette, P.W.**, Pray, L.C., 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG bulletin* 54, 207-244.
- Debye, P.**, Scherrer, P., 1916. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. *Physikalische Zeitschrift* 17, 277–283.

- Descostes, M.**, Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry*. 23, 655–677.
- Devidal, J.-L.**, Schott, J., Dandurand, J.-L., 1997. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 61, 5165-5186.
- Duan, Z.**, Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* 193, 257–271.
- Fabriol, H.**, Becquey, M., Huguet, F., Lescanne, M., Pironon, J., Pokryzka, Z., Vu-Hoang, D., 2009. Results of investigations to design a monitoring program for a CO₂ storage project in the Paris Basin (France). *Energy Procedia*. 1, 2285-2291.
- Fleury, M.**, Soualem, J., 2009. Quantitative analysis of diffusional pore coupling from T2-store-T2 NMR experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 250–259.
- Ganor, J.**, Mogollón, J.L., Lasaga, A.C., 1995. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59, 1037-1052.
- Grataloup, S.**, Bonijoly, D., Brosse, E., Dreux, R., Garcia, D., Hasanov, V., Lescanne, M., Renoux, P., Thoraval, A., 2009. A site selection methodology for CO₂ underground storage in deep saline aquifers: case of the Paris Basin. *Energy Procedia* 1, 2929–2936.
- Hayashi, H.**, Yamada, M., 1990. Kinetics of dissolution of noncrystalline oxides and crystalline clay minerals in a basic Tiron solution. *Clays Clay miner.* 38, 308-314.
- Huertas F. J.**, Chou L., Wollast R., 1999. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: kinetic study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3261–3275.
- Huertas F. J.**, Caballero E., Jimenez de Cisneros C., Linares, J., 2001. Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Appl. Geochem.* 16, 397-407.
- Hull, A.W.**, 1917. A new method of x-ray crystal analysis. *Physical. Review*. 10, 661–696.
- Jiang, P.X.**, Shi, R.F., Zhao, C.H., Xu, Y.J., 2008. Experimental and numerical study of convection heat transfer of CO₂ at supercritical pressures in vertical porous tubes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 51, 6283–6293.

- Jobard, E.**, Sterpenich, J., Pironon, J., Corvisier, J., Jouanny, M., Randi, A., 2013. Experimental simulation of the impact of a thermal gradient during geological sequestration of CO₂: The COTAGES experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12, 56-72.
- Johnson, J. W.**, Oelkers, E. H. and Helgeson, H. C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comp. Geosci.* 18, 899–947.
- Jougnot, D.**, Revil, A., Leroy, P., 2009. Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73, 2712–2726.
- Kalinowski, B.E.**, Schweda, P., 1996. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 367-385.
- Knauss, K.G.**, Wolery, T.J., 1989. Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52, 43-53.
- Köhler, S.J.**, Dufaud, F., Oelkers, E.H., 2003. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67, 3583-3594.
- Kovac, K. M.**, Xu, T., Pruess, K. and Adams, M. C., 2006. Reactive chemical flow modeling applied to injection in the COSO EGS experiment. *Proceedings of the 31st Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford (CAL, USA).* SGP-TR-179.
- Lagneau, V.**, Pipart, A., Catalette, H., 2005. Reactive transport modelling of CO₂ sequestration in deep saline aquifers. *Oil & Gas Science and Technology* 60 (2), 231–247.
- Lambert, L.**, Durllet, C., Loreau, J.-P., Marnier, G., 2006. Burial dissolution of micrite in Middle East carbonate reservoirs (Jurassic-Cretaceous): keys for recognition and timing. *Marine and Petroleum Geology* 23, 79-92.
- Lemmon E.W.**, McLinden M.O., Friend D.G., 2003. Thermophysical properties of fluid systems. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD.
- Lerouge, C.**, Grangeon, S., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Agrinier, P., Guerrot, C., Widory, D., Fléhoc, C., Wille, G., Ramboz, C., Vinsot, A., Buschaert, S., 2011. Mineralogical and

- isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian–Oxfordian clayey formation of Bure (France). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 75, 2633–2663.
- Li, H.**, Wilhelmsen, Ø., Lv, Y., Wang, W., Yan, J., 2011. Viscosities, thermal conductivities and diffusion coefficients of CO₂ mixtures: Review of experimental data and theoretical models. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 1119–1139.
- Lin, F.-C.**, Clemency, C.V., 1981. The kinetics of dissolution of muscovites at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45, 571-576.
- Lindeberg, E.**, Wessel-Berg, D., 1997. Vertical convection in an aquifer column under a gas gap of CO₂. *Energy Conv. Mgmt.* 38, 229-234.
- Lion, M.**, Ledésert, B., Skoczylas, F., Recourt, P., Dubois, T., 2004. How does micropetrography help us to understand the permeability and poromechanical behaviour of a rock? *Terra Nova.* 16 (6), 351–357.
- Lu, M.**, Connell, L.D., 2008. Non-isothermal flow of carbon dioxide in injection wells during geological storage. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2, 248–258.
- Machel, H.G.**, Burton, E.A., 1991. Factors governing cathodoluminescence in calcite and dolomite and their implications for studies of carbonate diagenesis. In: Barker CE, Kopp OC (eds) *Luminescence microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications.* SEPM Short Course. 25, 9–25.
- Machel, H.G.**, 1985. Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation. *Geoscience Canada.* 12(4), 139-147
- Mao, S.**, Duan, Z., 2006. A thermodynamic model for calculating nitrogen solubility, gas phase composition and density of the N₂–H₂O–NaCl system. *Fluid Phase Equilibr.* 248, 103-114.
- Nagy, K.L.**, 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: White, A.F., Brantley, S.L., (eds.), *Chemical weathering rates of silicate minerals, Review in Mineralogy, Mineralogical Society of America.* 31, 173-233.
- Nickel, E.**, 1973. Experimental of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastratal solutions. *Contrib. Sedimentology* 1, 3-68.
- Nijssing, R.A.T.O.**, Hendriksz, R.H., Kramers, H., 1959. Absorption of CO₂ in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* 10, 88–104.
- Noiriel, C.**, Renard, F., Doan, M. L., Gratier, J. P., 2010. Intense fracturing and fracture sealing induced by mineral growth in porous rocks. *Chemical geology* 269, 197–209.

- Oelkers, E. H.**, Helgeson, H.C., 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Aqueous tracer diffusion coefficients of ions to 1000°C and 5 kb. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 52(1), 63-85.
- Pan, L.**, Oldenburg, C.M., Wu, Y.S., Pruess. K., 2008. Wellbore flow model for carbon dioxide and brine. *Energy Procedia* 1, 71-78.
- Paterson, L.**, Lu, M., Connell, L.D., Ennis-King, J., 2008. Numerical modelling of pressure and temperature profiles including phase transitions in carbon dioxide wells. SPE 115946, presented at the 2008 SPE Annual Technical Conference and Exhibition in Denver, Colorado, USA.
- Plummer, L.N.**, Wigley, T.M.L, Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water system at 5° and 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.* 278. 179-216.
- Pruess, K.**, 2004. Behaviour of CO₂ injection wells. 3rd Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration. Alexandria, Va.
- Ramírez, S.**, Vieillard, P., Bouchet, A., Cassagnabère, A., Meunier, A., Jacquot, E., 2005. Alteration of the Callovo–Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study. *Applied Geochemistry*. 20, 89–99.
- Rössl, C.**, Kobbelt, L., Seidel, H.P., 2000. Extraction of feature lines on triangulated surfaces using morphological operators. Proceedings of the Association for the Advancement of Artificial Intelligence (AAAI) 2000 symposium, North Falmouth, Massachusetts, U.S.A.
- Sterpenich, J.**, Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., Grgic, D., 2009. Experimental ageing of oolitic limestones under CO₂ storage conditions: Petrographical and chemical evidence. *Chemical Geology* 265, 99-112.
- Sterpenich, J.**, Pironon, J., Sausse, J. and Randi, A., 2010. Experimental Simulation of Mass Transfer During Limestone Alteration Submitted to a Gradient of Temperature and a High CO₂ Pressure: the COTAGES Experiment. Proceedings of the World Geothermal Congress (WGC) 2010 symposium, Bali, Indonesia.
- Stumm, W.**, Wehrl, B., Wieland, E., 1987. Surface complexation and its impact on geochemical kinetics. *Croatica Chem. Acta.* 60, 429-456.
- Thomas, W.J.**, Adams, M.J., 1965. Measurement of the diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrous oxide in water and aqueous solutions of glycerol. *Trans. Faraday Soc.* 61(508), 668-673.
- Van der Lee, J.**, De Windt, L., Lagneau, V. and Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling

of reactive transport with HYTEC. *Comp. Geosc.* 29, 265-275.

Van der Lee, J., 2007. Reactive transport modelling with HYTEC. Users guide and tutorials. Rapport technique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau (France).

Vidal-Gilbert, S., Nauroy, J. F., Brosse, E., 2009. 3D geomechanical modelling for CO₂ geologic storage in the Dogger carbonates of the Paris Basin. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 288-299.

Waychunas, G.A., Tarashchan, A., 1995. Luminescence of Minerals. Interpretation of the luminescence spectra in terms of Band theory, Crystal Field theory, Sensitization and Quenching. *Advanced Mineralogy* 2, 124-135.

Wieland E., Stumm W., 1992. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3339–3355.

Yan, C.H., Whalen, R.T., Beupré, G.S., Yen, S.Y., Napel, S., 2000. Reconstruction Algorithm for Polychromatic CT Imaging: Application to Beam Hardening Correction. *IEEE Transactions on Medical Imaging* 19(1), 1-11.

Zysset M., Schindler P. W., 1996. The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 921-931.

3.INTERFACE CIMENT/ROCHE COUVERTURE

3.1. Introduction

Le manque de données sur le comportement des interfaces en présence de CO₂ à de fortes pressions et à des températures élevées a conduit au développement du modèle "Sandwich". Ces expériences "batch" consistent à mettre une roche couverture (ici, les argilites du Callovo-Oxfordien du bassin de Paris) en contact avec du ciment, et ce, en présence de CO₂ supercritique avec ou sans solution aqueuse. Le design particulier des échantillons permet de suivre le comportement des interfaces ciment/roche couverture par le biais d'une étude des états initiaux et finaux. Ce modèle devrait aider à mieux documenter le comportement des interfaces dans la zone proximale au point d'injection (Figure 69).

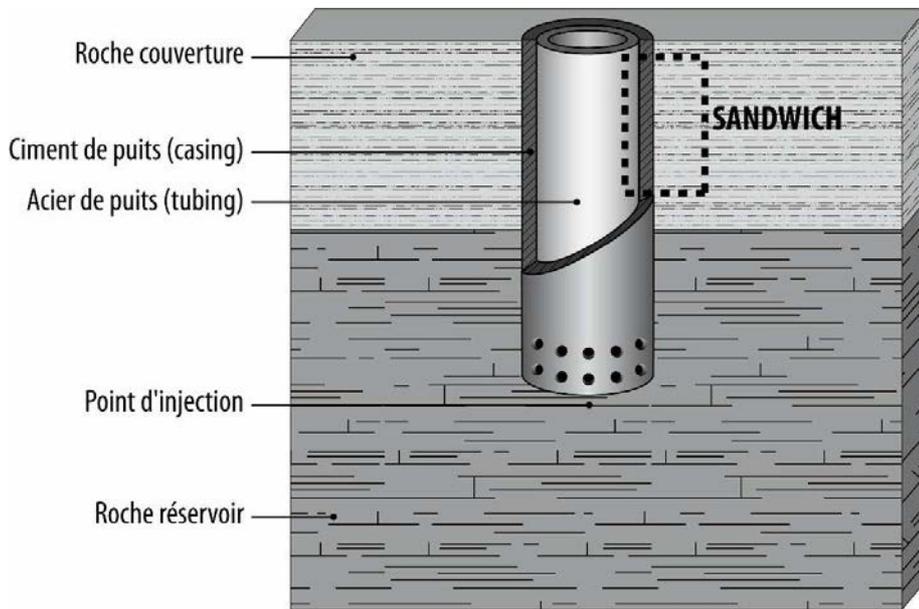


Figure 69 : Positionnement du modèle SANDWICH par rapport au puits d'injection en conditions réelles

3.2. Matériaux utilisés

Les échantillons sont composés de roches couvertures, les argilites Callovo-Oxfordienne de l'Est du bassin de Paris (cf. p66 "Matériaux utilisés" pour les expériences COTAGES), ainsi que de ciment de puits. Il s'agit d'un ciment Portland de classe G, fourni par Total et gâché selon le protocole API-ISO 10426. La composition finale (après hydratation+prise) du ciment utilisé est donnée dans le Tableau 13. Pour les expériences SAND1, l'argilite utilisée est le

COX1, décrit précédemment dans les expériences COTAGES. Pour les expériences SAND2, l'argilite utilisée est le COX2, également décrit dans la section "Matériaux utilisés" pour les expériences COTAGES (p66, et Tableau 3).

Ciment Classe G	Formule	Composition (% Vol)
CSH_1.6	$\text{Ca}_{1.6}\text{SiO}_{3.6} : 2.58\text{H}_2\text{O}$	38.1%
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	26.1%
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} : 26\text{H}_2\text{O}$	13.8%
Katoite_Si1	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_8$	10.5%
C3FH6	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$	5.5%
Hydrotalcite	$\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7 : 10\text{H}_2\text{O}$	5.4%
Calcite	CaCO_3	0.6%

Tableau 13 : Composition minéralogique du ciment utilisé dans le cadre des expériences SANDWICHES. (Wertz et al., 2013)

3.3. Protocole expérimental

3.3.1. Préparation des échantillons

Le design des échantillons préparés pour ce type d'expérience doit permettre de suivre l'évolution de l'interface inter-matériaux après vieillissement en conditions de stockage géologique. Le principe de la préparation des échantillons est donc de couler du ciment, gâché selon le protocole API-ISO 10426A, sur un morceau d'argilite COX préalablement placé dans un moule en silicone. Plusieurs essais ont été réalisés, la difficulté étant de conserver une cohésion entre les deux matériaux après la prise du ciment. La difficulté majeure dans la préparation de ce type d'échantillon est l'apparition de fractures, initiées dans l'argilite et se prolongeant tout au long de l'interface, provoquant ainsi le décollement des deux matériaux. Il a donc été imaginé de couler le ciment de manière à ce qu'il englobe en partie l'argilite, afin de conférer à l'échantillon une résistance plus élevée aux contraintes de fracturation dont il fait l'objet.

La première étape de préparation de ces échantillons est le découpage des morceaux d'argilite, de manière à ce que la future interface soit perpendiculaire au litage, et ce afin d'obtenir une interface qui présente la meilleure cohésion possible. Le morceau d'argilite, de

dimensions 25×17,5×10 mm, est déposé au fond d'un moule en silicone, et est centré afin de laisser 5 mm de disponible entre le bord de l'argilite et le bord du moule (Figure 70a). Le ciment est ensuite coulé dans le moule, jusqu'à ce que celui-ci soit rempli (Figure 70b). Le démoulage intervient après 24 h de séchage à température ambiante (Figure 70c). Les dimensions finales de l'échantillon sont 35×30×20 mm. Pour certains échantillons des expériences SAND1aq et SAND1sec, une rondelle d'acier inoxydable (représentant l'acier du tubing) a été ajoutée entre l'argilite et le ciment, et ce, afin de tester la réactivité de ce matériau.

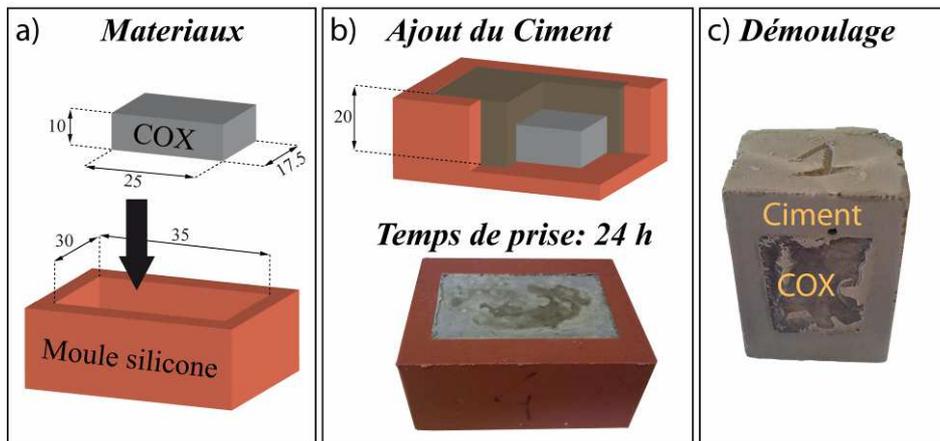


Figure 70 : Préparation des échantillons utilisés dans le cadre des expériences SAND1aq, SAND1sec et SAND2. a) Dimension du morceau d'argilite COX et du moule utilisé pour couler le ciment; b) Ajout du ciment et prise pendant 24 heures ; c) Echantillon final après démoulage

3.3.2. Dispositif expérimental

Déroulement des expériences SAND1aq

Les échantillons (au nombre de 3) sont placés verticalement (Figure 70c) dans un autoclave de 250 mL (Figure 71). Une étape de "cure" du ciment est alors réalisée pendant 7 jours en présence d'une eau déminéralisée et salée (30 g.L^{-1} de NaCl). La cure consiste à l'hydratation du ciment dans les conditions de température et de pression identiques à celles appliquées pour le vieillissement. Le dispositif est donc chauffé à 80°C et une pression de 100 bar de N_2 est alors appliquée. A la fin de la cure, l'autoclave est dépressurisé, la température est abaissée à environ 30°C , et un échantillon témoin est prélevé. Ensuite, la température est réajustée à 80°C et l'autoclave est pressurisé à 100 bar à l'aide d'une injection de CO_2 . Le vieillissement de 30 jours débute alors. Pendant ces deux étapes (cure

+ vieillissement), la température est régulée mais la pression est seulement mesurée et peut évoluer "librement". Les mesures de pression et de températures sont réalisées selon un pas de 3 minutes. Plusieurs conditions ont été testées : le vieillissement a été réalisé en présence ou en l'absence de solution, et dans des milieux CO_2 ou N_2 . Le N_2 ayant été choisi comme un gaz inerte, les expériences réalisées en sa présence constituent donc les expériences témoins. Au total, 4 échantillons (+ 2 témoins) ont été vieillis et analysés lors de 2 expériences dans des conditions différentes (Tableau 14). Lors de la cure, le ratio W/R varie entre 1,66 et 1,95, et entre 1,88 et 2,34 pendant le vieillissement. Le tableau suivant récapitule les différentes conditions testées à l'aide de ce dispositif.

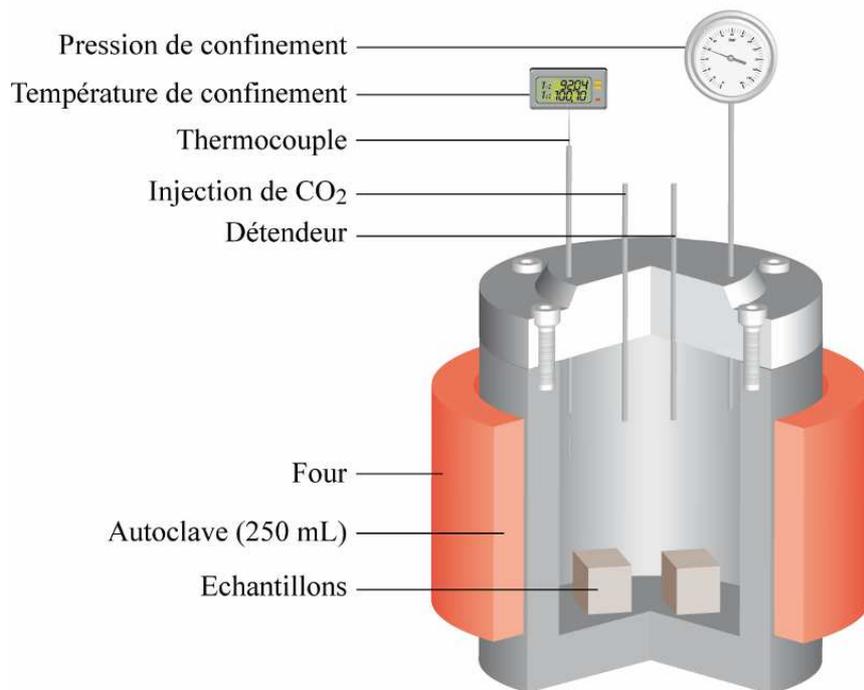


Figure 71 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour les expériences SAND1aq

Expériences	Ech.	Gaz	Milieu	Acier	Témoin cure
N_2 aqueux	1	N_2	Aqueux		
	5	N_2	Aqueux		X
	6	N_2	Aqueux	X	
CO_2 aqueux	2	CO_2	Aqueux		
	3	N_2	Aqueux		X
	4	CO_2	Aqueux	X	

Tableau 14 : Récapitulatif des différentes conditions initiales testées lors des expériences SAND1aq

Expériences	Ech.	Gaz	Milieu	Acier	Témoin cure
N₂ sec	7	N ₂	Sec		X
	8	N ₂	Sec		
	10	N ₂	Sec	X	
CO₂ sec	9	N ₂	Sec		X
	11	CO ₂	Sec	X	
	12	CO ₂	Sec		

Tableau 15 : Récapitulatif des différentes conditions initiales testées lors des expériences SAND1sec

Déroulement des expériences SAND1sec

L'expérience SAND1sec a été réalisée à l'aide du même dispositif que celui utilisé pour l'expérience SAND1aq (Figure 71). Le déroulement est identique, à l'exception du fait qu'à l'issue de la cure, la solution est retirée avant de refermer et d'injecter le gaz pour le vieillissement (N₂ ou CO₂). Cela permet de vieillir les échantillons dans un milieu sans solution aqueuse (à l'exception de l'eau d'imbibition des échantillons). Au total, 4 échantillons (+ 2 témoins) ont été vieillis et analysés lors de 2 expériences dans des conditions différentes (Tableau 15).

Déroulement de l'expérience SAND2

Le dispositif utilisé pour l'expérience SAND2 est quelque peu différent de celui décrit précédemment, mais le principe général est identique. Les échantillons (au nombre de 4) sont placés verticalement dans l'autoclave "IMAGES". Cet autoclave a été choisi car son volume de 2 L permet de vieillir plus d'échantillons, tout en augmentant le rapport eau/roche (Figure 72).

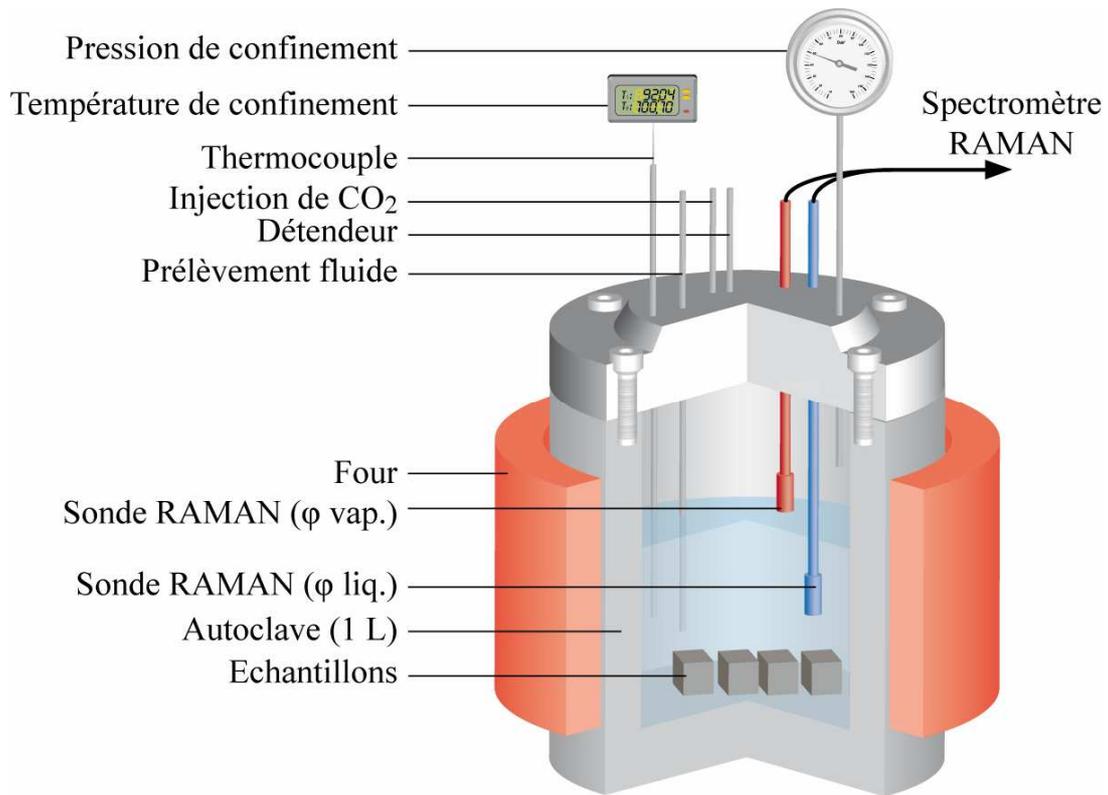


Figure 72 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'expérience SAND2 dans l'autoclave IMAGES. Le volume initial de 2 L est réduit à environ 1 L par l'ajout d'un bol de protection en téflon

Ce dispositif permet également de réaliser un prélèvement de la solution aqueuse par le biais d'une canne plongeante, ainsi que des mesures en spectrométrie RAMAN en phase fluide ou gazeuse. Là encore, une étape de "cure" des échantillons est réalisée pendant 7 jours en présence d'une eau déminéralisée et salée (30 g.L^{-1} de NaCl) chauffée à 80°C sous une pression de 100 bar de N_2 . A l'issue de cette étape de cure, la température est abaissée à environ 30°C l'autoclave est dépressurisé, un échantillon témoin est prélevé et la solution est échantillonnée pour des analyses ultérieures. Ensuite, le système est à nouveau chauffé à 80°C , puis pressurisé à 100 bar à l'aide d'une injection de CO_2 . Le vieillissement de 57 jours débute alors. Comme pour l'expérience SAND1, lors des étapes de cure et de vieillissement, la température est régulée mais la pression est seulement mesurée et peut évoluer "librement". Les mesures de pression et de température sont réalisées selon un pas de 3 minutes. Le fluide est échantillonné plusieurs fois lors du vieillissement afin d'avoir une représentativité correcte des espèces chimiques en présence dans le système. Lors de chaque prélèvement, le pH est immédiatement mesuré, tandis qu'une autre partie du fluide prélevé est filtrée à l'aide d'un filtre à $0.22 \mu\text{m}$ et acidifiée par l'ajout de quelques gouttes de HNO_3 . Il est à noter qu'avant chaque prélèvement, un "volume mort" estimé à 3 mL est purgé

et éliminé car considéré comme non représentatif du système, il s'agit principalement du volume interne de la canne de prélèvement où le fluide peut stagner. Environ 10 mL sont prélevés pour la mesure de pH et 5 mL pour les analyses chimiques. Au total, c'est donc environ 18 mL qui sont prélevés à chaque échantillonnage de fluide. Le tableau suivant récapitule les différents prélèvements réalisés lors de cette expérimentation, ainsi que l'évolution du rapport W/R associé (Tableau 16). Il est à noter que les prélèvements ont été limités au maximum afin de ne pas perturber le système.

temps écoulé (j)	-5,85	0	1,04	3,31	13,82	29,79	57,06
Prélèvement	néant	0	1	2	3	4	5
Masse prélevée (g)	/	16,92	24,06	13,14	14,83	14,65	16,38
Evolution Rapport W/R	9,7	9,6	12,7	12,6	12,4	12,3	12,1

Tableau 16 : Tableau récapitulatif des prélèvements effectués lors de l'expérimentation et de l'évolution du ratio W/R associé. Le temps 0 a été défini à l'issue de l'étape de cure

Le premier rapport W/R correspond au rapport initial, le premier prélèvement (appelé prélèvement 0) correspond à la fin de la cure, les cinq autres sont réalisés pendant le vieillissement en présence de CO₂. Les prélèvements sont plus rapprochés au début de l'expérience afin de bien mettre en évidence les phénomènes se produisant dès l'injection du gaz. La forte augmentation du rapport W/R à l'issue de la cure correspond au prélèvement de l'échantillon témoin.

3.3.3. Protocole analytique

Bilan de masse

Les échantillons ont été pesés avant et après les expériences afin de quantifier les variations éventuelles de leurs masses. La pesée initiale s'effectue après que le ciment a été coulé et durci à température ambiante pendant 24 heures. La pesée finale s'effectue à l'issue des expériences après un séchage de 24 heures à température ambiante. Ce protocole de pesée devrait permettre de limiter l'impact de l'eau résiduelle sur la valeur mesurée. Le bilan de masse peut se révéler être une bonne première approximation de l'état de carbonatation du ciment. Les pesées ont été réalisées sur une balance Denver Instrument SI-402, d'une

capacité maximum de 400 g avec une précision à 0,01 g. Ce type de pesée a été réalisé pour toutes les expériences (SAND1aq, SAND1sec et SAND2).

Microscopie optique à cathodoluminescence

Le principe de la microscopie optique à cathodoluminescence a été décrit précédemment (cf. chapitre 2). Des lames épaisses (environ 150 μm d'épaisseur) sont confectionnées et observées au microscope afin de localiser les néoformations cristallines et les changements chimiques au sein des phases initiales. L'analyse a été réalisée sur un microscope Olympus BX50 et les images ont été capturées à l'aide d'une caméra Zeiss® Axio CAM. Afin de cartographier les zones d'intérêt (interface ciment/milieu extérieur et interface ciment/argilite), plusieurs photographies ont été réalisées puis assemblées. Ce type d'analyse ne concerne que les échantillons provenant des expériences SAND1aq et SAND1sec.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été décrit précédemment (cf. chapitre 2). Afin d'observer les phénomènes de surface et la morphologie des cristaux, certains échantillons ont été étudiés en "cassure fraîche", tandis que des sections polies (lames épaisses de 150 μm et surfaces polies) ont été confectionnées dans le but d'en étudier l'intérieur (et plus particulièrement les interfaces). Des cartographies élémentaires ont également été réalisées à l'aide de ce dispositif. Ce type d'analyse a été effectué pour toutes les expériences (SAND1aq, SAND1sec et SAND2). Pour les échantillons issus des expériences SAND1 (aq+sec), une imprégnation préalable à la résine époxy a été réalisée, dans le but de les consolider et d'en figer l'état final. Cependant, la résine pouvant induire un bruit lors de certaines analyses (RAMAN en particulier), le choix a été fait, pour les échantillons de l'expérience SAND2, de réaliser des lames épaisses sans imprégnation.

Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de la diffraction des rayons X a également été décrit dans le chapitre précédent (cf. chapitre 2). Des poudres fines ont été réalisées sur des échantillons de ciment et d'argilite sains, ainsi que sur des morceaux de ciment et d'argillites vieillis en autoclave (en présence de N_2 ou de CO_2). Ce type d'analyse a été réalisé dans le but de visualiser les modifications dans la composition minéralogique initiale des échantillons mis en contact du CO_2 . Cette étude ne concerne que l'expérience SAND1aq.

Spectrométrie RAMAN

La spectrométrie RAMAN permet une analyse minéralogique et chimique non destructive. L'échantillon à analyser est soumis à un faisceau monochromatique de forte énergie (type laser), provoquant l'excitation des molécules qui le composent et l'émission de photons à des longueurs d'onde caractéristiques du type de liaison interatomique et de la masse des atomes. Dans le cadre de ce travail, une sonde à immersion avec fenêtre en saphir couplée à un spectromètre RAMAN Kaiser Optical® de type RXN1 est utilisée. Ce spectromètre possède un laser d'une longueur d'onde de 785 nm et d'une puissance de 450 mW. Ce dispositif permet d'acquérir des spectres directement au sein de l'autoclave, et ce, en phase liquide ou vapeur. Le spectre résultant correspond à une moyenne de 6 spectres de 5 secondes. Seul l'autoclave utilisé pour l'expérience SAND2 est équipé de ce système.

Analyse chimique des fluides

Des analyses chimiques ont été réalisées sur des fluides prélevés dans le cadre de l'expérience SAND2. Les analyses ont été réalisées au LIMOS (Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organique dans les Sols, CNRS-Université de Lorraine). La méthode consiste à comparer une solution avec des étalons mono élémentaires standards calibrés à 1000 ppm. Le rapport d'intensité par rapport à la droite d'étalonnage permet d'obtenir une concentration en élément chimique. La limite de détection moyenne est de 5 ppb.

Les fluides sont prélevés à intervalles non réguliers (les prélèvements étant plus nombreux en début d'expérimentation à cause de l'évolution rapide du système). Ainsi, ces prélèvements interviennent après la cure (avant l'injection de CO₂, t=0), mais également aux temps 25, 80, 330, 715 et 1370 heures. Les analyses chimiques ont porté sur les éléments Ca, Si, Mg, S, Fe et Al. A chaque prélèvement, le pH est également mesuré à l'aide d'un pH-mètre sur 10 mL de solution. Les valeurs utilisées sont les valeurs brutes mesurées à température ambiante (20°C). Un dégazage est inévitable lors de la dépressurisation du système, c'est pourquoi Belgodère, (Thèse en cours), a comparé les valeurs de pH mesurée à température ambiante en sortie d'autoclave et *in situ* à l'aide d'une sonde CORR. Les valeurs respectives pour ces deux types de mesures à 100 bar de CO₂ et à 60°C sont de 4,06 et 3,63. Le dégazage provoque une légère augmentation du pH, mais celui-ci reste tout de même dans des ordres de grandeurs acceptables, permettant ainsi de valider le protocole de mesure. Belgodère, (thèse en cours), a également calculé la valeur du pH de ce système donné par une modélisation Phreeqc et il obtient un pH de 3,13.

3.4. Résultats

3.4.1. Expériences SAND1aq

Cette expérience a été réalisée en présence d'une solution salée à 30 g.L^{-1} de NaCl et sous une atmosphère de N_2 ou de CO_2 . Les échantillons ont été vieillis pendant 1 mois à une température de 80°C et une pression proche de 100 bar.

Suivi des pressions et températures

La pression et la température ont été mesurées pendant toute la durée des expériences SAND1aq- N_2 et SAND1aq- CO_2 (Figure 73). Concernant l'expérience réalisée en présence d'azote, la pression initiale d'environ 107 bar diminue de quelques bars au rythme de $0,8 \text{ bar.h}^{-1}$ pour atteindre une valeur de 103 bar environ 4 heures après l'injection du gaz. Par la suite, la pression et la température restent relativement stables jusqu'à la dépressurisation du système qui intervient 770 heures (32 jours) après l'injection. Concernant l'expérience réalisée en présence de CO_2 , une première injection à 103,5 bar est réalisée. La pression diminue jusqu'à atteindre la valeur de 96,5 bar 1 heure après l'injection initiale. Le choix est alors fait de réinjecter une faible quantité de gaz dans le but de stabiliser la pression à environ 100 bar. Cette seconde injection intervient donc 1 heure après la première et permet de rehausser la pression jusqu'à 105 bar. Par la suite, la pression diminue selon une vitesse de $0,15 \text{ bar.h}^{-1}$ jusqu'à 50 heures après l'injection initiale, pour atteindre 98,5 bar. Dans un second temps, la pression diminue moins rapidement (environ $0,004 \text{ bar.h}^{-1}$) pour atteindre la valeur de 95,5 bar 765 heures après l'injection de CO_2 . Pendant cette période, de faibles augmentations de pression sont observables (1 bar). Durant la totalité de l'expérience, la température est relativement stable. L'expérience SAND1aq- CO_2 a duré environ 765 heures.

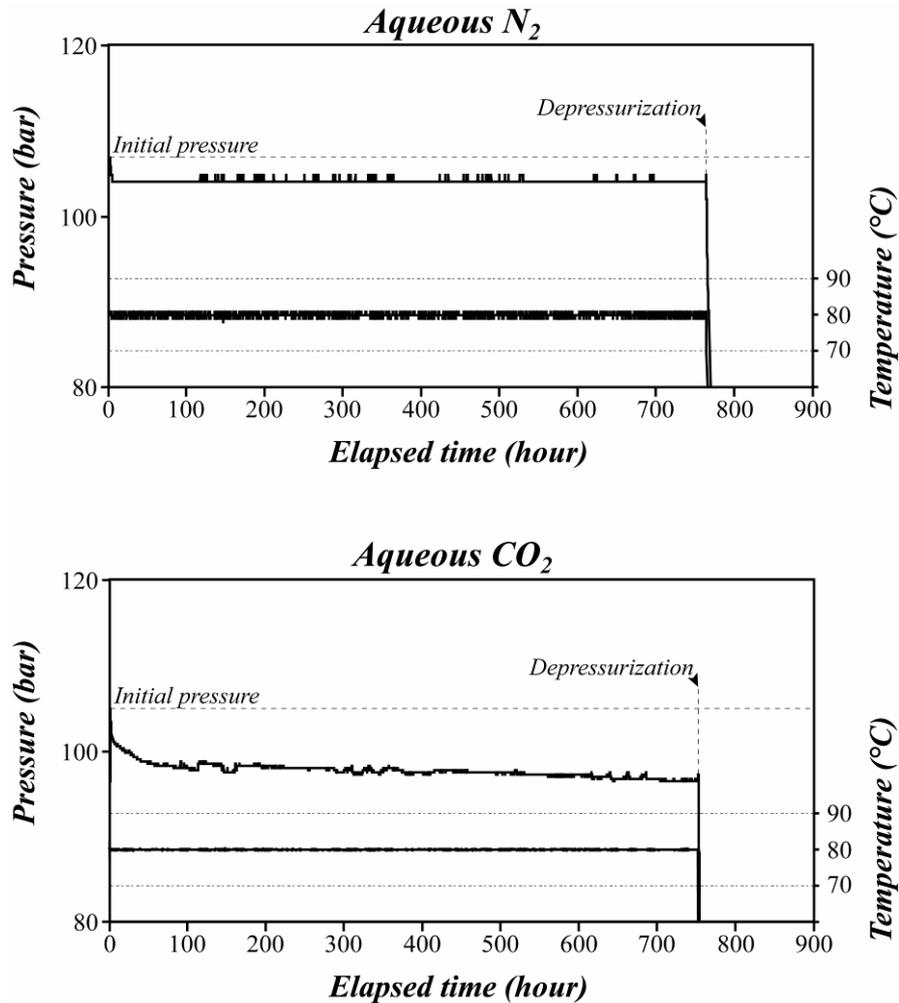


Figure 73 : Evolution des pressions et températures enregistrées selon un pas de 3 minutes au cours des expériences SAND1aq

Expérience	Ech.	Gaz	Milieu	Acier	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Bilan (g)	Bilan (%)
N₂ aqueux	1	N ₂	Aqueux		31,39	31,84	0,45	1,43
	6	N ₂	Aqueux	X	33,78	34,45	0,67	1,98
CO₂ aqueux	2	CO ₂	Aqueux		30,88	32,51	1,63	5,28
	4	CO ₂	Aqueux	X	32,07	35,01	2,94	9,17

Tableau 17 : Evolution des masses des échantillons vieilliss au cours des expériences SAND1aq

Bilan de masse

Un bilan de masse a été réalisé sur les échantillons issus de l'expérience SAND1aq (Tableau 17). Le gain de masse total en présence de N_2 s'élève à 1,12 g. En présence de CO_2 , le gain est supérieur et s'élève à 4,57 g.

Analyses pétrographiques

Une photographie réalisée à l'échelle macroscopique permet de montrer l'état des échantillons à leur sortie de l'autoclave (Figure 74).

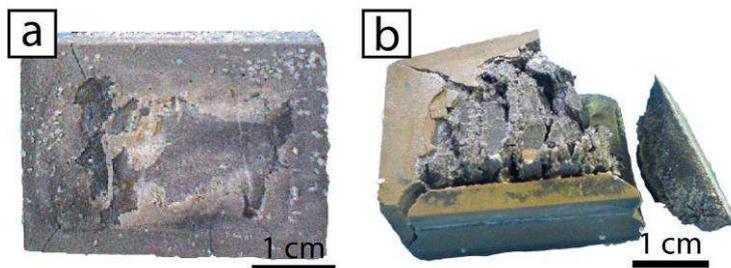


Figure 74 : Photographie à l'échelle macroscopique (a) de l'échantillon 6 vieilli à l'azote et (b) de l'échantillon 2 vieilli au CO_2 durant l'expérience SAND1aq

Ces photographies révèlent une légère fracturation de la gaine de ciment de l'échantillon 6 vieilli à l'azote ainsi que la présence de cristaux semblant être organisés en plaquette et de couleur blanche opaque. En revanche, l'échantillon 2 vieilli en présence de CO_2 présente un aspect très altéré. En effet, la gaine de ciment, localement de couleur brune, est très fortement éclatée et le morceau d'argilite est très fracturé, l'ensemble donnant l'impression de se désolidariser. Afin d'investiguer ces variations qui semblent relativement importantes d'un point de vue morphologique, une analyse pétrographique a été menée à l'aide de deux outils complémentaires que sont le MEB et la cathodoluminescence.

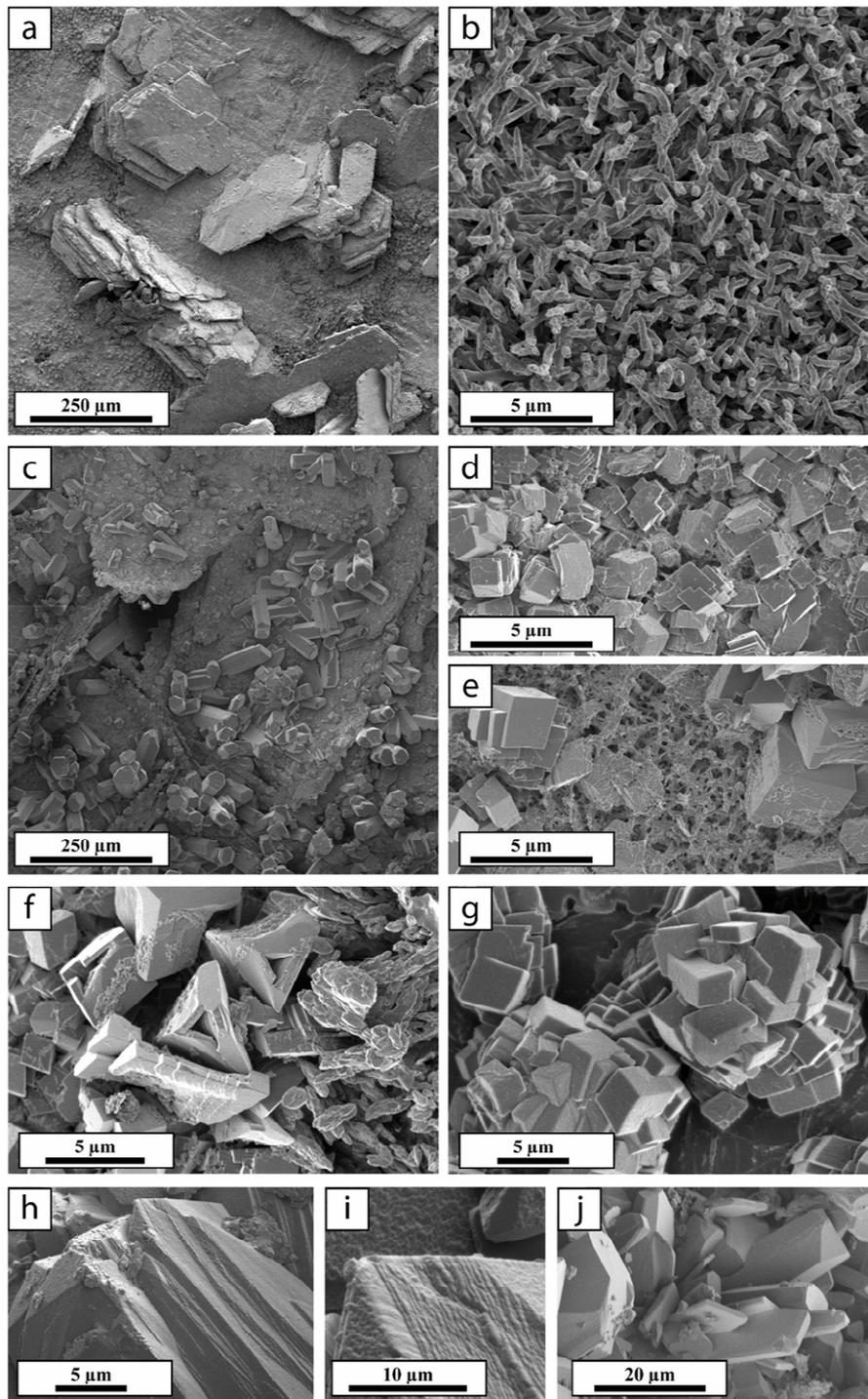


Figure 75 : Microphotographies (SE) obtenues en microscopie électronique à balayage sur les échantillons provenant de l'expérience SAND1aq. a) Cristaux de portlandite en surface de l'échantillon 6 vieilli en présence de N_2 ; b) CSH en surface de l'échantillon 6 ; c) Cristaux de carbonate (aragonite et calcite) observés en surface de l'échantillon 2 vieilli en présence de CO_2 ; d) Cristaux de micrite observés à la surface du ciment (échantillon 2) ; e) Zone plus faiblement carbonatée de la surface du ciment (échantillon 2) ; f) Cristaux de calcite trigonale observés en surface du ciment (échantillon 2) ; g) Agrégats sphérolitiques de calcite observés en surface du ciment (échantillon 2) ; h) Carbonates mal cristallisés localisés dans les fractures du ciment (échantillon 2) ; i) Détail des cristaux de carbonates localisés dans les fractures du ciment (échantillon 2) ; j) Carbonates automorphes localisés dans les fractures du ciment (échantillon 2)

Dans un premier temps, l'observation des échantillons 6 (N_2) et 2 (CO_2) en cassure fraîche permet de visualiser leurs surfaces ainsi que la morphologie des cristaux qui la composent. Ainsi, la surface de l'échantillon 6, vieilli en présence d'azote est tapissée de cristaux de portlandite se présentant sous la forme de plaquettes hexagonales de près de 200 μm de diamètre (Figure 75a). A un plus fort grossissement, il est possible d'observer la structure filaire des cristaux de CSH (Figure 75b). Concernant l'échantillon 2, vieilli en présence de CO_2 , la surface est très différente. Il est possible de voir que les mêmes cristaux de portlandite décrits précédemment sont ici totalement recouverts de carbonate de calcium se présentant sous la forme de baguettes d'aragonite d'une longueur d'environ 50 μm , et de cristaux de calcite de petite taille (Figure 75c). La carbonatation est également visible au niveau des CSH (Figure 75d et e), où des cristaux de micrites semblent croître au sein du réseau fibreux. Ces cristaux, d'une taille proche du micromètre, ne semblent toutefois pas recouvrir de manière homogène l'ensemble de la surface de l'échantillon. D'autres cristaux ont également été observés, mais en proportion moindre, tels les squelettes de calcite trigonale (Figure 75f) et des agrégats sphérolitiques de micrites d'environ 5 μm de diamètre. Dans les fractures, des carbonates mal cristallisés caractérisés par leur forme imparfaite et leur surface rugueuse ont été observés (Figure 75g et h), ainsi que des amas de carbonates d'environ 20 μm de longueur de forme variée.

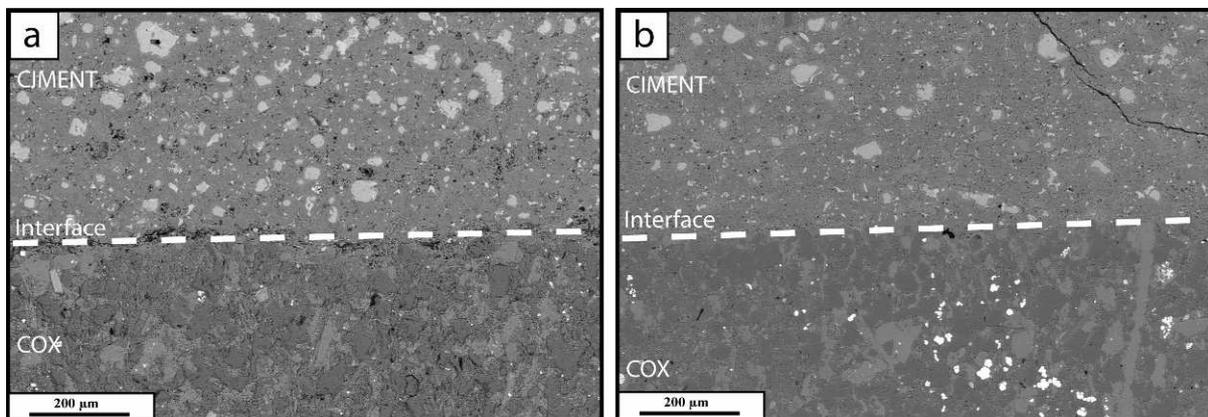


Figure 76 : Microphotographies (BSE) de l'interface ciment/argilite obtenues en microscopie électronique sur des échantillons issus de l'expérience SAND1aq. a) échantillon 5 témoin de la cure ; b) échantillon 1 vieilli en présence de N_2

L'étude des interfaces est réalisée sur des sections polies, sur des échantillons préalablement imprégnés de résine époxy. L'interface ciment/argilite des échantillons 5 et 1, respectivement témoins de la cure et vieillis en présence d'azote semble bien préservé (Figure 76). En effet, les photographies réalisées à l'aide du MEB montrent que les deux matériaux sont toujours en contact, une légère fracturation semble toutefois parcourir

l'interface de l'échantillon 5 (Figure 76a). En ce qui concerne l'échantillon vieilli durant 1 mois sous une atmosphère de N_2 à 100 bar et $80^\circ C$, l'interface reste parfaitement cohésive et ne semble pas avoir subi de stress mécanique ou chimique (Figure 76b).

En ce qui concerne l'interface ciment/argilite de l'échantillon 2 vieilli en présence de CO_2 , les observations sont très différentes des échantillons témoins de la cure et vieillis en présence de N_2 . En effet, l'interface est totalement fracturée et localement ouverte sur une épaisseur supérieure à $500 \mu m$ (Figure 77a). La fracturation semble même avoir provoqué l'éclatement de l'argilite qui se délite à cet endroit. Au MEB, il est possible de voir la croissance d'une frange composée de cristaux de carbonate d'une dizaine de microns de longueur à l'intérieur de la fracture principale. Il est également possible d'observer un front de carbonatation du ciment, caractérisé par l'apparition de patches de silice amorphe (en noir) en remplacement des C_2S/C_3S et par une densification de la matrice initialement composée par des CSH et remplacée par des carbonates. Ce front mesure une centaine de microns d'épaisseur. La cathodoluminescence se révèle être un outil très efficace dans l'investigation des ciments carbonatés (Figure 77b). En effet, avec l'aide de ce dispositif, il est possible de visualiser non seulement la carbonatation du ciment, mais également celle de l'argilite, ainsi que les différentes phases de précipitation de carbonates. Au moins deux phases de carbonatation peuvent être distinguées. La première présente une luminescence rose vif et est localisée au niveau de l'argilite initialement en contact avec le ciment et sur une épaisseur d'environ $100 \mu m$. Cette première phase est également visible dans la matrice cimentaire, et elle constitue un tapissage de faible épaisseur au niveau de la fracture principale. Une deuxième phase de carbonatation est visible et correspond à des tons verts/jaunes. Elle est visible dans la fracture principale, par-dessus la phase précédemment décrite, et elle est composée de cristaux de plus grande taille ($50 \mu m$) que ceux de la phase rose vif. Dans le ciment le plus proximal de l'interface et en s'écartant de celui-ci, il est possible de décrire trois phases, la première étant une phase verdâtre, la seconde étant une phase noire sombre, et la troisième étant rose/violette. En observant l'interface ciment/argilite à un plus fort grossissement, il est possible de voir que d'une part, les cristaux de carbonates peuvent être zonés (Figure 78a) et que d'autre part la cristallisation au sein de cette interface peut localement être jointive (Figure 78b).

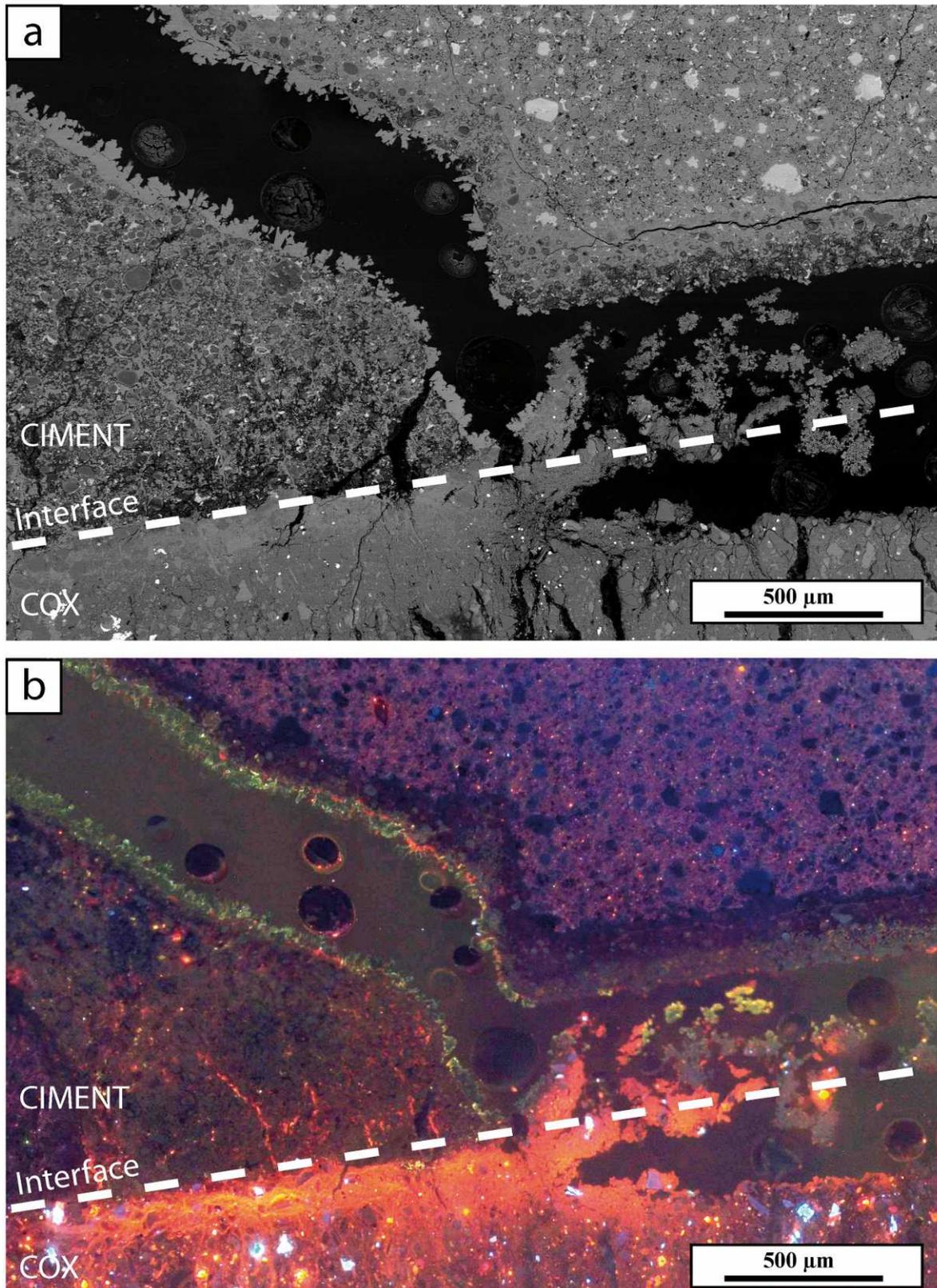


Figure 77 : Microphotographies (BSE) de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND1aq et vieilli en présence de CO₂. a) microphotographie obtenue par MEB ; b) microphotographie obtenue à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence

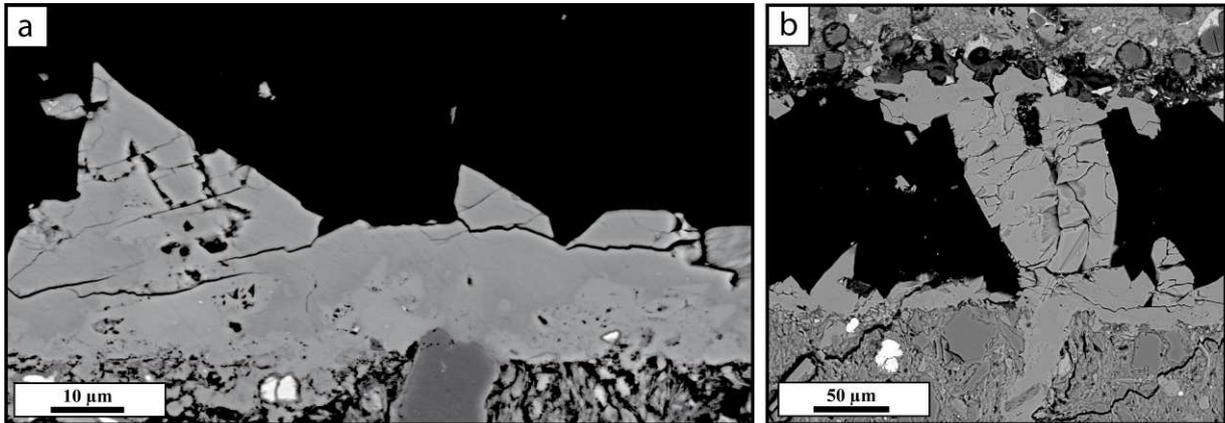


Figure 78 : Microphotographies (BSE) obtenues en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 4 vieilli en présence de CO₂ et issu de l'expérience SAND1aq

Il a été mis en évidence précédemment un éclatement partiel de la gaine de ciment des échantillons vieillis en présence de CO₂. L'étude de ces fractures au sein du ciment en microscopie électronique révèle les mêmes observations que celles réalisées au niveau de l'interface (Figure 79a). En effet, la fracture est partiellement comblée par une phase carbonatée qui peut être jointive à l'endroit où l'épaisseur de la fracture est la plus faible. Un front de carbonatation est également visible et est caractérisé par des patches de silice amorphe en remplacement des C₂S/C₃S ainsi que par une densification de la matrice initialement composée de CSH et remplacée par des carbonates. Là encore, la cathodoluminescence se révèle très performante puisqu'elle permet de mettre en évidence plusieurs phases de carbonatation (Figure 79b). Une phase rose vif est visible au niveau de l'argilite (en bas à gauche sur l'image), et semble se poursuivre dans la fracture sous la forme d'un remplissage partiel de faible épaisseur. Une autre phase bleue/verte constitue les cristaux automorphes visibles dans la fracture. Au niveau du ciment, une phase sombre pourrait correspondre à la zone carbonatée observée au MEB, le reste du ciment apparaissant sous des tons plutôt violet/rose.

L'étude de l'interface entre le ciment et le milieu extérieur est importante car il est certain qu'à cet endroit le ciment a été en contact avec le CO₂ durant la totalité de l'expérience (par opposition au ciment de l'interface et des fractures). Son étude en cathodoluminescence révèle, là encore, la présence d'une carbonatation pluri-phasique (Figure 80).

Au bord du ciment (à gauche sur l'image) en s'approchant du centre de l'échantillon (vers la droite), il est possible de voir respectivement une phase bleue/verte de carbonates formés sur la surface, une phase sombre, une phase rose vif/rouge, et le reste du ciment, dans des

tons variables de bleus et de violet. La fracture qui parcourt l'échantillon à cet endroit semble être remplie de deux phases distinctes, la phase rouge/rose vif qui se présente sous la forme d'un remplissage partiel de faible épaisseur et la bleue/verte qui correspond à des cristaux automorphes de plus grande taille qui comblent la fracture de manière plus importante.

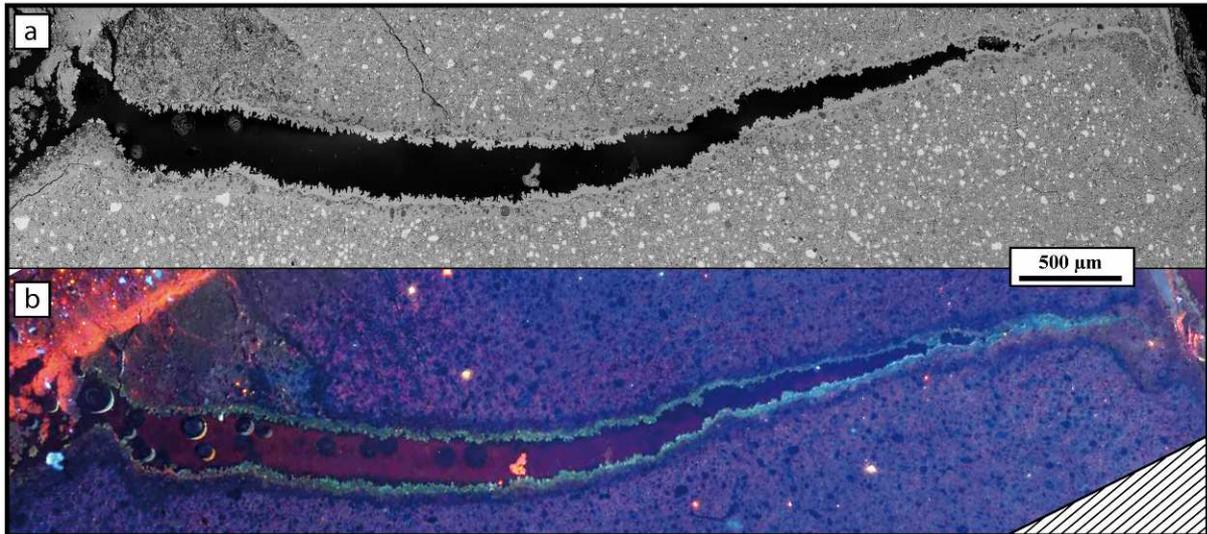


Figure 79 : Microphotographies (BSE) d'une fracture apparue dans la gaine de ciment de l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND1aq et vieilli en présence de CO_2 . a) microphotographie par MEB ; b) microphotographie obtenue à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence

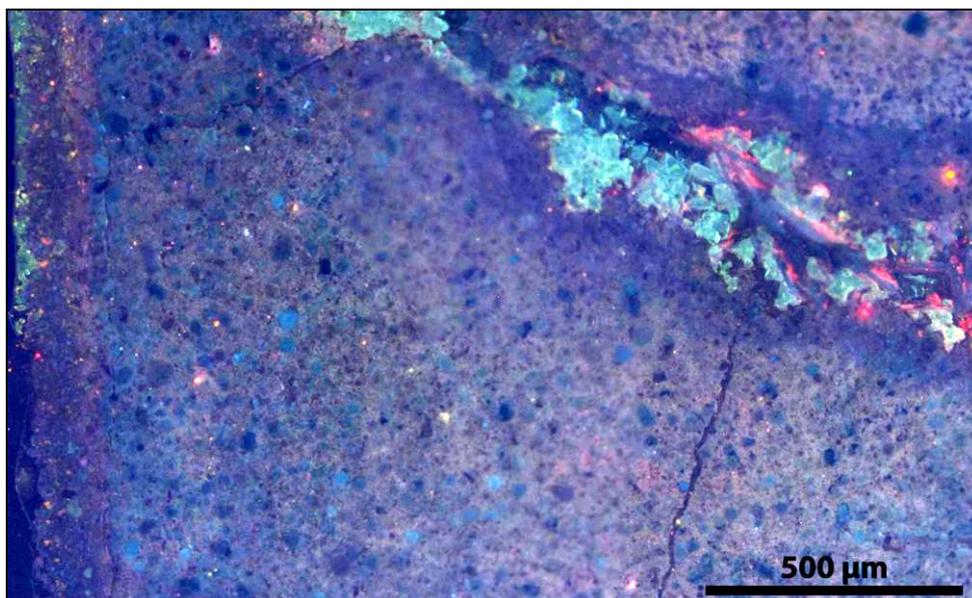


Figure 80 : Microphotographie obtenue en microscopie optique à cathodoluminescence de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND1aq et vieilli en présence de CO_2

Analyse élémentaire

Il est possible de réaliser des cartographies X élémentaires à l'aide du MEB. Ces cartographies permettent de visualiser la proportion et la répartition des éléments. La première cartographie a été réalisée à l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 4 vieilli en présence de CO₂ (Figure 81).

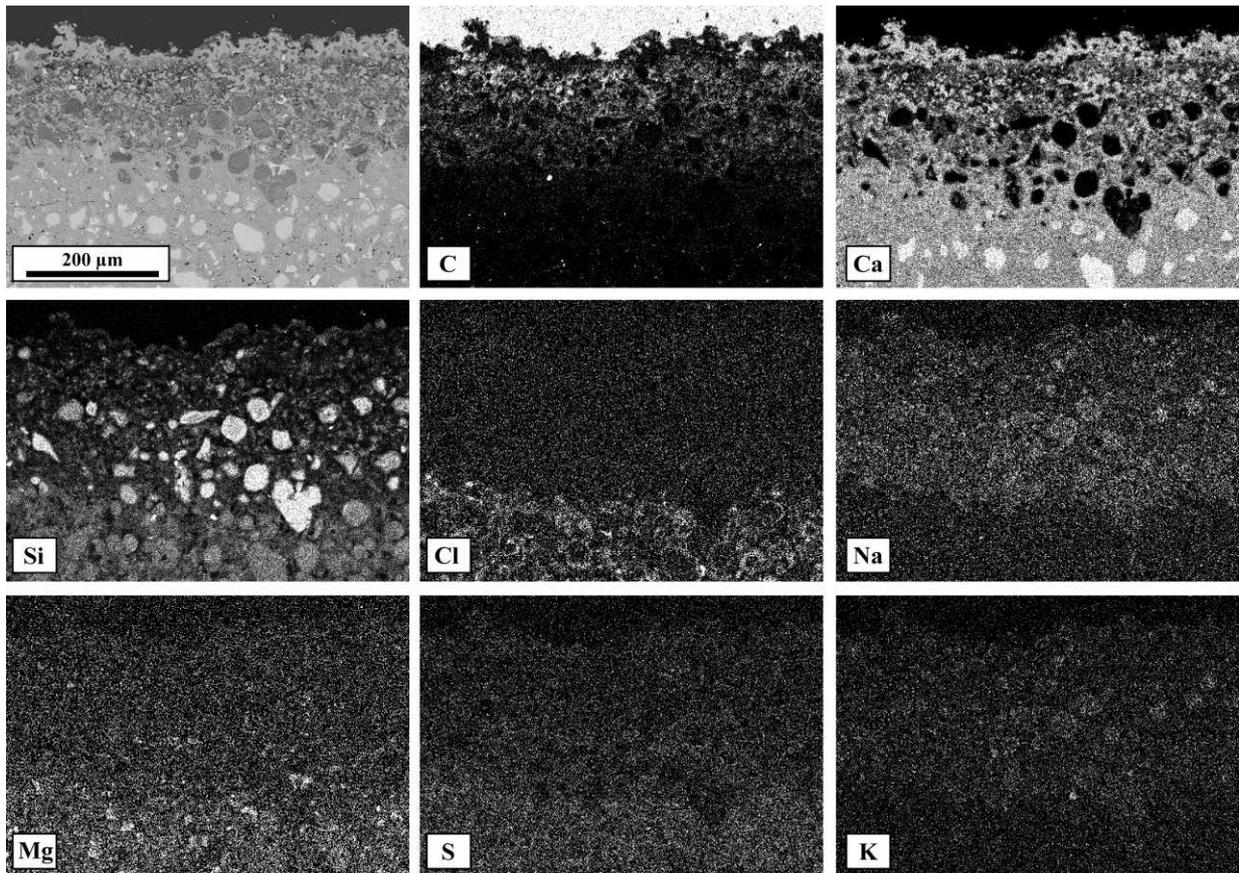


Figure 81 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 4 vieilli en présence de CO₂ issu de l'expérience SAND1aq. Les éléments C, Ca, Si, Cl, Na, Mg, S et K ont été cartographiés

Cette cartographie permet de mettre en évidence un front de carbonatation du ciment d'une épaisseur proche de 200 μm caractérisé par le lessivage du Ca dans les C₂S/C₃S et leur remplacement par de la silice amorphe. Il est à noter l'augmentation de la quantité absolue de Si dans ces phases amorphes par comparaison aux C₂S/C₃S initiaux. L'enrichissement en carbone est probablement induit par la résine epoxy. Le chlore semble s'incorporer dans les auréoles d'hydratation des C₂S au-delà de la zone carbonatée, tandis que le Na et le K, à l'inverse, semblent se concentrer dans la zone carbonatée du ciment. Le Mg et le S paraissent être moins concentrés dans la zone carbonatée.

La cartographie du ciment à proximité de l'interface ciment/argilite révèle également un front de carbonatation des CSH associé à un appauvrissement des C_2S/C_3S en calcium et donc leur transformation vraisemblable en silice hydratée (Figure 82). L'épaisseur de ce front est toutefois plus faible, elle est en effet proche de 100-150 μm . Là encore, le chlore semble se concentrer dans l'auréole d'hydratation des CSH à proximité des C_2S/C_3S . A proximité de l'interface, il semble que le magnésium et le soufre aient subi un léger appauvrissement.

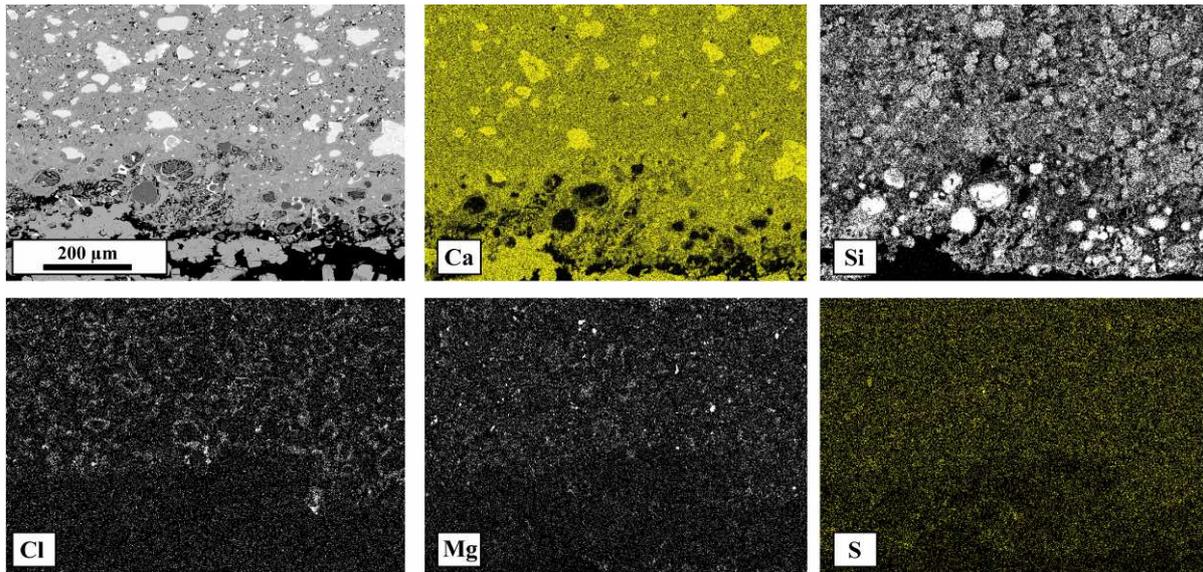


Figure 82 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 4 issu de l'expérience SAND1aq. Les éléments Ca, Si, Cl, Mg et S ont été cartographiés

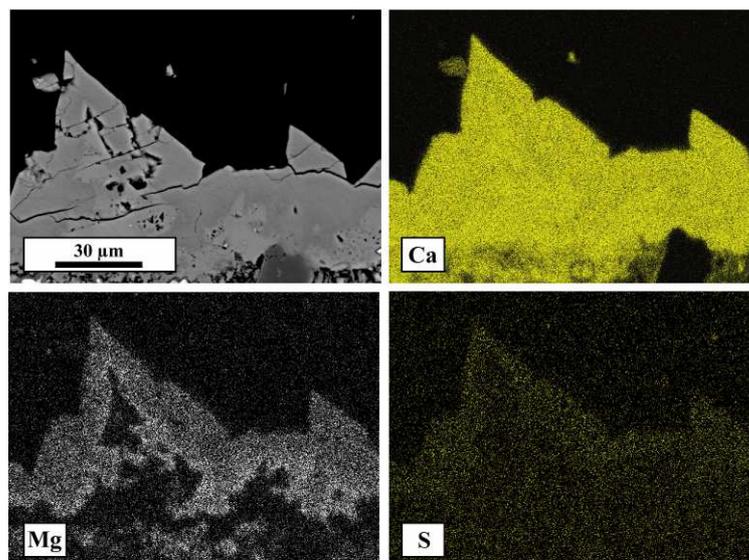


Figure 83 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage (BSE) sur les cristaux de carbonates néoformés à l'interface ciment/argilite de l'échantillon 4 vieilli en présence de CO_2 et issu de l'expérience SAND1aq. Les éléments Ca, Mg et S ont été cartographiés

Une cartographie à plus fort grossissement des cristaux de carbonates de calcium identifiés dans la fracture qui prend place à l'interface ciment/argilite révèle que la zonation observée précédemment est due à des variations de concentrations en magnésium, et dans une moindre mesure en soufre, qui se concentrent en bordure de cristal (Figure 83).

Diffraction des Rayons X (DRX)

Une étude en DRX (roche totale) a été menée sur des fragments de ciment et d'argilite sains et vieillis en présence de N_2 ou de CO_2 (Figure 85). Les diffractogrammes révèlent la disparition de l'ettringite dans le ciment dès la cure (et donc dans les échantillons vieillis à l'azote et au dioxyde de carbone) ainsi qu'une diminution de l'intensité du pic de C_2S/C_3S . Concernant l'argilite, la grande similitude des diffractogrammes indique, là aussi, un impact faible du vieillissement sur les phases qui la composent. Il est important de souligner qu'avec ce type d'analyse, les phases dont la proportion est inférieure à 5% de la roche totale ne sont pas visibles, expliquant l'absence des phases carbonatées néoformées.

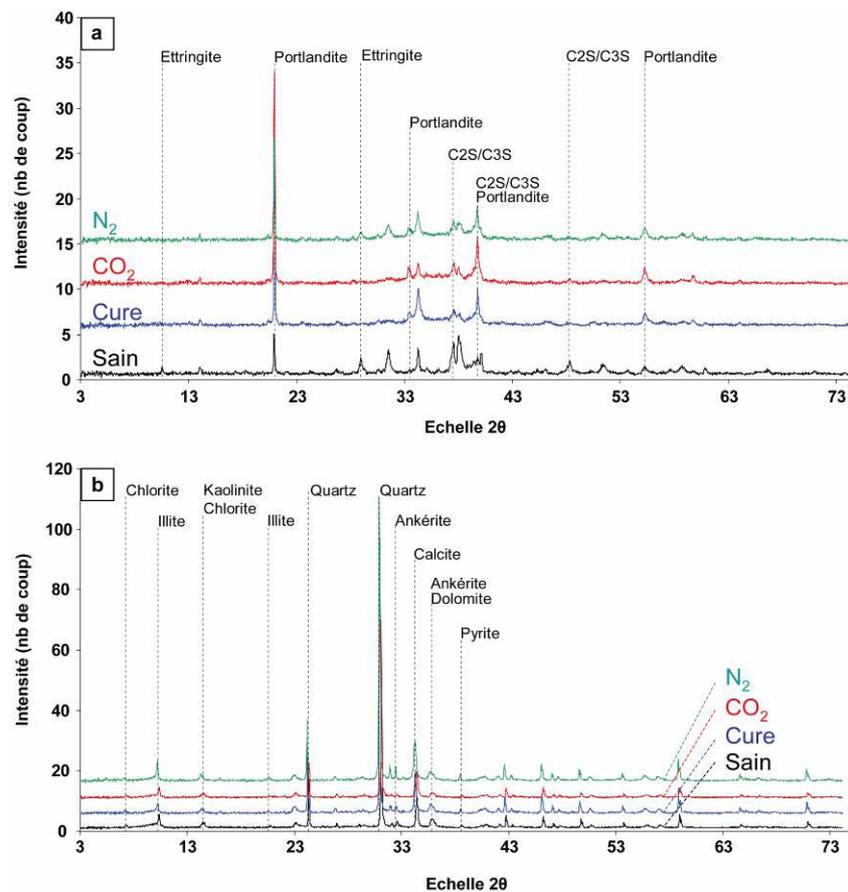


Figure 84 : Diffractogrammes réalisés sur les échantillons issus de l'expérience SAND1aq. a) diffractogramme du ciment selon différentes conditions (sain, après cure, vieillis au N_2 et au CO_2) ; b) diffractogramme de l'argilite COX selon différentes conditions (sain, après cure, vieillis au N_2 et au CO_2)

3.4.2. Expériences SAND1sec

Cette expérience a été réalisée en l'absence de solution et sous une atmosphère de N_2 ou de CO_2 . Les échantillons ont été vieillis pendant 1 mois à une température de $80^\circ C$ et une pression proche de 100 bar.

Suivi P et T

Les pressions et les températures ont été enregistrées tout au long de l'expérience (Figure 85). En ce qui concerne l'expérience à l'azote, la pression initiale de 108 bar diminue très rapidement (en moins de 15 minutes) jusqu'à atteindre un équilibre situé à 107 bar et ce, jusqu'à la dépressurisation du système qui intervient environ 835 heures après l'injection. Pendant toute la durée de l'expérience, la température est stable à environ $80^\circ C$. Quelques petites variations de la pression (± 1 bar) et de la température ($\pm 1^\circ C$) sont visibles et sont provoquées par les changements de températures de la pièce lors des cycles jour/nuit.

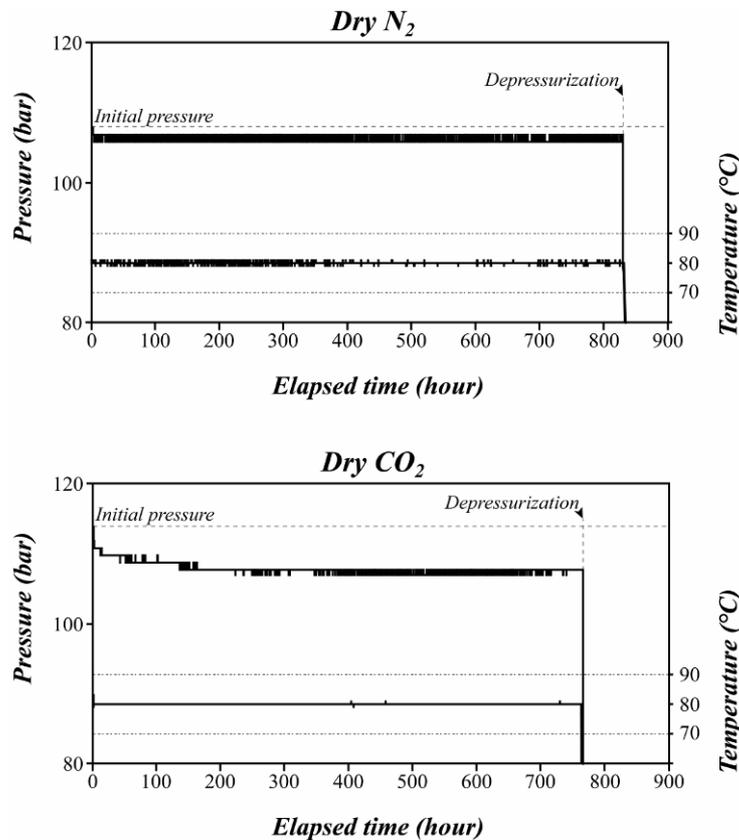


Figure 85 : Evolution des pressions et températures enregistrées selon un pas de 3 minutes au cours des expériences SAND1aq

Concernant l'expérience réalisée en présence de CO₂, la pression initiale de 114 bar diminue dans un premier temps selon une vitesse de 0,2 bar.h⁻¹ jusqu'à atteindre la valeur de 110 bar 20 heures après l'injection. Dans un second temps, la pression diminue moins rapidement (selon une vitesse de 0,01 bar.h⁻¹) pour atteindre la valeur de 108 bar environ 170 heures après l'injection. Par la suite, le système semble avoir atteint un équilibre et la pression de 108 bar est stable jusqu'à la dépressurisation du système, qui intervient 763 heures après l'injection. La température est relativement stable autour de 80°C pendant toute la durée de l'expérience. Quelques variations sont visibles au niveau de la pression (± 1 bar) et de la température ($\pm 1^\circ\text{C}$) et sont dues aux différences de température liées aux cycles jour/nuit.

Bilan de masse

La réalisation d'un bilan de masse permet d'appréhender le degré d'altération des échantillons. Les masses ont été mesurées 24 heures après séchage à température ambiante à l'issue de la préparation des échantillons pour les pesées initiales et à l'issue de l'expérience pour les pesées finales (Tableau 18).

Expérience	Ech.	Gaz	Milieu	Acier	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Bilan (g)	Bilan (%)
N ₂ sec	8	N ₂	Sec		33,44	33,04	-0,40	-1,20
	10	N ₂	Sec	X	32,89	32,24	-0,65	-1,98
CO ₂ sec	11	CO ₂	Sec		32,95	37,12	4,17	12,72
	12	CO ₂	Sec	X	31,30	33,35	2,05	6,62

Tableau 18 : Evolution des masses des échantillons vieillis au cours des expériences SAND1sec

Ce bilan de masse révèle une perte de masse des échantillons vieillis à l'azote de 1,05 g au total. Les échantillons vieillis au CO₂ présentent un gain de masse cumulé de 6,22 g.

Etude pétrographique

Une analyse pétrographique a été réalisée dans le but de mettre en évidence les transformations minéralogiques éventuelles et la conservation ou non de la cohésion de l'interface ciment/argilite. Une observation à l'échelle macroscopique des échantillons dès leur sortie de l'autoclave permet de mettre en évidence, dans le cas du vieillissement à l'azote, une légère fracturation de la gaine de ciment ainsi que le dépôt en surface de

cristaux sous la forme de paillettes (Figure 86a). Concernant l'échantillon vieilli en présence de CO_2 , le ciment apparaît jaunâtre et légèrement fracturé (Figure 86b).

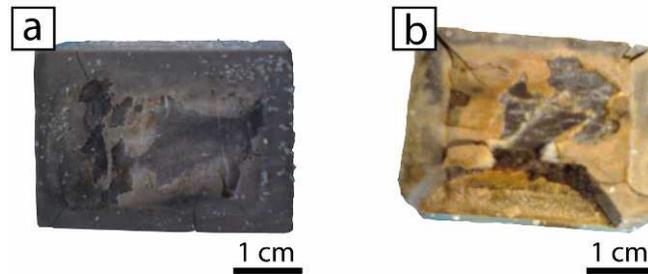


Figure 86 : Photographies à l'échelle macroscopique de l'échantillon 8 vieilli à l'azote (a) et de l'échantillon 12 vieilli au CO_2 (b) durant l'expérience SAND1sec

Des investigations plus précises ont été menées en microscopie électronique à balayage sur des sections polies. Le vieillissement à l'azote ne semble pas avoir eu d'impact sur la cohésion mécanique de l'interface (Figure 87). En effet, aucune fracturation n'apparaît entre le ciment (en haut sur l'image) et l'argilite (en bas sur l'image).

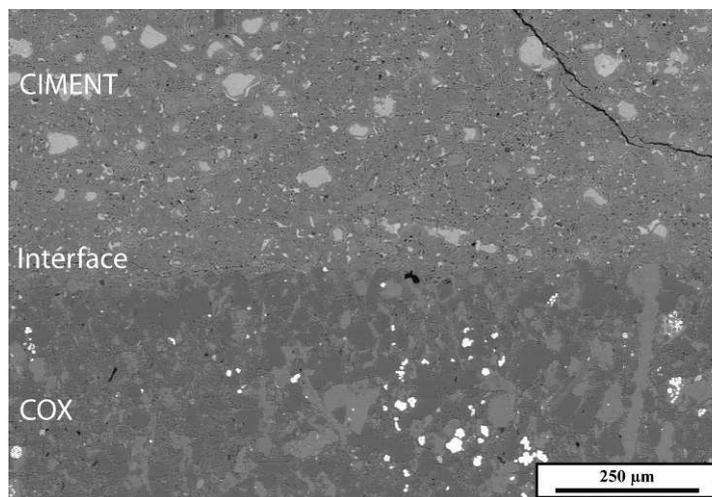


Figure 87 : Microphotographie (BSE) de l'interface ciment/argilite obtenue en microscopie électronique à partir de l'échantillon 8 vieilli en présence de N_2 et issu de l'expérience SAND1sec

En revanche, en ce qui concerne le vieillissement en présence de CO_2 , l'interface ciment/argilite apparaît fracturée et ouverte sur une épaisseur proche de $150 \mu\text{m}$. Des cristaux de carbonates se sont développés au niveau dans cette fracture et uniquement du côté du ciment (Figure 88a). Il est également possible d'observer un front de carbonatation au sein du ciment caractérisé par une densification de la matrice composée initialement de

CSH et remplacée par des carbonates de calcium ainsi que par le lessivage du calcium de certains cristaux de C_2S/C_3S qui apparaissent plus sombres car composés uniquement de silice amorphe. Ce front mesure environ 250 μm . Une fracture au niveau du ciment semble également rejoindre l'interface et est caractérisée par une carbonatation des CSH à sa proximité et sur une épaisseur d'une soixantaine de microns de part et d'autre de celle-ci. Une étude en cathodoluminescence révèle une carbonatation pluri-phasique de l'échantillon (Figure 88b). En effet, plusieurs phases de différentes couleurs apparaissent dans le ciment et au sein de la fracture. Une première phase verte est localisée au niveau des cristaux qui sont présents dans la fracturation de l'interface. Elle est également présente dans la fracturation du ciment où elle semble la combler totalement. Ensuite, en se déplaçant vers le cœur du ciment, une phase brunâtre est visible sur une épaisseur de 60 μm et parallèle à l'interface. Ensuite, en se déplaçant un peu plus vers le cœur du ciment (en direction du haut de l'image), une phase rose vif est visible. Cette phase semble localisée principalement dans les CSH carbonatés et sur une épaisseur d'une centaine de microns. Une quatrième et dernière phase est visible au-delà de celle décrite précédemment et est caractérisée par une luminescence très faible.

Cette dernière phase est également parallèle à l'interface mais se prolonge en revanche le long de la fracture localisée dans le ciment (en haut à droite de l'image). L'épaisseur approximative de cette dernière phase est de 50 μm . L'argilite, en bas de l'image présente une luminescence variée correspondant à sa composition minéralogique initiale. Les grains de quartz qui la composent présentent une luminescence bleutée, tandis que les carbonates ont une luminescence plutôt vers le rouge. Ces observations révèlent une altération complexe des échantillons, et principalement localisée au niveau du ciment.

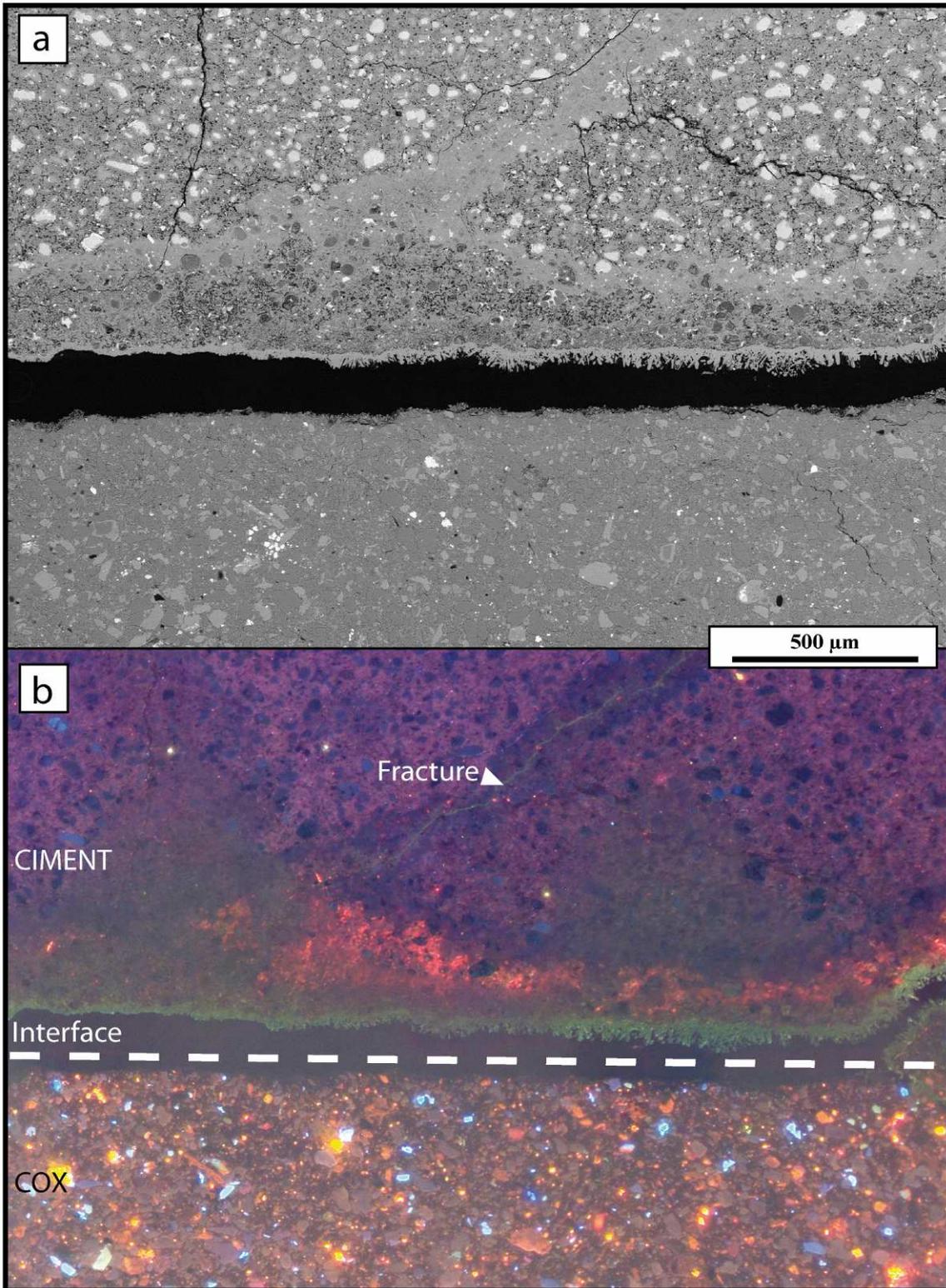


Figure 88 : Microphotographies de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 12 issu de l'expérience SAND1sec et vieilli en présence de CO₂. a) microphotographie obtenue par MEB ; b) microphotographie obtenue à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence

Des observations similaires ont été réalisées au sein du ciment et le long d'une fracture qui le parcourt (Figure 89). Cette fracture longe l'interface ciment/argilite et traverse la gaine de ciment. Les observations au MEB mettent en évidence la présence de cristaux dans la fracture qui peuvent être jointifs là où la fracture est peu ouverte (Figure 89a). Elle permet également de visualiser un front de carbonatation caractérisé par le remplacement des CSH par des carbonates associés au lessivage du calcium de certains cristaux de C_2S/C_3S qui apparaissent donc plus sombres car composés de silice amorphe. Ce front présente la particularité d'être plus épais à proximité de l'interface ciment/argilite (en bas à gauche sur l'image) où il mesure quasiment 1 mm, tandis qu'il s'affine parallèlement à la fracture et à mesure qu'il s'approche du bord externe du ciment (interface ciment/milieu extérieur). Au final, là où la fracture est peu ouverte, ce front ne mesure plus que 150 μm de part et d'autre de celle-ci. La cathodoluminescence met en évidence une carbonatation pluri-phasique (Figure 89b). Depuis le centre de la fracture vers le cœur du ciment, quatre phases peuvent être décrites. La première est une phase composée de cristaux de carbonates présentant une luminescence verte et localisée dans la fracture. Son épaisseur semble variable mais elle apparaît plus épaisse lorsqu'elle est éloignée de l'interface ciment/argilite (en bas sur l'image). La seconde phase, en s'éloignant de la fracture, est une phase brunâtre, qui semble localisée au niveau des CSH carbonatés et dont l'épaisseur varie en fonction de la proximité avec l'interface. Là où elle est le plus proche de l'interface, cette phase peut mesurer jusqu'à 550 μm . Toujours en s'éloignant de la fracture, une troisième phase peut être décrite, présentant une luminescence rose vif, localisée parallèlement à la fracture au niveau des CSH carbonatés et dont l'épaisseur est également variable en fonction de sa proximité avec l'interface ciment/argilite. Au plus proche de l'interface, cette phase peut mesurer jusqu'à 300 μm . La dernière phase est plus difficilement perceptible, elle correspond à une phase dont la luminescence est proche mais plus sombre que celle du reste du ciment qui présente une luminescence bleutée. Cette dernière phase, localisée parallèlement à l'interface et à la suite de la phase rose vif décrite précédemment, présente une luminescence bleue/noire. Son épaisseur est très variable mais elle peut localement atteindre 80 μm .

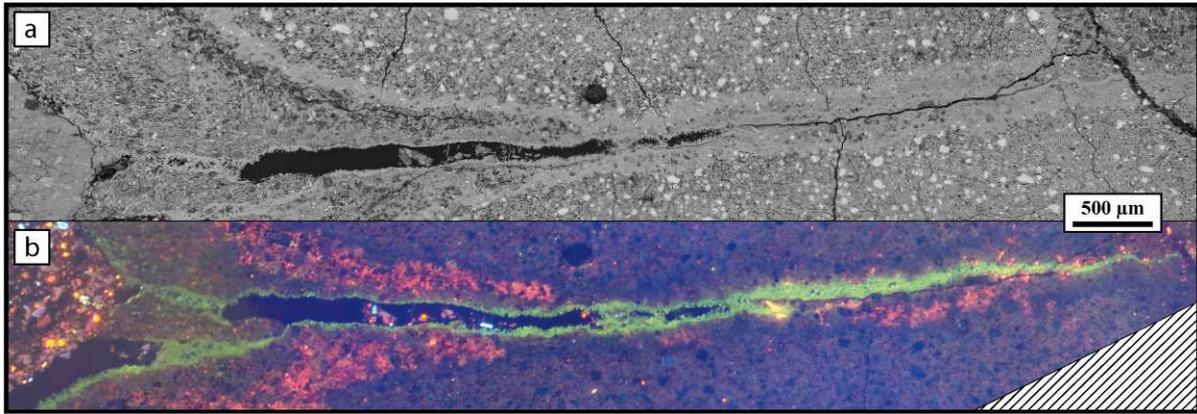


Figure 89 : Microphotographies d'une fracture parcourant la gaine de ciment de l'échantillon 12 issu de l'expérience SAND1sec et vieilli en présence de CO₂. a) microphotographie obtenue par MEB ; b) microphotographie obtenue à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence

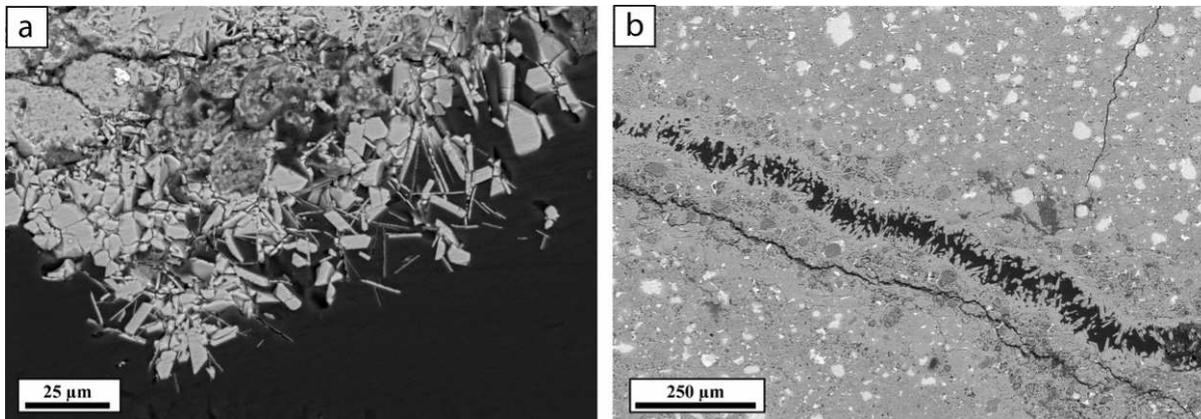


Figure 90 : Microphotographies obtenues au MEB sur une section polie de l'échantillon 12 issu de l'expérience SAND1sec. a) détail des cristaux localisés au niveau de l'interface ciment/argilite ; b) détail des cristaux localisés au niveau d'une fracture parcourant la gaine de ciment

Une observation détaillée des cristaux composant la frange observée au niveau de l'interface (Figure 90a), et au niveau des fractures parcourant la gaine de ciment (Figure 90b) révèle que ceux-ci se présentent sous la forme de baguettes de carbonates de petite taille (variable entre 10 et 25 µm de longueur).

L'observation de l'interface ciment/milieu extérieur est importante car à cet endroit, il est admis que le ciment a été en contact avec le CO₂ durant la totalité de l'expérimentation. En cathodoluminescence, cette observation révèle certaines phases identifiées précédemment (Figure 91). Ainsi, une phase présentant une luminescence verte et de très faible épaisseur est visible à la surface du ciment (à gauche de l'image). En s'approchant du cœur de l'échantillon (en direction de la droite de l'image), une seconde phase, présentant une luminescence brune/verte est visible. Cette phase est parallèle au bord de l'échantillon et mesure environ 250 µm d'épaisseur. Elle est suivie par une phase rose vif, également

parallèle au bord de l'échantillon et qui mesure environ 700 μm . Cette phase est localisée au niveau de la matrice CSH du ciment. Le reste du ciment présente une luminescence bleutée/violette.

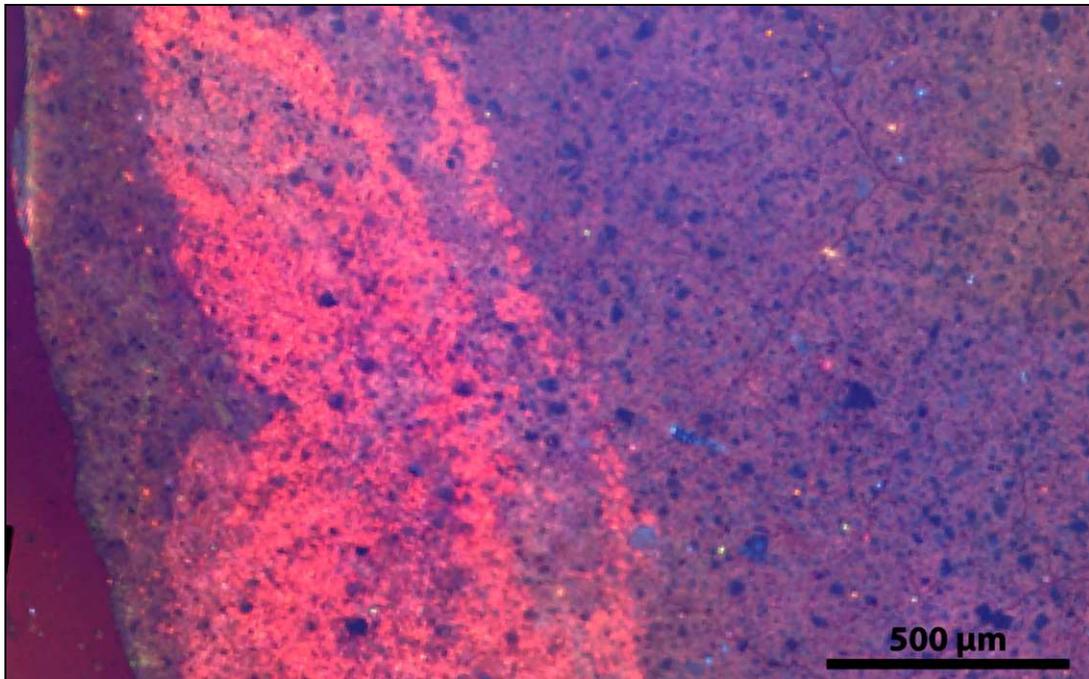


Figure 91 : Microphotographie obtenue en microscopie optique à cathodoluminescence de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 12 issu de l'expérience SAND1sec et vieilli en présence de CO_2

3.4.3. Expérience SAND2

Cette expérience a été réalisée dans un autoclave d'une plus grande contenance que celui utilisé pour les expériences SAND1aq et SAND1sec, permettant ainsi d'augmenter le ratio W/R (proche de 12). Cette expérience a été réalisée en présence d'une solution salée à 30 g.L^{-1} de NaCl et sous une atmosphère de CO_2 . L'expérience SAND2 a duré 56 jours sous une pression d'environ 100 bar et une température d'environ 80°C.

Suivi P et T

La pression et la température ont été enregistrées tout au long de l'expérience (Figure 92). Les prélèvements fluides réalisés durant l'expérience provoquant une baisse de pression non négligeable, celle-ci a été ajustée à plusieurs moments de l'expérience par le biais de

réinjection de CO₂ et ce afin de rester le plus proche possible de la valeur de 100 bar imposée initialement. La pression initiale de 101 bar diminue tout d'abord selon une vitesse de 0,23 bar.h⁻¹, pour atteindre une valeur de 96 bar 22 heures après l'injection initiale. Par la suite, la pression diminue plus rapidement selon une vitesse 0,06 bar.h⁻¹ pour atteindre la valeur de 93 bar environ 72 heures après l'injection initiale. Une seconde injection de gaz est alors réalisée pour ramener la pression jusqu'à une valeur de 105 bar. Immédiatement après cette seconde injection, la pression diminue à une vitesse de 0,02 bar.h⁻¹, pour atteindre 100 bar 330 heures après l'injection initiale. Par la suite, la vitesse de diminution de pression augmente et atteint des valeurs proches de 0,07 bar.h⁻¹, la pression est alors égale à 86 bar 544 heures après l'injection initiale. Un prélèvement fluide (réalisé à 330 heures et signalé par la lettre *P* sur le graphique) est probablement à l'origine de la diminution plus importante de pression à cet endroit. Enfin, dans un troisième temps, la pression continue de décroître mais selon des vitesses plus faibles. En effet, la pression atteint 83 bar environ 690 heures après l'injection initiale (vitesse proche de 0,02 bar.h⁻¹). Une injection de CO₂ est alors réalisée provoquant ainsi une augmentation de pression jusqu'à 105 bar. Ensuite, la pression diminue selon une vitesse proche de 0,01 bar.h⁻¹ pour atteindre la valeur de 100 bar avant la dépressurisation totale. La dépressurisation intervient environ 1370 heures après l'injection initiale. La température, quant à elle, est relativement stable autour de 80°C pendant toute la durée de l'expérience.

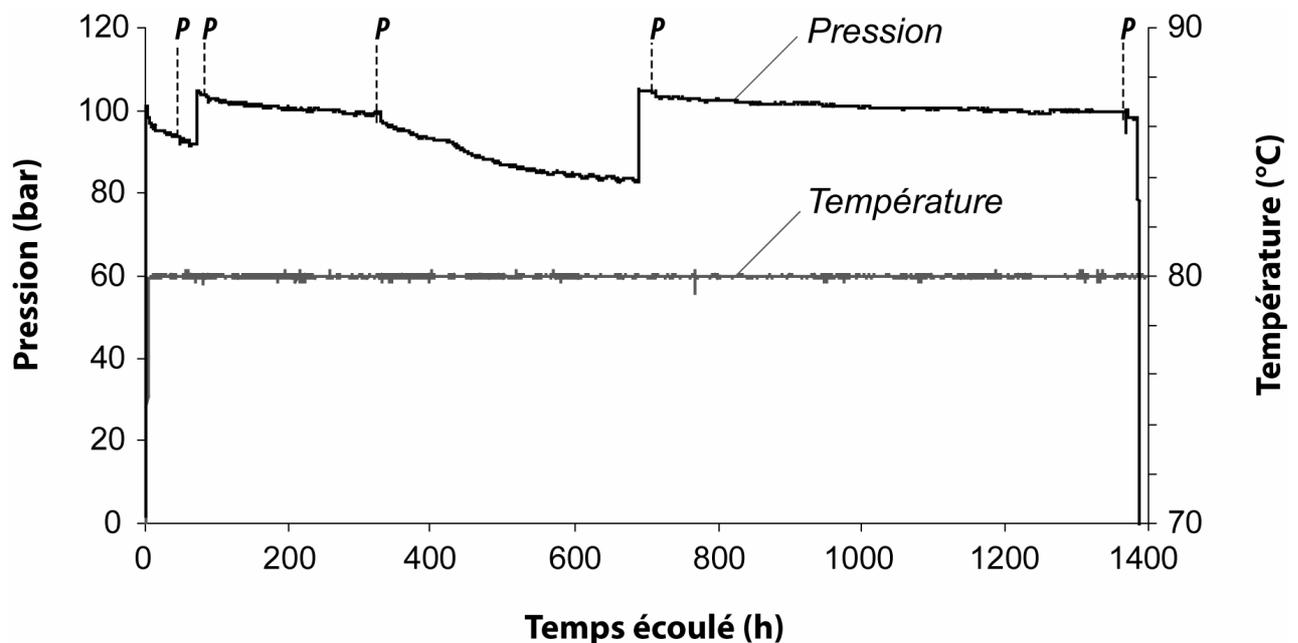


Figure 92 : Evolution des pressions et températures enregistrées selon un pas de 3 minutes au cours de l'expérience SAND2. La lettre P correspond aux prélèvements de fluides

Bilan de masse

Un bilan de masse a été réalisé en pesant les échantillons avant et après expérimentation (après un séchage de 24 h à température ambiante). Le bilan de masse permet d'appréhender le degré de carbonatation du système (Tableau 19). Cette analyse révèle que l'échantillon 1, à l'issue de la cure, présente une augmentation de masse proche de 1,36%, ce qui correspond à un gain de 0,44 g par rapport à l'échantillon initial (d'une masse d'environ 32,4 g).

Ech.	Conditions	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Bilan (g)	Bilan (%)
1	Cure N ₂	32,37	32,81	0,44	1,36
2	Vieill. CO ₂	30,43	32,75	2,32	7,62
3	Vieill. CO ₂	30,83	33,43	2,6	8,43
4	Vieill. CO ₂	31,23	33,28	2,05	6,56

Tableau 19 : Evolution des masses des échantillons vieillis au cours de l'expérience SAND2

Les échantillons vieillis en présence de CO₂ présentent, quant à eux un gain de masse total de 6,97 g, soit 7,5% de la masse initiale totale (échantillons 2, 3 et 4).

Pétrographie

Une analyse pétrographique a été menée dans le but de qualifier les changements minéralogiques éventuels, mais également pour investiguer la cohésion et la réactivité de l'interface ciment/argilite. Une observation à l'échelle macroscopique montre une bonne cohésion générale des échantillons 1 et 3 respectivement témoin de la cure et vieilli au CO₂ (Figure 93). La base de l'échantillon 1 présente un ciment plus sombre sur le dessus, et sur une épaisseur de quelques millimètres (Figure 93a). La base de l'échantillon 3 (coté sur lequel l'échantillon repose dans l'autoclave) est marquée par un tapis cristallin blanchâtre aplani en périphérie et composé de cristaux automorphes au centre de la face (Figure 93b).

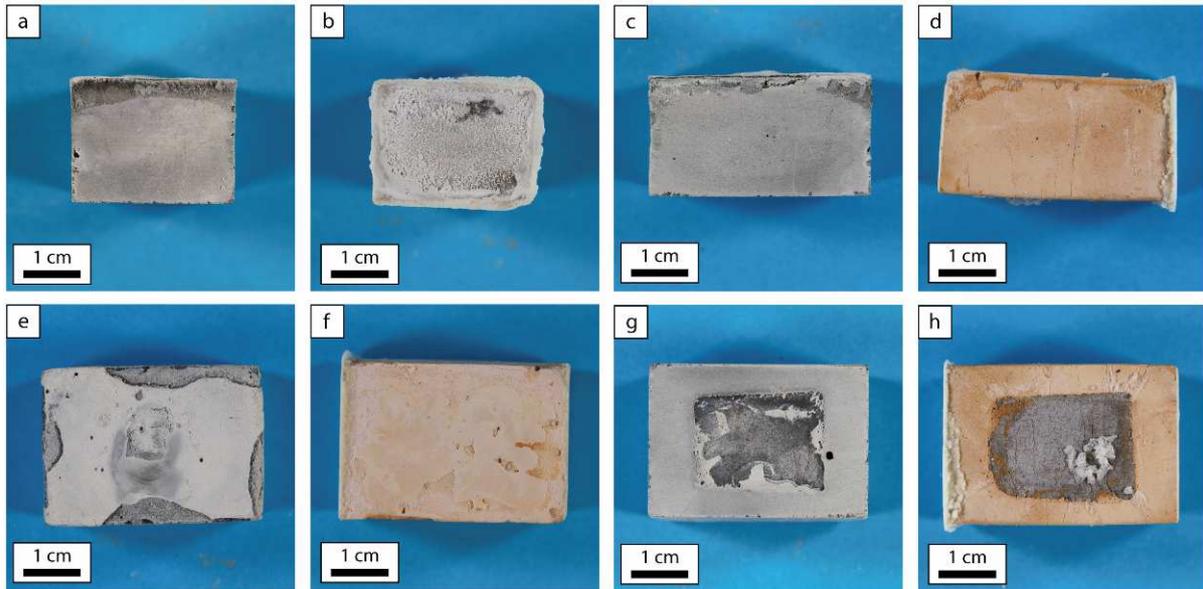


Figure 93 : Photographies à l'échelle macroscopique des échantillons 1 (témoin de la cure) et 3 (vieillissement au CO₂) issus de l'expérience SAND2. a) Partie inférieure de l'échantillon 1; b) Partie inférieure de l'échantillon 3; c) Tranche droite de l'échantillon 1; d) Tranche droite de l'échantillon 3; e) Partie arrière de l'échantillon 1; f) Partie arrière de l'échantillon 3; g) Partie avant de l'échantillon 1; h) Partie avant de l'échantillon 3

La tranche de l'échantillon 1 présente, là aussi, un ciment d'une partie plus sombre sur une épaisseur de quelques millimètres, tandis que le reste du ciment présente un aspect proche de l'état initial (Figure 93c). La tranche de l'échantillon 3 présente, quant à elle, un ciment de couleur orangée, avec une partie plus sombre sur une largeur de quelques millimètres sur le haut de l'échantillon. Le ciment est légèrement fracturé (Figure 93d). La partie arrière de l'échantillon 1 présente une croûte très fine, qui est manquante par endroit révélant ainsi un ciment sombre (Figure 93e). Au niveau de l'échantillon 3, cette croûte apparaît plus jaune/orangée (Figure 93f). La partie avant de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 1, composée de la gaine de ciment en périphérie et de l'argilite au centre, semble relativement bien préservée (Figure 93g). En revanche, en ce qui concerne l'échantillon 3, la partie avant semble plus altérée. En effet, le ciment y est orangé, et un dépôt cristallin de couleur blanche de quasiment 1 cm de largeur apparaît sur l'argilite (Figure 93h).

Une étude à plus fort grossissement réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage permet de détailler ces différentes observations. De nombreuses morphologies de carbonates ont été observées. La plus répandue sur la surface de l'échantillon est un tapis aragonitique composé de cristaux d'assez grande taille (environ 100 μm de longueur) et recouvrant la majeure partie de l'échantillon (Figure 94a). Il est toutefois possible d'observer des endroits où ces cristaux sont moins développés et de plus petite taille (Figure 94b). L'aragonite croît en amas qui prennent la forme de "fleurs" (Figure 94c). Un détail sur un cristal composant l'un de ces amas montre que la surface peut être localement rugueuse et

présenter des puits de corrosion (Figure 94d). Des amas de 300 μm composés de calcites trigonales (Jones & Renaut, 1996) d'une taille proche de 100 μm ont également pu être observés (Figure 94e). Ces calcites peuvent également présenter des traces d'altération (Figure 94f). Certains de ces cristaux de calcites trigonale présentent des traces de croissances (Figure 95a). Une observation à un plus fort grossissement de cette surface met en évidence la croissance de cristaux de carbonates de plus petite taille (Figure 95b). La base de l'échantillon (en contact avec l'autoclave) présente un encroutement carbonaté qui recouvre la totalité de la surface et des vacuoles colmatées par des cristaux d'aragonite (Figure 95c). Cet encroutement est composé de micrites sub-arrondies de taille infra-micrométrique (Figure 95d). Aux endroits où l'échantillon était en contact avec l'autoclave, l'encroutement présente un aspect plus lisse et quelques cristaux d'aragonite en parsèment la surface (Figure 95e). Plus rarement, il est possible d'observer des cristaux de carbonate de grande taille (jusqu'à 500 μm) et mal cristallisés (Figure 95f). D'autres cristaux ont également été observés, mais en proportion moindre. Il s'agit de cristaux fibreux, creux ou pleins (respectivement Figure 96a et Figure 96b), et composés majoritairement de calcium, et avec des proportions plus faibles de silicium, d'aluminium et de fer.

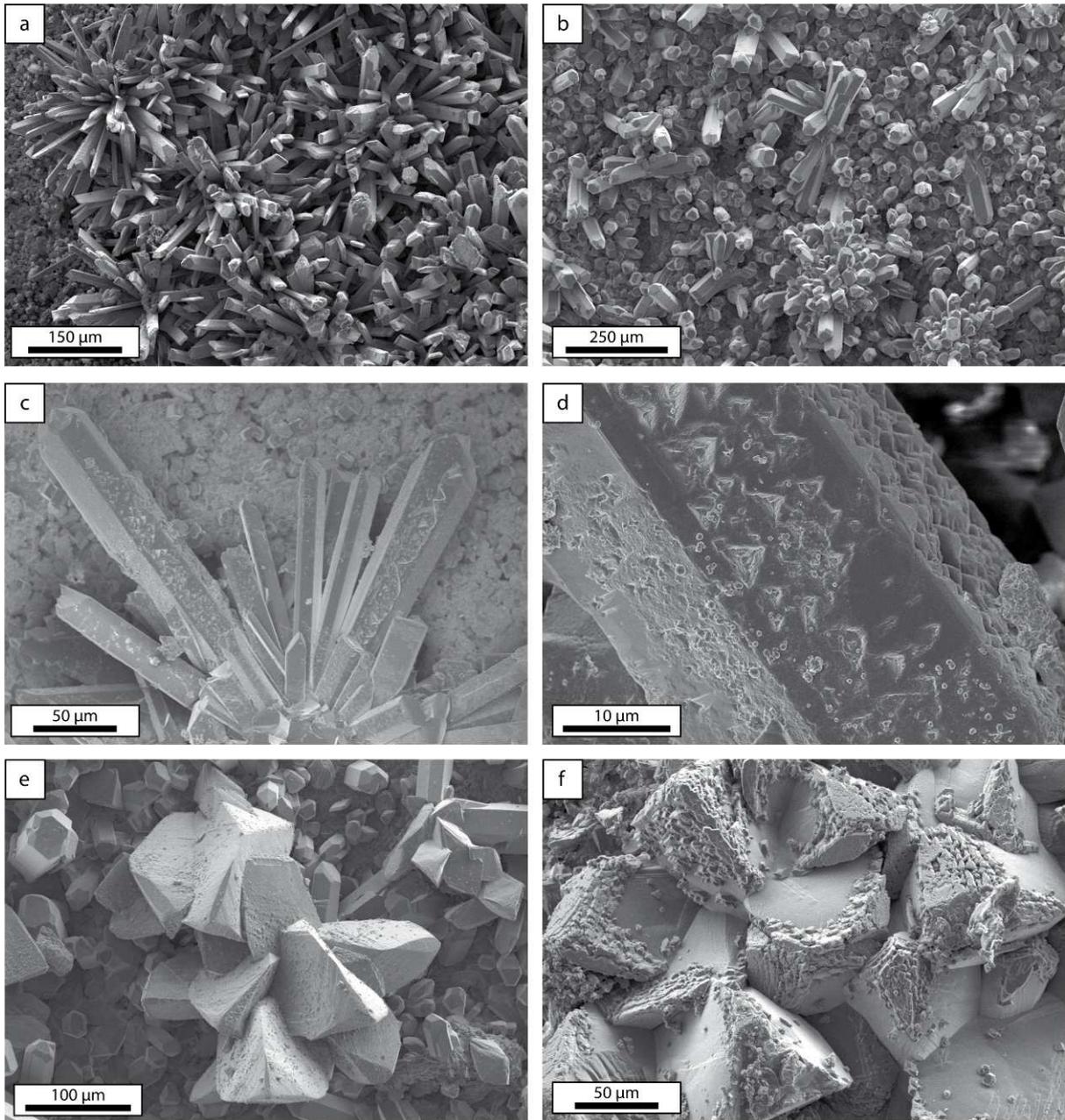


Figure 94 : Microphotographies obtenues en microscopie électronique à balayage sur l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND2. a) Dépôt aragonitique bien développé sur la surface de l'échantillon ; b) dépôt composé de cristaux d'aragonite dont certains sont bien développés et d'autres en cours de croissance ; c) Détail d'une "fleur" d'aragonite ; d) Détail de la surface d'un cristal d'aragonite présentant une surface rugueuse ; e) Amas de calcites trigonales ; f) Amas de calcites trigonales altérées

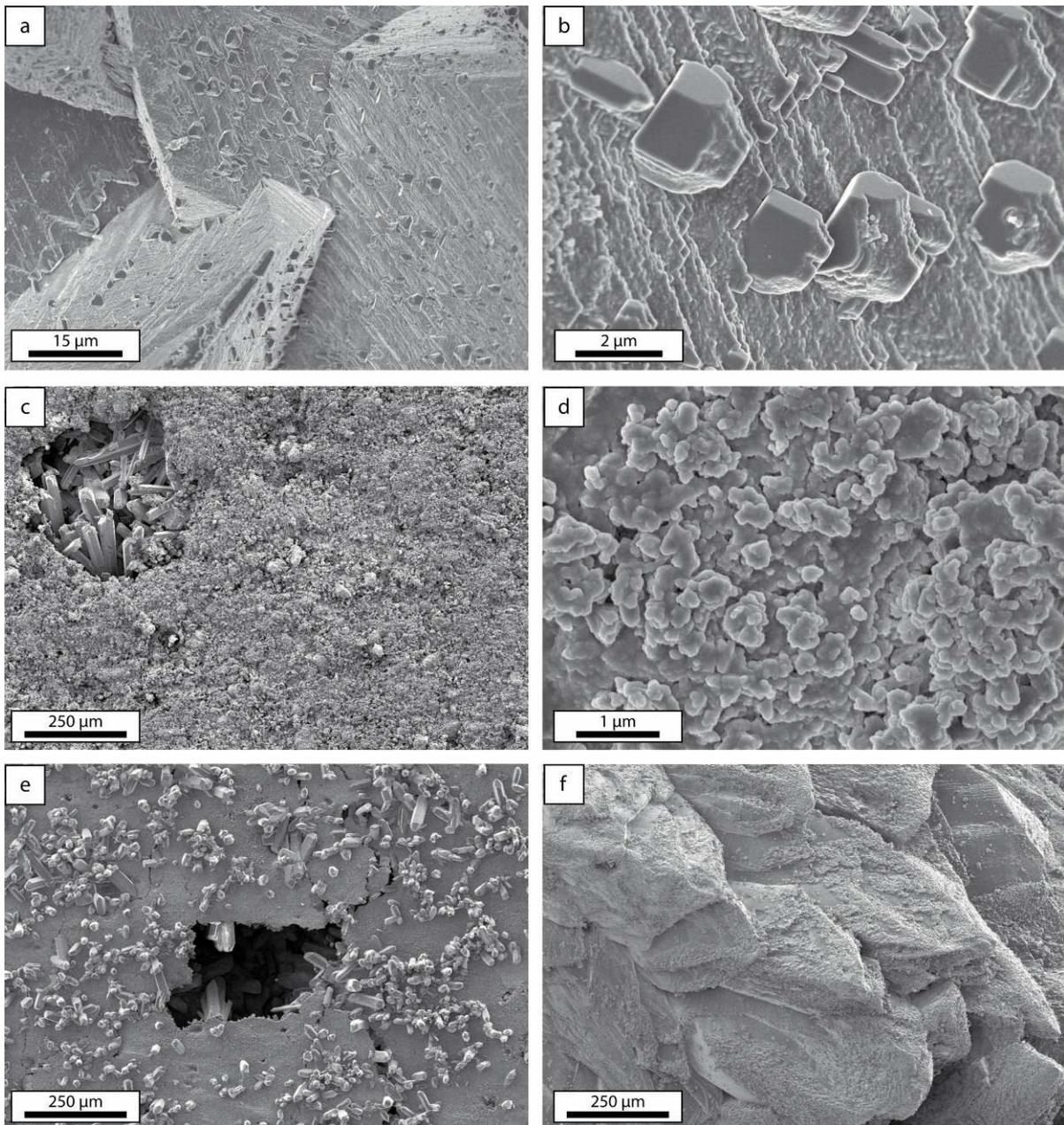


Figure 95 : Microphotographies obtenues en microscopie électronique à balayage sur l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND2. a) Développement micritique sur des cristaux de calcites trigonales ; b) Détail des cristaux de micrite croissant sur des calcites trigonales ; c) Croûte micritique sur la surface de l'échantillon. Une vacuole est remplie par des cristaux d'aragonite en haut à gauche de cette image ; d) Détail de l'encroûtement micritique composé par des cristaux de micrite sub-arrondis ; e) L'encroûtement micritique présente un aspect plus lisse aux endroits de contact entre l'autoclave et l'échantillon ; f) Cristaux de carbonates de grande taille

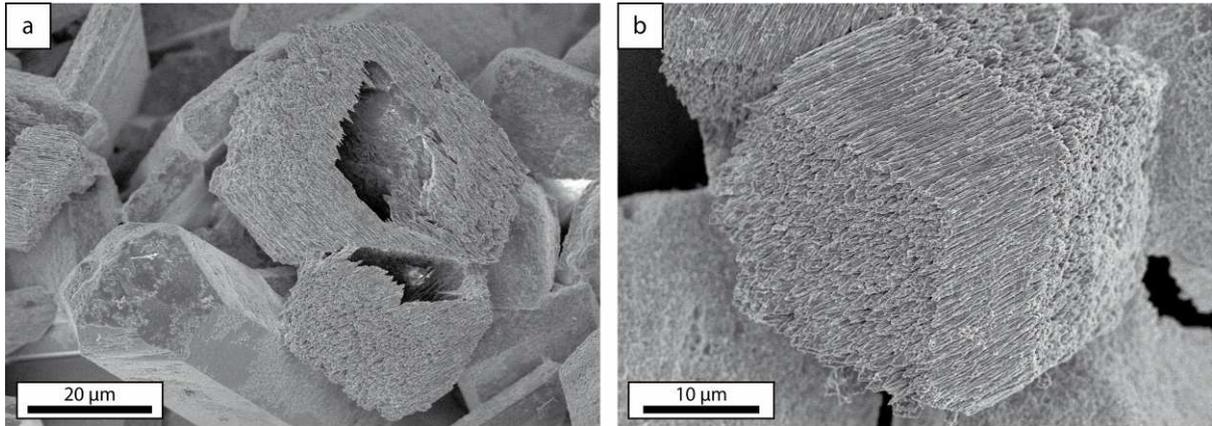


Figure 96 : Microphotographies obtenues en microscopie électronique à balayage sur l'échantillon 2 issu de l'expérience SAND2. a) Cristaux fibreux et creux composés majoritairement de calcium et en proportion moindre de silicium, aluminium et fer ; b) Cristal fibreux plein

L'observation de l'interface ciment/argilite sur des sections polies permet de mettre en évidence une relative cohésion de l'ensemble. Que ce soit pour l'échantillon 1 (témoin de la cure), ou l'échantillon 4 (vieilli au CO₂), une légère fracturation apparaît à l'interface, mais son ouverture modérée et l'absence de cristallisations secondaire suggère l'apparition de celle-ci lors de la confection de la surface polie, réalisée en l'absence de résine époxy (Figure 97).

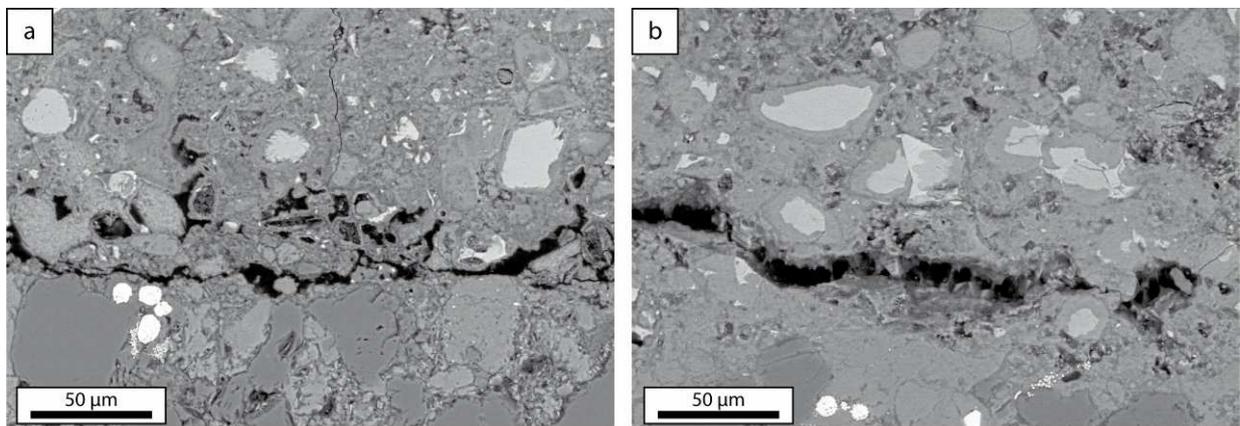


Figure 97 : Microphotographies obtenues en microscopie électronique à balayage de l'interface ciment/argilite sur des sections polies des échantillons issus de l'expérience SAND2. a) Interface ciment/argilite de l'échantillon 1 (témoin de la cure) ; b) Interface ciment/argilite de l'échantillon 4 (vieilli au CO₂)

Analyses élémentaires

Les cartographies aux rayons X réalisées à l'aide du MEB permettent de mettre en évidence la composition élémentaire d'un échantillon dans une zone d'intérêt. Une cartographie de l'interface ciment/milieu extérieur a été réalisée sur les échantillons 1 et 4 (respectivement

témoin de la cure et vieilli au CO_2). En ce qui concerne l'échantillon 1, les éléments Ca, Si, Na et S sont distribués de manière homogène, sans tendance particulière. Les phases $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ apparaissent enrichies en calcium et silicium vis-à-vis de la matrice composée de CSH, mais aucun front n'est distingué dans cet échantillon (Figure 98a). En revanche, au niveau de l'échantillon 4, il est possible de voir dans un premier temps qu'une vacuole a été remplie par de l'aragonite (fort signal de Ca). En s'approchant vers le cœur de l'échantillon (vers le bas sur l'image), un front d'appauvrissement des $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ en calcium est visible. Ce front est associé à un enrichissement des mêmes phases en silicium. Ce front mesure environ $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (Figure 98b). Ce front semble également être associé à un faible enrichissement en sodium et à un léger appauvrissement en soufre.

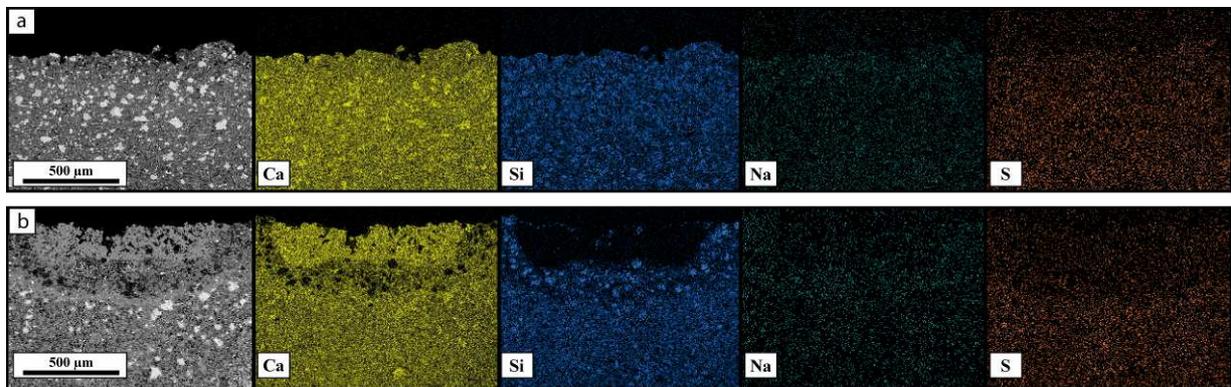


Figure 98 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/milieu extérieur des échantillons de l'expérience SAND2. Les éléments Ca, Si, Na et S ont été cartographiés. a) Cartographie élémentaire de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 1 (témoin cure) ; b) Cartographie élémentaire de l'interface ciment/milieu extérieur de l'échantillon 4 (vieillissant CO_2)

Une cartographie élémentaire réalisée au niveau de l'interface ciment/argilite des échantillons 1 et 4 (respectivement témoin de la cure et vieilli au CO_2) révèle de grandes similitudes des échantillons entre eux. Aucun de ces deux échantillons ne présente de front de carbonatation (absence d'appauvrissement des $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ en calcium et absence de patch de silice amorphe). L'étude des éléments Na et S ne montre pas de tendance particulière, hormis un léger enrichissement en Na à proximité de l'interface de l'échantillon 1. Les patches riches en soufre visibles dans l'argilite des deux échantillons correspondent à des cristaux de pyrites, présente en grande quantité dans l'argilite initiale.

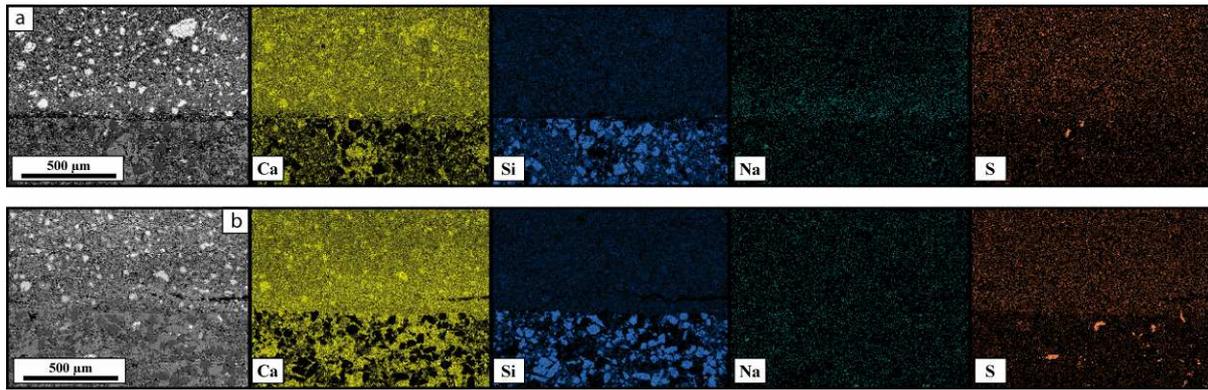


Figure 99 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage au niveau de l'interface ciment/argilite des échantillons de l'expérience SAND2. Les éléments Ca, Si, Na et S ont été cartographiés. a) Cartographie élémentaire de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 1 (témoin cure) ; b) Cartographie élémentaire de l'interface ciment/argilite de l'échantillon 4 (vieillissent CO₂)

Analyse chimique des fluides

L'analyse chimique des fluides a été réalisée sur des fluides prélevés à différents moments de l'expérience SAND2. Au total, six prélèvements ont eu lieu à la fin de la cure (temps 0), puis environ 25, 80, 330, 715 et 1370 heures après l'injection de CO₂ (Figure 100). Les mesures de pH révèlent une forte diminution au début de l'expérience. En effet, le pH passe d'une valeur de 12,1 à une valeur de 6,8 qui reste stable par la suite. Concernant l'analyse chimique, le calcium commence par augmenter fortement, en passant d'une concentration proche de 10 ppm après la cure à une concentration de 90 ppm 25 heures après l'injection de CO₂. Par la suite, la concentration en calcium augmente moins rapidement, jusqu'à atteindre la valeur de 98 ppm 330 heures après l'injection. Les deux prélèvements suivant montrent une diminution de la concentration en calcium respectivement à 85 et 66 ppm aux temps 715 h et 1370 h laissant penser à un profil de sursaturation par rapport à une phase solide calcique. Le silicium, comme le calcium, augmente rapidement dans les premières heures de l'expérience. Sa concentration de 3,5 ppm après cure augmente jusqu'à 10 ppm 25 heures après l'injection de CO₂. Puis elle continue à augmenter régulièrement jusqu'à atteindre une valeur de 11 ppm 80 heures après l'injection. Pour la suite de l'expérience, les prélèvements montrent une augmentation faible et linéaire et la concentration en silicium atteint son maximum de 12 ppm à la fin de l'expérience (prélèvement à 1370 heures). La concentration en magnésium suit une tendance similaire à celle du silicium. En effet, elle augmente rapidement en début d'expérience, en passant d'une concentration inférieure au seuil de détection à environ 4 ppm 80 heures après l'injection. Par la suite elle augmente faiblement et linéairement pour atteindre un maximum de près de 6 ppm à la fin de l'expérience (1370 heures après l'injection). Une légère augmentation en soufre est visible en début d'expérience, puisque sa concentration passe de 3,5 ppm à 4,3 ppm en 25 heures.

Le Fe présente une concentration initiale de 0,02 ppm. Celle-ci augmente rapidement entre les temps 25 et 80 heures, pour passer de 0,02 à 0,4 ppm. Le prélèvement à 330 heures indique ensuite une diminution notable, puisque la proportion en fer n'est plus que de 0,16 ppm. Puis, les prélèvements suivants indiquent une décroissance linéaire pour atteindre quasiment sa valeur initiale (0,03 ppm) à la fin de l'expérience. L'aluminium, dont la concentration après la cure est presque de 0,6 ppm, présente une diminution notable de sa teneur 25 heures après l'injection de CO₂, puis une diminution moins marquée s'opère jusqu'à la fin de l'expérience.

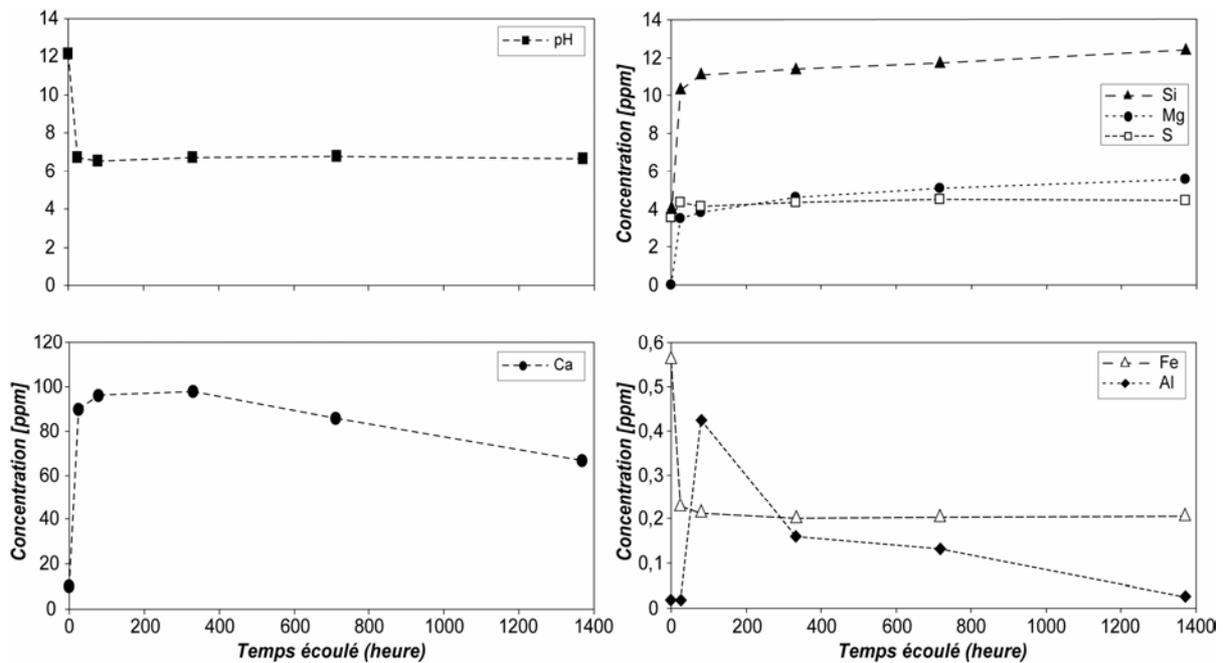


Figure 100 : Analyses chimiques des fluides et mesure du pH. Les fluides ont été échantillonnés au temps 0 (après la cure et avant l'injection de CO₂), ainsi qu'aux temps 25, 80, 330, 715 et 1370 h. Les analyses chimiques ont porté sur les éléments Ca, Si, Mg, S, Fe et Al

Spectrométrie RAMAN *in situ*

Les mesures en spectrométrie RAMAN *in situ* ont été réalisées dans la phase aqueuse avec un pas de 30 min pendant les 24 premières heures qui ont suivi l'injection de CO₂. Les spectres révèlent une augmentation de l'intensité des pics du CO_{2(aq)} entre le début de l'injection et jusqu'à 5 heures après l'injection (Figure 101a). Afin de confirmer ces observations, les aires sous les pics du CO_{2(aq)} et de l'eau ont été mesurées (Figure 101b). L'évolution au cours du temps du rapport $A_{CO_{2(aq)}}/A_{H_2O_{aq}}$ présente une forte diminution en début d'expérience (jusqu'à 5 heures) puis se stabilise. Cela indique une variation des proportions en molécules d'eau et de CO₂ à proximité de la sonde. Ainsi, l'augmentation de ce rapport indique une augmentation de la proportion en CO_{2(aq)}. La calibration réalisée par

Jaudin-Caumon *et al.*, (in prep.) en eau pure permet d'estimer la quantité CO_2 à l'aide de l'équation suivante (Eq. 34) :

$$(Eq. 34) \quad nCO_2 = \left[k \cdot \frac{A_{CO_2}}{A_{H_2O}} - b \right] \times mH_2O$$

Cette équation a été déterminée dans des gammes de températures de l'ordre de 100-150°C mais ces auteurs montrent un impact relativement limité de la température. En eau pure, k est égal à $0,35301 \text{ mol.kg}^{-1}$ et b est égal à $0,01337$. La masse d'eau dans le système est égale à la masse initiale moins la masse prélevée (donnée par le Tableau 16). Les aires de $CO_{2(aq)}$ et de $H_2O_{(aq)}$ sont données par les intégrales sous les pics respectivement compris entre $1200-1450 \text{ cm}^{-1}$ et $1500-1800 \text{ cm}^{-1}$. Les quantités de CO_2 ainsi estimées sont reportées en Figure 101.

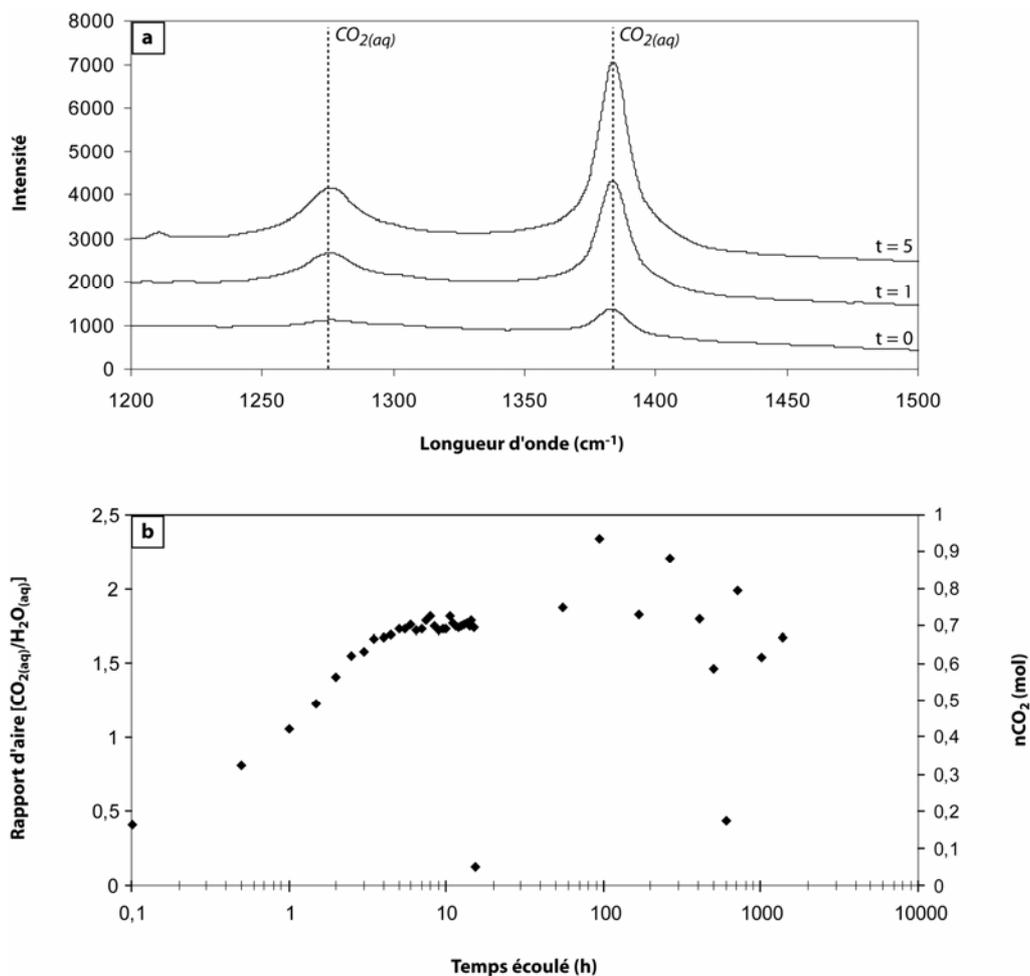
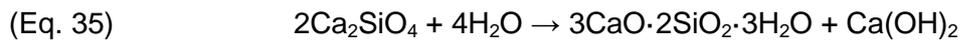


Figure 101 : a) Pics RAMAN du $CO_{2(aq)}$ après l'injection ($t=0$) et pendant les premières heures de l'expérimentation ($t=1$ et $t=5$) ; b) Evolution du rapport d'aire de la bande du CO_2 et de l'eau durant toute l'expérience SAND2 et estimation de la quantité de CO_2 associée à l'aide de l'équation de calibration donnée par Jaudin-Caumon *et al.*, in prep.

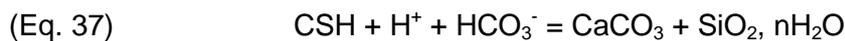
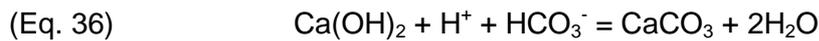
3.5. Discussion

Expériences en milieu aqueux – Généralités

Dans le cadre de cette expérience, l'hydratation du ciment et plus particulièrement des phases C_2S et C_3S conduit à la formation de portlandite et de CSH (Huet, 2005 ; Eq. 35). L'hydratation des C_2S/C_3S peut former des auréoles de CSH (Pigeon, 1981) qui peuvent capter le chlore en solution.



En présence de CO_2 , la portlandite et les CSH sont consommés pour former des carbonates (respectivement Eq. 36 et Eq. 37 ; Duguid *et al.*, 2006 ; Rimmelé *et al.*, 2008 ; Regnault *et al.*, 2009) :



La carbonatation du ciment se traduit donc par une consommation de CO_2 . Le caractère batch de cette expérience permet d'estimer la quantité de CO_2 consommée. Pour ce faire, l'hypothèse doit être faite que la diminution de pression initiale (la plus rapide) qui dure environ 1 heure dans l'expérience SAND1aq est principalement due à la solubilisation du CO_2 . Cela implique une carbonatation très faible durant ce laps de temps. Par la suite la diminution de pression est moindre suggérant ainsi une quasi saturation de la solution en $CO_{2(aq)}$. A partir de cet instant, la baisse de pression peut donc être totalement imputée à la consommation de CO_2 par la carbonatation du ciment. Les données RAMAN acquises pendant l'expérience SAND2 permettent d'argumenter cette hypothèse. En effet, en comparant l'intensité du pic de l'eau par rapport à celui du CO_2 , il est possible d'estimer relativement le degré de saturation de la solution (Figure 101). Les données acquises montrent que la saturation est atteinte en quasiment 5 heures avec une quantité de $CO_{2(aq)}$ estimée (en eau pure) comprise entre 0,7 et 0,9 mol (Jodin-Caumon *et al.*, in prep). D'après ces auteurs, la salinité a un impact négligeable sur les bandes de l'eau, permettant ainsi d'appliquer ce modèle à cette expérience. La quantité de $CO_{2(aq)}$ calculée par le modèle de Duan & Sun, (2003), (100 bar, 80°C, 30 g.L⁻¹ de NaCl) est de 0,9 mol. Ces deux méthodes donnent des valeurs très proches et permettent donc de suggérer une saturation en CO_2 environ 5 heures après le début du vieillissement. L'expérience SAND2 a été réalisée en présence de 1200 mL de solution aqueuse, soit presque dix fois le volume de solution

présent dans SAND1aq (150 mL). Le CO₂ injecté par le dessus de l'autoclave doit préalablement parcourir toute la tranche d'eau avant de pouvoir réagir avec les échantillons déposés au fond. Cela implique un intervalle de temps au court duquel le CO₂ ne peut que se dissoudre dans l'eau ou bien réagir avec les espèces dissoutes pendant la cure. Il est possible de considérer que les baisses de pressions initiales sont principalement dues à la solubilisation du CO₂. Sur 10 bar de CO₂ consommés, 8 sont attribués à sa dissolution dans l'eau, et 2 sont attribués à une consommation par carbonatation (Figure 73). En prenant en compte le volume des échantillons (2×15,30 = 30,60 cm³), le volume de solution (118 cm³) et le volume de l'autoclave (250 cm³), il est possible de calculer le volume de gaz du système (100 cm³). En considérant que la phase gazeuse est majoritairement composée de CO₂, et un volume molaire du CO₂ (80°C, 100 bar) à 38,05 cm³.mol⁻¹ (Lemmon *et al.*, 2003), il est possible de calculer le nombre de moles de CO₂ dans le système après injection (2,6 mol). Une baisse de 2% (2 bar consommé pour une pression initiale de 100 bar) signifie donc une consommation de 0,052 mol de CO₂. De plus, dans cette expérience, le bilan de masse révèle une augmentation de la masse des échantillons vieilliss en présence de CO₂ de 4,57 g. L'augmentation de la masse des échantillons vieilliss en présence de N₂ peut aider à estimer l'impact de la teneur en eau sur la pesée. En effet, un gain de masse de 1,12 g en présence de N₂ indique un gain en eau dû à l'hydratation pendant 1 mois en présence de solution. En considérant une hydratation équivalente en présence de CO₂, le gain de masse corrigé est donc de 4,57 – 1,12 = 3,45 g. La masse molaire des ions CO₃²⁻, responsable de l'augmentation de la masse par la carbonatation (le calcium étant déjà dans le système) est de 60 g.mol⁻¹ (Eq. 38).

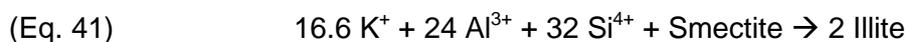
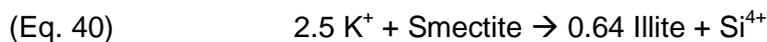


Le gain de masse correspond, dans ces conditions, à la précipitation de 0,071 mol de calcite, ce qui est proche de l'ordre de grandeur calculé pour la consommation du CO₂. Il est toutefois probable que la quantité de CO₂ consommée pendant la carbonatation du ciment ait été sous-estimée. En effet, l'hypothèse réalisée sur la quantité dissoute de CO₂ et sa consommation par la carbonatation du ciment doit être considérée avec précaution. Il est plus probable que ces deux phénomènes soient simultanés au moins pendant une partie de l'expérience. Toutefois, les valeurs calculées précédemment semblent cohérentes en première estimation.

Expériences en milieu aqueux – Pétrographie

D'un point de vue pétrographique, la carbonatation du ciment s'effectue selon un front parallèle à l'interface de contact avec la solution. En ce qui concerne le ciment, que ce soit à l'interface ciment/solution ou ciment/argilite, ou encore au niveau des fractures, la carbonatation se produit selon un schéma identique à celui décrit par Kutchko *et al.*, (2007). Ces auteurs décrivent une carbonatation selon trois fronts distincts (cf. Figure 24). Dans le cadre de cette expérience il est possible de retrouver ces trois zones. Une première zone (Z1) composée majoritairement de silice amorphe est localisée au niveau de la partie externe du ciment (en contact permanent avec la solution), puis, en se déplaçant vers l'intérieur du ciment, il est possible d'observer une zone carbonatée (Z2) et une zone où le ciment est appauvri en portlandite (Z3). Les observations réalisées au MEB et en cathodoluminescence ont permis de mettre en évidence la précipitation de plusieurs phases carbonatées distinctes (Figure 102). La phase C1 est localisée au niveau de l'interface en remplacement des carbonates initiaux de la matrice de l'argilite COX ainsi qu'en surface du ciment et dans les fractures (dans la partie la plus distale de l'interface, C1 disparaît).

Dauzères, (2010), a montré, dans le cadre de sa thèse, que la présence d'une solution interstitielle enrichie en alcalins (KOH et NaOH) dans la pâte de ciment impose une lixiviation de ces ions dans l'argilite COX. Cela provoque l'illitisation des smectites (décrite par Altaner & Ylagan, 1997). Ces auteurs proposent une réaction de dissolution/précipitation pour expliquer la transformation de smectite en illite. Toutefois, la dissolution de smectite et la précipitation d'illite peut présenter plusieurs origines (Eq. 39, Hower *et al.*, 1976 ; Eslinger *et al.*, 1988 ; Lynch, 1997; Eq. 40, Boles & Frank, 1979 ; Eq. 41, Lynch & Reynolds, 1984).



Dauzères, (2010), montre également que cette réaction provoque un relargage de silicium, de magnésium et de calcium en solution, qui peuvent être à nouveau mobilisés pour former d'autres phases minérales. Il est possible que la phase C1 (qui présente un pôle calcique et un pôle magnésien (Figure 83), soit issue au moins en partie de cette réaction d'illitisation. La luminescence rouge à jaune de la phase C1 traduit la présence respective de calcite puis de calcite magnésienne dont l'activateur est l'ion Mn^{2+} (Marshall, 1988 ; El Ali *et al.*, 1993 ; Habermann *et al.*, 2000 ; Richter *et al.*, 2003). La source de manganèse est difficile à identifier car cet élément est souvent présent sous forme de trace. Cependant, dans l'argilite utilisée, le pourcentage massique de manganèse est de 0.04% et peut donc avoir contribué

à la forte luminescence des carbonates précipités. Une seconde phase C2 localisée en remplissage de fracture et à la surface du ciment peut également être identifiée. La luminescence verte de cette phase traduit la présence d'aragonite dont l'activateur est l'ion Mn^{2+} (Marshall, 1988 ; Barbin, 2000 ; Richter *et al.*, 2003 ; Boggs & Krinsley, 2006). D'après le diagramme des phases carbonatées dans un système CaO-MgO-H₂O-CO₂ (Figure 17), la présence de C1 (Low Magnesian Calcite LMC, High Magnesian Calcite HMC) révèle un système où l'activité Ca^{2+}/Mg^{2+} est proche de 10. Plusieurs travaux font état de la présence d'aragonite en tant que précipitation secondaire. Brandvoll *et al.*, (2009), ont observé la précipitation de calcite et d'aragonite sur la partie externe de leurs échantillons de ciment lors d'expériences batchs réalisées en présence et en absence de solution salée et sous une atmosphère de CO₂ (pression de 50 bar). Duguid *et al.*, (2005), ont révélé la présence d'un assemblage calcite/aragonite/vatérite dans la partie la plus interne de la zone carbonatée de leurs échantillons de ciment vieillissés en présence d'un flux de CO₂ à des températures comprises entre 20 et 50°C. D'autres auteurs mettent en évidence des traces d'aragonite dans l'assemblage de carbonate d'un ciment vieilli en présence de CO₂ (*eg.* Sauman, 1971 ; Dunster, 1989 ; Groves *et al.*, 1990 ; Rimmelé *et al.*, 2008 ; Wigand *et al.*, 2009). Carey *et al.*, (2007), ont également observé la présence d'une phase aragonitique à l'interface ciment/shale dans leurs échantillons provenant d'un site réel de stockage de CO₂ (50°C, 180 bar).

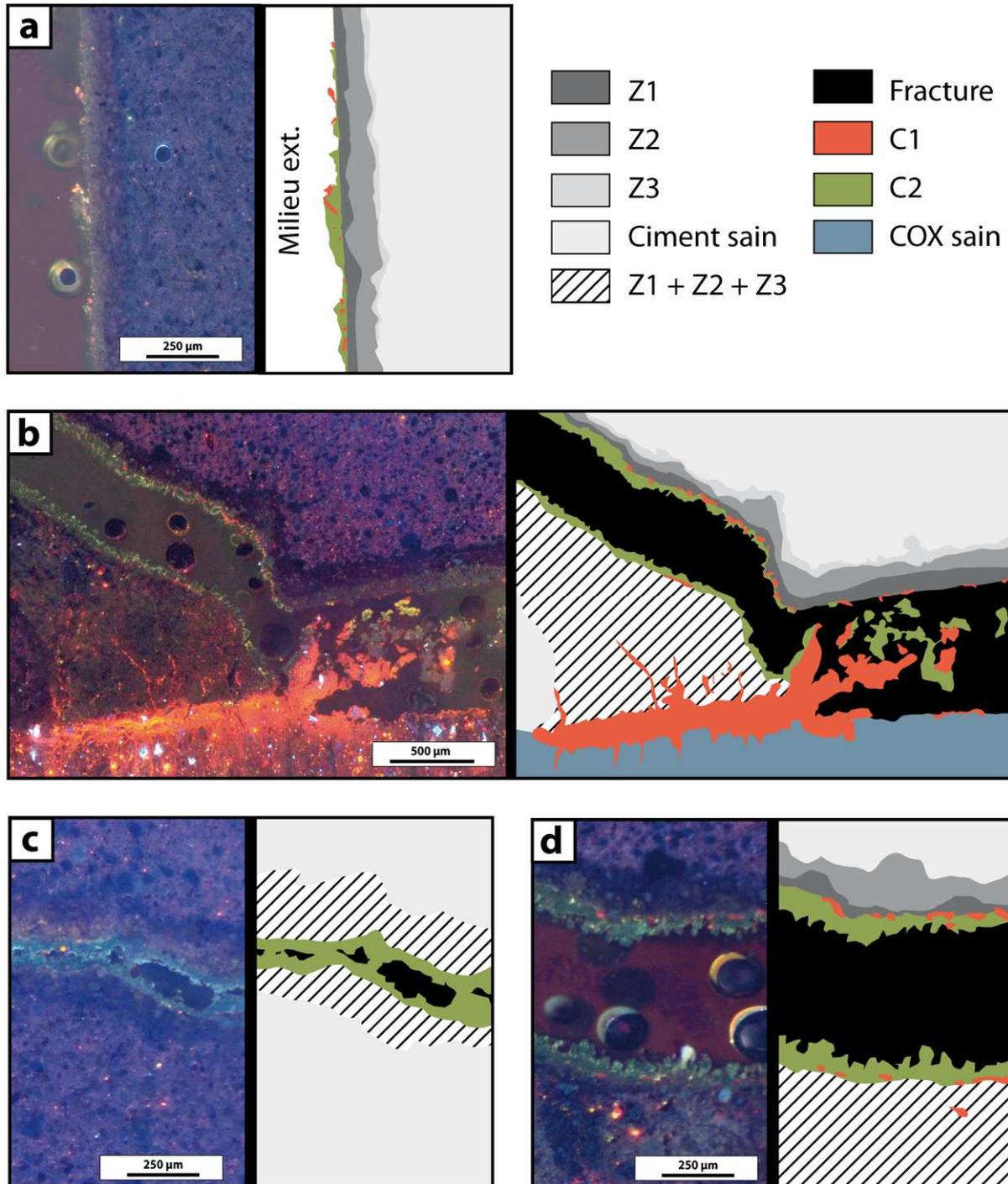


Figure 102 : Synthèse des observations pétrographiques et interprétations des différentes phases observées dans les échantillons issus de l'expérience SAND1aq (CO₂). a) Bordure du ciment en contact avec le milieu extérieur ; b) Interface ciment/argilite ; c) Fracture dans la partie externe du ciment (proximité de la bordure) ; d) Fracture dans la partie interne du ciment (proximité de l'interface ciment/argilite). Z1, Z2 et Z3 correspondent aux différentes zones d'altération du ciment. C1 et C2 correspondent aux différentes phases de carbonates néoformés

Expériences en milieu aqueux – Diagramme d'évolution

Les observations permettent également de tracer un diagramme d'évolution des échantillons en plaçant relativement l'apparition des différentes phases les unes par rapport aux autres (Figure 103). Dans cette expérience, le ciment en bordure d'échantillon commence à se carbonater dès que le CO₂ se solubilise (T0 sur le graphique). La présence initiale de drains dans l'argilite permet une mise en contact rapide du fluide enrichi en CO₂ avec l'interface ciment/COX. C'est pourquoi la carbonatation du ciment à cet endroit débute également très précocément. La carbonatation du ciment (et de l'argilite à l'interface) provoque une modification des propriétés rhéologiques à un endroit déjà initialement fragilisé. Cela se traduit par une fracturation de l'interface (T1) dans laquelle C1 va pouvoir précipiter en surface. Ce phénomène a été observé dans plusieurs travaux portant sur l'intégrité du ciment en présence de CO₂ en phase aqueuse (Andac & Glasser, 1999 ; Barlet-Gouédard *et al.*, 2007 ; Rimmelé *et al.*, 2008 ; Contraires *et al.*, 2009). Par la suite, très rapidement c'est la gaine de ciment qui va se fracturer à son tour (T2), en partant de l'interface et en direction de la bordure externe. Cela est argumenté par la présence de C1 uniquement à proximité de l'interface et par la forme biseautée de la fracture en direction de la bordure. Une modification des conditions provoque l'arrêt de la précipitation de C1 au profit de la phase aragonitique C2 qui est localisée en remplissage de fracture et en bordure d'échantillon. Certains auteurs discutent de l'impact du ratio Mg/Ca vis-à-vis de la précipitation des polymorphes carbonatés. Ainsi, un ratio Mg/Ca supérieur à 2 impose la précipitation de calcite fortement magnésienne (HMC) ou d'aragonite (Ries, 2005). De Choudens-Sánchez & Gonzales, (2009), précisent que la précipitation d'aragonite seule n'est possible qu'en présence d'un fort ratio Mg/Ca (>2) mais également en présence d'une solution dont la sursaturation en calcite n'est pas trop élevée. Plus la sursaturation en calcite est élevée, plus le ratio Mg/Ca devra être élevé pour permettre la précipitation d'aragonite seule. Dans le cadre de cette expérience, la phase C1 témoigne bien d'une part de la sursaturation en calcite du système et d'autre part de l'enrichissement en magnésium de la solution (précipitation de phases dolomitiques). A mesure que C1 précipite, la sursaturation devient plus faible et donc favorable à la précipitation d'aragonite. De plus, il est possible que la précipitation de cette phase exerce une pression supplémentaire au sein de l'échantillon provoquant la fracturation importante constatée en fin d'expérience. En effet, des auteurs montrent que les réactions de carbonatation de la portlandite conduisent à une augmentation de volume qui dépend de la phase carbonatée précipitée (Pihlajavaara, 1968 ; Vénuat, 1978 ; Houst *et al.*, 1983 ; Hilsdorf *et al.*, 1984 ; Bier *et al.*, 1987 ; Ying-Yu & Qui-Dong, 1987 ; Houst, 1992). La précipitation de vatérite provoque la plus forte augmentation de volume (19%). La calcite provoque une augmentation de volume plus faible (12%), tandis

que l'aragonite provoque une augmentation de volume modérée (3%). Cet effet sera d'autant plus important que le cristal sera de grande taille, que le degré de sursaturation de la solution sera élevé et que les faces du cristal présenteront un contact important avec la solution (Steiger, 2005a ; Steiger, 2005b).

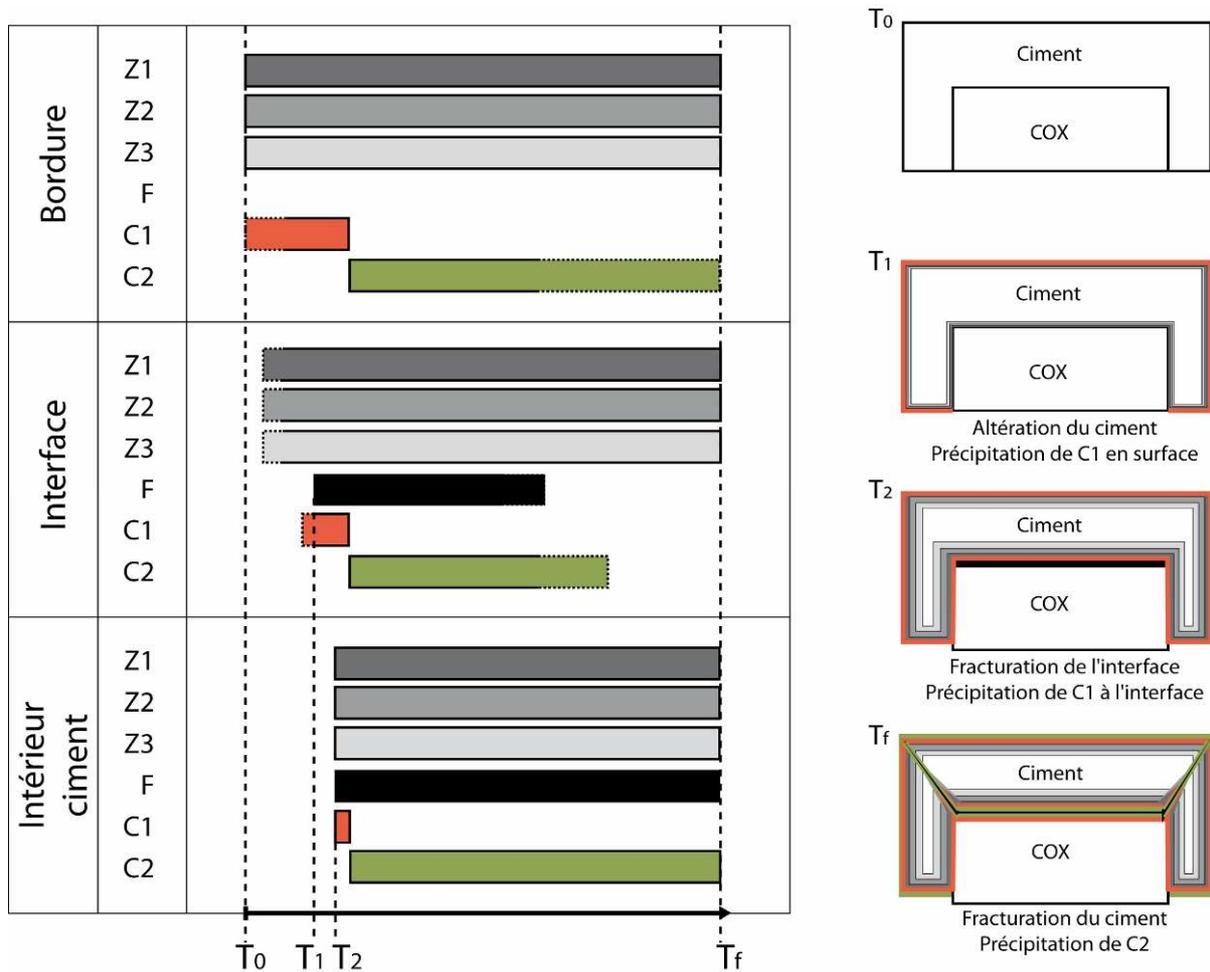


Figure 103 : Diagramme retraçant l'évolution des échantillons issus de l'expérience SAND1aq (CO₂) à différents endroits (bordure du ciment, interface ciment/argilite et partie interne du ciment)

Dans la littérature, la mesure des fronts de carbonatation en fonction du temps d'expérimentation permet de mettre en évidence deux tendances de vitesse de carbonatation en fonction du caractère de l'expérience (percolation ou batch). Les expériences de percolation présentent une vitesse de carbonatation initiale très élevée. Cette vitesse tend à diminuer (à 90°C) après 500 heures d'exposition pour atteindre une valeur proche de 1,3 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (Figure 104 ; Barlet-Gouédard *et al.*, 2006, Rimmelé *et al.*, 2008). Lors d'expérience batch, la littérature permet d'estimer un taux de carbonatation beaucoup plus faible que celui estimé précédemment et proche de 0,16 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (Figure 104 ; Kutchno *et al.*, 2007 ; Brandvoll *et al.*, 2009 ; Duguid *et al.*, 2009). Lors de l'expérience

SAND1aq, l'épaisseur du front de carbonatation ($Z1+Z2+Z3$) est égale à 200 μm au bord de l'échantillon (considéré comme étant en contact avec le CO_2 durant toute la durée de l'expérience). Pour une durée de 760 heures, le taux de carbonatation calculé est de 0,26 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Ce taux est cohérent avec les données de la littérature exposées précédemment. En mesurant l'épaisseur du front de carbonatation au niveau de l'interface ciment/argilite et de la fracture de la gaine de ciment il est possible d'estimer les temps T1 et T2. En considérant la propagation du front comme étant linéaire dans le temps et homogène, et une épaisseur des fronts de carbonatation de 160 et 100 μm respectivement au niveau de l'interface et de la fracture de la gaine de ciment (partie proximale à l'interface), les temps de fracturation estimés T1 et T2 sont respectivement de 160 heures et 376 heures. Il ne s'agit ici que d'une estimation, la carbonatation initiale du ciment par les drains présents dans le COX est négligée (argumenté par la présence d'un front relativement parallèle à l'interface et par l'absence de bourrelet de carbonatation à proximité des fractures de l'argilite), et la création d'un éventuel front de passivation par la carbonatation importante de la matrice cimentaire est également négligée. Il est à noter qu'une tentative de modélisation numérique a été faite. Wertz *et al.*, (2013), ont modélisé l'interface ciment/argilite et montrent la dissolution de la portlandite au profit de la calcite.

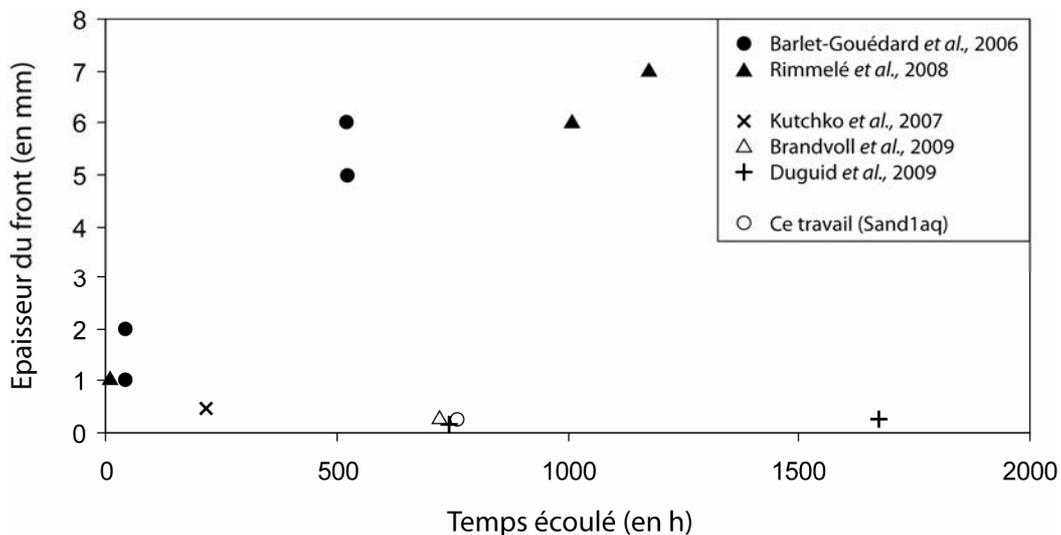
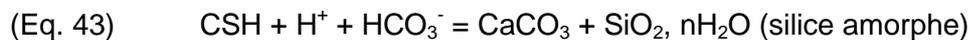
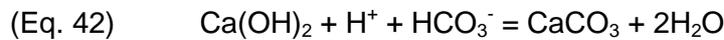


Figure 104 : Epaisseur du front de carbonatation en fonction du temps d'expérimentation pour des expériences de percolation de CO_2 (Barlet-Gouédard *et al.*, 2006 ; Rimmelé *et al.*, 2008) ou bien réalisée en batch (Kutchko *et al.*, 2007 ; Brandvoll *et al.*, 2009 ; Duguid *et al.*, 2009)

Expériences en milieu aqueux – Expérience complémentaire SAND2

L'expérience SAND2 a été réalisée principalement dans le but d'obtenir une représentation de l'évolution chimique du système. Même si certaines conditions sont différentes à

l'expérience SAND1aq (composition de l'argilite, durée et rapport W/R), l'évolution des concentrations en cation permet de confirmer certaines hypothèses. En effet, Dès l'injection de CO₂, une forte diminution du pH est observée (le pH passe d'une valeur de 12 à une valeur proche de 6 en quelques heures). Cette acidification du milieu permet la dissolution du ciment (portlandite, Eq. 42 ; et CSH, Eq. 43 ; Sauman, 1971 ; Baird *et al.*, 1975 ; Onan, 1984 ; Bruckdorfer, 1986 ; Dunster, 1989 ; Groves *et al.*, 1991 ; Kobayashi *et al.*, 1994). La réaction de dissolution de la portlandite (Eq. 42) avec les ions HCO₃⁻ est dominante pour les gammes de pH comprises entre 6,5 et 10,5 (Diagramme de Bjerrum Figure 11, Johnson *et al.*, 1992). Les fantômes de C₂S et C₃S composé de silice amorphe observés dans la partie carbonatée du ciment ont subi une première transformation en CSH durant une phase d'hydratation (Eq. 37), puis une lixiviation de leur calcium.



Par la suite, le calcium est remobilisé dans la précipitation de carbonates. Le calcium augmente très rapidement puis diminue jusqu'à la fin de l'expérience tandis que le magnésium reste quasiment stable. Les rapports des activités ($\log a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{Mg}^{2+}}$) sont d'environ 1,18 et 0,85 respectivement à 80 et 1370 heures. Cela place le système dans les conditions favorable à l'apparition de calcite en début d'expérience, puis de HMC/aragonite en fin d'expérience (Marini, 2007 ; De Choudens-Sánchez & Gonzalez, 2009). L'expérience SAND2 a également permis de montrer qu'en présence d'une argilite initialement plus carbonatée l'échantillon conserve une bonne cohésion. L'argilite utilisé dans l'expérience SAND2 présente 38% de carbonate (contre 18% dans l'argilite utilisé pour les expériences SAND1). Cette induration supérieure la rend plus résistante à la fracturation (notamment pendant la préparation des échantillons) et moins sensible aux phénomènes de gonflement des argiles. L'interface ciment/argilite reste alors intacte lors d'un vieillissement de 56 jours en présence de CO₂. Cela permet de dire qu'en l'absence de drains initiaux, l'argilite joue bien son rôle de barrière imperméable. La cohésion entre argilite et ciment ne permet pas aux fluides de circuler au niveau de l'interface.

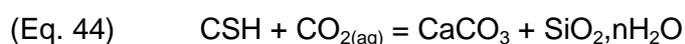
Expériences en milieu sec - Généralités

En milieu sec (expérience SAND1sec) et en présence de N₂ (cure et vieillissement), l'interface conserve également son intégrité. Toutefois, en présence de CO₂, l'échantillon présente une fracturation importante. En l'absence de solution, la totalité des baisses de pression observées peut être attribuée à la précipitation de carbonates. Ainsi, en considérant

le volume de gaz ($219,4 \text{ cm}^3$), et la masse molaire du CO_2 (80°C , 100 bar) à $38,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, il est possible de calculer le nombre de moles de CO_2 dans le système (5,77 mol). Une baisse de 3 bar correspondant à une baisse de 2,5% de la pression initiale, la consommation de CO_2 calculée est donc de 0,12 mol. Dans ces conditions, le bilan de masse des échantillons vieilliss en présence de N_2 indique une perte de 1,05 g probablement liée à la déshydratation des échantillons exposés à une température de 80°C pendant 1 mois. En considérant une perte en eau similaire dans les échantillons vieilliss en présence de CO_2 , le gain de masse corrigé y est de $6,22 + 1,05 = 7,27 \text{ g}$. Ce gain correspond à la précipitation de 0,12 mole de calcite. La valeur est identique au nombre de moles de CO_2 consommées estimé précédemment à l'aide des baisses de pressions mesurées pendant l'expérience. Ces résultats montrent que la pression et le bilan de masse sont de bons indicateurs des quantités de matières mises en jeu pendant ce type d'expérience.

Expériences en milieu sec – Pétrographie

D'un point de vue pétrographique, la carbonatation s'effectue également selon un front parallèle à l'interface en contact avec la solution, mais il est tout de même plus irrégulier que celui observé durant l'expérience SAND1aq. Concernant le ciment, il est possible d'observer les zones Z1 et Z2 décrites précédemment. La zone Z1 est majoritairement composée de silice amorphe, tandis que la zone Z2 est fortement carbonatée. Les phases C1 et C2 observées dans les expériences réalisées en milieu aqueux peuvent également être identifiées, mais leur occurrence diffère fortement (Figure 105). En effet, que ce soit en bordure de ciment (interface ciment/milieu externe), en partie interne du ciment, ou à l'interface ciment/argilite, C1 précipite à l'intérieur de la matrice cimentaire, et non plus uniquement en surface d'échantillon. D'autre part, son extension est beaucoup plus importante et peut atteindre localement $500 \mu\text{m}$. Les luminescences données par la cathodoluminescence sont toutefois similaires à celles observée pour l'expérience SAND1aq, traduisant ainsi la présence de calcite (C1) et d'aragonite (C2). Jacquemet, (2006), a également observé la précipitation d'aragonite lors d'expériences batch réalisées en l'absence de saumure (milieu sec). Il propose également un mécanisme de précipitation de carbonate en milieu sec basé sur l'incorporation directe du CO_2 . L'équation d'une telle carbonatation pourrait être du type (Eq. 44):



Cette hypothèse semble très pertinente ici et peut expliquer la présence de calcite dans la matrice cimentaire. Toutefois, une précipitation en phase aqueuse est également possible

car dans les conditions de l'expérience (80°C, 100 bar) et en l'absence d'une déshydratation complète de l'échantillon après l'étape de cure, il est certain qu'une quantité d'eau résiduelle soit présente à l'état liquide. En effet, Regnault *et al.*, (2009), montrent qu'en l'absence d'eau liquide, la carbonatation de la portlandite est très limitée car la remobilisation du calcium n'est pas favorisée dans ces conditions. En présence d'une très faible quantité d'eau à l'état liquide, par exemple l'eau interstitielle dans la matrice cimentaire, la carbonatation du ciment peut tout de même se produire (Shih *et al.*, 1999 ; Beruto & Botter, 2000 ; Gu *et al.*, 2006). Ces résultats sont concordants avec ceux de Regnault *et al.*, (2009), et montrent que la quantité d'eau présente initialement dans le système est moins importante que son état physique.

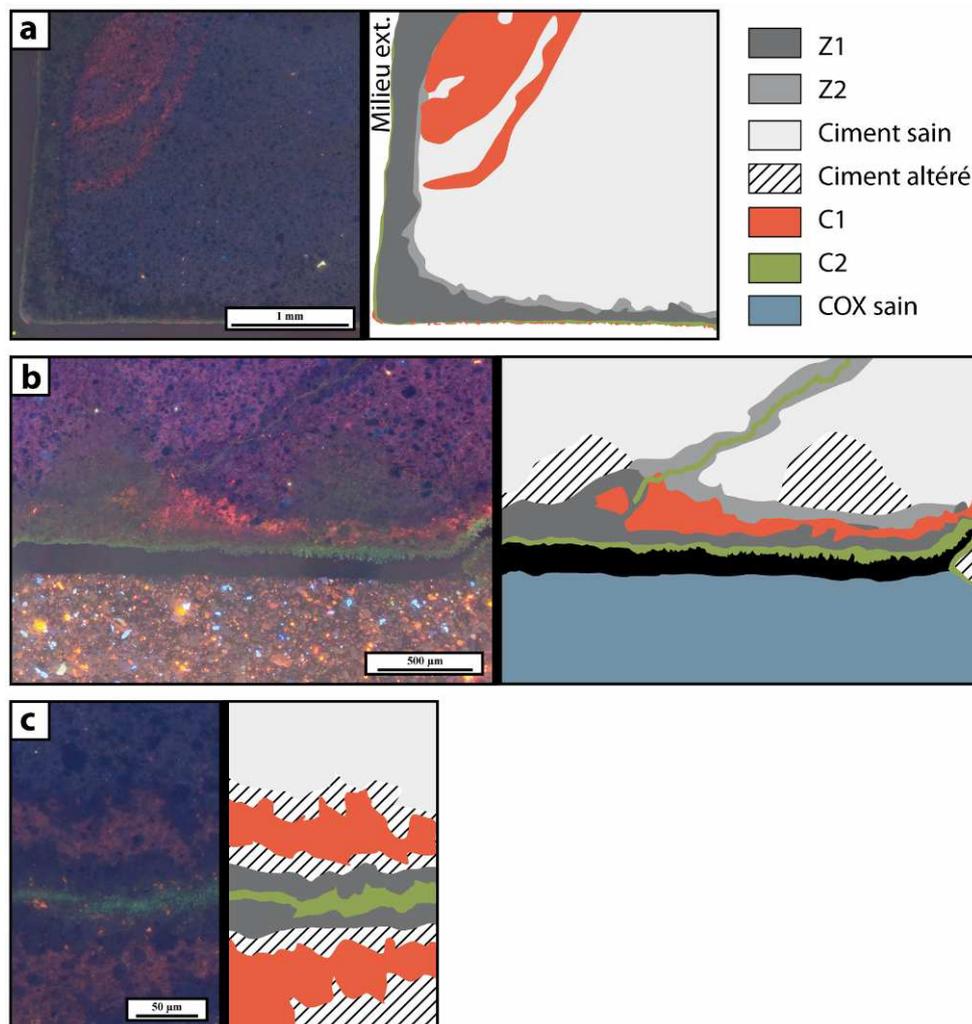


Figure 105 : Synthèse des observations pétrographiques et interprétations des différentes phases observées dans les échantillons issus de l'expérience SAND1sec (CO₂). a) Bordure du ciment en contact avec le milieu extérieur ; b) Interface ciment/argilite ; c) Fracture dans la partie externe du ciment (proximité de la bordure)

Expériences en milieu sec – Diagramme d'évolution

Les différentes observations permettent de proposer un diagramme d'évolution des échantillons vieillis en milieu "sec" (Figure 106). Toutefois, ce diagramme est plus délicat à réaliser qu'en présence de solution. En effet, la diffusion du CO_2 se produisant à la fois en milieu aqueux (eau interstitielle) et en milieu gaz au sein de l'autoclave, la chronologie relative y est plus difficile à définir. La précipitation d'une phase traduit localement de conditions qui peuvent être différentes à d'autres endroits de l'échantillon.

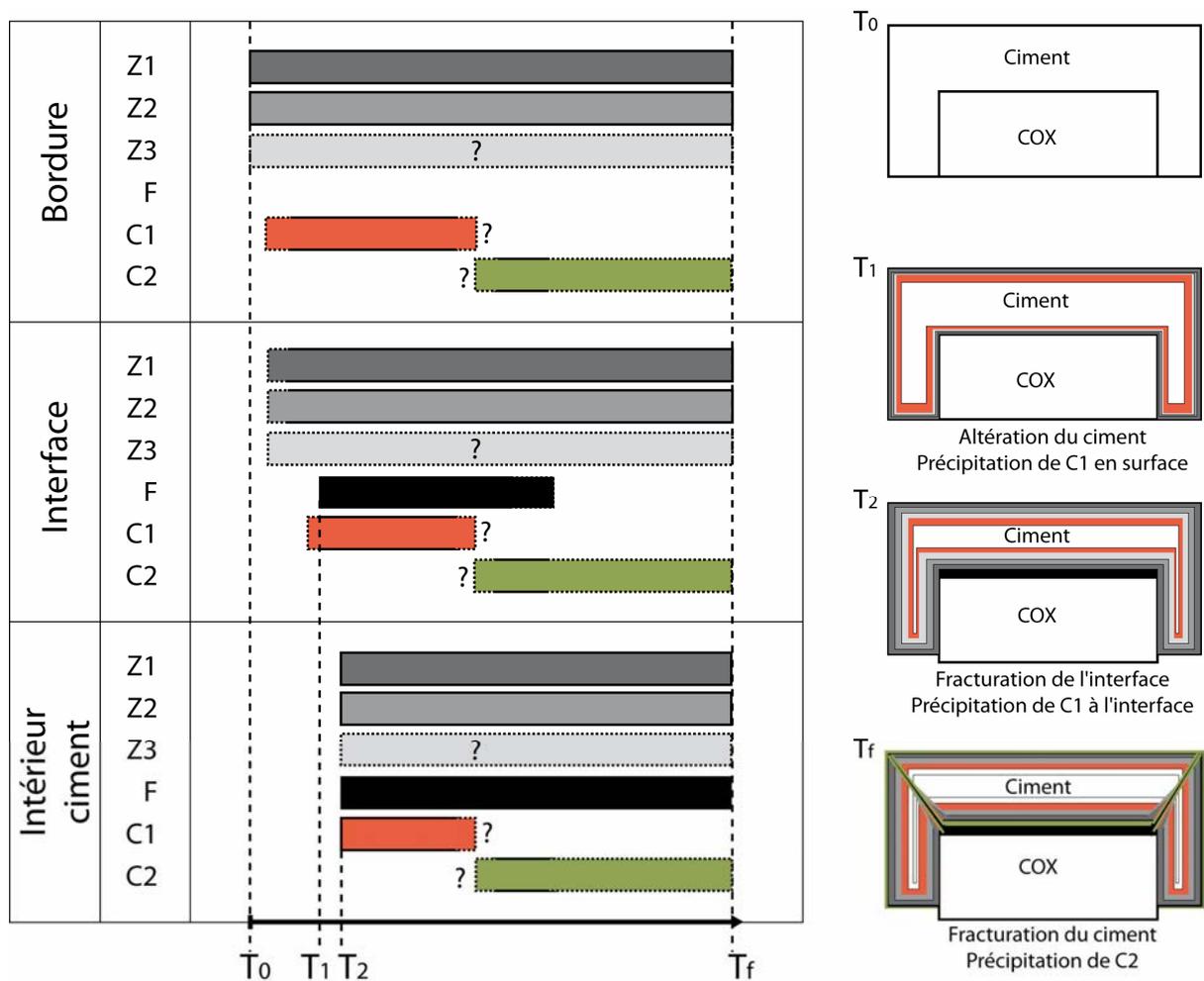


Figure 106 : Diagramme retraçant l'évolution des échantillons issus de l'expérience SAND1sec (CO_2) à différents endroits (bordure du ciment, interface ciment/argilite et partie interne du ciment)

Ce diagramme suggère que le ciment commence à se carbonater dès l'injection de CO_2 . Il est à noter que la précipitation de C1 vient ici s'intégrer directement dans la matrice cimentaire et vient localement se substituer aux carbonates de la zone Z2 décrits lors des expériences en milieu aqueux. La phase aragonitique C2 est placée après la phase C1. Le calcul suivant est donné comme estimation et est probablement moins robuste que celui

réalisé pour l'expérience SAND1aq. L'extension maximale des fronts en bordure de la gaine de ciment ($Z1+Z2+Z3+C1$) est d'environ 1 mm pour une expérience dont la durée est de 835 heures. La vitesse de carbonatation ainsi calculée est de $0,8 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$. L'épaisseur maximale du front de carbonatation ($Z1+Z2+Z3+C1$) au niveau de l'interface et au niveau des fractures dans la gaine de ciment est de $500 \mu\text{m}$, correspondant à des temps de fracturation T1 et T2 d'environ 418 heures. Ces temps sont supérieurs à ceux estimés pour l'expérience SAND1aq, soulignant ainsi l'impact de l'eau liquide dans la tenue mécanique des interfaces.

3.6. Conclusion & Perspectives

Ces expériences ont permis d'investiguer la réactivité physico-chimique de l'interface ciment/roche réservoir dans différentes conditions. En l'absence de CO_2 , la cohésion des échantillons est conservée. L'hydratation du ciment provoque l'enrichissement de la solution en calcium et la précipitation de portlandite en surface, mais dans ces conditions, l'interface reste intègre. En présence de CO_2 , il a été montré qu'une fracturation initiale de l'argilite provoque la mise en place de drains pour le CO_2 , et l'interface, alors exposée, se fracture. La fracturation de l'interface est toutefois le résultat de processus complexes de carbonatation du ciment, et de précipitation carbonatée. Il a été mis en évidence que la carbonatation des échantillons se produit selon plusieurs phases, la première purement calcique, et la seconde plus magnésienne. L'augmentation du ratio Mg/Ca provoque la précipitation de phases aragonitiques. En milieu sec, les observations montrent l'incorporation directe du CO_2 dans la matrice cimentaire qui précipite ensuite sous forme de carbonates. Les drains initiaux présents dans l'argilite semblent avoir joué un rôle prépondérant dans la fracturation des échantillons en permettant au CO_2 d'atteindre très rapidement l'interface et ainsi au ciment de se carbonater. En effet, en l'absence de ces drains initiaux, la tenue de l'interface est démontrée. La carbonatation du ciment ne provoque aucun éclatement, ni au niveau de la gaine de ciment, ni au niveau de l'interface. Afin d'affiner ce modèle, il pourrait être intéressant de tester différents types de roche couverture pour permettre d'identifier les composants critiques conduisant à la fracturation de l'interface. De plus, afin de mieux estimer la vitesse de carbonatation du ciment en milieu sec, des expériences réalisées à des temps différents (plus courts et plus longs) pourraient permettre d'argumenter davantage sur ce point. Il est important de modérer ces résultats avant de les transposer au milieu naturel. En effet, les expériences réalisées en batch ne correspondent pas exactement aux conditions naturelles (absence de renouvellement du fluide, absence de contraintes radiales et axiales...). Des processus de carbonatation et de fracturation non négligeables dans le cas où le CO_2 s'introduit à l'interface ciment/roche couverture ont tout de même été identifiés. Ces cristallisations secondaires induisent indubitablement un stress mécanique,

pouvant déstabiliser l'ensemble, et une propagation de fractures dans ces conditions n'est pas à exclure.

3.7. Bibliographie

- Altaner, S.P.**, Ylagan, R.F., 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization, *Clays and Clay Mineral* 45(4), 517-533.
- Andac, M.**, Glasser, F.P., 1999. Long-term leaching mechanisms of Portland cement-stabilized municipal solid waste fly ash in carbonated water. *Cement and Concrete Research* 29, 179–186.
- Baird, T.**, Cairns-Smith, A.G., Snell, D.S., 1975. Morphology and CO₂ uptake in tobermorite gel, *Journal of Colloid Interface Science* 50(2), 387–391.
- Belgodère, C.**, thèse en cours. Réactivité d'un mélange de gaz réduits sur la géochimie d'un grès oxydé. Cas de l'injection de CO₂ dans un aquifère non structuré: les Grès du Trias lorrain. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- Barbin, V.**, 2000. Cathodoluminescence of carbonate shells: biochemical vs. diagenetic process. In Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D., (eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*, Berlin, Springer-Verlag, 303-329.
- Barlet-Gouédard, V.**, Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O., 2007. Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂-resistant cement. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 62, 3, 325–334.
- Beruto, D.T.**, Botter, R., 2000. Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca(OH)₂/CO₂ solid–gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 20, 497–503.
- Bier, T.A.**, Kropp, J., Hilsdorf, H.K., 1987. Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste. *Durability of Construction Materials* (J.C. Maso éd.), Chapman and Hall, London-New York (3), 927-934.
- Boggs, S.Jr.**, Krinsley, D., 2006. *Applications of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press.
- Boles, J.R.**, Frank, S.G., 1979. Clay diagenesis in Wilcox Sandstones of southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation, *Journal of Sedimentary Petrology* 49, 55-70.
- Brandvoll, Ø.**, Regnault, O., Munz, I.A., Iden, I.K., Johansen, H., 2009. Fluid-solid interactions related to subsurface storage of CO₂ Experimental tests of well cement. *Energy Procedia* 1, 3367-3374.

- Bruckdorfer, R.A.**, 1986. Carbon dioxide corrosion in oilwell cements, SPE 15176 Billings, MT.
- Carey, J.W.**, Svec, R., Grigg, Reid., Zhang, Jinsuo., Crow, W., 2009. Experimental investigation of wellbore integrity and CO₂-brine flow along the casing-cement microannulus: International Journal of Greenhouse Gas Control 4, 272-282.
- Contraires, S.**, Loizzo, M., Lecampion, B., Sharma, S., 2009. Long-term well bore integrity in Otway: Integrating ultrasonic logs, cement petrophysics, and mechanical analysis. Energy Procedia 1, 3545-3552.
- Dauzères, A.**, 2010. Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- De Choudens-Sánchez, V.**, Gonzàles, L., 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation : elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ration on calcium carbonate polymorphism. Journal of Sedimentary Research 79, 363–376.
- Duan, Z.**, Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000bar. Chemical Geology 193, 253-271.
- Duguid, A.**, Radonjic, M., Scherer, G., 2005. Degradation of well cements exposed to carbonated brine. Proceedings of the fourth annual conference on carbon capture and sequestration. Hilton Alexandria Mark Center, Alexandria Virginia.
- Duguid, A.**, 2006. The effect of carbonic acid on well cement. Ph.D Thesis. Faculty of Princeton University, USA, 311pp.
- Duguid, A.**, 2009. An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. Energy procedia 1, 3181-3188.
- Dunster, A.M.**, 1989. An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation, Advances in Cement Research 2(7), 99–106.
- EI Ali, A.**, Barbin, V., Calas, G., Cervelle, B., Ramseyer, K., Bouroulec, J., 1993. Mn²⁺ activated luminescence in dolomite, calcite and magnesite ; quantitative determination of manganese and site distribution by EPR and CL microscopy. Chemical Geology 104, 189-202.
- Eslinger, E.V.**, Pevear, V., 1988. Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers.

- Groves, G.W.**, Rodway, D.I., Richardson, I.G., 1990. The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in cement research* 90(3), 117-125.
- Gu, W.**, Bousfield, D.W., Tripp, C.P., 2006. Formation of calcium carbonate by direct contact of Ca(OH)₂ powders with supercritical CO₂. *J. Mater. Chem.* 16, 3312–3317.
- Habermann, D.**, Neuser, R.D., Richter, D.K., 2000. Quantitative high resolution analysis of Mn²⁺ in sedimentary calcite. In Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D., (eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*, Berlin, Springer-Verlag, 303-329.
- Hilsdorf, H.K.**, Kropp, J., Günter, M., 1984. Carbonation, pore structure and durability. Proc. RILEM Seminar on the durability of concrete structure under normal outdoor exposure, Universität Hannover, 182-197.
- Houst, Y.F.**, Alou, F., Wittmann, F.H., 1983. Influence of moisture content on mechanical properties of autoclaved aerated concrete. *Autoclaved Aerated Concrete* (F.H. Wittmann Ed.), Elsevier, Amsterdam, 219-234.
- Houst, Y.F.**, 1992. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Hower, J.**, Eslinger, E.V., Hower, M.E., Perry, M.A., 1976. Perry Mechanisms of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1- Mineralogical and chemical evidence. *Geologic Society of America Bulletin* 87, 725–737.
- Huet, B.**, 2005. Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon.
- Jacquemet, N.**, 2006. Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy.
- Jaudin-Caumon, M.C.**, Sterpenich, J., Randi, A., Pironon, J., in prep. The mutual solubilities of H₂O and CO₂ in the liquid and vapor phases measured by in situ Raman spectroscopy at 100 and 150 °C and from 1 to 200 bar.
- Johnson, J.W.**, Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Computer & Geosciences* 18(7), 899–947.
- Jones, B.**, Renaut, R.W., 1996. Skeletal crystals of calcite and trona from hot-spring deposits in Kenya and New Zealand. *Journal of Sedimentary Research* 66, 265-274.

- Kobayashi, K.**, Kuzuki, K., Uno, Y., 1994. Carbonation of concrete structures and decomposition of C–S–H, *Cement and Concrete Research* 24, 55–61.
- Kutchko, B.G.**, Strazisar, B.R., Lowry, G.V., Thaulow, N., 2007. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions: *Environ. Sci. Technol.* 41, 4787-4792.
- Lynch, F.L.**, Reynolds, R.C., 1984. The stoichiometry of the smectite-illite reaction: Program with abstracts, 21st Annual Meeting of the Clay Minerals Society, Baton Rouge, Louisiana.
- Lynch, F.L.**, 1997. Frio shale Mineralogy and the stoichiometry of the smectite to illite reaction: the most important reaction in classic sedimentary diagenesis, *Clays and Clay Minerals* 45(5), 618-631.
- Marini L.**, 2007. Geological sequestration of carbon dioxide. Thermodynamics, Kinetics, and reaction path modelling. *Developments in Geochemistry* 11, pp. 453.
- Marshall, D.J.**, 1988. Cathodoluminescence of geological material, Boston, Unwin Hyman.
- Onan, D.D.**, 1984. Effects of supercritical carbon dioxide on well cements, SPE 12593, Permian Basin Oil & gas recovery Conference, Midland, TX.
- Pigeon, M.**, 1981. Composition et hydratation du ciment Portland. Séminaire progrès dans le domaine du béton, Québec, 36-72.
- Pihlajavaara, S.E.**, 1968. Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. *Mat. Constr.* 1, 521-526.
- Regnault, O.**, Lagneau, V., Schneider, H., 2009. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chemical Geology* 265, 113–121.
- Richter, D.K.**, Götte, T., Götze, J., Neuser, R.D., 2003. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. *Mineralogy and Petrology* 79, 127-166.
- Ries, J.B.**, 2005. Aragonite production in calcite seas: effect of seawater Mg/Ca ratio on the calcification and growth of the calcareous alga *Penicillus capitatus*. *Paleobiology* 31(3), 445–458.
- Rimmelé, G.**, Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids: *Cement and Concrete Research* 38, 1038-1048.
- Sauman, Z.**, 1971. Carbonation of porous concrete and its main binding components, *Cement and Concrete Research* 1, 645–662.

- Shih, S.M.**, Ho, C.S., Song, Y.S., Lin, J.P., 1999. Kinetics of the reaction of Ca(OH)₂ with CO₂ at low temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1316–1322.
- Steiger, M.**, 2005a. Crystal growth in porous materials—I: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth* 282, 455–469.
- Steiger, M.**, 2005b. Crystal growth in porous materials—II: Influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth* 282, 470–481.
- Vénuat, M.**, 1978. La commission technique 16-C « carbonatation ». *Mat. Constr.* 11, 142-146.
- Wertz, F.**, Gherardi, F., Blanc, P., Bader, A.G., Fabbri, A., 2013. Cement CO₂-alteration propagation at the well-caprock-reservoir interface and influence of diffusion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12, 9-17.
- Wigand, M.**, Kaszuba, J.P., Carey, J.W., Hollis, W.K., 2009. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface: *Chemical Geology* 265, 122-133.
- Ying-Yu, L.**, Qui-Dong, W., 1987. The mechanism of carbonation of mortars and the dependence of carbonation on pore structure. *Concrete durability, Katherine and Bryan Mather International Conference, ACIn Detroit (2)*, 1915-1943.

4. ECHELLE REDUITE D'UN PUITIS D'INJECTION

4.1. Introduction

En complément des expériences COTAGES et Sandwich, la modélisation à échelle réduite (1/20) d'un puits d'injection a été réalisée. Le modèle MIRAGES (Modèle d'Injection RADiale pour Gaz à Effet de Serre) permet d'étudier les effets de l'injection du CO₂ sur plusieurs matériaux et leurs interfaces. Le modèle MIRAGES apparaît donc comme la synthèse des modèles précédemment décrits. En effet, le gaz est injecté en continu à température ambiante, provoquant la mise en place d'un déséquilibre thermique, et la présence de matériaux de puits associée aux roches réservoir et couverture permet d'analyser les effets sur les interfaces ciment/roche réservoir et ciment/roche couverture (Figure 107).

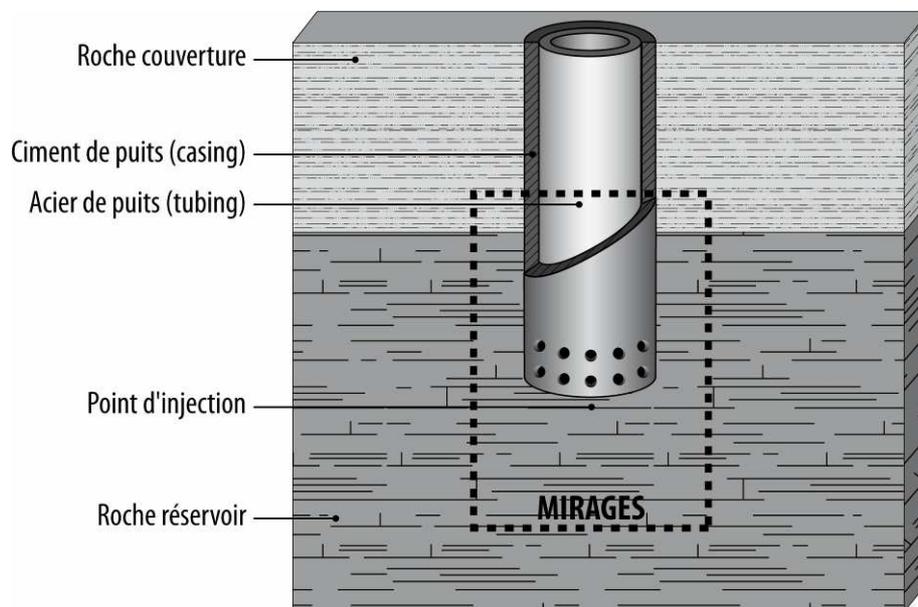


Figure 107 : Positionnement du modèle "MIRAGES" par rapport à la zone d'injection en conditions réelles

4.2. Matériaux utilisés

La maquette MIRAGES est composée de calcaire de Lavoux représentant un réservoir carbonaté, de ciment de puits et d'une roche couverture, les argilites Callovo-Oxfordiennes de l'Est du bassin de Paris (cf. section 2.2 & 3.2).

4.3. Protocole expérimental

Préparation des échantillons

Dans le but de reproduire à échelle réduite (1/20) un puits d'injection de CO₂, un échantillon cylindrique (diamètre 92 mm, hauteur 100 mm) a été prélevé dans un bloc de calcaire de Lavoux perpendiculairement à la stratification. Par la suite, afin de reproduire le puits, un premier carottage est effectué au centre selon un diamètre de 25 mm et une hauteur de 46 mm. Afin de placer la canne d'injection en acier, un second trou est percé au centre du premier selon un diamètre de 10 mm et une hauteur de 15 mm (Figure 108). La canne d'injection en acier inoxydable est ensuite positionnée au centre du puits et ce dernier est colmaté à l'aide de ciment Portland de classe G gâché selon le protocole API-ISO 10426-A avec un rapport Eau/Ciment de 0,44. L'échantillon est ensuite placé dans un bûcher de 2 L en présence d'eau distillée afin d'éviter les phénomènes de dessiccation dues à la forte porosité du calcaire de Lavoux et donc au ciment de tirer.

Pour l'expérience MIR2, la rondelle en acier à la base de la canne d'injection a été remplacée par une rondelle en Téflon afin de faciliter l'acquisition en microtomographie RX, et deux rondelles d'argilite COX ont été placées dans le puits afin d'obtenir un point triple Ciment/Couverture/Réservoir.

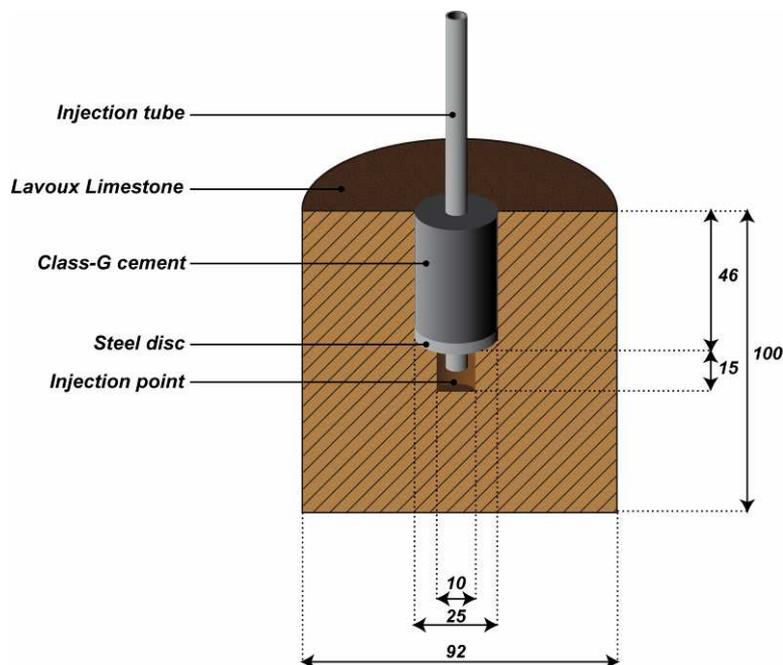


Figure 108 : Dimension des échantillons utilisés dans les expériences MIR1 et MIR2. Pour l'expérience MIR2, le disque en acier a été remplacé par un disque en Téflon

4.4. Dispositif expérimental

Expérience MIR1

Le dispositif MIRAGES (Modèle d'Injection Radiale pour Gaz à Effet de Serre) est composé d'un autoclave de 2 L en acier inoxydable (316 SS) relié à un système d'injection de CO₂ contrôlé par une pompe pneumatique elle-même reliée à un débitmètre massique permettant de contrôler et de réguler le débit d'injection de CO₂ (Figure 109). La pression et la température d'injection ainsi que la pression et la température de confinement sont enregistrées toutes les 40 secondes. Un collier chauffant en céramique permet de réguler la température à la valeur souhaitée.

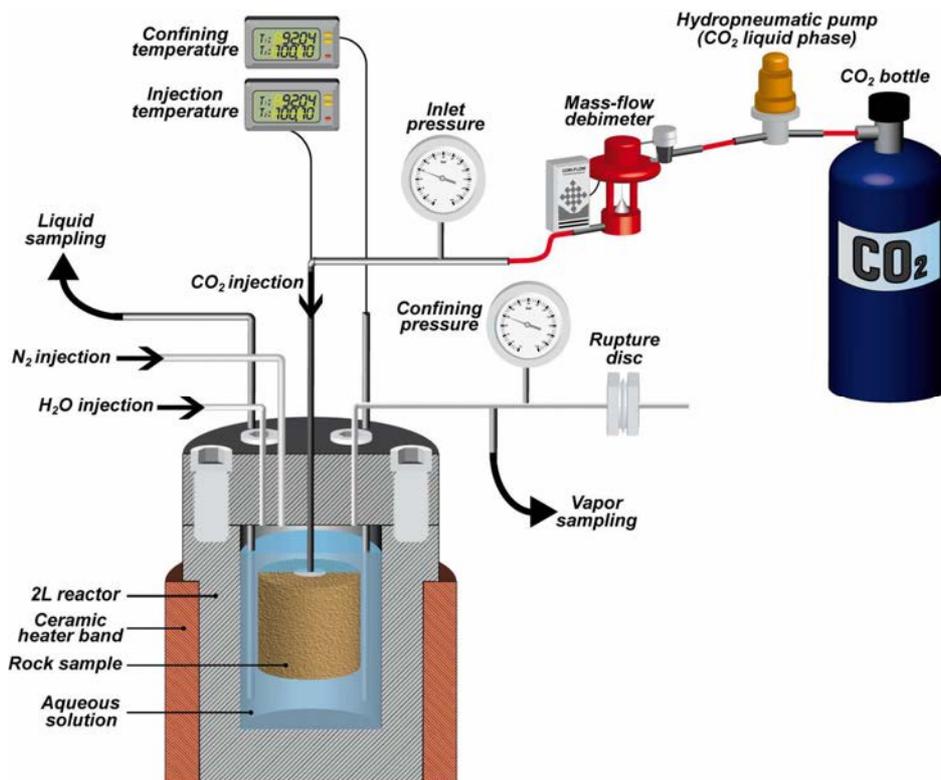


Figure 109 : Dispositif expérimental utilisé pour l'expérience MIR1. Le débitmètre massique permet de contrôler la quantité de CO₂ injectée

Expérience MIR2

Pour l'expérience MIR2, quelques modifications du dispositif expérimental ont été effectuées (Figure 110). L'autoclave utilisé est identique mais la pompe pneumatique a été remplacée

par une pompe seringue Isco A260D composée de deux cylindres de 266 mL et permettant l'injection en continu de CO_2 selon un débit compris entre $0,001$ et $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à des pressions de 350 bar. Un piège froid permettant de condenser la vapeur présente dans le flux sortant de gaz a également été ajouté en amont du disque de rupture. Les autres composants du système sont identiques à ceux décrits pour l'expérience MIR1.

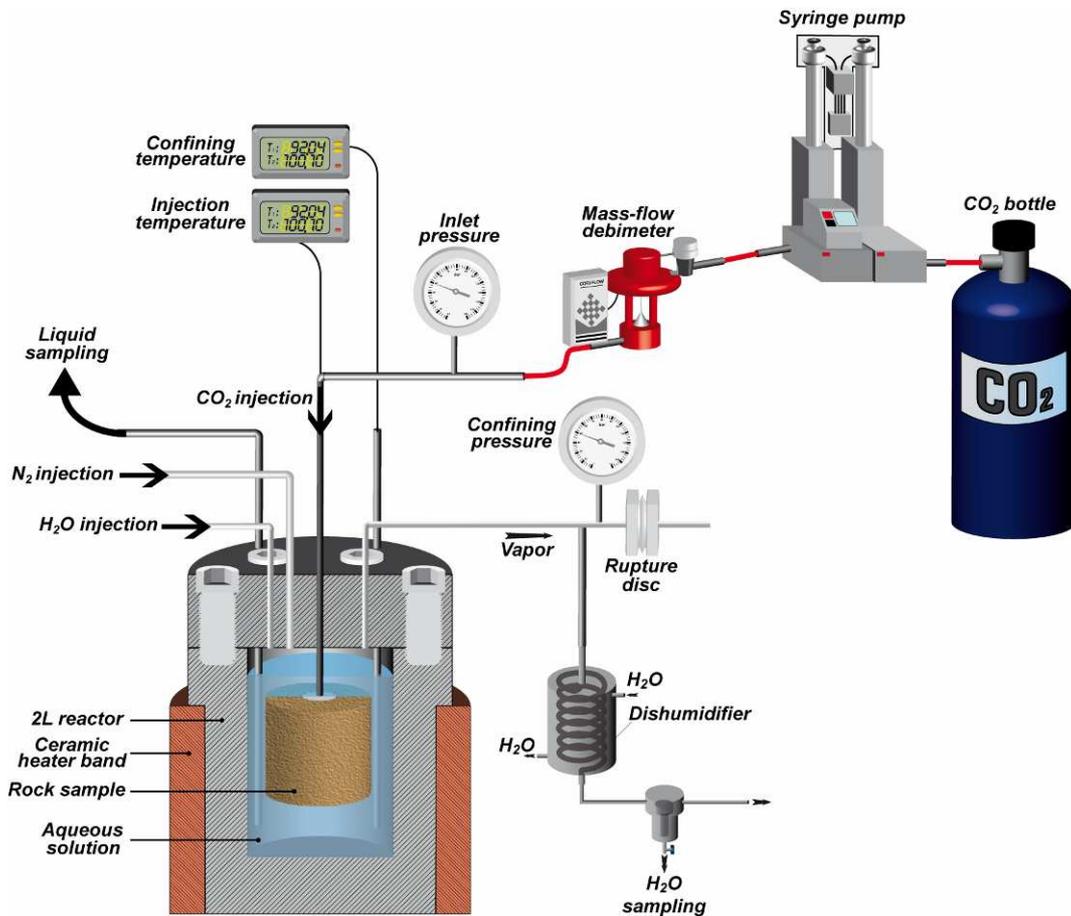


Figure 110 : Dispositif expérimental utilisé pour l'expérience MIR2. Un piège froid pour le prélèvement fluide a été ajouté, et la pompe pneumatique a été remplacée par un système d'injection

4.5. Déroulement des expériences

Expérience MIR1

L'échantillon est placé dans l'autoclave et la canne d'injection est sertie et reliée au système d'injection. Une première étape de cure est alors réalisée à 50 bar et 80°C en présence de N_2 et de 1,4 L d'eau distillée. Le volume de l'échantillon est de $0,66 \text{ dm}^3$ permettant ainsi de

calculer un rapport volumique W/R de 2,1. Le but de la cure est de permettre une hydratation des phases cimentaires dans les conditions de pression et de température du réservoir mais en l'absence de CO₂. A la fin de la cure (7 jours) l'autoclave est dépressurisé et le CO₂ est injecté selon un débit de 140 g.h⁻¹. Le détendeur contrôlant la pression de sortie de l'autoclave est ajusté à une pression de 40 ± 5 bar en début d'expérience, mais un problème de régulation a conduit, après 150 heures d'expérimentation, à ajuster la pression à 30 ± 5 bar. Le vieillissement a duré 215 heures et a permis l'injection de 27 Kg de CO₂ dans le système. A l'issue de cette expérience, l'autoclave est dépressurisé lentement (quelques bar.min⁻¹) et l'échantillon est ensuite retiré.

Expérience MIR2

L'expérience MIR2 a également été réalisée en deux étapes. Une première étape de cure de 7 jours en présence de 1,4 L d'eau distillée sous une atmosphère de N₂ à 100 bar et à une température de 80°C. Après la cure et sans dépressurisation intermédiaire, le CO₂ est injecté à l'aide de la pompe seringue selon un débit de 250 g.h⁻¹ qui a permis d'injecter environ 134 kg de CO₂ en 780 heures. Dans cette expérience, l'azote de la cure est progressivement remplacé par le CO₂ injecté dans l'échantillon. Un prélèvement fluide est réalisé chaque semaine en vue d'en mesurer le pH et de réaliser des analyses chimiques par ICP-OES. Un volume équivalent à celui prélevé est réinjecté dans l'autoclave dans le but de maintenir un rapport eau/roche constant et pour s'assurer que l'échantillon reste immergé durant la totalité de l'expérience. A la fin de l'expérience, la chauffe est arrêtée et l'autoclave est dépressurisé lentement (quelques bar.min⁻¹).

4.6. Protocole analytique

Analyses pétrographiques (MIR1 & MIR2)

Une analyse pétrographique a été menée à l'aide d'un MEB (cf. section 2.3.4) et d'un microscope optique à cathodoluminescence (cf. section 2.3.4). Les analyses au MEB ont été menées d'une part sur des morceaux d'échantillons n'ayant subi aucune préparation particulière (cassure fraîche) ainsi que sur des surfaces polies et lames épaisses (après imprégnation à la résine époxy). Ce type d'analyse a été réalisé sur les échantillons provenant des expériences MIR1 et MIR2. Les analyses en cathodoluminescence ont été

réalisées sur lames minces et surfaces polies sous un faisceau d'électron d'une intensité proche de 500 μA et d'un voltage de 15 kV.

Cartographie RAMAN (MIR2)

Dans le cadre de l'expérience MIR2, une cartographie RAMAN a été réalisée, permettant ainsi la superposition d'informations spatiales et spectrales. La cartographie a été réalisée sur une lame mince à l'interface ciment/argilite/calcaire à l'aide d'un spectromètre RAMAN haute résolution Jobin-Yvon LabRAM HR. Le réglage utilisé est de 1x1s (1 passage par point et ouverture obturateur pendant 1 seconde par point). L'excitation se fait sous l'action d'un faisceau laser (argon) selon une longueur d'onde de 457,93 nm et une puissance de 50 mW. L'appareil réalise des trajets successifs pour analyser la surface de l'échantillon. La section analysée mesure 500x500 μm et l'espacement entre les trajets est de 1,1 μm . Le mode d'analyse est le mode SWIFT. Ce mode d'acquisition caractéristique des spectromètres Jobin-Yvon permet l'acquisition de spectres de manière plus rapide en réduisant les temps morts en laissant ouvert le capteur CCD durant la totalité de l'analyse.

Analyse chimique des fluides (MIR2)

La solution est prélevée chaque semaine à partir de la fin de la cure. Une partie du fluide prélevé est utilisée pour mesurer le pH (mesuré à température ambiante) et une autre partie est filtrée à 0,2 μm et acidifiée à l'acide nitrique en vue d'une analyse des éléments majeurs par ICP-OES Thermo Elemental Iris au SARM (Service d'analyse des Roches et Minéraux) de l'Université de Lorraine. Le protocole de mesure du pH a été validé par Belgodère, (thèse en cours). En effet, dans le cadre de ces travaux cet auteur a mesuré le pH à l'aide d'un pH-mètre dans une solution à température ambiante après dégazage et également *in-situ* à l'aide d'une sonde CORR. Les ordres de grandeurs sont très similaires (différence de l'ordre de quelques dixièmes).

4.7. Résultats

4.7.1. Expérience MIR1 (Calcaire de Lavoux, Ciment)

Suivi P et T

Les températures et pressions, ainsi que le débit enregistré au cours de l'expérience (uniquement le vieillissement en présence de CO₂) ont été reportés sur la Figure 111. Le ΔP entre la pression d'injection et la pression de confinement est relativement stable à environ 0,7 bar pendant toute la durée de l'expérience. La température est réglée à 80°C et reste stable durant la totalité de l'expérience (variations proches de 0,1°C). La pression est contrôlée par un détendeur réglé initialement sur 40 bar puis sur 30 bar à partir de 163 heures. En effet, jusqu'à 65 heures après le début de l'injection, la pression varie entre 37 et 41 bar, cependant, la formation de glace au niveau du déverseur (due à des températures extérieures fortement négatives) a conduit à une augmentation de la pression d'une dizaine de bars. Cela a pour conséquence une diminution importante du débit d'injection, qui passe de 140 g.h⁻¹ à des valeurs de 20 g.h⁻¹. La baisse du débit provoque une augmentation de la température au point d'injection. Après la disparition de la glace, environ 2 heures après sa formation, le débit retrouve des valeurs proches de 140 g.h⁻¹ mais avec cependant des fluctuations importantes (valeurs comprises entre 40 et 180 g.h⁻¹) reliées à des variations de pression. Afin d'optimiser la régulation du système, une première diminution de la pression de consigne du détendeur de sortie est réalisée 115 heures après le début de l'injection. Le système semblant s'équilibrer la consigne de pression est à nouveau ajustée à 40 bar, provoquant une nouvelle fois une déstabilisation similaire à celle observée après la formation du bouchon de glace. Le choix est alors fait de porter la valeur à 30 bar à partir de 165 heures et ce, pour le restant de l'expérience. La dépressurisation intervient 210 heures après le début de l'injection et cette configuration a permis d'injecter près de 27 Kg de CO₂ dans l'échantillon.

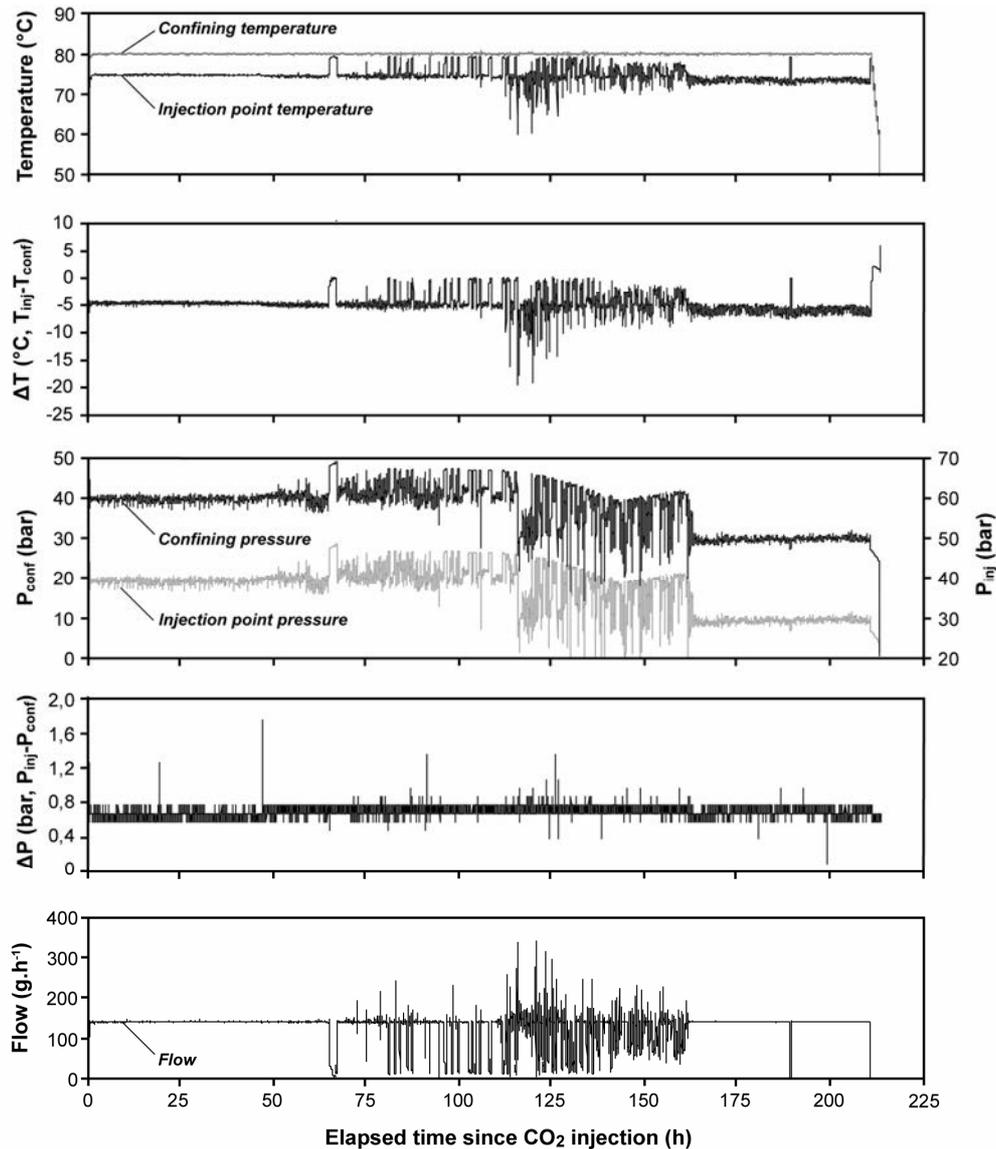


Figure 111 : Evolution des pressions (injection et confinement), des températures (injection et confinement), des ΔT et ΔP et du débit d'injection durant l'expérience MIR 1

Analyses pétrographiques

L'observation de l'échantillon à sa sortie de l'autoclave (après séchage à température ambiante et découpage) permet de voir qu'il conserve une bonne cohésion générale. Il est également possible d'identifier une croûte jaunâtre de faible épaisseur (infra-millimétrique) sur la partie supérieure du ciment (en contact avec le milieu extérieur) ainsi que des cristaux de couleur blanche dans la quasi-totalité des vacuoles cimentaires (Figure 112).

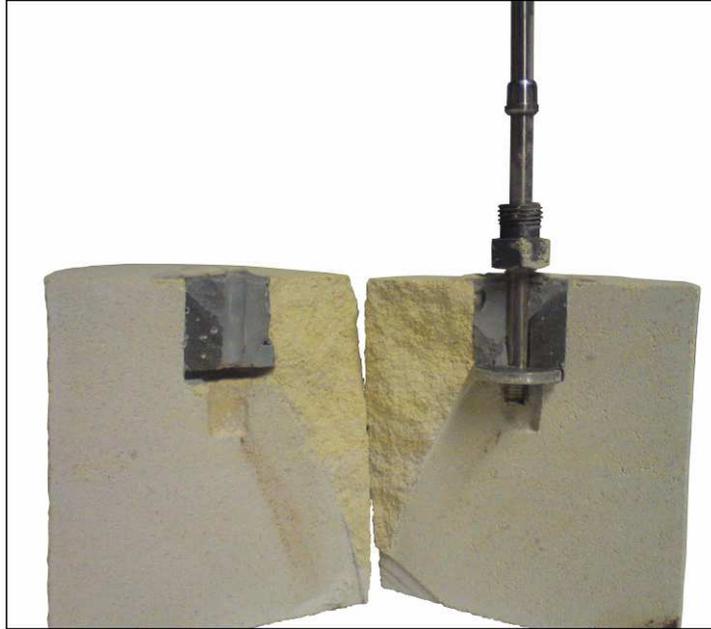


Figure 112 : Photographie de l'échantillon issu de l'expérience MIR1 après vieillissement et découpage à la scie

Une analyse pétrographique a été réalisée à l'aide d'un MEB et d'un microscope optique à cathodoluminescence. Le MEB a permis de mettre en évidence plusieurs types de carbonatation au sein du ciment. Les observations réalisées sur cassures fraîches montrent la précipitation de carbonates de calcium dans les vacuoles du ciment. Les vacuoles les plus éloignées de la zone d'injection sont partiellement colmatées par des cristaux d'aragonite de taille importante (entre 50 et 100 μm ; Figure 113a). Les vacuoles les plus proches du puits d'injection sont, quant à elles, partiellement colmatées par des agrégats sphérulitiques de calcite dont la taille n'excède pas 25 μm (Figure 113b). D'autre part, le puits d'injection semble tapissé d'un amas de microcristaux dont la taille est inférieure aux micrites du cortex oolithique (Figure 113c). Les observations sur surfaces polies révèlent tout d'abord que l'interface ciment/calcaire a gardé une bonne cohésion et ne semble pas présenter de fracturation, mais également une carbonatation du ciment avançant selon un front parallèle à l'interface ciment/calcaire et dont la taille varie entre 150 et 350 μm d'épaisseur (Figure 113d). Le ciment présente un profil de carbonatation décrit de nombreuses fois avec une carbonatation des CSH de la matrice cimentaire, un lessivage du calcium des $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ laissant apparaître des patchs de silice amorphe. Il est très difficile, au MEB, d'apercevoir des variations minéralogiques au sein du calcaire du Lavoux. C'est pourquoi une analyse complémentaire en cathodoluminescence a été réalisée (Figure 113e).

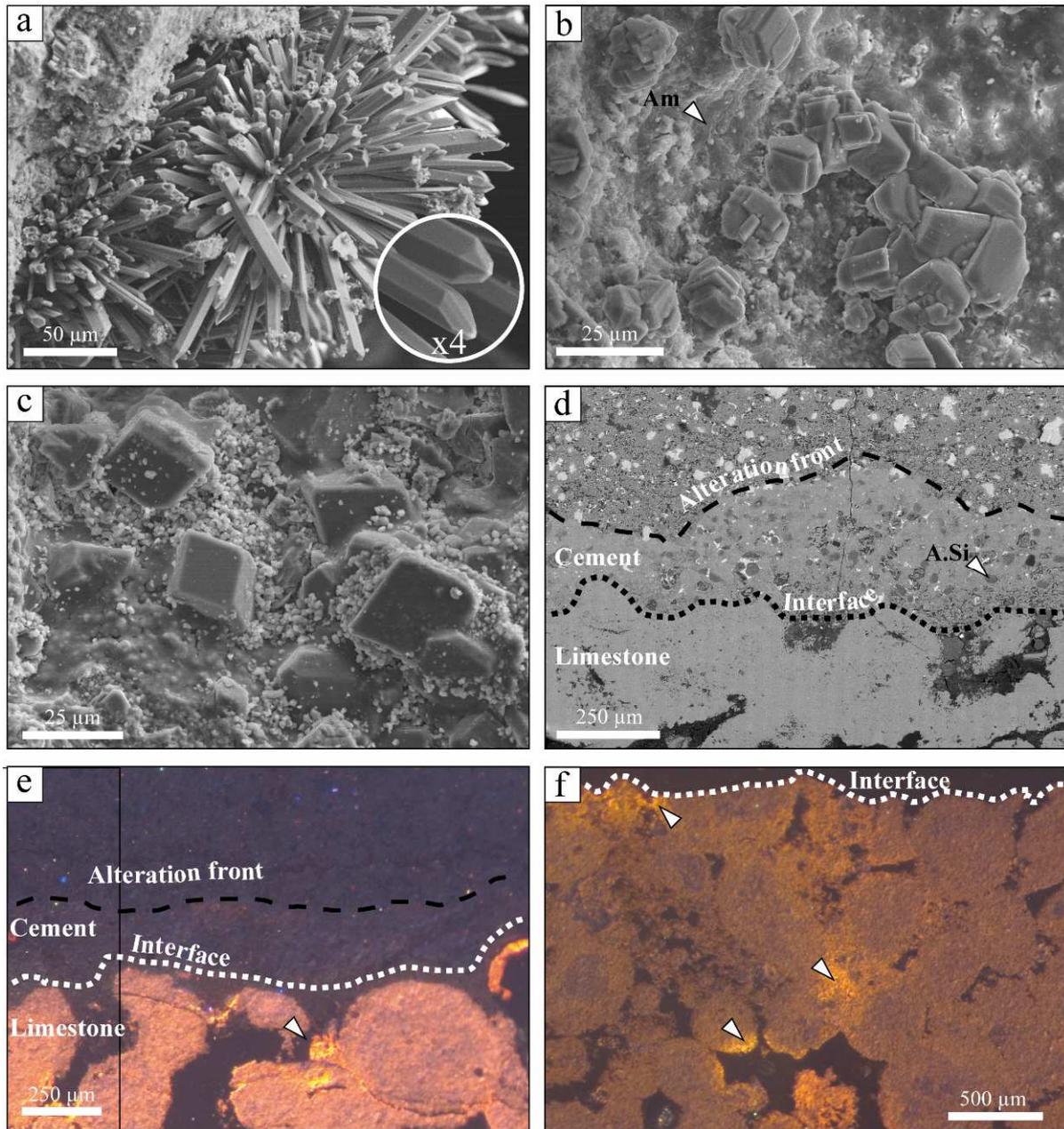


Figure 113 : Analyse pétrographiques réalisée au MEB (a, b, c, d) et en cathodoluminescence (e, f) d'échantillons issus de l'expérience MIR1. a) Microphotographie MEB (SE) réalisée sur une cassure fraîche dans une vacuole du ciment éloignée du point d'injection ; b) Microphotographie MEB (SE) en cassure fraîche d'une vacuole du ciment proche du point d'injection ; c) Microphotographie MEB (SE) sur cassure fraîche de la surface du calcaire au niveau du point d'injection ; d) Microphotographie MEB (BSE) sur surface polie de l'interface ciment/calcaire ; e et f) Microphotographies réalisées sur une lame épaisse de l'interface ciment/calcaire, les flèches montrent une phase carbonatée néoformée de forte luminescence

Cette analyse de l'interface montre également la présence d'un front de carbonatation dans le ciment, qui présente une luminescence plus orangée que le ciment sain (luminescence violette). Les carbonates de la roche réservoir présentent une luminescence rose/orangée et quelques points de luminescence plus jaune apparaissent à proximité de l'interface. Une image moins contrastée permet de bien identifier cette phase néoformée qui semble colmater partiellement et de manière ponctuelle la porosité intraoolithe (Figure 113f).

4.7.2. *Expérience MIR2 (Calcaire de Lavoux, Ciment, Argilite)*

Suivi P & T

Le suivi des pressions, températures et débit est reporté en Figure 114. La première étape de cure en présence de N_2 a duré environ 180 heures et permet la prise du ciment dans les conditions de stockage.

La température de confinement est réglée à 80°C et la température au point d'injection est identique pendant cette période. Une injection initiale d'azote est réalisée dans le but d'obtenir une pression de 100 bar. Par la suite, la diminution de pression (due à la solubilisation de N_2 dans la solution aqueuse) est compensée par des injections successives, dans le but de conserver une pression proche de 100 bar. A l'issue de la période de cure, l'injection de CO_2 débute (sans dépressurisation préalable) selon un débit de $25 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$. Le CO_2 est injecté à température ambiante à une pression de 85 bar. Pendant la phase de vieillissement au CO_2 , la température de confinement reste relativement stable ($80 \pm 0,1^\circ\text{C}$), tandis que la température au point d'injection diminue (le CO_2 est injecté à température ambiante). La pompe a subi plusieurs arrêts durant l'expérience (à 374 h pendant une durée d'une vingtaine d'heure, à 450 h également pendant une vingtaine d'heure, à 660 h pendant 18 heures et à 745 pendant 4 heures). Ces arrêts de pompe se traduisent par un arrêt de l'injection (débit égal à $0 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$) qui conduisent à une baisse de pression et à une hausse de la température au point d'injection qui s'approche de la valeur de la régulation à 80°C . En dehors de ces événements, la pression reste relativement stable durant la totalité de l'expérience (valeur comprise entre 98 et 108 bar). Un problème d'enregistrement étant survenu à la fin de l'expérience, les données de pression et température des 48 dernières heures de l'expérience ont été définitivement perdues. Toutefois, aucune modification majeure n'est survenue pendant cette période.

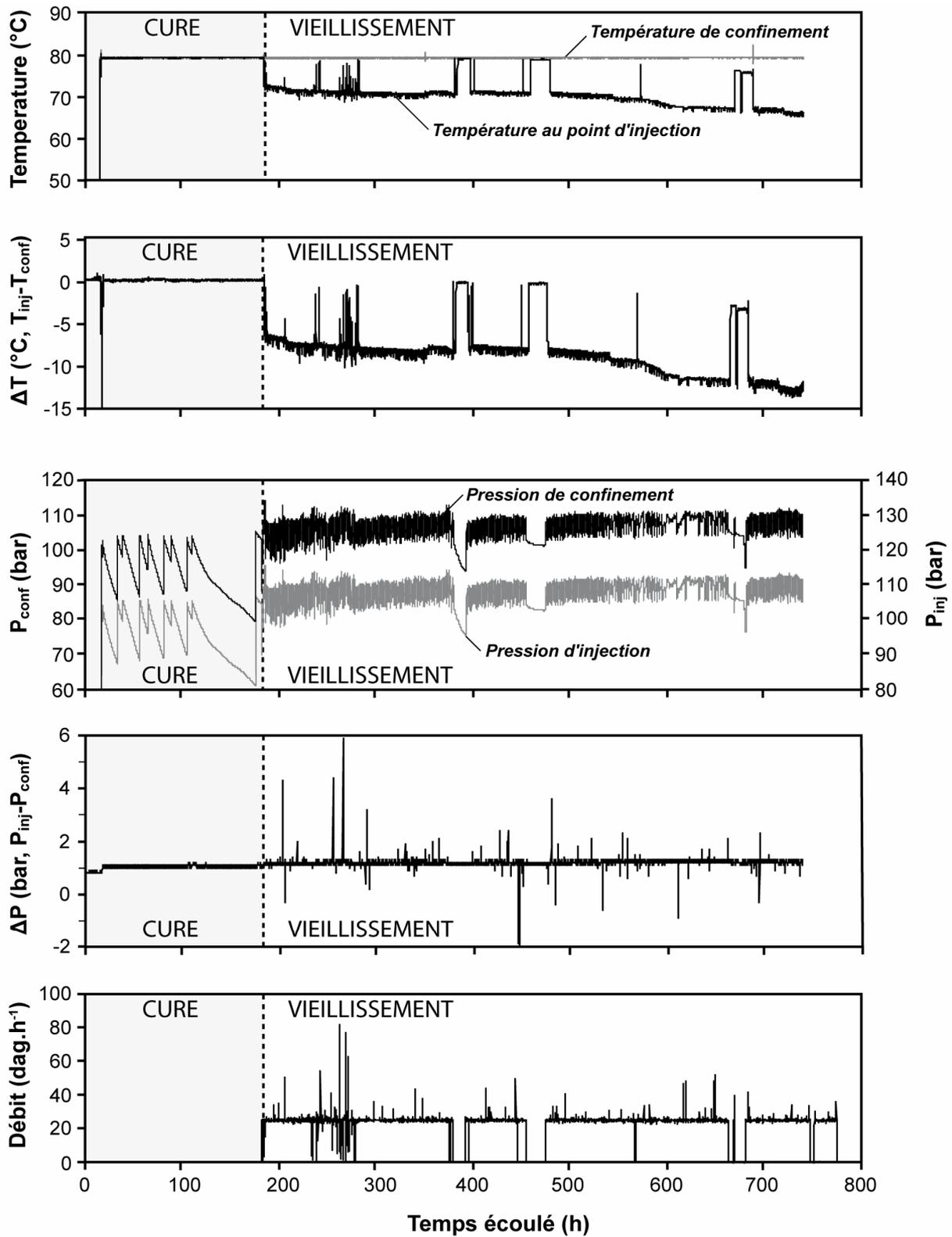


Figure 114 : Evolution des pressions (injection et confinement), des températures (injection et confinement), des ΔT et ΔP et du débit d'injection durant l'expérience MIR2

Analyses pétrographiques

Une première estimation de l'impact de l'injection de CO₂ sur la pétrographie de l'échantillon peut être faite par une observation à l'échelle macroscopique (Figure 115). L'échantillon initial complet (Figure 115a) est tout d'abord coupé en deux parties identiques en suivant le diamètre de la carotte (Figure 115b) et la demi carotte est ensuite coupée en deux parties en suivant le puits d'injection et est ensuite polie (Figure 115c). Le polissage permet de mettre en évidence la bonne cohésion de l'interface et l'absence de fracture significative entre le ciment et le calcaire, mais également l'altération du ciment selon un front parallèle à l'interface et dont l'épaisseur varie entre 0,5 mm et 2 mm. L'altération semble également suivre les rondelles d'argilite positionnées à la base du puits d'injection et à 1 cm du puits d'injection. Il semble également que le calcaire à proximité de l'interface et du puits d'injection soit plus orangé que le calcaire plus éloigné, pouvant témoigner d'une recristallisation partielle (à l'interface avec le milieu extérieur) présente à sa surface un dépôt de faible épaisseur (estimé à 100-200 µm) et de couleur brun orangé (Figure 115d).

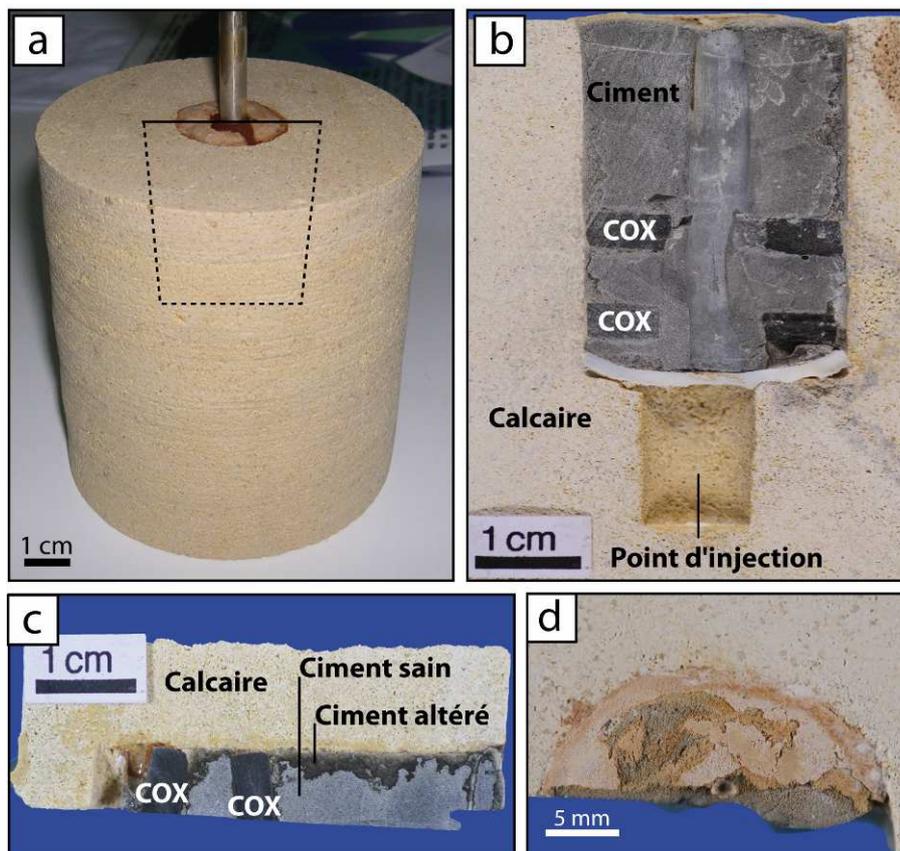


Figure 115 : Macrophotographies de l'échantillon issu de l'expérience MIR2. a) à sa sortie de l'autoclave et après un séchage de 24h à température ambiante ; b) après son découpage en deux parties selon le diamètre de la carotte ; c) après son découpage en quart de carotte parallèlement au puits d'injection et son imprégnation par de la résine époxy ; d) détail de la partie supérieure du ciment en contact avec le milieu extérieur

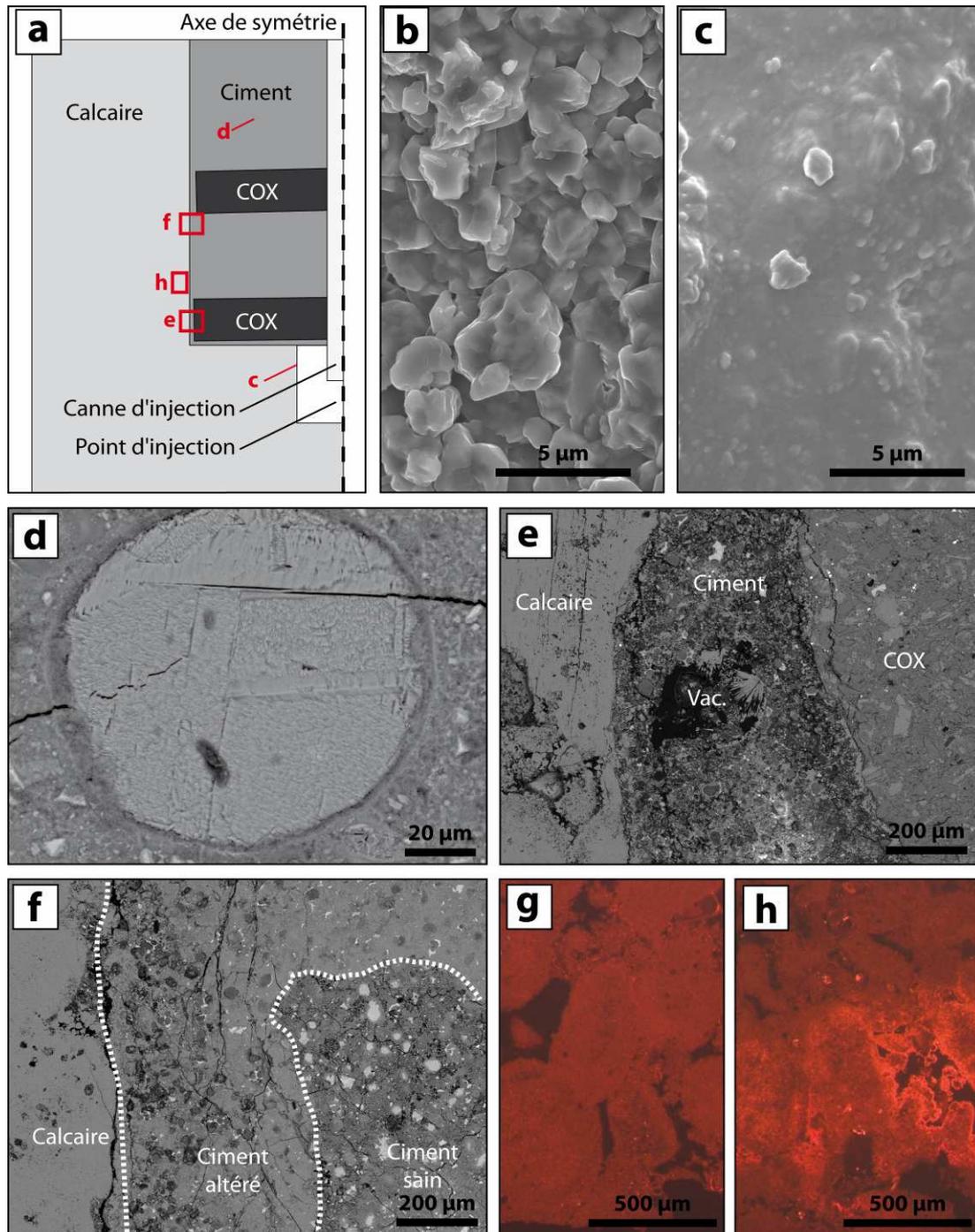


Figure 116 : Microphotographies MEB et CL de l'échantillon provenant de l'expérience MIR2. a) Localisation des photographies sur l'échantillon ; b) Microphotographie MEB (SE) des micrites du cortex oolithique composant le calcaire de Lavoux sain ; c) Microphotographie MEB (SE) du calcaire de Lavoux après expérience au niveau du puits d'injection ; d) Microphotographie MEB (BSE) au niveau d'une vacuole du ciment partiellement colmatée par une phase carbonatée (aragonite) ; e) Microphotographie MEB (BSE) du ciment localisé entre le calcaire de Lavoux et l'argilite COX montrant la précipitation d'aragonite au sein d'une vacuole (Vac.) ; f) Microphotographie MEB (BSE) de l'interface ciment/calcaire montrant l'altération du ciment selon des fronts parallèles à l'interface ; g) Microphotographie CL du calcaire de Lavoux sain avant expérience ; h) Microphotographie CL du calcaire de Lavoux à proximité de l'interface et après expérience montrant l'apparition d'une phase carbonatée de forte luminescence

Des observations ont été réalisées au MEB et à l'aide d'un microscope optique à cathodoluminescence afin d'observer ces variations minéralogiques à un plus fort grossissement. Les observations en cassure fraîche révèlent la présence d'un dépôt de cristaux de très petite taille (nanométrique) au niveau de la partie calcaire du puits d'injection (Figure 116c). Ce tapissage recouvre totalement les micrites du cortex oolithique initialement présentes dans cette zone (Figure 116b). L'analyse élémentaire au MET révèle qu'il s'agit d'une phase composée majoritairement de Ca, Si, K, Fe, Cl, Al, et enfin S et Mg dont les proportions sont reportées dans le Tableau 20.

Elément	Wt%	At%
O	46.52	67.71
Na	0.00	0.00
Mg	2.09	2.00
Al	8.84	7.64
Si	9.52	7.90
K	0.00	0.00
Ca	5.98	3.48
Fe	27.05	11.28
Total	100.00	100.00

Tableau 20 : Pourcentages massique (Wt%) et atomique (At%) obtenus au MET des éléments composant la phase qui tapisse les micrites du calcaire de Lavoux au point d'injection ainsi que la partie supérieur du ciment

En section polie, l'observation des vacuoles dans le ciment révèle leurs colmatages complets par une phase carbonatée (Figure 116d), l'analyse élémentaire indique qu'il s'agit d'un carbonate pur (aucune substitution n'est détectée). Ces cristaux colmatent également les vacuoles les plus éloignées du puits d'injection. Le ciment localisé entre la rondelle d'argilite COX et le calcaire semble avoir subi une altération importante. La matrice CSH semble avoir été partiellement dissoute, et les C_2S/C_3S ont été lessivées de leur calcium et sont donc transformées en un gel de silice hydraté. Une vacuole localisée à cet endroit montre son colmatage partiel par un polymorphe de la calcite (probablement aragonite) précipitant sous la forme de baguettes d'une taille proche de 50-75 μm et rayonnant à partir d'un point de nucléation initial (Figure 116e). L'argilite COX ne semble pas avoir subi de transformations minéralogique ou chimique majeures. L'observation de l'interface ciment/calcaire montre que l'altération de ciment est réalisée selon des fronts parallèles à l'interface (Figure 116f). La matrice CSH du ciment altéré est totalement carbonatée et les C_2S/C_3S sont transformées en un gel de silice hydratée. La partie altérée du ciment la plus proximale de l'interface (à gauche sur l'image) semble avoir été partiellement dissoute sur une épaisseur d'environ 200 μm . Le front d'altération présente une épaisseur totale de 450 μm . Ce front est également parallèle aux rondelles d'argilite (partie supérieure de l'image). L'observation en

cathodoluminescence du calcaire proche du puits d'injection montre que la porosité intra et interoolithe est partiellement colmatée par une phase carbonatée dont la luminescence est plus importante (Figure 116h) que la calcite initiale (Figure 116g). Cette phase n'est observée qu'à proximité du puits à une distance inférieure à 1,5 mm.

Une observation à plus grande échelle en cathodoluminescence des interfaces entre le ciment l'argilite COX et le calcaire de Lavoux permet de mesurer l'épaisseur des fronts et permet de mettre en évidence la variabilité chimique des phases néoformées (Figure 117). Comme il a été vu précédemment dans le calcaire, les phases néoformées (luminescence jaune/orange) sont localisées à une distance maximale de 1,5 mm de l'interface. Ces cristaux colmatent en partie la porosité intraoolithe-intercrystalline mais ils peuvent également obstruer localement la totalité ou une partie de la porosité interoolithe. Concernant le ciment, le front d'altération mesure 500 μm et est plus épais à proximité de la rondelle d'argilite COX (jusqu'à 3 mm). La matrice CSH du ciment entre l'argilite et le calcaire a été partiellement dissoute et les pores néoformés sont comblés par une phase carbonatée de luminescence rose/rouge (calcite ou dolomite, Marshall, 1988 ; El Ali *et al.*, 1993 ; Habermann *et al.*, 2000 ; Richter *et al.*, 2003). Cette phase est également observable sous la forme d'une frange très fine (10-50 μm) à l'interface argilite/ciment mais également en remplacement de la matrice argilo-carbonatée de l'argilite COX. La phase carbonatée mise en évidence précédemment à l'aide du MEB dans les vacuoles du ciment est également identifiée ici et présente une luminescence vert/bleu (aragonite, Marshall, 1988 ; Barbin, 2000 ; Richter *et al.*, 2003 ; Boggs & Krinsley, 2006).

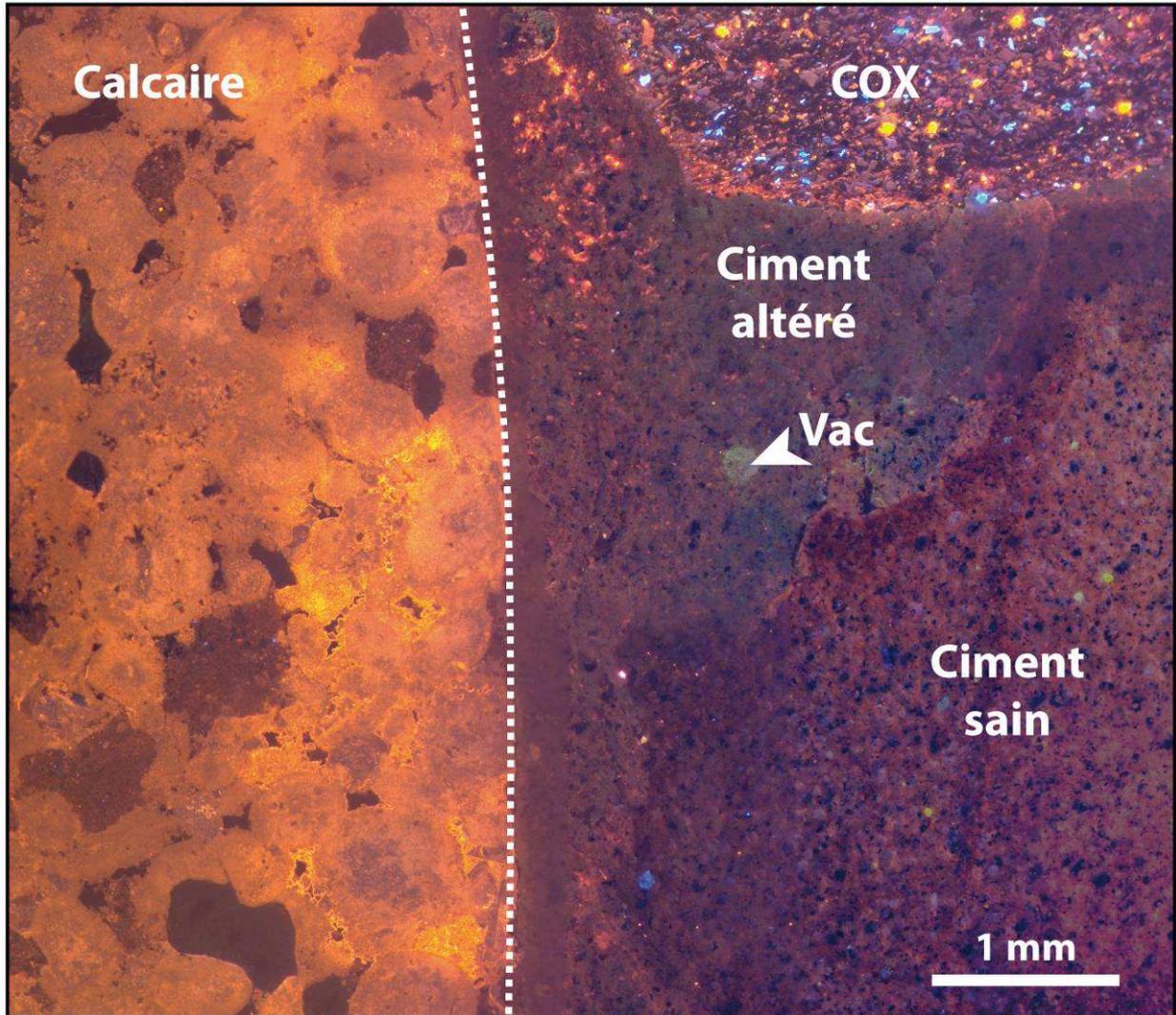


Figure 117 : Assemblage de microphotographies CL de l'interface entre le ciment, l'argilite COX et le calcaire de Lavoux de l'échantillon issu de l'expérience MIR2

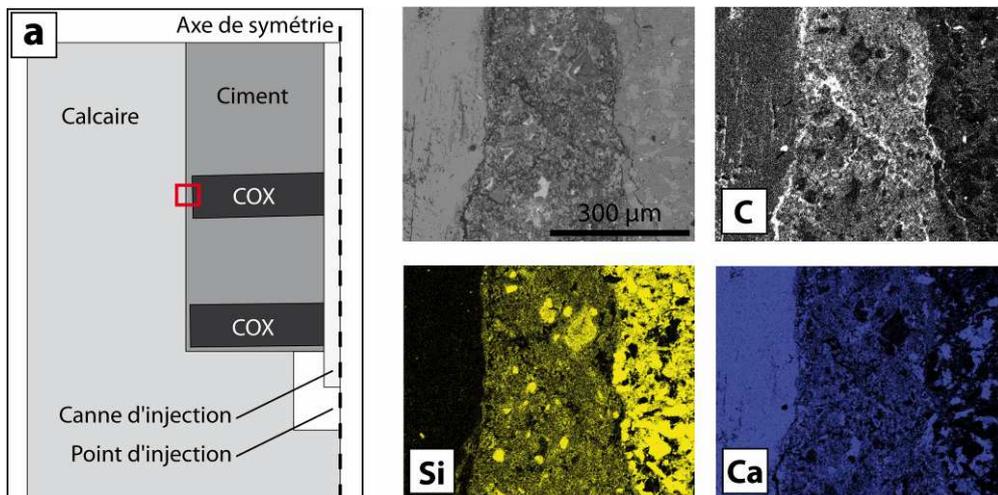


Figure 118 : Cartographie X élémentaire réalisée en microscopie électronique à balayage sur l'interface ciment/argilite/calcaire de l'échantillon issu de l'expérience MIR2

Cartographie élémentaire

Une cartographie élémentaire réalisée à l'aide du MEB à l'interface ciment/argilite/calcaire révèle la forte concentration en carbone dans le ciment entre l'argilite et le calcaire qui correspond très probablement à de la résine, ainsi que la présence de fantômes de C_2S/C_3S remplacés par de la silice hydratée (Figure 118).

Cartographie RAMAN

Une cartographie réalisée en spectroscopie RAMAN de l'interface ciment/calcaire montre que le calcaire est majoritairement composé de calcite. En effet, le RAMAN permet de distinguer les différents polymorphes de la calcite. Dans le cadre de cette expérience, il semble que les recristallisations mise en évidence à l'aide des autres outils d'analyse (MEB et CL notamment) soient plutôt des phases calcitiques. En revanche, les phases néoformées au sein de la matrice cimentaire sont en partie aragonitiques (Figure 119). Le quartz mis en évidence est celui qui est initialement présent dans l'argilite COX.

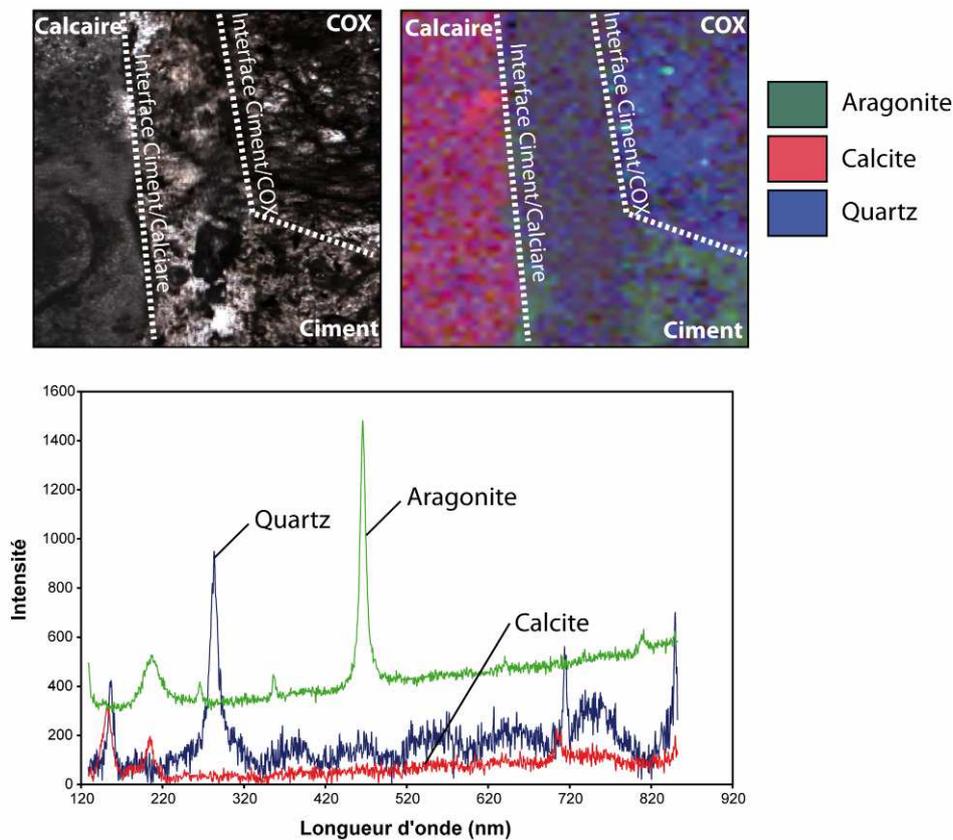


Figure 119 : Cartographie des spectres RAMAN au niveau de l'interface ciment/calcaire de l'échantillon issu de l'expérience MIR2. Le pic caractéristique de l'aragonite a été représenté en vert, celui de la calcite en rouge et celui du quartz en bleu

Analyse chimique des fluides

L'analyse chimique des fluides prélevés durant l'expérience montrent que le pH à l'issue de la cure est d'environ 10, et qu'il se stabilise par la suite à une valeur proche de 6 dès que le CO₂ est injecté.

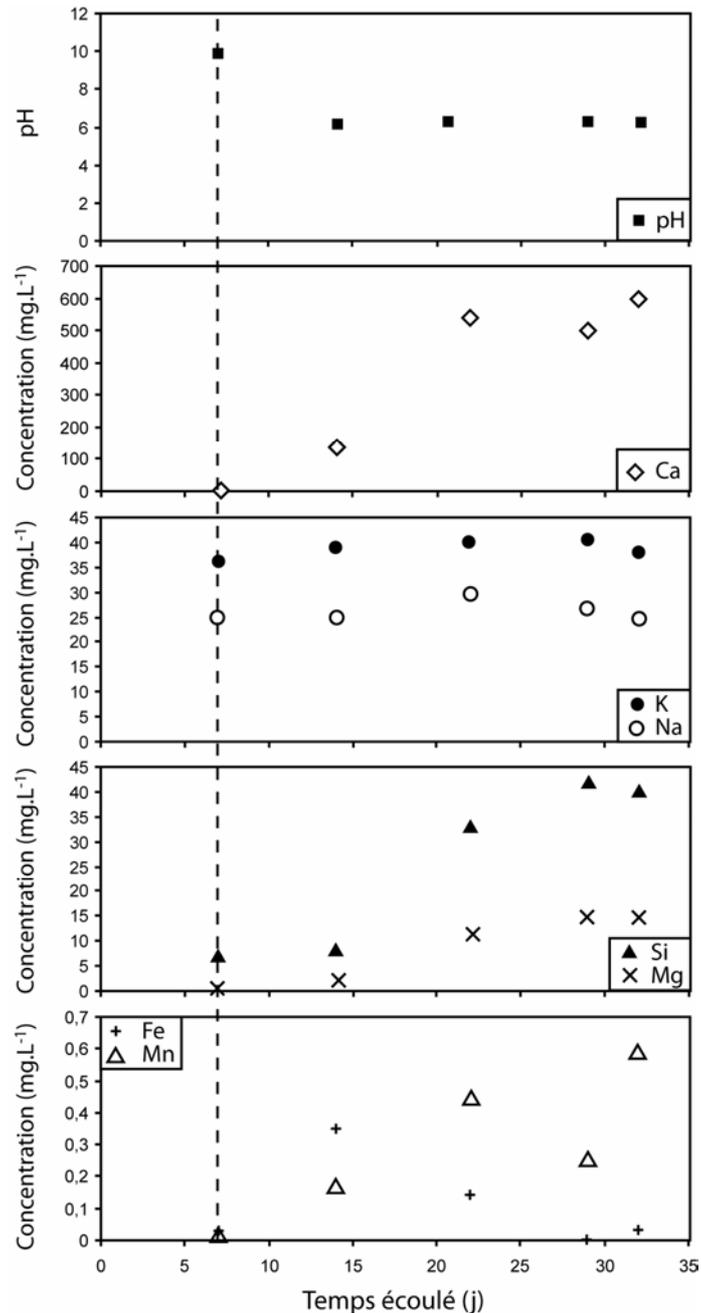


Figure 120 : Analyse chimique ICP-OES des échantillons de solution prélevés après la cure (7 jours), puis à 14, 22, 28 et 32 jours du début de l'expérience. Les concentrations en calcium, potassium, sodium silicium, magnésium, fer et manganèse ont été mesurées

Cette diminution de pH est associée à une augmentation du calcium en solution, qui passe d'une valeur inférieure au seuil de détection après la cure, à 100 mg.L^{-1} une semaine après le début de l'injection pour atteindre une valeur comprise entre 500 et 600 mg.L^{-1} 22 jours après le début de l'injection et jusqu'à la fin de l'expérience. Le sodium et le potassium suivent les mêmes tendances et restent proches de leur concentration "post cure" durant toute l'expérience (environ 25 et 40 mg.L^{-1} respectivement pour le sodium et le potassium). Le silicium, qui présente une valeur de 5 mg.L^{-1} après la cure augmente fortement par la suite pour atteindre une valeur comprise entre 30 et 40 mg.L^{-1} à partir du 22^{ième} jour et jusqu'à la fin de l'expérience. Le magnésium absent à l'issue de la cure est mis en évidence à partir du 14^{ième} jour dans des concentrations relativement faibles (environ 2 mg.L^{-1}) et augmente par la suite pour atteindre une valeur maximale comprise entre 10 et 15 mg.L^{-1} entre le jour 22 et la fin de l'expérience. Le manganèse, également absent à l'issue de la cure est détecté le 14^{ième} jour à des concentrations de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ et augmente par la suite pour atteindre son maximum de $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ au 32^{ième} jour. Il est à noter que le manganèse subit une diminution le 28^{ième} jour. Le fer, quant à lui, est présent en proportion très faible à l'issue de la cure ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$), augmente ensuite rapidement pour atteindre sa valeur maximum proche de $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$ le 14^{ième} jour de l'expérience et diminue ensuite jusqu'à la fin de l'expérience pour atteindre une valeur proche de la concentration après cure au 32^{ième} jour.

4.8. Discussion

Le dispositif MIRAGES peut être assimilé à un système complexe où les phénomènes décrits lors des expériences précédentes (COTAGES & Sandwich) peuvent s'appliquer. En effet, l'injection du gaz à température ambiante en continu lors des expériences MIR1 et MIR2 est responsable de la mise en place d'un gradient thermique à proximité du puits d'injection qui peut se traduire par des transports de matière tels qu'identifiés au sein des expériences COTAGES. De plus, le design composite des échantillons étudiés permet d'observer la réactivité des interfaces entre le ciment, la roche réservoir et la roche couverture dans des conditions proches de celle rencontrées dans le milieu naturel. Plusieurs points d'intérêt ont été mis en évidence par les observations pétrographiques. En effet, une réactivité marquée par des néoformations cristallines a été soulignée au niveau du puits d'injection, de la roche réservoir proximale de l'interface, mais également au niveau du

ciment. Que ce soit dans l'expérience MIR1 ou l'expérience MIR2, l'interface entre le ciment et le calcaire a subi le même type de transformation (Figure 121).

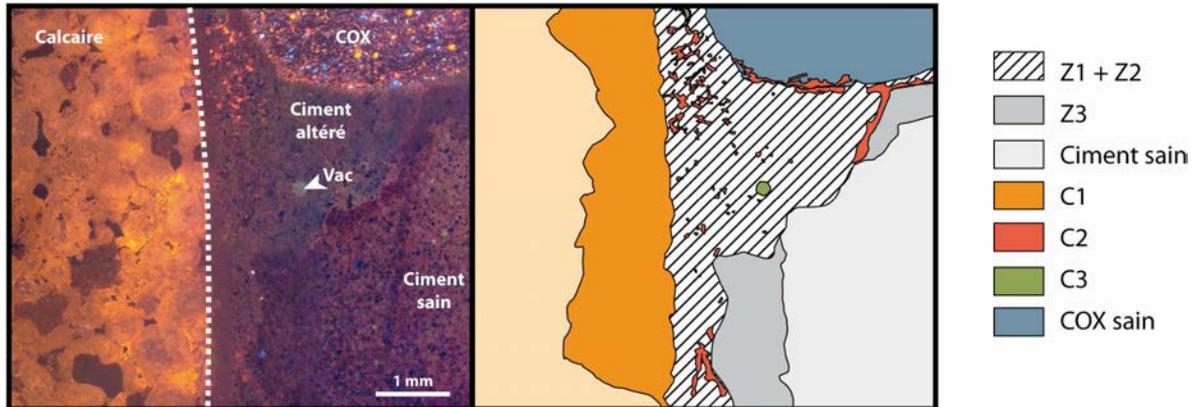
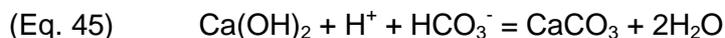


Figure 121 : Interprétation des observations pétrographiques réalisées en cathodoluminescence de l'interface ciment/calcaire/argilite de l'échantillon issu de l'expérience MIR2. La zone Z1 correspond à la zone du ciment transformée en silice hydratée, Z2 est la zone du ciment carbonatée, et Z3 est la zone où le ciment est appauvri en portlandite. Les zones C1, C2 et C3 correspondent à des carbonates dont la luminescence est respectivement orangée, rouge et verte

Sur cette figure, il est possible de distinguer plusieurs événements. Le premier est l'altération et la carbonatation du ciment. Cette altération s'effectue selon des fronts parallèles à l'interface ciment/calcaire et également parallèles à l'interface ciment/argilite. Cette altération peut se subdiviser en plusieurs zones (Z1, Z2 et Z3) correspondant à plusieurs degrés d'avancement tels que décrits dans la littérature (eg. Duguid *et al.*, 2006 ; Kutchko *et al.*, 2007 ; Rimmelé *et al.*, 2008 ; Regnault *et al.*, 2009). Ainsi, en présence de CO_2 , la portlandite et les CSH du ciment sont consommés (Z3) pour former des carbonates (Z2, Eq. 45 ; cf. Diagramme de Bjerrum pour la proportion d'ions HCO_3^- en fonction du pH, Figure 11) et de la silice hydratée (Z1, Eq. 46).



Il est important que la mise en place de cette silice hydratée se fait sous la forme de patch en remplacement des $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_2\text{S}$. Une observation au MEB de ces patchs permet de souligner des phénomènes de dissolution-recondensation avec un apport de silice extérieure (phase plus "lourde" que les phases initiales) à l'instar de ce qui est observé lors de l'altération des verres (Valle *et al.*, 2010). La matrice cimentaire de la zone Z2 (ici difficilement différentiable de la zone Z1) est carbonatée par un assemblage de calcite LMC, de HMC et d'aragonite. La calcite présente une luminescence rouge-orange traduisant des variations en fer et

magnésium dans le système (respectivement activateur et inhibiteur dans les carbonates). La dolomite peut également présenter une luminescence rouge, toutefois, l'absence de magnésium dans les analyses EDS réalisées à l'aide du MEB suggère d'avantage la présence de HMC ponctuelle et selon une luminescence jaune (eg. Marshall, 1988 ; El Ali *et al.*, 1993 ; Habermann *et al.*, 1996 ; Gillhaus & Richter, 2001 ; Pagel *et al.*, 2000 ; Richter *et al.*, 2003). L'aragonite, quant à elle, présente une luminescence verte (Richter *et al.*, 2003 ; Boggs & Krinsley, 2006). L'aragonite a également été mise en évidence par la spectrométrie RAMAN (Figure 119). Les analyses chimiques réalisées sur les fluides prélevés lors de l'expérience MIR2 permettent de montrer d'une part les variations en fer et manganèse suggérées précédemment, ainsi que des variations en magnésium et calcium. Avec un ratio Mg/Ca inférieur à 0,04 sur les points mesurés, les conditions ne sont pas favorables à la précipitation d'une phase carbonatée préférentiellement à une autre, mais permettent la précipitation d'un assemblage calcite/dolomite/aragonite (De Choudens-Sánchez & Gonzales, 2009 ; Marini *et al.*, 2007). Le fait que les cristaux d'aragonite aient été observés dans des vacuoles éloignées de l'interface et en dehors de la zone altérée du ciment est un point intéressant à souligner. Cela traduit probablement le caractère diphasique (aqueux et gazeux) du transport du CO₂. Le CO₂ peut localement atteindre les vacuoles du ciment et se dissoudre dans l'eau interstitielle. La présence de CO₂ à cet endroit provoque une acidification et une altération partielle du ciment, mettant ainsi en solution les cations nécessaires à la précipitation d'aragonite. Toutefois, la précipitation d'aragonite seule ici permet d'invoquer un ratio Mg/Ca plus élevé (>2) que les conditions moyennes observées dans l'analyse des fluides (Ries, 2005 ; De Choudens-Sánchez & Gonzales, 2009 ; Marini *et al.*, 2007). D'autre part, la calcite néoprécipitée semble présenter une luminescence plus importante à proximité de l'argilite. La matrice argilo-carbonatée de l'argilite COX semble d'ailleurs elle-même avoir subi des transformations minéralogiques puisque cette phase C1 de luminescence rouge y est également présente à l'interface avec le ciment. Ceci traduit un phénomène déjà observé dans les expériences Sandwichs et dans la littérature (Altaner & Ylagan, 1997 ; Dauzères, 2010), où la présence d'alcalins en solution provoque une réaction d'illitisation des smectites (Eq. 38, Hower *et al.*, 1976 ; Eslinger *et al.*, 1988 ; Lynch, 1997 ; Eq. 39, Boles & Frank, 1979 ; Eq. 40, Lynch & Reynolds, 1984) qui provoque une libération de silicium, de magnésium et de calcium pouvant influencer la luminescence des carbonates néoformés à proximité. La carbonatation et l'altération du ciment à l'interface avec le calcaire n'ont pas provoqué de fracturation, à l'inverse de ce qui avait été observé au cours des expériences Sandwichs. La roche calcaire qui englobe le ciment a probablement joué un rôle important dans cette conservation de l'intégrité de l'interface en permettant à l'échantillon de résister aux augmentations de volume imposées par la précipitation de carbonates dans le ciment (Pihlajavaara, 1968 ; Vénuat, 1978 ; Houst *et al.*, 1983 ; Hilsdorf *et al.*, 1984 ; Bier *et*

al., 1987 ; Ying-Yu & Qui-Dong, 1987 ; Houst, 1992). De plus, le fait que les phases néoformées précipitent préférentiellement dans la porosité du calcaire de Lavoux permet de réduire le stress à l'interface en diminuant la pression de cristallisation qui s'exerce entre le ciment et le calcaire. Comme pour les expériences Sandwichs, la mesure des fronts d'altération au sein du ciment permet de la comparer avec les données disponibles dans la littérature. Les fronts mesurés de 250 μm pour l'expérience MIR1 et de 1 mm pour l'expérience MIR2 sont très similaires à ceux rencontrés dans la littérature pour des expériences sans renouvellement de solution (*eg.* Kutchko *et al.*, 2007 ; Brandvoll *et al.*, 2009 ; Duguid *et al.*, 2009).

En ce qui concerne le calcaire, sa réactivité semble limitée à la zone la plus proximale de l'interface. La précipitation d'une phase carbonatée orange à jaune traduit ici la présence de calcite faiblement magnésienne LMC et de HMC. Cette précipitation se limite donc à la zone proche de l'interface et se localise selon un front parallèle à l'interface avec le ciment en comblement de la porosité inter et intra-oolithe. La précipitation de carbonates à cet endroit signifie l'occurrence de phénomènes chimiques influençant l'équilibre de la calcite de manière très localisée. Pour expliquer cela, une hypothèse similaire à celle formulée dans le cadre des expériences COTAGES peut être avancée. Cette hypothèse suggère l'intervention d'un gradient thermique entre le calcaire proche de l'interface et le calcaire plus distant. En effet, le CO_2 injecté à température ambiante provoque une baisse de la température au niveau du point d'injection. La température mesurée à cet endroit est d'environ 70°C pour les deux expériences, et contraste avec la température de confinement régulée à 80°C. Ainsi, la solubilité locale du CO_2 et de la calcite est directement dépendante des circulations du panache formé par le CO_2 injecté qui dépendent elles-mêmes de sa vitesse de transport. Précédemment, il a été suggéré la présence d'aragonite dans les vacuoles cimentaires résultante d'un transport du CO_2 en phase gazeuse. Les conditions qui mènent à la précipitation des différents polymorphes de la calcite sont discutées par de nombreux auteurs. Beaucoup s'accordent sur le fait que pour permettre à l'aragonite seule de précipiter, il est nécessaire que le rapport Mg/Ca soit supérieur à 2 (Leitmeier, 1910 ; Leitmeier, 1915 ; Lippman, 1960 ; Müller *et al.*, 1972 ; Folk, 1974 ; Füchtbauer and Hardie, 1976 ; Füchtbauer and Hardie, 1980 ; Ries, 2005 ; De Choudens-Sánchez & Gonzales, 2009). En présence d'un fluide très magnésien, la croissance cristalline est fortement inhibée par la précipitation d'hydrates de magnésium à la surface des *nuclei* précritiques qui sont par définition de trop petite taille pour être stables et sont donc dissous (Bischoff and Fyfe, 1968 ; Berner, 1975 ; Fernández-Díaz *et al.*, 1996 ; Bischoff, 1998). Fernández-Díaz *et al.*, (1996), mettent également en évidence la présence d'un seuil critique au delà duquel l'effet inhibiteur du magnésium n'est plus suffisant pour empêcher la cristallisation de carbonates.

Given & Wilkinson, (1985), suggèrent que la cinétique de croissance du minéral joue un rôle plus important que celui du rapport Mg/Ca dans la minéralogie des carbonates. Il est toutefois possible de précipiter de l'aragonite dans des fluides où le ratio Mg/Ca est faible, à condition que le fluide présente une forte sursaturation en calcite (González & Lohmann, 1988). Certains auteurs soulignent l'importance d'autres paramètres dans la précipitation d'aragonite tels la température (Zeller & Wray, 1956 ; Wray & Daniels, 1957 ; Fyfe & Bischoff, 1965 ; Kitano, 1962; Badiozamani *et al.*, 1977 ; Burton & Walter, 1987 ; Burton & Walter, 1991 ; Mucci, 1987 ; Bertram *et al.*, 1991 ; Morse *et al.*, 1997), un contrôle de la cinétique par les ions CO_3^{2-} (Fyfe & Bischoff, 1965 ; Berner & Morse, 1974 ; De Boer, 1977 ; Given & Wilkinson, 1985 ; Busenberg & Plummer, 1987 ; González & Lohmann, 1988 ; González *et al.*, 1992 ; Hartley & Mucci, 1996 ; Zuddas & Mucci, 1998) ou encore la présence d'anions traces tels le PO_4^{3-} ou le SO_4^{2-} (Bischoff & Fyfe, 1968 ; Reddy & Nancollas, 1976 ; Walter & Burton, 1986 ; Zhong & Mucci, 1989). Malgré de nombreuses études, le rôle de ces différents paramètres n'est toujours pas défini avec précision. Les travaux récents de De Choudens-Sánchez & González (2009), montrent que la minéralogie des carbonates est davantage contrôlée par la vitesse de croissance que par les équilibres thermodynamiques. En effet, la précipitation de calcite ou d'aragonite résulterait d'une compétition entre les vitesses de croissance de ces cristaux. Or ces vitesses de croissance sont directement influencées par le degré de sursaturation et par la présence de magnésium en solution. D'après ces auteurs, la précipitation de calcite peut même provoquer une rétroaction négative sur cette phase en augmentant le ratio Mg/Ca, et ainsi diminuer voire inhiber la précipitation de calcite, à la faveur d'aragonite. La précipitation d'aragonite provoque la diminution du degré de sursaturation de la solution empêchant ainsi la précipitation de calcite. Dans le cadre de cette expérience, il est difficile d'expliquer la présence d'aragonite seule dans la quasi-totalité des vacuoles du ciment et indifféremment de leur distance vis-à-vis du puits d'injection. Toutefois, l'aragonite n'a été observée qu'au sein du ciment, traduisant probablement la présence de magnésium en proportion suffisante dans ce matériau. D'après la composition minéralogique du ciment utilisé (Tableau 13), il semble que l'hydrotalcite, phase habituellement formée lors de l'hydratation d'un ciment à scories (Taylor, 1997), soit présente en quantité non négligeable dans le ciment utilisé ici (5,4% du volume total du ciment hydraté). Deux hypothèses peuvent donc être formulées pour expliquer la précipitation d'aragonite dans les vacuoles. La première hypothèse est le transport du CO_2 sous forme gazeuse dans le ciment, qui peut se solubiliser dans les vacuoles, permettant ainsi l'altération du ciment et la précipitation d'aragonite. La seconde hypothèse serait une précipitation "tardive" de cette phase aragonite pendant le séchage de l'échantillon, période pendant laquelle l'eau aurait tendance à se concentrer dans les vacuoles avant de s'évaporer. La première hypothèse semble toutefois plus plausible car

l'aragonite est également observée dans la matrice cimentaire carbonatée, mais également dans d'autres travaux réalisés en milieu gazeux (eg. Jacquemet, 2006). Cela permet d'étayer l'hypothèse selon laquelle le CO₂ circule rapidement dans l'échantillon provoquant très probablement un déséquilibre thermique pouvant induire des transports de matière par diffusion, mais également par convection. En effet, les effets gravitaires ne peuvent être négligés ici d'une part à cause de l'effet thermique (fluide froid vs fluide chaud) et d'autre part à cause de l'effet de densité provoqué par la solubilisation du CO₂ dans l'eau. Il est donc plausible de dire que la précipitation de carbonates au niveau de l'interface traduit la présence de température plus chaude où la précipitation de calcite est favorisée. La proximité d'un ciment altéré permet de fournir le calcium nécessaire, mais celui-ci peut également provenir d'une dissolution locale du calcaire de Lavoux (notamment au point d'injection). Il est à noter que les observations pétrographiques réalisées dans le calcaire n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque dissolution. Pourtant, au point d'injection et pour les deux expériences, les micrites du cortex oolithique semblent plus émoussées que les micrites initiales. Cependant cette observation est rendue délicate par la précipitation à cet endroit d'un tapissage de particules nanométriques majoritairement composées de Si et Al avec une incorporation en Ca, K, Fe, Cl, S et Mg. Une phase très similaire a également été observée sous la forme d'un encroustement à la surface du ciment en contact avec la solution (partie haute de l'échantillon). Cela suggère une origine plutôt cimentaire de ce précipité silicaté, et probablement dérivée de l'altération de CSH. La forte proportion en fer (27% massique) pourrait être une piste d'explication quant à la couleur orangée des ciments altérés.

En tous les cas, les deux expériences menées (MIR1 & MIR2) ont permis de montrer que même si l'interface ciment/calcaire présente une forte réactivité, sa cohésion est malgré tout conservée. Si les effets thermiques sont amplifiés, il est même possible de suggérer la formation d'une barrière carbonatée "étanche", qui, à terme, pourrait préserver le ciment de l'impact des fluides enrichis en CO₂ voir même provoquer un colmatage du puits à long terme.

4.9. Conclusion et perspectives

Le modèle MIRAGES est innovant car il permet d'injecter en flux continu du CO₂ dans un échantillon représentant un puits d'injection réel à l'échelle 1/20. Cette série d'expériences a permis de montrer qu'en dépit d'une altération très prononcée de l'interface ciment/calcaire,

la cohésion globale de l'échantillon est conservée. La précipitation de phases dans la porosité du calcaire de Lavoux semble préserver l'interface du stress mécanique, ce qui ne serait pas le cas en présence d'un matériau peu poreux. Ces expériences montrent également que l'instauration d'un gradient thermique peut provoquer la précipitation de phases carbonatées là où les conditions y sont favorables. La réalisation d'expériences sur d'autres types d'échantillons (eg. roche réservoir silicoclastique) pourrait permettre d'étendre la compréhension de ces phénomènes à d'autres grands types de stockage.

4.10. Bibliographie

- Altaner, S.P.,** Ylagan, R.F., 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization, *Clays and Clay Mineral* 45(4), 517-533.
- Barbin, V.,** 2000. Cathodoluminescence of carbonate shells: biochemical vs. diagenetic process. In Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D., (eds.), *Cathodoluminescence in Geosciences*, Berlin, Springer-Verlag, 303-329.
- Badiozamani, K.,** Mackenzie, F.T., Thorstenson, D.C., 1977. Experimental carbonate precipitation: salinity, temperature and vadose-phreatic effects. *Journal of Sedimentary Petrology* 47, 529-242.
- Belgodère, C.,** thèse en cours. Réactivité d'un mélange de gaz réduits sur la géochimie d'un grès oxydé. Cas de l'injection de CO₂ dans un aquifère non structuré: les Grès du Trias lorrain. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- Berner, R.A.,** 1975. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 489-504.
- Berner, R.A.,** Morse, J.W., 1974. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater; IV, Theory of calcite dissolution. *American Journal of Science* 274, 108-134.
- Bertram, M.A.,** Mackenzie, F.T., Bishop, F.C., Bischoff, W.D., 1991. Influence of temperature on the stability of magnesian calcite. *American Mineralogist* 76, 1889-1896.
- Bier, T.A.,** Kropp, J., Hilsdorf, H.K., 1987. Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste. *Durability of Construction Materials* (J.C. Maso éd.), Chapman and Hall, London-New York (3), 927-934.
- Bischoff, J.L.,** Fyfe, W.S., 1968. Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem: [Part] 1, The aragonite-calcite transformation. *American Journal of Science* 266, 65-79.
- Bischoff, W.D.,** 1998. Dissolution enthalpies of magnesian calcites. *Aquatic Geochemistry* 4, 321-336.
- Boggs, S.Jr.,** Krinsley, D., 2006. *Applications of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press.
- Boles, J.R.,** Frank, S.G., 1979. Clay diagenesis in Wilcox Sandstones of southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation, *Journal of Sedimentary Petrology* 49, 55-70.

- Brandvoll, Ø.**, Regnault, O., Munz, I.A., Iden, I.K., Johansen, H., 2009. Fluid-solid interactions related to subsurface storage of CO₂ Experimental tests of well cement. *Energy Procedia* 1, 3367-3374.
- Burton, E.A.**, Walter, L.M., 1987. Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: temperature or carbonate ion control? *Geology* 15, 111–114.
- Burton, E.A.**, Walter, L.M., 1991. The effects of pCO₂ and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and MgCl₂–CaCl₂ solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 777–785.
- Busenberg, E.**, Plummer, L.N., 1987. A comparative study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite. *U.S. Geological Survey* 1578, 139–168.
- Dauzerès, A.**, 2010. Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- De Boer, R.B.**, 1977. Stability of Mg-Ca carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 265–270.
- De Choudens-Sánchez, V.**, Gonzàles, L., 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation : elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *Journal of Sedimentary Research* 79, 363–376.
- Duguid, A.**, 2006. The effect of carbonic acid on well cement. Ph.D Thesis. Faculty of Princeton University, USA, 311 pp.
- Duguid, A.**, 2009. An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. *Energy procedia* 1, 3181-3188.
- El Ali, A.**, Barbin, V., Calas, G., Cervelle, B., Ramseyer, K., Bouroulec, J., 1993. Mn²⁺ activated luminescence in dolomite, calcite and magnesite ; quantitative determination of manganese and site distribution by EPR and CL microscopy. *Chemical Geology* 104, 189-202.
- Eslinger, E.V.**, Pevear, V., 1988. *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*.
- Fernàndez-Díaz, L.**, Putnis, A., Prieto, M., Putnis, C.V., 1996. The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. *Journal of Sedimentary Research* 66, 482–491.
- Folk, R.L.**, 1974. The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology* 44, 40–53.

- Füchtbauer, H.**, Hardie, L.A., 1976. Experimentally determined homogeneous distribution coefficients for precipitated magnesian calcites: application to marine carbonate cements. Geological Society of America Abstracts with Program 8, 877.
- Füchtbauer, H.**, Hardie, L.A., 1980. Comparison of experimental and natural magnesian calcites. International Association of Sedimentologists Meeting, Bochum, Germany, 167–169.
- Fyfe W.S.**, Bischoff, J.L., 1965. The calcite–aragonite problem, in Pray, L.C., and Murray, R.C., eds., Dolomitization and Limestone Diagenesis. A Symposium: SEPM, Special Publication 13, 3–13.
- Gillhaus, A.**, Richter, D.K., 2001. Polyphase Dolomitgenese in oberpermischen und obertriassischen Sabkha-Kleinzyklen von Hydra (Griechenland). N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 399–422.
- Given, R.K.**, Wilkinson, B.H., 1985. Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates. Journal of Sedimentary Petrology 55, 109–119.
- González, L.A.**, Lohmann, K.C., 1988. Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates, Carlsbad Caverns, New Mexico, in James, N.P., and Choquette, P.W., eds., Paleokarst. New York, Springer-Verlag, 81–101.
- González, L.A.**, Carpenter, S.J., Lohmann, K.C., 1992. Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow. Journal of Sedimentary Petrology 62, 382–399.
- Habermann, D.**, Neuser, R.D., Richter, D.K., 1996. Hochauflösende Spektralanalyse der Kathodolumineszenz (KL) von Dolomit und Calcit: Beispiele der Mn- und SEE-aktivierten KL in Karbonatsedimenten. Zbl. Geol. Paläont. Teil. 1, 145–157.
- Hartley, G.**, Mucci, A., 1996. The influence of pCO₂ on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25°; and 1 atm total pressure. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 315–324.
- Hilsdorf, H.K.**, Kropp, J., Günter, M., 1984. Carbonation, pore structure and durability. Proc. RILEM Seminar on the durability of concrete structure under normal outdoor exposure, Universität Hannover, 182-197.
- Houst, Y.F.**, Alou, F., Wittmann, F.H., 1983. Influence of moisture content on mechanical properties of autoclaved aerated concrete. Autoclaved Aerated Concrete (F.H. Wittmann Ed.), Elsevier, Amsterdam, 219-234.

- Houst, Y.F.**, 1992. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pate de ciment durcie. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Hower, J.**, Eslinger, E.V., Hower, M.E., Perry, M.A., 1976. Mechanisms of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1- Mineralogical and chemical evidence, Geologic Society of America Bulletin 87, 725–737.
- Jacquemet, N.**, Pironon, J., Caroli, E., 2005. A new experimental procedure for simulation of H₂S + CO₂ geological storage. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP(60), 193–206.
- Johnson, J.W.**, Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. Computer & Geosciences 18(7), 899–947.
- Kitano, Y.**, 1962. Polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature. Chemical Society of Japan, Bulletin 35, 1980–1985.
- Kutchko, B.G.**, Strazisar, B.R., Lowry, G.V., Thaulow, N., 2007. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions: Environ. Sci. Technol. 41, 4787-4792.
- Leitmeier, H.**, 1910. Zur kenntnis der carbonate, die dimorphie des Kohlensauren Kalkes. I. Teil. Neues Jahrbuch für Mineralogie 1, 49–74.
- Leitmeier, H.**, 1915. Zur kenntnis der carbonate. II. Teil. Neues Jahrbuch für Mineralogie 40, 655–700.
- Lippman, F.**, 1960. Versuche zur Aufklärung der Bildungsbedingungen von Calcit und Aragonit. Fortschritte der Mineralogie 38, 156–161.
- Lynch, F.L.**, Reynolds, R.C., 1984. The stoichiometry of the smectite-illite reaction: Program with abstracts, 21st Annual Meeting of the Clay Minerals Society, Baton Rouge, Louisiana.
- Lynch, F.L.**, 1997. Frio shale Mineralogy and the stoichiometry of the smectite to illite reaction: the most important reaction in classic sedimentary diagenesis, Clays and Clay Minerals 45(5), 618-631.
- Marini L.**, 2007. Geological sequestration of carbon dioxide. Thermodynamics, Kinetics, and reaction path modelling. Developments in Geochemistry 11, 453pp.
- Marshall, D.J.**, 1988. Cathodoluminescence of geological material, Boston, Unwin Hyman.

- Morse, J.W.**, Wang, Q., Tsio, M.Y., 1997. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geology* 25, 85–87.
- Mucci, A.**, 1987. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1977–1984.
- Müller, G.**, Irion, G., Förstner, U., 1972. Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment. *Naturwissenschaften* 59, 158–164.
- Pagel, M.**, Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D., 2000. Cathodoluminescence in geosciences. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 514 pp.
- Pihlajavaara, S.E.**, 1968. Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. *Mat. Constr.* 1, 521-526.
- Reddy, M.M.**, Nancollas, G.H., 1976. The crystallization of calcium carbonate: IV. The effect of magnesium, strontium and sulfate ions. *Journal of Crystal Growth* 35, 33–38.
- Regnault, O.**, Lagneau, V., Schneider, H., 2009. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chemical Geology* 265, 113–121.
- Richter, D.K.**, Götze, T., Götze, J., Neuser, R.D., 2003. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. *Mineralogy and Petrology* 79, 127-166.
- Ries, J.B.**, 2005. Aragonite production in calcite seas: effect of seawater Mg/Ca ratio on the calcification and growth of the calcareous alga *Penicillus capitatus*. *Paleobiology* 31(3), 445–458.
- Rimmelé, G.**, Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids: Cement and Concrete Research 38, 1038-1048.
- Taylor, H.F.W.**, 1997. Cement chemistry. 2nd edition. Thomas Telford Service Ltd. 465pp.
- Valle, N.**, Verney-Carron, A., Sterpenich, J., Libourel, E., Jollivet, P., 2010. Elemental and isotopic (²⁹Si and ¹⁸O) tracing of glass alteration mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74(12), 3412-3431.
- Vénuat, M.**, 1978. La commission technique 16-C « carbonatation ». *Mat. Constr.* 11, 142-146.
- Walter, L.M.**, Burton, E.A., 1986. The effect of orthophosphate on carbonate mineral dissolution rates in seawater. *Chemical Geology* 56, 313–323.

- Wray, J.L.,** Daniels, F., 1957. Precipitation of calcite and aragonite. *American Chemical Society* 79, 2031–2034.
- Zeller, E.J.,** Wray, J.L., 1956. Factors influencing the precipitation of calcium carbonate. *American Association of Petroleum Geologists* 40, 140–152.
- Ying-Yu, L.,** Qui-Dong, W., 1987. The mechanism of carbonation of mortars and the dependence of carbonation on pore structure. *Concrete durability, Katherine and Bryan Mather International Conference, ACIn Detroit (2), 1915-1943.*
- Zhong, S.,** Mucci, A., 1989. Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: precipitation rates and overgrowth compositions. *Chemical Geology* 78, 283–299.
- Zuddas, P.,** Mucci, A., 1998. Kinetics of calcite precipitation from seawater: II. The influence of the ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 757–766.

5. CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail de thèse, trois modèles expérimentaux ont été développés afin d'étudier la réactivité de roches et matériaux d'intérêt dans le cadre du stockage de CO₂. Ainsi, le modèle expérimental COTAGES a permis de suivre l'effet d'un gradient thermique sur l'évolution d'un réservoir carbonaté oolithique et d'une couverture argileuse, les expériences sandwich ont apporté des informations importantes et nouvelles sur le comportement des interfaces entre ciment de puits et roche couverture argileuse, et enfin le modèle d'injection MIRAGES, qui reproduit un puits d'injection à l'échelle du laboratoire, a permis de suivre l'évolution du proche puits et des différents interfaces entre roches et matériaux face à l'injection en continu de CO₂ supercritique.

Impact du gradient thermique

Le modèle COTAGES a permis de mettre en évidence un certain nombre de points quant à la réactivité d'une roche réservoir (le calcaire de Lavoux) et d'une roche couverture argilo-carbonatée (argilite COX) en présence d'un gradient thermique et de CO₂ supercritique. D'un point de vue général, ce sont les carbonates qui sont affectés principalement par le gradient thermique. Comme attendu, les échantillons situés en zone froide, où la solubilité de la calcite est la plus élevée, se dissolvent préférentiellement. Il s'ensuit un déséquilibre chimique entre les zones de température et donc de solubilité variables. Ce gradient chimique est responsable de phénomènes de transport, théoriquement contrôlés par la diffusion, qui entraînent les ions calcium vers les zones plus chaudes, provoquant la précipitation de calcite secondaire. Ces phénomènes sont déjà constatés en présence d'un gaz inerte (N₂) mais sont nettement amplifiés lorsque le CO₂ est injecté en raison de l'attaque acide qu'il génère. En ce qui concerne le calcaire de Lavoux, la dissolution en zone froide provoque une augmentation de la porosité (de l'ordre de quelques pourcents) quantifiée à l'aide d'analyses en microtomographie RX. Cette dissolution se produit préférentiellement en périphérie de grains et peut être expliquée par un rapport eau/roche localement plus élevé par comparaison aux espaces internes du grain (porosités inter et intra-oolithes). Les études microtomographiques en 2D ont montré sur les échantillons dissous la création de près de 250 pores de petite taille (inférieure à 10 μm²) par millimètre carré. La précipitation de calcite secondaire se produit sous forme de franges calcitiques en périphérie des grains de la zone chaude. Les études microtomographiques en 3D ont montré que cette néo-précipitation se traduit par un colmatage et donc une diminution de la porosité (environ 2%) et du nombre de pores (de près de 20 000 pores par millimètre cube). Concernant les expériences menées sur l'argilite Callovo Oxfordienne, les mécanismes observés sont très similaires à ceux observés lors des expériences en présence de calcaire (*i.e.* Dissolution en zone froide – transport - précipitation en zone chaude). Cependant, les

grains de la zone chaude ont subi une forte dégradation de leurs propriétés mécaniques. En effet, la quasi-totalité de la matrice de ces grains a subi une recristallisation sous la forme d'agrégats de microcalcite, leurs conférant un aspect pâteux. Pour expliquer cette désolidarisation thermo-dépendante, il est possible d'invoquer des phénomènes de gonflement des argiles ou d'une microfissuration thermique.

Ainsi, l'instauration d'un gradient thermique provoquée par l'injection d'un fluide froid dans un réservoir chaud car soumis au gradient géothermique peut provoquer plusieurs phénomènes à l'échelle du stockage géologique et plus particulièrement dans le proche-puits. En effet, une roche réservoir carbonatée, dans la partie la plus proximale du point d'injection où les températures seront les plus faibles, peut être affectée par des phénomènes de dissolution. Un point important réside dans le fait que la solution n'a pas besoin d'être renouvelée pour conduire à une dissolution notable de la roche. Le déséquilibre chimique est entretenu par l'instauration du gradient thermique qui induit un gradient de concentration provoquant ainsi la dissolution continue des carbonates. La matière transportée peut conduire à une sursaturation en calcite dans les zones où le gradient thermique est le plus fort. Cela a pour conséquence le comblement de la porosité et peut influencer sur les propriétés d'injectivité à proximité du puits d'injection. En effet, une précipitation massive entraînant une imperméabilisation du proche-puits est envisageable puisque le seul facteur limitant de ce phénomène est l'abondance de calcium en zone froide. La réactivité de la roche couverture argilo-carbonatée face à un gradient de température et sous une pression importante de CO₂ est également notable. Encore une fois, le transport de matière porte principalement sur les carbonates, mais dans ce cas, malgré la précipitation de calcite, c'est la zone chaude qui semble perdre ses propriétés rhéologiques. La tenue des argiles en fonction de la température est dans ce cas le facteur à prendre en compte dans le cadre du stockage. Une forte dissolution de la fraction carbonatée peut cependant conduire à une déstructuration de la couverture dans le cas où celle-ci subit l'influence du gradient thermique. L'expérience COTAGES a également permis de mettre en évidence des phénomènes de transport de métaux, de transition principalement, entre les zones de température différentes. Cet aspect ouvre des perspectives intéressantes concernant la mobilisation d'éléments potentiellement toxiques dans le cadre du stockage de CO₂ et devra faire l'objet d'études ultérieures plus précises.

Pour transposer ces expériences au milieu naturel, quelques précautions sont toutefois nécessaires. En effet, les échelles de temps et d'espace considérées en milieu naturel peuvent être supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles rencontrées dans les sciences expérimentales (plusieurs centaines de kilomètres vs. quelques décimètres & plusieurs centaines à milliers d'années vs. quelques mois). C'est pour cette raison qu'une

modélisation numérique couplée chimie-transport doit être réalisée pour transposer les données expérimentales au milieu naturel. Les expériences COTAGES permettront dans cette optique de fournir des données expérimentales nécessaires au calage des modèles numériques qui seront ensuite extrapolés pour prédire le comportement à long terme du stockage.

Interface Ciment/Argilite COX

Les expériences Sandwichs ont permis d'étudier la réactivité d'un échantillon composite de roche réservoir (argilite COX) et de ciment de puits (ciment Portland type G). Ces expériences ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes pouvant affecter les conditions de stockage du CO₂.

Tout d'abord, dans un milieu CO₂ et en présence d'une solution aqueuse, trois zones d'altération du ciment sont identifiables. La première et la plus externe (Z1), est caractérisée par une dissolution/recondensation des C₂S/C₃S en silice hydratée. La recondensation des C₂S/C₃S en silice hydratée fait également l'objet d'un nourrissage en silice externe, dont la source la plus probable est la matrice CSH. En effet, une seconde zone (Z2), est caractérisée par une carbonatation de la matrice CSH, permettant la libération de silicium. La troisième zone et la plus interne (Z3) correspond à un appauvrissement en portlandite. Ces fronts se mettent en place parallèlement à l'interface réactionnelle. Il a été montré lors de ces expériences qu'une fracturation initiale de l'argilite COX provoque la mise en place de drains et facilite ainsi la progression du CO₂ en direction de l'interface ciment/argilite. Cela se traduit par une carbonatation très précoce de l'interface. La carbonatation du ciment se traduit par une augmentation de volume et donc par l'instauration d'un stress mécanique important qui conduit à la fracturation de l'échantillon. De plus, aucun des deux composants des échantillons (*i.e.* ciment & argilite COX) n'est en mesure "d'absorber" les carbonates néoformés au sein de leur matrice du fait de la petite taille des pores. Cela se traduit par la précipitation de carbonates où les conditions y sont favorables (*i.e.* saturation locale – nucléation - croissance). Ces carbonates précipitent en comblement des fractures (au niveau de l'interface et de la gaine de ciment) pouvant ainsi imposer une pression de cristallisation qui s'ajoute au stress mécanique global lié aux augmentations de volume provoquées par la carbonatation du ciment. Il est important de souligner qu'en l'absence de fracture initiale au sein de l'argilite COX, le ciment au niveau de l'interface ne subit aucune altération et la cohésion de l'échantillon est conservée. Un autre point mis en évidence lors de cette série d'expériences est le fait que la précipitation de carbonates est pluri-phasique. En effet, au moins deux phases ont été mises en évidence et traduisent de l'évolution chimique du

système. Une première phase C1 a été identifiée au sein de la matrice cimentaire (en remplacement des CSH), dans la matrice argilo-carbonatée du COX (traduisant probablement d'une illitisation des smectites et de phénomènes de dissolution/reprécipitation des carbonates) et également en comblement de la fracture de l'interface ciment/COX. Il s'agit d'une phase carbonatée parfois zonée et qui traduit des fluctuations locales de la composition chimique de la solution aqueuse. Deux pôles ont été identifiés : un pôle calcite pure un pôle calcite magnésienne. Par la suite, une phase C2 vient précipiter sur la phase C1, mais uniquement en comblement de fractures. Il s'agit d'une phase aragonitique qui traduit d'une augmentation du ratio Mg/Ca du système. Le magnésium peut provenir d'une part de l'illitisation des smectites, et d'autre part de la dissolution de l'hydrotalcite présente dans le ciment utilisé. Initialement, si on considère une dissolution stœchiométrique des phases porteuses de Ca et Mg, le ratio Mg/Ca est faible, rendant la précipitation de calcite favorable. Puis, le calcium étant consommé par la précipitation de calcite, le rapport Mg/Ca augmente favorisant la précipitation de calcite magnésienne. La précipitation d'aragonite peut également être reliée aux évolutions spatio-temporelles du rapport Mg/Ca puisque l'augmentation du magnésium en solution provoque l'inhibition complète de la précipitation de calcite, au profit de la précipitation d'aragonite.

En milieu CO₂ sec (en l'absence de solution aqueuse), les phénomènes observés sont très similaires à ceux décrits dans les expériences réalisées en présence de solution. Cependant, quelques différences notables ont été relevées. Tout d'abord, la carbonatation du ciment est beaucoup plus importante en terme de volume puisque la phase Z2 mesure environ 150 µm (contre 80 µm en milieu aqueux). De plus, la phase précipitée au sein de cette zone Z2 en remplacement des CSH correspond à la phase C1 (calcite+calcite magnésienne). Là encore, la carbonatation de l'interface provoque une fracturation de l'échantillon et les phases C1, puis C2 (aragonite) précipitent en comblement de ces fractures. Il est à noter que les vitesses d'altération obtenues lors de ces expériences (milieu aqueux & milieu sec) sont du même ordre de grandeur (250 à 300 µm en 1 mois) que celles publiées dans la littérature et dans des conditions similaires (absence de circulations fluides).

Ces résultats soulèvent quelques points importants à prendre en compte dans le cadre du stockage de CO₂. Les interfaces entre les roches et matériaux de puits doivent faire l'objet d'une attention toute particulière puisqu'elles sont les zones naturellement les plus sensibles à l'altération physico-chimique. Il apparaît que l'état de fracturation de la roche couverture est un point à identifier précisément, puisqu'en présence de fractures, le CO₂ peut percoler rapidement jusqu'à l'interface avec le ciment. La fracturation observée lors de ces expériences montre que la carbonatation du ciment peut conduire à une rupture de l'interface, et donc faciliter la migration des fluides vers les formations adjacentes ou encore

vers l'atmosphère. Par contre, en présence d'une roche couverture non fracturée, la roche couverture joue le rôle de barrière de confinement et seule une carbonatation du ciment est observée. Cette carbonatation peut à terme provoquer la mise en place d'un front de passivation isolant ainsi la partie la plus interne de la gaine cimentaire vis-à-vis du fluide stocké. Toutefois, des modélisations numériques permettront d'aider à la compréhension de ces réactions à de plus grandes échelles de temps et d'espace, et contribueront à transposer ces observations à un stockage de CO₂ en milieu naturel.

Echelle réduite d'un puits d'injection

Le modèle MIRAGES permet d'inclure toutes ces problématiques au sein d'un même dispositif. Il permet l'injection en continu d'un fluide plus froid que l'échantillon hôte composite (ciment, roche réservoir, roche couverture). Cet assemblage permet d'étudier les différentes interfaces dans des conditions proches de celles rencontrées dans le milieu naturel. Dans ces expériences, l'altération du ciment à l'interface sur les échantillons vieilliss est très similaire à celle observée au sein des expériences Sandwichs. Les fronts d'altération du ciment Z1, Z2 et Z3 décrits précédemment sont également visibles, à la différence que les carbonates précipités en remplacement des CSH sont partiellement aragonitiques. De l'aragonite a également été observée en comblement des vacuoles cimentaires et indépendamment de la distance au puits d'injection. La précipitation d'aragonite traduit probablement l'augmentation du ratio Mg/Ca au cours de l'expérience (principalement par la dissolution d'hydrotalcite), mais le fait de rencontrer cette phase dans les vacuoles traduit très probablement un transport diphasique du CO₂. En effet, l'injection de CO₂ selon un débit supérieur à 120 g.h⁻¹ provoque la formation de bulles de CO₂ dans le système. Ce CO₂ en phase supercritique diffuse au sein de la matrice cimentaire et, au niveau des vacuoles présentes dans le ciment, impose des conditions physico-chimiques locales. Une attaque acide des phases cimentaires hydratées peuvent localement engendrer une chimie de la solution propice à la précipitation d'aragonite (fort rapport Mg/Ca, faible salinité. Dans le cadre des expériences MIRAGES, il est important de souligner que quel que soit le degré d'altération du ciment, les interfaces entre ciment et roche réservoir ou roche couverture conservent leur cohésion mécanique. En revanche, des phénomènes de précipitation de calcite ont été observés dans la porosité du calcaire à proximité l'interface avec le ciment. Cette précipitation peut être liée à l'instauration d'un gradient thermique provoquée par l'injection d'un gaz à 70°C dans un système à 80°C. En effet, le gaz initialement injecté à température ambiante est rapidement réchauffé au niveau du puits d'injection car il y subit une compression. Comme pour les expériences COTAGES, des phénomènes de dissolution/précipitation peuvent être à l'origine de ce comblement partiel de porosité. Un

autre point important à souligner est la précipitation de silicates d'aluminium, probablement issus de la dégradation des CSH au niveau du puits d'injection et sur la partie du ciment en contact avec la solution. Cette phase tapisse le puits d'injection et semble s'enrichir de la quasi-totalité des éléments en solution. Dans un stockage en milieu naturel, ces résultats suggèrent une possible diminution de l'injectivité du système liée à une précipitation de phases silicatées issues de l'altération du ciment. Toutes les observations réalisées dans le cadre de ce travail sont synthétisées sur la Figure 122.

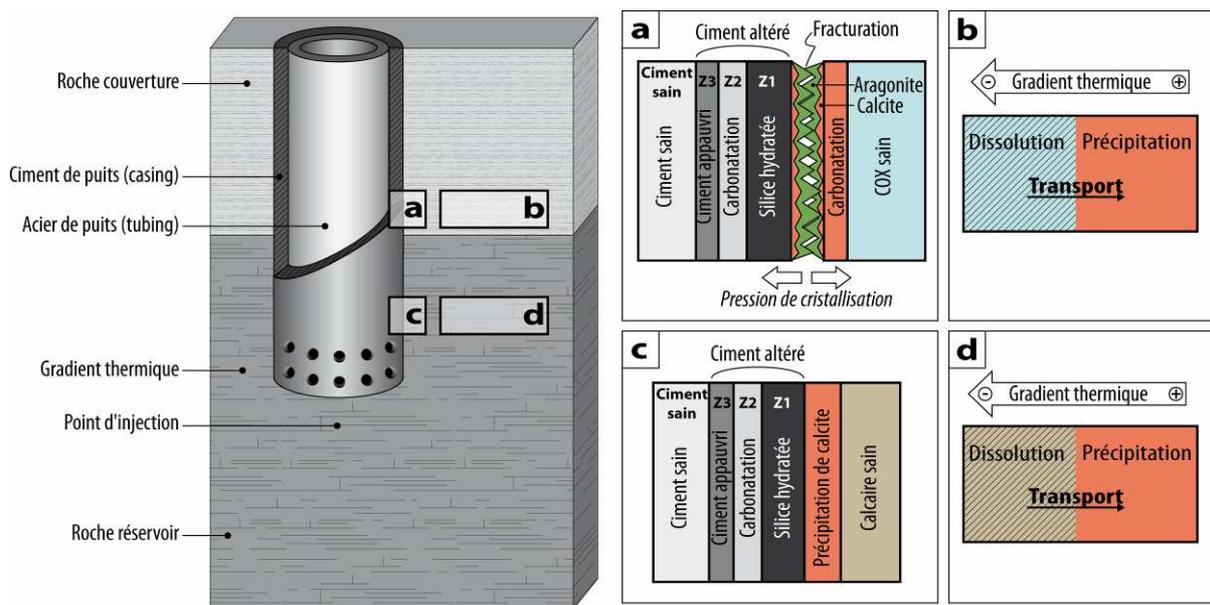


Figure 122 : Schéma synthétique des différentes observations réalisées dans le cadre de ce travail. a) Schéma de l'interface Ciment/COX étudié dans le cadre des expériences Sandwichs ; b) Schéma de l'impact du gradient thermique sur la roche couverture COX étudié dans le cadre des expériences COTAGES ; c) Schéma de l'interface Ciment/Calcaire étudié dans le cadre des expériences MIRAGES ; d) Schéma de l'impact du gradient thermique sur la roche réservoir calcaire étudié dans le cadre des expériences COTAGES

Perspectives

Même si ce travail a permis de lever un certain nombre de verrous scientifiques quant au stockage géologique de CO_2 , quelques points resteraient à éclaircir.

Il serait intéressant d'étudier la réactivité du ciment de puits vis-à-vis du gradient thermique et en présence de CO_2 dans le cadre d'expériences réalisées à l'aide du modèle COTAGES. Cela pourrait permettre de mettre en évidence des phénomènes d'altération différentielle en fonction de la position dans le puits, et ainsi d'identifier des zones potentiellement vulnérables. Il est possible d'imaginer une dépendance de l'occurrence des zones d'altération du ciment Z1, Z2 et Z3 vis-à-vis de la température. En effet, le calcium libéré en zone froide par l'altération des CSH et des $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ pourrait être transporté en zone chaude,

empêchant ainsi la carbonatation du ciment à cet endroit. Ce système pourrait donc permettre de mettre en évidence d'une part un ciment transformé en silice hydratée en zone froide, contre un ciment très carbonaté en zone chaude. Les conséquences sur les propriétés rhéologiques de ce matériau clé pourraient être importantes.

Des expériences pourraient être réalisées selon le modèle Sandwich sur des échantillons confectionnés avec différents matériaux (*i.e.* différents types de roches réservoirs et différents types de roches couvertures). Cela permettrait d'appréhender le comportement d'interfaces diverses afin d'établir un catalogue des assemblages critiques ou potentiellement stable.

Des expériences réalisées sur le modèle MIRAGES pourraient également être réalisées en présence d'une roche réservoir silicoclastique. Cela permettrait d'étudier les conséquences de l'injection de CO₂ sur d'autres types de réservoirs également envisagés pour le stockage en milieu naturel. Cette perspective est en cours de réalisation dans le cadre d'un travail de thèse et devrait permettre de lever certains verrous sur ce point.

Enfin, une des perspectives majeures de ce travail est la réalisation de modèles numériques chimie-transport-mécanique dans le but de reproduire dans un premier temps les résultats obtenus dans le cadre de ce travail, et à terme pour prévoir l'évolution de site en milieux naturels.

ANNEXES

ANNEXE A

Dissolution des minéraux carbonatés (Thermodynamic database COM, logiciel EQ3/6)

Minéral	Equation	log K				
		Température (°C)				
		0,01	25	100	150	150
		Pression (bar)				
		1	1	1,013	4,76	500
Portlandite	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	24,62	22,56	18,06	15,97	-
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	2,23	1,85	0,77	0,10	0,31
Aragonite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	2,37	1,99	0,92	0,25	0,44
Brucite	$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	18,09	16,30	12,45	10,70	10,77
Magnésite	$\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	2,97	2,29	0,59	-0,32	-0,16
Nesquehonite	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	5,42	5,00	4,71	4,56	4,69
Lansfordite	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$	-	4,84	-	-	-
Artinite	$\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ = 2\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$	21,74	19,66	15,10	12,97	13,16
Hydromagnésite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 5\text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	35,57	30,85	19,91	14,40	15,23
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	3,41	2,51	0,09	-1,35	-0,94
Huntite	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	12,91	10,30	3,69	0,00	0,82
Dawsonite	$\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 + 3\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	5,57	4,35	1,72	0,54	-

ANNEXE B

Dissolution des minéraux aluminé-silicatés (Thermodynamic database COM, logiciel EQ3/6)

Minéral	Equation	log K					
		Température (°C)	0,01	25	100	150	150
			Pression (bar)	1	1	1,013	4,76
Kaolinite	$\text{Kaolinite} + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 5\text{H}_2\text{O}$	9,02	6,81	0,95	-2,02	-1,45	
Pyrophyllite	$\text{Pyrophyllite} + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,63	0,44	-4,20	-6,78	-6,06	
Talc	$\text{Talc} + 6\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	23,11	21,14	15,09	12,05	12,61	
Montmorillonite-Ca	$\text{Montm-Ca} + 6\text{H}^+ = 0.165\text{Ca}^{2+} + 0.33\text{Mg}^{2+} + 1.67\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	3,67	2,50	-2,05	-4,54	-	
Montmorillonite-K	$\text{Montm-K} + 6\text{H}^+ = 0.33\text{K}^+ + 0.33\text{Mg}^{2+} + 1.67\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	3,11	2,14	-1,99	-4,30	-	
Montmorillonite-Mg	$\text{Montm-Mg} + 6\text{H}^+ = 0.495\text{Mg}^{2+} + 1.67\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	3,60	2,39	-2,24	-4,76	-	
Montmorillonite-Na	$\text{Montm-Na} + 6\text{H}^+ = 0.33\text{Na}^+ + 0.33\text{Mg}^{2+} + 1.67\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	3,55	2,48	-1,79	-4,14	-	
Beidellite-Ca	$\text{Beid-Ca} + 7.32\text{H}^+ = 0.165\text{Ca}^{2+} + 2.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	7,78	5,59	-1,11	-4,67	-	
Beidellite-H	$\text{Beid-H} + 6.99\text{H}^+ = 2.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	6,70	4,63	-1,79	-5,21	-	
Beidellite-K	$\text{Beid-K} + 7.32\text{H}^+ = 0.33\text{K}^+ + 2.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	7,31	5,30	-0,99	-4,34	-	
Beidellite-Mg	$\text{Beid-Mg} + 7.32\text{H}^+ = 0.165\text{Mg}^{2+} + 2.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	7,79	5,55	-1,25	-4,85	-	
Beidellite-Na	$\text{Beid-Na} + 7.32\text{H}^+ = 0.33\text{Na}^+ + 2.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	7,74	5,64	-0,81	-4,22	-	
Nontronite-Ca	$\text{Nontro-Ca} + 7.32\text{H}^+ = 0.165\text{Ca}^{2+} + 0.33\text{Al}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	-11,39	-11,58	-13,95	-15,48	-	
Nontronite-H	$\text{Nontro-H} + 6.99\text{H}^+ = 0.33\text{Al}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	-12,47	-12,54	-14,63	-16,00	-	
Nontronite-K	$\text{Nontro-K} + 7.32\text{H}^+ = 0.33\text{K}^+ + 0.33\text{Al}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	-11,85	-11,86	-13,82	-15,15	-	
Nontronite-Mg	$\text{Nontro-Mg} + 7.32\text{H}^+ = 0.165\text{Mg}^{2+} + 0.33\text{Al}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	-11,38	-11,62	-14,09	-15,66	-	
Nontronite-Na	$\text{Nontro-Na} + 7.32\text{H}^+ = 0.33\text{Na}^+ + 0.33\text{Al}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	-11,44	-11,53	-13,64	-15,03	-	
Saponite-Ca	$\text{Saponite-Ca} + 7.32\text{H}^+ = 0.165\text{Ca}^{2+} + 3\text{Mg}^{2+} + 0.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	29,24	26,29	18,20	14,21	-	
Saponite-H	$\text{Saponite-H} + 6.99\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 0.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	28,16	25,33	17,52	13,67	-	
Saponite-K	$\text{Saponite-K} + 7.32\text{H}^+ = 0.33\text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + 0.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	28,78	26,01	18,33	14,54	-	
Saponite-Mg	$\text{Saponite-Mg} + 7.32\text{H}^+ = 3.165\text{Mg}^{2+} + 0.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	29,25	26,25	18,07	14,04	-	
Saponite-Na	$\text{Saponite-Na} + 7.32\text{H}^+ = 0.33\text{Na}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + 0.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4.66\text{H}_2\text{O}$	29,20	26,35	18,51	14,66	-	
Illite	$\text{Illite} + 8\text{H}^+ = 0.6\text{K}^+ + 0.25\text{Mg}^{2+} + 2.3\text{Al}^{3+} + 3.5\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 5\text{H}_2\text{O}$	11,39	9,03	2,05	-1,59	-	
Celadonite	$\text{Celadonite} + 6\text{H}^+ = \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	8,24	7,46	3,97	2,10	-	
Clinochlore	$\text{Clinochlore} + 16\text{H}^+ = 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_{2(\text{aq})} + 12\text{H}_2\text{O}$	76,73	67,24	45,15	34,64	35,79	

ANNEXE C

Extended abstract



Experimental simulation of the impact of a thermal gradient on a clayey caprock under CO₂ storage conditions

Emmanuel Jobard^a, Jérôme Sterpenich^a, Jacques Pironon^a, Aurélien Randia^a

^a Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources laboratory, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Abstract

We investigated the reactivity of a typical caprock represented by a Callovo-Oxfordian clay submitted to a high CO₂ pressure and a thermal gradient (100 to 35°C in a 78 cm long tubular reactor) for 30 days. The original COTAGES experiment used in this paper was carried with a saline aqueous solution (4 g.l⁻¹ NaCl) initially in equilibrium with calcite at 100°C. A mass transfer was observed from the cold area of the reactor (35-55°C) to the warmest area (100°C). Dissolution and precipitation processes are responsible for a mass transfer representing approximately 6% of the initial mass of the most reactive sample. Petrographical analyses showed that the dissolution mainly affected the carbonated minerals of the rock since clay minerals didn't show any important mineralogical transformation. However the dissolution of the carbonate fraction didn't lead to a loss of mechanical cohesion of the rock while the samples from the hot zone are completely disaggregated despite the precipitation of secondary carbonate minerals. The analyses of major and trace elements confirmed the important mass transfers during the experiment. As expected, carbonate precipitation was linked to strontium trapping. However transition elements and especially Co, Ni, Cu and Zn showed a significant enrichment in the hot zone implying that mobilization of potential toxic elements has to be taken into account when the caprock undergoes the combined action of both CO₂ and a thermal gradient.

Keywords: Experimental simulation; caprock; COX argillite; CO₂ geological storage; thermal gradient

1. Introduction

Within the framework of the geological storage of CO₂, it is necessary to ensure the preservation of the confinement properties of the caprock covering the reservoir. A degradation of the caprock could cause a leakage of the sequestered fluid and lead to an inefficiency of the storage as well as to a possible contamination of the surrounding aquifers. Several experimental studies investigated the reactivity of clayey caprocks in presence of CO₂. Angeli et al., (2009) showed that a CO₂ flow could cause the reopening of microcracks which could play a role of drains leading to the leakage of the stored CO₂. Credoz et al., (2009) highlighted from batch experiments the apparition of drains due to the dissolution of carbonated minerals of the caprock matrix. These results were also confirmed by numerical simulations (eg. Bildstein et al., 2009, Luo & Bryant, 2011). Rutqvist & Tsang, (2002) showed that only the basal part of the caprock submitted to 10 years of CO₂ exposure was subjected to physico-chemical

transformations such as the reopening of old microcracks. Concerning the behavior of clayey minerals within the framework of the geological storage of CO₂, the main phenomenon described in the literature was the illitization of I/S occurring in acidic solution with alkaline ions like sodium or potassium (Credoz et al., 2011).

There are numerous studies about the caprock reactivity in presence of CO₂, but most of them are performed under isothermal conditions. However the CO₂ injection implies the setting up of a thermal gradient due to the injection of a cold fluid in a rock submitted to the natural geothermal gradient. This thermal gradient leads to an important physico-chemical disequilibrium of the system. Similarly to the investigations by Jobard et al., (2013) on a carbonated reservoir rock, the purpose of this study is to observe the reactivity of the Callovo-Oxfordian (COX) caprock under the influence of a thermal gradient and in presence of supercritical CO₂. The COTAGES (Colone Thermorégulée à Grains pour Gaz à Effet de Serre) model is used to submit a clayey caprock to the combined action of supercritical CO₂ and a thermal gradient. The experiment carried out under 100 bar of CO₂ pressure reproduces the conditions occurring in the vicinity to the injection well during CO₂ injection.

1. Experimental set up

1.1. Material and samples preparation

The clayed rock of Callovo-Oxfordian age (COX) was selected as the caprock for this experiment. This geological stratum is intensively studied within the framework of the geological storage of nuclear wastes in France (ANDRA, eg. Descostes et al., 2007). XRD analyses of the Callovo-Oxfordian clay rock revealed dominant clayed minerals (45% illite and interstratified illite/smectite), a calcium carbonate phase, mainly calcite (25%) and a silicoclastic phase (mainly quartz 25%). Other phases (feldspar, pyrite) and organic matter were detected but in quantities of less than a few percent in mass.

The initial material was crushed into grains which were separated with sieves as a function of their grain size. A total of twelve samples were made with 2.5 g of each grain size (4-3.15, 3.15-2.5, 2.5-2, 2-1.41, and 1.41-1 mm) representing a total of 12.5 g per sample. Grains were then wrapped in a fiber glass-braided tissue covered with Teflon. This microporous tissue is inert to CO₂ and allows mass transfer of aqueous species between the different samples. Twelve samples (representing a total mass of 150 g) were placed in the reactor for the ageing experiments.

1.2. Experimental set up and protocol

The COTAGES device was composed of an horizontal tubular reactor made of stainless steel (type 316) with an inner diameter of 22 mm and a length of 780 mm, representing a total volume of 1.2 l. A complete description of the experimental device is given in Jobard et al. (2013). The reactor was placed on a block composed of three separate ovens which allowed heating independently three areas of the reactor up to required temperatures. The gas and the aqueous solution were injected with a pneumatic pump. The temperatures in the middle of the three areas and the confining pressure were monitored every 20 seconds during the experiment. The thermocouple used was a T type (with Cu/Cu-Ni electrodes) and allowed the measurements of temperatures with a precision close to 0.5°C. In these experiments, only the area located at the right extremity of the device was warmed to 100°C. The experiments were carried out with an aqueous solution initially pre-equilibrated at 100°C with a powder of limestone in order to avoid the sample dissolution during the first time of the experiments and before the gas was added. Experiments were carried out with N₂ or CO₂ as the gas phase. N₂ was used as a nonreactive gas in order to help dissociate the action of CO₂ and the only thermal effect which occurred in the reactor.

In both experiments, the protocol followed was the same. After placing the rock samples in the reactor, an initial gas sweep (N₂ or CO₂) was performed in the reactor under 20-30 bar of pressure (equilibrium between gas bottle pressure and gas flow through the opened reactor) to

sweep away the air trapped in the reactor and between the grains of the samples. The exit valve was then closed and the system reached an equilibrium pressure imposed by the gas bottle pressure (close to 55 bar for CO₂). This first pressurization lasted 15 minutes. The reactor was then depressurized and the same procedure was performed a second time. In the N₂ and CO₂ experiments, 270 and 257 g of saline solution were injected respectively with the pneumatic. The right area of the reactor was then warmed to a temperature of 100°C allowing the setting up of a thermal gradient imposed by the thermal conductivities of the rock, of the aqueous solution and of the reactor. At thermal equilibrium, temperatures at the middle of the three area were respectively (from the left to the right extremity of the reactor) of 35, 55 and 100°C. As soon as the temperature of the warmed area reached 100°C, the gas (N₂ or CO₂) was injected to get a final pressure close to 100 bar. The experiments lasted 842 hours with N₂ and 787 hours with CO₂. At the end of experiments, the samples were removed and dried at room temperature for 48 hours.

2. Results and discussion

Concerning the N₂ experiment, the initial pressure was close to 110 bar (Figure 1). Then, the pressure decreased to a value of 105 bars until the depressurization occurred 842 hours after the N₂ injection. This pressure decrease was due to N₂ solubilization in the aqueous solution. During all the experiment, the temperatures were stable once the thermal gradient was established (50 hours after the gas injection).

Concerning the CO₂ experiment, the initial pressure was close to 120 bar. Then the establishment of the thermal gradient results in the raise of T2 and T3 temperatures and simultaneously caused a raise of the pressure to a value of 150 bar. Then the pressure decreased in an irregular way to reach a constant value close to 80 bar 50 hours after the CO₂ injection. The pressure was then stable until the depressurization which occurred 787 hours after the gas injection. Temperatures were stable during all the experiment once the thermal gradient was established.

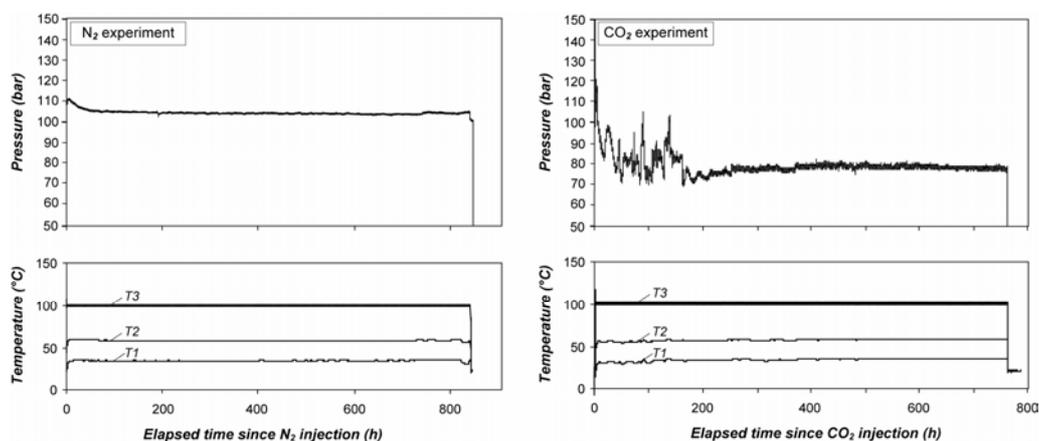


Figure 123: Variations of the pressure and temperatures during the COTAGES experiment with COX caprock and with N₂ (blank experiment, left side) or CO₂ (right side).

The decrease of the pressure can be explained by the CO₂ solubilization in the aqueous solution and / or by its consumption to precipitate carbonated minerals. A similar experiment performed with a limestone on the same device revealed that the solubilization of the CO₂ firstly governed the decrease of pressure, but a few hours after the injection the carbonate precipitation had to be taken into account (Jobard et al., 2013). This study also showed that the steady state of the pressure had to be interpreted as a dynamical equilibrium since chemical gradients occurred between the warmed and non-warmed zones. These chemical gradients were responsible for the setting up of a chemical pump. Each mole of CO₂ released by carbonate dissolution in the cold zone was counterbalanced by the precipitation of one mole of newly

formed calcite. The same dynamic mechanism can be evoked in this experiment since the carbonate phase of the COX caprock seems to be the only one controlling the reactions involving CO₂.

In order to quantify the mass transfers during experiment, a mass balance was performed by weighing the initial and the aged samples after drying at room temperature during 24 hours (Figure 124).

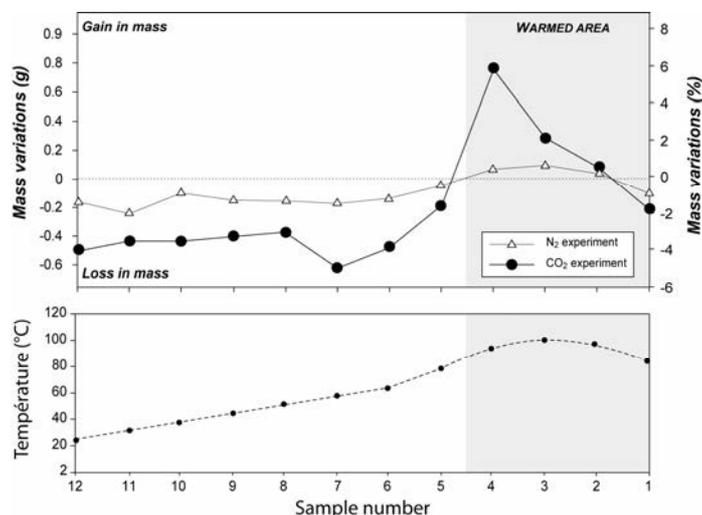


Figure 124: Results of the mass balance performed on initial and on aged samples dried for 24 hours at room temperature. The temperature corresponds to the mean value of each sample and shows the thermal gradient applied during the experiment

The mass balance revealed a mass loss for the samples from the non-warmed area during both the N₂ and CO₂ experiments. Nevertheless, the mass loss was more important for the samples aged with CO₂ (4% of mass loss against 2% for N₂ experiment). The greatest mass loss was reached for the sample number 7 with a value close to 5% of the initial mass. Concerning the samples aged with N₂, the mass loss was generally of 1% except for the sample number 11 (in the coldest area) for which the value was close to 2%. The samples of the warmed zone presented a mass gain close to 0.5% for the samples aged with N₂ whereas it reached values up to 6% for the samples aged with CO₂. The mass balance study clearly revealed a mass transfer from the cold areas to the warmed zones. This mass transfer was clearly enhanced with CO₂.

From a petrographical point of view, the most important effect of the thermal gradient was putted into evidence from the study of the warmed samples. The observation of the samples at the macroscopic scale showed the disaggregation of the grains from the warmed zone (Figure 3b) whereas both the mass balance and the SEM observations (Figure 4) showed an important carbonate precipitation. The mechanical cohesion of the sample seemed to be controlled here by the clayey fraction which was affected by the highest temperatures when CO₂ was present. On the contrary, carbonate dissolution didn't seem to affect the caprock in the coldest zones.

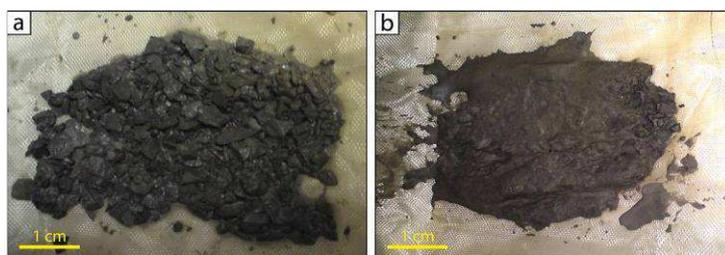


Figure 125: Observation at the macroscopic scale of samples from the cold area (sample 10, a) and from the warmed area (sample 4, b) after ageing with CO₂.

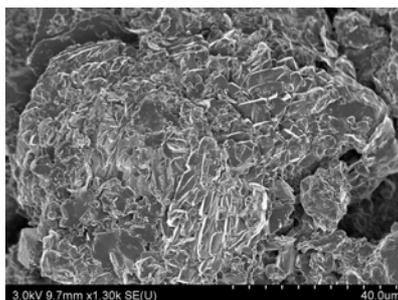


Figure 126: SEM picture (SE mode) of the sample 4 (warmed area) from the experiment performed with CO₂ and showing a newly formed aggregate of carbonate crystals.

ICP-MS analyses were performed on samples from cold and warmed areas in order to follow the behavior of trace elements during the experiment. Both samples from N₂ and CO₂ experiments were analyzed (Figure 5). For both experiments, most of the elements from the cold samples had a concentration close to that of the pristine rock. Cu seemed to be enriched in samples from N₂ and CO₂ experiments whereas Sr and Co are systematically impoverished. Concerning the warmed area, Sr showed a strong enrichment for the CO₂ experiment which could be related to carbonate precipitation. This is also the case for Co, Ni, Cu, Zn and Cd even if the bearing phases were not clearly identified. This enrichment could be up to 60% superior than the initial value for the sample aged with CO₂. For most of the trace elements and especially Rare Earth Elements, an impoverishment was observed for the samples in the warmed areas with a more pronounced effect for the CO₂ experiment. If considering that carbonate minerals are stable in the hot zone, the release of such potential toxic elements could be attributed to the clay minerals. Two mechanisms could be evoked: the dissolution of clay minerals and /or mechanisms of ionic exchange.

Whatever the mechanism involved and the possible nature of the metal bearing phases, this study suggests that the mobilization of potential toxic elements has to be taken into account when the caprock undergoes the combined action of both CO₂ and a thermal gradient.

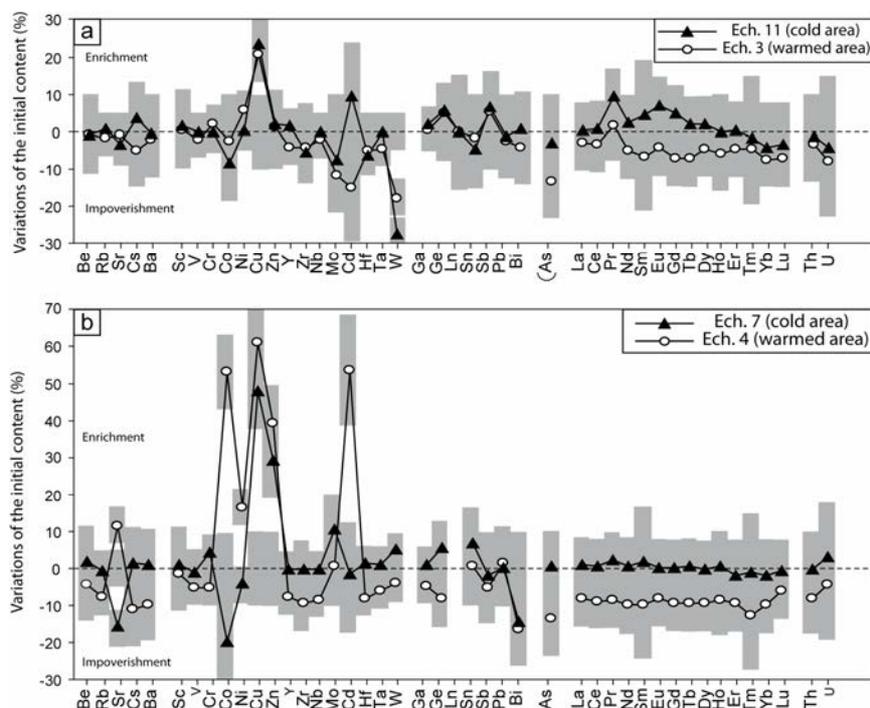


Figure 127: Relative variations of concentrations of trace elements for the samples from the N₂ (a) and the CO₂ experiments (b). The grey bar represents the error associated to the measurement for each element.

3. Conclusion

This work has described the impact of a thermal gradient on a clayey caprock within the framework of the geological storage of CO₂. The innovative COTAGES experimental simulation limestone showed that the thermal gradient caused by the injection of a cold CO₂ in a hot reservoir could enhance the mass transfers from the cold to the hot areas. These mass transfers in the COX argillite were confirmed by mass balance calculation and petrographical evidence. The samples from the warmed area showed a loss of mechanical cohesion despite the precipitation of secondary calcium carbonate. The analyses of trace elements showed that some potential toxic elements have migrated during experiment. The transport of such trace elements was enhanced in the CO₂ experiment and should be submitted to further investigations, in particular concerning the metal bearing phases.

4. Acknowledgments

This study was financially supported by the French agency ANR (ANR-08-PC02-006)

5. References

- Angeli, M., Soldal, M., Skurtveit, E., Aker, E., 2009. Experimental percolation of supercritical CO₂ through a caprock. *Energy Procedia* **1**, 3351-3358.
- Bildstein, O., Jullien, M., Crédoz, A., Garnier, J., 2009. Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment. *Energy Procedia* **1**, 3237-3244.
- Creodoz, A., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Pétronin, J.-C., Lillo, M., Pozo, C., Geniaut, G., 2009. Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. *Energy Procedia* **1**, 3445-3452.
- Creodoz, A., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Trotignon, L., Pokrovsky, O., 2011. Mixed-layer illite-smectite reactivity in acidified solutions: Implications for clayey caprock stability in CO₂ geological storage. *Applied Clay Science* **53**, 402-408.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry*. **23**, 655-677.
- Jobard, E., Sterpenich, J., Pironon, J., Corvisier, J., Jouanny, M., Randi, A., 2013. Experimental simulation of the impact of a thermal gradient during geological sequestration of CO₂: The COTAGES experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **12**, 56-71.
- Luo, Z., Bryant, S., 2011. Influence of thermo-elastic stress on fracture initiation during CO₂ injection and storage. *Energy Procedia* **4**, 3714-3721.
- Rutqvist, J., Tsang, C. F., 2002. A study of caprock hydromechanical changes associated with CO₂-injection into a brine formation. *Environmental Geology* **42**, 296-305.

EXPERIMENTAL SIMULATION OF THE CAPROCK/CEMENT INTERFACE BEHAVIOUR AT HIGH TEMPERATURE AND HIGH CO₂-PRESSURE: THE SANDWICH EXPERIMENT

Emmanuel JOBARD¹, Jérôme STERPENICH¹, Jacques PIRONON¹, Jérôme CORVISIER², Aurélien RANDI¹

¹Université de Lorraine, CNRS, G2R, Boulevard des Aiguillettes, Vandoeuvre lès Nancy, B.P. 239, 54506, France

²Mines-ParisTech, 60-62 Boulevard Saint Michel, 75272 Paris CEDEX 06, France
e-mail: emmanuel.jobard@g2r.uhp-nancy.fr

ABSTRACT

The reactivity of well materials, individually considered in the case of geological storage of CO₂, is well documented. However, a lack of data concerning the reactivity of the interfaces between these materials still remains. This observation led the G2R laboratory (Université de Lorraine) to develop an original experimental set-up called "Sandwich". It consists in performing CO₂-ageing of composite materials. The reactivity of a caprock/cement interface was thus examined after 30 days of exposure to CO₂ at a temperature of 80°C and a pressure of 100 bar. A SEM study showed a fracturing of the interface, which was partially filled with carbonate minerals. The comparison with the blank samples aged in the presence of N₂ CO₂ leads to the conclusion that the CO₂ is responsible for the fracturing, due to the precipitation of carbonates and the induced crystallization pressure.

Keywords: Carbonation, Caprock/Cement interface, CO₂ storage, Batch experiments

INTRODUCTION

The behaviour in realistic conditions (high temperature and high pressure) of the materials which compose a CO₂ geological storage site is a key factor to take into account for a safe CO₂ storage. Indeed, risks of leakage are mainly located at the interface between the materials. Cement of the casing of injection wells is identified as critical material. Cement is strongly reactive in presence of CO₂, leading to the carbonation of the hydrated calcium silicates (CSH) by diffusion of Ca²⁺ and combined with CO₂ in reactive fronts. Literature data can be classified in two categories. First concerns the studies of samples collected from real CO₂ storage sites (eg. Carey *et al.*, 2007, Contraires *et al.*, 2009). These studies showed that despite the fact that cement strongly reacted, it kept its integrity and continued to prevent the CO₂ from

migrating through the casing up to the atmosphere. The second type of studies is about experimental simulations. It consists ageing samples in presence of high CO₂-pressure and high temperature. As mentioned in real case studies, experimental modelling with cement samples showed the same phenomenon of CSH dissolution/carbonation involving the formation of reactive fronts (eg. Kutchko *et al.*, 2007; Brandvoll *et al.*, 2009). The caprock can also react when exposed to CO₂ in storage conditions. Angeli *et al.*, (2009) experimentally reproduced a CO₂ flow through the Draupne Formation (Upper Jurassic of the Northern North Sea) and highlighted the re-opening of microfractures allowing the CO₂ migration along high permeability pathways. Moreover, in order to predict the storage sites evolution over extended scales of time and space, these experimental simulations are essential to provide data for completing numerical simulations (eg. Bildstein *et al.*, 2009; Credoz *et al.*, 2009). Unfortunately, most of the existing papers are focused on the integrity of one material only, cement or rock. However, the interfaces between the different materials which compose a CO₂ storage system represent an area of physico-chemical weakness. Studies showed a limited reactivity of interfaces. For example, Wigand *et al.*, (2009) studied the assemblage of fractured cement and powdered shale in presence of supercritical CO₂ (54°C and 199 bar) and then highlighted the absence of significant reactions at the cement/caprock interface. Duguid (2009), showed a strong chemical reactivity of the cement/sandstone interface, but in his experiment it never led to fracturing or to any other physical degradation. The lack of studies concerning the behaviour of interfaces compartment in the CO₂ storage sites conditions led us to develop the "SANDWICH" batch experiment at the G2R laboratory (Université de Lorraine, France). This innovative experiment allows studying the interface between caprock and cement casing. A

petrographical study of the interface with electronic microscopy allows the study of mechanical behaviour of the interface to finally check its integrity.

EXPERIMENTAL APPARATUS

In order to study the behaviour of the cement/caprock interface, the original "Sandwich" design was developed. The clayed rock of Callovo-Oxfordian age (COX) was selected to represent the caprock for this experiment. This geological stratum is intensively studied within the framework of the geological storage of nuclear waste in France (ANDRA). The studied cement is G type Portland cement and was prepared according to the API-ISO 10426A norm. This cement is classically used in the petroleum industry and is also the subject of several works within the frame of the geological storage of CO₂ (see for example Jacquemet *et al.*, 2005).

Firstly, a piece of caprock (25 x 17 x 10 mm) is placed in the centre of a silicone mould (35 x 30 x 20, Fig. 1). The caprock is previously hydrated during one hour with demineralized water in order to prevent cement fracturing during the drying phase. Then, cement is added to fill the mould. The samples are dried for 24 hours and finally removed from the mould (Fig. 1).

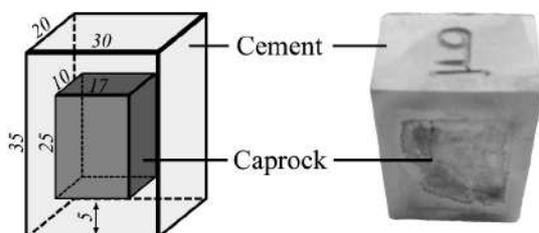


Figure 1. Design of the studied samples (measures are in mm).

The samples are then placed vertically (as shown on the Fig. 1) into a 250 mL reactor (Fig. 2). The first step of the experiment is the cure of the samples in an aqueous solution composed of demineralised water with 30 g.L⁻¹ of NaCl. The cure consists in the hydration of the samples in the ageing conditions of pressure and temperature (100 bar and 80°C). At the end of the cure, the reactor is depressurized and one sample is removed (as a blank sample). The reactor is re-pressurized at 100 bar and reheated at 80°C and the ageing lasted for 30 days. During the cure and ageing processes, temperature is regulated but pressure only is monitored. Several configurations were tested, in order to study the effect of CO₂. The

experiments were carried out with and without the aqueous solution, and in presence of CO₂ or N₂. N₂ was selected as an inert gas and samples aged in presence of this gas were compared to samples aged in presence of CO₂. In total, 8 samples were tested and analysed.

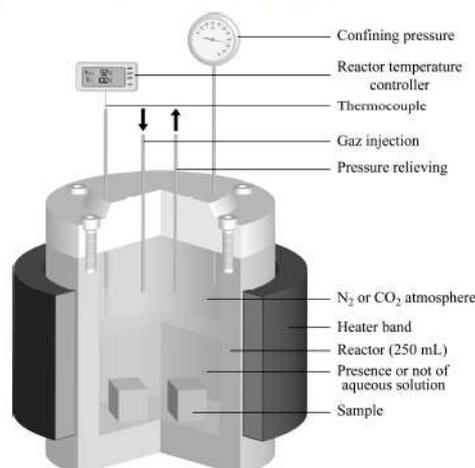


Figure 2. Experimental apparatus used for the experiments.

From a mineralogical point of view, the COX caprock is mainly composed of calcium carbonate, quartz and pyrite crystals. These crystals are included in a clayed matrix (Fig.3). The cement is composed of more or less hydrated calcium silicate (C2S/C3S), aluminoferrite (C4AF) which are included in a CSH fibrous matrix (Fig.3).

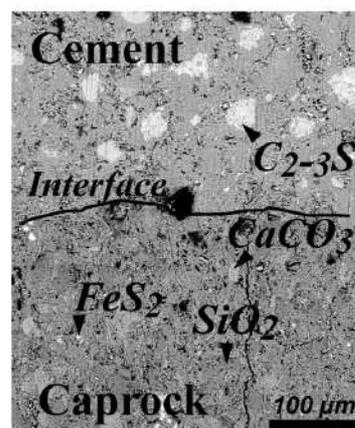


Figure 3. Photomicrography of cement/caprock interface of the cured sample recorded by SEM (BSE mode). CaCO₃: calcium carbonate crystal; SiO₂: Quartz crystal; C₂₋₃S: C₂S or C₃S crystal; FeS₂: Pyrite crystal

RESULTS

A SEM (Secondary Electron Microscopy) study was performed in order to visualize the behaviour of the interfaces for the different experimental conditions. As it is shown in Fig. 3, the cure process did not affect the integrity of the caprock/cement interface. Some C_2S/C_3S phases of the cement near the interface remain not hydrated during this step. During the N_2 ageing in the presence or absence of the aqueous solution, the interface did not seem to be affected either. Indeed Fig. 4.a and 4.c clearly illustrate that the materials kept a cohesive interface. A hydration ring is visible around the C_2S/C_3S phases. Conversely, in presence of CO_2 , both in aqueous solution and under supercritical conditions, a fracture appeared between the caprock and the cement phase during the ageing process. Moreover, the cement aged in presence of aqueous CO_2 shows an alteration front corresponding to the leaching of calcium from C_2S/C_3S phases. The secondary products of this alteration are amorphous silicium patches in replacement of C_2S/C_3S phases, and precipitation of calcium carbonate crystals (approximately 100 μm) at the interface, both in the cement fractures and in the caprock (Fig. 4.e and 4.f). Carbonate crystals are zoned (Fig. 4.g), and according to elemental SEM analysis, the first phase of carbonate precipitation is pure calcite, with traces of magnesium, and the second phase of carbonation, which is the most external part of the interface carbonate, is strongly enriched in magnesium. Concerning the ageing in presence of supercritical CO_2 without aqueous solution, carbonate precipitation is to be noticed at the interface, only on the cement side. Crystals are smaller (approximately 50 μm) than those from the experiment with aqueous solution. The leaching of calcium of C_2S/C_3S phases is effective, but seems to be less intense than in the samples aged in presence of the aqueous solution.

DISCUSSION

Two points concerning the fracturing of the interface need to be clarified. The first point concerns the chronology of the events, that is to say the moment of the cracks appearance. The absence of carbonate precipitation on the caprock side for the sample aged in absence of aqueous solution could be important information to explain it. Indeed, samples are not totally dried after the cure, so some water still remains in the samples. Residual water could have been the transport agent by the mean of which calcium ions were transported by diffusion processes. The absence of neo-formed

carbonate on the caprock side could suggest an early fracturing of the interface. This fracturing isolated the cement and the caprock, and so preventing Ca^{2+} diffusion. The second point concerns the identification of the phenomena responsible for the fracturing. SEM analysis showed that carbonation occurred in several steps. Indeed, the zonation of carbonate shown on the Fig. 3.h is consistent with this hypothesis. At least two carbonation phenomenons were highlighted in the samples aged in presence of aqueous solution. It is possible to say that the first carbonation phase could be responsible for the fracturing of the interface by inducing a crystallisation stress.

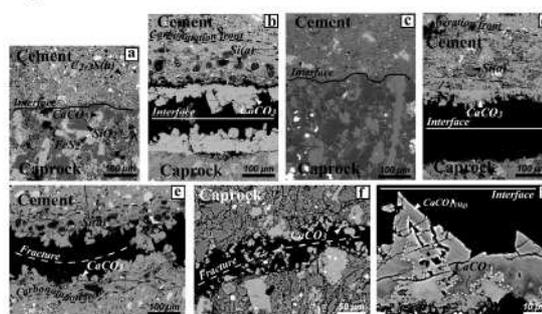


Figure 4: Photomicrography of cement/caprock interface recorded by SEM (BSE mode). a) Caprock/cement interface of the sample aged in presence of aqueous N_2 ; b) Caprock/cement interface of sample aged in presence of aqueous CO_2 ; c) Caprock/cement interface of sample aged in presence of gaseous N_2 ; d) Caprock/cement interface of sample aged in presence of supercritical CO_2 ; e) Fracture and carbonate precipitation in cement; f) Fracture and carbonate precipitation in the caprock; g) pluriphasic carbonate at the cement/caprock interface.

$CaCO_3$: calcium carbonate crystal; $CaCO_{3(Mg)}$: Calcium carbonate crystal with Mg incorporation; SiO_2 : Quartz crystal; $C_{2-3}S$: C_2S or C_3S crystal; $C_{2-3}S(h)$: hydrated C_2S/C_3S ; C: Coal particle; FeS_2 : Pyrite crystal; $Si(a)$: amorphous silica gel

CONCLUSION

The experimental modelling developed here allowed the study of the reactivity of the cement/caprock interface under geological CO_2 storage conditions. These experiments, carried out over 30 days, showed a strong fracturing both in the clayey phase of the caprock and at the interface between caprock and cement submitted to aqueous or supercritical CO_2 . The interfaces of samples aged in presence of N_2 kept their initial cohesion. The SEM study allowed underlining carbonation on the cement

and caprock sides of the interface in presence of aqueous CO₂, and only on the cement side of the interface in presence of supercritical CO₂. Moreover, an elemental analysis of the carbonate phases brings to light that this carbonation occurred in two steps. The first calcic pole is certainly responsible for the initiation of interface fracturing, followed by a second magnesian pole. These results induce interrogations about the well integrity during a geological storage of CO₂. However, the lateral stress of the surrounding formations could attenuate the fracturing phenomenon, but in presence of vacuoles or in the case of a lack of cement, fracturing due to carbonate precipitation stress could be a source of leakage. A more precise chronology should bring information to identify the processes responsible for the fracturing. It could be interesting to perform mechanical studies to identify more accurately the moment of the interface fracturing.

REFERENCES

- Angeli, M., Soldal, M., Skurtveit, E., Aker, E. (2009). Experimental percolation of supercritical CO₂ through a caprock, *Energy Procedia*, v. 1, 3351-3358.
- Bildstein, O., Jullien, M., Crédoz, A., Garnier, J. (2009). Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment. *Energy Procedia*, v. 1, 3237-3244.
- Brandvoll, Ø., Regnault, O., Munz, I.A., Iden, I.K., Johansen, H. (2009). Fluid-solid interactions related to subsurface storage of CO₂ Experimental tests of well cement. *Energy Procedia*, v. 1, 3367-3374.
- Carey, J.W., Wigand, M., Chipera, S.J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P.C., Wehner, S.C., Raines, M.A., Guthrie Jr, G.D. (2007). Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 1, 75-85.
- Contraires, S., Loizzo, M., Lecampion, B., Sharma, S. (2009). Long-term well bore integrity in Otway: Integrating ultrasonic logs, cement petrophysics, and mechanical analysis. *Energy Procedia*, v. 1, 3545-3552.
- Creoz, A., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Pétronin, J.-C., Lillo, M., Pozo, C., Geniaut, G. (2009). Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. *Energy Procedia*, v. 1, 3445-3452.
- Duguid, A. (2009). An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. *Energy Procedia*, v. 1, 3181-3188.
- Jacquemet, N., Pironon, J., Caroli, E. (2005). A new experimental procedure for simulation of H₂S + CO₂ geological storage. Application to well cement aging. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, v. 60, 183-206.
- Kutchko, B.G., Strazisar, B.R., Lowry, G.V., Thaulow, N. (2007). Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, 4787-4792.



Study of CO₂ interaction with reservoir materials in a simulated injection well: the MIRAGES experiment

Jérôme Sterpenich^a, Emmanuel Jobard^a, Hicham Eh Hajj^a, Jacques Pironon^a,
Aurélien Randi^a, Marie-Camille Caumon^a

^a Université de Lorraine, CNRS, CREGU, Georessources laboratory, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Abstract

The MIRAGES experiment mimics an injection well at a lab scale (1/20). It allows injection of supercritical CO₂ under geological conditions of pressure and temperature. Injection flow rate, confinement and injection pressures and temperatures are recorded during the 30 days of experiment. Chemical parameters (pH, major element contents) are also followed.

The reservoir is represented by a core sampled in the formation of the Lavoux limestone. The core is drilled to form an injection well in which an injection tube (made of stainless steel) is sealed with a class G Portland cement together with two discs of Callovo-Oxfordian clay representing the caprock. After experiment the core sample is studied in order to follow the petrophysical changes of the well materials and rocks. The interfaces between reservoir, caprock, cement and steel are investigated thanks to SEM, cathodoluminescence and Raman spectrometry. The main results show i) a good cohesion of the different interfaces despite the carbonation of the cement, ii) the precipitation of different carbonate phases relating the changes in the chemistry of solution as a function of time, iii) the enrichment in silica of the cement phase submitted to the action of CO₂ putting into evidence new mechanisms of in situ silica re-condensation, iv) the very good mechanical and chemical behavior of the caprock clay despite the alkaline flux from cement and the acidic attack from the dissolved CO₂.

Keywords: Experiment, limestone, clayey caprock, cement, supercritical CO₂, geological storage, injection well, interfaces

1. Introduction

The geological storage of CO₂ is envisaged to mitigate the anthropogenic greenhouse gas emissions in the short term. CO₂ is trapped from big emitters and directly injected into a reservoir rock (mainly in deep salty aquifers, depleted hydrocarbon oilfields or unexploited charcoal lodes) located more than 800 m deep. The storage site must fulfill the necessary conditions, such as a high injection rate, a high storage capacity, and good injected gases containment (Bachu, 2008). In the framework of the CO₂ storage, it is crucial to ensure the integrity of the solicited materials in order to guarantee the permanent confinement of the sequestered fluids. Interfaces between well materials and solicited rock (caprock and reservoir rock) appear to present preferential geochemical and mechanical weaknesses. Thus, the behavior of the interfaces regarding the CO₂ injection, and particularly their geochemical

reactivity, has to be studied since only a few experiments were devoted to this topic under high pressure of CO₂.

The purpose of this work is to study the behavior of a sample which is a down scale (1/20) reproduction of a real geological storage well. The MIRAGES model (Radial Injection Model for Greenhouse Effect Gases) developed at the Lorraine University allow the continuous injection of CO₂ in the sample contained in a 2L reactor under realistic storage conditions (80°C and 100 bar). This experimental simulation should help to understand the behavior of the interfaces between the well cement, the caprock and the reservoir rock under high CO₂ pressure.

2. Experimental setup

2.1. Materials and sample preparation

The Lavoux limestone was chosen as reservoir rock and as the natural analogue of the Bathonian oolitic limestone (Oolithe Blanche Formation) of the Paris Basin. The Dogger of the Paris Basin was identified as a potential host formation for CO₂ storage. (eg. Grataloup et al., 2009; Vidal-Gilbert et al., 2009). From a chemical point of view, the Lavoux limestone is made of 98% of calcium carbonate (calcite and low magnesium calcite) and contains traces of aluminum, iron and silica due to a weak amount of accessory minerals. Magnesium is also present with 0.26 wt% of MgO (Sterpenich et al., 2009).

The clayed rock of Callovo-Oxfordian age (COX) was selected as the caprock for this experiment. This geological stratum is intensively studied within the framework of the geological storage of nuclear waste in France (ANDRA, eg. Descostes et al., 2007). XRD analyses of the Callovo-Oxfordian clay rock reveal a dominant argillaceous phase (45% illite and interstratified illite/smectite), a calcium carbonate phase, mainly calcite (25%) and a silicoclastic phase, as quartz (25%). Other phases (feldspar, pyrite) and organic matter have been highlighted, but in mass quantities of less than a few percents.

The studied cement is the G type Portland cement and was prepared according to the API-ISO 10426A norm. This cement is classically used in the petroleum industry. The hydrated cement is mainly composed by bi/tri calcic silicate (C₂S, C₃S), portlandite (CH), and a fibrous matrix of calcium silicate hydrated (CSH), which confers its mechanical properties.

In order to reproduce an injection well scaled down (1/20), a 92 mm diameter and 100 mm height cylindrical sample of Lavoux Limestone was used. A hole of 25 mm diameter and 46 mm height hole was drilled from the top of the sample, on the main axis of the cylinder. This hole is extended by a smaller one (10 mm diameter and 15 mm high). The second hole corresponded to the injection point of the sample. A tube made of stainless steel, used for the CO₂ injection, was placed in the hole before filling it with class G cement. Two slices of COX argillite were also placed in the cement casing in order to obtain a cement/caprock interface (Figure 128). The sample was then placed in a 2 L beaker filled with demineralised water during 24 hours at ambient temperature in order to avoid cement desiccation phenomena due to the strong porosity of the limestone.

2.2. Experimental apparatus and progress of the experiment

The MIRAGES device (Figure 128) was composed of a 2 L stainless steel (316 SS) reactor linked to an injection set up which was controlled by an Isco A260D syringe pump and a mass-flow controller to fix both the injection pressure and the massic flux of CO₂. Injection and confinement temperatures and pressures were recorded every 40 seconds. A ceramic heating belt was placed around the reactor to control the heating temperature. A cold trapped condensate the vapor phases in the outgoing gas flow. Reacting fluids could be sampled thanks to a sampling valve.

A cure was performed during 7 days with 1.4 L of demineralized water and a N₂ pressure of 100 bar at 80°C. After the cure, CO₂ was injected with a flow rate of 250 g.h⁻¹ flow without previous depressurization and N₂ was progressively replaced by CO₂. The aqueous solution was sampled every seven days to perform a pH measurement and ICP-OES chemical analyses. An equal volume of water was added in order to keep the water/rock ratio constant. At the end of ageing, the heating was stopped and the reactor was slowly depressurized (few bars per minute). The

ageing ran for 780 hours during which 134 kg of CO₂ were injected through the sample. The sample was cut up along the radial axis of symmetry in order to study the interfaces with electronic and cathodoluminescence microscopies.

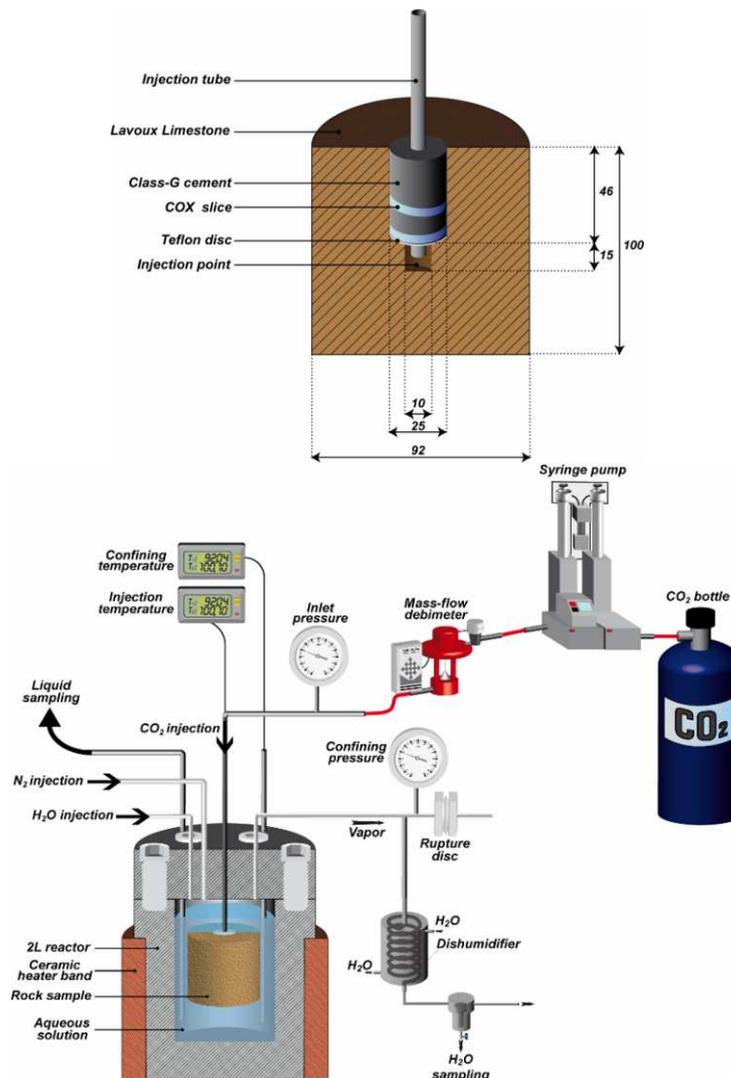


Figure 128 : The injection well and the experimental device of the MIRAGES experiment

3. Results

3.1. Pressures and temperatures measurements

The injection and confining pressure and temperature conditions as well as the flow were measured during the experiment every 40 seconds (Figure 129). During the cure the confining temperature was regulated at 80°C and several N₂ injections up to 100 bar were performed to counterbalance N₂ solubility. After 180 hours of cure CO₂ was injected according to a flow rate of 250 g.h⁻¹ at 85 bar. The confining temperature remained stable at 100°C during the experiment while the injection point temperature decreased to a value close to 70°C. The stops of injection after 374 h, 450 h, 660 h and 745 h led to pressure falls and to temperature increases. The pressure gradient showed a very slight increase with time with a mean value of around 1 bar.

3.2. Chemical analyses

Chemical analyses of the sampled fluids showed a pH close to 10 during the cure and close to 6 as soon as the CO₂ was injected (Figure 129). The pH decrease was correlated with an increase of the calcium content reaching around 600 mg.l⁻¹ at the end of experiment. The silicon and

magnesium contents followed the same trend and reached 40 and 15 mg.l⁻¹, respectively. The iron content increased during the first 15 days and then decreased down to less than 0.1 mg.l⁻¹ at the end of the experiment. The manganese content increased regularly during the experiment and reached 0.6 mg.l⁻¹ at the end of the experiment. The sodium and potassium contents remained constant at 25 and 40 mg.l⁻¹, respectively.

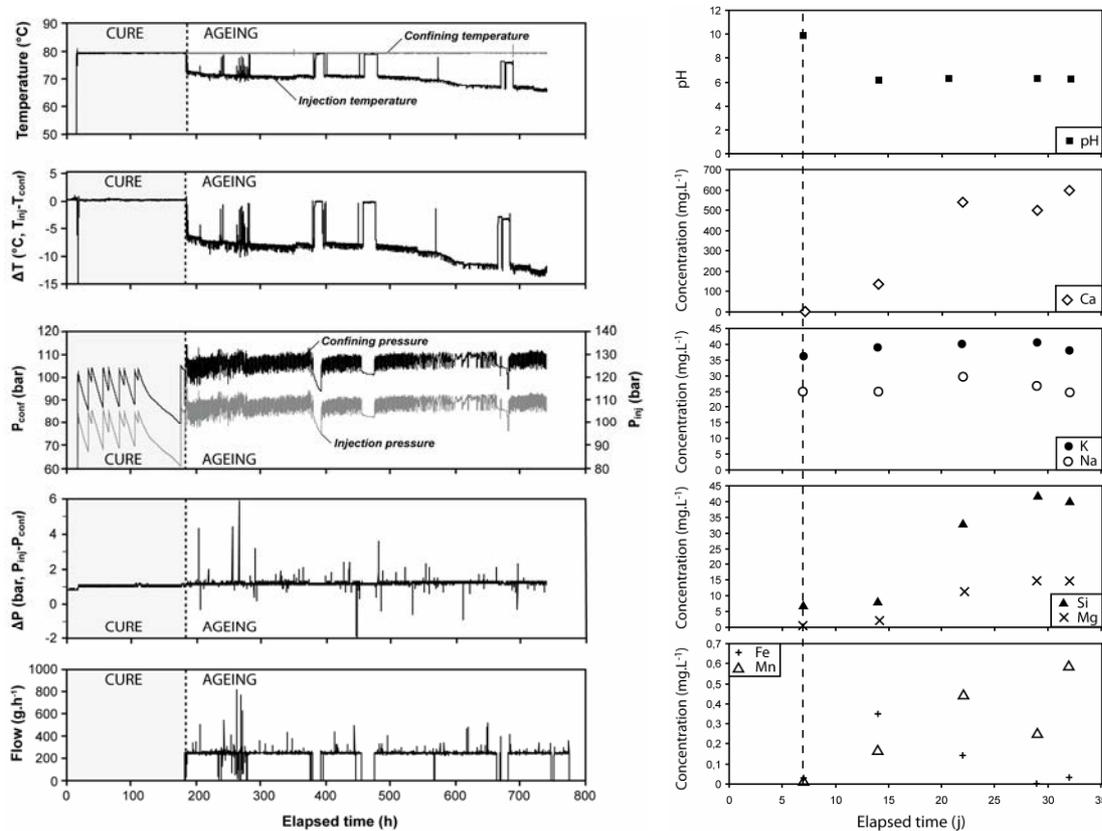


Figure 129 : a) Evolution of the confining and injection pressures and temperatures and of flow rate as a function of time. The differences between injection and confining values are reported as ΔT and ΔP . b) Chemical evolution of the system. The pH was measured at ambient temperature with a pH-meter in the sampled fluid. The cation concentrations were measured with ICP-OES.

3.1. Petrographical analysis

The petrographical analysis with Scanning Electron Microscopy (SEM) of the injection point showed the precipitation on the micrite crystals' surfaces of nanometric minerals made of Si, Al, Ca and Mg (Figure 130b to compare to Figure 130a). The study of the interface with cathodoluminescence microscopy showed two major phenomena (Figure 130c). The first one was the carbonation of the cement CSH matrix into calcite (red/orange luminescence) and aragonite (blue/green luminescence, Richter et al., 2003). The thickness of the carbonation front was close to 500 μm but was more important in the vicinity of the interface with the COX slice. The second noteworthy mineralogical transformation occurred in the limestone close to the interface with cement. Luminescent calcites (orange luminescence) precipitated and partially filled the inter-oolithic porosity. The thickness of this recrystallisation front was of 1.5 mm.

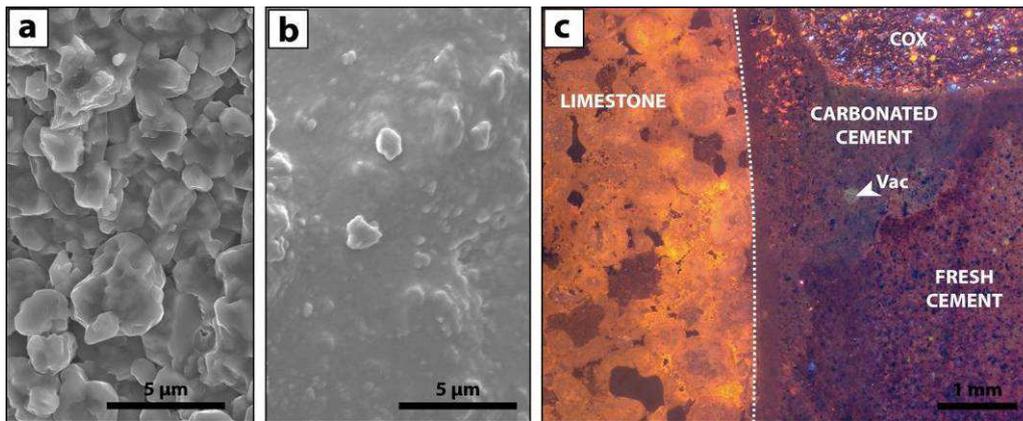
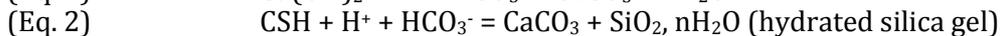
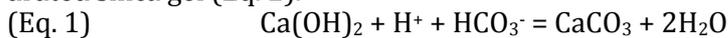


Figure 130 : a) SEM picture (SE) of a fresh micrite crystal of the oolitic cortex. b) SEM picture (SE) of nanometric particles precipitation at the injection point. c) Cathodoluminescence picture on a thin section at the cement/limestone/caprock interface.

4. Discussion

This innovative experiment highlights several successive events. The first one is the alteration of the cement along the fronts parallel to the interfaces. Three alteration parts can be observed as described in literature (Kutchko et al., 2007 ; Regnault et al., 2009). Under the action of CO_2 , the portlandite and the CSH of the cement are dissolved to form carbonated minerals (Eq. 1) and hydrated silica gel (Eq. 2).



An additional phenomenon is the acidic attack of the remaining C2S and C3S phases leading to calcium release in the solution and the in situ recondensation of hydrated silica replacing the ghosts of the C2S and C3S phases. The cement matrix is carbonated by an assemblage of calcite and aragonite which probably expresses the evolution of the Mg/Ca ratio in the solution. The Mg/Ca ratio of 0.04 measured during the experiment allows aragonite and calcite precipitation (De Choudens-Sánchez & Gonzales, 2009). In these conditions, very weak variations of this ratio can favor one or the other carbonate polymorph.

The second important point is the precipitation of a highly luminescent calcite phase in the porosity of the Lavoux limestone close to the interface with cement. The calcium can come from the dissolution of the limestone or from the cement alteration. The morphology of the precipitation front (parallel to the interface with cement) rather suggests a cement origin of the calcium. However, whatever the origin of calcium is, the calcite precipitation trends to reinforce the interface between the reservoir rock and the cement. Aragonite crystals are not observed in the limestone. This suggests that the fluid composition varies locally, which implies that the mean value measured in the sampled fluid must be carefully interpreted. The presence of aragonite in the cement reveals for example a strong magnesium input caused by the dissolution of hydrotalcite initially present in the cement (Taylor, 1997).

Even if the cement/limestone interface presents a strong reactivity, the sample keeps his mechanical cohesion with no crack potentially responsible for leakages. Because of the geochemical and petrophysical complexity of the experimental system, coupled geochemical / transport simulations might be of great help in understanding the mineralogical evolution of the system.

5. Conclusion

MIRAGES is an innovative experimental device to study the mineralogical, chemical and petrophysical evolution of an injection well submitted to the action of CO_2 . The main results obtained from the ageing of a limestone reservoir in contact with a clayey caprock and a Portland cement demonstrates i) the good cohesion of the different interfaces despite the

carbonation of the cement, ii) the precipitation of different carbonate phases relating the changes in the chemistry of solution as a function of time, iii) the enrichment of silica in the cement phase submitted to the action of CO₂ putting into evidence new mechanisms of in situ silica re-condensation, iv) the very good behavior of the caprock clay despite the alkaline flux from cement and the acidic attack from the dissolved CO₂.

6. Acknowledgments

This study was financially supported by the French agency ANR (ANR-08-PCO2-006).

7. References

De Choudens-Sánchez, V., Gonzàles, L., 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation : elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ration on calcium carbonate polymorphysm. *Journal of Sedimentary Research* 79, 363–376.

Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry*. 23, 655–677.

Grataloup, S., Bonijoly, D., Brosse, E., Dreux, R., Garcia, D., Hasanov, V., Lescanne, M., Renoux, P., Thoraval, A., 2009. A site selection methodology for CO₂ underground storage in deep saline aquifers: case of the Paris Basin. *Energy Procedia* 1, 2929–2936.

Kutchko, B.G., Strazisar, B.R., Lowry, G.V., Thaulow, N., 2007. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions: *Environ. Sci. Technol.* 41, 4787-4792.

Regnault, O., Lagneau, V., Schneider, H., 2009. Experimental measurement of portlandite carbonaton kinetics with supercritical CO₂. *Chemical Geology* 265, 113–121.

Richter, D.K., Götte, T., Götze, J., Neuser, R.D., 2003. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. *Mineralogy and Petrology* 79, 127-166.

Sterpenich, J., Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., Grgic, D., 2009. Experimental ageing of oolitic limestones under CO₂ storage conditions: Petrographical and chemical evidence. *Chemical Geology* 265, 99-112.

Taylor, H.F.W., 1997. *Cement chemistry*. 2nd edition. Thomas Telford Service Ltd. 465pp.

Vidal-Gilbert, S., Nauroy, J. F., Brosse, E., 2009. 3D geomechanical modelling for CO₂ geologic storage in the Dogger carbonates of the Paris Basin. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 288-299.

EXPERIMENTAL SIMULATION OF THE GEOLOGICAL STORAGE OF CO₂: PARTICULAR STUDY OF THE INTERFACES BETWEEN WELL CEMENT, CAPROCK AND RESERVOIR ROCK

Abstract: The geological storage of the CO₂ is envisaged to mitigate the anthropogenic greenhouse gas emissions in the short term. CO₂ is trapped from big emitters and is directly injected into a reservoir rock (mainly in deep salty aquifers, depleted hydrocarbon oilfields or unexploited charcoal lodes) located at more than 800 m deep. In the framework of the CO₂ storage, it is crucial to ensure the integrity of the solicited materials in order to guarantee the permanent confinement of the sequestered fluids. Using experimental simulation the purpose of this work is to study the mechanisms which could be responsible for the system destabilization and could lead CO₂ leakage from the injection well. The experimental simulations are performed under pressure and temperature conditions of the geological storage (100 bar and from 80 to 100°C).

The first experimental model, called COTAGES (for "COlonne Thermorégulée A Grains pour Gaz à Effet de Serre") allows studying the effects of the thermal destabilisation caused by the injection of a fluid at 25°C in a hotter reservoir (submitted to the geothermal gradient). This device composed of an aqueous saline solution (4 g.L⁻¹ of NaCl), crushed rock (Lavoux limestone or Callovo-oxfordian argillite) and gas (N₂ or CO₂) allows demonstrating an important matter transfer from the cold area (30°C) toward the hot area (100°C). The observed dissolution/precipitation phenomena leading to changes of the petrophysical rocks properties occur in presence of N₂ or CO₂ but are significantly amplified by the presence of CO₂. Concerning the experiments carried out with Lavoux limestone, the dissolution in the cold zone causes a raise of porosity of about 2% (initial porosity of 8%) due to the formation of about 500 pores/mm² with a size ranging between 10 and 100 µm². The precipitation in the hot zone forms a microcalcite fringe on the external part of the grains and fills the intergrain porosity. Concerning the experiments performed with the COX argillite, dissolution pits located on the carbonated minerals of the cold area are observed by microscopy. In the hot area, the petrographical analysis reveals the precipitation of microcalcite aggregates and the physical alteration of the clayey matrix leading to a loss of the initial cohesion of grains. These results highlight the importance of the injection temperature on the injectivity properties and on the possible petrophysical evolutions of the near well.

The second model, called "Sandwich", allow studying the behaviour of the interface between caprock (COX argillite) and well cement. Indeed, interfaces between the different rock and the well materials represent a weakness area (differential reactivity, fracturing...). Batch experiments carried out with this device in presence of CO₂ show the fracturing of the interface caused by the early carbonation of the cement. The carbonation of the cement is favoured by the presence of initial drain in the argillite toward the interface. The evolution of the Ca/Mg ratio measured during the experiment led to a multi-phasic cement carbonation (calcite then aragonite). Additional experiments reveal that the cement/caprock interface keeps its mechanical cohesion when drains are not initially present in the argillite. These results highlight the importance of the initial state of the caprock for an efficient fluid confinement in a real case of CO₂ storage.

The third experimental model, called MIRAGES ("Modèle d'Injection Radial pour Gaz à Effet de Serre"), is an innovative device which allows injecting continuously CO₂ in a core sample. Samples made of Lavoux limestone and well cement reproduce the injection well at 1/20 scale. . This device combines the mechanisms described from the two previous models. Results show a partial filling of the inter-oolithic porosity close to the injection well, and also the carbonation of the cement according to an assemblage of calcite/aragonite. The various interfaces of the injection well keep their mechanical cohesion despite a massive CO₂ injection.

Keywords: Experimental simulation, Geological storage of CO₂, Thermal gradient, Interfaces, Well cement, Carbonated reservoir rock, Caprock

MODELISATION EXPERIMENTALE DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂: ETUDE PARTICULIERE DES INTERFACES ENTRE CIMENT DE PUIITS, ROCHE RESERVOIR ET ROCHE COUVERTURE

Résumé: Le stockage géologique de CO₂ est une technique envisagée pour permettre, à court terme, de limiter les émissions de gaz à effet de serre. Le gaz est capté au niveau de grands émetteurs puis il est directement injecté dans une formation géologique réservoir (principalement dans des aquifères salins profonds, des gisements d'hydrocarbures en fin d'exploitation ou des veines de charbons inexploitées) située à une profondeur de plus de 800 m. Dans le cadre du stockage géologique de gaz acides, il est impératif de garantir l'intégrité des matériaux sollicités afin d'assurer un confinement pérenne du fluide injecté. Le but de ce travail de thèse est d'étudier, par le biais de modélisations expérimentales, les phénomènes qui peuvent être responsables de la déstabilisation du système d'un point de vue physico-chimique et qui peuvent conduire, au niveau des puits d'injection, à des fuites du gaz stocké. Toutes ces modélisations sont réalisées dans conditions de pression et de température qui sont celles rencontrées dans le cadre du stockage géologique (environ 100 bar et 80° à 100°C).

Le premier modèle expérimental, appelé COTAGES (pour COlonne Thermorégulée A Grains pour Gaz à Effet de Serre) a permis d'étudier les effets de la déstabilisation thermique provoquée par l'injection d'un gaz à température ambiante dans un réservoir chaud (plus de 100°C) car soumis au gradient géothermique. Ce dispositif a permis de mettre en évidence un transfert de matière important depuis la zone froide (30°C) vers la zone chaude (100°C) dans un système composé de solution salée (4 g.L⁻¹ de NaCl), de roche broyée (grains de calcaire de Lavoux ou d'argilite calovo-oxfordienne) et de gaz (N₂ ou CO₂). Les phénomènes de dissolution/précipitation qui conduisent à des modifications des propriétés pétrophysiques des roches se produisent en présence de N₂ et de CO₂, mais ils sont significativement amplifiés en présence de dioxyde de carbone. Concernant le calcaire de Lavoux, la dissolution en zone froide se traduit par un gain de porosité d'environ 2% (pour une porosité initiale de 8%) due à la création de près de 500 pores/mm² de taille comprise entre 10 et 100 μm². La précipitation en zone chaude se produit sous la forme d'une frange microcalcitique en périphérie de grain qui comble partiellement le réseau poreux inter-grains. Concernant l'argilite COX, des puits de dissolution ont été mis en évidence en microscopie sur les minéraux carbonatés de la zone froide. En zone chaude, l'analyse pétrographique par microscopie optique a montré la précipitation d'agrégats de microcalcite ainsi que la désolidarisation de la matrice argilo-carbonaté faisant ainsi perdre aux grains leur cohésion. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la température d'injection sur la conservation des propriétés d'injectivité du système et sur les possibles évolutions pétrophysiques du proche puits.

Le second modèle, appelé "Sandwich" a permis d'étudier le comportement de l'interface entre la roche couverture (argilite COX) et le ciment de puits. En effet, les interfaces entre les roches et les matériaux de puits représentent des zones de fragilité préférentielle sensibles au stress physico-chimique (réactivité différentielle, fracturation...). Les expériences batch du modèle Sandwich en présence de CO₂ ont permis de mettre en évidence une fracturation de l'interface provoquée par la carbonatation précoce du ciment elle-même favorisée par la présence de drains initiaux dans la roche couverture. L'évolution du rapport Ca/Mg dans le système conduit à une carbonatation pluri-phasique du ciment (d'abord calcite puis aragonite). La réalisation d'expériences complémentaires en l'absence de drains initiaux dans la couverture a montré dans ce cas la conservation de bonne tenue mécanique de l'interface ciment/roche couverture. Ces résultats soulignent l'importance de l'état initial de la roche couverture dans la séquestration du fluide injecté.

Le troisième et dernier modèle expérimental utilisé dans le cadre de cette thèse est le modèle MIRAGES (Modèle d'Injection Radial pour Gaz à Effet de Serre). Ce dispositif innovant permet d'injecter en continu un flux de CO₂ dans un échantillon. L'échantillon est composé de calcaire de Lavoux (roche réservoir), d'argilite COX (roche couverture) et de ciment de puits. Il représente une maquette à l'échelle 1/20 d'un puits d'injection de CO₂. Ce dispositif permet de combiner les mécanismes des deux modèles expérimentaux précédents. Les résultats ont mis en évidence un colmatage partiel de la porosité inter-oolithe à proximité du puits d'injection, ainsi qu'une carbonatation du ciment sous la forme d'un assemblage calcite/aragonite. Ils ont également permis de montrer que les différentes interfaces présentes dans le puits gardent leur cohésion mécanique malgré l'injection massive de CO₂.

Mots clés: Modélisation expérimentale, Séquestration géologique du CO₂, Gradient thermique, Interfaces, Ciment de puits, Roche réservoir calcaire, Roche couverture