



**HAL**  
open science

# Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré

Nicolas Jacquemet

► **To cite this version:**

Nicolas Jacquemet. Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2006. Français. NNT: 2006NAN10015 . tel-01754381v1

**HAL Id: tel-01754381**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754381v1>**

Submitted on 30 Mar 2018 (v1), last revised 7 Jul 2006 (v3)

**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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

U.F.R. STMP (Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés)  
Ecole Doctorale RP2E (Ressources, Produits, Procédés, Environnement)  
Département de Formation Doctorale Géosciences

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Géosciences

par Nicolas JACQUEMET

**Durabilité des matériaux de puits pétroliers  
dans le cadre d'une  
séquestration géologique  
de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré**

Soutenance publique le 24 janvier 2006

Membres du jury :

Président	M. Jacques LEROY	Professeur, U.H.P., Nancy I
Rapporteurs :	M. Gilles BERGER	CR CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse
	Mme Micheline MORANVILLE	Professeur, ENS, Cachan
Examineurs :	M. Jacques PIRONON	DR CNRS, U.H.P., Nancy I (Directeur de thèse)
	Mme Annie AUDIBERT-HAYET	Professeur, ENSPM-IFP, Rueil-Malmaison
	M. Vincent LAGNEAU	Chargé de Recherche, ENSMP, Fontainebleau
Invité :	M. Bernard FRABOULET	Ingénieur, TOTAL, Pau





U.F.R. STMP (Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés)  
Ecole Doctorale RP2E (Ressources, Produits, Procédés, Environnement)  
Département de Formation Doctorale Géosciences

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Géosciences

par Nicolas JACQUEMET

**Durabilité des matériaux de puits pétroliers  
dans le cadre d'une  
séquestration géologique  
de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré**

Soutenance publique le 24 janvier 2006

Membres du jury :

Président	M. Jacques LEROY	Professeur, U.H.P., Nancy I
Rapporteurs :	M. Gilles BERGER	CR CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse
	Mme Micheline MORANVILLE	Professeur, ENS, Cachan
Examineurs :	M. Jacques PIRONON	DR CNRS, U.H.P., Nancy I (Directeur de thèse)
	Mme. Annie AUDIBERT-HAYET	Professeur, ENSPM-IFP, Rueil-Malmaison
	M. Vincent LAGNEAU	Chargé de Recherche, ENSMP, Fontainebleau
Invité :	M. Bernard FRABOULET	Ingénieur, TOTAL, Pau

---

Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques  
Faculté des Sciences & Techniques - 54500 Vandœuvre-lès-Nancy



# RESUME

## **Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré**

La séquestration géologique du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) est une solution envisagée par l'industrie pétrolière pour stocker durablement ces gaz indésirables. Elle consiste à les injecter via des puits dans des réservoirs géologiques profonds. Les puits, constitués par des tubes d'acier entourés d'une gaine de ciment, peuvent être dégradés et ainsi constituer un chemin de fuite des gaz vers la surface qui auraient des conséquences humaines et environnementales sérieuses. Diverses expérimentations en laboratoire ont simulé le vieillissement de ces deux matériaux dans des conditions de séquestration géologique. Pour ce faire, un protocole expérimental et analytique spécifique a été mis en place. La simulation numérique du vieillissement du ciment a également été abordée. Le ciment et l'acier ont été altérés au contact de diverses phases fluides à 500 bar-120°C et 500 bar-200°C : une saumure, une saumure chargée en H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>, un mélange saumure+phase supercritique à H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> et une phase supercritique à H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> en l'absence d'eau liquide. Dans tous ces cas, on observe deux réactions découplées : la carbonatation du ciment par le CO<sub>2</sub> et la sulfuration de l'acier par le H<sub>2</sub>S. Il apparaît que la carbonatation est maximale et que la sulfuration est au contraire minimale au sein de la phase supercritique en l'absence d'eau liquide. Les propriétés texturales et de porosité du ciment sont peu ou pas affectées par tous les traitements à 120°C. La porosité est même réduite en présence de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>. Par contre, à 200°C, ces propriétés sont affectées par le fait de la présence d'eau liquide dans le milieu. A cette température, seul le vieillissement du ciment au sein de la phase supercritique sans eau liquide améliore ses propriétés. Dans toutes les conditions testées, l'acier est toujours corrodé, il est donc le matériau le plus vulnérable des puits.

**Mots clés** : séquestration géologique, CO<sub>2</sub>, gaz acide, ciment de puits, acier, vieillissement, expérimentation, caractérisation, modélisation, durabilité.



# ABSTRACT

## Well materials durability in case of carbon dioxide and hydrogen sulphide geological sequestration

The geological sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) is a promising solution for the long-term storage of these undesirable gases. It consists in injecting them via wells into deep geological reservoirs. The steel and cement employed in the well casing can be altered and provide pathways for leakage with subsequent human and environmental consequences. The materials ageing was investigated by laboratory experiments in geologically relevant P-T conditions. A new experimental and analysis procedure was designed for this purpose. A numerical approach was also done. The cement and steel were altered in various fluid phases at 500 bar-120°C and 500 bar-200°C: a brine, a brine saturated with H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>, a mixture of brine saturated with H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> and of supercritical H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> phase, a dry supercritical H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> phase without liquid water. In all cases, two distinct reactions are observed: the cement carbonation by the CO<sub>2</sub> and the steel sulphidation by the H<sub>2</sub>S. The carbonation and sulphidation are respectively maximal and minimal when they occur within the dry supercritical phase without liquid water. The textural and porosity properties of the cement are weakly affected by all the treatments at 120°C. The porosity even decreases in presence of H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>. But these properties are affected at 200°C when liquid water is present in the system. At this temperature, the initial properties are only preserved or improved by the treatments within the dry supercritical phase. The steel is corroded in all cases and thus is the vulnerable material of the wells.

**Keywords :** geological storage, CO<sub>2</sub>, acid gas, well cement, steel, ageing, experiments, characterisation, modeling, durability.



## AVANT PROPOS ET REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée à l'UMR G2R-CREGU de l'Université Henri Poincaré (université Nancy 1) sous la direction scientifique de Jacques Pironon. Elle a bénéficié du soutien financier de Total par l'intermédiaire du CREGU. Ce travail de recherche s'inscrit dans le projet MGR (Maîtrise des Gaz Résiduels) piloté par Total qui fédère plusieurs équipes de recherche autour du thème de la séquestration géologique des gaz acides. Les nombreuses rencontres organisées réunissant les différents partenaires du projet ont été pour nous l'occasion d'interactions fructueuses d'une part avec Total et d'autre part avec les autres équipes de chercheurs, notamment avec le LMTG (Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie) et le CIG-ENSMP (Centre d'Informatique Géologique-Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris). L'interaction avec le CIG-ENSMP s'est concrétisée par la réalisation du volet modélisation dans les murs du CIG sous la direction de Vincent Lagneau. Ce travail de thèse illustre donc les bénéfices réciproques d'une interaction recherche-industrie. Je remercie à ce titre toute l'équipe MGR de Total pour avoir monté ce projet : Jean-Claude Lacharpagne, Jean Caurel, Emmanuel Caroli, Pierre Brossolet, Marc Lescanne, Bernard Fraboulet, Stephan Crepin, ....

Je remercie ensuite Jacques Pironon, mon directeur de thèse. D'abord pour son encadrement. En effet, il m'a toujours guidé dans mon travail. J'ai le souvenir de discussions scientifiques toujours très intéressantes, enrichissantes et constructives. Sa connaissance de nombreuses techniques d'analyse « non conventionnelles » en sciences de la terre ont élargi mon horizon de compétences et de savoir. Sa pluridisciplinarité m'a également beaucoup apporté. Enfin, travailler avec Jacques fut un réel plaisir, également grâce à ses qualités humaines. Jacques, merci !

Les remerciements suivants s'adressent aux autres personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de mon projet de thèse.

Je pense aux deux personnes sans qui la conception et la réalisation de l'appareillage expérimental auraient été difficile : Gilles Bessaques et Alain Rouiller du G2R. Ils ont confirmé de plus, mon goût pour le travail technique.

Je pense ensuite aux collaborateurs « analystes » :

- Jaffar Ghambaja du service commun de microscopie électronique à transmission de l'Université Henri Poincaré, pour la qualité de ses analyses, son efficacité et sa sympathie,

- Alain Kohler, responsable du microscope électronique à balayage pour la qualité de ses analyses, sa disponibilité et son expérience sur la préparation des échantillons,
- Thérèse Lhomme, responsable de la spectroscopie Raman au G2R pour la qualité de ses analyses, sa gentillesse et ses explications pédagogiques sur la spectroscopie générale.

Et à l'ensemble des membres du G2R-CREGU.

Vient ensuite Vincent Lagneau, mon superviseur « modélisation » du Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris pour m'avoir donné le goût de cette discipline. Ses connaissances, sa pédagogie, sa disponibilité, et bien sûr sa sympathie ont rendu mon séjour à Fontainebleau très enrichissant.

J'en viens enfin aux copains du labo, qui, au jour le jour, ont contribué à me « faire sortir la tête du guidon » :

- Stéphane Teinturier, Lynette Greyling, Cécile Fabre, Grégoire André pour leur accueil au G2R,
- La bande des « organos » (chimistes organiciens, Frédéric Lannuzel tout d'abord, Dani Alsaab, Laurent Jeanneau, Yann Hautevelle, Marcel Elie, Pierre Faure,...),
- Les deux Cédric, Carpentier et Menetier, pour leurs conseils et soutien pendant la rédaction,
- Et enfin tout particulièrement à Julien Bourdet et Abdelkader Salim.

Je remercie également mes amis nancéiens des premières heures et ceux rencontrés plus tardivement.

Je ne peux clore ces remerciements sans avoir une pensée toute particulière pour Sandrine, mais aussi pour mes parents et mon frère pour leur soutien pendant la rédaction.



# TABLE DES MATIERES

<b>RESUME</b> .....	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>7</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>25</b>
1 La séquestration géologique du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène .....	26
1.1 La séquestration géologique du dioxyde de carbone, un enjeu sociétal .....	26
1.2 La séquestration géologique du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène, un enjeu pour l'industrie pétrolière .....	26
1.3 Scénario de séquestration retenu par Total pour cette étude.....	28
2 But de l'étude .....	32
3 Rappels sur les fluides et les ciments.....	34
3.1 Propriétés des fluides.....	34
3.2 Chimie et minéralogie des ciments de puits .....	35
4 Références.....	38
<b>Chapitre 1 : protocole expérimental et analytique</b> .....	<b>43</b>
1 Protocole expérimental .....	44
<b>Article 1 : “A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage – application to well cement aging”</b> .....	<b>45</b>
2 Protocole analytique.....	61
2.1 Solides.....	61
2.2 Fluides.....	65
<b>Article 2 : “Fluid inclusions used as micro-samplers for batch experiments in the case of simulation of acid gas geological storage”</b> .....	<b>67</b>
3 Références.....	114
<b>Chapitre 2 : approche expérimentale</b> .....	<b>123</b>
<b>Chapitre 2.1 : vieillissement du ciment en présence de saumure</b> .....	<b>125</b>
<b>Chapitre 2.1.1 : ciment sous forme de poudre</b> .....	<b>127</b>

1	Protocole expérimental .....	129
1.1	Réacteurs .....	129
1.2	Contenu des systèmes.....	129
1.3	Conditions expérimentales (P, T et t).....	130
1.4	Nomenclature des échantillons .....	130
2	Caractérisation du ciment et de l'acier initial.....	132
3	Résultats .....	140
3.1	Vieillissement à 120°C .....	140
3.2	Vieillissement à 200°C .....	144
4	Discussion et conclusion.....	145
5	Références.....	149

### **Chapitre 2.1.2 : ciment sous forme de baguette..... 153**

1	Protocole expérimental .....	155
1.1	Réacteurs .....	155
1.2	Contenu des systèmes.....	155
1.3	Conditions expérimentales (P, T et t).....	155
1.4	Nomenclature des échantillons .....	156
2	Résultats .....	157
2.1	Ciment initial.....	157
2.2	Vieillissement à 120°C .....	162
2.3	Vieillissement à 200°C .....	163
2.4	Discussion et conclusion.....	164
3	Conclusion du chapitre 2.1.....	165
4	Références.....	166

### **Chapitre 2.2 : vieillissement du ciment en présence de saumure et de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>..... 167**

#### **Chapitre 2.2.1 : ciment sous forme de poudre..... 169**

##### **Article 3 : “Ageing of hardened well cement in various H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> fluids. Implications for acid gas geological sequestration. Part 1 – cement as powder” .....**

1	Experimental .....	175
1.1	Experimental equipment .....	175
1.2	Reactants .....	175
1.3	Systems content at room conditions .....	176

1.4	Pressure-temperature and duration .....	177
1.5	Samples denomination.....	177
2	Analysis .....	177
2.1	Cement and steel .....	177
2.2	Residual gas.....	178
2.3	Fluids during the experiments: the synthetic fluid inclusions .....	178
2.4	Analysis equipment .....	178
3	Results .....	180
3.1	Starting cement and steel characterization.....	180
3.2	Cement ageing.....	185
3.3	Steel corrosion .....	190
4	Discussion .....	191
5	Conclusion.....	194
6	References.....	196

## **Chapitre 2.2.2 : ciment sous forme de baguettes..... 201**

1	Procédure expérimentale et protocole analytique.....	202
1.1	Réactifs .....	202
1.2	Contenu et géométrie des systèmes à 25°C .....	202
1.3	Conditions de vieillissement (P, T, t).....	204
1.4	Nomenclature des échantillons.....	204
1.5	Protocole analytique.....	205
2	Résultats .....	206
2.1	Caractérisation du ciment initial .....	206
2.2	Corrosion du ciment .....	214
2.3	Corrosion de l'acier .....	225
3	Discussion .....	228
3.1	Corrosion du ciment .....	228
3.2	Corrosion de l'acier .....	232
4	Conclusion.....	234
5	Conclusion du chapitre 2.2.....	235
6	Références.....	236

## **Chapitre 3 : approche numérique ..... 239**

1	Introduction.....	241
---	-------------------	-----

2	Validation des données thermodynamiques associées aux C-S-H hydrothermaux.....	242
2.1	Bases de données support : CTDP.....	242
3	Modélisation statique .....	247
3.1	Rappels sur les réactifs et les résultats expérimentaux.....	247
3.2	Modélisation et comparaison avec l'expérimentation .....	249
3.3	Discussion et conclusion.....	253
4	Modélisation couplée chimie-transport.....	255
4.1	Rappels sur les résultats expérimentaux .....	255
4.2	Coefficient de diffusion.....	258
4.3	Description du système numérique.....	261
4.4	Résultats et comparaison avec l'expérimentation.....	265
4.5	Conclusion.....	271
5	Références.....	272

## **CONCLUSION GENERALE..... 275**

1	Protocole expérimental et analytique.....	277
2	Vieillessement du ciment et implications pour la séquestration.....	278
2.1	Processus réactionnels .....	278
2.2	Tentative de changement d'échelle .....	280
3	Limites de l'étude et perspectives .....	284
4	Références.....	285

## **BIBLIOGRAPHIE GENERALE..... 287**

# LISTE DES FIGURES

## INTRODUCTION GENERALE

- Figure 1. Accumulations de soufre natif issu du recyclage du  $H_2S$  provenant des gisements d'hydrocarbures acides de l'Ouest canadien ; rives de la baie de Vancouver. ....28
- Figure 2. Schématisation des composantes d'un aquifère.....29
- Figure 3. Schématisation d'un aquifère chargé en  $H_2S-CO_2$  (haut) et des interfaces puits colmatés-réservoirs au sein de la zone à gaz (A) et de la zone à eau (B). ....30
- Figure 4. Courbes d'équilibre liquide-gaz des deux corps purs  $H_2S$  et  $CO_2$ .....34
- Figure 5. Occurrence des phases  $CaO-SiO_2-H_2O$  en fonction de la température et du rapport molaire Ca/Si. D'après Meller et al. (2005). ....36  
Les points noirs représentent les conditions de l'étude.....36

## Chapitre 1: protocole expérimental et analytique

- Figure 1. Diagramme de stabilité des espèces dissoutes du du soufre dans à  $25^\circ C$ . ....97
- Figure 2. Principe de synthèse des inclusions de référence et inclusions formées à  $150^\circ C$  et 500 bar à partir d'une solution aqueuse saturée en  $H_2S$  et  $CO_2$ . ....102
- Figure 3. Spectres Raman du sulfure d'hydrogène et de l'eau ( $mNaCl=0$ ) pour différentes concentrations de l'espèce  $HS^-$ . ....103
- Figure 4. Spectres Raman du sulfure d'hydrogène ( $mHS^- = 0,55$ ) et de l'eau pour différentes chlorinités. ....104
- Figure 5. Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande de vibration d'élongation de l'ion  $HS^-$  en fonction de la salinité de l'eau. ....105

Figure 6. Evolution de la molalité en $\text{HS}^-$ avec le rapport d'intensités intégrées des bandes Raman du sulfure d'hydrogène et de l'eau pour quatre salinités (NaCl) distinctes.....	106
Figure 7. Evolution de la pente de la droite de calibrage Raman du sulfure d'hydrogène dissous en fonction de la salinité.....	107
Figure 8. Evolution du rapport des intensités intégrées $I(\text{H}_2\text{S})/I(\text{H}_2\text{O})$ d'inclusions synthétiques monophasées avec la température de l'analyse Raman et la salinité en NaCl du liquide aqueux. ....	108
Figure 9. Evolution des rapports d'intensités intégrées avec la température pour $\text{H}_2\text{S}$ et $\text{CO}_2$ dissous dans la phase aqueuse d'une inclusion initialement triphasée à $25^\circ\text{C}$ .....	109
Figure 10. Evolution des rapports d'intensités intégrées avec la température pour $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2$ dissous dans la phase liquide de sulfure d'hydrogène. ....	110
Figure 11. Spectres Raman du sulfure d'hydrogène en fonction du pH de la solution aqueuse. ....	111
Figure 12. Evolution du pH en fonction du rapport $I(\text{HS}^-)/I(\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})})$ .....	112

## **Chapitre 2: approche expérimentale**

### **Chapitre 2.1: vieillissement du ciment en présence de saumure**

#### **Chapitre 2.1.1: ciment sous forme de poudre**

Figure 1. Observations macroscopiques, observations MEB-EDX-ER, ES, cartographies élémentaires et observations MET-EDX du ciment initial. ....	133
Figure 2. Diffractogrammes de rayons-X sur les ciments initiaux et vieillis.....	135
Figure 3. Evolution du rapport Al/Ca (at) avec le rapport Si/Ca (at) mesuré par MET-EDX sur particules individuelles de C-S-H.	
Figure 4. Spectre Raman effectué sur section polie du ciment initial.....	139

Figure 5. Observations macroscopiques, MEB-EDX-ES et MET-EDX des ciments vieillis, des aciers initiaux et vieillis et observation au microscope des inclusions fluides synthétiques. ....	141
---	-----

## **Chapitre 2.1.2: ciment sous forme de baguette**

Figure 1. Observations à la binoculaire et au MEB-EDX-ES du ciment initial et des baguettes de ciment vieillis à 120 et 200°C. ....	158
---	-----

Figure 2. Diffractogrammes de rayons X sur baguettes de ciment pulvérisées. ....	159
--	-----

Figure 3. Spectres Raman effectués sur section polie de baguettes de ciment initial et baguettes vieillis. ....	161
---	-----

## **Chapitre 2.2: vieillissement du ciment en présence de saumure et de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>**

### **Chapitre 2.2.1: ciment sous forme de poudre**

Figure 1. XRD patterns of the starting cement and of various aged cements.....	181
--	-----

Figure 2. TEM-EDX observation of C-S-H and remnants (A-D); micro-thermometric observations of SFI (E-G) and binocular observation of corroded steel (H).....	182
--	-----

Figure 3. Al/Ca vs. Si/Ca plot of individual C-S-H and remnants micro-analyses from 15 days experiments (A); Al/Ca vs. Si/Ca plot of individual C-S-H and remnants micro-analyses from 60 days experiments (B). ....	183
--	-----

Figure 4. Mineralized CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> S for the diverse experiments.....	186
---	-----

Figure 5. Predominance of sulfur aqueous species as a function of pH at 120°C (top) and 200°C (bottom). ....	187
--	-----

### **Chapitre 2.2.2: ciment sous forme de baguette**

Figure 1. Géométrie des trois systèmes à 25°C, avant expérimentation. ....	203
--	-----

Figure 2. Observations en microscopie optique et au MEB-EDX-ES, ER sur sections polies et cassures fraîches de ciment.....	209
Figure 3. Cartographies élémentaires du Ca et du Si (raies K) effectuées au MEB-EDX sur sections polies.....	211
Figure 4. Diffractogrammes du ciment initial et des ciments vieillis.....	217
Figure 5. Cartographie minéralogique Raman sur les interfaces ciment-milieu externe des échantillons vieillis.....	216
Figure 6. Observations au MEB-EDX-ER sur sections polies des minéraux mineurs du ciment.	217
Figure 7. Histogramme des pourcentages de H <sub>2</sub> S et CO <sub>2</sub> minéralisés lors des différents vieillissements. ....	219
Figure 8. Ecart de porosité par rapport à la porosité initiale des échantillons vieillis. ....	220
Figure 9. Observations en microscopie optique et électronique des cylindres d'acier vieillis.	225
Figure 10. Schématisation des profils de carbonatation des baguettes de ciment dans les systèmes H1, H2 et S.....	229

### **Chapitre 3: approche numérique**

Figure 1. Log Kf de la tobermorite provenant des bases CTDP, HATCHES et du calcul à partir des données de Dickson et al. (2004) en fonction de la température.....	246
Figure 2. Schématisation de l'équilibre liquide-gaz dans l'expérimentation et dans le modèle.	249
Figure 3. Schématisation de la géométrie des expérimentations « étalons » . ....	255



Figure 4. Profil d'altération observé et sa représentation schématique déduite de la caractérisation des produits de réaction.....	256
Figure 5. Observations au MEB en mode électrons rétrodiffusés de sections polies de ciment altéré montrant les deux formes de calcite.....	257
Figure 6. Géométries comparées du système numérique et du système expérimental....	261
Figure 7. Modélisation du profil de diffusion des espèces aqueuses dans le système à 14 h. 266	
Figure 8. Modélisation du profil de carbonatation du ciment à 2 mois, <u>SANS</u> prise en compte du blocage diffusif, comparé aux données d'expérimentation.....	267
Figure 9. Modélisation du profil de carbonatation du ciment à 2 mois, <u>AVEC</u> prise en compte du blocage diffusif, comparée à la modélisation <u>SANS</u> prise en compte du blocage diffusif et aux données expérimentales.....	270

## **CONCLUSION GENERALE**

Figure 1. Processus réactionnels entre les matériaux des puits pétroliers et entre les espèces du soufre et les espèces du carbone.....	278
Figure 2. Stabilité des phases minérales d'un ciment de puits pétrolier à farine de silice, en fonction de la température et de la phase fluide coexistante à 500 bar. ....	279
Figure 3. Schématisation des résultats expérimentaux sur baguettes de ciment replacés dans un contexte géologique d'aquifère et comparé à un contexte géologique de séquestration. .....	282



# LISTE DES TABLEAUX

## **INTRODUCTION GENERALE**

Tableau 1. Principales sources d'émission de CO <sub>2</sub> anthropogénique. D'après Davison et al. (2001).	27
Tableau 2. Désignation des oxydes en chimie cimentaire..	35
Tableau 3. Minéraux cimentaires rencontrés dans l'étude.....	37
Tableau 4. pH aux conditions ambiantes d'une solution équilibré avec de la tobermorite, du xonotlite, les gaz purs H <sub>2</sub> S et CO <sub>2</sub> et le mélange gazeux de l'étude.....	37

## **Chapitre 1: protocole expérimental et analytique**

Tableau 1. Solutions étalons utilisées pour le calibrage de la mesure du sulfure d'hydrogène dissous. ....	101
Tableau 2. Valeurs comparées de la solubilité de H <sub>2</sub> S en phase aqueuse.....	113

## **Chapitre 2: approche expérimentale**

### **Chapitre 2.1: vieillissement du ciment en présence de saumure**

#### **Chapitre 2.1.1: ciment sous forme de poudre**

Tableau 1. Contenu des systèmes étudiés. ....	130
Tableau 2. Composition minéralogique du clinker classe G, type High Sulfate Resistant (%mass.).	132
Tableau 3. Analyses MEB-EDX ponctuelles sur les silicates bicalciques et brownmillerites du ciment initial.....	134

Tableau 4. Analyses élémentaires effectuées par ICP-AES du ciment initial, d'un ciment vieilli à 120°C et d'un ciment vieilli à 200°C. .... 136

Tableau 5. Résultats MET-EDX sur les C-S-H du ciment initial et sur les C-S-H des ciments vieillis. .... 138

Tableau 6. Résultats de diffraction des rayons X sur le ciment initial et sur les ciments vieillis. 142

Tableau 7. Récapitulatif sur la minéralogie des ciments initiaux et vieillis ..... 145

### **Chapitre 2.1.2: ciment sous forme de baguettes**

## **Chapitre 2.2: vieillissement du ciment en présence de saumure et de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>**

### **Chapitre 2.2.1: ciment sous forme de poudre**

Table 1. Description of the three systems contents at room conditions. .... 176

Table 2. TEM-EDX observations and analyses of the starting C-S-H and of the C-S-H and remnants formed in the various experiments. .... 184

Table 3. XRD analyses of the starting cement and of the aged cements. .... 185  
The brackets indicate a weak intensity of the reflections. .... 185

### **Chapitre 2.2.2: ciment sous forme de baguettes**

Tableau 1. Contenu des systèmes à 25°C, avant expérimentation. .... 204

Tableau 2. Résultats de diffraction des rayons X sur le ciment initial et sur les ciments vieillis. 213

Tableau 3. Analyses EDX effectuées au MEB-EDX en section polie sur les minéraux accessoires (C<sub>2</sub>S et ferrite) et leurs fantômes. .... 218

Tableau 4. Analyses MEB-EDX sur section polie des couches de corrosion de l'acier. ...	226
Tableau 5. Composition minéralogique des croûtes de corrosion formées autour des cylindres d'acier déterminée au MET-EDX. ....	227

### **Chapitre 3: approche numérique**

Tableau 1. Valeurs des log Kf des C-S-H hydrothermaux provenant des bases CTDP et HATCHES. 242	242
Tableau 2. Log Kf de la gyrolite et des espèces aqueuses du Ca et du Si prédominantes associées, provenant des bases CTDP et HATCHES. ....	244
Tableau 3. Solubilités de la gyrolite à 25°C, calculées avec : 1) la base CTDP ; 2) la base HATCHES. 244	244
Tableau 4. Composition élémentaire du ciment initial. ....	247
Tableau 5. Espèces prises en compte dans les modélisations et constantes thermodynamiques associées. ....	251
Tableau 6. Comparatif expérimentation-modélisation thermodynamique .....	252
Tableau 7. Compositions minéralogiques, chimiques, paramètres de transport et contraintes cinétiques des zones du modèle. ....	263



# **INTRODUCTION GENERALE**

# **1 La séquestration géologique du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène**

## ***1.1 La séquestration géologique du dioxyde de carbone, un enjeu sociétal***

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est un des gaz à effet de serre. L'augmentation de sa concentration atmosphérique due aux activités humaines est responsable de l'accroissement de la température moyenne de surface du globe (IPCC, 2001). Une des solutions envisagées pour réduire les émissions de ce gaz dans l'atmosphère est la capture-séquestration géologique (en anglais : carbon dioxide capture and storage ; IPCC, 2005). Le CO<sub>2</sub> « canalisable » (provenant des émanations industrielles) serait « capturé », c'est-à-dire récupéré, séparé et transporté pour être enfin séquestré, c'est-à-dire stocké durablement, dans des structures géologiques. Plusieurs zones de stockage ont été considérées : les aquifères salins profonds, les réservoirs d'hydrocarbures en fin de vie, les veines de charbon non exploitées et les roches basiques et ultrabasiqes. Les gisements d'hydrocarbures en fin de vie ainsi que les aquifères salins profonds sont les formations hôtes les plus prometteuses en termes de capacité de stockage du CO<sub>2</sub> (Beecy and Kuuskraa, 2001 ; Davison *et al.*, 2001).

## ***1.2 La séquestration géologique du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène, un enjeu pour l'industrie pétrolière***

La réduction des émissions de CO<sub>2</sub> concerne essentiellement les producteurs d'électricité (centrales thermiques, Tableau 1) mais aussi l'industrie pétrolière : les raffineries et les unités pétrochimiques représentent presque 25 pour cent des rejets industriels totaux. Le secteur pétrolier, qui s'est engagé à réduire ses émissions de CO<sub>2</sub> (Feugier, 2002), peut donc voir dans la séquestration géologique une alternative au rejet de ce gaz dans l'atmosphère.

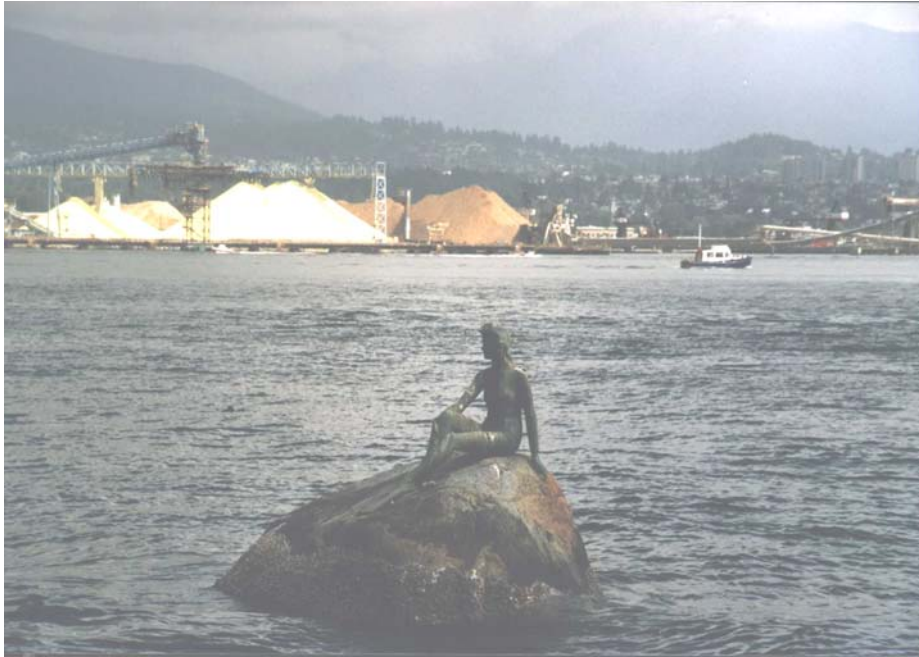


**Tableau 1. Principales sources d'émission de CO<sub>2</sub> anthropogénique. D'après Davison et al. (2001).**

<b>Source</b>	<b>Emission de CO<sub>2</sub> (Mt/an)</b>
Centrales thermiques	7660
Raffineries	690
Pétrochimie	520
Ensemble de l'industrie	5100

Certains gisements de gaz contiennent naturellement des proportions importantes de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) et de CO<sub>2</sub>. Ces gaz sont dits "acides" car leur dissociation dans l'eau produit des acides (cf. partie 1.3), corrosifs pour les équipements d'exploitation pétrolière (pipelines, puits, ...). Le H<sub>2</sub>S est de plus extrêmement toxique et ce dès quelques parties par millions (ppm) dans l'air. Il peut donc poser des problèmes de sécurité industrielle. La présence de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> dans le gaz brut (à partir de quelques pour cent pour le CO<sub>2</sub> et quelques ppm pour le H<sub>2</sub>S) peut donc constituer un frein au développement des immenses champs gaziers acides du Canada, du Vénézuéla, de la Thaïlande, du Moyen-Orient et de la mer Caspienne. Champs qui constituent un tiers des réserves mondiales en gaz naturel.

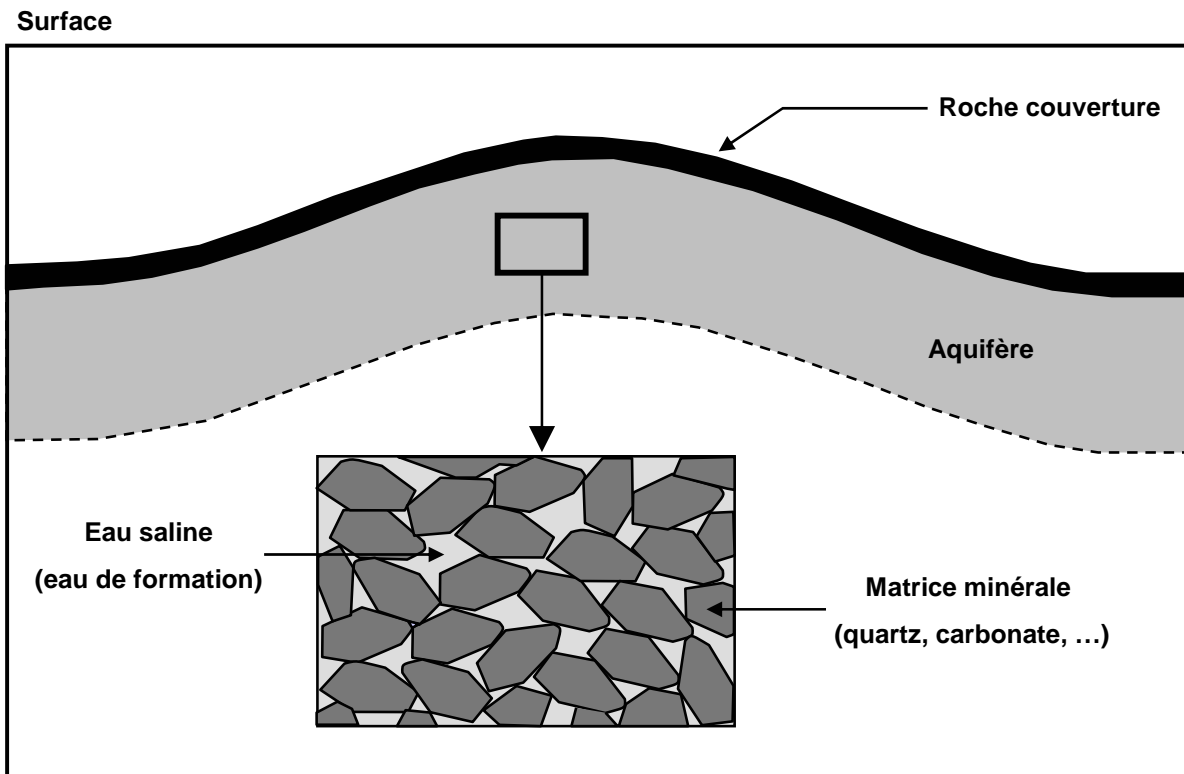
En ce qui concerne le sulfure d'hydrogène, aujourd'hui, il est soit: 1) recyclé sous forme de soufre natif par le procédé industriel très coûteux dit de Claus ; soit : 2) brûlé au niveau des torchères. Mais, le marché du soufre étant saturé, les stocks s'accumulent, comme en témoigne la photographie de la Figure 1. Cette option de recyclage du H<sub>2</sub>S s'avère donc peu bénéficiaire (Carroll and Maddocks, 1999 ; Celia and Bachu, 2002; Chakma, 1997; Gunter *et al.*, 2000; Wichert, 1997). De plus, la combustion par les torchères n'est plus autorisée (Chakma, 1997). Ainsi, une des solutions envisagées par l'industrie pétrolière pour l'« élimination » du H<sub>2</sub>S et du CO<sub>2</sub> est la séquestration géologique.



**Figure 1.** *Accumulations de soufre natif issu du recyclage du  $H_2S$  provenant des gisements d'hydrocarbures acides de l'Ouest canadien ; rives de la baie de Vancouver.*

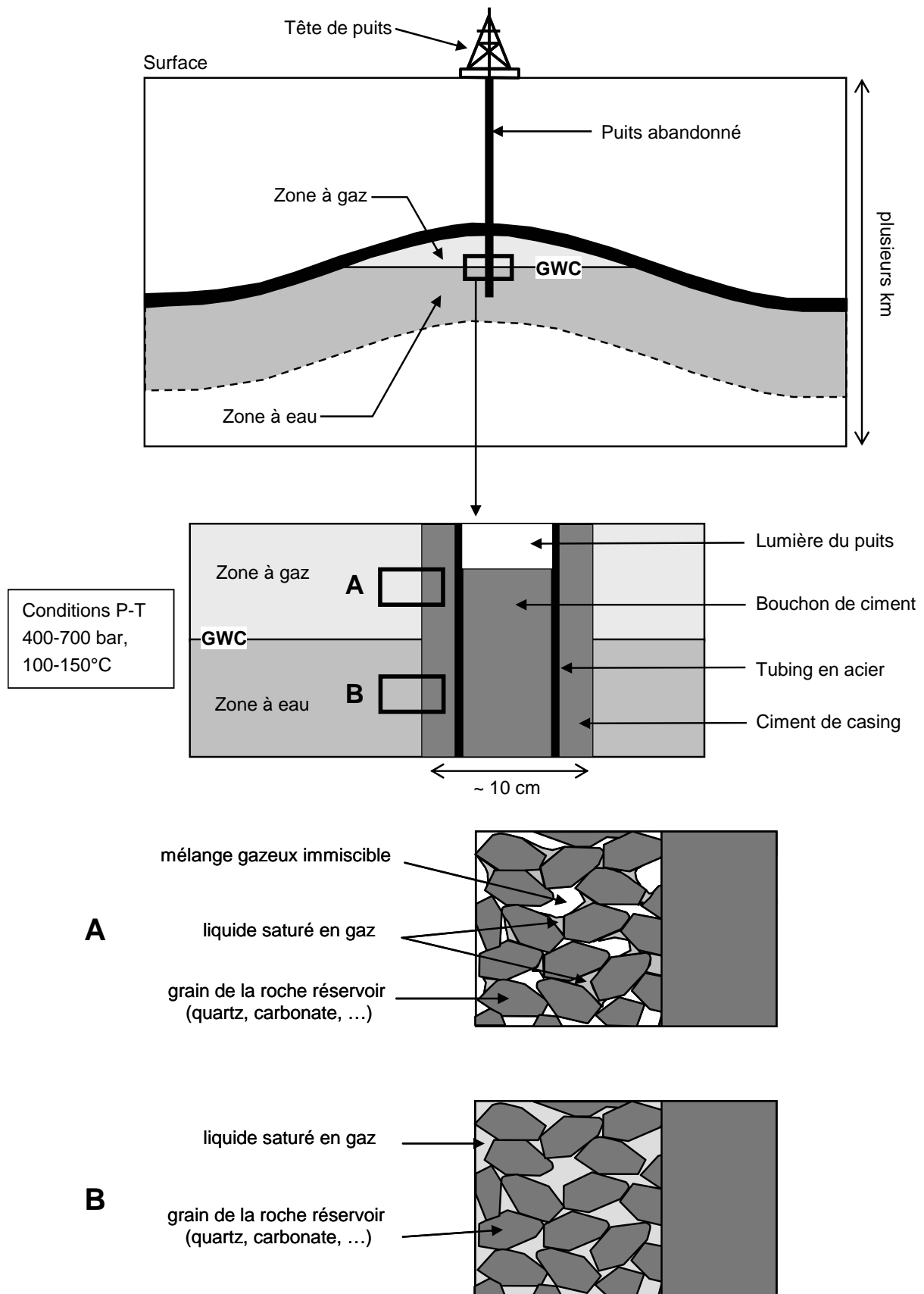
### **1.3 Scénario de séquestration retenu par Total pour cette étude**

Ce travail de thèse repose sur un scénario de séquestration retenu par TOTAL. Un champ d'hydrocarbures, de type « Mer Caspienne » a été envisagé comme réservoir « cible ». Dans cette étude, la phase hydrocarbonée de ce réservoir ne sera pas prise en compte, on le considérera donc comme étant un aquifère (c'est à dire un réservoir géologique dépourvu d'hydrocarbures). Il est composé d'une roche (roche carbonatée ou silico-clastique) poreuse dont le volume poral est occupé par une eau dite de formation (saumure à 150 g/l de NaCl, Figure 2) et surmonté d'une roche de couverture imperméable (argile).



**Figure 2.** Schématisation des composantes d'un aquifère.

La séquestration s'articulerait en deux phases : une phase d'injection du gaz et une phase post-injection. Lors de la phase d'injection, qui peut durer plusieurs années, le gaz est injecté dans l'aquifère via les puits d'injection. Au cours du temps, le gaz se dissout dans l'eau de formation jusqu'à saturation de celle-ci. Une phase gazeuse immiscible apparaît alors dans le niveau supérieur du réservoir formant une zone à gaz surmontant une zone à eau (Figure 3, haut). A l'issue de la phase d'injection, les lumières des puits sont colmatées par des bouchons de ciment (Figure 3, milieu), la phase post-injection commence alors et le système global puits-réservoir se rééquilibre.



**Figure 3.** Schématisation d'un aquifère chargé en  $H_2S-CO_2$  (haut) et des interfaces puits colmatés-réservoirs au sein de la zone à gaz (A) et de la zone à eau (B).

Le fluide injecté serait un gaz anhydre composé de 66%mol de H<sub>2</sub>S et de 34%mol de CO<sub>2</sub>.  
Les conditions de pression et température résultantes au sein du réservoir seraient les suivantes :

- Pression (P) : 400-700 bar,
- Température (T) : 100-150°C.

## 2 But de l'étude

Dès le début de la phase post-injection, le ciment du puits se trouvera en présence : 1) d'un liquide aqueux saturé en gaz et/ou du gaz au niveau de la zone à gaz du réservoir (Figure 3, A) ; 2) d'un liquide aqueux saturé en gaz au niveau de la zone à eau du réservoir (Figure 3, B). Le comportement du ciment dans ces conditions reste à déterminer. On peut supposer qu'il y aura une forte réactivité entre le matériau et les fluides environnants ; forte réactivité induite par un fort gradient pH à l'interface ciment-réservoir. En effet, la solution interstitielle du ciment est caractérisée par des valeurs de pH basiques alors que la saumure chargée en gaz a un pH acide (cf. partie 3). De plus, le contact direct gaz-ciment au niveau de la zone à gaz pourrait également conduire à une forte réactivité du ciment.

Ces interactions géochimiques pourraient conduire à la dégradation du matériau et ainsi nuire à sa durabilité (Chakma, 1997 ; Reichle *et al.*, 1999 ; Bruant *et al.*, 2002 ; Celia and Bachu, 2002). La dégradation du ciment peut se traduire par des changements minéralogiques (précipitations-dissolutions de minéraux) accompagnés de changements texturaux, de porosité ou de propriétés mécaniques. Le ciment dégradé pourrait donc représenter un drain potentiel de gaz vers la surface, plaçant ainsi les interfaces puits-réservoir dans les chemins de fuite potentiels vers la surface (Nordbotten *et al.*, 2005). D'autre part, comme l'ont montré les études de Cieslak *et al.* (1998), Albarran *et al.* (1999), Domizzi *et al.* (2001) et Carneiro *et al.* (2003), l'acier du tubing est corrodé en présence de H<sub>2</sub>S ; l'interface ciment-tubing pourrait donc constituer une autre zone de drain vers la surface (Nordbotten *et al.*, 2005). Sans être le point central de cette étude, la corrosion de l'acier sera examinée.

Les travaux de Shen and Pye (1969), Gallus and Pyle (1979), Onan (1984), Bruckdorfer (1986) et Krilov *et al.* (2000) traitent du vieillissement de ciments de puits à pression et température applicables à des conditions de gisement et en présence de CO<sub>2</sub>. Parmi ces études, Onan (1984) et Krilov *et al.* (2000) se penchent plus en détail sur les transformations minéralogiques du matériau et évoquent la carbonatation comme processus de dégradation. La réaction simplifiée de cette réaction peut s'écrire :

silicate de calcium hydraté + dioxyde de carbone = carbonate de calcium + silice hydratée.

Le silicate de calcium hydraté est le minéral qui compose principalement le ciment de puits et qui assure sa cohésion mécanique (cf. partie 3). Sa transformation peut donc porter à conséquences.

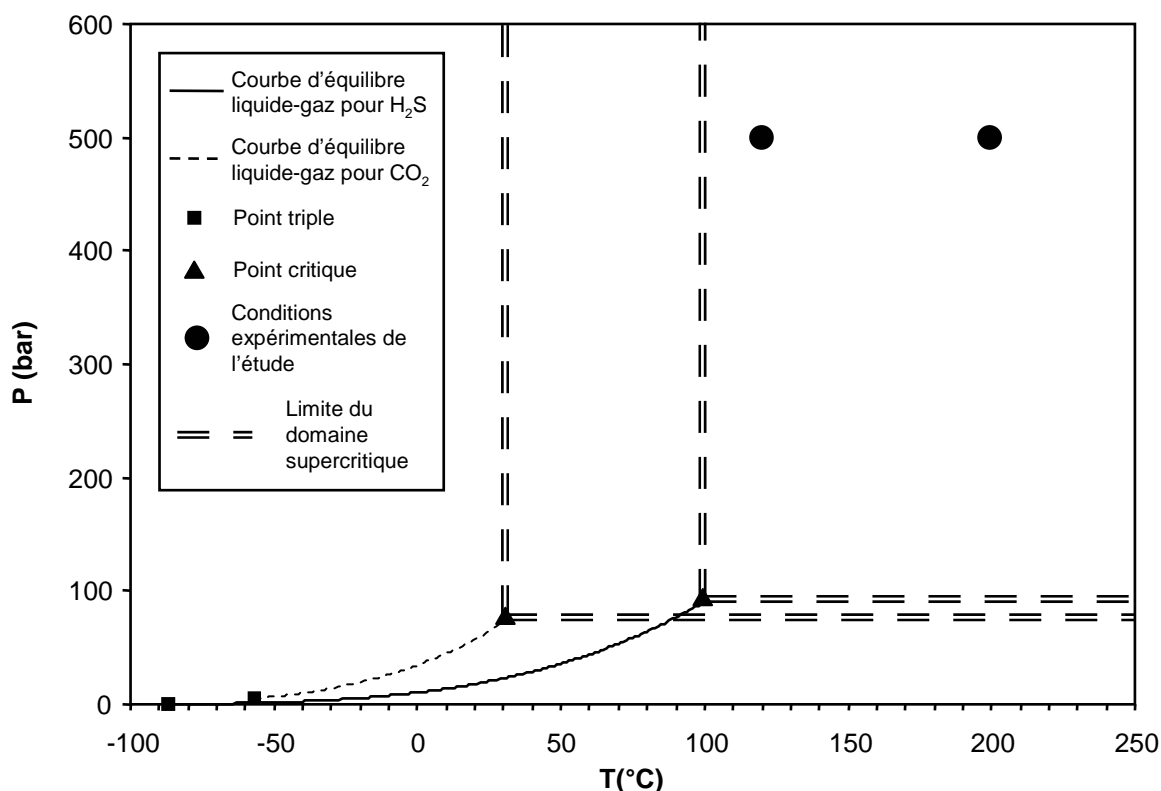
A notre connaissance, aucune étude ne traite de la dégradation de ciments de puits en présence de concentrations substantielles de H<sub>2</sub>S dans des « conditions géologiques ». Le but de cette étude est donc d'apporter des éléments de réponse quant à l'évolution minéralogique, texturale et de porosité des ciments en conditions géologiques et dans un milieu riche en H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>. Le principe de l'étude repose la comparaison d'échantillons sains fournis par Total avec les échantillons vieillis aux cours d'expérimentations. Le ciment et l'acier fournis sont de type couramment utilisés dans les forages pétroliers profonds. L'approche expérimentale, qui constitue l'essentiel de cette étude, est présentée dans les deux premiers chapitres de ce mémoire. D'abord, le protocole expérimental et analytique dans le Chapitre 1, puis les résultats expérimentaux dans le Chapitre 2. Ce dernier est subdivisé en deux sous chapitres : le Chapitre 2.1 qui expose une première série d'expérimentations simulant le vieillissement du ciment en présence de saumure seule et le Chapitre 2.2 qui expose une deuxième série d'expérimentations simulant le vieillissement du ciment en présence de saumure et de gaz. L'approche numérique de la dégradation du ciment est présentée dans le troisième chapitre de ce mémoire.

Avant de développer les résultats de cette étude, il est nécessaire d'effectuer quelques rappels sur les propriétés des fluides et des ciments de puits pétroliers.

### 3 Rappels sur les fluides et les ciments

#### 3.1 Propriétés des fluides

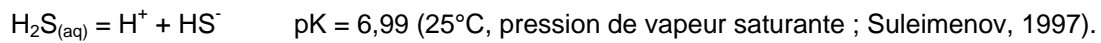
Les expérimentations consistent à mettre en présence au sein d'un réacteur, les matériaux avec : 1) un fluide complexe du type  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$  ; 2) un fluide du type  $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ . Les pressions et températures expérimentales choisies (500 bar-120°C et 500 bar-200°C, cf. chapitre 2.1.1) sont dans les domaines supercritiques à la fois de  $\text{H}_2\text{S}$  et de  $\text{CO}_2$  (Figure 4); ces conditions permettront donc l'existence d'une phase supercritique à  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CO}_2$ . Dans le cas 1), il y aura coexistence, dans le réacteur, d'un liquide aqueux saturé (le gaz sera en excès par rapport au liquide aqueux) et d'une phase supercritique à  $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ . Dans le cas 2), le fluide sera composé de la phase supercritique.



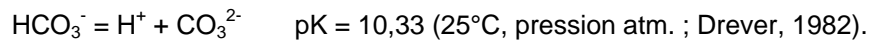
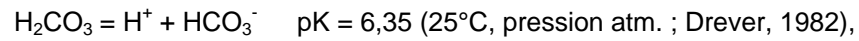
**Figure 4.** *Courbes d'équilibre liquide-gaz des deux corps purs  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CO}_2$ . Les courbes ont été calculées par Erwan Perfetti du G2R-CREGU à l'aide du logiciel PE (Pfohl et al., 2002). Les données des points triples et critiques sont issues de WebBook de Chimie NIST (2005).*



La phase liquide coexistante avec la phase supercritique sera acide et réductrice. En effet, le H<sub>2</sub>S est un composé réducteur et un biacide faible. Après dissolution dans l'eau, il se dissocie pour produire des hydrogénosulfures et des ions hydronium selon la réaction :



Le CO<sub>2</sub> est également un biacide faible. Après dissolution dans l'eau, il se dissocie pour former des bicarbonates et carbonates selon les réactions :



### 3.2 Chimie et minéralogie des ciments de puits

En chimie cimentaire, la notation des différents oxydes obéit à une nomenclature donnée par le Tableau 2.

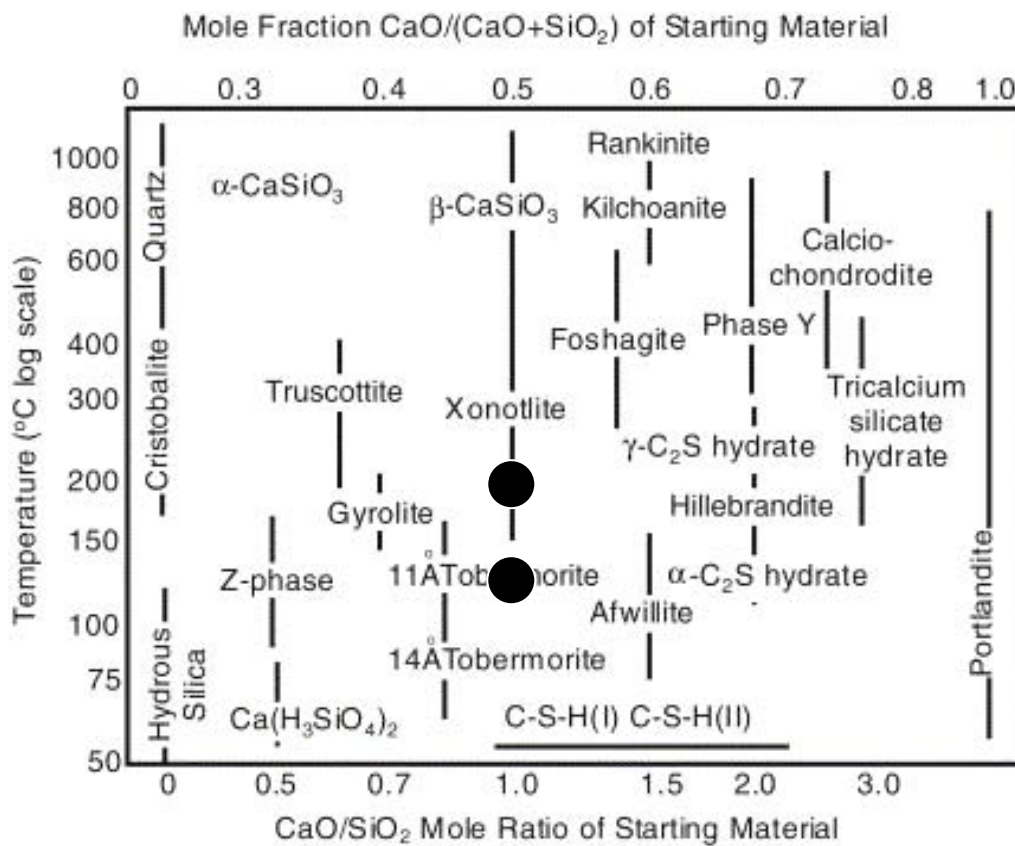
**Tableau 2. Désignation des oxydes en chimie cimentaire. D'après Baron and Sauterey (1982) et Chanvillard (1999).**

Oxyde	Désignation
CaO	C
SiO <sub>2</sub>	S
H <sub>2</sub> O	H
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
CO <sub>2</sub>	$\overline{\text{C}}$

Les C-S-H (CaO.SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, silicates de calcium hydratés) sont les minéraux qui assurent la cohésion mécanique des ciments. Les ciments de puits profonds durcissent à des températures supérieures à 100°C, on dit que ce sont des ciments hydrothermaux composés de C-S-H du même nom. Les C-S-H hydrothermaux sont relativement bien cristallisés par rapport à des C-S-H de ciments indurés à température ambiante qui sont apparentés à des gels amorphes.

Sans ajout suffisant de farine de silice (additif minéral sous la forme de grains de quartz) dans la formulation des ciments de puits pétroliers prévus pour être soumis à des températures supérieures à 110°C, les rapports molaires globaux Ca/Si de ces ciments se situeraient autour de 2,0 (Taylor, 1997). Au-delà de cette température et avec ce rapport Ca/Si, l'hydrate α-C<sub>2</sub>S (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) cristallise (Figure 5) et rend le ciment poreux et mécaniquement peu résistant (Taylor, 1997 ; Meller *et al.*, 2005). Un ajout de farine de silice

de 35 pour cent du poids de ciment est effectué généralement dans la formulation des ciments de puits profonds pour ramener le rapport molaire global Ca/Si du ciment à environ 1,0 (Meller et al, 2005). La cristallisation néfaste de l'hydrate  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S est ainsi évitée (Figure 5) et on assiste plutôt à la cristallisation d'autres C-S-H hydrothermaux tels que la tobermorite 11A (Tableau 3) au dessus de 110°C et le xonotlite (Tableau 3) au-dessus de 150°C. Le ciment testé dans cette étude rentre dans le champ de stabilité de ces minéraux (Figure 5) Des minéraux accessoires, comme le silicate bicalcique ou la brownmillerite (Tableau 3), qui sont des résidus anhydres du clinker, peuvent rentrer également dans l'assemblage minéralogique de ce type de ciment.



**Figure 5.** *Occurrence des phases CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en fonction de la température et du rapport molaire Ca/Si. D'après Meller et al. (2005). Les points noirs représentent les conditions de l'étude.*

**Tableau 3. Minéraux cimentaires rencontrés dans l'étude. D'après Taylor (1997) et Mineralogy database (2005).**

Nom du minéral	Formule chimique	Formule minéralogique
<b><u>CSH hydrothermaux</u></b>		
Tobermorite	$C_5S_6H_5$	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Xonotlite	$C_6S_6H$	$Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$
<b><u>Autres minéraux</u></b>		
Quartz	S	$SiO_2$
Larnite ou belite ou silicate bicalcique	$C_2S$	$Ca_2SiO_4$
Brownmillerite ou celite ou aluminoferrite tetracalcique	$C_4AF$	$Ca_2AlFeO_5$

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le pH d'une solution interstitielle de ciment est basique. Ceci est attesté par les valeurs de pH de solutions à l'équilibre avec les minéraux cimentaires tobermorite et xonotlite (Tableau 4). Ces valeurs de pH sont très différentes d'une solution équilibrée avec le mélange gazeux contenu dans la zone à eau du réservoir (Tableau 4). L'interface entre le domaine du puits et le domaine de la zone à eau du réservoir pourrait donc être le siège d'une forte réactivité.

La réactivité de matériaux cimentaires en présence de  $CO_2$  avec peu ou pas d'eau liquide a été démontrée entre autres par Venhuis and Reardon (2001), elle reste à être démontrée dans cette étude.

**Tableau 4. pH aux conditions ambiantes d'une solution équilibré avec de la tobermorite, du xonotlite, les gaz purs  $H_2S$  et  $CO_2$  et le mélange gazeux de l'étude. Les données sont issues de Glasser and Hong (2003) et Van der Lee and DeWindt (2002).**

**Patm. : Pression atmosphérique.**

Phase	Tobermorite	Xonotlite	$H_2S$	$CO_2$	$H_2S(66\%mol)-CO_2(34\%mol)$
pH (25°C, Patm.)	10-10,5	10-10,5	4,0	3,9	4,0
Domaine	Puits		Réservoir		

## 4 Références

Albarran, J. L., Martinez, L., and Lopez, H. F. (1999) Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel. *Corrosion science* **41**, 1037-1049.

Baron J. and Sauterey R. (1982) *Le béton hydraulique. Connaissance et pratique*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.

Beecy D. J. and Kuuskraa V. A. (2001) Status of U.S. geologic carbon sequestration research and technology. *Environmental Geosciences* **8**(3), 152-159.

Bruant R. G. J., Guswa A. J., Celia M. A., and Peters C. A. (2002) Safe storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers. *Environmental Science & Technology* **36**(11), 241A-245 A.

Bruckdorfer, R.A. (1986) Carbon dioxide corrosion in oilwell cements. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE 15176*.

Carneiro, R. A., Ratnapuli, R. C., and Freitas Cunha Lins, V. (2003) The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering* **A357**, 104-110.

Carroll, J. J. and Maddocks, J. R. (1999) Design considerations for acid gas injection. Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 20 pages. <http://www.gasliquids.com/papers/lrgcc99.pdf>

Celia, M. A. and Bachu, S. (2002) Geological sequestration of CO<sub>2</sub>: is leakage unavoidable and acceptable ? GHGT-6 (6th Int. conf. on GreenHouse Gas control Technologies). 6 pages. <http://www.princeton.edu/~cmi/research/kyoto02/celia&bachu.kyoto%2002.pdf>

Chakma, A. (1997) Acid gas re-injection - a practical way to eliminate CO<sub>2</sub> emissions from gas processing plants. *Energy Conversion and Management* **38**(Suppl), S 205-S 209.

Chanvillard G. (1999) *Connaissances générales sur le matériau béton*. ALEAS.

- Cieslak, J., Dubiel, S. M., and Zurek, Z. (1998) Investigation of scales resulted from a high-temperature sulphidation of Fe-Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **26**, 297-304.
- Davison, J., Freund, P., and Smith, A. (2001). Putting carbon back into the ground. IEA Greenhouse Gas R&D Programme report. 27 pages <http://www.ieagreen.org.uk/putcback.pdf>
- Domizzi, G., Anteri, G., and Ovejero-Garcia, J. (2001) Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister in pressure vessel and pipeline steels. *Corrosion Science* **43**, 325-339.
- Drever J. I. (1982) *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall Inc.
- Feugier, A. (2002) Une réponse à l'effet de serre: la séquestration du CO<sub>2</sub>. *Lettre de la direction générale de l'énergie et des matières premières* **20**, 3-8.
- Gallus, J. P., Pyle, D. E. (1979) Physical and chemical properties of cement exposed to geothermal dry steam. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE 7876*.
- Glasser, F. P., Hong, S. –Y. (2003) Thermal treatment of C-S-H gel at 1 bar H<sub>2</sub>O pressure up to 200°C. *Cement and concrete research* **33**, 271-279.
- Gunter, W. D., Wiwchar, B., and Perkins, H. (1997) Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO<sub>2</sub>-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology* **59**, 121-140.
- IPCC (2001). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC report. 20 pages. <http://www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf>
- Krilov, Z., Loncaric, B., and Miksa, Z. (2000) Investigation of a long-term cement deterioration under a high-temperature, sour gas downhole environment. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE 58771*.
- Machel, H. G. (2005) Geological and hydrogeological evaluation of the Nisku Q-Pool in Alberta, Canada, for H<sub>2</sub>S and/or CO<sub>2</sub> storage. *Oil & gas science and technology – Rev. IFP* **60**, 51-65.

Meller, N., Hall, C., Phipps, J. S. (2005) A new phase diagram for the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O hydroceramic system at 200°C. *Materials Research Bulletin* **40**, 5, 715-723.

Mineralogy Database [base de données en ligne]. [réf. du 5 juillet 2005]. Format World Wide Web. *Disponible sur <http://webmineral.com/>*.

Nordbotten, J., M., Celia, M. A., Bachu, S., Dahle, H. K. (2005) Semianalytical solution for CO<sub>2</sub> leakage through an abandoned well. *Environmental Science & Technology* **39**, 602-611.

Onan, D. D. (1984) Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE 12593*.

Pfohl, O., Petkov, S., Brunner, G. (2002) *PE (Phase Equilibria)*. V2.9.9aPE.

Reichle D., Houghton J., Kane B., and Ekmann J. (1999) Sequestration of carbon dioxide in geologic formations. In: Carbon dioxide research and development. *Oak Ridge National Laboratory (ORNL) Report, Office of Fossil Energy (FE), U.S. Department of Energy (DOE)*.

Shen, J. C. (1989) Effects of CO<sub>2</sub> attack on cement in high-temperature. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE/IADC 18618*.

Suleimenov, O. M., Seward, T. M. (1997) A spectrometric study of hydrogen sulphide ionization in aqueous solutions to 350°C. *Geochimica et cosmochimica acta* **61**(24), 5187-5198.

Taylor, H. F. W. (1997) *Cement chemistry*. Thomas Telford. 459 pages.

Van der Lee, J, De Windt, L (2002) CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. *Users Manual Nr LHM/RD/02/13*, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Venhuis, M. A., Reardon, E. J. (2001) Vacuum method for carbonation of cementitious wastefoms. *Environmental Science & Technology* **35**(20), 4120-4125.

WebBook de Chimie NIST [base de données en ligne]. [réf. de juin 2005]. Format World Wide Web. *Disponible sur : <http://webbook.nist.gov/>*.

Wichert, E. (1997) Acid gas injection eliminates sulfur recovery expense. *Oil and Gas Journal*, **95**(16), 64-72.





# **Chapitre 1 : protocole expérimental et analytique**

# 1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental est présenté dans l'article Jacquemet *et al.* (2005) intitulé « A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage – application to well cement aging », publié dans la revue Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP.

Le protocole expérimental doit répondre à trois conditions principales indissociables :

- les systèmes étudiés doivent contenir des teneurs élevées en H<sub>2</sub>S (fluide sursaturé vis-à-vis de ce gaz)
- les conditions de pression (P) et température (T) doivent correspondre à des conditions de réservoir pétrolier (20-1000 bar ; 50-200°C, Kaszuba *et al.*, 2003)
- respecter les normes de sécurité quant à la manipulation du H<sub>2</sub>S, très toxique même en concentration faible (valeur limite d'exposition de 10 ppm dans l'air, Clavel *et al.*, 1997) et inflammable.

Afin de respecter ces trois conditions, notre choix s'est porté sur l'emploi de micro-réacteurs clos flexibles constitués par des capsules d'or d'un volume de 2 cm<sup>3</sup>. Elles sont introduites dans des autoclaves à pression hydraulique qui transmettent aux capsules des pressions et températures isotropes et homogènes pouvant aller jusqu'à 990 bar. Ces autoclaves sont ceinturés par des fours annulaires qui permettent de chauffer les systèmes jusqu'à 450°C. Ce type de configuration expérimentale est utilisé en routine depuis une quinzaine d'années au laboratoire G2R-CREGU (Landais *et al.*, 1989 ; Teinturier *et al.*, 2003a, 2003b). Nous avons donc bénéficié du savoir-faire du personnel technique du laboratoire.

Une ligne de chargement sécurisé de gaz H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> en capsules d'or a été conçue durant les deux premiers semestres de la thèse. Cette ligne de chargement a été placée sous hotte aspirante, dans un local ventilé et équipé de capteurs à H<sub>2</sub>S reliés à une alarme ; la bouteille de gaz a été placée en armoire extérieure. Ces précautions se sont insérées dans une démarche visant à obtenir une accréditation à la manipulation de H<sub>2</sub>S délivrée par l'organisme de contrôle Bureau Veritas.

Le chargement de gaz dans les capsules se fait par cryocondensation au sein des capsules ; le chargement s'effectue ainsi à basse pression évitant les problèmes liés à la manipulation à haute pression du H<sub>2</sub>S. Après condensation du gaz dans les capsules, celles-ci sont serties hermétiquement et soudées à l'arc en bain d'azote liquide. La procédure de chargement permet de : 1) contrôler la masse de gaz introduite ; 2) récupérer et quantifier la masse de gaz résiduelle après expérimentation. Les bilans de masse sur les espèces gazeuses peuvent alors être effectués grâce à cet appareillage.

**Article 1 : “A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage – application to well cement aging”.**



# A New Experimental Procedure for Simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> Geological Storage Application to Well Cement Aging

N. Jacquemet<sup>1</sup>, J. Pironon<sup>1</sup> and E. Caroli<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UMR CNRS 7566 G2R et CREGU, UHP, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex - France

<sup>2</sup> CSTJF, Total, avenue Larribau, 64018 Pau Cedex - France

e-mail: nicolas.jacquemet@g2r.uhp-nancy.fr - jacques.pironon@g2r.uhp-nancy.fr - emmanuel.caroli@total.com

**Résumé — Nouvelle procédure expérimentale destinée à la simulation d'une séquestration géologique de H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>. Application au vieillissement des ciments de puits** — Nous proposons une nouvelle procédure expérimentale destinée à étudier la réactivité des systèmes H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>-saumure-solides dans des conditions de haute pression et haute température (jusqu'à 990 bar et 450 °C). Un montage sous la forme d'une ligne de gaz a été conçu afin d'introduire de façon précise une quantité de gaz dans des microréacteurs. Des systèmes à très forte concentration en gaz peuvent être étudiés dans le respect des règles de sécurité. Nous avons adapté la technique des inclusions fluides synthétiques à cette procédure. Cette technique permet l'échantillonnage *in situ* des fluides pendant les expérimentations. Les bilans de masse des espèces gazeuses permettent de quantifier leur consommation ou leur genèse. Les résultats de deux vieillissements de ciment de puits, d'une part en présence de saumure (expérimentation 1), et d'autre part en présence de saumure et de H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> (expérimentation 2), sont présentés en tant qu'application de cette procédure expérimentale. Les conditions choisies furent 500 bar, 200 °C pour une durée de 15 jours. Dans un environnement constitué par une saumure (expérimentation 1), le ciment initialement composé d'un assemblage de tobermorite (CSH) est converti en un assemblage de xonotlite (CSH). Cette transformation s'est effectuée dans une gamme de pH de l'ordre de 10.3-11.2. La présence d'H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> (expérimentation 2) provoque une chute de pH (de 10.3-11.2 à 8-9) et de Eh (de conditions oxydantes à des conditions réductrices). Ces conditions ont conduit à une carbonatation partielle du ciment et à la transformation des phases porteuses de fer (Fe<sup>o</sup> de l'acier et C<sub>4</sub>AF du ciment) en pyrite (FeS<sub>2</sub>). Le ciment a ainsi été transformé en un assemblage de tobermorite décalcifiée et de calcite (CaCO<sub>3</sub>). En outre, la procédure utilisée nous a permis d'estimer les consommations molaires de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> aux valeurs respectives de 6 et 16%. La consommation de H<sub>2</sub>S est essentiellement due à sa combinaison avec le Fe<sup>o</sup> de l'acier pour former des sulfures. La valeur de la consommation de CO<sub>2</sub> permet d'estimer que le ciment vieilli est composé de 5 volumes de tobermorite contre 1 volume de calcite. Les observations effectuées au microscope électronique à balayage sont en accord avec cet ordre de grandeur.

**Abstract — A New Experimental Procedure for Simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> Geological Storage. Application to Well Cement Aging** — We propose a new experimental procedure to study reactivity of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>-brine-solid systems under high pressure and temperature conditions (up to 990 bar and 450°C). A gas loading device has been made in order to fill accurately microreactors with absolute quantity of gaseous reactants. High gas concentrations can also be reached securely. The technique of synthetic fluid inclusions has been adapted to this procedure. This technique provides an *in situ* sampling

of fluids during experiments. After experiments, mass balance of gaseous species can be calculated and thus the molar consumption/genesis percentage. Results of well cement aging in the presence of brine (experiment 1) and in the presence of brine plus  $H_2S + CO_2$  (experiment 2) are presented as an example of application of this procedure for the simulation of gas storage. The conditions of the two experiments were 500 bar, 200°C, 15 days. In brine environment (experiment 1), the cement is converted from an assemblage of tobermorite (CSH) to an assemblage of xonotlite (CSH). This transformation occurred in a pH range of 10.3-11.2. The presence of  $H_2S-CO_2$  mixture (experiment 2) induces pH (from 10.3-11.2 to 8-9) and Eh (from oxidising conditions to reductive conditions) decreases. These conditions lead to the partial cement carbonation and to the sulphidation of iron bearing phases (steel and  $C_4AF$ ). In this case, the cement was transformed to an assemblage of slight Ca-depleted tobermorite plus calcite. The procedure allowed also to determine an  $H_2S$  and  $CO_2$  molar consumption respectively of 6 and 16%. The  $H_2S$  consumption is essentially related to the sulphidation of steel. The  $CO_2$  consumption predicts a reacted cement composed of 5 volumes of tobermorite for 1 volume of calcite. This estimation is coherent with the scanning electron microscope observations.

## INTRODUCTION

Sour natural gas contains undesirable components: hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) and carbon dioxide ( $CO_2$ ). Industrial processes permit sulphur recovery from  $H_2S$  but such operations can be uneconomical and the sulphur market is saturated (Wichert, 1996; Wichert, 1997; Chakma, 1997; Carroll and Maddocks, 1999). Sulphur compound flaring restrictions prevent the release of  $H_2S$  in air (Chakma, 1997; Carroll and Maddocks, 1999; Connock, 2001). It is generally agreed that increasing amount of  $CO_2$  in atmosphere contribute to global climate warming (IPCC, 2001). Thus,  $CO_2$  discharging will soon be regulated too. Consequently, the petroleum industry has to develop alternative ways for acid gas elimination. Reinjection into geological reservoirs (*i.e.* deep saline aquifers in western Canada and depleted oil and gas reservoirs) seems to be one of the most often considered solutions for acid gas release mitigation (Reichle *et al.*, 1999; Bachu, 2000; Davison *et al.*, 2001; Reeve, 2001; Bachu, 2002; Bruant *et al.*, 2002; Feugier, 2002). There are currently about 30 operating  $H_2S + CO_2$  reinjections into both depleted oil and gas reservoirs and aquifers (Chakma, 1997; Wichert, 1997; Connock, 2001). Injected mixtures contain 5 to 75% of  $H_2S$  (Wichert, 1997). Sulphur burden is thereby reduced and risks associated with his handling are also reduced.  $CO_2$  emission is avoided too. This solution could permit development of sour gas reservoirs located in Canada, Venezuela, Middle East and Caspian basin which constitute one third of natural gas reserves.

Interactions between  $H_2S+CO_2$  fluid and minerals are likely to occur during and after the injection stage both in reservoirs and at the well-reservoir interface. Interactions between gas, formation water, hydrocarbons, host rock minerals and well materials (*i.e.* cement and steel) could modify porosity and permeability of the reservoir and affect the integrity of cement and steel providing pathways for leaks (Chakma, 1997; Reichle *et al.*, 1999; Bruant *et al.*, 2002; Celia and Bachu, 2002). Environmental and human impacts make them an issue for acid gas geological storage (Davison *et al.*, 2001; Bruant

*et al.*, 2002). In addition, interactions between  $H_2S+CO_2$  fluid and minerals can result in the gas solubilisation and/or mineralisation. The latest mechanisms are the main ways to trap acid gases. Thus, the study of interactions are essential to define the trapping efficiency of reservoirs.

Both numerical modelling and experimental investigations had been conducted to study such systems. Experimental approaches to study reactivity of host-rocks minerals were presented by Pearce *et al.* (1996), Gunter *et al.* (1997), Shiraki and Dunn (2000), Giammar *et al.* (2002), Kaszuba *et al.* (2003), Soong *et al.* (2004). Well cements durability in presence of  $CO_2$  at high P-T was examined by Onan (1984), Shen (1989), Krilov *et al.* (2000). Corrosion behaviour of tubing steel under super-critical  $CO_2$  conditions was studied by Cui *et al.* (2004) and corrosion of steel under wet  $H_2S$  environment is well documented (Cieslak *et al.*, 1998; Albarran *et al.*, 1999; Domizzi *et al.*, 2001; Carneiro *et al.*, 2003). The maximal P-T conditions of the experiments related to sequestration were 200 bar and 200°C for Kaszuba *et al.* (2003) and 300 bar and 180°C for Krilov *et al.* (2000). These conditions do not represent deep geological conditions since the range of reservoir P-T conditions is wide, approximately 50-200°C and 20-1000 bar (Kaszuba *et al.*, 2003). Further, none of the references cited above deals with fluid-minerals systems containing significant quantities of  $H_2S$ . This paper presents a new experimental procedure for studying highly  $H_2S + CO_2$  concentrated systems at high P-T conditions. As an example of application, a well cement aging study in such harsh environment is presented.

## 1 EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 1.1 Reactors

Experiments are conducted in batch type reactors. They are constituted by flexible sealed gold capsules. Gold is chemically inert, easily malleable and good heat conductor. So it

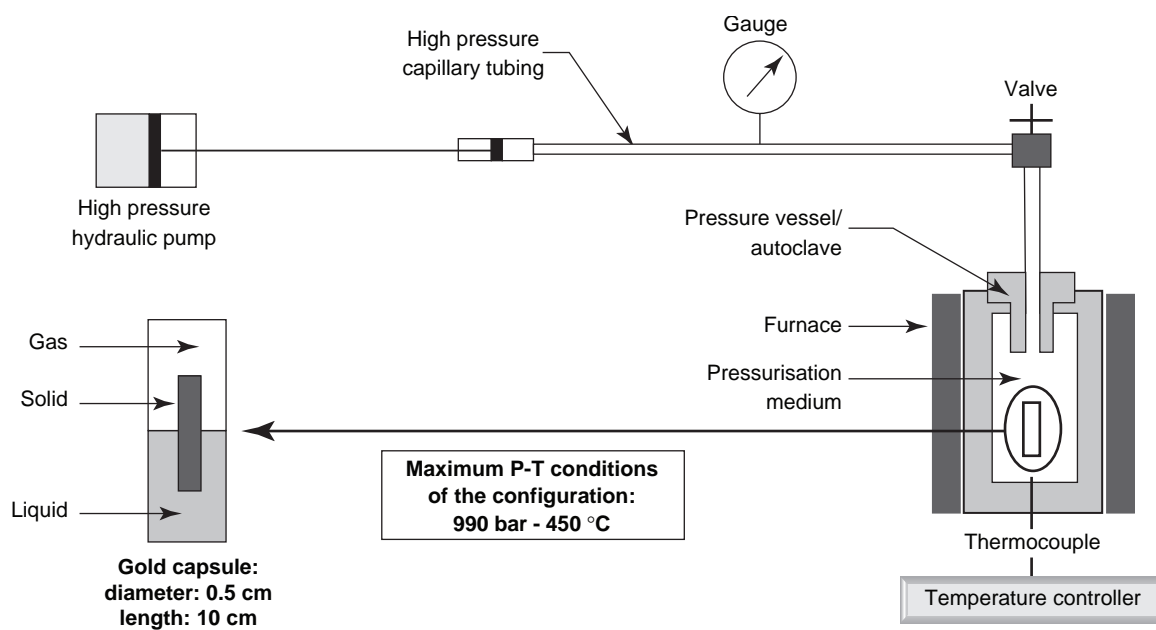


Figure 1

Schematic illustration of the high pressure and temperature configuration. Modified from Teinturier (2002).

does not influence the investigated system and it permits a good transmission of total pressure and temperature (Seyfried *et al.*, 1987). Volumes about 2 cm<sup>3</sup> are used to limit the risk linked to H<sub>2</sub>S toxicity. In such volumes high H<sub>2</sub>S concentrations can be reached safely. Capsules containing reactants are introduced into 100 cm<sup>3</sup> hydraulic pressure vessels manufactured by *Autoclave Engineer* (division of *Snap-tite Inc.*). The autoclave is pressurised and heated by a configuration which permits high P-T conditions (990 bar-450°C) (Fig. 1). The pressurisation medium is a water-oil mixture pressurised by a high-pressure hydraulic pump. A pressure gauge is employed for the control and the measurement of pressure. The autoclave is placed in a regulated furnace. A thermocouple is used to control the temperature in the vicinity of capsules. This configuration is close to the flexible-cell system of Seyfried *et al.* (1987) and has been routinely employed for experimental studies of oil maturation (Landais *et al.*, 1989; Teinturier *et al.*, 2003) and thermodynamics of complex fluids (Teinturier and Pironon, 2003). We used the technique of synthetic fluid inclusions to provide samples of fluids as the reactors are closed during experiments. This original technique is described below.

## 1.2 Gas Loading and Collecting

### 1.2.1 Description of Apparatus

Capsule loading is a two step operation. Solids (*e.g.* reservoir minerals or well material) and liquids (*e.g.* brine) of interest

are introduced first into the capsules. The second step is gas loading. This requires an apparatus inspired by the work of Frantz *et al.* (1989) and Lamb *et al.* (1996). It was designed to load safely a known quantity of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> into the capsules and to collect and analyse gaseous products after experiments (Fig. 2). This device is mainly made of stainless steel (SS-316) tubing, valves and fittings. Flexible Teflon™ PFA tubing is also used. The gas line-capsule connector is supplied by *Depth of the Earth*. The piercing chamber and gas cell are also made of stainless steel. All components of this system are compatible with dry and wet H<sub>2</sub>S (Clavel *et al.*, 1997).

This apparatus is composed of three parts (Fig. 2):

- a gas inlet;
- a calibrated capacity of variable volume and connected to a pressure transducer;
- a gold capsule ending.

Additional valves (E and F) permit connections to the piercing chamber and the gas cell. They are used to collect and analyse gaseous products after experiments.

H<sub>2</sub>S is toxic and flammable, thus its manipulation requires great care. The gas cylinder is placed outside the laboratory. A low pressure (2 bar) gas line carries the gas to the loading local, which is well ventilated and equipped with H<sub>2</sub>S sensors. Gas handling is performed under a laboratory hood with a bottom gas extraction. *Bureau Veritas* provided the conformity assessment for H<sub>2</sub>S manipulation.

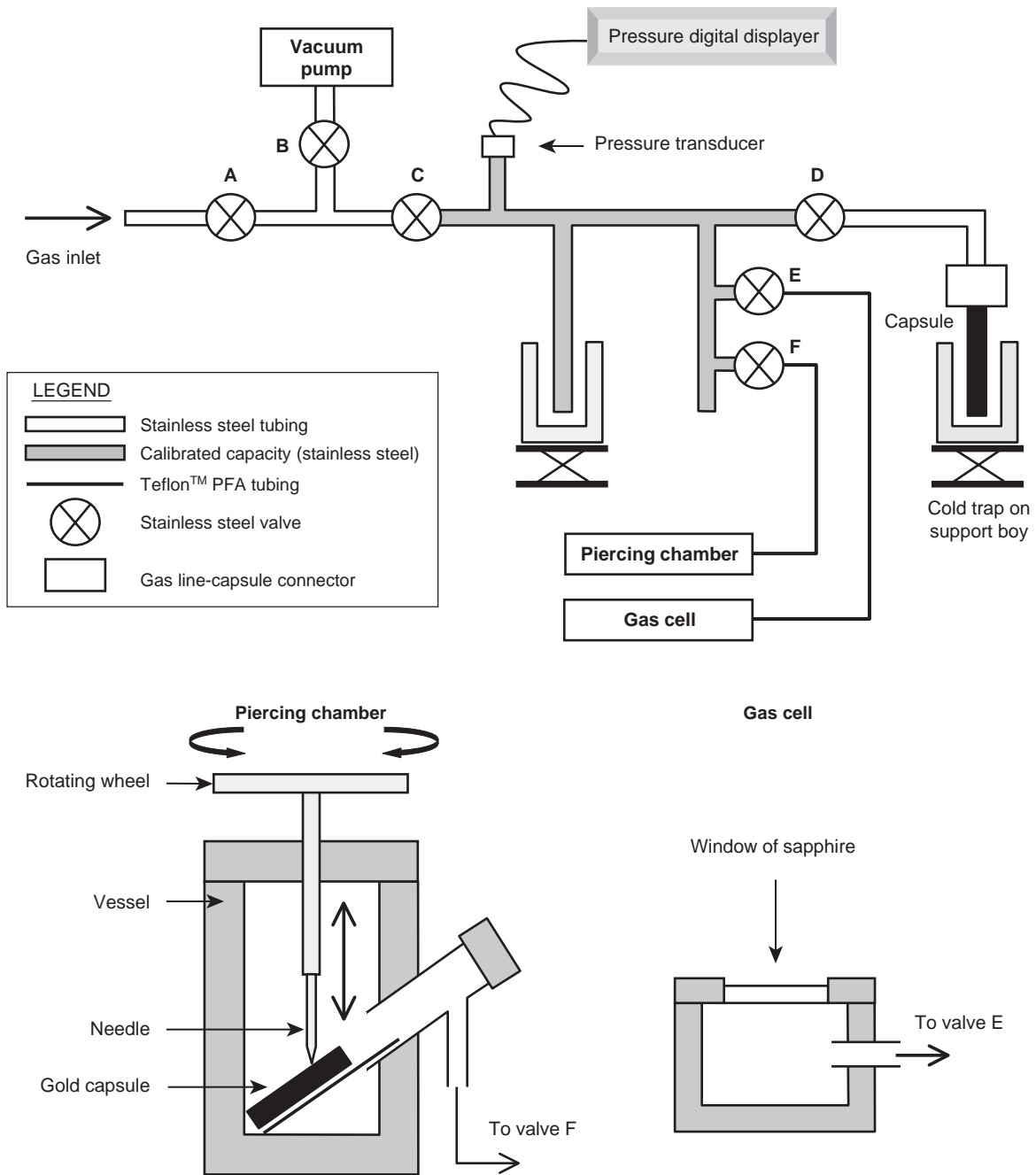


Figure 2

Schematic illustration of the gas loading and collecting apparatus. Modified from Frantz *et al.* (1989) and Lamb *et al.* (1996).



### 1.2.2 Gas Loading Procedure

The piercing chamber and the gas cell are disconnected and valve E, F and B are closed while C is open (Fig. 2). To prevent air contamination during admission of gas in the apparatus, one makes a gas flow through the line by opening valve A. After 1 min, this valve and valve D are closed. The capsule containing solid and liquid reactants is then fitted to the apparatus with the gas line-capsule connector. The capsule is partly immersed in a liquid nitrogen bath to freeze and hold liquid(s) and solid(s) reactants into the capsule during pumping. After the opening of valves B, C and D the vacuum pump is switched on to evacuate residual gas until reaching pressure lower than 0.01 bar while the capsule still cools. Valves D and B are then closed. By opening valve A, the gas mixture is allowed to penetrate into the calibrated capacity. By opening the valve D (valve A closed), the quantity of gas contained in the calibrated capacity is transferred by cold trapping (cryocondensation) into the cooled capsule. The capsule is then sealed using a pinch-off device (crimping plier) and removed from the gas line. The capsule is then welded while it remains in the liquid nitrogen bath and plunged into water to control the welding efficiency by the absence of leakage.

One of the interests of this device is the control of the absolute gas quantity enclosed in the capsule. It is thus possible to vary the concentration of gas into the system. The required quantity of gas ( $n_{req}$ ) can be expressed as a pressure ( $EP$ ) for a calibrated capacity of volume  $V$  via the Equation (1) (ideal gas law):

$$n_{req} = \frac{EP \times V}{R \times T} \quad (1)$$

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 288 \text{ K} \text{ (15}^\circ\text{C, ambient temperature)}$$

Thus, the operation of gas loading consists of the enclosure of the pressure  $EP$  in the capsule. Different calibrated capacities can be used depending on the amplitude of  $n_{req}$ . The pressure of gas contained in the calibrated capacity before cold trapping is called initial pressure ( $IP$ ). During the stage of cryocondensation, the pressure decreases to a minimum value called final pressure ( $FP$ ). The  $FP$  value depends on the length of capsule plunged into the Dewar flask containing liquid nitrogen. This length is adjusted by a support boy holding the dewar (Fig. 2). The difference  $IP-FP$  is equal to  $EP$ . After sealing and welding, the final mass of the capsule is determined by weighing. The difference between the final mass of the capsule and its mass before gas loading gives the real total quantity of gas enclosed in the capsule ( $n1_T$ ). The relative difference between the  $n1_T$  and  $n_{req}$  for 12 loading operations ranges from 3 to 9%. The loading operation allows thus an accurate control of the gas concentration of the system. The molar ratios of each gas species  $i$  ( $X1_i$ ) in

the initial gas mixture are known. Multiplying these molar ratios with  $n1_T$  gives the number of mole for each species  $i$  contained in the system before experiment ( $n1_i$ ).

The molar compositions of the initial gas mixture (before loading) and of the gas from a capsule just after cryocondensation are similar (Table 1). The cold trapping does not modify the composition of the initial gas mixture. There is no preferential condensation of one species relative to the other during cryocondensation. The cold trapping can be thus used for the loading of different gas mixtures in which triple point temperature of each constituent is higher than the liquid nitrogen temperature ( $-195^\circ\text{C}$ ).

TABLE 1

Molar composition of the initial gas mixture, of the gas after cryocondensation and of the residual gas after experiment 2. The compositions are determined by Raman spectroscopy

	H <sub>2</sub> S (% mol)	CO <sub>2</sub> (% mol)
Initial gas	66	34
Gas after loading stage (cryocondensation)	66.3	33.7
Residual gas after experiment 2	68.4	31.6

### 1.2.3 Gas Collecting Procedure

After experiments, each gold capsule is removed from the autoclave and placed in the piercing chamber connected to the apparatus. The volume comprising the volume of the chosen calibrated capacity plus the volume of the piercing chamber is called  $V'$ . After vacuum, the capsule is pierced. The gaseous product is released into the volume  $V'$  and the pressure is read on the digital display and called the residual pressure ( $RP$ ). Thus, the total quantity of gas contained in the system after experiment ( $n2_T$ ) can be expressed as:

$$n2_T = \frac{RP \times V'}{R \times T} \quad (2)$$

If the value ( $n2_T - n1_T$ ) is greater than 0, gas was consumed by the reactions whereas if ( $n2_T - n1_T$ ) is lower than 0, gas was generated by the reactions. The molar rate of total gas consumption ( $GC_T$ ) or genesis ( $GG_T$ ) during experiments can be expressed as follows:

$$GC_T = \frac{(n1_T - n2_T)}{n1_T} \times 100 \quad (3)$$

$$GG_T = \frac{(n2_T - n1_T)}{n1_T} \times 100 \quad (4)$$

The Raman analysis of residual gas described below gives the molar ratios of each gas species  $i$  ( $X2_i$ ). Multiplying  $X2_i$

by  $n_{2T}$  gives the residual number of mole for each species ( $n_{2i}$ ). The molar percentage of gas consumption ( $GC_i$ ) or genesis ( $GG_i$ ) for each species is then given by the Equations (5) and (6):

$$GC_i = \frac{(n_{1i} - n_{2i})}{n_{1i}} \times 100 \quad (5)$$

$$GG_i = \frac{(n_{2i} - n_{1i})}{n_{1i}} \times 100 \quad (6)$$

### 1.3 Analysis Protocol

#### 1.3.1 Fluids

##### Residual Gas

The finger of the calibrated capacity is cooled to condense gaseous product while the valve F remains open (Fig. 2). The valve F is then closed and the valve E is open. The gas sublimates to reach a pressure higher than 3 bar in the gas cell. Such minimal pressure is required for accurate Raman analyses. The gas cell has a transparent sapphire window for backscattering Raman analysis (Fig. 2). The Raman microprobe is a Labram type (Jobin-Yvon) with a Notch filter and a CCD detector cooled at  $-30^\circ\text{C}$ . The exciting radiation at 514.532 nm is provided by an  $\text{Ar}^+$  laser (type 2020, Spectraphysics). Two gratings of 600 and 1800 grooves per mm were chosen to combine good spectral resolution and convenient spectral window. The spectral resolution is around  $2\text{ cm}^{-1}$  for the 1800 grating used for quantification. The Raman spectra were collected between 100 and  $5000\text{ cm}^{-1}$  to detect and quantify gases in the gas cell. This technique allows detection of  $\text{CO}_2$  at  $1285$  and  $1388\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  at  $1555\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CO}$  at  $2143\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  around  $2600\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4$  around  $2910\text{ cm}^{-1}$  and  $\text{H}_2$  at  $4156\text{ cm}^{-1}$  (Dubessy *et al.*, 1989).

##### Liquids

After capsule removal from pressure vessels and piercing stage, if there is sufficiently residual liquid in capsule, it is collected in argon (Ar) atmosphere in order to avoid atmospheric  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  contamination. It is analysed by ionic chromatography to determine the anions concentrations and by ICP-MS/AES (ion coupled plasma mass spectrometry/atomic emission spectroscopy) to determine the cations.

##### Synthetic Fluid Inclusions

The characterisation of gaseous or liquid compounds reacting with solid(s) requires sampling of fluids at high P-T conditions. This procedure is complex and dangerous in the case of toxic gases. Sampling of fluid can greatly modify the water-rock ratio and thus the reaction rates. The analysis of the residual fluid at the end of the experiment is affected by reequilibration that occurs at cooling even in the case of rapid quenching. Thus, residual fluid data does not represent accurately pressure-volume-temperature-composition (PVTX) properties of complex fluids present at experiment

conditions. For this reason, fluid inclusions are synthesised during the experiment providing an original in situ fluid sampling. The advantage of this technique is the possibility to trap fluids at the maximum P-T conditions of the experiment and to preserve the fluid from atmospheric interactions. The interest of this procedure is also the possibility to analyse fluids under the experiment conditions. This technique has been largely employed for solubility, PVT, critical and phase equilibrium properties studies (Bodnar and Sterner, 1987; Frantz *et al.*, 1989; Frantz *et al.*, 1992; Lamb *et al.*, 1996; Dubessy *et al.*, 2001; Lamb *et al.*, 2002; Guillaume *et al.*, 2003). An example of synthetic inclusions study in the gas-water-salt-oil system is also given by Teinturier *et al.*, (2003).

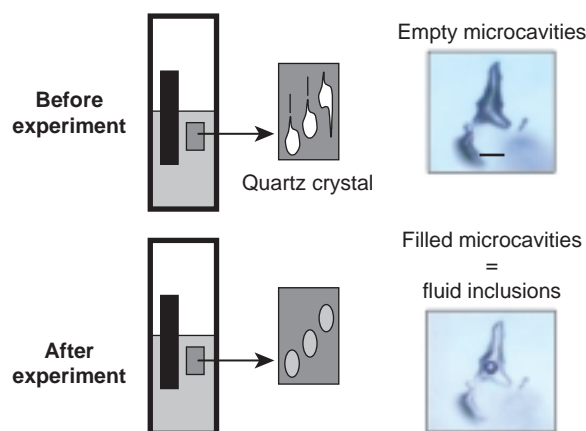


Figure 3

Schematic illustration of fluid trapping into fluid inclusions. Scale bar length is  $100\ \mu\text{m}$ .

Microfractured quartz crystals containing empty microcavities are added to reactants in gold capsules. During an experiment, small quantities of fluids are trapped in these microcavities via a crack network. Then, sealing occurs by quartz precipitation providing closed fluid inclusions (Fig. 3). In the case of geological gas storage, quartz is already present in cement, reservoir or cap-rocks. Thus, the presence of quartz used as a trapping agent does not affect the reactivity of the system. More, the trapped fluid is assumed to be in equilibrium with quartz. Thus, reactions after inclusions sealing are not apt to occur. After the experiments, the quartz crystals are removed from capsules and polished. First observations by optical microscopy can reveal possible immiscibility marked by the presence of different coexisting fluid phases ( $L+V$ ,  $L_1+L_2$ ,  $L_1+L_2+V$ ) at  $25^\circ\text{C}$ . Then, microthermometry and Raman microspectroscopy analyses are done. Microthermometric measurements were obtained using a Linkam heating and freezing stage adapted to an Olympus

microscope equipped with  $\times 50$  and  $\times 80$  long working distance objectives. This equipment permits the optical detection of phase transition inside fluid inclusions from the temperature of liquid nitrogen ( $-195^{\circ}\text{C}$ ) up to  $600^{\circ}\text{C}$ . The melting and eutectic temperatures give indications of the ionic nature and concentration, whereas homogenisation temperatures correspond to the intersect of the isochore and the bubble point curve of the brine-gas system. The nature of the phases and the quantification of gaseous and aqueous species are provided by Raman microspectrometry. In the spectra, the broad band corresponding to the stretching vibrations of water is between  $3000$  and  $3500\text{ cm}^{-1}$ . The chlorinity of the solution can be also determined by the water band shape analysis (Dubessy *et al.*, 2002). Raman molecular spectroscopy is well adapted for the speciation determination. For instance,  $\text{HS}^{-}$  is detected at  $2574\text{ cm}^{-1}$  or  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  detected at  $2590\text{ cm}^{-1}$  and  $\text{HCO}_3^{-}$  at  $1017\text{ cm}^{-1}$ . This technique is thus efficient in determining Eh and/or pH conditions. A Linkam stage can be fixed on the microscope of the Raman microprobe to make measurements at variable temperature until the experiment temperature. Microthermometry and Raman microprobe techniques allow us to have indications about the state and composition of phases at the experiment conditions.

### 1.3.2 Solids

Texture and mineralogy of solids (*e.g.* rocks or well materials) were characterised using optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). X-ray patterns were recorded on powdered samples at LEM laboratory (Nancy, France) using a Bruker D8 diffractometer, with Co  $K_{\alpha}$  radiation. Diffractograms were recorded from  $2$  to  $75^{\circ} 2\theta$ , with a step scan of  $0.036^{\circ} 2\theta$  and time per step of  $2\text{ s}$ . Samples analysed with the SEM are broken fragments and polished sections of solids. The first preparation is adequate to determine the solid texture and the second is used to determine and quantify mineralogy. Micrographs and chemical analysis were performed on an Hitachi S-2500 (LaB<sub>6</sub>) SEM equipped with Noran energy dispersive spectrometry (EDS) and back scattered electron (BSE) detector at Service commun de l'université H.-Poincaré (Nancy, France). The accelerating potential was dependent on application. TEM provides micro-imaging, electron diffraction and chemical analyses of isolated microparticles up to  $10^{-10}\text{ m}$ . Thus, it is a powerful technique to obtain information about morphology, crystallography and chemical composition of finely crystallised solids such as cements. We used a CM20 Philips instrument operating at  $200\text{ kV}$  equipped with Si-Li detector and Li super ultra thin windows SUTW equipped with an EDAX energy dispersive X-ray analyser at Service commun de l'université H.-Poincaré (Nancy, France). Spectra were collected under nanoprobe mode, during  $40\text{ s}$  from an area of around  $10\text{ nm}$  in diameter. Elemental composition was calculated

with a maximum error of 5% for each element. Sample particles were deposited onto a Cu grid covered by a carbon film after grinding and dispersion in ethanol. After evaporation of ethanol, the grid was then put into the TEM chamber.

## 2 AN EXAMPLE OF APPLICATION: WELL CEMENT AGING IN BRINE AND IN BRINE + H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> AT 500 BAR AND 200°C

### 2.1 Experimental Approach

Two experiments were conducted to identify the effect of acid gas on cement transformation:

- experiment 1: cement (fragment and powder) with steel and brine;
- experiment 2: cement (fragment and powder) with steel, brine, H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>.

Cement as powder (powder fraction) was used to increase solid reaction surface and then to produce maximum rate of reactivity. For the experiment 1, doublets of capsules were filled with reactants and welded under vacuum. The brine to cement mass ratios were about 2.4 and the cement to steel mass ratios were about 3. For the experiment 2, doublets of capsules were filled first with solids and brine. Gas was then loaded using the procedure described above. The gas to brine and the brine to cement mass ratios were 1. The cement to steel mass ratio was 4. Fractured crystals of quartz containing empty microcavities were added in each capsule to produce synthetic fluid inclusions.

The P-T conditions selected for the experiments were  $500\text{ bar}$  and  $200^{\circ}\text{C}$ . Duration of experiments was 15 days. The temperature of  $200^{\circ}\text{C}$  is higher than the average temperature of a deep reservoir. It was selected to counterbalance short duration of experiments.

### 2.2 Materials

Cement and steel were provided by Total. Steel is a low-alloyed one (C22E or XC18 type) and typical of oil-well tubing. The brine was a  $150\text{ g/l}$  ( $2.75\text{ molal}$ ) NaCl solution. As the salinity of formation waters in usual oilfields ranges between  $0$  to  $400\text{ g/l}$  and Na and Cl are the predominant ions (Gravier, 1986; Jahn *et al.*, 1998), one can consider the chosen brine as an intermediate one. The composition of gas was  $66\%$  molar H<sub>2</sub>S +  $34\%$  molar CO<sub>2</sub>. This composition is similar to several injected gas mixtures currently operating in western Canada (Chakma, 1997; Wichert, 1997).

The cement was obtained by curing a slurry at  $210\text{ bar}$  and  $140^{\circ}\text{C}$  during 8 days in an aqueous media. It is considered as an analogue of a well cement which hardened in deep conditions. The slurry was composed of Portland cement, silica flour (35% by weight of cement) and water (W/C = 0.55). The Portland cement is of class G, type high sulfate



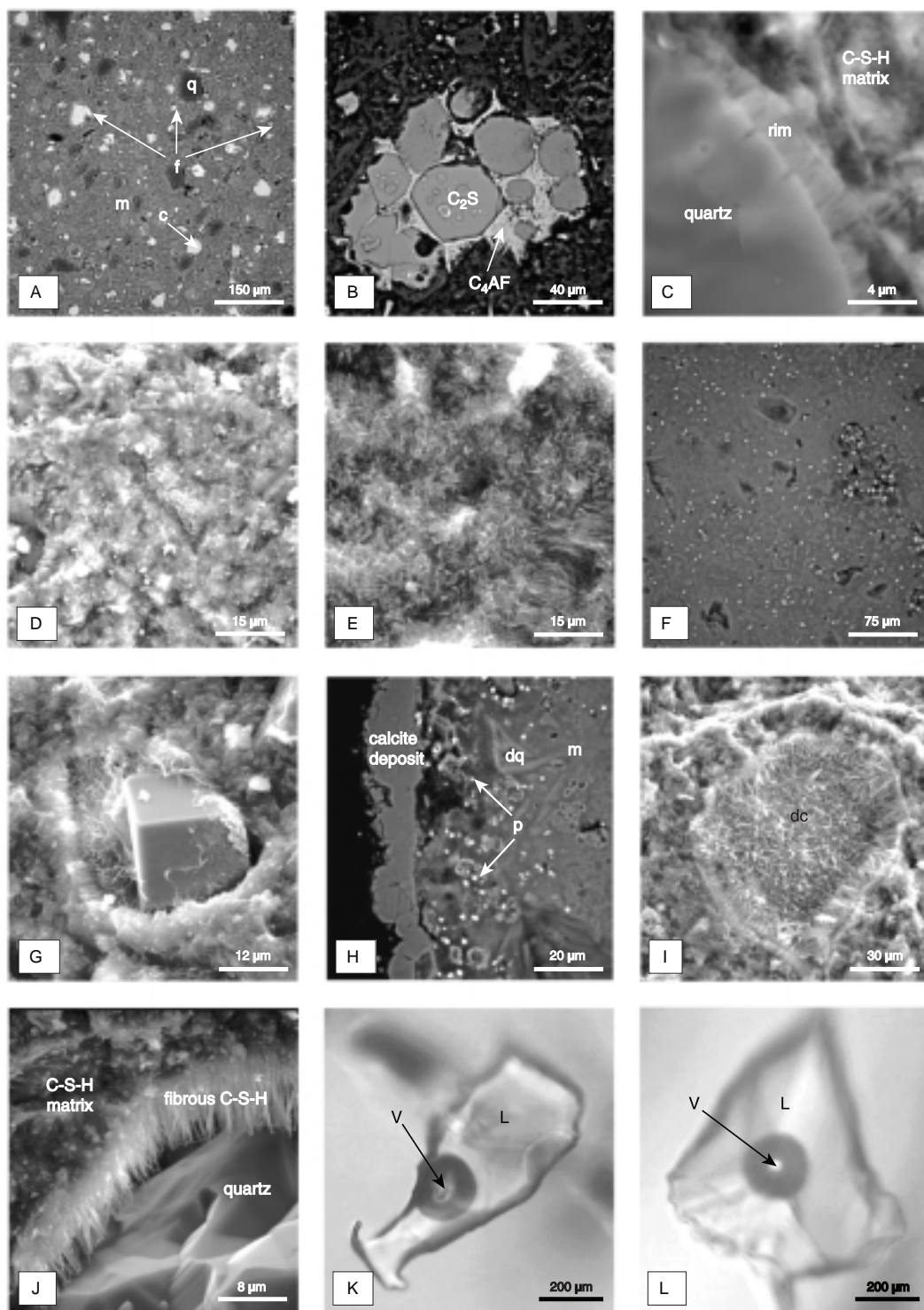


Figure 4

SEM observations of the initial cement (A, B, C and D), the cement of the experiment 1 (E) and the cement of the experiment 2 (F, G, H, I and J). A: polished section observed in BSE mode; B: clinker remnant with appearance of “bunch of grapes” (cluster of  $C_2S$  surrounded by  $C_4AF$ ) observed in BSE mode on polished section; C: quartz corrosion observed on broken fragment; D: matrix observed on broken fragment; E: matrix observed on broken fragment; F: polished section observed in BSE mode, the white minerals are pyrites; G: euhedral pyrite observed on broken fragment; H: calcite crust observed in BSE mode on polished section; I: dissolved  $C_2S$  observed on broken fragment; J: dissolved quartz observed on broken fragment. K: fluid inclusion of the experiment 1 at room temperature; L: fluid inclusion of the experiment 2 at room temperature. m: C-S-H matrix; c:  $C_2S$ ; f: ferrite; q: quartz; dq: dissolved quartz; p: pyrite; dc: dissolved  $C_2S$ .

resistant, defined on API specification 10, similar to the ISO 10426-1 specification, and similar to the ASTM II type (Méducin *et al.*, 2001; Méducin *et al.*, 2002).

The colour of cement is grey. SEM observations on polished sections showed the cement is essentially composed of a C-S-H matrix and phenocrystals of quartz, C<sub>2</sub>S and C<sub>4</sub>AF in minor proportions (Fig. 4, A). The C<sub>2</sub>S and C<sub>4</sub>AF are anhydrous remnants of the clinker (Fig. 4, B). The quartz phenocrystals compose the silica flour added to the slurry. They were partially corroded by the pouzzolanic reactions that occurred during the cure (Fig. 4, C). XRD analysis detected the reflections of quartz and very weak reflections attributed to 11 Å tobermorite (Fig. 5). The composition of the 11 Å tobermorite, also simply called tobermorite (Taylor, 1997) is given by the Table 2. The detected quartz corresponds to the silica flour addition in the slurry. The XRD analysis shows the cement is essentially amorphous or cryptocrystallised and probably have a composition of 11 Å tobermorite. The amorphous appearance of the C-S-H matrix is confirmed by the SEM observations shown in the Figure 4, D. The TEM microanalysis and observations characterised the C-S-H as the major constituent and hydrogarnet related mineral (Hgt1) as a minor constituent. Amorphous fibrous aggregates and crystallised platelets are the main morphologies of the C-S-H (Table 2). These C-S-H morphologies are in good accordance with those described by Taylor (1997) for hydrothermal preparations. The quantitative microanalysis of C-S-H by TEM on individual particles shows small amounts of Al. The Si/Ca and Al/Ca atomic ratios range from 0.6 to 1.63 and from 0 to 0.13 respectively. In the Al/Ca vs Si/Ca plot of the Figure 6, the composition of the C-S-H lies between the hillebrandite and anomalous tobermorite poles. The anomalous tobermorite is aluminous and contains less Ca than the common tobermorite. Its composition

described by Taylor (1997) is exposed in the Table 2. There is no clear relation between the slightly different compositions and the different morphologies. A mean composition of the C-S-H has been calculated from the TEM microanalysis data and is reported in the Table 2. From this mean composition and crystallographic data, the C-S-H composing the cement matrix can be identified with tobermorites, which combined Al (Tob1). This element is supposed to be in substitution of Si (Kalousek, 1957; Taylor, 1997). The pH of a NaCl brine (150 g/l or 2.75 molal) in equilibrium with the starting cement is between 10.3 and 11.2 at room temperature.

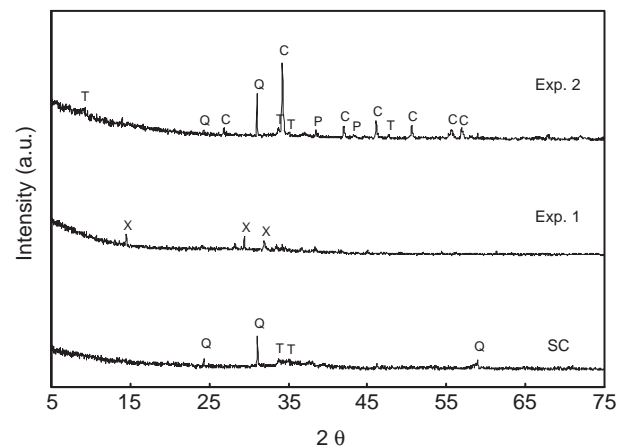


Figure 5

XRD patterns of the starting cement (SC), the altered cement after the experiment 1 (Exp. 1), the altered cement after the experiment 2 (Exp. 2). Q: quartz; X: xonotlite; T: 11 Å tobermorite; C: calcite; P: pyrite.

TABLE 2

C-S-H morphologies and mean compositions deduced from TEM analysis.

Sample	Morphology	Mean composition (% atomic, except O)			No. of analyses
		Si	Ca	Al	
Starting cement	Amorphous fibrous aggregate, crystallised platelet	48.6	48.1	3.3	21
Experiment 1	Crystallised fibre	49.1	48.5	2.4	6
Experiment 2	Crystallised fibre, crystallised platelet, amorphous fibrous aggregate	57.4	37.5	5.1	16
11 Å tobermorite <sup>1</sup>	Natural: fibrous	52	48	0	
Xonotlite <sup>1</sup>	Natural: fibrous	50	50	0	
Anomalous 11 Å tobermorite <sup>1</sup>		55	40	5	

<sup>1</sup> Taylor, 1997.

## 2.3 Results

The effect of acid gas on cement aging will be checked comparing hydrothermal experiments without (experiment 1) and with H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> mixture (experiment 2) at 200°C and 500 bar. The solid (cement) and fluid products are characterised after each experiment and compared with the starting reactants. Results about steel corrosion are not presented in this paper.

### 2.3.1 Experiment 1

#### Cement

Macroscopic observations showed colour change of the cement. Initially grey, it became pink. White mineral precipitated at its surface and at the surface of the quartz introduced for fluid inclusions trapping. More, dissolution features appeared at the quartz surface. SEM observations on broken fragments revealed a fibrous matrix (Fig. 4, E). XRD analysis on the powder fraction shows the presence of xonotlite and the absence of quartz (Fig. 5). The TEM observations and microanalyses on the powder fraction revealed C-S-H as the major phase and hydrogarnet related minerals (Hgt2) as minor constituents. The C-S-H present an unique morphology of fibre. Their individual microanalyses show a small amount of Al. The Si/Ca and Al/Ca atomic ratios vary from 0.94 to 1.1 and from 0.04 to 0.05 respectively and are reported in the Al/Ca vs Si/Ca plot of the Figure 6. The composition seems to be more homogeneous than in the starting cement (SC). This could be related to the unique observed morphology. The mean composition of the C-S-H calculated from the TEM microanalyses is presented in the Table 2. This composition is very similar than that of the starting cement, however crystallography helps us to conclude to the presence of xonotlite which combined Al (Xon) associated to the full dissolution of quartz.

#### Liquids

No sufficient residual liquid quantity were recovered for analysis. Thus, synthetic fluid inclusions became the only way for fluid investigations. As we mentioned above, the synthetic fluid inclusions provide *in situ* samples of fluid. Only few microcavities in quartz have been sealed producing rare fluid inclusions. At room temperature, the inclusions are diphasic (Fig. 4, K). Each contains an aqueous liquid coexisting with a vapour phase. At 200°C, these inclusions remain diphasic and this anomalous behaviour indicates a fluid leakage from the inclusions. That could be due to a weak sealing evidenced by the important quartz dissolution within the system. Despite this slight leakage, salinity of fluid inclusions can be estimated from the melting temperature of the ice (microthermometry). Raman spectroscopy is also used to determine the chlorinity of the inclusions. 11 inclusions have been analysed by Raman and microthermometry. The values of chlorinity determined by Raman are exposed in the Figure 7. They range from 0.5 to 3.5 molal. These

values are different than the chlorinity of the initial brine (2.75 molal). There is a good agreement between the Raman data and the data from microthermometry.

### 2.3.2 Experiment 2

#### Cement

No colour change was noticed. SEM observations show occurrence of pyrite (FeS<sub>2</sub>) in the pore spaces created by the dissolution of quartz and/or C<sub>2</sub>S and within the matrix (Fig. 4, F and G). Image analysis on SEM micrographs of polished sections were performed using the software ImageJ (Rasband, 2004). They show that the mean proportion of pyrite can be considered around 2 volume %. A calcite (CaCO<sub>3</sub>) deposit of at least 15 µm thick has been also observed around the cement fragment by SEM observations (Fig. 4, H). It indicates a diffusion of Ca from the core to the external media. Few crystals of calcite have been observed within the fragment. We also noticed replacement of C<sub>2</sub>S by fibrous C-S-H (Fig. 4, I) and partially dissolved/replaced quartz by fibrous C-S-H (Fig. 4, J). The XRD analysis on the powder fraction of the cement identified calcite, quartz, 11 Å tobermorite and pyrite (Fig. 5). The TEM observations and microanalysis on the powder fraction of the cement revealed the C-S-H as the major phase and calcite and pyrite as minor phases. The C-S-H have a morphology of crystallised fibres, crystallised platelets and amorphous fibrous aggregates. The

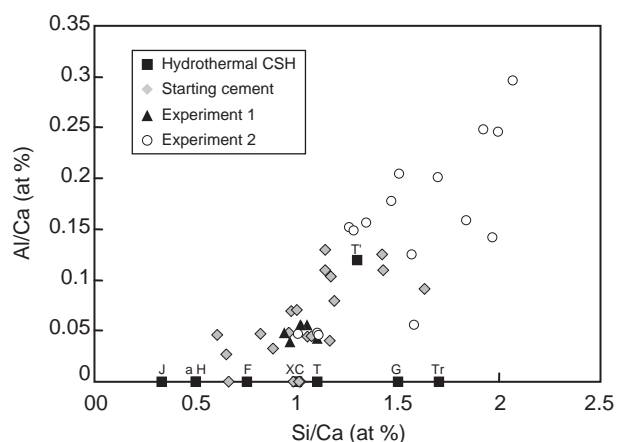


Figure 6

Al/Ca ratios plotted against Si/Ca ratios for individual C-S-H analyses. J: jaffeite (tricalcium silicate hydrate); a: alpha-C<sub>2</sub>S hydrate; H: hillebrandite; F: foshagite; X: xonotlite; C: CSH(I); T: 11 Å tobermorite; G: gyrolite; Tr: truscottite; T': anomalous 11 Å tobermorite.

The composition data of hydrothermal CSH are from Taylor (1990) and St John *et al.* (1998).

individual microanalyses of the C-S-H show a small amount of Al. The microanalyses are reported in the Al/Ca vs Si/Ca plot of the Figure 6. The Si/Ca and Al/Ca atomic ratios vary from 1 to 2 and from 0.05 to 0.3 respectively. The spreading of composition is larger than in the experiment 1. The compositions are located on a trend and dispersed essentially above the position of the anomalous 11 Å tobermorite. The deduced mean composition of the C-S-H is presented in the Table 2. It shows an enrichment in Si and Al and a depletion in Ca relative to the experiment 1 and can be identified with the anomalous 11 Å tobermorite (Tob2) described by Taylor (1997) (Table 2).

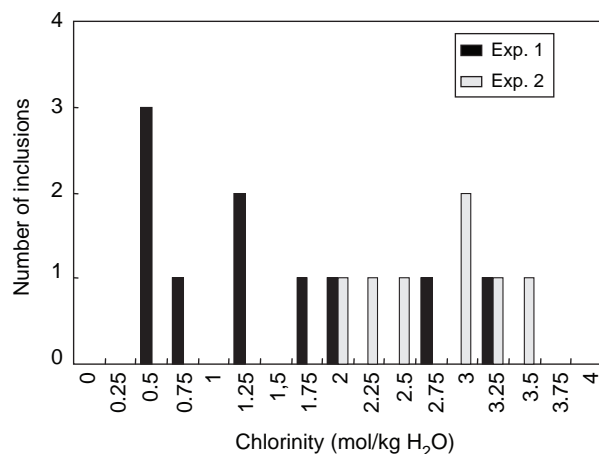


Figure 7

Histogram of chlorinities measured on the fluid inclusions of the experiment 1 (Exp. 1) and the experiment 2 (Exp. 2).

## Fluids

### Residual Gaseous Products

After the experiment 2,  $n_{2T}$  was calculated using the Equation (2) with  $RP = 1.515$  bar and  $V' = 72$  cm<sup>3</sup>. As  $n_{2T} - n_{1T}$  is greater than 0 ( $n_{2T} = 4.5 \times 10^{-3}$  and  $n_{1T} = 5 \times 10^{-3}$  mol), then gas was consumed during the experiment. A total gas consumption rate ( $GC_T$ ) of 10% has been calculated from the Equation (3). The Raman analysis performed on the residual gas gives a composition of 68.4% molar of H<sub>2</sub>S and 31.6% molar of CO<sub>2</sub> (Table 1). Traces of H<sub>2</sub> have been also detected. This composition is close to the initial one (Table 1). Knowing  $X_{1H_2S}$  (0.66) and  $X_{1CO_2}$  (0.34) (Table 1) and  $n_{1T}$ ,  $n_{1H_2S}$  and  $n_{1CO_2}$  are respectively  $3.3 \times 10^{-3}$  and  $1.7 \times 10^{-3}$  mol. Knowing  $X_{2H_2S}$  (0.684) and  $X_{2CO_2}$  (0.316) (Table 1) and  $n_{2T}$ ,  $n_{2H_2S}$  and  $n_{2CO_2}$  are respectively  $3.1 \times 10^{-3}$  and  $1.4 \times 10^{-3}$  mol. These data allowed to determine the values of  $GC_{H_2S}$  and  $GC_{CO_2}$  from the Equation (5). They are respectively 6% and 16%.

### Synthetic Fluid Inclusions

Two types of inclusions have been identified at room temperature:

- diphasic (liquid phase and vapour phase) (Fig. 4, L);
- monophasic (liquid phase).

The diphasic inclusions are more numerous than the monophasic ones. At 200°C, both type of inclusions is monophasic (liquid phase). That means the fluid in the vicinity of the cement is an aqueous monophasic liquid under experimental conditions. 7 inclusions have been analysed by Raman microspectroscopy to determine the aqueous species and the chlorinity of the aqueous liquid phase. The measured chlorinities range from 2.1 to 3.7 molal (Fig. 7). There is no relation between the number of phases (1 or 2) and the amount of chlorine. The Figure 8 shows an example of Raman spectrum of an aqueous liquid phase at room temperature. HS<sup>-</sup> is the major sulphur species and H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> is present in small amount for the 7 inclusions. Eh-pH stability fields for the S-H<sub>2</sub>O system at 200°C was calculated using CHESS program (Van der Lee and De Windt, 2002). The predominance of HS<sup>-</sup> in water attests to basic conditions ( $8 < \text{pH} < 9$ ) and low Eh conditions ( $-0.7 \text{ V} < \text{Eh} < -0.5 \text{ V}$ ) at 200°C. No aqueous carbon species have been detected. The Raman analysis of the gaseous phases at room conditions of the biphasic inclusions detected only H<sub>2</sub>S and sometimes traces of H<sub>2</sub>.

## 2.4 Discussion

The mineralogy of the starting cement (SC) and of the characteristics of the starting brine (ionic species, chlorinity and pH) are exposed in the Table 3. Mineral transformation of the cement and the liquid evolution occurred during the two experiments are also exposed in the Table 3.

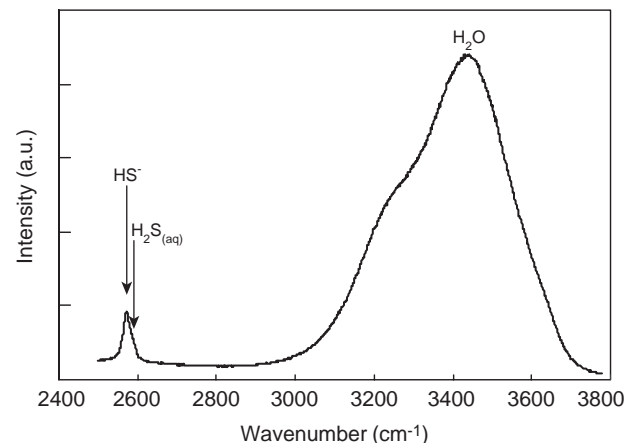


Figure 8

Raman spectrum of the liquid phase performed at room temperature on the inclusion of the micrograph L of the Figure 4.



TABLE 3

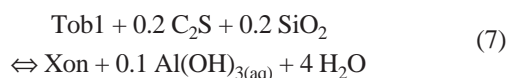
Bulk mineralogical changes of the cement and of the solution occurred during the experiments 1 and 2

	CEMENT					SOLUTION		
	Major phases	Minor phases				Ionic species	Chlorinity (molal)	pH
Starting	Tob1	Quartz	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	Hgt1	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	2.75	10.3-11.2
Experiment 1 (without gas)	Xon	Dissolved	C-S-H	Fe oxides, Hgt2	Hgt2	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	0.5-3.5	Same as above
Experiment 2 (with gas)	Tob2, calcite	Residual	C-S-H	Pyrite	n.i.	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S <sub>(aq)</sub>	2.1-3.7	8.0-9.0

n.i.: non identified.

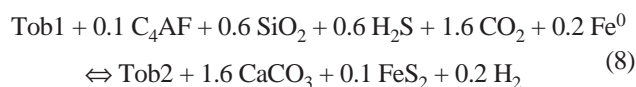
Tob1: Ca<sub>5,4</sub>Si<sub>5,5</sub>Al<sub>0,4</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; Xon: Ca<sub>5,8</sub>Si<sub>5,9</sub>Al<sub>0,3</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>; Tob2: Ca<sub>4</sub>Si<sub>6,1</sub>Al<sub>0,5</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

In the experiment 1 (without gas), the cement can be identified with aluminous xonotlite (Xon) (Table 3). The main reaction occurred within the system is the transformation of Tob1 into Xon. The quartz was also fully dissolved probably by high pH conditions, explaining the rare large fluid inclusions sealing. We suppose the pH of the experiment 1 to be close to the starting values (10.3-11.2) since the solution is in equilibrium with C-S-H. C<sub>2</sub>S have been probably hydrated to form Xon. The pink colour of the reacted cement could be attributed to the presence of iron (hydr)oxides. These oxides as well as part of newly formed hydrogarnet phases (Hgt2) probably formed from the initial C<sub>4</sub>AF (Taylor, 1997). The reaction describing these bulk mineralogical transformations can be written as follows:



This reaction shows a release of water while the Tob1 converts into Xon. This release of water could dilute the brine and could explain the decrease of salinity observed within the fluid inclusions. The C<sub>4</sub>AF, Hgt1, Fe oxides and Hgt2 are not represented in the reaction. These minerals control the balance of the minor elements Fe and Al in the cement.

In the experiment 2 (with gas), the initial tobermorite (Tob1) have been converted into anomalous tobermorite (Tob2) with a depletion in Ca (Table 3). The released Ca was combined with carbon aqueous species to form calcite. The basic character of the interstitial solution (8 < pH < 9) leads to the partial dissolution of the quartz. The iron and sulphur contained in the pyrites are provided respectively by the C<sub>4</sub>AF and the H<sub>2</sub>S. However, the H<sub>2</sub>S consumption is essentially attributed to the sulphidation of steel (not presented in this paper). The Reaction (8) illustrates these bulk mineralogical transformations:



In the Reaction (8), the molar coefficients of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> (respectively 0.6 and 1.6) are in agreement with the GC<sub>H<sub>2</sub>S</sub>

ratio (0.375). The Fe<sup>0</sup> is provided by the steel. The C<sub>2</sub>S are not represented in this reaction but can also contribute to Tob2 formation. The Reaction (8) predicts the formation of 1.6 mol of calcite plus 1 mol of Tob2 from 1 mol of Tob1. In terms of volume, that means the reacted cement contains 5 times more tobermorite than calcite. This ratio is coherent with the observation of the Figure 4, H. The reaction of C-S-H with carbon dioxide producing calcite and C-S-H with higher Si/Ca ratio is referred as carbonation of cement. The carbonation process is known to decrease the pH of the interstitial solution (Taylor, 1997; St John *et al.*, 1998). Such pH decrease is observed during the experiment 2 from the range 10.3-11 to the range 8-9. In the experimental conditions, limited to 15 days, the carbonation is not complete since it produced residual C-S-H and no amorphous silica. The presence of the H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> mixture (experiment 2) induces carbonation of the cement and sulphidation of iron bearing phases (steel and C<sub>4</sub>AF) coupled with a pH and Eh decrease. Such conditions prevent the formation of xonotlite in brine environment (experiment 1).

## CONCLUSION

The described experimental procedure has been specially designed to study the H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>-(hydrocarbons)-brine-well(rocks) interactions that occur at reservoirs-well interfaces of sour gas geological storage. This procedure is appropriate to study different solid-liquid-gas systems at geologically-relevant P-T (up to 990 bar and 450°C). High gas concentrations can be reached with respect to safety rules. By example, effects of dry supercritical H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> or pure CO<sub>2</sub> on solids reactivity can be examined. The initial gas concentration of the system is controlled accurately. After hydrothermal experiments, mass balances of gases can be calculated. The technique of synthetic fluid inclusions as fluid sampling method is included in the analysis protocol. It allows to determine the state and the speciation of the fluid phases at experimental conditions.



Two experiments have been conducted to show the application of this procedure to well cement aging. The reactants of the experiment 1 were cement+steel+brine while the reactants of the experiment 2 were cement + steel + brine + H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>. Without gas, the initial cement is converted to an assemblage of xonotlite while the presence of gas causes the formation of calcite around the cement and the formation of pyrites within the cement and around the steel. The calculated gas mass balance allowed to estimate the volume amount of newly formed minerals.

The results acquired using this experimental procedure give the input data and strong constraints for numerical modelling. For this purpose, the quantification of the starting and reacted mineral phases will be improved. Additional parameters such as the ionic fluid composition are essential to conduct numerical percolation simulations. The ionic composition of the aqueous phase trapped in inclusions will be further determined by laser ablation coupled with ICP-MS (ion coupled plasma-mass spectrometry) (Audétat *et al.*, 2000) or LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) (Fabre *et al.*, 1999; Fabre *et al.*, 2002; ). The petrophysical properties of the cement such as the porosity changes are also an important parameter for the prediction of durability. The development of techniques for the determination of that parameter is thus essential.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This project is supported by *Total*. The authors gratefully thank Jean-Claude Lachapagne of *Total* who initiated this research project. We thank also Gilles Bessaques and Alain Rouiller for their technical support during apparatus making, Régine Mosser-Ruck for XRD analyses, Alain Kohler and Jaffar Ghambaja of *Service commun de l'université H.-Poincaré* for SEM and TEM analyses and Thérèse Lhomme for Raman investigations.

## REFERENCES

Albarrañ, J.L., Martínez, L., and Lopez, H.F. (1999) Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel. *Corrosion Science*, **41**, 1037-1049.

Audétat, A., Günter, D., and Heinrich, C.A. (2000) Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole granite, Australia. *Economic Geology*, **95**, 1563-1581.

Bachu, S. (2000) Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management*, **41**, 953-970.

Bachu, S. (2002) Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. *Energy Conversion and Management*, **43**, 87-102.

Bodnar, R.J. and Sterner, S.M. (1987) Synthetic fluid inclusions. In: *Hydrothermal Experimental Techniques* (ed. Ulmer, G.C. and Barnes, H.L.), 423-457. John Wiley & sons.

Bruant, R.G.J., Guswa, A.J., Celia, M.A., and Peters, C.A. (2002) Safe storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers. *Environmental Science & Technology*, **36**, 11, 241 A-245 A.

Carneiro, R.A., Ratnapuli, R.C., and Freitas Cunha Lins, V. (2003) The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering*, **A357**, 104-110.

Carroll, J.J. and Maddocks, J.R. (1999) Design considerations for acid gas injection. *Laurance Reid Gas Conditioning Conference*. <http://www.gasliquids.com/papers/lrgcc99.pdf>

Celia, M.A. and Bachu, S. (2002) Geological sequestration of CO<sub>2</sub>: is leakage unavoidable and acceptable? *GHGT-6, 6th Int. conf. on GreenHouse Gas control Technologies*. <http://www.princeton.edu/~cmi/research/kyoto02/celia&bachu.kyoto%2002.pdf>

Chakma, A. (1997) Acid gas re-injection - a practical way to eliminate CO<sub>2</sub> emissions from gas processing plants. *Energy Conversion and Management*, **38**, (Suppl), S 205-S 209.

Cieslak, J., Dubiel, S.M., and Zurek, Z. (1998) Investigation of scales resulted from a high-temperature sulphidation of Fe-Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **26**, 297-304.

Clavel, T., Falcy, M., Hesbert, A., Jargot, D., Protois, J.C., Reynier, M., and Schneider, O. (1997) Sulfure d'hydrogène. *Fiche toxicologique n° 32 de l'INRS*. <http://www.inrs.fr/>

Connock, L. (2001) Acid gas re-injection reduces sulphur burden. *Sulphur*, **272**, 35-41.

Cui, Z.D., Wu, S.L., Li, C.F., Zhu, S.L., and Yang, X.J. (2004) Corrosion behaviour of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. *Materials Letters*, **58**, 1035-1040.

Davison, J., Freund, P., and Smith, A. (2001). Putting carbon back into the ground. *IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report*. <http://www.ieagreen.org.uk/putback.pdf>

Domizzi, G., Anteri, G., and Ovejero-Garcia, J. (2001) Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister in pressure vessel and pipeline steels. *Corrosion Science*, **43**, 325-339.

Dubessy, J., Poty, B., and Ramboz, C. (1989) Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on Raman analysis of fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy*, **1**, 517-534.

Dubessy, J., Buschaert, S., Lamb, W., and Pironon, J. (2001) Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins. *Chemical Geology*, **173**, 193-205.

Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M.C., and Rull, F. (2002) Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy*, **56**, 99-106.

Fabre, C., Boiron, M.C., Dubessy, J., and Moissette, A. (1999) Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation - optical emission spectroscopy: development and applications to natural fluid inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14**, 913-922.

Fabre, C., Boiron, M.C., Dubessy, J., Cathelineau, M., and Banks, D. (2002) Palaeo-fluid chemistry of single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman) of an alpine fluid (Mont-Blanc). *Chemical geology*, **182**, 249-262.

Feugier, A. (2002) Une réponse à l'effet de serre: la séquestration du CO<sub>2</sub>. *Lettre de la Direction générale de l'Énergie et des Matières Premières*, **20**, 3-8.

Frantz, J.D., Zhang, Y., Hickmott, D.D., and Hoering, T.C. (1989) Hydrothermal reactions involving equilibrium between minerals and mixed volatiles. 1. Techniques for experimentally loading and analysing gases and their application to synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology*, **76**, 57-70.

- Frantz, J.D., Popp, R.K., and Hoering, T.C. (1992) The compositional limits of fluid immiscibility in the system H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> as determined with the use of synthetic inclusions in conjunction with mass spectrometry. *Chemical Geology*, **98**, 237-255.
- Giammar, D.E., Myneni, S.C.B., Bruant, R.G., and Peters, C.A. (2002). Characterization of mineral surfaces weathered under high pressure and carbon dioxide conditions. *Research Presentation. Carbon Mitigation Initiative (CMI) Group*, Princeton Environmental Institute.  
<http://www.princeton.edu/~cmi/research/Storage/Presentations/characterization%20of%20mineral.pdf>
- Gravier, J.F. (1986) *Propriétés des fluides de gisements. Cours de production - tome 2*, Institut français du pétrole.
- Guillaume, D., Teinturier, S., Dubessy, J., and Pironon, J. (2003) Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H<sub>2</sub>O-NaCl-CH<sub>4</sub> fluid inclusions. *Chemical Geology*, **14103**, 1-9.
- Gunter, W.D., Wiwchar, B., and Perkins, H. (1997) Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO<sub>2</sub>-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology*, **59**, 121-140.
- IPCC (2001) Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC Report*.  
<http://www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf>
- Jahn, F., Cook, M., and Graham, M. (1998) *Hydrocarbon Exploration and Production*. Elsevier.
- Kalousek, G.L. (1957) Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I, substitution of aluminum in lattice of tobermorite. *Journal of the American Ceramic Society*, **40**, 3, 74-80.
- Kaszuba, J.P., Janecky, D.R., and Snow, M. G. (2003) Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry*, **18**, 1065-1080.
- Krilov, Z., Loncaric, B., and Miksa, Z. (2000) Investigation of a long-term cement deterioration under a high-temperature, sour gas downhole environment. *Society of Petroleum Engineers Journal, Paper SPE 58771*.
- Lamb, W.M., Popp, R.K., and Boockoff, L.A. (1996) The determination of phase relations in the CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O - NaCl system at 1 kbar, 400 to 600°C using synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 11, 1885-1897.
- Lamb, W.M., Mcshane, C.J., and Popp, R.K. (2002) Phase relations in the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl system at 2 kbar, 300 to 600°C as determined using synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **22**, 3971-3986.
- Landais, P., Michels, R., and Poty, B. (1989) Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **16**, 103-115.
- Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A., Hamel, G. and Zanni, H. (2001) Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H<sub>2</sub>O/Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris/Chemistry* **4**, 801-804.
- Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A. and Zanni, H. (2002) Complementary analyses of a tricalcium silicate sample hydrated at high pressure and temperature. *Cement and Concrete Research*, **32**, 65-70.
- Mindat.org (2004). <http://www.mindat.org/index.php>
- Onan, D.D. (1984) Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. *Society of Petroleum Engineers Journal, Paper SPE 12593*.
- Pearce, J.M., Holloway, S., Wacker, H., Nelis, M.K., Rochelle, C., and Bateman, K. (1996) Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, **37**, 6-8, 1123-11128.
- Rasband, W. (2004) *ImageJ 1.32 h*. National Institute of Health, USA. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- Reeve, D.A. (2001) Le captage et le stockage des émissions de dioxyde de carbone. Un outil précieux pour le Canada dans le contexte du Protocole de Kyoto. *Rapport du Bureau de Recherche et de développement énergétiques, ressources naturelles, Canada*.  
<http://www2.nrcan.gc.ca/es/oerd/CMFiles/kyotoFrench225LOU-1022002-9476.pdf>
- Seyfried, W.E.J., Janecky, D.R., and Berndt, M.E. (1987) Rocking autoclaves for hydrothermal experiments. The flexible reaction-cell system. In: *Hydrothermal Experimental Techniques* (ed. Ulmer, G.C. and Barnes, H.L.), 216-239, John Wiley & Sons.
- Shen, J.C. (1989) Effects of CO<sub>2</sub> attack on cement in high-temperature. *Society of Petroleum Engineers Journal, Paper SPE/IADC 18618*.
- Shiraki, R. and Dunn, T.L. (2000) Experimental study on water-rock interactions during CO<sub>2</sub> flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry*, **15**, 265-279.
- Soong, Y., Goodman, A L., McCarthy-Jones, J.R., and Baltrus, J.P. (2004) Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO<sub>2</sub> with brine. *Energy Conversion and Management*, **45**, 11-12, 1845-1859.
- St John, D.A., Poole, A.B., and Sims, I. (1998) *Concrete Petrography*. Arnold.
- Taylor, H.F.W. (1997) *Cement Chemistry*. Thomas Telford.
- Teinturier, S. (2002) Diagenèse expérimentale du quartz en présence d'hydrocarbures. *PhD Thesis/Thèse*, université de Nancy I.
- Teinturier, S., Elie, M., and Pironon, J. (2003) Evidence of oil cracking using synthetic petroleum inclusion. *Journal of Geochemical Exploration*, **78-79**, 421-425.
- Teinturier, S. and Pironon, J. (2003) Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth rates. *American Mineralogist*, **88**, 1204-1208
- Van der Lee, J. and De Windt, L. (2002) *CHESSTutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Users Manual Nr LHM/RD/02/13*, École des mines de Paris, Fontainebleau, France.
- Webmineral.com (2004) <http://www.webmineral.com/>
- Wichert, E. (1996) Sulfur disposal by acid gas injection. *Society of Petroleum Engineers Journal, Paper SPE 35585*, 193-200.
- Wichert, E. (1997) Acid gas injection eliminates sulfur recovery expense. *Oil and Gas Journal*, **95**, 16, 64-72.

Final manuscript received in November 2004

Copyright © 2005, Institut français du pétrole

Permission to make digital or hard copies of part or all of this work for personal or classroom use is granted without fee provided that copies are not made or distributed for profit or commercial advantage and that copies bear this notice and the full citation on the first page. Copyrights for components of this work owned by others than IFP must be honored. Abstracting with credit is permitted. To copy otherwise, to republish, to post on servers, or to redistribute to lists, requires prior specific permission and/or a fee: Request permission from Documentation, Institut français du pétrole, fax. +33 1 47 52 70 78, or [revueogst@ifp.fr](mailto:revueogst@ifp.fr).

## 2 Protocole analytique

La majeure partie du protocole analytique du ciment suivi dans cette étude est exposée dans Jacquemet *et al.* (2005). Toutefois, des informations complémentaires, d'autres préparations d'échantillons et d'autres techniques d'analyses sont présentées ci-après.

### 2.1 Solides

#### 2.1.1 Ciment

##### 2.1.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X s'est effectuée sur poudres qui proviennent : 1) de la pulvérisation en mortier d'agate du ciment initial ; 2) des expérimentations sur le ciment sous forme de poudre; 3) de la pulvérisation des baguettes de ciment vieilles. Les diffractogrammes ont été enregistrés :

- par Régine Mosser-Ruck au laboratoire LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie, Nancy) avec un diffractomètre décrit dans l'article « A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage – application to well cement aging ».

- par Jean-Paul Emeraux au laboratoire LCSM (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy) avec un diffractomètre Philips X'pert Pro X'celerator, utilisant la radiation Cu K $\alpha$ , de 5 à 80° 2 $\theta$  avec un pas de 0,017° 2 $\theta$  durant 20 secondes.

La relation de Bragg ci-dessous a été utilisée pour convertir les angles 2 $\theta$  en d<sub>hkl</sub> :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

avec :

d<sub>hkl</sub> : distance entre les plans réticulaires diffractants (Å)

$\theta_{hkl}$  : angle de diffraction sur les plans réticulaires (radians)

$\lambda$  : longueur d'onde de la radiation ( $\lambda_{Co K\alpha 1} = 1.7889$  et  $\lambda_{Cu K\alpha 1} = 1.5405$ )

### **2.1.1.2 Analyse élémentaire**

Les analyses élémentaires d'éléments majeurs des ciments ont été effectuées au SARM-CRPG (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux-Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy). Une fusion des échantillons avec du  $\text{LiBO}_2$  et une dissolution par du  $\text{HNO}_3$  constituent la phase de préparation. L'analyse automatisée a été effectuée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy).

### **2.1.1.3 MEB-EDX-ES-ER et cartographie élémentaire**

Après vieillissement, les baguettes de ciment sont : 1) cassées transversalement, une partie collée sur un support avec la cassure fraîche en évidence, une autre partie collée avec la surface de la baguette en évidence; 2) incluses en résine sous pression par Thierry Kinderstuth de Total et polies. Les préparations brutes (cassure fraîche et surface) et les sections polies sont métallisées par un dépôt de carbone pour l'observation et l'analyse MEB. Les observations et analyses MEB (Microscope Electronique à Balayage)-EDX (Energy Dispersive X ray analysis)-ES (Electrons Secondaires)-ER (Electrons Rétrodiffusés) ont été effectuées par Alain Kohler au service commun d'analyse par sonde électronique de l'Université Henri Poincaré (Nancy). Les analyses ont été effectuées sur : 1) les surfaces des baguettes de ciment ; 2) les cassures fraîches transversales des baguettes de ciment; 3) les sections transversales polies des baguettes de ciment. L'examen des surfaces permet de caractériser les éventuels dépôts. L'examen sur cassures fraîches permet de caractériser la texture du matériau et l'examen sur sections polies permet de caractériser la zonation des phases minérales, d'effectuer des analyses élémentaires de ces phases et d'effectuer la cartographie 2D de répartition élémentaire.

L'observation en mode ES permet de visualiser le « relief » de l'échantillon alors que l'observation en mode ER permet d'en visualiser les contrastes chimiques : sur une microphotographie prise en mode ER, le niveau de gris d'une phase est proportionnel au numéro atomique moyen de cette phase (Bentz and Stutzman, 1994). La tension d'accélération du faisceau est dépendante de l'échantillon (7-20 kV).

Les cartographies élémentaires sont effectuées à l'aide du logiciel Applied spectral imaging-Vista à une tension de 20 kV.

#### **2.1.1.4 Cartographie minéralogique par micro-spectrométrie Raman**

La cartographie minéralogique par micro-spectrométrie Raman est effectuée au laboratoire G2R-CREGU par Thérèse Lhomme. L'acquisition, l'analyse et la visualisation des données sont effectuées grâce au logiciel Labspec (Horiba-Jobin Yvon). L'acquisition des spectres est effectuée à l'aide d'un laser à Argon ionisé (Spectra Physics) de longueur d'onde 514 nm dont la puissance utilisée est de 10 mW. Le réseau du spectromètre à 1800 traits a été choisi, le temps d'acquisition par spectre est voisin de 20 s. Le microscope (objectif à sec x50) est couplé à une platine x-y-z motorisée. A chaque pas de la platine, un spectre Raman est enregistré. Une image est composée de 64x64 pixels ou chaque pixel correspond à un spectre et a une taille variant de 1 à 5 µm. Les régions spectrales sélectionnées pour la visualisation de la répartition des minéraux est spécifiée dans les parties « Résultats » des chapitres ultérieurs.

#### **2.1.1.5 MET-EDX**

Le MET-EDX (Energy Dispersive X ray analysis) est basé au service commun de l'Université Henri Poincaré (Nancy). Les analyses sont effectuées par Jaffar Ghambaja. Cette technique est riche d'enseignement. Elle donne une information : 1) morphologique (imagerie par transmission électronique) ; 2) chimique (analyse élémentaire EDX) et 3) cristallographique (grâce à la diffraction électronique) sur des particules d'au moins 500 nm. Elle est donc adaptée à l'étude de fines particules telles que les phases cimentaires.

#### **2.1.1.6 Porosimétrie à l'eau**

La porosimétrie par intrusion de mercure est utilisée couramment pour déterminer la porosité des matériaux cimentaires (Cheyrezy, 1995 ; Matte, 1999 ; Gallé, 2001). Cependant, Gallé (2001) indique que la porosimétrie à l'eau peut être une méthode plus réaliste que la porosimétrie par intrusion de mercure. En effet, la porosimétrie à l'eau prend en compte la micro-porosité capillaire (c.à.d. les pores dont le diamètre moyen est compris entre 0,8 et 2 nm) ainsi que la porosité des C-S-H (volume interfoliaire) car l'eau peut pénétrer dans des espaces d'une taille de 0.5 nm. La porosité connectée accessible à l'eau est donnée par l'équation suivante :

$$\Phi_w = \left( \frac{m_s - m_d}{V} \right) \times 100$$

$\Phi_w$  : porosité connectée globale accessible à l'eau (%)

$m_s$  : masse de l'échantillon saturé en eau après quelques jours d'immersion (g)

$m_d$  : masse de l'échantillon sec après séchage à l'étuve pendant quelques jours à 60°C

$V$  : volume de l'échantillon (cm<sup>3</sup>).

Bien que les échantillons analysés par porosimétrie à l'eau aient un volume et une masse relativement faibles, nous avons limité l'incertitude liée aux mesures de ces deux grandeurs par l'emploi d'une balance de précision et d'une méthode spécifique de mesure de petits volumes. Cette méthode consiste à plonger l'échantillon saturé d'eau dans une micro-fiole graduée de précision préalablement remplie d'eau. L'augmentation de hauteur de la colonne d'eau provoquée par l'immersion de l'échantillon correspond au volume de ce dernier. L'incertitude absolue sur cette mesure est de 0.005 cm<sup>3</sup>. L'incertitude absolue sur la mesure de la masse au laboratoire est de 0,00012 g. Ces précisions permettent d'établir une mesure de porosité avec une incertitude relative de 10% au maximum.

## **2.1.2 Acier**

Les observations préliminaires sont faites par examen macroscopique visuel et à la loupe binoculaire. Quelques analyses au MEB-EDX-ES-ER sur la surface des cylindres d'acier et sur sections polies ont été effectuées ; la plupart des analyses des dépôts issus de la corrosion des aciers ont été effectuées au MET-EDX après leur décollement à l'aide d'une lame de scalpel.

## **2.2 Fluides**

### **2.2.1 Gaz résiduel**

Le spectromètre Raman permet de détecter et de quantifier les espèces gazeuses suivantes : CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>. Il permet également de détecter l'espèce COS (sulfure de carbonyl) à 857 cm<sup>-1</sup>. L'approche quantitative a été mise au point par Dubessy *et al.* (1989) sur les inclusions fluides. Elle a été ensuite adaptée à l'analyse des mélanges gazeux grâce à une cellule mise au point au laboratoire.

### **2.2.2 Fluides aux conditions expérimentales : les inclusions fluides synthétiques**

#### **2.2.2.1 Principe**

L'adaptation de la technique des inclusions fluides synthétiques (IFS) à cette étude est présentée dans Jacquemet *et al.* (2005) et dans l'article suivant (Pironon *et al.*, soumis) intitulé « Fluid inclusions used as micro-samplers for batch experiments in the case of simulation of acid gas geological storage », soumis à la revue *Chemical geology*.

L'emploi de réacteurs clos exclu le prélèvement de fluides par « soutirage » pendant l'expérimentation. La synthèse d'IFS dans des cristaux de quartz permet d'échantillonner des micro-quantités de fluides pendant l'expérimentation. Pour cela, des lamelles de cristaux de quartz micro-fissurés et contenant de nombreuses micro-cavités vides sont ajoutées aux réactifs. Pendant les expérimentations, le fluide percole vers les micro-cavités via les micro-

fissures et est piégé dans ces micro-cavités qui sont scellées par cicatrisation des microfissures. Cette méthode permet d'effectuer une analyse « post-expérimentale » des IFS aux conditions P-T de l'expérience à l'aide des techniques couplées de la micro-thermométrie et de la microsonde Raman. Cette analyse « post-expérimentale » permet de déterminer :

- le nombre de phases fluides au voisinage des réactifs solides,
- la composition chimique de ces phases fluides.

Au sein d'un même échantillon, les propriétés PVTX (Pression-Volume-Température-Composition) des inclusions peuvent varier. Pironon *et al.* (soumis) ont montré que ces variations sont dues à l'effet combiné du piégeage hétérogène du fluide dans les inclusions et de la cinétique de l'altération du ciment.



**Article 2 : “Fluid inclusions used as micro-samplers for batch experiments in the case of simulation of acid gas geological storage”.**



## **TITLE**

Fluid inclusions used as micro-samplers for batch experiments in the case of simulation of  
acid gas geological storage

## **AUTHORS**

Jacques PIRONON<sup>1\*</sup>, Nicolas JACQUEMET<sup>1</sup>, Thérèse LHOMME<sup>1</sup>, and Stéphane  
TEINTURIER<sup>2</sup>

## **AFFILIATIONS**

<sup>1</sup> UMR G2R, CNRS-CREGU, Université H. Poincaré, BP 239,  
54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

<sup>2</sup> TOTAL, CSTJF, Avenue Larribau, 64018 Pau, France

\*corresponding author:

[Jacques.pironon@g2r.uhp-nancy.fr](mailto:Jacques.pironon@g2r.uhp-nancy.fr)

Fax: 33(0)383684701

Tel.: 33(0)383684732

## **ABSTRACT**

The mitigation of sour gases from the petroleum industry or anthropogenic greenhouse gases requires gas sequestration in deep geological reservoirs. The simulation in laboratory of well durability in case of acid gas injection needs manipulation of toxic fluids ( $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$ ) at high pressures ( $>100$  bar) and temperatures ( $>100^\circ\text{C}$ ). In order to reduce the human risk, experiments were carried out with very small quantities of fluids ( $<3$  cm<sup>3</sup>). The use of microtechniques (Raman, microthermometry) was then required to determine the fluid composition evolution during experiments. Fluid sampling by fluid inclusion synthesis in quartz is the proposed method: natural pre-existing fluid inclusions in quartz were emptied by decrepitation and used as fluid microsamplers in batch reactors. Experimental fluids were trapped at temperature and pressure of  $200^\circ\text{C}$  and 500 bar respectively by healing of the microcracks, in which pre-existing inclusions were decrepitated before the experiments. At the end of the experimental runs, quartz sections were collected and the fluid compositions were determined by Raman spectroscopy at room and experiment P-T conditions. The number of fluid phases at experimental run conditions was checked by microthermometry. Variations of PVTX properties of the analysed inclusions are due to the combined effects of heterogeneous trapping and kinetics of cement reactivity.

## **Keywords**

Synthetic fluid inclusions, quartz, acid gas sequestration, Raman analyses, oil well durability,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  solubilities

## INTRODUCTION

Synthetic inclusions are frequently used to mimic natural fluid trapping in minerals or to produce reference samples for analytical calibrations. Several techniques have been developed to synthesize inclusions in minerals, essentially in natural or synthetic quartz crystals. The procedure is based on the method developed by Bodnar and Sterner (1987) who created inclusions by healing shocked-induced fractures at high pressure and temperature. Dubessy *et al.* (2000) developed another technique based on the creation of microcavities by laser ablation. The acquisition of fluid data such as the solubilities and the densities is one of the most important contributions to geochemistry, thermodynamics and geophysics models. Synthetic inclusions are also used to validate equations of state, which aim to predict the different states of the fluid with temperature and pressure (Zhang and Frantz, 1987, Brodholt and Wood, 1994, Schmidt and Bodnar, 2000, Lamb *et al.*, 2002). The reconstruction of the fluid history and geological processes through time is based on PVTX (Pressure, molar volume, temperature and chemical composition) properties of the fluids trapped inside fluid inclusions. The composition, the pressure and the temperature of the fluids at the time of trapping can then be estimated. The effect of strain (pressure drop or increase) has also been simulated by previous experiments (Pêcher, 1981, Boullier *et al.*, 1989, Vityk *et al.*, 2000) and patterns of decrepitation (implosion or explosion) are discussed. Diffusion of species via the host minerals or nanocracks has been also investigated (Hollister, 1990, Bakker and Jansen, 1990, Bakker and Jansen, 1991, Hall and Sterner, 1995) on synthetic inclusions. While a lot of studies have shown that synthetic inclusions are very useful tools for fluid sampling with respect to fluid composition and conditions, rare applications to engineering techniques are described. Sawaki *et al.* (1997) and Sekine *et al.* (2004) proposed to use the fluid inclusion technique in geothermal boreholes for temperature measurement and fluid

trapping. In this example, different fluid compositions and the fractured quartz were put into sealed gold capsules inside containers and lower down the borehole along a cable; the intersection of the isochores, deduced from inclusion analysis, gives the P-T conditions into the borehole. Samples were also mounted in devices equipped with rupture disks for fluid sampling.

In most cases, the healing of microcracks and/or the formation of quartz overgrowths, which are both necessary to trap the fluid into the inclusions, required relatively high temperatures (>400°C) and pressures (>400 bar). Such conditions are not representative with reservoirs fluids in sub-surface conditions or fluid-solid interaction in engineering processes. Guillaume *et al* (2003) created inclusions in quartz at low temperature using decrepitated inclusions as starting materials. These fluid inclusions in quartz and in fluorite were used to calibrate methane solubility in formation waters (Dubessy *et al.*, 2001, Guillaume *et al.*, 2003).

The complex fluid chemistry in sub-surface environment is one of the main characteristics of anthropogenic gas sequestration in geological reservoirs. The increasing concentration of greenhouse gases in the atmosphere (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, ...) since the beginning of the industrial era is proved to be responsible for the increasing of the average ambient temperature on Earth. The presence and the treatment of such gases and their residual products (native sulphur) in natural oil and gas fields are both an important environment and economical issues for the petroleum industry. The geological sequestration of acid gas in safety traps appears as one of the best solution to overcome these two major constraints. The most cited candidates for the geological sequestration are the deep saline aquifers, the ancient oil or gas reservoirs, the saline cavities, the coal formations or the basalts (Bachu, 2000; Davison *et al.*, 2001; Reeve, 2001; Bachu, 2002; Bruant *et al.*, 2002; Feugier, 2002).

The objective of this work is to develop a fluid sampling technique applied to laboratory simulation of sour gas injection in deep geological formations and to evaluate its effects on the durability of borehole casing and plug composed by hydrothermal concrete and steel.

## **INCLUSION SYNTHESIS**

The experimental synthesis of fluid inclusions in quartz was investigated at temperature and pressure of 200°C and 500 bar in the presence of acid gases (H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>), brines, cement and steel. The experiments were carried out in an autoclave on natural quartz samples from the Alps and/or Brazil (quartz sticks of 1 cm in length and a square section of 2 mm, with low salinity inclusions). The natural inclusions of the quartz samples must be first studied by microthermometry to evaluate the salinity of the geological fluids. The protocol used to create and analyse synthetic inclusions is summarised in Figure 1.

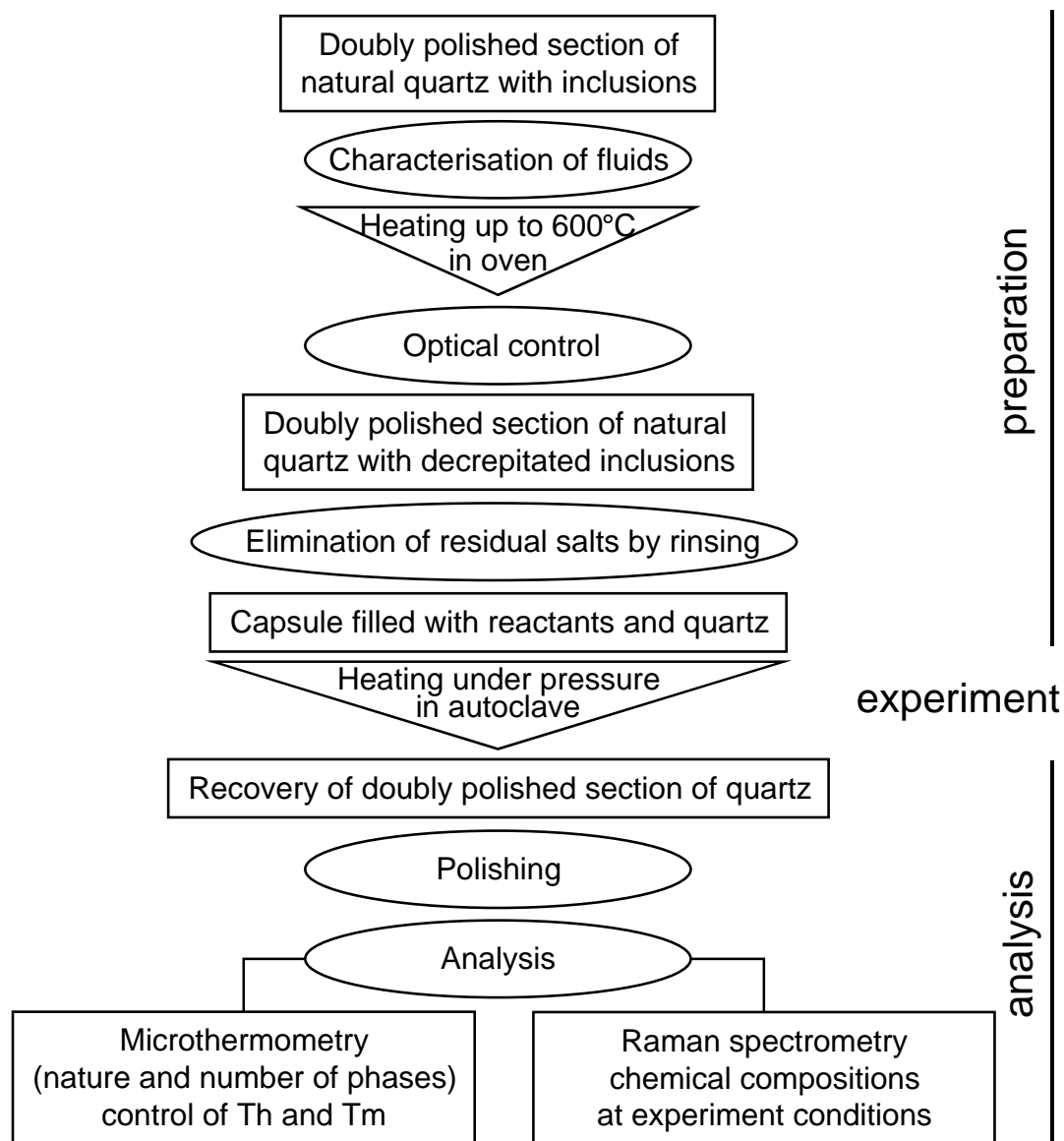


Figure 1: Protocol used to create and analyse synthetic inclusions

Before the experiments were run, quartz samples were heated to 600°C to decrepitate any pre-existing inclusions and eliminate any traces of fluids. The absence of non-decrepitated inclusions is optically controlled by microscopy. Figure 2 shows an example of decrepitated inclusion observed with a confocal scanning laser microscope (CSLM) in transmission mode. The stack of a z-series of two-dimension images reveals the propagation of microcracks from the inclusion through the host quartz crystal. Image superimposition creates a topographic relief with isohypses corresponding to the air-quartz height contours observed by CSLM at each z level. 3D reconstruction allows the calculation of slopes and orientation of cracks



showing the fragility domains of the sample: the thermal stress induced the increase of the internal pressure of the inclusion and when the pressure gradient with the confining pressure reaches around 1 kbar, the inclusion decrepitates. The temperature of decrepitation depends on the heterogeneity of the host mineral; fragile minerals will show lower temperatures of decrepitation than resistant homogeneous minerals and the cracks will be preferentially orientated along the old healed fracture planes. The apertures of the microcracks of the inclusion presented in the Figure 2 have been estimated to be lower or equal to  $0.5\ \mu\text{m}$ .

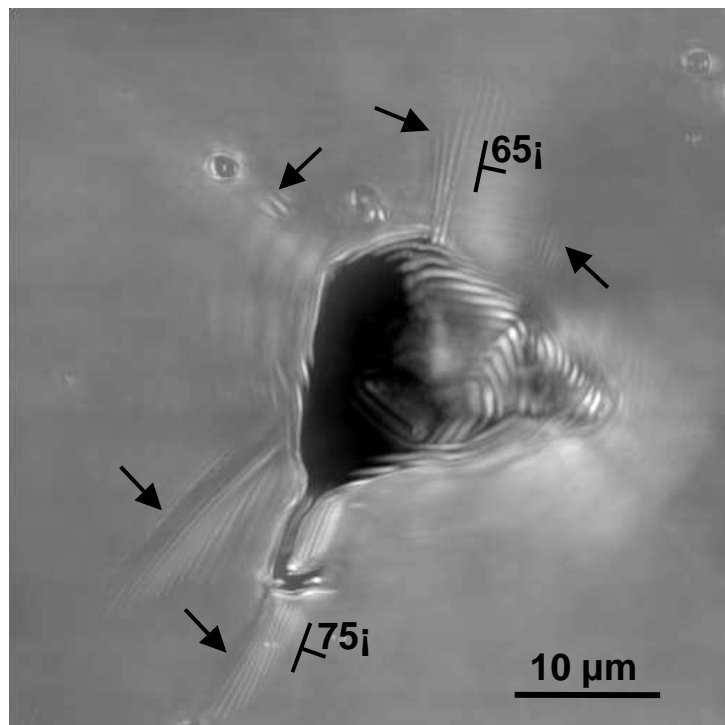


Figure 2: Decrepitated inclusion observed by transmission in confocal scanning laser microscopy as a stack of 2D images. Voxel size:  $x=y=0.098\ \mu\text{m}$ ,  $z=1.5\ \mu\text{m}$ . The arrows show the microcracks created by decrepitation, slopes are calculated by reference to the plane of the quartz section.

Low salinity fluids were chosen to avoid precipitation of residual salt after decrepitation. However, quartz sample was also rinsed several times with pure water in ultrasonic tanks

and/or autoclaves at low temperature and high pressure. High pressures (>100 bar) are required to force water penetration into the decrepitated inclusions and cracks, low temperature to avoid healing of microcracks and inclusion formation. The quartz sections with empty inclusions were then put into gold capsules with reactants (brine + cement + steel). Cement is a powder of hydrothermal cement, hardened at 140°C and 210 bar, composed of calcium silicate hydrates at more than 80 vol%. Steel is iron-rich with 98 mole% of metallic iron. Aqueous solution is a NaCl 2.5M brine. Acid gases are composed of a mixture of CO<sub>2</sub> (34 mole%) and H<sub>2</sub>S (66 mole%). The mass gas/water ratio (G/W) is 3 and the mass water/cement ratio is equal to 0.3. G/W of 3 corresponds to 54 mol/l of H<sub>2</sub>S and 27 mol/l of CO<sub>2</sub>. Such concentrations insure gas excess and then diphasic fluids for all the experiment duration (15 days).

A gas loading device has been specifically designed to accurately fill the microreactors (i.e. gold capsules) with precise quantity of gaseous reactants (Jacquemet *et al.*, 2005). Quartz sample was put inside the gold microreactors with fluids, salts ± solids (i.e. cement, steel or rock). High gas concentrations (H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>) were reached safely.

Experiments were conducted in batch type microreactors constituted by flexible sealed gold capsules. Gold is chemically inert, easily malleable and good heat conductor; it does not influence the investigated system and it permits a good transmission of total pressure and temperature. Volumes about 2 cm<sup>3</sup> were used to limit the risk linked to H<sub>2</sub>S toxicity.

Capsules containing reactants were introduced into 100 cc hydraulic pressure vessels manufactured by *Autoclave Engineer* (division of *Snap-tite Inc.*). The autoclave is pressurised by a high-pressure hydraulic pump. The P-T limit conditions are 990 bar and 450°C. A pressure gauge was employed for control and measurement of pressure. The autoclave was placed in a regulated furnace. A thermocouple was used to control the temperature in the vicinity of capsules.

The capsules were placed inside the autoclave and heated to 200°C at 500 bar for 15 days. At the end of the experiment, the quartz sections were recovered and polished for analysis. The gas loading device is also used at the end of experiment to collect residual gases, to establish mass balance and to quantify rates of gas consumption.

Microthermometry is applied for  $T_h$  and  $T_m$  measurements and for control of the nature and number of fluid phases into the inclusions. Raman is the best technique to determine chemical composition of the fluid phases at room conditions as at experimental conditions by the combined use of a microthermometric stage. The spot size and the use of a confocal pinhole restrict the analysed area to around 1  $\mu\text{m}$ , giving a very good spatial resolution to this technique. Photomicrographs of quartz are taken before and after experiments.

## **ANALYTICAL TECHNIQUES**

Microthermometric measurements were obtained using a Linkam heating and freezing stage adapted to an Olympus microscope equipped with x50 and x80 long working distance objectives. This equipment permits the optical detection of phase transition inside fluid inclusions from the temperature of liquid nitrogen up to 600°C. The measurements of the eutectic and melting temperatures give strong indications about the ionic nature and salt concentration into the aqueous liquid phase. The homogenization temperatures correspond to the minimum trapping temperatures of the fluid, it is located at the intersect of the isochore (iso-density curve) and the bubble point curve of the brine-gas system in a P-T diagram. As inclusions are microcavities with constant volume, the P-T conditions into the inclusion follows an isochore passing through the P-T experiment conditions. By consequence, at 200°C, the internal pressure of the inclusion will be 500 bar.

The Raman microprobe is a Labram type (@Jobin-Yvon) with an @Edge filter and with a CCD detector cooled at -30°C. The exciting radiation at 514.532 nm is provided by an Ar<sup>+</sup>

laser (type 2020, @Spectraphysics). Two gratings of 600 and 1800 grooves per mm are chosen to combine good spectral resolution and convenient spectral window. The spectral resolution is around  $2\text{ cm}^{-1}$  for the 1800 grating used for quantification. The Raman spectra are collected between  $100$  and  $4500\text{ cm}^{-1}$  to detect and quantify gaseous and aqueous species trapped in fluid inclusions. Concentration of sulphur aqueous species and pH are measured following the procedure described by Jacquemet *et al.* (in prep.). Gas molar fractions of the vapour phase are determined after Dubessy *et al.* (1989). The spot size around  $1\text{ }\mu\text{m}$  allows focusing the laser into the different fluid phases; the use of an adequate confocal hole restricts the contribution of surrounding phases.

Raman spectroscopy allows detection of  $\text{CO}_2$  at  $1285$  and  $1388\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  at  $1017\text{ cm}^{-1}$  and  $1360\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CO}$  at  $2143\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{HS}^-$  at  $2574\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  around  $2600\text{ cm}^{-1}$ , methane around  $2910\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  at  $4155\text{ cm}^{-1}$  and the broad band corresponding to the stretching vibrations of water between  $3000$  and  $3500\text{ cm}^{-1}$  (Dubessy *et al.*, 1989). Water bending vibration is located around  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Raman spectroscopy is also used to determine the chlorinity of the aqueous solution by the water band shape analysis (Dubessy *et al.*, 2002). Raman molecular spectroscopy is well adapted for speciation and is sensitive to molecular environment: for instance, the interactions between hydrogen sulfide and aqueous solutions can be marked by the presence of dissolved sulphur species ( $\text{HS}^-$  or  $\text{H}_2\text{S}$  detected at  $2574\text{ cm}^{-1}$   $2590\text{ cm}^{-1}$  respectively).  $\text{H}_2\text{S}$  in the gaseous state is detected at  $2611\text{ cm}^{-1}$ . This technique is really efficient to determine redox potentials or the pH by the measurement of the quantitative ratios of the aqueous species ( $\text{H}_2\text{S}/\text{HSO}_4^-$  or  $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$  for examples). A Linkam stage is fixed on the microscope of the Raman microprobe to make measurements at variable temperature.

## RESULTS

The procedure previously described has been applied to acid gas sequestration experiments in order to characterise cement-water-gas interactions at 120 and 200°C at 500 bar. The goal of this study is to determine the well cement ageing in the case of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage (Jacquemet *et al.*, 2005). Only one type of experiments (200°C and 500 bar) is presented in this paper in order to show the potential of the procedure of micro-sampling by synthetic inclusions. It concerns the ageing of cement and steel, representing well materials, in contact with acid gases. Different types of inclusions have been observed and analysed: one-, two- and three-phase inclusions at room conditions (Table 1).

Table 1: Dissolved sulphur species measured by Raman spectroscopy in synthetic inclusions created in the following conditions: T=200°C, P=500 bar, G/W=3, NaCl 2.5M brine, gas mixture: 66 mole% H<sub>2</sub>S and 34 mole% CO<sub>2</sub>. L: liquid, V: vapour.

Inclusion	Number of phases at 25°C	S (mol/l)	Bulk Th (°C)	pH (200°C)
1	2 (L+V)	1.7	194	5.7
2	2 (L+V)	1.0	176	6.0
3	3 (L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +V)	5.6	-	7.0
4	2 (L+V)	0.8	206	6.1
5	3 (L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> +V)	3.6	-	5.4
6	2 (L+V)	1.8	187	6.0
7	1 (L)	1.4	-	7.5
8	2 (L+V)	1.7	194	6.3
9	2 (L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> )	6.1	-	>7.5

Figure 3 shows three different synthetic inclusions (3, 8 and 9 in Table 1) trapped at 200°C and 500 bar. At room conditions (25°C), the inclusions are two and three phase. Inclusion 8 is

filled with liquid + vapour and the inclusion becomes one-phase (liquid) at the experiment temperature (200°C). The bulk homogenisation temperature ( $T_h$ ) of this type of two-phase inclusions occurs between 176 and 206°C (Table 1). Inclusion 9 is filled with two liquids at room conditions (liquid 1 + liquid 2) and liquid 1 becomes vapour at 96°C, and remains vapour till 200°C. No bulk homogenisation is observed at 200°C. The thermal behaviour of inclusion 9 is clearly metastable because sometimes, after a heating run, the inclusion appears to be three-phase returning to room conditions. Inclusion 3 is filled with two liquids (L1 and L2) and one vapour at room conditions. It shows a first homogenisation (Vapour + Liquid 1 → Vapour) at 78°C and bulk homogenisation is far to be reached at experiment temperature (200°C). These microthermometric results indicate that the fluid is homogeneous (monophasic) into the two-phase inclusions 8 and heterogeneous (diphasic) into the two- and three-phase inclusions 9 and 3 at experiment P-T conditions. The fluid phase into the microreactor at 200°C and 500 bar is a diphasic fluid with dispersed gas bubbles as Champaign in glass.

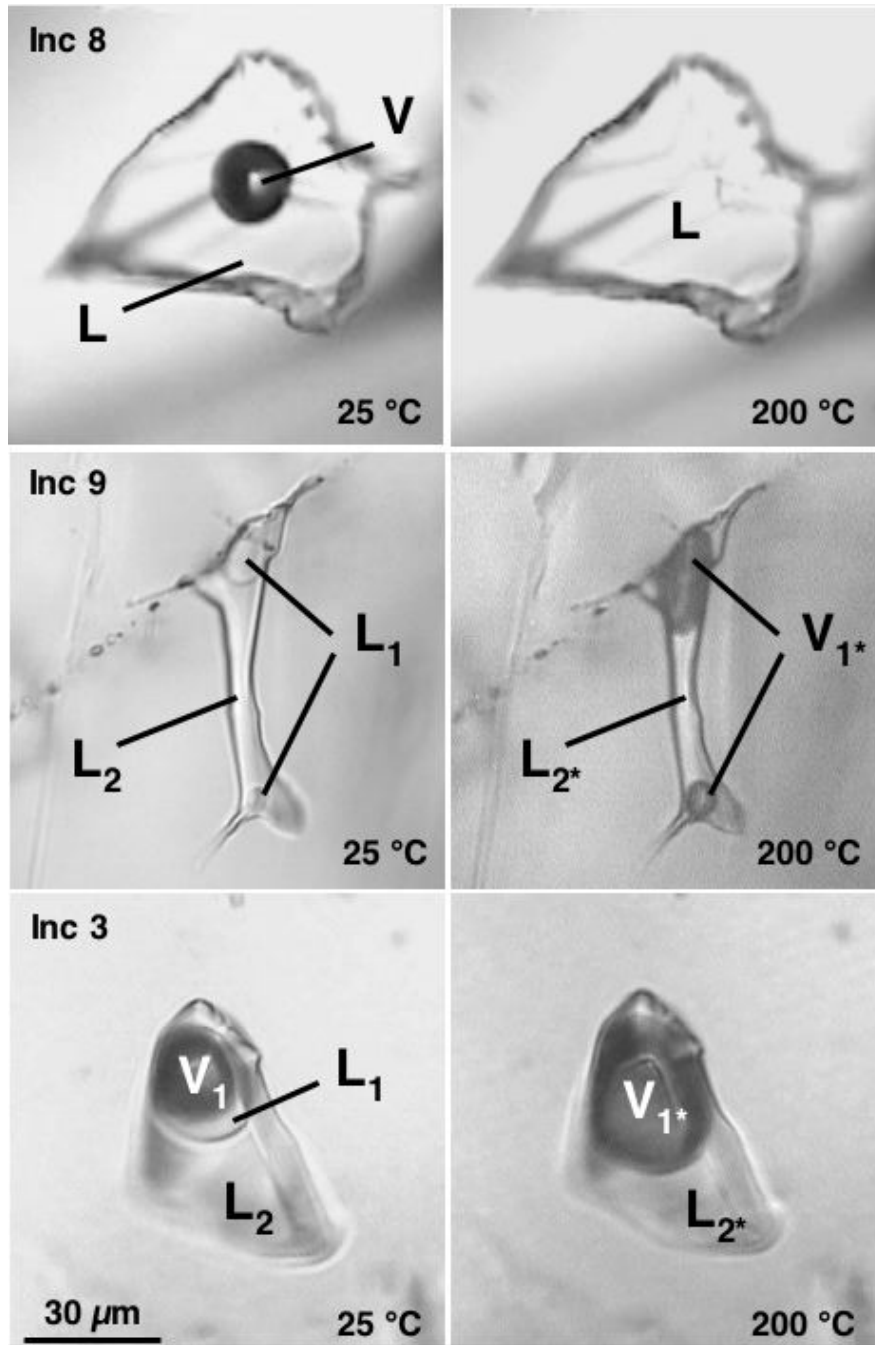


Figure 3: Three synthetic inclusions (see Table 1) created at 200°C and 500 bar in quartz with initial Gas/Water (G/W) mass ratio of 3, observed by microthermometry at room conditions (25°C) and experiment conditions (200°C). L: liquid, V: vapour.

The inclusions have been analysed by Raman microspectrometry. The spectra presented in the Figure 4 and 5 correspond to inclusion 3 of Table 1 created at 200°C and 500 bar with a G/W ratio of 3. Three phases are detected at room conditions: a vapour phase and two non-miscible

liquid phases (L1 and L2). L1 wets the gas bubble whereas L2 wets the wall of the inclusions. Raman analyses have been made focusing the laser beam into the three different phases and the corresponding spectra are shown in the Figure 4.

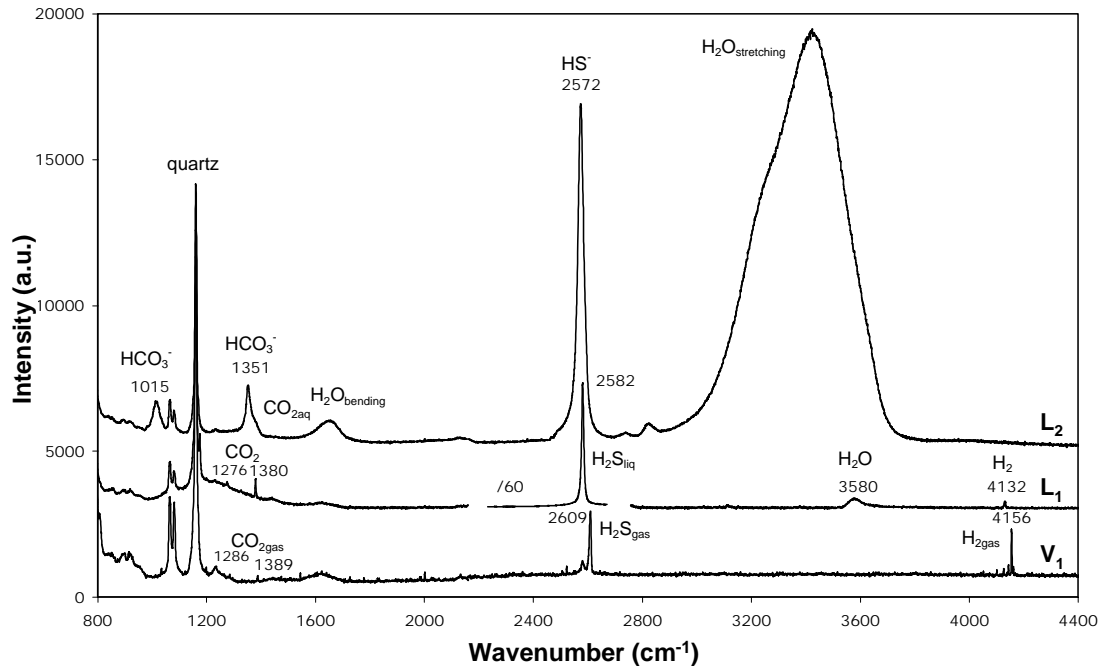


Figure 4: Raman spectra recorded into the gas, liquid 1 and liquid 2 phases of the synthetic inclusion n°3 of Figure 3 at room conditions. Incident laser radiation at 514 nm. The H<sub>2</sub>S liquid intensity band has been artificially divided by 60.

The spectrum of liquid 2 shows the presence of HS<sup>-</sup> at 2572 cm<sup>-1</sup>, of liquid water at 1650 cm<sup>-1</sup> and between 3000 and 3700 cm<sup>-1</sup>, and of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> at 1015 and 1351 cm<sup>-1</sup>. The presence of aqueous CO<sub>2</sub> is suspected by the presence of a shoulder at around 1380 cm<sup>-1</sup> on the foot of the HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> peak. Residual peaks of quartz are not totally rejected by the use of the confocal pinhole. The spectrum of liquid 1 is marked by an intense peak at 2582 cm<sup>-1</sup> assigned to liquid H<sub>2</sub>S, two small peaks of CO<sub>2</sub> at 1276 and 1380 cm<sup>-1</sup>, a weak contribution of H<sub>2</sub> at 4132 cm<sup>-1</sup> and the presence of water is detected by a small peak at 3580 cm<sup>-1</sup>, very different than the



liquid water band described for liquid 2. The spectrum of the vapour phase shows the presence of gaseous  $\text{H}_2\text{S}$  at  $2609\text{ cm}^{-1}$  with a shoulder at  $2582\text{ cm}^{-1}$  that is assigned to the contribution of the surrounding liquid  $\text{H}_2\text{S}$  that is not totally rejected by the confocal pinhole. The doublet at  $1286$  and  $1389\text{ cm}^{-1}$  marks the presence of gaseous  $\text{CO}_2$ .  $\text{H}_2$  is detected by its characteristic spectrum centred at  $4156\text{ cm}^{-1}$ . It can be concluded that the liquid 2 corresponds to liquid water with high  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  content in the form of  $\text{HS}^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  species respectively, indicators of high pH ( $> 8$  at  $25^\circ\text{C}$ ). Sulphur content of water is estimated around  $4.5\text{ mol/l}$ . Salinity of water is estimated around  $1.7\text{ molal}$ . Liquid 1 is a  $\text{H}_2\text{S}$  dominant liquid phase with dissolved  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  and water. The vapour phase is composed by a gas mixture dominated by  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{H}_2$ ;  $\text{CO}_2$  concentration is lower than  $10\text{ mole}\%$  (Table 2). The  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  molar ratio is 6.

Table 2: Gas compositions determined by Raman microspectrometry of the initial gas mixture and of gaseous and aqueous liquid phases of the inclusion n°3 synthesised at 200°C, 500 bar, G/W=3 corresponding to Figure 3. Salinity of the aqueous liquid phase is determined by Raman (Dubessy *et al.*, 2002). nd: not determined (below the detection limit).

	Gas phase		Aqueous solution	
	Composition	H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> molar	NaCl m	H <sub>2</sub> S (mol/l)
initial	X <sub>H<sub>2</sub>S</sub> = 0.66	1.9	2.5	0
	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.34			
	X <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0			
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0			
25°C	X <sub>H<sub>2</sub>S</sub> = 0.56	6.0	1.7	4.5
	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.09			
	X <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.35			
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = nd			
200°C	X <sub>H<sub>2</sub>S</sub> = 0.53	1.4	1.7	5.6
	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0.38			
	X <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.04			
	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.05			

Raman spectrum recorded at experiment conditions (200°C and 500 bar) is presented in the Figure 5. The liquid L<sub>2</sub>\* phase is marked by water stretching and bending bands and the presence of a sharp peak of HS<sup>-</sup> at 2571 cm<sup>-1</sup>. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> is detected at 1351 cm<sup>-1</sup> and a shoulder at 1383 cm<sup>-1</sup> is assigned to the presence of aqueous CO<sub>2</sub> species. The H<sub>2</sub>S concentration is estimated to be 5.6 mol/l and the salinity is considered to be equal to the salinity of the aqueous phase measured at room conditions (Table 2). The Raman spectrum of the vapour V<sub>1</sub>\* phase shows the presence of the CO<sub>2</sub> doublet at 1283 and 1386 cm<sup>-1</sup>, of H<sub>2</sub>S at 2603 cm<sup>-1</sup>, of water at 3640 cm<sup>-1</sup> and of hydrogen at 4153 cm<sup>-1</sup>. H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> are the dominant

constituents with a  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  mole ratio of 1.4.  $\text{H}_2$  and water contents are estimated to be 4 and 5 mole% respectively (Table 2).

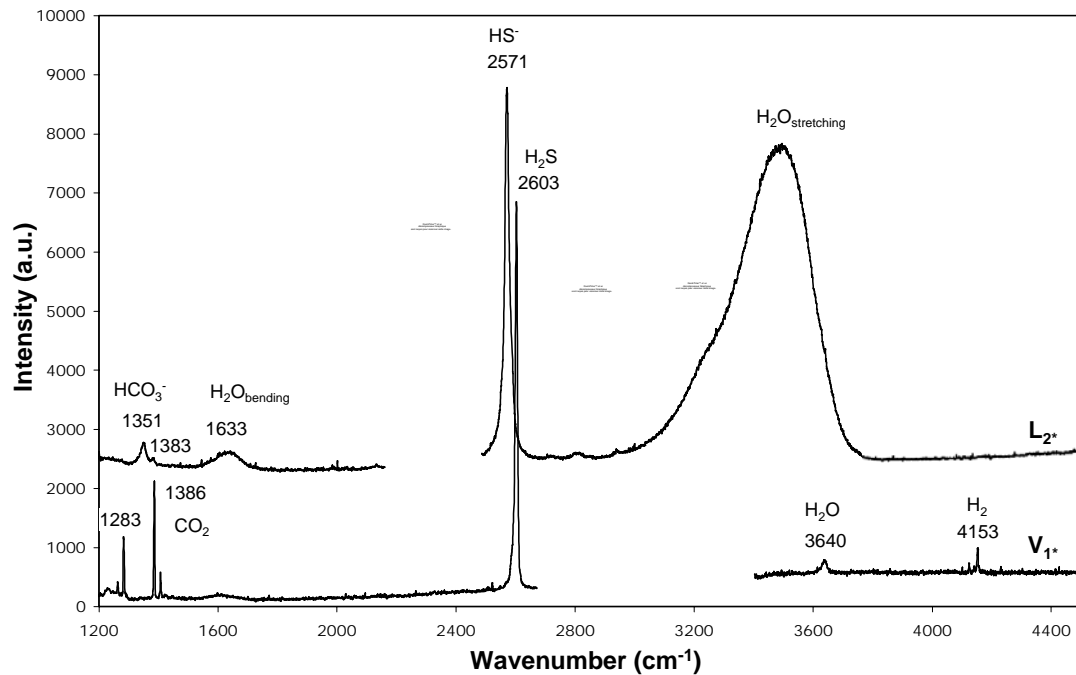


Figure 5: Raman spectra recorded into the gas and liquid phases of the synthetic inclusion n°3 of Figure 3 at 200°C. Incident laser radiation at 514 nm. The composition of the liquid phase of inclusion 11, essentially marked by the presence of  $\text{HS}^-$ , is unchanged at 200°C. The analysis of the gas phase at room conditions does not show any  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2$  contribution, detectable by Raman spectroscopy.

## DISCUSSION

The results show that fluid inclusions act as micro-samplers of highly corrosive fluids used to check well material ageing at high T and P conditions. This technique has several advantages compared to fluid sampling from batch reactor during experiment: (1) it drastically decreases the human risk, (2) it avoids temperature and pressure gradients created by the aperture of valves, (3) it does not modify the fluid-rock ratio into the autoclave, (4) it allows the analysis

of the fluids at experimental P-T conditions by the use of microthermometric stages, (5) it gives information about the state of the fluids in contact with the solids.

The results show great variations of sulphur content from one inclusion to another in a single experiment (Table 1). The presence of inclusions with different fluid chemistry is due to the evolution of the water chemistry with time (presuming that no post-trapping leakage or reequilibration processes have occurred). The kinetic reactions of cement ageing in presence of brine and acid gases impose an evolution of the chemistry of the fluid phase with time at the scale of the experiment. By consequence, chemical variations of the fluid inclusions correspond to different timing of fluid trapping. It should exist a relation between chemistry and time, taking into account geometry, kinetic reactions and mass transfer into the microreactor. The complexity of the system does not allow to determine absolute time of fluid trapping into the inclusions. However, the fluid phase (brine with tiny gas bubbles) wetting the quartz section, surrounded by cement powder, should be enriched in sulphur species ( $\text{HS}^-$ ) with time, taking into account diffusive coefficients of gas into brine, cement powder and quartz fracture network. By consequence, the following chronology of inclusion formation can be proposed from the results of table 1: 4-2-7-1-8-6-5-3-9. Inclusions have probably formed from the first days of experiment by comparison with the times determined by Teinturier and Pironon (2003) for inclusions formed in microcracks in fluorite and quartz crystals.

Synthetic inclusions have chemical compositions that are different than the initial composition of the fluid: this is due to the fluid-solid chemical interaction into the microreactor. The presence of hydrogen results of the low Eh conditions induced by the presence of steel (i.e.  $\text{Fe}^0$ ). Steel acts as a reducing agent and produces water dissociation.  $\text{H}_2$  is detected in the gas phase at 25 and 200°C and in the liquid  $\text{H}_2\text{S}$  phase at 25°C. No  $\text{H}_2$  is

detected in experiments without steel.  $\text{HS}^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  are markers of high pH and result from the buffer effect of cement.

The Raman spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  in the vapour phase of inclusion 3 at  $200^\circ\text{C}$  is characteristic of gaseous species; it shows a slight decrease in wavenumbers compared to the spectrum recorded at room conditions ( $2603$  against  $2609\text{ cm}^{-1}$ ). The vapour phase observed at  $200^\circ\text{C}$  and  $500\text{ bar}$  in inclusion 3 can be considered to be supercritical, because the experiment conditions are clearly higher to the critical P and T of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  that are  $73.8\text{ bar}$  and  $31^\circ\text{C}$  and  $89.4\text{ bar}$  and  $100^\circ\text{C}$  respectively. The presence of water vapour is clearly established at  $200^\circ\text{C}$  into the vapour phase, whereas dissolved water into liquid  $\text{H}_2\text{S}$  phase is observed in L1 phase of inclusion 3 at room conditions.

Different types of inclusion (one-, two- and three-phase) have been observed in quartz, sometimes in the same quartz fracture. One-phase inclusions are probably metastable inclusions. It can be noticed that inclusions with high  $\text{HS}^-$  content have singular behaviours with temperature: bulk Th of two-phase inclusions are not always reproducible during successive measurements. Sometimes the measured temperature is higher and sometimes lower than the first homogenisation temperature measurement with a temperature variation that can reach  $10^\circ\text{C}$ . The homogenisation temperatures given in Table 1 correspond to mean temperatures calculated after three or four successive Th acquisitions. This behaviour, never described in literature, could be attributed to specific formation volume factor of sulphur-rich solutions or to metastable chemical equilibrium between gas and liquid. This last hypothesis could be confirmed by the detection of vapour phases free of gas species in the two-phase inclusions and by the metastability of the two-phase liquid inclusion (n°9). A gas phase can be present at room conditions a long time (several hours) after heating before to condense into liquid. Formation volume factors of sulphur-rich brines are not well known; data about PVT

properties of such solutions are still very rare and do not cover our P-T conditions of experiment.

The measurements (Table 1) of the two-phase inclusions are located around the experiment temperature. In the case of liquid phase trapping in an autoclave with co-existing liquid and vapour,  $T_h$  should be equal to the experiment temperature and the homogenisation P-T conditions should be located onto the bubble point curve. The lowest  $T_h$  values are probably the result of disequilibrium between liquid and gaseous phases into the microreactor with a liquid phase that was not sulphur saturated at the time of trapping. The hypothesis of an early trapping before the autoclave reached 200°C can also be invoked even if the experiment temperature is rapidly attained, in a couple of hours. The presence of two-phase inclusions at 200°C (i.e.  $(L_1+L_2+V)$  and  $(L_1+L_2)$  inclusions at 25°C) with different phase volume ratios confirms the microreactor was filled with a diphasic fluid (gas + aqueous liquid) at P-T conditions of experiment. Like in nature, the heterogeneous trapping leads to strong variations of the vapour/liquid ratio in inclusions.

Table 2 shows chemical variations in terms of gas phase and aqueous solution between initial fluid composition and fluid at run conditions, and for a single inclusion (n°3) with temperature. The gas or supercritical phase at experimental condition is enriched in hydrogen and water vapour and has a lower  $H_2S/CO_2$  molar ratio than the initial gas mixture put into the microreactor. The origin of  $H_2$  has been previously discussed but the presence of water is due to the hydration of the dry gas mixture in contact with brine. Such hydration should occur in the case of an acid gas storage in deep geological reservoir due to the mixing of a dry gas with the formation waters. The decrease of the  $H_2S/CO_2$  molar ratio is due to the great affinity of hydrogen sulphide species for water.

When the temperature of the inclusion decreases from 200 to 25°C, a  $H_2S$  liquid phase exsolves and then the sulphur content of the aqueous phase decreases. Finally the gas phase at

equilibrium with the liquid H<sub>2</sub>S and aqueous liquid phases is CO<sub>2</sub> depleted (H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> ratio is three times higher than the initial ratio) and H<sub>2</sub>-rich. Water vapour is not detected (below the detection limit of Raman). The salinity of the aqueous solution of the inclusion 3 (1.7 m NaCl), which is lower than the initial salinity of the brine (2.5 m NaCl), is probably reduced by the dehydration of calcium silicate hydrates present in the cement during the experiment.

These first results acquired on synthetic inclusions open new perspectives in the case of acid gas geological sequestration. They should allow to determine solubility constants of gas in formation waters, of water in gas at high P-T conditions, of water, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in liquid H<sub>2</sub>S. Synthetic inclusions are efficient tools to predict the state of the fluid in deep geological formations and the speciation of gases dissolved in brines. The chemical variations of fluids are very informative and can be related to the combined effects of heterogeneous trapping of diphasic fluids and of kinetics of cement reactivity.

## CONCLUSION

Decrepitated natural inclusions in quartz have been used to trap acid fluids (H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O±salts) in microreactors at temperature and pressure of 200°C and 500 bar. Due to the thin aperture of the microcracks created during decrepitation, the healing and the trapping of fluid in quartz becomes easier even at low temperature (<200°C). The procedure has several advantages: 1) it requires very low quantities of fluid and can be used in poor-water environments, 2) it is well adapted to manipulation of toxic fluids at high temperature and pressure, 3) it allows to visualise the state of the fluid at P-T conditions of experiments and to characterise the chemistry of the different fluid phases. The use of molecular Raman microspectrometry permits an exhaustive description of the chemical species dissolved in water, and leads to the pH determination through HS<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>S and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>2</sub> equilibria. The

calibrations of dissolved carbon species ( $\text{CO}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{COS}$ ) in water or  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in liquid  $\text{H}_2\text{S}$  are in progress.

The use of natural decrepitated inclusion as microsamplers of aqueous solutions increases the field of applications of synthetic inclusions in sub-surface conditions. Several important data applicable to acid gas storage can be summarised from the use of synthetic inclusions:

- The fluid is diphasic at the P-T-X conditions of experiment,
- High aqueous sulphur content is estimated at P-T conditions of experiment, around 6 mol/l of brine,
- The dominant aqueous species for  $\text{H}_2\text{S}$  is  $\text{HS}^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  for  $\text{CO}_2$ ,
- High pH is imposed by the pH buffer effect of cement,
- The critical gas mixture ( $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) at equilibrium with brine (equivalent to formation water) is enriched in gaseous water (around 5 mole%),
- The  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  molar ratio of the critical gas mixture at 200°C and 500 bar at equilibrium with brine, cement and steel is lower to the  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  molar ratio of the injected gas mixture,
- Steel is corroded and produces  $\text{H}_2$  that can reach a molar content of 4% of the critical gas phase in inclusion at 200°C,
- Salinity variations of brine are probably caused by cement dehydration at high P-T conditions.

This procedure of fluid micro-sampling gives an efficient tool to determine solubility data of aqueous chemical species useful for geochemical and thermodynamic models in the conditions that should occurred in natural acid gas storage reservoirs.



## **Acknowledgements**

The authors wish to thank Total for its financial support (mitigation of residual gases program) and A. Rouillier (UMR G2R, Nancy) for his help during HT-HP experiments.

## REFERENCES

Bachu, S. (2000) Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management* 41, 953-970.

Bachu, S. (2002) Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. *Energy Conversion and Management* 43, 87-102.

Bakker, R.J., Jansen, J.B.H., 1990. Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations. *Nature* 345, 58-60.

Bakker, R.J., Jansen, J.B.H., 1991. Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O inclusions in natural quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2215-2230.

Bodnar, R.J., Sterner, S.M., 1987. Synthetic fluid inclusions. In : *Hydrothermal experimental techniques* (eds. G.C. Ulmer, H.L. Barnes), John Wiley & sons, New-York, 423-457.

Boullier, A.M., Michot, G., Pêcher. A., Barrès, O., 1989. Diffusion and plastic deformation around fluid inclusions in synthetic quartz. In: Bridgwater D (ed) *Fluid movements ± element transport and the composition of the deep crust*. (NATO ASI Series, 281) Kluwer, Dordrecht, 345-360.

Brodholt, J.P., Wood, B.J., 1994. Measurements of the PVT properties of water to 25 kbars and 1600°C from synthetic fluid inclusions in corundum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (9), 2143-2148.

Bruant, R. G. J., Guswa, A. J., Celia, M. A., and Peters, C. A. (2002) Safe storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers. *Environmental Science & Technology* 36(11), 241 A-245 A.

Davison, J., Freund, P., and Smith, A. (2001). Putting carbon back into the ground. IEA Greenhouse Gas R&D Programme report. 27 pages <http://www.ieagreen.org.uk/putcback.pdf>

Dubessy, J., Poty, B., Ramboz, C., 1989. Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy* 1, 517-534.

Dubessy, J., Guillaume, D., Buschaert, S., Fabre, C., Pironon J., 2000. Production of synthetic fluid inclusions in the H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-NaCl system using laser-ablation in fluorite and quartz. *European Journal of Mineralogy* 12, 1083-1091.

Dubessy, J., Buschaert, S., Lamb, W., Pironon, J., 2001. Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins. *Chemical Geology* 173, 193-205.

Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M.C., Rull, F., 2002. Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy* 56, 99-106.

Feugier, A. (2002) Une réponse à l'effet de serre: la séquestration du CO<sub>2</sub>. *Lettre de la direction générale de l'énergie et des matières premières* 20, 3-8.

Guillaume, D., Teinturier, S., Dubessy, J., and Pironon, J. (2003) Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H<sub>2</sub>O-NaCl-CH<sub>4</sub> fluid inclusions. *Chemical Geology* 194, 41-49.

Hall, D.L., Sterner, S.M., 1995. Experimental diffusion of hydrogen into synthetic fluid inclusions in quartz. *Journal of Metamorphic Geology* 13 (3), 345-355.

Hollister, L.S., 1990. Enrichment of CO<sub>2</sub> in fluid inclusions in quartz by removal of H<sub>2</sub>O during crystal-plastic deformation. *Journal of Structural Geology* 12, 895-901.

Jacquemet, N., Pironon, J., Caroli, E., 2005. A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> geological storage. Application to well cement aging *Oil and gas science & technology. Rev. IFP* 60, 193-206.

Jacquemet, N., Lhomme, T., Pironon, J., (in prep) Calibration of Raman spectrometer for quantitative analysis of Ph and sulphur concentration. Application to fluid inclusions and geological gas sequestration. *Applied Spectroscopy*.

Lamb, W.M., Mcshane, C.J., Popp, R.K., 2002. Phase relations in the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl system at 2 kbar, 300 to 600°C as determined using synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (22), 3971-3986.

Pêcher, A., 1981. Experimental decrepitation and re-equilibration of fluid inclusions in synthetic quartz. *Tectonophysics* 78, 567-583.

Reeve, D. A. (2001). Le captage et le stockage des émissions de dioxyde de carbone. Un outil précieux pour le Canada dans le contexte du Protocole de Kyoto. Rapport du bureau de recherche et de développement énergétiques, ressources naturelles Canada. 20 pages.  
<http://www2.nrcan.gc.ca/es/oerd/CMFiles/kyotoFrench225LOU-1022002-9476.pdf>

Sawaki, T., Sasada, M., Sasaki, M., Tsukimura, K., Hyodo, M., Okabe, T., Uchida, T., Yagi, M., 1997. Synthetic fluid inclusion logging to measure temperatures and sample fluids in the Kakkonda geothermal field, Japan. *Geothermics* 26, 281-303.

Schmidt, C., Bodnar, R.J., 2000. Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> at elevated temperatures, pressures, and salinities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3853-3869.

Sekine, K., Bignall, G., Tsuchiya, N., 2004. Application of synthetic fluid inclusions to simultaneous temperature-pressure logging in high temperature (sub- to supercritical) geothermal systems. *Geothermics* 33, 775-793.

Teinturier, S., Pironon, J., 2003. Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth formation rates. *American Mineralogist* 88, 1204-1208.

Vityk, M., Bodnar, R.J., Doukhan, J.C., 2000. Synthetic fluid inclusions. XV. TEM investigation of plastic flow associated with reequilibration of fluid inclusions in natural quartz. *Contrib Mineral Petrol* 139, 285-297.

Zhang, Y.G., Frantz, J.D., 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* 64, 335-350.

## 2.2.2.2 Calibrage de l'analyse du sulfure d'hydrogène dissous en phase aqueuse

### 2.2.2.2.1 Introduction

Le soufre inorganique dans les eaux de formations géologiques s'exprime sous la forme d'espèces oxydées  $\text{SO}_4^{2-}$  majoritairement ou  $\text{SO}_3^{2-}$  instable à l'air. Les espèces réduites des environnements superficiels (eaux de drainage agricoles ou minières) se rencontrent sous la forme  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Dans les aquifères profonds et les réservoirs d'hydrocarbures, le soufre inorganique se rencontre essentiellement sous les formes  $\text{HS}^-$  et  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ . En milieu basique, le sulfure d'hydrogène se dissocie dans l'eau et au-delà de  $\text{pH}=7$  c'est l'espèce  $\text{HS}^-$  qui est l'espèce dominante. En pH acide, l'espèce dominante du sulfure d'hydrogène est l'espèce  $\text{H}_2\text{S}$  aqueuse ( $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ ) (Figure 1).

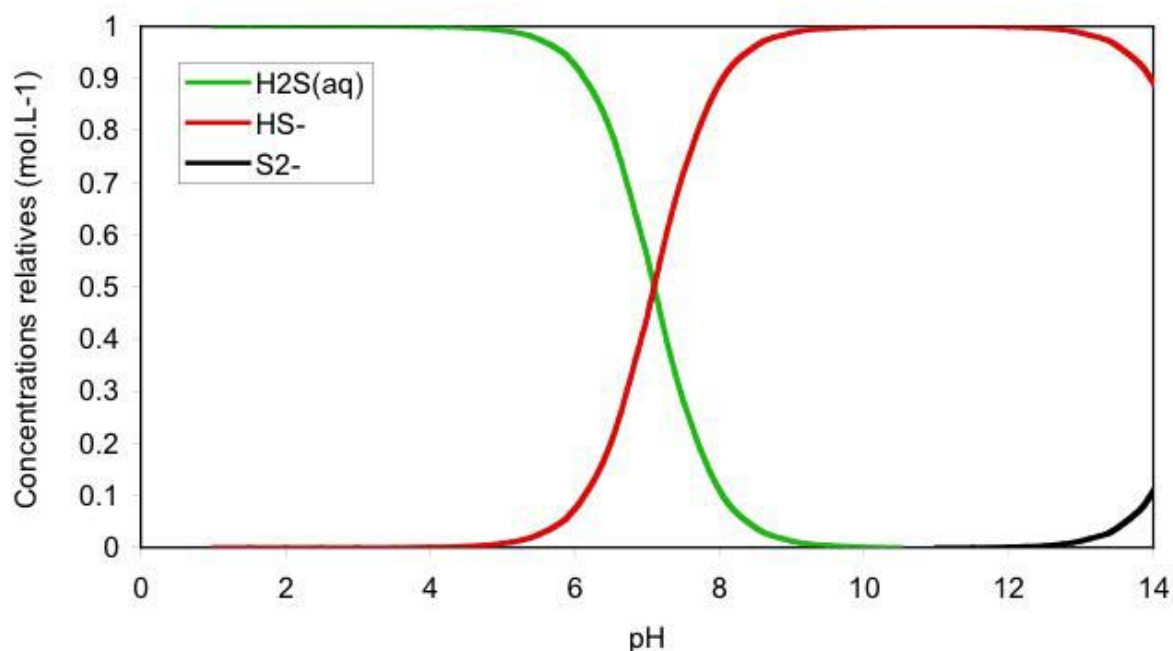


Figure 1. Diagramme de stabilité des espèces dissoutes du du soufre dans à 25°C.

L'espèce  $\text{S}^-$  n'est stable qu'à pH très basique et ne sera pas rencontrée lors de notre étude ; elle n'a pas été prise en compte dans la démarche de calibrage.

L'analyse du soufre total dissous en solution aqueuse est obtenue par ICP-AES, considérant la totalité du soufre présent sous la forme de sulfates (Meyer et Keliher, 1992). La mesure conventionnelle des sulfures dissous est réalisée par colorimétrie par réaction du  $\text{S}^{2-}$  avec du chlorure ferrique et de l'oxalate de diméthyl-p-phénylène diamine pour former du bleu de

méthylène. L'absorbance à 664 nm du complexe bleu ainsi formé est proportionnelle à la concentration des sulfures présents (Standard Method for the Evaluation of Water and Wastewater). D'autres méthodes potentiométriques (électrodes à sulfures) ont été développées pour l'analyse de  $S^{2-}$ ,  $S^0$  et  $SO_4^-$  dissous par titration à l'aide de  $Cd^{2+}$  ou  $Pb^{2+}$  (Mor *et al.*, 1975, Rozan *et al.*, 2000). Cependant ces méthodes ne sont pas adaptées à l'analyse des faibles quantités de fluide piégées dans les inclusions issues de nos expérimentations.

Nous avons donc choisi de développer la mesure du sulfure d'hydrogène dissous en solution aqueuse par spectrométrie Raman, seule technique non destructive adaptée pour l'analyse ponctuelle de fluides piégés en inclusions fluides, à l'échelle du micromètre. Cette technique moléculaire possède un avantage fondamental qui est de pouvoir différencier les espèces du soufre en solution. L'estimation du sulfure d'hydrogène dissous dans les fluides des expériences menées à 120 et 200°C et à 500 bar est donc une étape essentielle pour la caractérisation des systèmes fluides-solides à l'équilibre ainsi que pour la modélisation des interactions fluides-roches à haute température et haute pression.

Outre la présence des espèces soufrées dissoutes, le calibrage de la mesure du sulfure d'hydrogène dissous doit prendre en compte l'effet des sels dissous dans l'eau ainsi que l'effet de la température. Guillaume *et al.* (2003) ont montré que la mesure du méthane dissous dans l'eau était dépendante de la salinité et que l'interprétation des données Raman répondait à l'équation suivante :

$$mCH_4 = [I(CH_4)/I(H_2O)] \times [72 - 35 \exp(-1.1 mNaCl)] \quad (1)$$

où  $mCH_4$  est la molalité en méthane dissous

$I(CH_4)$  et  $I(H_2O)$  les intensités intégrées des bandes Raman du méthane et de l'eau

$mNaCl$  la molalité en chlorure de sodium

Pironon *et al.* ont montré que l'effet de température était important sur la mesure du rapport des intensités intégrées ; pour une concentration constante en méthane, le rapport  $I(CH_4)/I(H_2O)$  croît avec la température avec un palier entre 100 et 150°C où il demeure constant.

Le but de cette étude a été de mettre au point le calibrage de la spectrométrie Raman pour l'analyse du sulfure d'hydrogène dissous en prenant en compte les effets de sel et de température. Pour cela il a été nécessaire de réaliser des standards sous la forme de solutions à salinité et pH contrôlés et sous la forme d'inclusions fluides de références.



## 2.2.2.2.2 Procédures

### 2.2.2.2.1 Equipement et acquisition des données

Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre Labram (Horiba-Jobin-Yvon) couplé à un microscope Olympus. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un objectif x80 dans l'air. La radiation laser utilisée est fournie par un laser à argon ionisé à 514.5 nm (Spectraphysics, type 2020). Elle est rejetée à l'entrée du spectrographe par l'intermédiaire d'un filtre edge. Un trou confocal ajustable permet le contrôle de la résolution spatiale du point d'analyse. Un réseau à 1800 traits a été utilisé afin de combiner une bonne résolution spectrale (environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) et une fenêtre spectrale convenant à la détection simultanée du sulfure d'hydrogène (entre  $2550$  et  $2600 \text{ cm}^{-1}$ ) et de l'eau (entre  $3000$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$ ). Les mesures Raman en température sont acquises avec une platine microthermométrique Linkam. La platine est positionnée sous le microscope et rend possible des mesures en température entre  $-180^\circ\text{C}$  (température de l'azote liquide) et  $+600^\circ\text{C}$ .

Les spectres ont été obtenus avec une puissance du laser voisine de 200 mW en sortie de tube (équivalent à 20 mW sur l'échantillon), un temps d'acquisition de 30 s et un nombre d'accumulations moyen de 5. Le traitement des spectres comprend un traitement de ligne de base, peu important car les spectres sont peu bruyeux, une intégration (mesure d'aire) des bandes du sulfure d'hydrogène  $[\text{I}(\text{H}_2\text{S})]$  et de l'eau  $[\text{I}(\text{H}_2\text{O})]$ . Quelle que soit la spéciation du sulfure d'hydrogène ( $\text{HS}^-$  ou  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ ) nous choisisons une notation unique pour l'intensité intégrée du sulfure d'hydrogène  $[\text{I}(\text{H}_2\text{S})]$ . L'erreur sur la mesure est fonction du rapport signal/bruit qui dans ce travail est dix fois plus élevé pour l'eau que pour le sulfure d'hydrogène à faible concentration ( $[\text{HS}^-] = 0,2\text{m}$ ). La déconvolution de la bande du sulfure d'hydrogène a été réalisée à l'aide du logiciel Opus (©Bruker) par l'algorithme Levenberg-Marquard. La forme des bandes est une combinaison de lorentziennes et de gaussiennes, la largeur à mi-hauteur et la position du maximum ont été fixés par l'opérateur .

### 2.2.2.2.2 Echantillons

La quantification du sulfure d'hydrogène dissous à  $25^\circ\text{C}$  et le rôle du pH sur la spéciation ont été abordés à partir de solutions étalons réalisées au laboratoire. 29 solutions ont été préparées par dissolution du sulfure de sodium hydraté ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) et du chlorure de sodium (NaCl). Le pH de ces solutions est fixé entre 12,5 et 13 afin de stabiliser l'espèce  $\text{HS}^-$

et empêcher la genèse de l'espèce  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$  très volatil. Le tableau 1 ci-dessous résume les concentrations relatives des espèces  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$ . Seules 4 solutions sont saturées vis à vis du sulfure d'hydrogène, les autres sont sous-saturées.

La valeur du paramètre « x », caractérisant le taux d'hydratation du sulfure de sodium, n'est pas précisée rigoureusement par le fournisseur (VWR prolabo) qui donne une gamme comprise entre 7 et 9. Hors cette valeur est fondamentale car elle joue sur la détermination des concentrations des ions en solutions lors de la dissolution du sulfure de sodium hydraté dans l'eau. Afin de déterminer avec précision le paramètre « x » nous avons effectué des analyses du sodium par ICP/AES de solutions non salées. La concentration en sodium est deux fois supérieure à celle des ions  $\text{HS}^-$ .

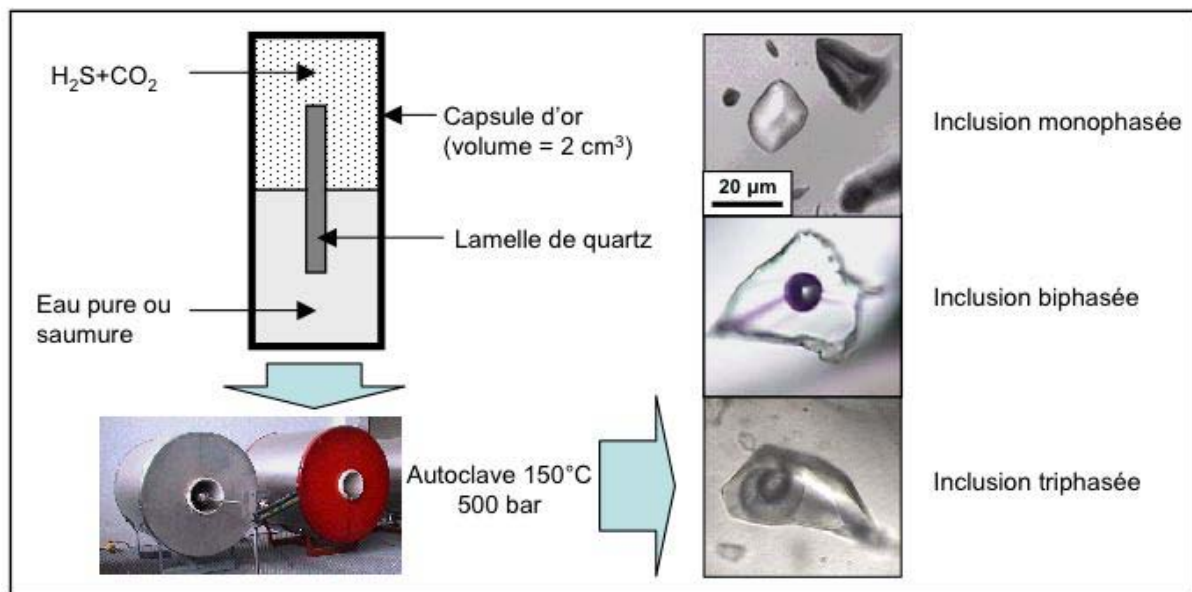
Quatre solutions à pH contrôlé ont été préparées par titration d'une solution contenant 0,1 mol/l de  $\text{Na}_2\text{S}$  par une solution acide d' $\text{HCl}$ . Le pH est contrôlé par pH-métrie avec une précision de 0,1 unité pH.

Pour l'analyse Raman, les solutions sont placées dans une cuve spectroscopique en quartz fermée, positionnée au point de focalisation du laser via un objectif x80.

Solutions	C <sub>HS-</sub> (M)	C <sub>Cl-</sub> (M)	C <sub>Na+</sub> (M)
Z1	0	0	0
Z2	0	1	1
Z3	0	3	3
Z4	0	5	5
A1	0,19	0	0,38
A2	0,19	1	1,38
A3	0,19	3	3,38
A4	0,19	5	5,38
B1	0,32	0	0,64
B2	0,32	1	1,64
B3	0,32	3	3,64
B4	0,32	5	5,64
C1	0,55	0	1,1
C2	0,55	1	2,1
C3	0,55	3	4,1
C4	0,55	5	6,1
D1	0,67	0	1,34
D2	0,67	1	2,34
D3	0,67	3	4,34
D4	0,67	5	6,34
E1	1	0	2
E2	1	1	3
E3	1	3	5
E4*	1	5	7
F1	1,5	0	3
F2	1,5	1	4
F3	1,5	3	6
F4*	1,5	3	6
G1	2	0	4
G2	2	1	5
G3	2	3	7
G4*	2	5	9
H1*	3	0	6

**Tableau 1.** Solutions étalons utilisées pour le calibrage de la mesure du sulfure d'hydrogène dissous. Concentrations exprimées en molarités. \* solution saturée en HS<sup>-</sup>.

Les inclusions de référence utilisées pour le calibrage en température ont été synthétisées dans des quartz naturels suivant la méthode décrite par Pironon *et al.* (soumis). Les capsules en or contiennent une lamelle de quartz à inclusions décrépitées, de l'eau pure ou une saumure à 150 g de NaCl par litre, et un mélange de gaz (66 mole% H<sub>2</sub>S et 34 mole% de CO<sub>2</sub>) avec un rapport massique gaz/solution aqueuse de 1. Les capsules ont été placées dans un autoclave à pression fluide à 150°C et 500 bar pendant 15 jours. Les échantillons récupérés montrent une grande variété d'inclusions monophasées, biphasées ou triphasées témoignant d'écarts aux conditions d'équilibre liés probablement aux cinétiques de dissolution des gaz, à la compétition entre le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>S ainsi qu'à la percolation des fluides dans le réseau capillaire que constituent les fissures induites dans le quartz lors de la décrépitación des inclusions.



**Figure 2.** *Principe de synthèse des inclusions de référence et inclusions formées à 150°C et 500 bar à partir d'une solution aqueuse saturée en H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>.*

### 2.2.2.3 Résultats et discussion

Les résultats acquis sur les solutions étalons et les inclusions de synthèse permettent de mettre en évidence trois effets majeurs : l'effet du sel dissous dans l'eau, l'effet de la température sur la mesure Raman des aires des pics du sulfure d'hydrogène et de l'eau, l'effet du pH sur la spéciation du sulfure d'hydrogène dans l'eau.

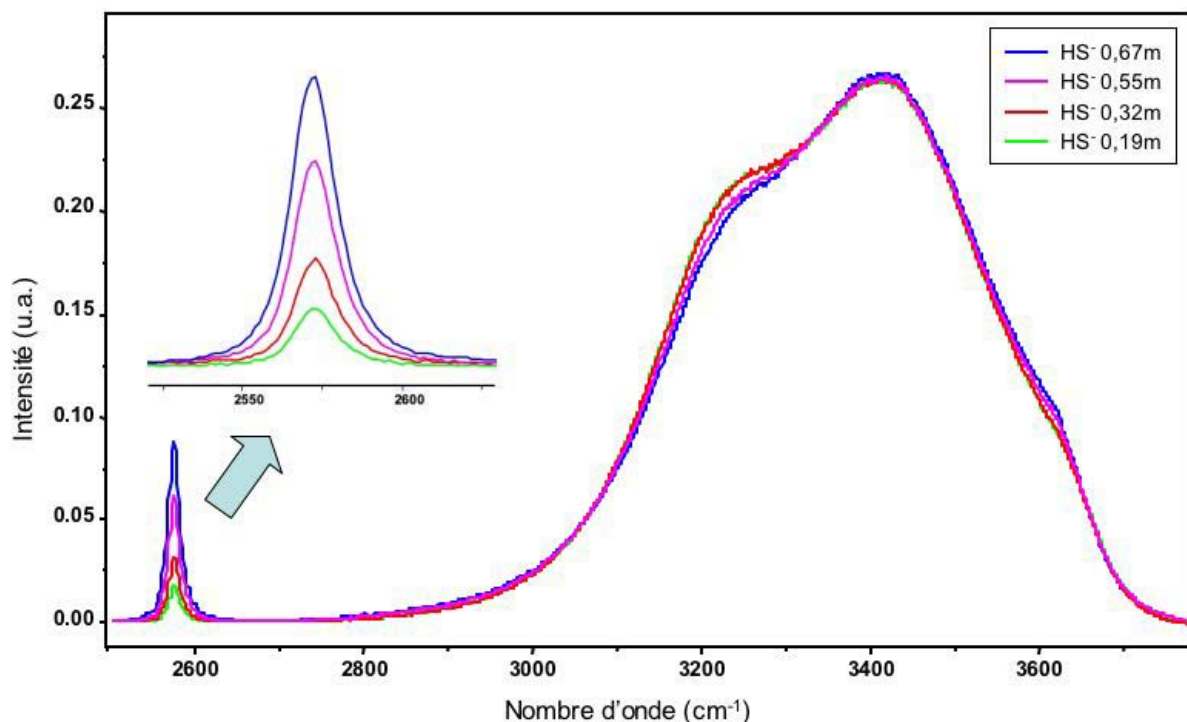
### 2.2.2.2.3.1 Effet du sel

Les mesures des rapports des intensités intégrées des pics du sulfure d'hydrogène et de l'eau ont été effectuées pour les solutions étalons à 20°C et pression atmosphérique par spectrométrie Raman.

Les résultats acquis pour l'eau pure à concentration de  $\text{HS}^-$  variable montrent que la forme de la bande Raman de l'eau évolue peu (Figure 3). L'épaule située à faible nombre d'onde ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ) et attribué aux liaisons hydrogènes entre molécules d'eau (Dubessy *et al.*, 2002) diminue légèrement en intensité quand la concentration en  $\text{HS}^-$  augmente. Par ailleurs l'épaule à  $3600\text{ cm}^{-1}$  augmente légèrement en intensité avec la concentration en  $\text{HS}^-$ . L'origine de cet épaule est mal connue, il se situe aux nombres d'onde caractéristiques de l'eau vapeur et traduirait la présence de vibreurs  $-\text{OH}$  libres.

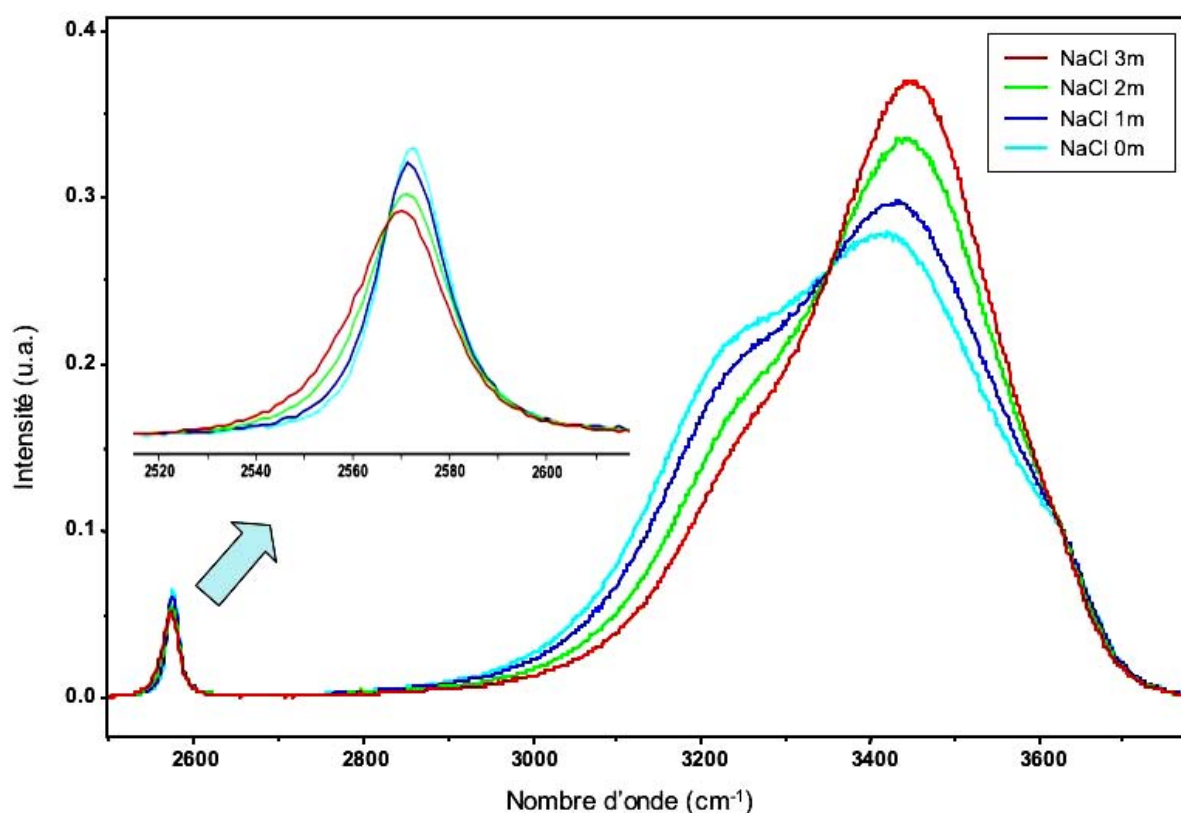
La largeur à mi-hauteur de la bande Raman d' $\text{HS}^-$  reste constante quelle que soit la concentration en  $\text{HS}^-$  à  $17,5\text{ cm}^{-1}$ .

En première approximation et pour l'approche quantitative, on considèrera que la présence de  $\text{HS}^-$  dissous n'a pas d'influence marquée sur la forme de la bande de l'eau et donc sur la mesure de l'intensité intégrée.

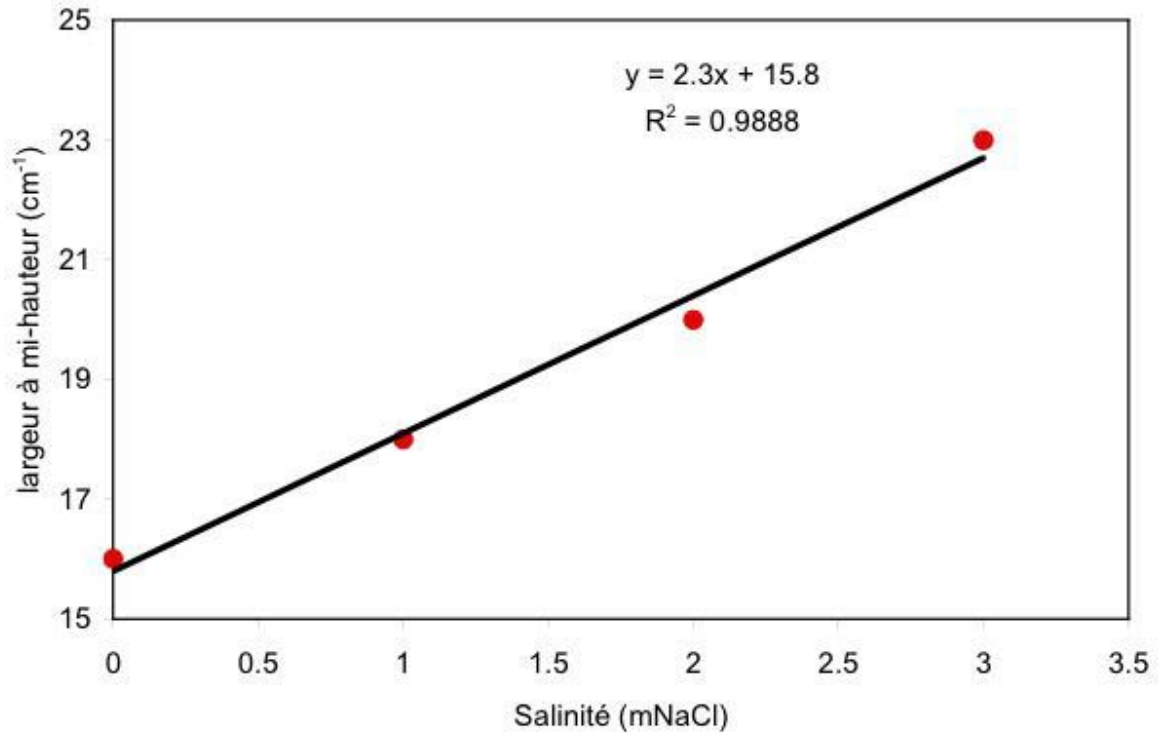


**Figure 3.** Spectres Raman du sulfure d'hydrogène et de l'eau ( $m\text{NaCl}=0$ ) pour différentes concentrations de l'espèce  $\text{HS}^-$ .

L'effet de la teneur en sel de l'eau (NaCl) sur les spectres Raman est présenté Figure 4. Quatre spectres Raman ont été enregistrés pour quatre concentrations en sel (0, 1, 2 et 3m) et une concentration constante en  $\text{HS}^-$  (0,5 m). On remarque la forte perturbation de la forme de la bande de l'eau induite par l'effet de la chlorinité comme démontré par Dubessy *et al.* (2002). La contribution des liaisons hydrogènes à  $3200\text{ cm}^{-1}$  décroît lorsque la chlorinité croît (Figure 4). Un zoom sur la bande du sulfure d'hydrogène ( $\text{HS}^-$ ) montre là aussi une déformation de la bande de vibration en fonction de la salinité : la largeur de la bande à mi-hauteur croît avec la salinité (Figure 5). Il n'est pas possible en l'état d'avancement de cette étude de dire si cet effet est lié à la présence du cation  $\text{Na}^+$  ou de l'anion  $\text{Cl}^-$ . L'accroissement de la largeur à mi-hauteur traduit une perturbation de l'environnement moléculaire du sulfure d'hydrogène. Cet élargissement est associé à un déplacement de la position du maxima vers les bas nombre d'onde :  $2572\text{ cm}^{-1}$  pour  $m\text{NaCl}=0$  et  $2569\text{ cm}^{-1}$  pour  $m\text{NaCl}=3$ .



**Figure 4.** Spectres Raman du sulfure d'hydrogène ( $m\text{HS}^- = 0,55$ ) et de l'eau pour différentes chlorinités.



**Figure 5.** *Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande de vibration d'élongation de l'ion HS<sup>-</sup> en fonction de la salinité de l'eau.*

Le calibrage de la quantification de l'ion HS<sup>-</sup> en solution a été mené en fonction de la salinité (Figure 6). Le rapport des intensités intégrées issues de l'acquisition des spectres Raman croît linéairement avec la concentration en sulfure dissous de la solution étalon, quelle que soit la salinité. Les droites de calibrage passe bien par l'origine.

Il ressort que la salinité joue peu sur la quantification de l'ion HS<sup>-</sup> en solution. En effet, les pentes des quatre droites de calibrage réalisées pour 4 salinités différentes (mNaCl = 0, 1, 3 et 5) montrent des pentes très voisines, comprises entre 65 et 71. La pente de la droite de calibrage décroît légèrement lorsque la salinité croît. La figure 7 montre que la pente diminue linéairement avec la salinité (Figure 7). La dispersion des points est faible et traduit la faible erreur sur la mesure des intensités intégrées des spectres Raman.

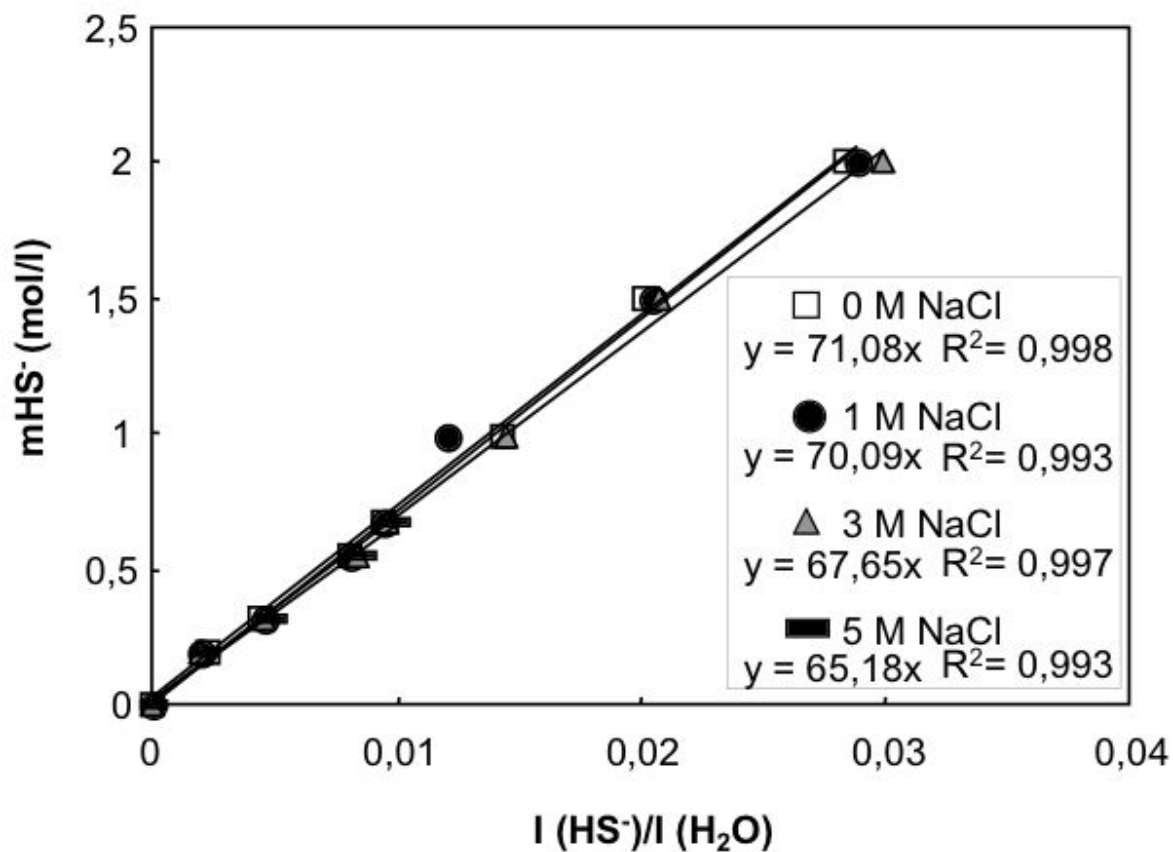
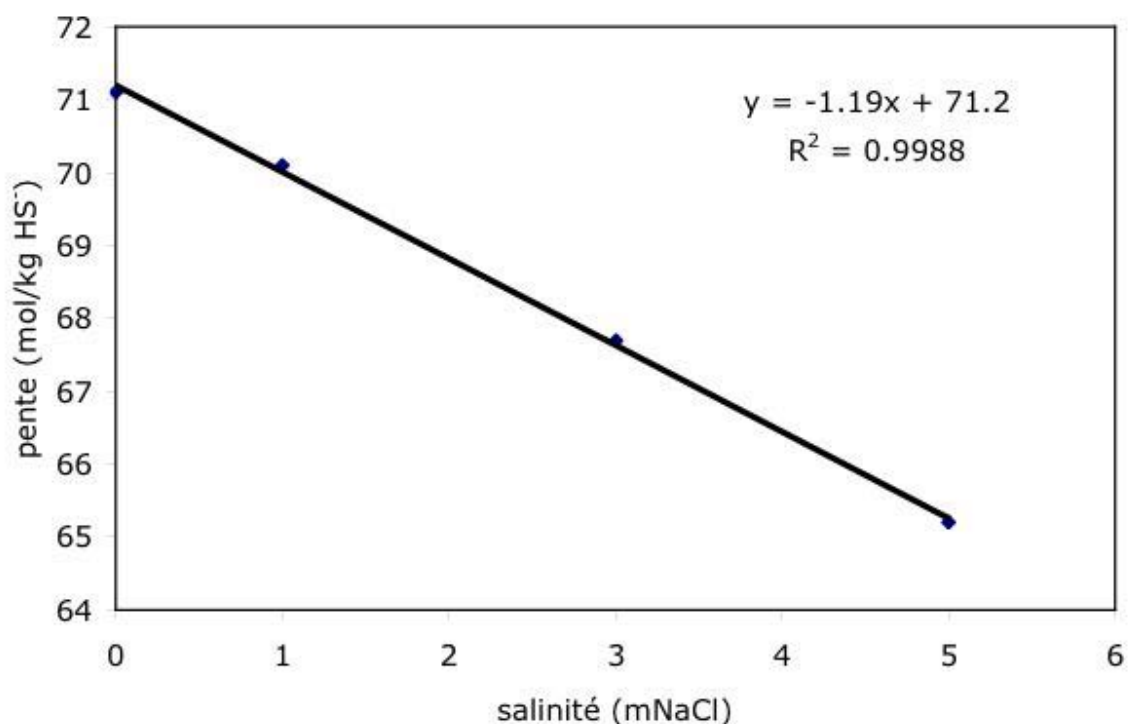


Figure 6. Evolution de la molalité en HS<sup>-</sup> avec le rapport d'intensités intégrées des bandes Raman du sulfure d'hydrogène et de l'eau pour quatre salinités (NaCl) distinctes.





**Figure 7.** Evolution de la pente de la droite de calibration Raman du sulfure d'hydrogène dissous en fonction de la salinité.

Par analogie avec la mesure du méthane dissous dans l'eau (Equation 1) il est possible de proposer la relation ci-dessous afin de calculer la concentration en sulfure d'hydrogène par spectrométrie Raman.

$$mHS^- = [I(HS^-)/I(H_2O)] \times (71,2 - 1.19mNaCl) \quad (2)$$

où  $mHS^-$  est la molalité en sulfure d'hydrogène dissous

$I(HS^-)$  et  $I(H_2O)$  les intensités intégrées des bandes Raman du sulfure d'hydrogène et de l'eau

$mNaCl$  la molalité en chlorure de sodium

On remarque que la droite de calibration du sulfure d'hydrogène est beaucoup moins sensible à la salinité que la droite de calibration du méthane. Les équations sont toutefois équivalentes pour le sulfure d'hydrogène dans l'eau pure et pour le méthane à forte salinité ( $mNaCl > 2$ ).

#### 2.2.2.3.2 Effet de la température

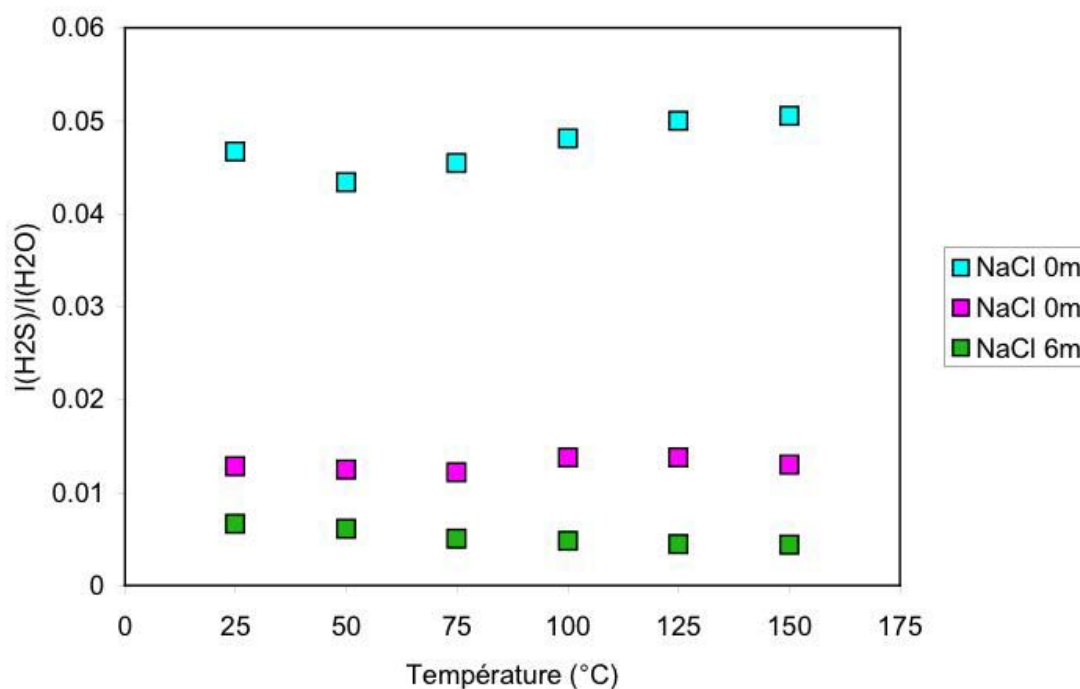
L'effet de la température a été testé à partir des inclusions fluides de référence synthétisées en présence de quartz et d'un fluide aqueux pur ou de salinité fixée (NaCl 6m). Les inclusions ont été synthétisées à partir d'un fluide à  $H_2S$  et  $CO_2$  anhydre mis en contact avec un fluide aqueux. Le pH de la solution ainsi produite est bas et c'est l'espèce  $H_2S_{aq}$  qui est

l'espèce dominante. Contrairement aux expériences menées avec des poudres ou des fragments de ciment, il n'y a pas de tampon pH stabilisant l'espèce  $\text{HS}^-$ .

Deux types d'inclusions ont été sélectionnés pour mener le calibrage Raman : 1) des inclusions monophasées à 25°C, de salinité variable, qui permettent de faire varier la température sans changer la composition du fluide et 2) des inclusions triphasées à 25°C qui deviennent diphasées à 60°C après disparition de la phase vapeur, et qui demeurent diphasées jusqu'à la température de 150°C. Cette température est la température de l'expérience menée à 500 bar. Dans ce dernier cas, on est sûr d'être en présence d'une solution aqueuse saturée en sulfure d'hydrogène à 150°C et 500 bar.

#### 2.2.2.2.3.2.1 Inclusions monophasées

Différentes inclusions monophasées contenant un fluide de salinité variable ont été analysées entre 20 et 175°C. L'évolution du rapport des intensités intégrées  $I(\text{H}_2\text{S})/I(\text{H}_2\text{O})$  est proposée Figure 8. On remarque que la teneur en  $\text{H}_2\text{S}$  n'est pas constante pour les trois inclusions étudiées quelle que soit la salinité. Toutefois, l'évolution du rapport des intensités intégrées est peu marquée et l'on peut considérer que ce rapport n'évolue pas avec la température.

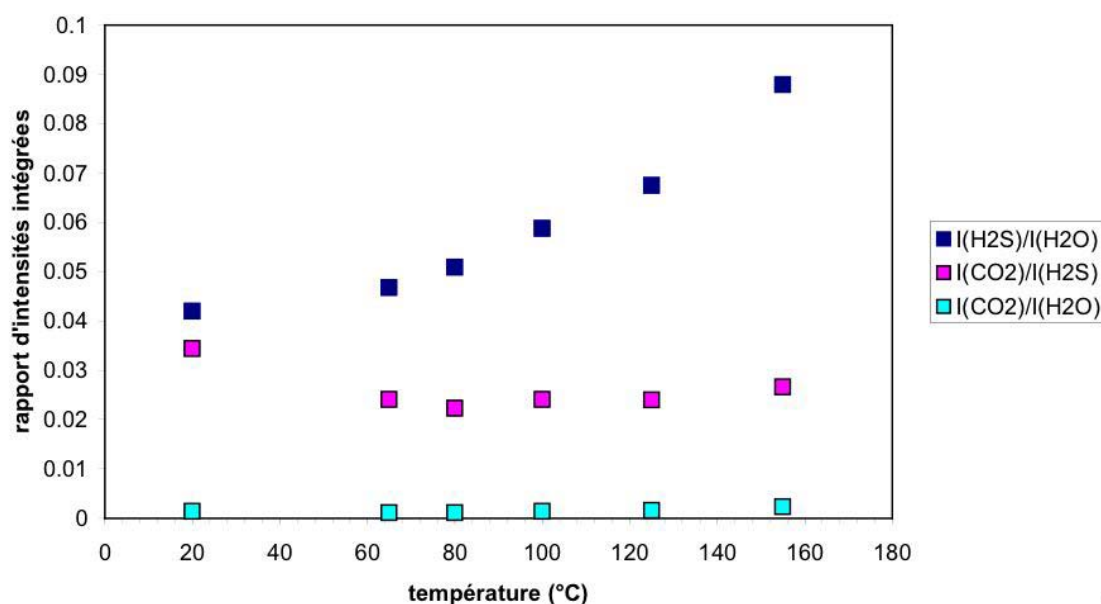


**Figure 8.** Evolution du rapport des intensités intégrées  $I(\text{H}_2\text{S})/I(\text{H}_2\text{O})$  d'inclusions synthétiques monophasées avec la température de l'analyse Raman et la salinité en NaCl du liquide aqueux.

### 2.2.2.2.3.2.2 Inclusions triphasées

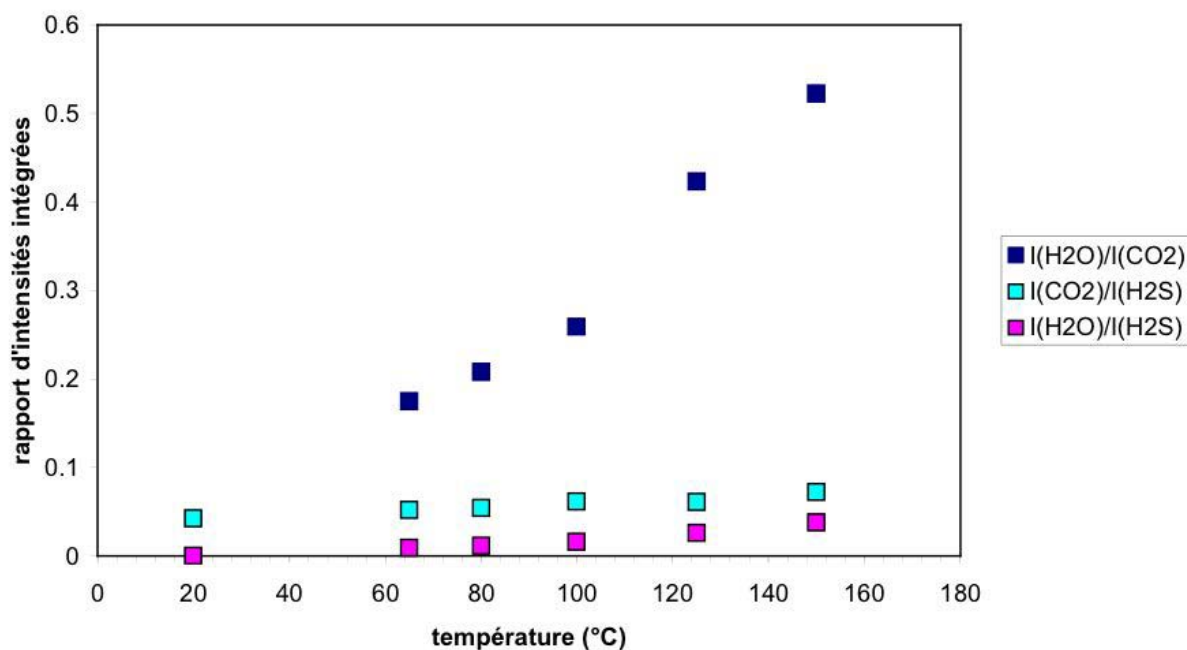
Les mesures Raman ont été effectuées dans les différentes phases fluides à chaque pas de température pour une inclusion synthétisée en absence de sel. Ainsi à température ambiante la phase vapeur contient un mélange à 22 mole% d'H<sub>2</sub>S et 78 mole% de CO<sub>2</sub>, différent du mélange initial (66 mole% d'H<sub>2</sub>S et 34 mole% de CO<sub>2</sub>). Cet écart est dû aux solubilités relatives des espèces du soufre et du carbone dans l'eau ainsi qu'à la présence d'une phase liquide d'H<sub>2</sub>S où du CO<sub>2</sub> dissous et de l'eau dissoute ont été observés mais non quantifiés. En effet, le calibrage de la mesure quantitative des concentrations en espèces dissoutes dans H<sub>2</sub>S liquide n'a pas été mené et n'est pas disponible dans la littérature. Nous présentons donc pour les phases liquides H<sub>2</sub>S et H<sub>2</sub>O l'évolution des rapports d'intensités intégrées des bandes Raman avec la température.

On remarque pour la phase aqueuse, après l'homogénéisation de la phase vapeur à 60°C, une augmentation du rapport  $I(\text{H}_2\text{S})/I(\text{H}_2\text{O})$  et du rapport  $I(\text{CO}_2)/I(\text{H}_2\text{O})$  dans les mêmes proportions car le rapport  $I(\text{CO}_2)/I(\text{H}_2\text{S})$  demeure quasi constant (Figure 9). A 150°C et 500 bar, conditions de mesure en fin d'expérience, la concentration en H<sub>2</sub>S déduite de l'équation 2 est de 6m. Cette concentration correspond donc à la saturation en H<sub>2</sub>S du fluide aqueux dans les conditions de l'expérience : 150°C, 500 bar, eau pure.



**Figure 9.** Evolution des rapports d'intensités intégrées avec la température pour H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> dissous dans la phase aqueuse d'une inclusion initialement triphasée à 25°C.

Pour la phase de sulfure d'hydrogène liquide, on remarque que le rapport d'intensités intégrées  $I(\text{CO}_2)/I(\text{H}_2\text{S})$  évolue peu avec la température alors que le rapport  $I(\text{H}_2\text{O})/I(\text{H}_2\text{S})$  croît avec la température. Cette observation se traduit par une forte augmentation du rapport  $I(\text{H}_2\text{O})/I(\text{CO}_2)$  avec la température (Figure 10). Le  $\text{CO}_2$  semble donc présenter une plus grande affinité pour la phase aqueuse que pour la phase liquide de sulfure d'hydrogène. Par ailleurs on constate que l'eau se dissout aisément dans la phase liquide de sulfure d'hydrogène.

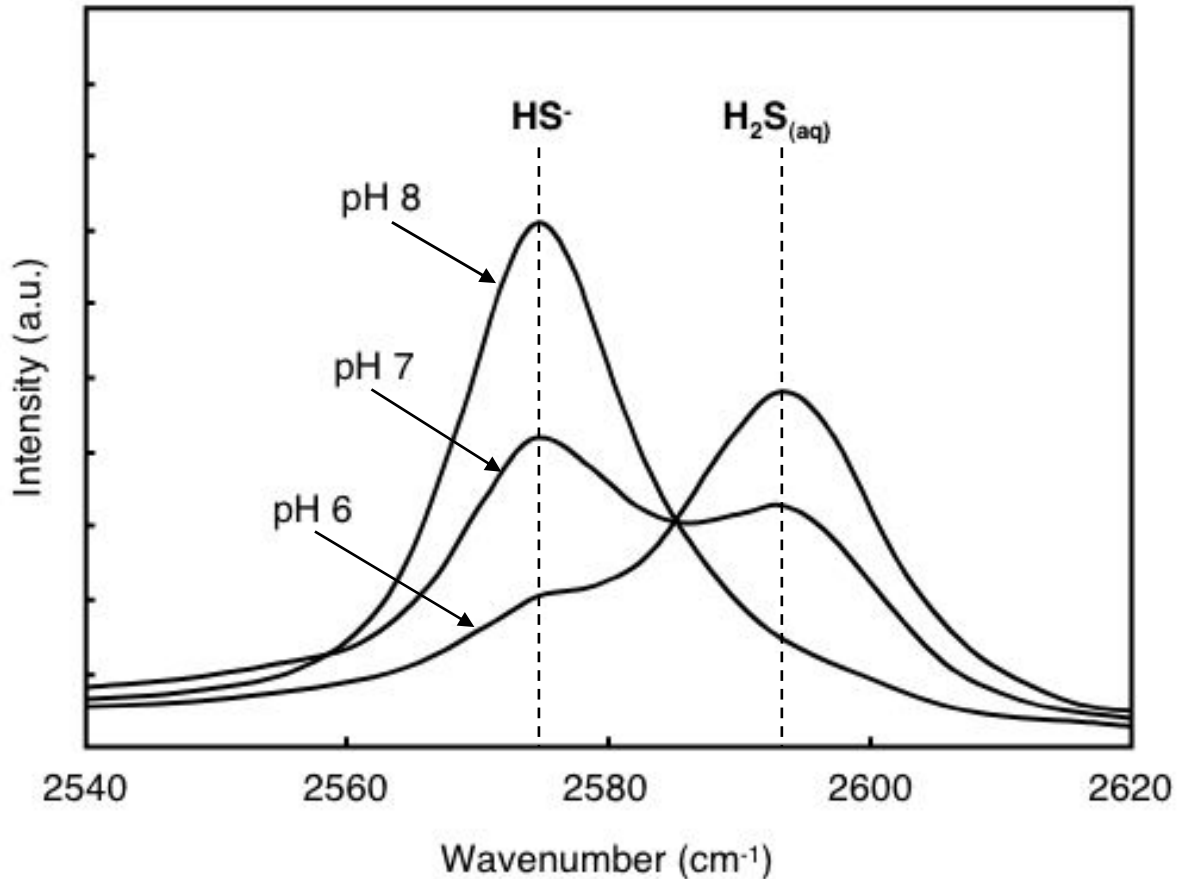


**Figure 10.** Evolution des rapports d'intensités intégrées avec la température pour  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  dissous dans la phase liquide de sulfure d'hydrogène.

### 2.2.2.2.3.3 Effet du pH

La spectrométrie Raman permet de dissocier l'espèce  $\text{HS}^-$ , dont l'intensité maximale se situe à  $2575 \text{ cm}^{-1}$ , de l'espèce  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ , dont l'intensité maximale se situe à  $2595 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi dans le cas de solutions étalon à pH contrôlé, il a été possible de déterminer la présence conjointe des deux espèces et de déconvoluer ensuite le spectre de diffusion Raman du sulfure d'hydrogène. La figure 11 montre l'allure des spectres en fonction du pH ; plus le pH augmente et plus le pic d' $\text{HS}^-$  à  $2575 \text{ cm}^{-1}$  diminue d'intensité. À  $\text{pH}=7$ , l'intensité des deux composantes du sulfure d'hydrogène n'est pas équivalente alors que les données de potentiométrie et la détermination du  $\text{pK}_a$  nous indiquent que les concentrations relatives d' $\text{HS}^-$  et d' $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$  doivent être équivalentes à  $\text{pH}=7,1$ . Cet écart s'explique par la différence de la largeur à mi-hauteur des pics qui est de  $17,5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$  centré à  $2593 \text{ cm}^{-1}$  et de

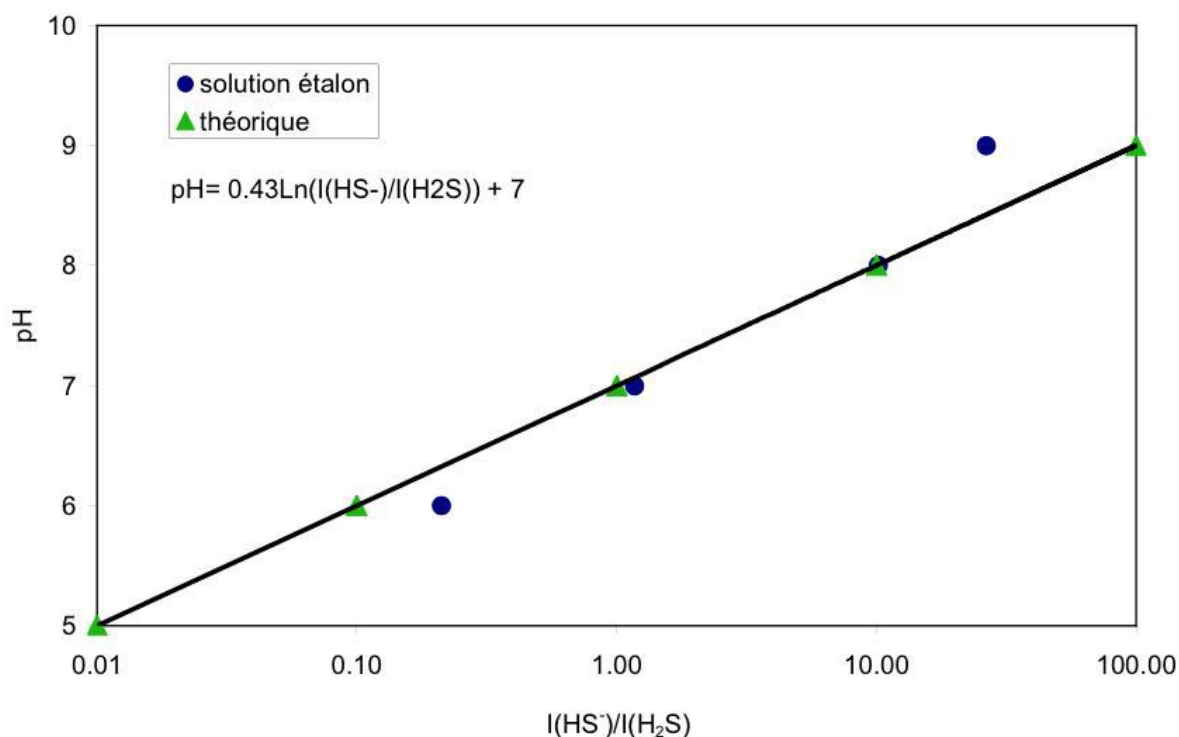
15,6 cm<sup>-1</sup> pour HS<sup>-</sup> centré à 2574 cm<sup>-1</sup>. Cependant l'intensité intégrée de HS<sup>-</sup> et de H<sub>2</sub>S sont équivalentes ce qui permet d'appliquer l'équation 2 au sulfure d'hydrogène quelle que soit l'espèce en solution.



**Figure 11.** Spectres Raman du sulfure d'hydrogène en fonction du pH de la solution aqueuse.

L'évolution du rapport des intensités intégrées en fonction du pH a été reportée dans la figure 12 qui montre un relatif bon accord entre les valeurs mesurées et les données théoriques. Les écarts à pH = 6 et pH = 9 sont dus à l'erreur sur la quantification de l'espèce minoritaire lorsque son intensité s'approche de la valeur du bruit. Elle est systématiquement surestimée. Toutefois, il apparaît que la déconvolution des spectres Raman est bien adaptée à la mesure des pH entre 6,5 et 8,5 et que la caractérisation du pH suit l'équation (3).

$$\text{pH} = 0.43\text{Ln}(I(\text{HS}^-)/I(\text{H}_2\text{S})) + 7 \quad (3)$$



**Figure 12.** Evolution du pH en fonction du rapport  $I(\text{HS}^-)/I(\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}})$

#### 2.2.2.2.4 Conclusion

Le calibrage de la concentration du sulfure d'hydrogène dissous a été réalisé à l'aide de la spectrométrie Raman sur solutions étalon et inclusions fluides synthétiques. L'augmentation de la concentration en sulfure d'hydrogène se marque par une augmentation d'intensité de la bande d' $\text{HS}^-$  sans effet majeur sur la forme de la bande de l'eau. On remarque que l'effet de sel est peu marqué car la bande de vibration du sulfure d'hydrogène s'élargit quand la bande de l'eau s'amincit avec l'augmentation de la chlorinité.

L'effet de la température a été testé sur des inclusions monophasées entre 25 et 150°C ; le rapport d'intensités intégrées  $I(\text{H}_2\text{S})/I(\text{H}_2\text{O})$  reste quasi constant quelle que soit la température.

L'effet du pH se marque sur les spectres Raman par la présence des espèces  $\text{HS}^-$  à 2574  $\text{cm}^{-1}$  et  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$  à 2593  $\text{cm}^{-1}$ . La déconvolution des spectres permet de quantifier le rapport  $I(\text{HS}^-)/I(\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}})$  qui suit l'évolution théorique des concentrations relatives des deux espèces du sulfure d'hydrogène pour  $6,5 < \text{pH} < 8,5$ . En dehors de cette gamme de pH, le rapport signal/bruit de l'espèce minoritaire chute et induit une forte erreur sur la mesure.

La mesure de la concentration du sulfure d'hydrogène dissous doit donc prendre en compte un léger effet de sel mais n'est pas sensible à la température ni à la nature des espèces dissoutes ( $\text{HS}^-$  ou  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ ). Elle suit l'équation suivante :

$$m\text{H}_2\text{S} = [\text{I}(\text{H}_2\text{S})/\text{I}(\text{H}_2\text{O})] \times (71,2 - 1,19m\text{NaCl})$$

Cette approche a permis de déterminer la solubilité du sulfure d'hydrogène dans l'eau pure à 150°C et 500 bar en présence de  $\text{CO}_2$  et de l'évaluer autour de 6 M. Selleck *et al.* (1952) proposent les valeurs de solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$  montrées dans le Tableau 2. Les valeurs proposées sont du même ordre de grandeur que celles de notre étude bien que les valeurs de pression et les composants des systèmes soient différents selon les deux études (207 bar vs. 500 bar ;  $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  vs.  $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ). Ceci semblerait indiquer que la pression et la présence de  $\text{CO}_2$  influent peu ou pas sur la solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$  dans les conditions investiguées.

**Tableau 2. Valeurs comparées de la solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$  en phase aqueuse.**

	Système	Pression (bar)	Température (°C)	$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ (mol/kg eau)
<b>Selleck <i>et al.</i> (1952)</b>	$\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$	207	138	~ 6,1
		207	171	~ 5,7
<b>Notre étude</b>	$\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$	500	150	~ 6,0

### 3 Références

Albarran, J. L., Martinez, L., and Lopez, H. F. (1999) Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel. *Corrosion science* **41**, 1037-1049.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20<sup>th</sup> Edition, 1998.

Audétat, A., Günter, D., and Heinrich, C. A. (2000) Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole granite, Australia. *Economic Geology* **95**, 1563-1581.

Bachu, S. (2000) Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management* **41**, 953-970.

Bachu, S. (2002) Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. *Energy Conversion and Management* **43**, 87-102.

Bakker, R.J., Jansen, J.B.H. (1990) Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations. *Nature* **345**, 58-60.

Bakker, R.J., Jansen, J.B.H., 1991. Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O inclusions in natural quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2215-2230.

Bentz, D. P. and Stutzman, P. E. (1994) ASTM STP 1215. In *Petrography of cementitious materials*, (Eds : Sharon M. DeHayes and Davis Stark), *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 60-73.

Bodnar, R. J. and Sterner, S. M. (1987) Synthetic fluid inclusions. In *Hydrothermal experimental techniques* (ed. Ulmer, G. C. and Barnes, H. L.), pp. 423-457. John Wiley & sons.

Boullier, A.M., Michot, G., Pêcher. A., Barrès, O. (1989) Diffusion and plastic deformation



around fluid inclusions in synthetic quartz. In *Bridgwater D (ed) Fluid movements ± element transport and the composition of the deep crust. (NATO ASI Series, 281)* Kluwer, Dordrecht, 345-360.

Brodholt, J.P., Wood, B.J., 1994. Measurements of the PVT properties of water to 25 kbars and 1600°C from synthetic fluid inclusions in corundum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(9), 2143-2148.

Bruant, R. G. J., Guswa, A. J., Celia, M. A., and Peters, C. A. (2002) Safe storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers. *Environmental Science & Technology* **36**(11), 241 A-245 A.

Carneiro, R. A., Ratnapuli, R. C., and Freitas Cunha Lins, V. (2003) The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering* **A357**, 104-110.

Carroll, J. J. and Maddocks, J. R. (1999) Design considerations for acid gas injection. Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 20 pages. <http://www.gasliquids.com/papers/lrgcc99.pdf>.

Celia, M. A. and Bachu, S. (2002) Geological sequestration of CO<sub>2</sub>: is leakage unavoidable and acceptable ? GHGT-6 (6th Int. conf. on GreenHouse Gas control Technologies). 6 pages. <http://www.princeton.edu/~cmi/research/kyoto02/celia&bachu.kyoto%2002.pdf>

Chakma, A. (1997) Acid gas re-injection - a practical way to eliminate CO<sub>2</sub> emissions from gas processing plants. *Energy Conversion and Management* **38**(Suppl), S 205-S 209.

Cheyrezy M., Maret, V. and Frouin, L. (1995) Microstructural analysis of RPC (REACTIVE POWDER CONCRETE). *Cement and Concrete Research*, **25**(7), 1491-1500.

Cieslak, J., Dubiel, S. M., and Zurek, Z. (1998) Investigation of scales resulted from a high-temperature sulphidation of Fe-Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **26**, 297-304.

Clavel, T., Falcy, M., Hesbert, A., Jargot, D., Protois, J. C., Reynier, M., and Schneider, O. (1997) Sulfure d'hydrogène. *Fiche toxicologique n°32 de l'INRS*, 6 pages.

Connock, L. (2001) Acid gas re-injection reduces sulphur burden. *Sulphur* **272**, 35-41.

Cui, Z. D., Wu, S. L., Li, C. F., Zhu, S. L., and Yang, X. J. (2004) Corrosion behaviour of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. *Materials Letters* **58**, 1035-1040.

Davison, J., Freund, P., and Smith, A. (2001). Putting carbon back into the ground. IEA Greenhouse Gas R&D Programme report. 27 pages <http://www.ieagreen.org.uk/putcback.pdf>

Domizzi, G., Anteri, G., and Ovejero-Garcia, J. (2001) Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister in pressure vessel and pipeline steels. *Corrosion Science* **43**, 325-339.

Dubessy, J., Poty, B., and Ramboz, C. (1989) Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on Raman analysis of fluid inclusions. *European journal of mineralogy* **1**, 517-534.

Dubessy, J., Guillaume, D., Buschaert, S., Fabre, C., Pironon J. (2000) Production of synthetic fluid inclusions in the H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-NaCl system using laser-ablation in fluorite and quartz. *European Journal of Mineralogy* **12**, 1083-1091.

Dubessy, J., Buschaert, S., Lamb, W., and Pironon, J. (2001) Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins. *Chemical Geology* **173**, 193-205.

Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M. C., and Rull, F. (2002) Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy* **56**, 99-106.

Fabre, C., Boiron, M. C., Dubessy, J., and Moissette, A. (1999) Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation - optical emission spectroscopy: development and applications to natural fluid inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**, 913-922.

Fabre, C., Boiron, M. C., Dubessy, J., Cathelineau, M., and Banks, D. (2002) Palaeo-fluid chemistry of single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman) of an alpine fluid (Mont-Blanc). *Chemical geology* **182**, 249-262.

Feugier, A. (2002) Une réponse à l'effet de serre: la séquestration du CO<sub>2</sub>. *Lettre de la direction générale de l'énergie et des matières premières* **20**, 3-8.

Frantz, J. D., Zhang, Y., Hickmott, D. D., and Hoering, T. C. (1989) Hydrothermal reactions involving equilibrium between minerals and mixed volatiles. 1. Techniques for experimentally loading and analysing gases and their application to synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* **76**, 57-70.

Frantz, J. D., Popp, R. K., and Hoering, T. C. (1992) The compositional limits of fluid immiscibility in the system H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> as determined with the use of synthetic inclusions in conjunction with mass spectrometry. *Chemical Geology* **98**, 237-255.

Gallé, C. (2001) Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, *Cement and concrete research* **31**, 1467-1477.

Giammar, D. E., Myneni, S. C. B., Bruant, R. G., and Peters, C. A. (2002). Characterization of mineral surfaces weathered under high pressure and carbon dioxide conditions. Research presentation. 1 page. Carbon Mitigation Initiative (CMI) group, Princeton Environmental Institute.

<http://www.princeton.edu/~cmi/research/Storage/Presentations/characterization%20of%20mineral.pdf>

Gravier, J. F. (1986) *Propriétés des fluides de gisements. Cours de production - tome 2*. Institut Français du Pétrole. 262 pages.

Guillaume, D., Teinturier, S., Dubessy, J., and Pironon, J. (2003) Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H<sub>2</sub>O-NaCl-CH<sub>4</sub> fluid inclusions. *Chemical Geology* **14103**, 1-9.

Gunter, W. D., Wiwchar, B., and Perkins, H. (1997) Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO<sub>2</sub>-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology* **59**, 121-140.

Hall, D.L., Sterner, S.M. (1995) Experimental diffusion of hydrogen into synthetic fluid inclusions in quartz. *Journal of Metamorphic Geology* **13**(3), 345-355.

Hollister, L.S., (1990). Enrichment of CO<sub>2</sub> in fluid inclusions in quartz by removal of H<sub>2</sub>O during crystal-plastic deformation. *Journal of Structural Geology* **12**, 895-901.

IPCC (2001). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC report. 20 pages. <http://www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf>

Jacquemet, N., Pironon, J. and Caroli, E. (2005) A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> geological storage - Application to well cement aging. *Oil and Gas Science & Technology - Rev. IFP* **60**(2), 193-206.

Jacquemet, N., Pironon, J. and Lhomme, T. (en préparation) Calibration of Raman spectrometer for quantitative analysis of pH and sulphur concentration. Application to fluid inclusions and geological gas sequestration. *Applied spectroscopy*.

Jahn, F., Cook, M., and Graham, M. (1998) *Hydrocarbon exploration and production*. Elsevier.

Kalousek, G. L. (1957) Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I, substitution of aluminum in lattice of tobermorite. *Journal of the American Ceramic Society* **40**(3), 74-80.

Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., and Snow, M. G. (2003) Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry* **18**, 1065-1080.

Krilov, Z., Loncaric, B., and Miksa, Z. (2000) Investigation of a long-term cement deterioration under a high-temperature, sour gas downhole environment. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE* **58771**.

Lamb, W. M., Popp, R. K., and Boockoff, L. A. (1996) The determination of phase relations in the CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O - NaCl system at 1 kbar, 400 to 600°C using synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(11), 1885-1897.

Lamb, W. M., Mcshane, C. J., and Popp, R. K. (2002) Phase relations in the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl system at 2 kbar, 300 to 600°C as determined using synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **22**, 3971-3986.

Landais, P., Michels, R., and Poty, B. (1989) Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **16**, 103-115.

Maltais, Y., Samson, E. and Marchand, J. (2004) Predicting the durability of Portland cement in aggressive environments – laboratory validation. *Cement and concrete research* **34**, 1579-1589.

Matte, V. et Moranville, M. (1999) Durability of Reactive Powder Composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes. *Cement and Concrete Composites* **21**, 1-9.

Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A., Hamel, G. and Zanni, H. (2001) Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture  $H_2O/Ca_3SiO_5$ . *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris/ Chemistry* **4**, 801-804.

Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A. and Zanni, H. (2002) Complementary analyses of a tricalcium silicate sample hydrated at high pressure and temperature. *Cement and Concrete Research* **32**, 65-70.

Meyer, G. A. and Keliher, P.N. (1992) An overview of analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. P 473-516 In A. MONTASER and GOLIGHTLY D.W. (ed.). *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*. VCH Publishers, New-York, NY.

Mindat.org (2004). <http://www.mindat.org/index.php>

Mor, E., Scoito, V., Marenaro, G. and Alobiso, G. (1975) The use of membrane electrodes in the determination of sulfides in sea waters. *Anal. Chim. Acta* **75**, 159-167.

Onan, D. D. (1984) Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE* **12593**.

Pearce, J. M., Holloway, S., Wacker, H., Nelis, M. K., Rochelle, C., and Bateman, K. (1996) Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* **37**(6-8), 1123-11128.

Pêcher, A. (1981) Experimental decrepitation and re-equilibration of fluid inclusions in synthetic quartz. *Tectonophysics* **78**, 567-583.

Pironon, J., Jacquemet, N., Lhomme, T. and Teinturier, S. (soumis) Fluid inclusions used as micro-samplers for batch experiments in the case of simulation of acid gas geological storage, *Chemical geology*.

Pironon, J., Grimmer, J. O. W., Teinturier, S., Guillaume, D., Dubessy, J. (2003) Dissolved methane in water : temperature effect on Raman quantification in fluid inclusions. *Journal of Geochemical Exploration* **78-79**, 111-115.

Rasband, W. (2004) ImageJ 1.32h. National Institute of Health, USA. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.

Reeve, D. A. (2001). Le captage et le stockage des émissions de dioxyde de carbone. Un outil précieux pour le Canada dans le contexte du Protocole de Kyoto. Rapport du bureau de recherche et de développement énergétiques, ressources naturelles Canada. 20 pages. <http://www2.nrcan.gc.ca/es/oerd/CMFiles/kyotoFrench225LOU-1022002-9476.pdf>

Rozan, T. F., Theberge, S.M., Luther I. G. (2000) Quantifying elemental sulfur ( $S^0$ ), bisulfide ( $HS^-$ ) and polysulfides ( $S_x^{2-}$ ) using a voltametric method. *Analytica Chimica Acta* **415**, 175-184.

Sawaki, T., Sasada, M., Sasaki, M., Tsukimura, K., Hyodo, M., Okabe, T., Uchida, T., Yagi, M. (1997) Synthetic fluid inclusion logging to measure temperatures and sample fluids in the Kakkonda geothermal field, Japan. *Geothermics* **26**, 281-303.

Schmidt, C., Bodnar, R.J. (2000) Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system  $H_2O-NaCl-CO_2$  at elevated temperatures, pressures, and salinities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3853-3869.

Sekine, K., Bignall, G., Tsuchiya, N. (2004) Application of synthetic fluid inclusions to simultaneous temperature-pressure logging in high temperature (sub- to supercritical) geothermal systems. *Geothermics* **33**, 775-793.

Seyfried, W. E. J., Janecky, D. R., and Berndt, M. E. (1987) Rocking autoclaves for hydrothermal experiments. The flexible reaction-cell system. In *Hydrothermal experimental techniques* (ed. Ulmer, G. C. and Barnes, H. L.), pp. 216-239. John Wiley & Sons.

Shen, J. C. (1989) Effects of CO<sub>2</sub> attack on cement in high-temperature. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE/IADC 18618*.

Shiraki, R. and Dunn, T. L. (2000) Experimental study on water-rock interactions during CO<sub>2</sub> flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry* **15**, 265-279.

Soong, Y., Goodman, A. L., McCarthy-Jones, J. R., and Baltrus, J. P. (2004) Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO<sub>2</sub> with brine. *Energy Conversion and Management* **45** (11-12), 1845-1859.

St John, D. A., Poole, A. B., and Sims, I. (1998) *Concrete petrography*. Arnold. 474 pages.

Taylor, H. F. W. (1997) *Cement chemistry*. Thomas Telford. 459 pages.

Teinturier, S. (2002) Diagenèse expérimentale du quartz en présence d'hydrocarbures. *PhD thesis/Thèse*, université de Nancy I.

Teinturier, S., Elie, M., and Pironon, J. (2003a) Evidence of oil cracking using synthetic petroleum inclusion. *Journal of Geochemical Exploration* **78-79**, 421-425.

Teinturier, S. and Pironon, J. (2003b) Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth rates. *American Mineralogist* **88**, 1204-1208.

Van der Lee, J and De Windt, L (2002) *CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0*. Users Manual Nr LHM/RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Vityk, M., Bodnar, R.J., Doukhan, J.C. (2000) Synthetic fluid inclusions. XV. TEM investigation of plastic flow associated with reequilibration of fluid inclusions in natural quartz. *Contribution to mineralogy and petrology* **139**, 285-297.

Webmineral.com (2004). <http://www.webmineral.com/>.

Wichert, E. (1996) Sulfur disposal by acid gas injection. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE 35585*, 193-200.

Wichert, E. (1997) Acid gas injection eliminates sulfur recovery expense. *Oil and Gas Journal*, **95**(16), 64-72.

Zhang, Y.G., Frantz, J.D. (1987) Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* **64**, 335-350.



## **Chapitre 2 : approche expérimentale**



## **Chapitre 2.1 : vieillissement du ciment en présence de saumure**

Afin de différencier le rôle de  $H_2S$  et  $CO_2$  par rapport au rôle de la saumure sur les ciments de puits, une première série de vieillissements de ciments en saumure seule a été effectuée. Cette première série d'expérimentations constitue donc les expériences témoins de l'étude car elle simule le vieillissement d'un ciment au contact dans un aquifère salin. Le ciment a tout d'abord été vieilli sous la forme de poudre, c'est l'objet du sous-chapitre 2.1.1. Puis, il a été vieilli sous la forme de baguettes, c'est l'objet du sous-chapitre 2.1.2. Le ciment sous forme de baguettes représente l'état « réel » du matériau dans un puits. Sous cette forme, le ciment est un milieu micro-poreux où les phénomènes de diffusion peuvent se surimposer à la réactivité « propre » des minéraux. L'intérêt d'étudier le ciment sous forme de poudre réside dans l'optimisation de la surface réactionnelle des minéraux, ce qui permet d'atteindre un état réactionnel avancé et de dégager justement la réactivité « propre » des minéraux.



## **Chapitre 2.1.1 : ciment sous forme de poudre**



# 1 Protocole expérimental

## 1.1 Réacteurs

Les réacteurs utilisés, l'introduction des réactifs dans ces réacteurs ainsi que la configuration haute pression (HP)-haute température (HT) sont décrits dans Jacquemet *et al.* (2005) présenté dans la partie précédente. Les réacteurs sont des micro-réacteurs de type « batch » constitués par des capsules d'or d'environ 1 cm<sup>3</sup>. Les différentes étapes de chargement des capsules sont les suivantes :

- introduction des réactifs,
- congélation par immersion dans l'azote liquide,
- évacuation de l'air par mise sous vide primaire,
- fermeture par pinçage,
- soudure à l'arc électrique.

Elles sont ensuite introduites dans les autoclaves.

## 1.2 Contenu des systèmes

Les réactifs sont :

- le ciment (C) initial pulvérisé,
- l'acier (A) usiné sous la forme de cylindres d'environ 1 mm de diamètre et de 3 mm de longueur,
- la saumure (S) à NaCl,
- une lamelle de quartz.

La saumure est composée de NaCl de qualité analytique et d'eau déminéralisée équilibrée avec l'atmosphère (donc équilibrée avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique et donc légèrement enrichie en bicarbonates). La concentration en NaCl de la saumure est de 150 g/l (ou 2,6 mol de NaCl/kg eau ou 13,2 %pds de NaCl ou 4,5 %mol de NaCl). La saumure utilisée représente une eau de gisement moyenne puisque les eaux de gisements recensées contiennent Na et Cl comme éléments majeurs et à hauteur de 0-400 g/l (Gravier, 1986 ; Jahn *et al.*, 1998).

L'introduction supplémentaire de la lamelle de quartz est destinée à respecter le contenu intégral des systèmes avec gaz où des lamelles de quartz sont effectivement introduites pour la synthèse d'inclusions fluides.

Trois types de systèmes ont été étudiés selon les réactifs et les rapports massiques de ces réactifs introduits dans les réacteurs (Tableau 1) :

- le système Avec Acier n°1 (AA1) contient du ciment, de l'acier et de la saumure ; il possède un rapport massique Saumure/Ciment (S/C) de 2,4 et un rapport massique Acier/Ciment (A/C) de 0,3,
- le système Avec Acier n°2 (AA2) contient du ciment, de l'acier et de la saumure ; il possède les rapports massiques S/C et A/C identiques de 0,3,
- le système Sans Acier (SA) contient du ciment, de la saumure mais pas d'acier, il possède un rapport massique S/C de 2,1.

**Tableau 1. Contenu des systèmes étudiés.**  
*pds : poids.*

<b>Nom des systèmes</b>	<b>Avec Acier n°1 (AA1)</b>	<b>Avec Acier n°2 (AA2)</b>	<b>Sans Acier (SA)</b>
<b>Saumure/Ciment (pds)</b>	2,4	0,3	2,1
<b>Acier/Ciment (pds)</b>	0,3	0,3	0,0

### **1.3 Conditions expérimentales (P, T et t)**

Deux couples de pression(P)-température(T) ont été choisis : 500 bar-120°C et 500 bar-200°C. Les temps (t) de vieillissement ont été de 15, 60 et 180 jours. Le premier couple P-T a été choisi pour simuler les conditions moyennes d'un réservoir géologique profond (à plusieurs km de profondeur) après une période d'injection de gaz acide. Les conditions P-T d'un tel réservoir se situent dans la gamme 350-700 bar et 100-150°C. Le second couple P-T a été choisi pour simuler des conditions maximales de température pouvant exister au sein de réservoirs géologiques profonds (Kaszuba *et al.*, 2003) tout en gardant la même pression que le premier couple (500 bar). Ce dernier paramètre est considéré comme ayant un effet mineur sur les équilibres réactionnels par rapport à celui de la température.

### **1.4 Nomenclature des échantillons**

La nomenclature utilisée dans ce chapitre pour décrire les échantillons de ciment vieillis est :

- un préfixe (120 ou 200) qui désigne la température en degré Celsius de vieillissement,
- un deuxième ensemble de nombres (15 ou 60 ou 180) qui désigne la durée en jours du vieillissement,
- un suffixe (AA1, AA2 ou SA) qui désigne le système étudié.



Par exemple, l'échantillon de ciment vieilli à 120°C, pendant 15 jours et provenant du système AA1 est désigné par le sigle « 120-15-AA1 ».

## 2 Caractérisation du ciment et de l'acier initial

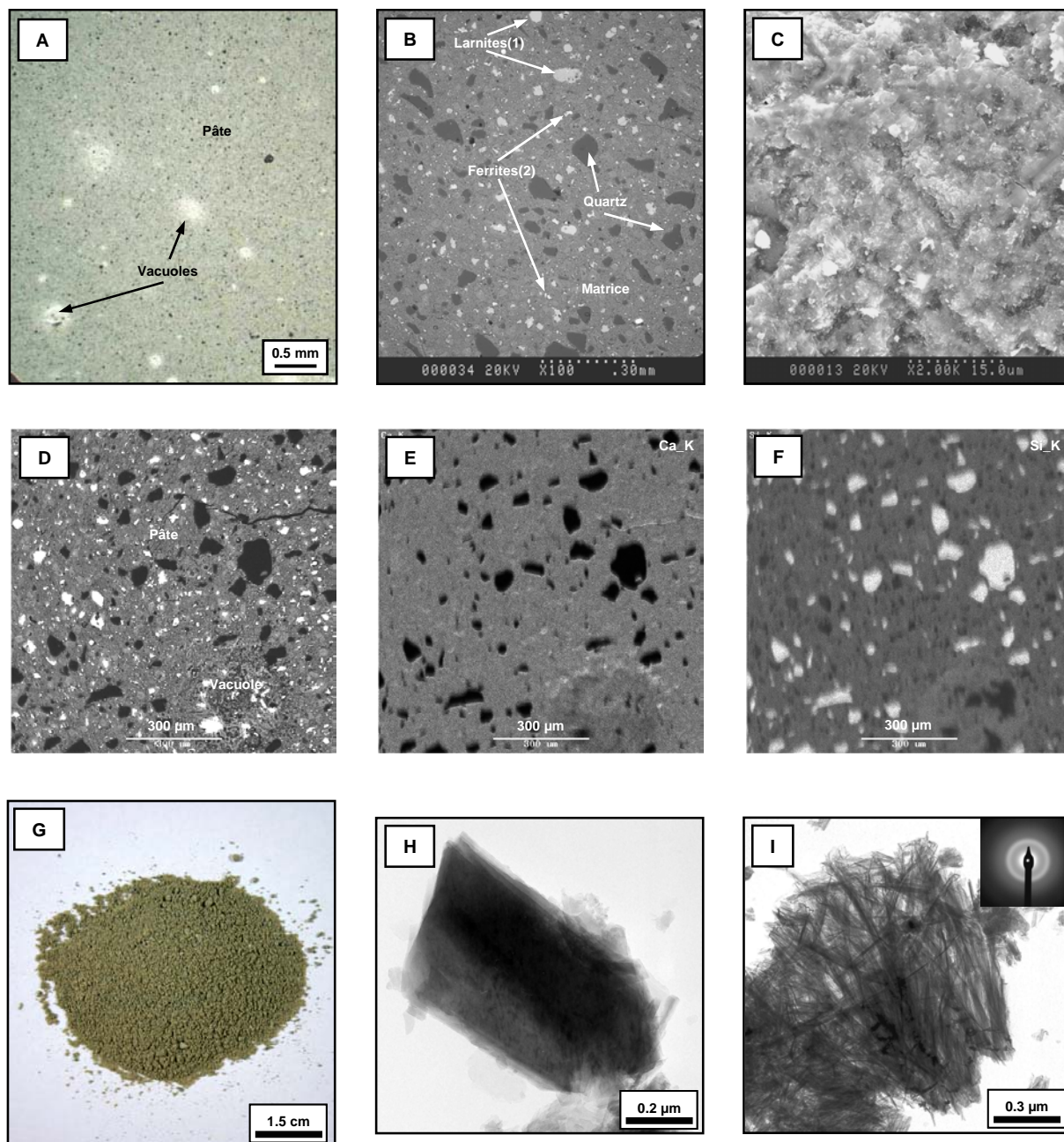
Le ciment a été fourni par Total. Le coulis était composé de ciment Portland (classe G, type High Sulfate Resistant, défini par la spécification API 10, similaire à la spécification ISO10426-1 et à la spécification ASTM type II ; Méducin *et al.*, 2001 ; Méducin *et al.*, 2002), de farine de silice (35% poids de ciment) et d'eau. La composition minéralogique du clinker (communiquée par TOTAL) est exposée dans le Tableau 2. Celui-ci est constitué pour l'essentiel de silicates de calcium et de C<sub>4</sub>AF.

**Tableau 2. Composition minéralogique du clinker classe G, type High Sulfate Resistant (%mass.).**

Espèce minérale	Teneur (% mass.)
C <sub>3</sub> S	58.98
C <sub>2</sub> S	20.05
C <sub>3</sub> A	3.66
C <sub>4</sub> AF	12.62
Periclase (MgO)	1.98
Gypse	2.72

Le rapport massique (eau)/(ciment+farine de silice) du coulis est de 0,4. Ce coulis a été curé à 210 bar-140°C pendant huit jours en milieu aqueux dans des moules de 5x5 cm. Le ciment induré ainsi produit est considéré comme un analogue de ciment qui a durci au sein d'un puits.

Les observations binoculaires sur section polie montrent que le ciment initial contient quelques vacuoles de couleur blanche, que la pâte est de couleur grise homogène et qu'elle contient des minéraux accessoires de couleur noire (Figure 1, A).



**Figure 1.** Observations macroscopiques, observations MEB-EDX-ER, ES, cartographies élémentaires et observations MET-EDX du ciment initial.

**A :** observation binoculaire sur section polie ;

**B :** observation au MEB-EDX-ER sur section polie, les numéros correspondent aux analyses EDX présentées dans le Tableau 1 ;

**C :** observation au MEB-EDX-ES sur cassure fraîche ;

**D :** zone cartographiée observée au MEB-EDX-ER sur section polie ;

**E :** répartition élémentaire du Ca (raie K) sur la zone de la micro-photographie D ;

**F :** répartition élémentaire du Si (raie K) sur la zone de la micro-photographie D ;

**G :** ciment initial pulvérisé de couleur gris foncé ;

**H :** C-S-H sous forme de plaquette feuilletée observée au MET-EDX ;

**I : C-S-H sous forme d'amas fibreux amorphe observé au MET-EDX ; encart : figure de micro-diffraction électronique.**

Les observations au MEB-EDX-ER de cette pâte montrent qu'elle est composée pour l'essentiel d'une matrice de C-S-H dans laquelle sont « englobés » de façon homogène des cristaux de quartz ( $\text{SiO}_2$ ), silicate bicalcique (ou  $\text{C}_2\text{S}$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) et brownmillerite (ou ferrite ou  $\text{C}_4\text{AF}$  ou  $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ) (Figure 1, B). La micro-texture de cette matrice de C-S-H est d'apparence dense, amorphe et/ou crypto-cristalline (Figure 1, C). Les analyses EDX des  $\text{C}_2\text{S}$  et des brownmillerites sont données dans le Tableau 3. On s'aperçoit que les ferrites contiennent quelques pourcentages de Mg (la détection du Si est considérée comme un effet de matrice).

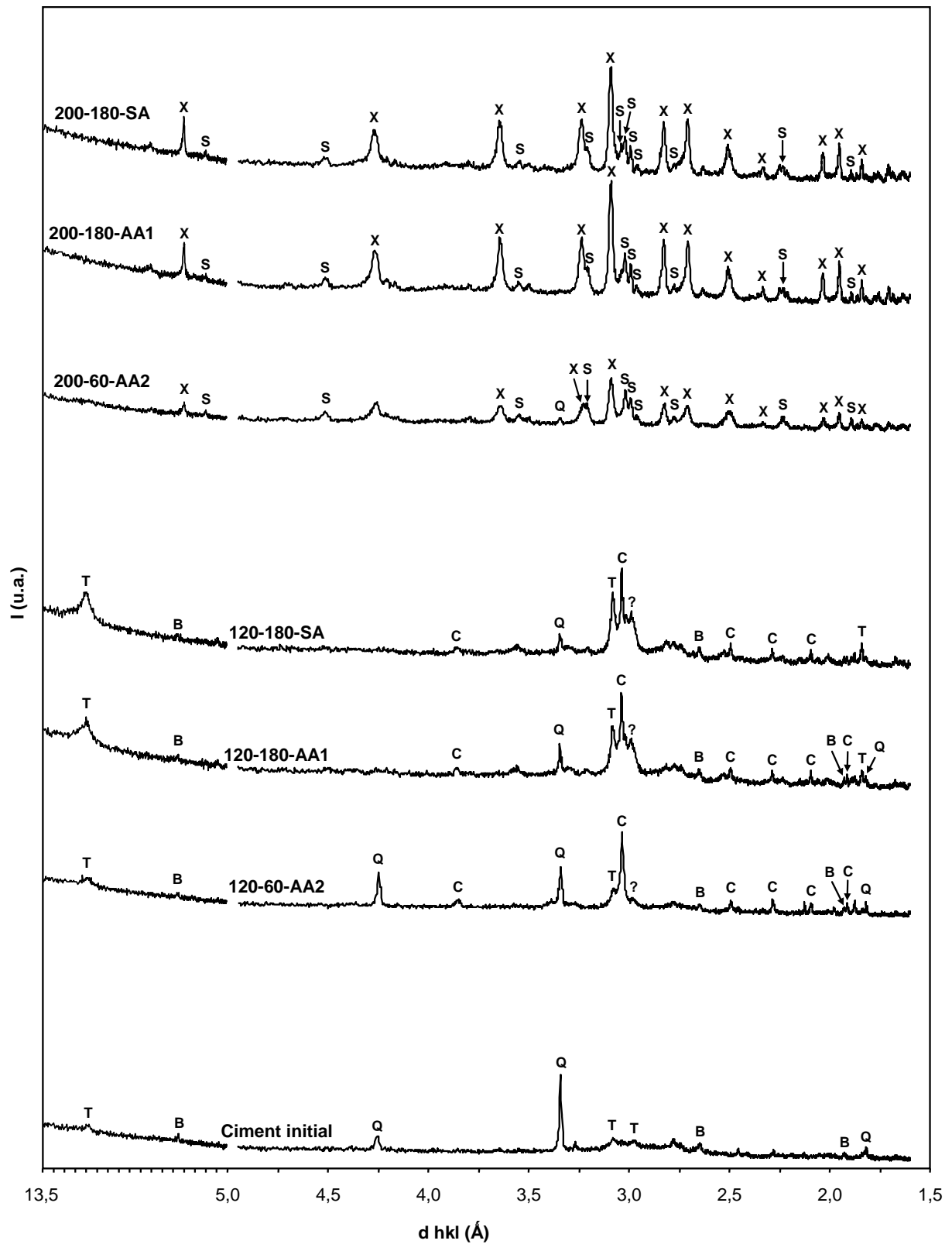
**Tableau 3. Analyses MEB-EDX ponctuelles sur les silicates bicalciques et brownmillerites du ciment initial.**

Minéral	N analyse (Figure 1)	Composition (% atomique)									
		Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	O	Total
$\text{C}_2\text{S}$	1	0,5	0,8	13,3	0,4	0,0	26,8	0,0	0,6	57,5	100,0
Ferrite	2	2,6	8,2	2,1	0,9	0,3	22,3	0,4	7,2	55,9	100,0

La cartographie élémentaire des éléments Ca et Si confirment que la matrice est composée (au moins) de Ca et Si dans laquelle sont englobés des cristaux de quartz (Figure 1, D, E et F).

L'observation macroscopique du ciment initial pulvérisé montre que celui-ci est gris foncé (Figure 1, G).

Le diffractogramme réalisé sur cette poudre montre les réflexions du quartz, de la brownmillerite et les réflexions faiblement intenses de la tobermorite de type  $11\text{Å}$  à  $11,35$ ,  $3,08$  et  $2,97\text{ Å}$  (Figure 2) qui indiquent le caractère mal cristallisé de ce minéral. On n'observe pas les pics de  $\text{C}_2\text{S}$  (malgré son identification au MEB en section polie). Ceci indique que la proportion volumique de ce minéral dans le ciment hydraté est faible (<5%vol.).



**Figure 2.** *Diffractogrammes de rayons-X sur les ciments initiaux et vieillis.*  
**T : Tobermorite ; B : Brownmillerite ; Q : Quartz ; C : Calcite ; X : Xonotlite ; S : Scawtite.**

L'analyse élémentaire du ciment initial montre que celui-ci est essentiellement composé de Ca, de Si et de volatils; les teneurs en Fe, Al et Mg sont inférieures à 3% poids d'oxydes (Tableau 4), ce qui indique le caractère minoritaire des brownmillerites dans l'assemblage du ciment. Le rapport  $Ca/Si_{eq}$  du ciment initial est de 1,1 avec :

$$Si_{eq} \text{ (Si equivalent)} = Si + Al.$$

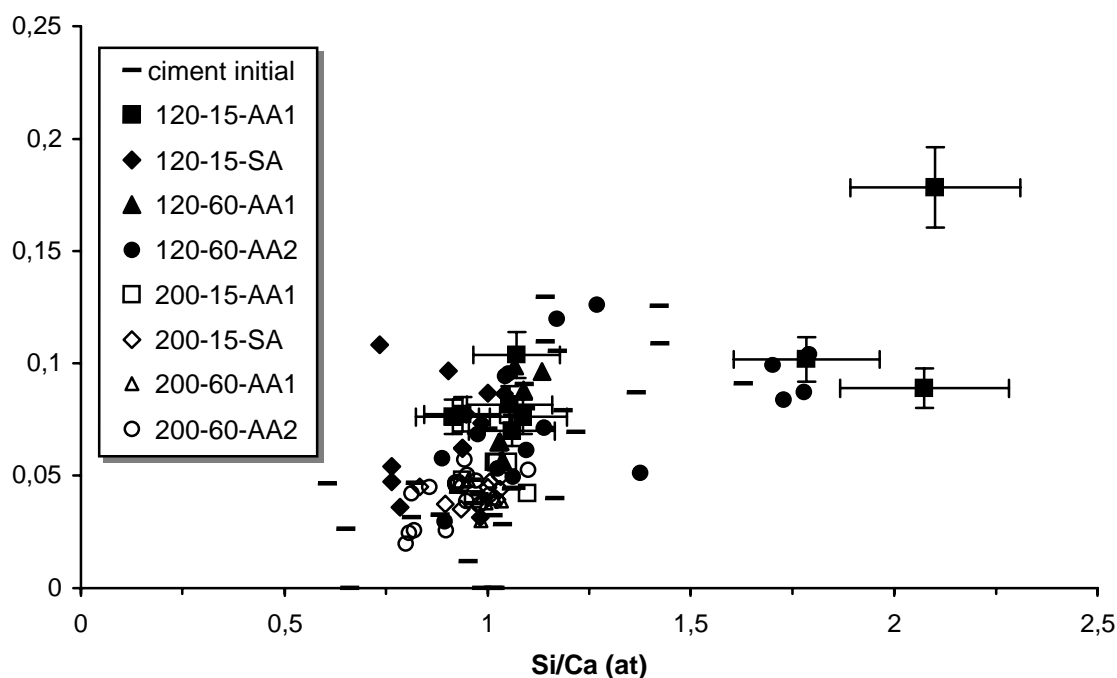
**Tableau 4.** Analyses élémentaires effectuées par ICP-AES du ciment initial, d'un ciment vieilli à 120°C et d'un ciment vieilli à 200°C.

<sup>1</sup> : oxyde (% mol) : (oxyde (mol) /  $\Sigma$  oxydes (mol))x100

$Si_{eq}$  (Si équivalent) = Si + Al

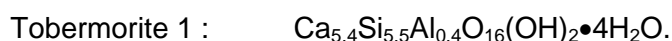
Echantillons	Ciment initial		120-60-SA		200-60-SA	
	% pds	% mol <sup>1</sup>	% pds	% mol <sup>1</sup>	% pds	% mol <sup>1</sup>
CaO	40,9	52,9	36,9	49,4	41,4	48,6
SiO <sub>2</sub>	35,5	42,8	35,4	44,2	41,3	45,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	1,3	2,8	1,3	3,1	1,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	1,7	2,4	1,7	2,6	1,7
MgO	0,5	0,9	1,5	2,7	1,6	2,6
K <sub>2</sub> O	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3
MnO	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Na <sub>2</sub> O	0,0	0,0	0,2	0,3	0,1	0,1
Perte au feu	17,3		20,4		9,5	
Ca/Si <sub>eq</sub>	1,1		1,0		1,0	

Les observations au MET-EDX montrent qu'il est composé essentiellement de C-S-H ayant deux types de morphologies : des plaquettes cristallisées et des amas fibreux dont le caractère pseudo-amorphe est attesté par les clichés en bandes diffuses obtenus par micro-diffraction électronique (Figure 1, H et I). Les compositions individuelles en Ca, Si et Al des C-S-H sont variables : les rapports Si/Ca et Al/Ca varient de 0,60 à 1,60 et de 0,00 à 0,13 respectivement (Figure 3). L'analyse élémentaire au MET ayant une erreur de 5%, ces rapports ont une erreur de 10%.



**Figure 3.** Evolution du rapport Al/Ca (at) avec le rapport Si/Ca (at) mesuré par MET-EDX sur particules individuelles de C-S-H. Seules les barres d'erreur (+/- 10%) pour l'échantillon 120-15-AA1 sont représentées, ce pour des raisons de clarté.

La moyenne des compositions en Ca, Si et Al est de 49,0, 48,0 et 3,0 %at. (Tableau 5) ; la moyenne des rapports  $Ca/Si_{eq}$  est de 0.9. Les analyses à la diffraction des rayons X et au MET-EDX montrent donc que le C-S-H initial est une tobermorite de type 11Å (Tobermorite 1). Cette tobermorite se présente sous deux formes: des plaquettes cristallisées et des amas fibreux amorphes, ces deux formes ayant été décrites par Taylor (1997). La Tobermorite 1 a un rapport  $Ca/Si_{eq}$  de 0.9, valeur plus élevée que celle des tobermorites rencontrées dans la littérature ( $Ca/Si_{eq}$  de 0.8, Tableau 5). La formule minéralogique de la Tobermorite 1 a été calculée à partir de sa composition moyenne en Ca, Si et Al et de la formule donnée par Mineralogy Database (2005) :



**Tableau 5. Résultats MET-EDX sur les C-S-H du ciment initial et sur les C-S-H des ciments vieillis.**

$Si_{eq} : Si \text{ équivalent} = Si + Al$

<sup>1</sup> : composition moyenne et morphologie d'après Babushkin et al., 1985 ; Taylor, 1997 ; St John et al., 1998 ; Nocun-Wczelik et al., 1999 ; Siauciunas et al., 2004 ; Sugama et Brothers, 2004,

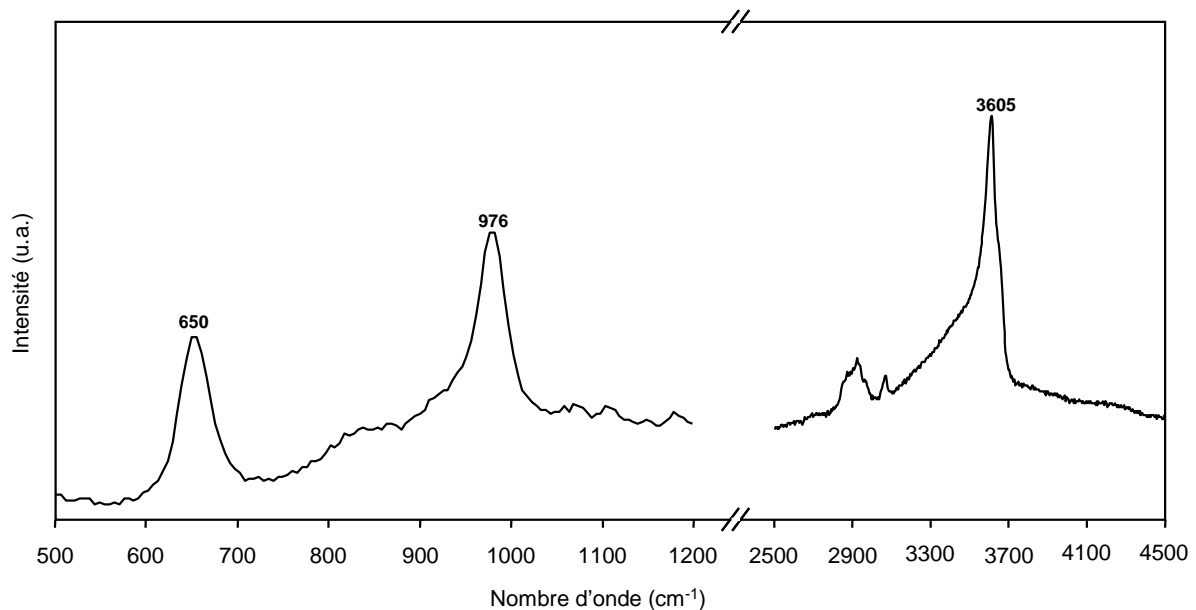
<sup>2</sup> : composition moyenne et morphologie d'après Babushkin et al., 1985 ; Yanagisawa et al., 1997 ; Taylor, 1997 ; St John et al., 1998 ; Sugama et Brothers, 2004.

P(bar)-T(°C)	Durée (jours)	Système	crystallinité et morphologie	N° de micro-photographie sur la Fig. 1	Moyenne des compositions élémentaires (% at.)			Moyenne des rapports Ca/Si <sub>eq</sub>	Nombre d'analyses
					Ca	Si	Al		
210-140	8	Ciment initial	plaquettes cristallisées, amas fibreux amorphe	E, F	49,0	48,0	3,0	0,9	34
500-120	15	AA1	plaquettes cristallisées, amas fibreux amorphe	I, F	42,3	53,8	3,9	0,7	9
500-120	15	SA	plaquettes cristallisées, amas fibreux amorphe	I, F	50,9	45,7	3,4	1,0	12
500-120	60	AA1	plaquettes cristallisées, amas fibreux amorphe	I, F	46,7	49,7	3,6	0,9	6
500-120	60	AA2	plaquettes cristallisées, amas fibreux amorphe	I, F	43,9	52,8	3,3	0,8	16
				Moyenne	46,0	50,5	3,5	0,9	
500-200	15	AA1	fibres cristallisées	L	48,5	49,1	2,4	0,9	6
500-200	15	SA	fibres cristallisées	L	49,7	48,2	2,1	1,0	9
500-200	60	AA1	fibres cristallisées	L	49,2	48,9	1,9	1,0	5
500-200	60	AA2	fibres cristallisées	L	50,7	47,2	2,2	1,0	19
				Moyenne	49,5	48,3	2,2	1,0	
		Tobermorite <sup>1</sup>	plaquette		41,2-50,0	50,0-54,5	0,0-4,9	0,8	
		Xonotlite <sup>2</sup>	fibre		50,0	50,0	0,0	1,0	

Un exemple de spectre Raman typique effectué sur section polie du ciment initial est montré dans la Figure 4 ; il montre des pics à 650, 976 et 3605 cm<sup>-1</sup>. Le « massif » de pics autour de 2900 cm<sup>-1</sup> est attribué à la vibration des liaisons C-C de la résine utilisée pour confectionner les sections polies et constitue donc un artefact. Le spectre de la Figure 4 peut être attribué à la tobermorite car :



- il montre un pic attribué à la vibration des liaisons Si-O des C-S-H qui se situe dans la région spectrale 620-680  $\text{cm}^{-1}$  (Kirpatrick *et al.*, 1997 ; Deng *et al.*, 2002)
- il montre un pic dans la région spectrale 950-1000  $\text{cm}^{-1}$  où la tobermorite de type 11 Å en possède un (Kirpatrick *et al.*, 1997)
- il montre un pic à 3605  $\text{cm}^{-1}$ , attribué à la vibration des liaisons O-H des groupements hydroxyls (Garbev, 2004).



**Figure 4. Spectre Raman effectué sur section polie du ciment initial.**

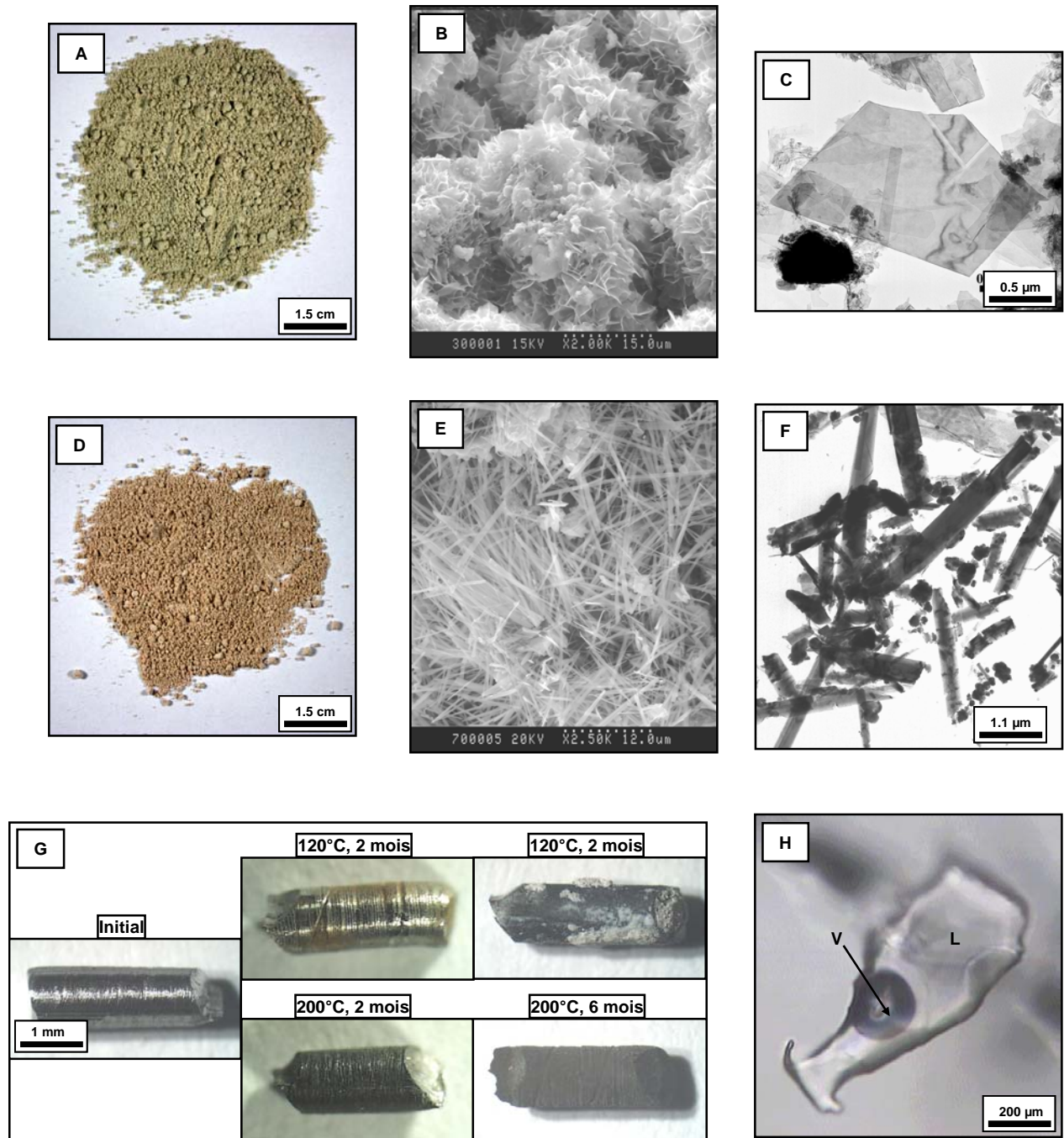
En résumé, le ciment initial est essentiellement composé par l'assemblage tobermorite+quartz. L'absence de portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dans le ciment initial peut être expliquée par la réaction pouzzolanique ( $\text{CH}+\text{S}\rightarrow\text{C-S-H}$ ), très active à haute température (Le Saoût *et al.*, 2004). Il est à noter également l'absence de phases de type AFt comme l'ettringite.

L'acier initial est fourni par Total ; il est faiblement allié (c.à.d. qu'il contient une faible teneur en carbone) ; il est du type C22E (ou XC18) et typiquement utilisé pour le tubing des puits. L'analyse élémentaire fournie par Total indique qu'il est composé à 98 %mol de fer métallique.

## **3 Résultats**

### **3.1 *Vieillessement à 120°C***

L'observation macroscopique des ciments vieillis à 120°C montre que la poudre est de couleur gris clair quelque soit le temps de vieillissement et le système (AA1, AA2 ou SA, Figure 5, A).



**Figure 5.** Observations macroscopiques, MEB-EDX-ES et MET-EDX des ciments vieillis, des aciers initiaux et vieillis et observation au microscope des inclusions fluides synthétiques.

**A, B, C:** ciments vieillis à 120°C ;

**D, E, F :** ciments vieillis à 200°C ;

**G :** aciers initiaux et vieillis ;

**H :** inclusion fluide synthétique ;

**A :** ciment pulvérisé de couleur gris clair-blanc, échantillon 120-180-SA ;

**B :** observation MEB-EDX-ES de poudre montrant des C-S-H en plaquettes organisées en « alvéoles », échantillon 120-15-SA ;

**C : C-S-H cristallisé sous forme de plaquette observée au MET-EDX, échantillon 120-15-SA,**

**Composition (%at.): O (53), Al (2,3), Si (22,0), Ca (22,7), Si/Ca(1,0), Al/Ca(0,1) ;**

**D : ciment pulvérisé de couleur rosâtre, échantillon 200-180-SA ;**

**E : observation MEB-EDX-ES de poudre montrant un enchevêtrement de C-S-H fibreux, échantillon 200-15-SA ;**

**F : observation MET-EDX de C-S-H fibreux, échantillon 200-15-SA ;**

**G : observation à la binoculaire de l'acier initial (gauche) et d'aciers vieillissants (droite) ;**

**H : micro-photographie d'une inclusion fluide synthétique de l'échantillon 200-15-AA1, L : liquide aqueux, V : vapeur.**

L'examen des poudres au MEB-EDX et au MET-EDX montre qu'elles sont composées essentiellement de C-S-H sous la forme de plaquettes cristallisées (Figure 5, B et C) et d'amas fibreux pseudo-amorphes similaires à ceux du ciment initial (Figure 1, H et I).

Les analyses par diffraction des rayons X montrent la présence de tobermorite 11Å, de quartz, de brownmillerite et de calcite (Tableau 6).

**Tableau 6. Résultats de diffraction des rayons X sur le ciment initial et sur les ciments vieillissants.**

**La présence des croix indique la présence du minéral.**

P(bar)-T(°C)	Durée (jours)	Système	Minéraux détectés par diffraction-X				
			Tobermorite 11Å	Xonotlite	Quartz	Calcite	Scawtite
ciment initial			X		X		
500-120	15	AA1	X		X	X	
500-120	15	SA	X		X	X	
500-120	60	AA1	X		X	X	
500-120	60	AA2	X		X	X	
500-120	60	SA	X		X	X	
500-120	180	AA1	X		X	X	
500-120	180	SA	X		X	X	
500-200	15	AA1		X			X
500-200	15	SA		X			X
500-200	60	AA1		X			X
500-200	60	AA2		X			X
500-200	60	SA		X			X
500-200	180	AA1		X			X
500-200	180	SA		X			X

Les diffractogrammes des échantillons 120-60-AA2, 120-180-AA1 et 120-180-SA sont donnés à titre d'exemple dans la Figure 2 ; ils montrent les pics de la tobermorite 11Å, du

quartz, de la calcite et de la brownmillerite. Par rapport au ciment initial, il est à noter que : 1) la cristallinité de la tobermorite 11Å augmente avec le temps car l'intensité de ses pics augmente ; 2) le quartz est dissous avec le temps car le pic à 3,43Å diminue en intensité et le pic à 4,25Å disparaît ; 3) la présence d'acier n'influe pas sur la nature des C-S-H car le diffractogramme de l'échantillon 120-180-SA est identique aux diffractogrammes des échantillons vieillis en présence d'acier ; 4) une réflexion intense à 3,02Å indéterminée.

L'analyse élémentaire de l'échantillon 120-60-SA montre : 1) que les teneurs en Fe et en Al restent constantes ; 2) que le traitement à 120°C a induit une légère perte de Ca et un léger gain de Si, de Mg et de volatils ; le rapport  $Ca/Si_{eq}$  de cet échantillon est de 1,0 (Tableau 4).

La légère perte de Ca peut être expliquée par :

- un lessivage vers la saumure,
- la ségrégation d'une espèce calcique lors de la récupération du solide en fin d'expérimentation,
- la précipitation de minéraux blanchâtres supposés comme étant des C-S-H à la surface de la lamelle de quartz.

Le léger gain de Si peut provenir de la dissolution observée de la lamelle de quartz. Le léger gain de Mg ne peut provenir que d'impuretés magnésiennes apportées par la lamelle de quartz.

Les compositions individuelles en Ca, Si et Al des C-S-H sont variables : les rapports Si/Ca et Al/Ca sont compris entre 0,70 et 2,1 et entre 0,03 et 0,18 respectivement (Figure 3). Cette variabilité de composition est plus grande que celle des C-S-H du ciment initial. La moyenne des compositions en Ca, Si et Al de tous les C-S-H produits à 120°C est :

- Ca : 46,0 %at (Tableau 5)
- Si : 50,5 %at
- Al : 3,5 %at ;

et la moyenne des rapports  $Ca/Si_{eq}$  des C-S-H est de 0,9 comme le ciment initial.

### 3.2 Vieillissement à 200°C

L'observation macroscopique des ciments vieillis à 200°C montre que les poudres sont de couleur rosâtre (Figure 5, D) quelle que soit la durée du vieillissement et le système d'où provient le ciment. L'examen au MEB-EDX-ES et au MET-EDX de ces poudres montrent qu'elles sont composées essentiellement de C-S-H sous la forme de fibres cristallisées (Figure 5, E et F).

L'analyse en diffraction des rayons X a révélé la présence de xonotlite et de scawtite dans tous les échantillons (Tableau 6). Les diffractogrammes des échantillons 200-60-AA2, 200-180-AA1 et 200-180-SA sont donnés à titre d'exemple dans la Figure 2. Les pics du xonotlite et de la scawtite y ont été identifiés mais pas ceux du quartz pour les échantillons vieillis au-delà de 60 jours. Comme pour les ciments vieillis à 120°C : 1) la présence d'acier n'influe pas sur la nature des C-S-H car le diffractogramme de l'échantillon 200-180-SA est identique aux diffractogrammes des échantillons vieillis en présence d'acier ; 2) le temps améliore la cristallinité du xonotlite car l'intensité de ses pics augmente avec la durée du vieillissement.

L'analyse élémentaire de l'échantillon 200-60-SA montre : 1) que les teneurs en Al et Fe restent constantes ; 2) une légère perte de Ca et un léger gain de Si et de Mg et le rapport  $Ca/Si_{eq}$  est de 1,0 comme l'échantillon 120-60-SA (Tableau 4). Toutefois, le vieillissement à 200°C a provoqué une perte importante de volatils. La perte de Ca et le gain de Si et Mg peuvent être expliqués par les raisons évoquées précédemment. La perte importante de volatils est liée à la transformation de la tobermorite en xonotlite, cette dernière espèce minérale étant moins riche en  $H_2O$ ,  $OH^-$  que la première.

La composition en Ca, Si et Al des C-S-H est variable : les rapports Si/Ca et Al/Ca sont compris entre 0,80 et 1,12 et entre 0,02 et 0,06 respectivement (Figure 3). Cette gamme de variabilité compositionnelle est toutefois plus restreinte que celle des C-S-H initiaux et des C-S-H issus du vieillissement à 120°C.

La moyenne en Ca, Si et Al de tous les C-S-H produits à 200°C est :

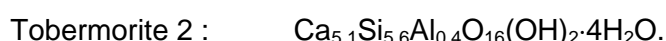
- Ca : 49,5 %at (Tableau 5)
- Si : 48,3 %at
- Al : 2,2 %at ;

et le rapport  $Ca/Si_{eq}$  moyen des C-S-H est de 1,0 alors qu'il était de 0,9 à 120°C. Cette variation peut être expliquée par la dissolution des  $C_2S$  à 200°C.

Les quelques inclusions fluides synthétiques cicatrisées identifiées (Figure 5, H) montrent des liquides dont les chlorinités (estimées par micro-spectrométrie Raman et par microthermométrie) et/ou salinités en  $NaCl_{eq}$  vont de 0,5 à 3,5 molal.

## 4 Discussion et conclusion

Les analyses à la diffraction des rayons X et au MET-EDX montrent que le C-S-H stable à 120°C est également une tobermorite de type 11 Å (Tobermorite 2). Meller *et al.* (2005) indiquent que la tobermorite est effectivement stable à cette température. La Tobermorite 2 est sous la forme de plaquettes cristallisées et d'amas fibreux amorphes (Figure 1, l) et son rapport Ca/Si<sub>eq</sub> est de 0.9 comme la Tobermorite 1. Sa formule minéralogique, calculée à partir de sa composition moyenne en Ca, Si et Al et de la formule minéralogique donnée par Mineralogy Database (2005) est :



La Tobermorite 1 et la Tobermorite 2 sont donc très similaires et seront nommées ultérieurement par « tobermorite ». La température de vieillissement de 120°C est inférieure à celle de la cure (140°C). Le vieillissement à 120°C ne fait donc que « prolonger » les conditions de température de la cure du ciment ; la Tobermorite 1 n'est donc pas déstabilisée et ne fait que recristalliser en Tobermorite 2.

L'assemblage initial tobermorite+quartz n'est pas déstabilisé par un traitement de 15 jours à 120°C (Tableau 7).

**Tableau 7. Récapitulatif sur la minéralogie des ciments initiaux et vieillis**

	Ciment initial	Ciment vieilli à 120 °C	Ciment vieilli à 200 °C
<b>Assemblage des majeurs à 15 jours</b>	Tobermorite 1 + Quartz	Tobermorite 2 + Quartz	Xonotlite
<b>Morphologie des C-S-H</b>	plaquettes cristallisées (+amas fibreux amorphes; Fig. 1, l)	plaquettes cristallisées (+amas fibreux amorphes; Fig. 1, l)	fibres
<b>Effet du temps</b>		augmentation de la cristallinité des C-S-H dissolution du quartz	augmentation de la cristallinité des C-S-H

Cependant, des temps de vieillissement plus longs ont deux effets sur cet assemblage : 1) ils améliorent la cristallinité de la tobermorite ; 2) ils permettent la dissolution du quartz. La dissolution du quartz est presque achevée au bout de 180 jours ; on peut donc supposer qu'à terme, le ciment vieilli à 120°C serait composé uniquement de tobermorite. L'assemblage initial tobermorite+quartz n'est donc pas à l'équilibre à 120°C ; on peut donc supposer que cet assemblage n'est également pas à l'équilibre à l'issue de la cure dont la température est de 140°C.

Les analyses à la diffraction des rayons X et au MET-EDX montrent que le C-S-H stable à 200°C est un xonotlite (Tableau 7). Nombre d'auteurs (Speakman, 1968 ; El-Hemaly *et al.*, 1977 ; Luke et Taylor, 1984 ; Thomassin et Rassineux, 1992 ; Taylor, 1997 ; St John *et al.*, 1998 ; Nocun-Wczelik, 1999 ; Hong et Glasser, 2004 ; Luke, 2004 ; Meller *et al.*, 2005) ont reporté la stabilité de ce minéral à 200°C pour un matériau de départ dont le rapport Ca/Si ou Ca/Si<sub>eq</sub> est proche de 1,0. Le xonotlite produit possède une plus grande homogénéité de composition que la Tobermorite 2 et une morphologie unique sous la forme de fibres, décrite également par Yanagisawa *et al.* (1997) et Sugama and Brothers (2004). Il est alumineux, et à notre connaissance, seuls Sugama and Brothers (2004) mentionnent la caractérisation d'un xonotlite alumineux. La formule minéralogique du xonotlite empirique a été calculée à partir de sa composition moyenne en Ca, Si et Al et de la formule minéralogique donnée par Mineralogy Database (2005):



L'assemblage initial est déstabilisé par un traitement à 200°C dès 15 jours (Tableau 7). En effet le ciment produit à l'issue de cette durée est composé essentiellement d'un assemblage mono-minéral de xonotlite. Ceci est attesté par la concordance entre le rapport Ca/Si<sub>eq</sub> du ciment global et du xonotlite (empirique). La minéralogie n'évolue plus au-delà de 15 jours, le ciment semble être donc à l'équilibre à l'issue de cette durée. Le pH d'une solution équilibrée avec de la tobermorite est de 6,86 à 200°C alors qu'il est de 7,84 pour une solution équilibrée avec du xonotlite (valeurs déterminées à l'aide du logiciel CHESS (Van der Lee et De Windt, 2002) associé à la base de données thermodynamique CTDP). Cette alcalinité supérieure pourrait expliquer la dissolution rapide du quartz à 200°C et lente à 120°C. Cette observation peut être expliquée également par un simple effet thermique : la cinétique de solubilité du quartz serait plus rapide à 200 qu'à 120°C. A haute température, la dissolution des C<sub>2</sub>S et du quartz peuvent expliquer la formation du xonotlite à partir de la tobermorite (Jacquemet *et al.*, 2005):



Les salinités différentes des saumures piégées dans les inclusions fluides synthétiques indiquent des variations localisées et/ou temporelles de la salinité dans le système qui pourraient être dues à un largage d'eau par la tobermorite et/ou des adsorptions de chlorures sur les C-S-H (Israel, 1997).

On peut supposer que les croûtes observées au bout de 6 mois aussi bien à 120°C qu'à 200°C à la surface de l'acier sont dues à la corrosion de ce dernier (Figure 5, G). La corrosion semble plus rapide à 200°C qu'à 120°C. Ces croûtes seraient composées d'oxy(-hydro)des de fer. Ceci indiquerait que le fer métallique est oxydé et que le potentiel redox du système final global se situe dans des conditions oxydantes. La couleur rosâtre des ciments



vieillis à 200°C s'observe sur les systèmes avec ou sans acier, ce qui indique que les minéraux responsables de cette teinte sont composés d'éléments provenant du ciment. On peut supposer que la libération de Fe(III) par déstabilisation des ferrites (montrée par la disparition des réflexions sur les diffractogrammes) et sa combinaison avec l'oxygène de l'eau peut produire des oxy(-hydro)xydes de Fe(III) (Goethite ou Hematite, Taylor, 1997) responsables de cette teinte. Ceci indique également que le potentiel redox du système global se situe dans des conditions oxydantes. Toutefois, les oxy(-hydro)xydes de fer n'ont pas été détectés dans le ciment.

Les changements minéralogiques du ciment ne sont pas influencés par le rapport S/C (Steel/Cement) dans la gamme investiguée ainsi que par la présence d'acier dans le système puisque les produits de réaction sont identiques quelque soit le système étudié.

Des minéraux carbonatés sont détectés dans les poudres vieilles (calcite à 120°C et scawtite,  $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , à 200°C). Le carbone incorporé par ces phases proviendrait de la saumure qui était initialement légèrement chargée en bicarbonates. Ces phases pourraient avoir précipité lors de l'expérimentation par incorporation des espèces carbonatées de la saumure. Gallus *et al.* (1979) ont rapporté la présence de scawtite dans un ciment analogue à celui de cette étude qui a été exposé au gaz produit par un champ géothermique. Kapralik *et al.* (1984) montrent que la scawtite se forme dans des systèmes  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  peu concentrés en  $\text{CO}_2$  et dans une gamme de température de 160-200°C. A des températures inférieures, ces auteurs montrent que l'assemblage stable est représenté par la tobermorite et la calcite et que la scawtite n'est pas stable. On peut donc supposer que les minéraux scawtite et calcite que nous observons se sont formés lors de l'expérimentation par réaction avec les espèces carbonatées de la saumure. La scawtite serait représentative d'une première phase de carbonatation du ciment.

Les bilans élémentaires montrent que le vieillissement induit sur le ciment: 1) une légère perte de Ca; 2) un léger gain de Si et de Mg. La légère perte de Ca peut être expliquée par :

- un lessivage vers la saumure,
- la ségrégation d'une espèce calcique lors de la récupération du solide en fin d'expérimentation,
- la précipitation de minéraux blanchâtres supposés comme étant des C-S-H à la surface de la lamelle de quartz.

Le léger gain de Si peut provenir de la dissolution observée de la lamelle de quartz. Le léger gain de Mg reste inexpliqué.



## 5 Références

Babushkin, V.I., Matveev, G.M., Mchedlov-Petrosian, O.P. (1985) *Thermodynamics of Silicates* (Ed. : Mchedlov-Petrosyan O.P.), Springer-Verlag.

Deng, C. –S., Breen, C., Yarwood, J., Habesch, S., Phipps, J., Craster, B., Maitland, G. (2002) Ageing of oilfield cement at high humidity :a combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation. *Journal of materials chemistry*, vol. 12, 3105-3112.

El-Hemaly, S.A.S., Mitsuda, T. et Taylor, H. F. W. (1977) Synthesis of normal and anomalous tobermorites. *Cement and Concrete Research*, **7**, 429-438.

Gallus, J. P., Pyle, D. E., Moran, L. K. (1979) Physical and chemical properties of cement exposed to geothermal dry steam. Paper SPE (Society of Petroleum Engineers of AIME) 7876.

Garbev, K. (2004) *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H Phasen) (Structure, properties and quantitative Rietveld analysis of calcium silicate hydrates (C-S-H phases) crystallised under hydrothermal conditions)*. Th : Sciences naturelles-mathématiques ; Université d'Heidelberg.

Gravier, J. F. (1986) *Propriétés des fluides de gisements. Cours de production - tome 2*. Institut Français du Pétrole. 262 pages.

Hong, S.-Y et Glasser, F. P. (2004) Phase relations in the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to 200°C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research*, **34**, 1529-1534.

Israel D. (1997) Acid attack on pore-reduced cements. *Journal of Materials Science* **32**, 4109-4116.

Jacquemet, N., Pironon, J. and Caroli, E. (2005) A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> geological storage - Application to well cement aging. *Oil and Gas Science & Technology - Rev. IFP*, vol. 60, No. 2, 193-206.

Kapralik, I., Stevula, L., Petrovic, J., Hanic, F. (1984) Study of the system CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in relation to scawtite under hydrothermal conditions. *Cement and concrete research*, Vol. 14, 866-872.

Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., and Snow, M. G. (2003) Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry*, **18**, 1065-1080.

Kirkpatrick, R. J., yarger, J. L., McMillan, P. F., Yu, Ping, Cong, Xiandong (1997) Raman spectroscopy of C-S-H, Tobermorite, and Jennite. *Advanced cement based materials*, vol. 5, 93-99.

Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. (2004) Study of oilwell cement by solid state NMR. *C. R. Chimie*, **7**, 383-388.

Luke, K. (2004) Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. *Cement and Concrete Research*, **34**, 1725-1732.

Luke, K. and Taylor, H.F.W. (1984) Equilibria and non-equilibria in the formation of xonotlite and truscottite. *Cement and Concrete Research*, **14**, 5, 657-662.

Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A., Hamel, G. and Zanni, H. (2001) Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H<sub>2</sub>O/Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris/ Chemistry* **4**, 801-804.

Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A. and Zanni, H. (2002) Complementary analyses of a tricalcium silicate sample hydrated at high pressure and temperature. *Cement and Concrete Research* **32**, 65-70.

Meller, N., Hall, C., Phipps, J. S. (2005) A new phase diagram for the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O hydroceramic system at 200°C. *Materials Research Bulletin*, **40**, 5, 715-723.

Mineralogy Database [base de données en ligne]. [réf. du 5 juillet 2005]. Format World Wide Web. Disponible sur <http://webmineral.com/>.

Nocun-Wczelik, W. (1999) Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, **29**, 1759-1767.

St John, D. A., Poole, A. B., and Sims, I. (1998) *Concrete petrography*, Arnold.

Speakman, K. (1968) The stability of tobermorite in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at elevated temperatures and pressures. *Mineral Magazine*, **36**, 1090-1103.

Siauciunas, R., Rupsyte, E., Kitrys, S., Galeckas, V. (2004) Influence of tobermorite texture and specific surface area on CO<sub>2</sub> chemisorption. *Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 244, 197-204.

Sugama, T., Brothers, L. E. (2004) Sodium-silicate-activated slag for acid-resistant geothermal well cements. *Advances in cement research*, vol. 16, No. 2, April, 77-87.

Taylor, H. F. W. (1997) *Cement chemistry*, Thomas Telford.

Thomassin, J. H. et Rassineux, F. (1992) Ancient analogues of cement-based materials : stability of calcium silicate hydrates. *Applied Geochemistry*, **Suppl. 1**, 137-142.

Van der Lee, J and De Windt, L (2002) CHES Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. *Users Manual* Nr **LHM/RD/02/13**, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Yanagisawa, K., Feng, Q., Yamasaki, N. (1997) Hydrothermal synthesis of xonotlite whiskers by ion diffusion. *Journal of materials science letters*, vol. 16, 889-891.



## **Chapitre 2.1.2 : ciment sous forme de baguette**





# 1 Protocole expérimental

## 1.1 Réacteurs

Les réacteurs utilisés, l'introduction des réactifs dans ces réacteurs ainsi que la configuration haute pression (HP)-haute température (HT) sont décrits dans le chapitre 1 « protocole expérimental et analytique ».

## 1.2 Contenu des systèmes

Les réactifs sont :

- le ciment (C) initial sous la forme de baguettes à section transversale carrée de 3 mm de côté effectuée par sciage à la scie diamantée des cubes de ciment fournis par Total,
- l'acier (A) usiné par Gilles Bessaques du G2R-CREGU sous la forme de cylindres d'environ 1 mm de diamètre et de 3 mm de longueur,
- la saumure (S) composée de NaCl de qualité analytique et d'eau distillée. Sa concentration est de 150 g/l (ou 2,6 mol de NaCl/kg eau ou 13,2 %pds de NaCl ou 4,5 %mol de NaCl),
- une lamelle de quartz.

L'introduction supplémentaire de la lamelle de quartz est destinée à respecter le contenu intégral des systèmes avec gaz où des lamelles de quartz sont effectivement introduites pour l'échantillonnage des fluides sous la forme d'inclusions fluides.

Deux types de systèmes ont été étudiés selon la présence ou non d'acier :

- le système Avec Acier (AA) contient du ciment, de l'acier et de la saumure ; il possède un rapport massique Saumure/Ciment (S/C) de 2,0 et un rapport massique Acier/Ciment (A/C) de 0,3,
- le système Sans Acier (SA) contient du ciment, de la saumure mais pas d'acier, il possède un rapport massique S/C de 2,0.

## 1.3 Conditions expérimentales (P, T et t)

Les deux couples de pression(P)-température(T) choisis sont: 500 bar-120°C et 500 bar-200°C. Le choix de ces conditions expérimentales est démontré dans la partie précédente (cf. chapitre 2.1.1). Les temps (t) de vieillissement ont été de 15, 60 et 180 jours.

## **1.4 Nomenclature des échantillons**

La nomenclature utilisée dans ce chapitre pour décrire les échantillons de ciment vieillis est :

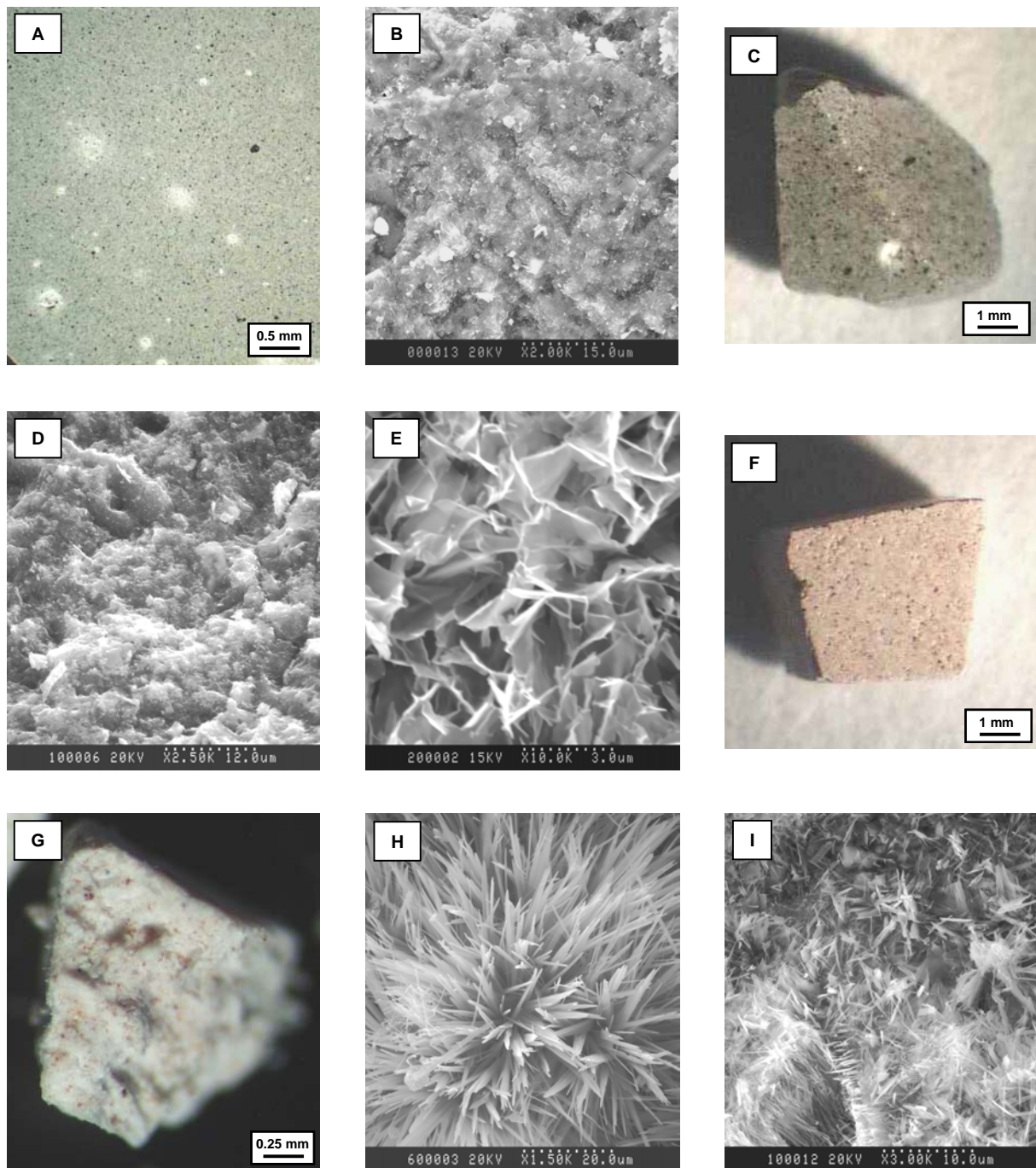
- un préfixe (120 ou 200) qui désigne la température en degré Celsius de vieillissement,
- un deuxième ensemble de nombres (15 ou 60 ou 180) qui désigne la durée en jours du vieillissement,
- un suffixe (AA ou SA) qui désigne le système d'où provient le ciment.

Par exemple, l'échantillon de ciment vieilli à 120°C, pendant 15 jours et provenant du système AA est désigné par le sigle « 120-15-AA ».

## **2 Résultats**

### **2.1 *Ciment initial***

Les observations binoculaires sur section polie montrent que le ciment initial contient quelques vacuoles de couleur blanche, une pâte de couleur grise, homogène et contenant des minéraux accessoires de couleur noire (Figure 1, A).



**Figure 1.** Observations à la binoculaire et au MEB-EDX-ES du ciment initial et des baguettes de ciment vieilles à 120 et 200°C.

**A, B :** ciment initial ;

**C-E :** ciment vieilli à 120°C ;

**F-I :** ciment vieilli à 200°C ;

**A :** section polie observée à la loupe binoculaire, ciment initial ;

**B :** cassure fraîche observée au MEB-EDX-ES, ciment initial

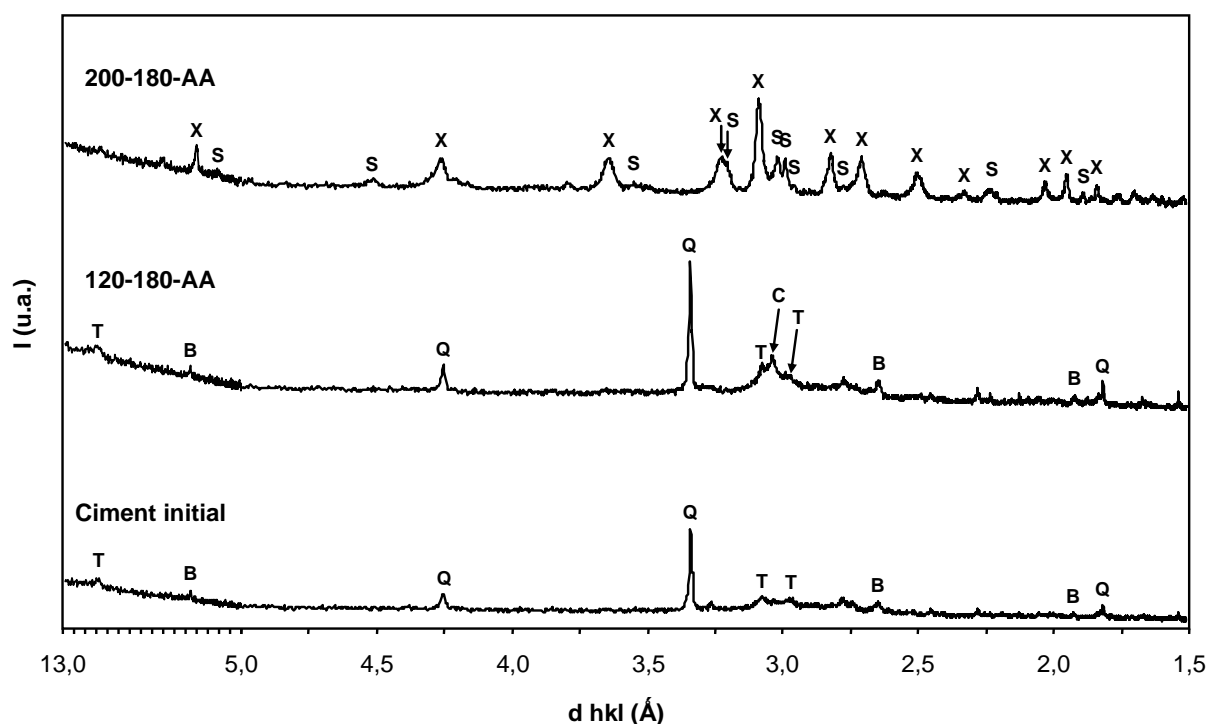
**C :** section transversale de baguette polie observée à la loupe binoculaire, échantillon 120-15-SA ;

**D :** cassure fraîche observée au MEB-EDX-ES, échantillon 120-60-SA ;

- E : cassure fraîche observée au MEB-EDX-ES, échantillon 120-15-SA ;**  
**F : baguette polie transversalement observée à la binoculaire, échantillon 200-15-SA ;**  
**G : cassure fraîche transversale de baguette observée à la binoculaire, échantillon 200-15-SA ;**  
**H : précipité fibreux en « gerbe » observé à la surface de la baguette, échantillon 200-15-SA ;**  
**I : cassure fraîche transversale de baguette observée au MEB-EDX-ES, échantillon 200-15-AA ;**

La micro-texture de cette matrice de C-S-H est d'apparence dense et homogène. Elle semble amorphe et/ou mal cristallisée (Figure 1, B).

Le diffractogramme de rayons X réalisé sur le ciment initial pulvérisé montre les réflexions du quartz, de la brownmillerite et les réflexions faiblement intenses de la tobermorite de type 11Å à 11,35, 3,08 et 2,97 Å qui indiquent le caractère pseudo-amorphe de ce minéral (Figure 2).

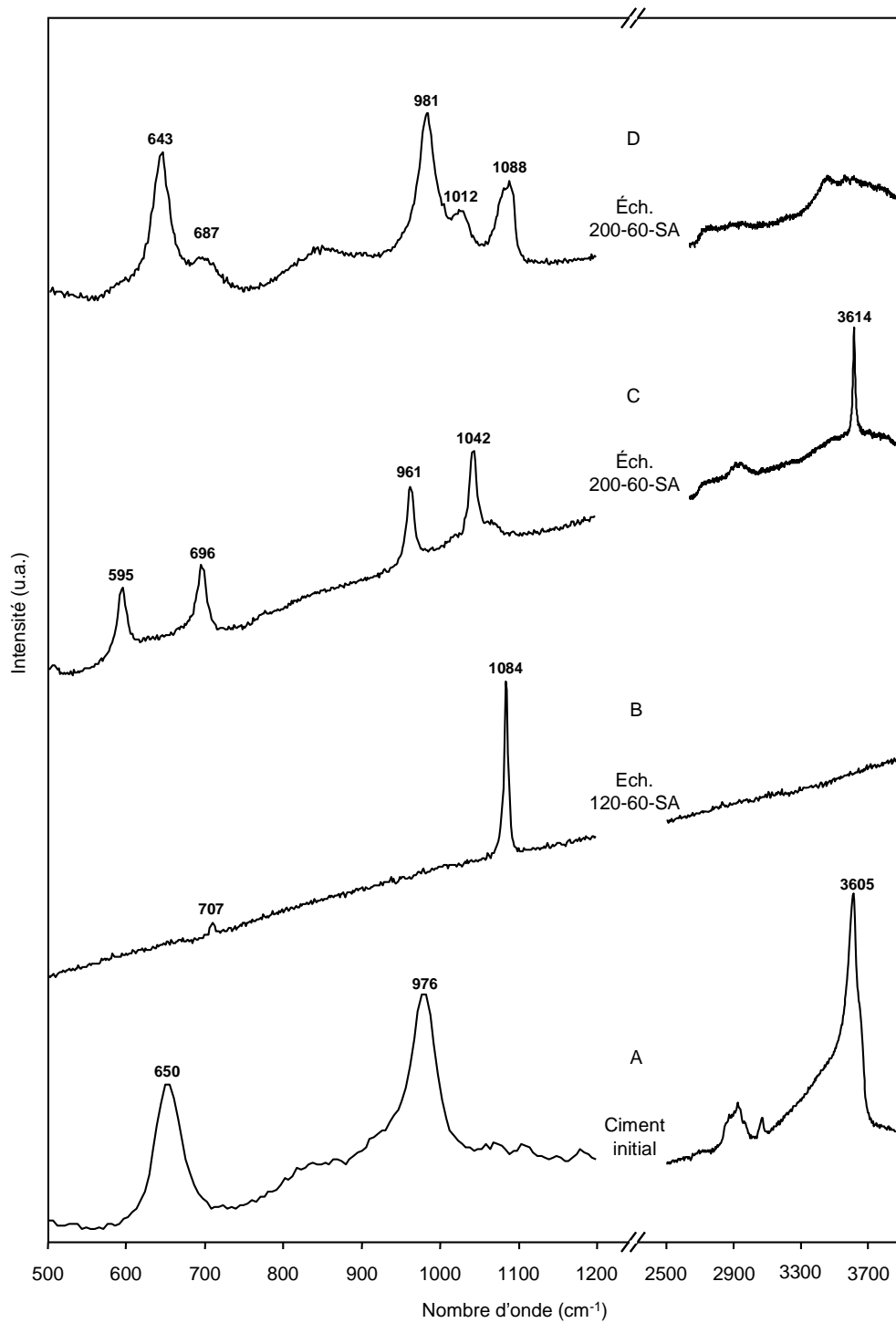


**Figure 2. Diffractogrammes de rayons X sur baguettes de ciment pulvérisées.**  
**T : Tobermorite ; B : Brownmillerite ; Q : Quartz ; X : Xonotlite ; S : Scawtite.**

Un exemple de spectre Raman typique effectué sur section polie du ciment initial est montré dans la Figure 3, A ; il montre des pics à 650, 976 et 3605  $\text{cm}^{-1}$ . Le « massif » de pics autour de 2900  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration des liaisons C-H de la résine utilisée pour

confectionner les sections polies et constitue donc un artefact. Le spectre A de la Figure 3 peut être attribué à la tobermorite car :

- il montre un pic attribué à la vibration des liaisons Si-O des C-S-H qui se situe dans la région spectrale  $620-680\text{ cm}^{-1}$  (Kirkpatrick *et al.*, 1997 ; Deng *et al.*, 2002),
- il montre un pic dans la région spectrale  $950-1000\text{ cm}^{-1}$  probablement attribué aux vibrations des liaisons Si-O (Kirkpatrick *et al.*, 1997),
- il montre un pic à  $3605\text{ cm}^{-1}$ , attribué à la vibration des liaisons O-H des groupements hydroxyls effectivement présents dans la tobermorite alors que l'épaule nettement visible à  $3400\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la molécule d'eau effectivement présente dans les espaces interfoliaires de ce minéral.



**Figure 3.** Spectres Raman effectués sur section polie de baguettes de ciment initial et baguettes vieilles.

**A :** spectre de la tobermorite ;

**B :** spectre de la calcite ;

**C :** spectre du xonotlite ;

**D :** spectre de la scawtite.

## 2.2 Vieillissement à 120°C

L'observation macroscopique du ciment vieilli à 120°C et poli montre une pâte de couleur grise, homogène et contenant des minéraux accessoires de couleur noire, quel que soit le temps de vieillissement et le système (AA ou SA) dont le ciment est originaire (Figure 1, C). D'un point de vue macroscopique, il est donc similaire au ciment initial (Figure 1, A).

L'examen au MEB-ES sur cassure fraîche montre que la matrice cimentaire est d'apparence dense et amorphe (Figure 1, D), donc comparable à la matrice du ciment initial (Figure 1, B). Toutefois, certaines zones localisées sont mieux cristallisées et présentent un enchevêtrement de plaquettes (Figure 1, E).

Le diffractogramme de rayons X effectué sur l'échantillon 120-180-AA révèle la présence de tobermorite 11Å, de quartz, de calcite et de brownmillerite (Figure 2). Ce diffractogramme est très similaire à celui du ciment initial car : 1) excepté la calcite, il montre la présence des mêmes minéraux (tobermorite, quartz et brownmillerite) ; 2) les réflexions de la tobermorite sont également faiblement intenses. Le Saoût *et al.* (2006) mentionnent également la présence de tobermorite dans des échantillons de ciment similaire vieillis à 80°C pendant un an en saumure.

L'analyse ponctuelle Raman (25 points d'analyse) effectuée sur l'échantillon 120-60-SA n'a identifié que la calcite (Figure 3, B). Le spectre de ce minéral présente un pic fin à 1084 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la vibration des liaisons du groupement carbonate.



## 2.3 Vieillessement à 200°C

L'observation macroscopique du ciment vieilli à 200°C et poli montre qu'il est de couleur rosâtre quelle que soit la durée du vieillissement et le système dont il provient (Figure 1, F). L'observation macroscopique sur cassure fraîche montre que la couleur rosâtre est due à la présence de minéraux accessoires orangés englobés dans la matrice blanchâtre (Figure 1, G). L'examen au MEB-ES sur la surface des baguettes montre un précipité fibreux en « gerbe » (Figure 1, H). L'analyse EDX indique que ce précipité a un rapport molaire Ca/(Si+Al) de 1,0. L'examen au MEB-ES sur cassure fraîche transversale de baguette montre une matrice composée d'un enchevêtrement fibreux et la présence de pores tapissés de minéraux fibreux (Figure 1, I).

L'analyse en diffraction des rayons X sur l'échantillon 200-180-AA (Figure 2) indique la présence de xonotlite ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ) et de scawtite ( $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Deux types de spectres ont été caractérisés par analyse ponctuelle Raman (Figure 3, C et D). Le spectre C présente des pics à 595, 696, 981, 1042 et 3614  $\text{cm}^{-1}$  ; il est typique d'un spectre de xonotlite décrit par Garbev (2004). Le spectre D de la Figure 3 présente des pics principaux à 643, 981 et 1088  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'une large bande autour de 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Il semble que les pics à 643 et 981  $\text{cm}^{-1}$  possèdent des épaulements vers les hauts nombres d'onde (687 et 1012  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce dédoublement rappelle celui observé pour le xonotlite. Ce spectre ne présente pas d'équivalent dans la littérature. Les deux bandes principales à 643 et 981  $\text{cm}^{-1}$  sont voisines des bandes reconnues pour la tobermorite et qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O des groupements silicates. Enfin, la bande large à 1088  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration des liaisons C-O des groupements carbonates. Cette bande présente une largeur à mi-hauteur bien supérieure à celle de la calcite. La bande large à 3400  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la molécule d'eau. Ce spectre est reproductible à plusieurs endroits de la préparation avec les mêmes rapports d'intensité des pics décrits ci-dessus : c'est la preuve de l'occurrence d'une espèce minérale unique silicatée, carbonatée et contenant de l'eau. Ce spectre pourrait donc être celui de la scawtite qui a par ailleurs été identifiée en diffraction des rayons X.

## 2.4 Discussion et conclusion

Le ciment initial montre peu ou pas de transformations minéralogiques et texturales lors d'un vieillissement à 120°C, même à l'issue de 6 mois de vieillissement. L'assemblage minéralogique reste du type tobermorite 11Å+quartz+brownmillerite (hormis la calcite). La conservation des brownmillerites est attestée par les examens macroscopiques qui montrent la conservation de ces minéraux accessoires opaques de couleur noire. La texture de la matrice reste également globalement dense, homogène et mal cristallisée conformément aux observations au MEB-ES et par diffraction des rayons X.

Le ciment initial est par contre altéré à la fois d'un point de vue minéralogique et textural lors de vieillissements à 200°C. L'assemblage minéralogique initial tobermorite 11Å+quartz+brownmillerite est déstabilisé en un assemblage (hormis la scawtite) de xonotlite+oxy(-hydroxy)des de fer. Bien que ces minéraux n'aient pas été détectés, on soupçonne leur présence du fait de la couleur rosâtre du ciment altéré. La micro-texture du ciment est également changée : de larges zones de la matrice cimentaire sont constituées par un enchevêtrement de fibres, habitus typique du xonotlite (Yanagisawa *et al.*, 1997 ; Sugama et Brothers, 2004). De plus, on observe la création de pores, sans doute due à la dissolution des cristaux de quartz et/ou de C<sub>2</sub>S, tapissés par les mêmes minéraux fibreux.

L'acier n'influe pas sur la minéralogie et sur la texture du ciment puisque les résultats sont identiques quels que soient les systèmes étudiés. A l'instar des systèmes où le ciment est sous forme de poudre, on observe des croûtes de corrosion à la surface des cylindres d'acier (cf. chapitre 2.1.1). On peut supposer que les croûtes observées au bout de 6 mois aussi bien à 120°C qu'à 200°C, à la surface de l'acier, sont dues à la corrosion de ce dernier. Elles seraient donc composées d'oxy(-hydro)des de fer. Ceci indiquerait que le fer métallique est oxydé et que le potentiel redox du système global se situe dans des conditions oxydantes propices à la production d'oxy(-hydroxy)des de fer, responsables de la couleur rosâtre des ciments vieillis à 200°C.

La présence de minéraux carbonatés (calcite à 120°C et scawtite à 200°C) dans les ciments vieillis atteste d'une carbonatation en cours d'expérimentation due à la présence de CO<sub>2(aq)</sub> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans la saumure (cf. chapitre 2.1.1). Le Saoût *et al.* (2006) ont également détectés de la calcite dans des échantillons similaires vieillis à 80°C en saumure pendant un an. Les minéraux carbonatés sont représentatifs d'une première étape dans la carbonatation du ciment.

### 3 Conclusion du chapitre 2.1

Les expériences de vieillissement du ciment sous forme de poudre et sous forme de baguettes montrent les mêmes évolutions minéralogiques. Les expériences de vieillissement du ciment sous forme de baguette renseignent sur l'évolution de la texture du matériau. La combinaison des résultats de ces deux types d'expérimentation aboutissent aux conclusions suivantes:

- les évolutions minéralogiques observées selon la température de vieillissement du ciment sont en accord avec les données de Meller *et al.* (2005).

- le vieillissement à 120°C-500 bar-6 mois, dans une saumure à NaCl, influe peu ou pas sur le ciment initial aussi bien d'un point de vue minéralogique que textural (l'assemblage initial tobermorite+quartz est conservé ainsi que la texture initiale dense et pseudo-amorphe),

- le vieillissement à 200°C-500 bar-6 mois, dans une saumure à NaCl, influe fortement sur le ciment initial tant du point de vue minéralogique que textural (l'assemblage initial tobermorite+quartz est transformé en assemblage monominéral de xonotlite et la texture initiale dense et pseudo-amorphe est transformée en un enchevêtrement fibreux),

- Même avec de petites quantités de carbone total dissous dans la saumure (1e-5 molal, saumure à NaCl équilibrée avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique, valeur déterminée à l'aide du logiciel CHESS (Van der Lee et De Windt, 2002) associé à la base de données thermodynamique CTDP), le ciment est carbonaté. En effet, des minéraux tels que la calcite à 120°C et la scawtite à 200°C sont présents dans les échantillons vieillis mais en faible quantités. Kapralik *et al.* (1984) montrent que les assemblages tobermorite+calcite et xonotlite+scawtite sont caractéristiques de systèmes peu concentrés en CO<sub>2</sub>. La présence de ces deux minéraux carbonatés pourrait donc rendre compte d'une première étape de carbonatation du ciment.

- L'acier est corrodé au bout de 6 mois d'expérimentation.

## 4 Références

Deng, C. –S., Breen, C., Yarwood, J., Habesch, S., Phipps, J., Craster, B., Maitland, G. (2002) Ageing of oilfield cement at high humidity :a combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation. *Journal of materials chemistry* **12**, 3105-3112.

Garbev, K. (2004) *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H Phasen) (Structure, properties and quantitative Rietveld analysis of calcium silicate hydrates (C-S-H phases) crystallised under hydrothermal conditions)*. Th : Sciences naturelles-mathématiques ; Université d'Heidelberg.

Kapralik, I., Stevula, L., Petrovic, J., Hanic, F. (1984) Study of the system CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in relation to scawtite under hydrothermal conditions. *Cement and concrete research* **14**, 866-872.

Kirkpatrick, R. J., yarger, J. L., McMillan, P. F., Yu, Ping, Cong, Xiandong (1997) Raman spectroscopy of C-S-H, Tobermorite, and Jennite. *Advanced cement based materials* **5**, 93-99.

Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. (2006) Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures, Part II: Low permeability class G oilwell cement. *Cement and concrete research* **36**, 428-433.

Sugama, T., Brothers, L. E. (2004) Sodium-silicate-activated slag for acid-resistant geothermal well cements. *Advances in cement research* **16**(2), 77-87.

Van der Lee, J and De Windt, L (2002) CHESSE Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. *Users Manual* Nr **LHM/RD/02/13**, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Yanagisawa, K., Feng, Q., Yamasaki, N. (1997) Hydrothermal synthesis of xonotlite whiskers by ion diffusion. *Journal of materials science letters* **16**, 889-891.

## **Chapitre 2.2 : vieillissement du ciment en présence de saumure et de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>**

Comme ceci a été évoqué dans l'introduction générale, quelques études traitent de la dégradation de ciments de puits en présence de CO<sub>2</sub>. Cependant, à notre connaissance, aucune publication ne traite de la dégradation de ciment de puits en présence de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> avec des concentrations substantielles de H<sub>2</sub>S. L'objet de cette partie est d'exposer les résultats du vieillissement du ciment de puits fournis par Total au contact de fluides saumure-H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> dans des conditions géologiques cohérentes avec le scénario d'injection défini par la compagnie pétrolière. Différents paramètres seront testés, comme la température, le temps et la phase fluide au contact des minéraux. Comme pour les expérimentations menées en saumure seule (cf. chapitre 2.1), le ciment sera vieilli sous deux formes : d'une part sous forme de poudre et d'autre part sous forme de baguettes. L'intérêt de tester ces deux types d'état du matériau est exposé dans l'introduction du chapitre 2.1.



## **Chapitre 2.2.1 : ciment sous forme de poudre**





Cette partie fait l'objet d'un article en préparation pour la revue *Environmental Science & Technology*.

**Article 3 : “Ageing of hardened well cement in various H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> fluids. Implications for acid gas geological sequestration. Part 1 – cement as powder”**



Ageing of hardened well cement in various H<sub>2</sub>S-  
CO<sub>2</sub> fluids. Implications for acid gas geological  
sequestration. Part 1 – cement as powder

*Nicolas Jacquemet\*<sup>1</sup>, Jacques Pironon<sup>1</sup>, Bernard Fraboulet<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>: UMR CNRS 7566 G2R et CREGU, Université Henri Poincaré, BP 239, 54506  
Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France; <sup>2</sup>: Total, CSTJF, avenue Larribau, 64018 Pau Cedex,  
France

Nicolas.Jacquemet@g2r.uhp-nancy.fr

Telephone number: +33(0)3-83-68-47-25; Fax number: +33(0)3-83-68-47-01.

## INTRODUCTION

The capture and storage is an option of mitigation of the anthropogenic release of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in the atmosphere (IPCC, 2005). After its separation from the industrial and power plants sources, it is transported to a suitable storage site. One of the storage alternatives is the geological storage. It is accomplished by injecting the gas into geological reservoirs (e.g. oil and gas depleted fields or deep saline aquifers) via wells. The geological storage is the most promising and mature option for the long-term sequestration of CO<sub>2</sub>. Three industrial-scale injections of CO<sub>2</sub> in geological reservoirs are currently operating: the Sleipner project in the North sea, the Weyburn project in Canada and the In Salah project in Algeria. The thirty acid gas (mixture of CO<sub>2</sub> and hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S)) injections into geological reservoirs operating in western Canada since 1990 (Chakma, 1997; Wichert, 1997; Connock, 2001) provide operational experience for the on-going and planned CO<sub>2</sub> geological storages. The injected H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> are generated by the production of sour hydrocarbon fields which are naturally concentrated in these components. The geological storage of acid gas prevents: the CO<sub>2</sub> venting, the H<sub>2</sub>S flaring and uneconomical recovery in sulfur.

After the injection of acid gas, the wells are plugged with cement and abandoned. The issue of this kind of storage is its impermeability. The natural geological features such as faults and fractures can provide pathways for leaks as well as the artificial features such as wells (Chakma (1997), Reichle et al. (1999), Bruant et al., 2002, Celia and Bachu, 2002, Machel, 2005 and Nordbotten et al., 2005). Indeed, the corrosion of the well materials (*i.e* cement and steel) at the contact with the fluids occurring in the storage could result in the appearance of pathways for leakage summarized by Nordbotten et al. (2005). The understanding of the cement behavior in this kind of storage is thus essential to predict the possible appearance of leakage.

An experimental ageing of well cement at geologically relevant pressure and temperatures in presence of H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> has been previously exposed only by our recent study Jacquemet et al., 2005. Analogues of deep well hardened cement (hydrothermal cement) and steel were aged within brine saturated with SuperCritical phase composed of H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> (SC H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>). Two forms of cement were used: cement as powder and cement as bars. The first form was used to optimize the reaction surface of the cement minerals and to outline the proper reactivity of the minerals. The second form was used to simulate the alteration of the effective form of cement within the well. The carbonation of cement and the sulfidation of steel were identified as the reaction processes. The first part of the present study compares

the reactivity of the cement minerals within different fluid phases which may occur in the storage: brine saturated with SC H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>, brine and SC H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> and dry SC H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>.

## 1 Experimental

### 1.1 Experimental equipment

The employed reactors are of batch type. They are constituted by sealed flexible gold capsules of about 2 cm<sup>3</sup> (internal diameter of 0.5 cm and length of 10 cm). Such micro-volumes are used to limit the risk linked to H<sub>2</sub>S toxicity. The capsules containing the reactants are introduced into 100 cm<sup>3</sup> hydraulic pressure vessels (autoclaves) manufactured by *Autoclave Engineer* (division of *Snap-Tite Inc.*). The autoclaves are pressurized and heated by an HP-HT (High Pressure-High Temperature) device which can reach 990 bar and 450°C. These P-T (Pressure-Temperature) conditions are relevant for the study of physico-chemical processes occurring in geological reservoirs. It is described in details in (Jacquemet et al, 2005) and has been routinely employed for 15 years in the lab (Landais *et al.*, 1989; Teinturier *et al.*, 2003). The solid and liquid reactants are introduced first into the capsules. The gas mixture is loaded secondly. The gas loading operation and the original apparatus designed for this purpose are described in (Jacquemet *et al.*, 2005). This apparatus is a gas line with a calibrated volume placed under a hood with a bottom gas extraction. A gold capsule is fitted at its ending and immersed into liquid nitrogen. After vacuum, the gas contained in the calibrated volume is transferred into the capsules by cryo-condensation. The capsules are then sealed by arc-welding while they are still immersed in liquid nitrogen. For summarize, this operation allows a precise loading of a mass of gas without contamination of air and with the respect of safety rules.

### 1.2 Reactants

The cement (C) was provided by *Total*. The conditions of the cure were 210 bar and 140°C during 8 days in aqueous media in 5x5 cm moulds in autoclaves. The blend was composed of Portland cement, silica flour (35 % by weight of cement) and water (the mass ratio water/(cement+silica flour) is 0.4). The Portland cement is of Class G, type High Sulfate Resistant, defined on API specification 10, similar to the ISO 10426-1 specification and similar to the ASTM II type (Méducin *et al.*, 2001; Méducin *et al.*, 2002). The hardened

cement is considered as an analogue of a casing cement which hardened in deep conditions. The results of its characterization are exposed in the part “Results”. It is finely grinded in agathe mortar prior to its introduction into the reactors.

The steel (St) is a low-alloyed one (C22E or XC18 type) and typical of oil-well tubing. It is machined under the form of small cylinders of about 1 mm diameter and 3 mm length.

The brine (B) is a 150 g/l NaCl solution (or 2.6 mol of NaCl/kg of water or 13.2 wt% of NaCl or 4.5 mol% of NaCl) prepared with analytical grade salt (Sa) and pure water (W). This composition is chosen because Na and Cl are the predominant elements in usual oilfield formation waters; this salinity is in the salinity range of the usual oilfield formation waters (0 to 400 g/l, Gravier ,1986; Jahn *et al.*, 1998). The gas mixture was provided by *Air liquide* and its composition is 66 mol% of H<sub>2</sub>S plus 34 mol% of CO<sub>2</sub> (mixture’s molecular weight of 37 g/mol). This composition is similar to several injected acid gas mixtures currently operating in western Canada (Chakma, 1997; Wichert, 1997).

### 1.3 Systems content at room conditions

Three different systems (“Wet 1”, “Wet 2” and “Dry”) have been studied. The mass of cement, steel and gas are 0.3, 0.07 and about 0.3 g in the three systems (Table 1). However, different mass of brine and consequently of water have been introduced in the three systems. The system Wet 1 (W1) contains 0.29 g of water, the system Wet 2 (W2) contains 0.07 g of water and the system Dry (D) is free of water. In the system D, the powder of cement has been dried for some days in oven at 60°C; a vacuum has been done prior the gas loading operation to eliminate the residual water vapour, ensuring an optimal dryness of the system. The concentration of water in the fluid is defined by the molar ratio  $W/(W+G)$ . the concentration of water in the fluid are respectively 66, 33 and 0 mol% in the system W1, W2 and D.

**Table 1. Description of the three systems contents at room conditions.**

Name of the system	Wet 1	Wet 2	Dry
Acronym	W1	W2	D
Cement (C) (g)	0,30	0,30	0,30
Steel (St) (g)	0,07	0,07	0,07
Gaz (G) (g)	0,30	0,29	0,27
Brine (B) (g)	0,33	0,08	0,00
Water (W) (g)	0,29	0,07	0,00
Salt (Sa) (g)	0,04	0,01	0,00
amount of water in the fluid: $W/(G+W)$ (mol%)	66%	33%	0%

## **1.4 Pressure-temperature and duration**

Two couples of pressure and temperature were chosen: 500 bar-120°C and 500 bar-200°C. These two temperatures are supposed to represent the minimum and maximum temperatures taking place in deep aquifers. The durations of the treatments were 15 and 60 days for the systems W1 and W2 and only 60 days for the system D. Some doublets without steel have been done to figure out the effect of steel on the reactivity of the cement. In summary, the tested parameters are: the concentration of water in the system, the temperature and the time.

## **1.5 Samples denomination**

The denomination of the samples is the following:

- the prefix (W1, W2 or D) designates the system where the cement was aged
- the second group of numbers designates the temperature of ageing
- the suffix designates the duration of the treatment.

By example, the sample aged in the system W1 at 120°C and during 15 days is called "W1-120-15".

# **2 Analysis**

## **2.1 Cement and steel**

After recovery, the cement powder is prepared by regrinding in agathe mortar for XRD analysis. The cement powder is also prepared for the TEM-EDX analysis by regrinding in agathe mortar, dispersion in ethanol in ultrasonic tank and then deposited into a Cu grid covered by a carbon film. After evaporation of ethanol, the grid is put into the TEM-EDX chamber. The steel corrosion precipitates are scraped off with scalpel blade, and analysed by TEM-EDX.

## 2.2 Residual gas

The gas line designed for the study allows also to recover the residual gas and to quantify the residual gas species by Raman spectrometry (Jacquemet *et al.* 2005). Mass balance of gaseous species can be thus determined and we defined the molar percentages of mineralized (i.e. combined) H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> by the following expressions:

$$H_2S_{min} = \{(nH_2S_i - nH_2S_f)/(nH_2S_i)\} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$CO_{2min} = \{(nCO_{2i} - nCO_{2f})/(nCO_{2i})\} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

where H<sub>2</sub>S<sub>min</sub> and CO<sub>2min</sub> are the amounts of mineralized H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> (mol %); nH<sub>2</sub>S<sub>i</sub> and nCO<sub>2i</sub> the initial quantities of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> (mol); H<sub>2</sub>S<sub>f</sub> and CO<sub>2f</sub> the final quantities of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>.

## 2.3 Fluids during the experiments: the synthetic fluid inclusions

The fluid sampling by creation of Synthetic Fluid Inclusions (SFI) has been described in Jacquemet *et al.* (2005) and Pironon *et al.* (submitted). Quartz sections with empty micro-cavities are put into gold capsules among the cement powder. The created SFI during the experiments are identified by optical microscopy after recovery and polishing of the quartz sections. The a posteriori analysis of the SFI used micro-thermometry and micro-Raman. The micro-thermometry is an optical microscope equipped with a Linkam heating stage, used to visualise the number and state of fluid phases within the inclusions at the experimental conditions. The micro-Raman (combination of the Raman described above and an optical microscope) is the best technique to determine chemical composition of the fluid phases and speciation in aqueous liquids at room conditions as at experimental conditions by the combined use of a micro-thermometric stage. In summary, the SFI technique allows to investigate the state and the composition of the fluid phases contacting the cement.

## 2.4 Analysis equipment

The XRD analyses are done at the LCSM (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Université Henri Poincaré, Nancy, France) with a Philips X'pert Pro X'celerator diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation). The Diffractograms were recorded from 5 to 80° 2 $\theta$ , with a step scan of 0.017° 2 $\theta$  and time per step of 20 s. The TEM-EDX analyses were done at the service commun de l'Université Henri Poincaré (Nancy, France) using a CM20 Philips instrument operating at 200 kV equipped with Si-Li detector and Li super ultra thin windows SUTW

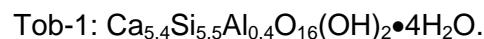


equipped with an EDAX EDX analyser. Spectra were collected under nanoprobe mode, during 40 s from an area of around 10 nm in diameter. Elemental composition was calculated with a maximum error of 5% for each element. The Raman spectrometer is localized at the laboratory G2R-CREGU (University Henri Poincaré, Nancy, France); it is a Labram type (Jobin-Yvon) spectrometer with a Notch filter and a CCD detector cooled at  $-30^{\circ}\text{C}$ . The exciting radiation at 514.532 nm is provided by an  $\text{Ar}^+$  laser (type 2020, Spectraphysics). Two gratings of 600 and 1800 grooves per mm were chosen to combine good spectral resolution and convenient spectral window. The spectral resolution is around  $2\text{ cm}^{-1}$  for the 1800 grating used for quantification. The Raman spectra were collected between 100 and  $5000\text{ cm}^{-1}$  to detect and quantify the following gases:  $\text{CO}_2$  at 1285 and  $1388\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  around  $2600\text{ cm}^{-1}$  and  $\text{H}_2$  at  $4156\text{ cm}^{-1}$ . The speciation in the aqueous liquids of the SFI can also be determined:  $\text{HS}^-$  is detected at  $2574\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  at  $2590\text{ cm}^{-1}$  and  $\text{HCO}_3^-$  at  $1017\text{ cm}^{-1}$ .

## 3 Results

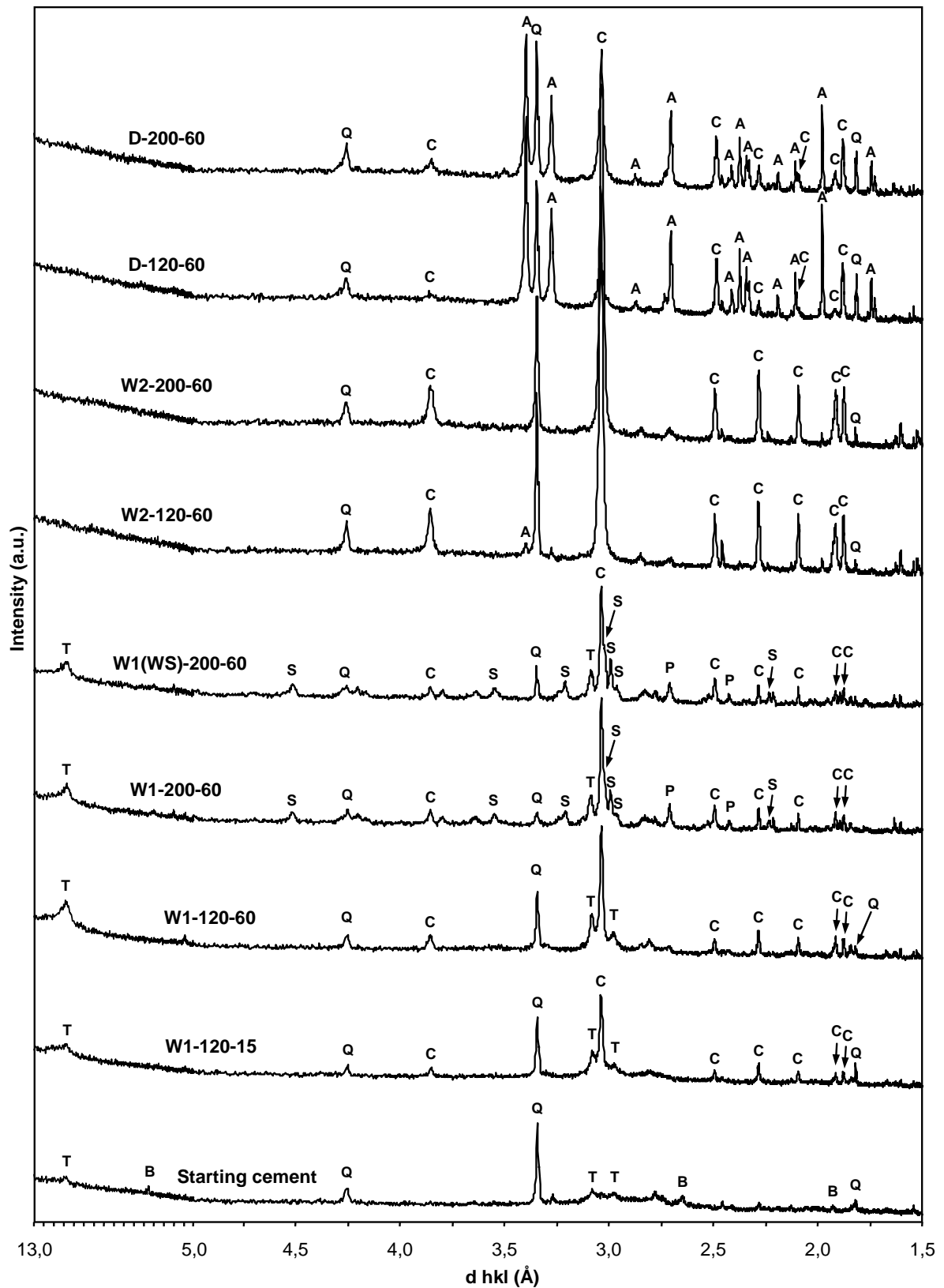
### 3.1 Starting cement and steel characterization

The detailed characterization of the starting cement is given in Jacquemet *et al.* (2005). It is mainly composed of a matrix of C-S-H and crystals of quartz; C<sub>2</sub>S and brownmillerite (C<sub>4</sub>AF or ferrite) are the minor phases. The XRD pattern shows the peaks of quartz, brownmillerite and weak peaks attributed to poorly crystallized 11Å tobermorite (Figure 1). The TEM-EDX observations of the C-S-H show two types of morphologies: amorphous fibrous aggregates and crystallized platelets (Figure 2, A and B). The TEM-EDX individual micro-analyses of the C-S-H are reported in the Al/Si vs. Si/Ca plots of the Figure 3. Their compositions are variable (The Si/Ca and Al/Ca range from 0.6 to 1.4 and from 0.0 to 0.1 respectively); their mean (Si+Al)/Ca ratio is about 1.1; this value is similar to the tobermorite described by several authors (Table 2). In summary, the starting cement is mainly composed of a 11Å tobermorite plus quartz. This tobermorite is called Tob-1, its empirical formula (calculated from the mean Ca, Si and Al atomic% given in the Table 2 and from the theoretical formula given by Mineralogy database (2005) is:

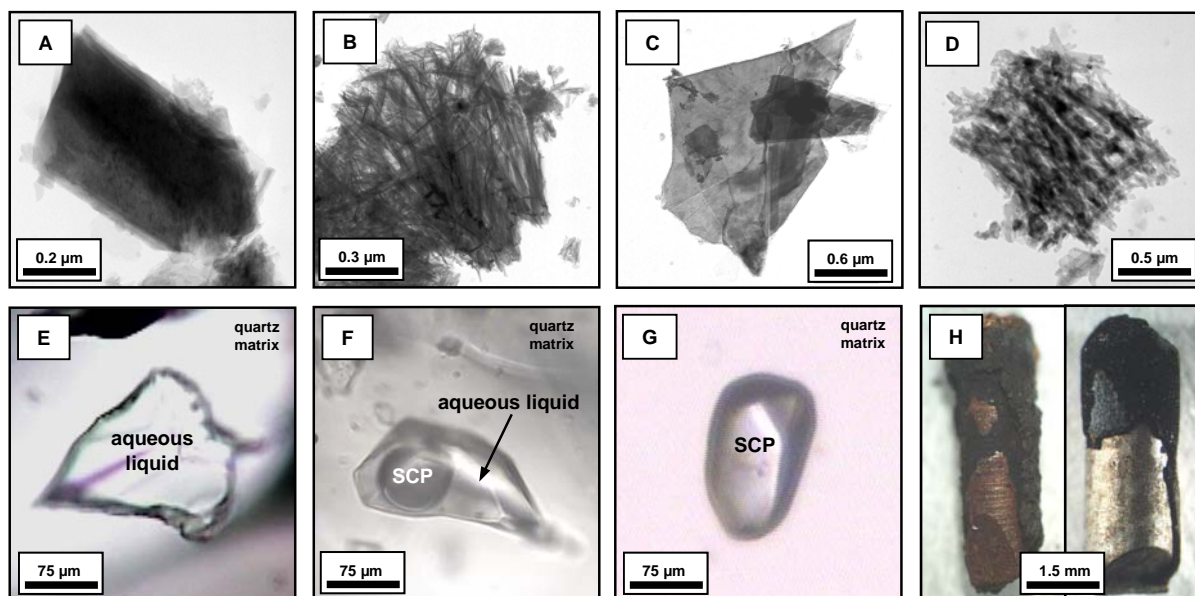


The pH of the solution at equilibrium with the cement at room conditions is 10.9.

The elemental analysis of the steel provided by Total gives a composition of 98 mol% of metallic iron (Fe+0).



**Figure 1.** XRD patterns of the starting cement and of various aged cements. *T*: tobermorite 11Å; *Q*: quartz; *C*: calcite; *A*: aragonite; *P*: pyrite, *S*: scawtite. *WS*: Without Steel.



**Figure 2.** TEM-EDX observation of C-S-H and remnants (A-D); micro-thermometric observations of SFI (E-G) and binocular observation of corroded steel (H).

**A:** starting C-S-H exhibiting platelet morphology;

**B:** starting C-S-H exhibiting fibrous aggregate morphology;

**C:** aged C-S-H exhibiting well crystallized platelet morphology formed, sample W1-200-15;

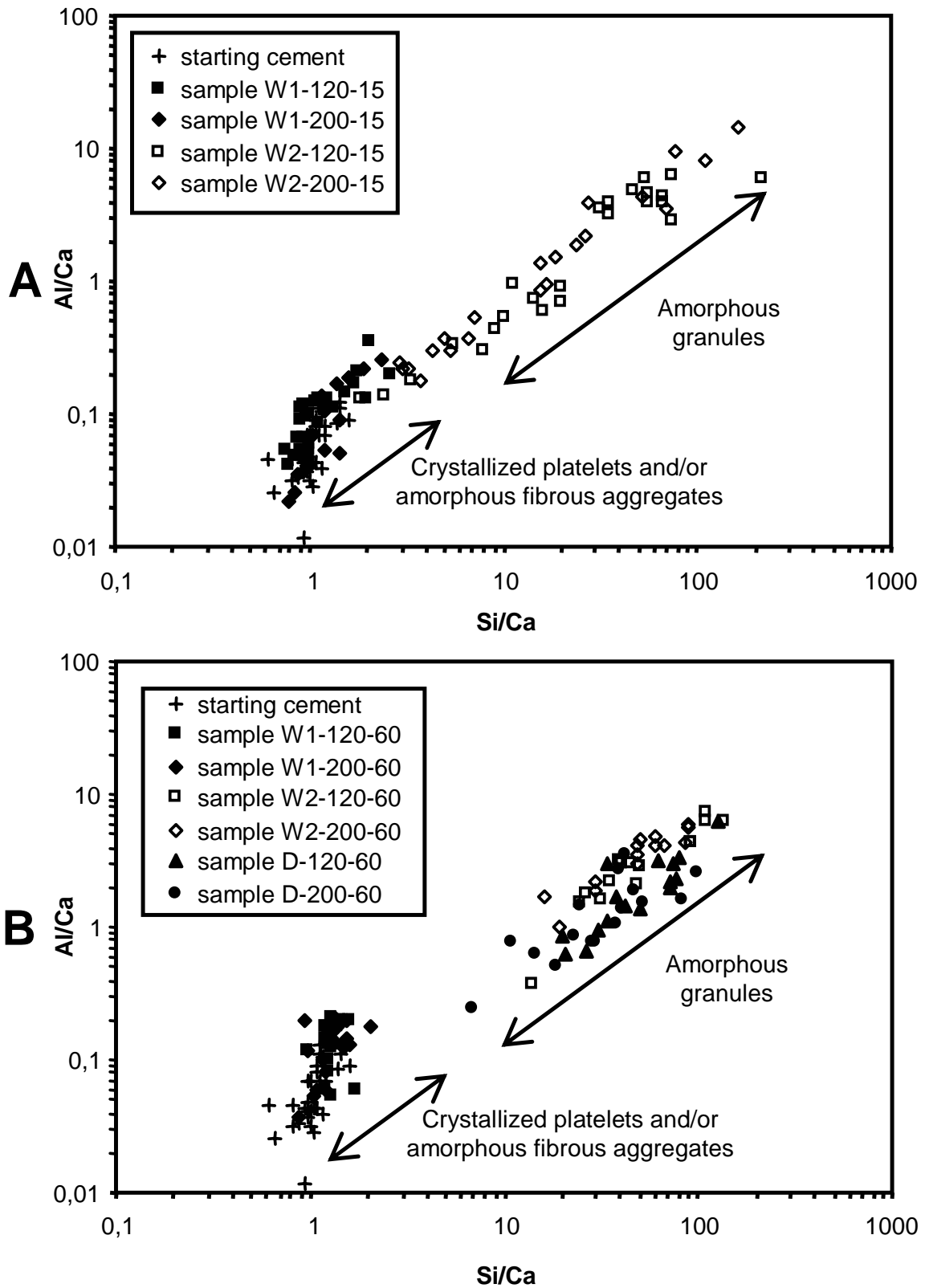
**D:** C-S-H remnants exhibiting silica amorphous granule morphology, sample W2-120-15;

**E:** synthetic fluid inclusion observed at 200°C exhibiting aqueous liquid phase, sample W1-200-15;

**F:** synthetic fluid inclusion exhibiting bubble of a SCP surrounded by aqueous liquid, sample W2-120-15;

**G:** synthetic fluid inclusion observed at 200°C and exhibiting only a SCP, sample D-200-60;

**H:** corroded steel exhibiting thick black crust, sample W1-200-60 (left); corroded steel exhibiting thinner black crust, sample D-200-60 (right).



**Figure 3.** *Al/Ca vs. Si/Ca plot of individual C-S-H and remnants micro-analyses from 15 days experiments (A); Al/Ca vs. Si/Ca plot of individual C-S-H and remnants micro-analyses from 60 days experiments (B).*

**Table 2. TEM-EDX observations and analyses of the starting C-S-H and of the C-S-H and remnants formed in the various experiments.**

<sup>1</sup>: Babushkin et al., 1985 ; Taylor, 1997 ; St John et al., 1998 ; Nocun-Wczelik et al., 1999; Siauciunas et al., 2004 ; Sugama et Brothers, 2004.

<sup>2</sup> : Mineralogy database, 2005.

System	T(°C)	Duration (days)	C-S-H (or remnants) crystallinity and morphology	No. Picture on the Fig. 2	Mean elemental composition (atomic %, except O)			Mean (Si+Al)/Ca (Standard deviation)	No. of micro-analyses
					Si	Ca	Al		
		Starting C-S-H	amorphous fibrous aggregates, crystallised platelets	A and B	49,0	48,0	3,0	1,1 (0,2)	34
W1	120	15	amorphous fibrous aggregates, crystallised platelets	B and C	50,5	44,9	4,6	1,3 (0,5)	26
W1	120	60	amorphous fibrous aggregates, crystallised platelets		53,6	41,5	4,9	1,4 (0,2)	18
W1	200	15	crystallized platelets	C	51,3	45,3	3,4	1,3 (0,4)	24
W1	200	60	crystallized platelets		52,6	42,2	5,2	1,4 (0,3)	19
				Mean	52,0	43,5	4,5	1,3	
W2	120	15	amorphous granules	D	86,4	7,9	5,8	41,5 (46,3)	24
W2	120	60	amorphous granules		92,5	2,2	5,2	63,3 (39,5)	15
W2	200	15	amorphous granules	D	83,6	10,0	6,3	34,0 (45,6)	21
W2	200	60	amorphous granules		91,9	2,0	6,1	71,0 (25,7)	14
				Mean	88,6	5,5	5,8	52,4	
D	120	60	amorphous granules	D	94,1	2,2	3,7	56,0 (30,4)	12
D	200	60	amorphous granules	D	92,7	3,7	3,7	39,0 (25,7)	16
				Mean	93,4	3,0	3,7	47,5	
Tobermorite <sup>1</sup>			platelet		41,2-50,0	50,0-54,5	0,0-4,9	1,2	
Scawtite <sup>2</sup>			platelet-sheet forms		53,8	46,2	0	0,8	
Silica			amorphous		100	0	0	+ inf.	

## 3.2 Cement ageing

### 3.2.1 System Wet 1

The XRD analyses on samples aged at 120°C show the presence of 11Å tobermorite quartz and calcite and the disappearance of brownmillerite whatever the duration is (Table 3). At 200°C, the XRD analyses show the presence of 11Å tobermorite, quartz, calcite, scawtite and pyrite and the disappearance of brownmillerite whatever the duration is. The XRD patterns of the samples W1-120-15, W1-120-60, W1-200-60 and W1(Without Steel, WS)-200-60 are given as examples in the Figure 1 to figure out the effect of time, temperature and of the presence of steel on the cement ageing. The cement aged at 200°C without steel shows also the peaks of pyrite (Figure 1). This indicates this mineral has its origin in the cement. At 200°C, the quartz is partially dissolved since the reflections at 3.34 Å are less intense than at 120°C. The observation of the diffractograms shows also the slight effect of time on the cement transformation at 120°C: the degree of crystallinity of the 11Å tobermorite is better at 60 days than at 15 days since the peaks around 3.07 and the one around 11.30 Å are more intense and thinner at 60 days than at 15 days.

**Table 3.** *XRD analyses of the starting cement and of the aged cements. The brackets indicate a weak intensity of the reflections.*

System	T(°C)	Duration (days)	Minerals detected by XRD						
			11Å tobermorite	quartz	Brownmillerite	calcite	aragonite	scawtite	pyrite
Starting cement			X	X	X				
W1	120	15	X	X		X			
W1	120	60	X	X		X			
W1	200	15	X	X		X		X	X
W1	200	60	X	X		X		X	X
W2	120	15		X		X			
W2	120	60		X		X	(X)		
W2	200	15		X		X			
W2	200	60		X		X			
D	120	60		X		X	X		
D	200	60		X		X	X		

The TEM-EDX observations and micro-analyses revealed the C-S-H as the major phase; and calcite and pyrite (only detected at 200°C) as the minor phases. At 120°C and whatever the duration is, the C-S-H have morphologies of crystallized platelets (Figure 2, C) and of

amorphous aggregates similar to the starting cement (Figure 2, B). At 200°C, they are only crystallized platelets as well at 15 days as at 60 days.

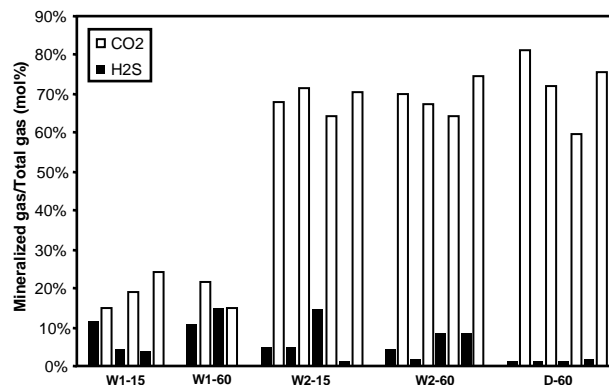
The compositions of the C-S-H are variable (Si/Ca from 0.7 to 1.2 and Al/Ca from 0.02 to 0.13, Figure 3). The positions of the individual micro-analyses of the C-S-H are slightly translated to higher Si/Ca and Al/Ca values relative to the starting C-S-H. No difference of composition is noticed between 120 and 200°C and the treatment of 60 days allows a better differentiation between the starting C-S-H and the aged ones.

The mean elemental composition of the aged C-S-H are:

- Si: 52.0 atom%,
- Ca: 43.5 atom%,
- Al: 4.5 atom% (Table 2).

They are slightly Si-enriched, Al-enriched and Ca-depleted (few atomic%) in comparison with the starting C-S-H. These slight changes of compositions are illustrated by the slight translation of the C-S-H positions in the plots of the Figure 3. The mean ratio (Si+Al)/Ca is 1.3. This value is similar to the starting C-S-H and to the tobermorite described in the literature (Table 2).

Traces of H<sub>2</sub> (less than 5 mol%) are detected in the residual gas with sometimes COS (carbonyl sulphide). The numbers of moles of residual CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S were determined and the molar percentages of mineralized H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> were calculated with the Eq. 1 and 2. The values are shown in the histogram of the Figure 4. The percentage of mineralized H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> are in the range and 5-15 mol% and 15-25 mol% respectively for any temperature and duration.

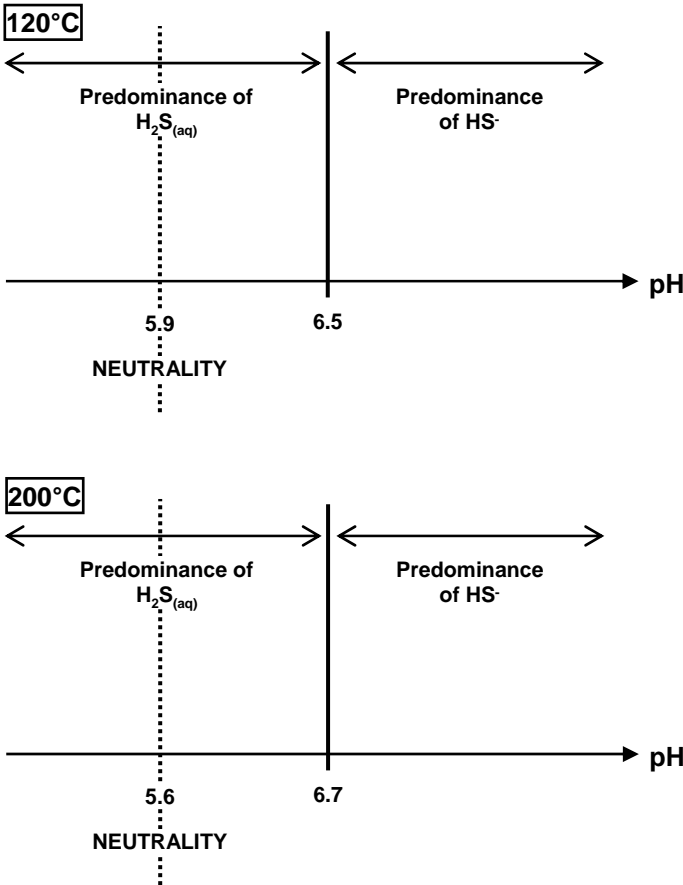


**Figure 4.** Mineralized CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S for the diverse experiments.

The micro-thermometric typical observation at 120 and 200°C of the SFI created during the 15 days experiments is shown in the Figure 2, E. The majority of the inclusions brought to the experimental temperature exhibit a monophasic fluid composed of aqueous liquid. The micro-Raman analyses of this aqueous liquid detected in order of abundance the aqueous



species  $\text{HS}^-$  and  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  which are stable in reductive conditions. The predominance of  $\text{HS}^-$  relative to  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  indicates a basic pH at experimental conditions (Figure 5). The aqueous liquids show a range of sulfur concentration comprised between 0.1 and 1.4 mol/l. These results show the particles of cement are surrounded by a basic and reductive aqueous liquid at the experimental conditions.



**Figure 5.** *Predominance of sulfur aqueous species as a function of pH at 120°C (top) and 200°C (bottom). The data are from Van der Lee and de Windt (2002) and Suleimenov and Seward (1997).*

### 3.2.2 System Wet 2

The minerals detected by the XRD in the aged samples are the quartz and the calcite for any temperatures and durations (Table 3). The XRD patterns of the samples W2-120-60 and W2-200-60 are given as examples in the Figure 1. They show very intensive reflections of the calcite relative to the samples of the system W1.

The TEM-EDX investigations show the aged cement is mainly composed of calcite and silica-rich particles (i.e. C-S-H remnants). The silica-rich particles exhibit similar amorphous granules morphologies for any duration and temperature (Figure 2, D). The amorphous

nature of the C-S-H remnants is proven by electronic micro-diffraction performed with the TEM-EDX.

The positions of the silica-rich particles are translated to higher Si/Ca and Al/Ca positions than the C-S-H produced in the system W1 (Figure 3). The range of composition of the silica-rich particles produced at 15 days is broad (The Si/Ca and Al/Ca ratios range from 2 to 200 and from 0.1 to 10 respectively, Figure 3, A). The compositional range of the silica-rich particles produced at 60 days is less broad than at 15 days (the Si/Ca and Al/Ca ratios range from 10 to 200 and from 0.4 to 8 respectively, Figure 3, B). No difference of composition is noticed between the silica produced at 120 and 200°C.

The standard deviations of the ratios (Si+Al)/Ca are greater than the C-S-H of the system W1 illustrating the spreading of composition. The standard deviations are systematically lower for the silica particles produced after 60 days than those produced after 15 days (Table 2). This illustrates the homogenization with time of the silica particles also showed in the plots cited above. The mean elemental composition of the silica particles is:

- Si: 88.6 atom%,
- Ca: 5.5 atom%,
- Al: 5.8 atom% (Table 2).

This composition is the result of a drastic Ca depletion of the C-S-H which is also illustrating by the large translation of the particles positions in the plots of the Figure 3.

The residual gas analysis showed traces of H<sub>2</sub> (up to 1.8 mol% for the system W2-200-60) and sometimes traces of COS. The number of moles of the residual H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> have been determined and thus the percentages of mineralized H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> (Eq. 1 and 2). The percentages of mineralized H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> range from 1 to 15 mol% and from 65 to 75 mol% respectively (Figure 4). The amount of mineralized CO<sub>2</sub> is thus 4 times higher than in the systems W1; the amount of mineralized H<sub>2</sub>S is nevertheless not clearly different than in the systems W1.

Similar SFI were observed whatever the duration and temperature of experiment were. Three populations of SFI are characterized at the experimental conditions: the first population exhibits a monophasic fluid composed of aqueous liquid like in the Figure 2, E; the second population exhibits a diphasic fluid composed of aqueous liquid + SuperCriticalPhase (SCP, Figure 2, F); the third population exhibits a monophasic fluid composed of SCP (Figure 2, G). The aqueous liquids contain the sulphur aqueous species HS<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> (reductive conditions) and the carbon aqueous species HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>2(aq)</sub>. The aqueous liquids having a predominance of HS<sup>-</sup> relative to H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> have a basic pH at experimental conditions (Figure 5) and the aqueous liquids showing predominance of H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> relative to HS<sup>-</sup> have a pH close to the neutrality at experimental conditions. The SCP phases are composed of H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and

traces of H<sub>2</sub> (Pironon et al, submitted). The aqueous liquids show a range of sulfur concentration comprised between 2.3 and 5.6 mol/l. These results show the particles of cement contact reductive, basic to neutral and highly sulfur concentrated aqueous liquid and/or SCP at the experimental conditions in that kind of system.

### 3.2.3 System Dry

The XRD analysis shows the occurrence of quartz, calcite and aragonite in the aged samples at 120 and 200°C (Figure 1). The increase in intensity of the calcite peaks relative to the aragonite peaks at 200°C shows the aragonite precipitation is promoted at 120°C.

The TEM-EDX investigations show that the silica-rich particles, the calcite and the aragonite are the major phases. The aragonite is differentiated with the calcite by its habit (platelet for aragonite vs. rhombohedra for calcite) and by electronic micro-diffraction. The silica-rich particles exhibit morphologies of amorphous granules like in the systems W2 (Figure 2, D).

The positions of the silica-rich particles in the plot Al/Ca vs. Si/Ca of the Figure 3, B are spread in the same area of the silica-rich particles produced in the system W2. They have nevertheless slightly lower Al/Ca ratios. No difference of composition is noticed between the silica produced at 120 and 200°C like in the system W2.

The mean elemental composition of the silica particles is:

- Si: 93.4 atom%,
- Ca: 3.3 atom%,
- Al: 3.7 atom% (Table 2).

This composition is similar to the silica of the system W2.

H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and small quantities of H<sub>2</sub> (up to 3.5 mol%) and sometimes of COS have been detected in the residual gas. The calculation of the mineralized H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> is done with the Eq. 1 and 2. The amount of mineralized CO<sub>2</sub> is comprised between 60 and 80 mol%, similar to the values of the ageing in fluid with 30 mol% of water (Figure 4). On the other hand, the amount of mineralized H<sub>2</sub>S is very low (around 1 mol%) in comparison with the ageing in systems with water (W1 and W2).

One type of SFI is characterized at the experimental conditions: it exhibits a monophasic fluid (like in the Figure 2, G) composed either of a SCP composed of H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and traces of H<sub>2</sub>O (up to 5 mol%) or of a sub-SCP composed of H<sub>2</sub>S(l) with dissolved CO<sub>2</sub>. These results show the particles of cement are surrounded by monophasic SCP or sub-SCP at the experimental conditions and no presence of liquid water has been noticed.

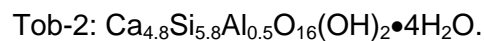
### **3.3 Steel corrosion**

Black crusts are observed at the surface of the steel cylinders after recovery (Figure 2, H). The crusts formed in the systems W1 and W2 are thicker (Figure 2, H, left) than those formed in the system D (Figure 2, H, right). The TEM-EDX analyses of the crusts identify:

- pyrrhotite (FeS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>) as majors,
- iron oxides (feroxyhyte: FeO(OH)), calcite and iron sulfates as minors.

## 4 Discussion

In the system W1, the initial assemblage of tobermorite (Tob-1) plus quartz is converted into a secondary assemblage composed of Ca-depleted 11Å tobermorite (Tob-2) plus quartz plus calcite at 120°C and to a secondary assemblage of Tob-2 plus quartz plus calcite plus pyrite plus scawtite ( $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ ) at 200°C. The empirical formula of the Tob-2 is calculated with the mean elemental compositions given by the Table 2 and with the theoretical formula given by Mineralogy database (2005):



The Tob-2 formed at 200°C are better crystallized than those formed at 120°C. The formation of calcite is due to the combination of Ca released by the Tob-1 with the carbon species from the  $\text{CO}_2$ ; this reaction is called carbonation. The formation of scawtite for temperatures superior to 160°C has been already reported by Kapralik *et al.* (1984) in CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems with small concentrations of CO<sub>2</sub>. The formation of pyrite is due to the reduction of the iron from the brownmillerites by the sulfur from the H<sub>2</sub>S; this reaction is called sulfidation. The partial dissolution of the quartz is only observed at 200°C and could be due to the combined effect of the high temperature and of the basic pH buffered by the tobermorite. The long times (60 days) treatments improve only the crystallization of tobermorite at 120°C.

In the system W2, the initial assemblage of Tob-1 plus quartz is converted to the secondary assemblage of calcite plus amorphous silica (Am. Silica) plus quartz whatever the temperature and the duration of the ageing are. The empirical formula of the Am. Silica is calculated with the elemental compositions given in the Table 2:



The traces of Ca and Al contained in this mineral indicate it is the C-S-H residue produced by the carbonation. The high production of calcite, the production of Am. Silica and the high consumption of CO<sub>2</sub> in comparison with the system W1 indicate the carbonation is complete in that kind of system while the carbonation is moderate in the system W1. The neutral aqueous liquids contained in the SFI are due to the complete destruction of the tobermorite and by consequences a change of pH buffer, they are tardive fluids. The long time (60 days) ageing has only an effect of lowering the compositional dispersion of the Am. Silica.

In the system D, the initial assemblage of Tob-1 plus quartz is converted to the secondary assemblage of calcite plus aragonite plus quartz plus amorphous silica (Am. Silica) whatever the temperature is. The Am. Silica produced in that kind of system is similar to the one produced in the system W2 and supposed to be the residue of the complete carbonation of

the starting C-S-H. Like in the system W2, the large consumption of CO<sub>2</sub> illustrates the high degree of carbonation occurring in that kind of system.

Two carbonation degrees are observed according to the water content of the fluid:

- moderate when the fluid is composed of 66 mol% of water (system W1),
- complete when the fluid is composed of 33 mol% and 0 mol% of water (systems W2 and D).

Onan (1984) first showed that the moisture content of a system is a key parameter involved in the carbonation degree. The SFI investigations of the present study show the degree of carbonation is in fact related to the contacting fluid phase of the minerals: the moderate carbonation occurs when the C-S-H contact only aqueous liquid (system W1) and the complete carbonation occurs when the C-S-H contact either aqueous liquid + SCP or SCP alone (systems W2 and D). Thus, the contact mineral-SCP seems to be responsible of the complete carbonation. Despite the presence of liquid water in the system W2, the carbonation through SCP seems to be the first order process. Hartmann *et al.* (1999), Fernandez Bertos *et al.* (2004) and Van Ginneken *et al.* (2004) propose the following explanation for this phenomenon: the replacement of the structurally bound water of the C-S-H by the supercritical CO<sub>2</sub> is favored by its good wettability. The moderate carbonation occurring in the system W1 seems to be due to the large presence of liquid water surrounding the C-S-H. In this system, the aqueous liquid film acts as an intermediate agent between the SCP and the minerals. We can suppose the liquid water surrounding the C-S-H limit the carbonation since the CO<sub>2</sub> diffusivity and availability (limited by its solubility) are fixed. The inhibition of carbonation by large content of water has been already reported (Venhuis and Reardon, 2001; Fernandez Bertos *et al.*, 2004; Purnell *et al.*, 2001; Purnell *et al.*, 2003). Contrary to the system W1, the quartz is not dissolved in the systems W2 and D where the SCP contacts the minerals. The absence of liquid water favors the precipitation of aragonite. The sulfidation of the ferrites seem to be favored by the large presence of liquid water in the system since no presence of pyrite or other iron sulfide phases has been detected in the aged cements from the systems W2 and D.

The sulfidation of the metallic iron (oxidation) composing the steel leads to the formation of the FeS-FeS<sub>2</sub> crusts. The traces of hydrogen detected in the residual gas and in the SFI is a product of this reaction (Fragiel *et al.*, 2005) and/or of the oxidation of iron by water which could explain the presence of iron oxides within the corrosion crusts. Like for the ferrites of the cement, the sulfidation reaction of iron is favored by the large presence of liquid water in the system as it is shown by: 1) the higher thickness of the corrosion crusts formed in the systems W1 and W2 relative to the crusts formed in the system D; 2) the minor mineralization of H<sub>2</sub>S in the system D than in the systems W1 and W2. These observations

are in good agreement with the well-known corrosion of pipes by hydrated acid gases. In this way, Clark *et al.* (1998) indicate that the removal of the saturated water from the acid gas prevents the corrosion.

In the system W1, the aqueous fluid contained in the SFI are slightly concentrated in sulphur indicating they are trapped at the early times of the experiments within the inclusions. In the system W2, the traces of H<sub>2</sub> contained in the SCP are produced by the sulfidation and/or the oxidation of the steel. In this system, the wide range of pH and sulphur concentrations attests of gradual trapping of fluids within the inclusions during the experiment as it has been shown by Pironon *et al.* (submitted). The lowest sulfur concentrated and more basic liquids are thought to be early liquids. At the contrary, the highest sulfur concentrated and more neutral liquids are thought to be tardive. In the system D, the presence of small quantities of dissolved water within the SCP attests of a slight dehydration of the C-S-H.

## 5 Conclusion

The conclusive remarks of the present study are:

- H<sub>2</sub>S has a small effect on the cement ageing since it reacts only with the ferrites (minor phase of the cement) by sulfidation to produce pyrite at high temperature. The degree of sulfidation is favored by the presence of liquid water in the system.
- H<sub>2</sub>S has a great effect on the steel since it oxidizes the metallic iron by sulfidation. The produced corrosion crusts are mainly constituted by pyrrhotite.
- CO<sub>2</sub> is the main ageing agent of the cement. It reacts with the C-S-H (major phase of the cement) by carbonation. Calcium carbonates and decalcified C-S-H or silica residues are produced depending on the carbonation degree.
- The carbonation degree is related to the contacting phase of the C-S-H:
  - the presence of liquid water in the system only leads to moderate carbonation
  - the contact supercritical phase-mineral without liquid water maximizes the carbonation.

The carbonation in presence of liquid water leads to the precipitation of calcite while the carbonation within the supercritical phase leads to the precipitation of aragonite.

Two kinds of mechanisms can be proposed for carbonation :

  - carbonation via a liquid aqueous phase by the way of dissolved carbon species (CO<sub>2(aq)</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>),
  - carbonation via the supercritical phase by direct incorporation of CO<sub>2</sub> into the C-S-H.
- The aqueous liquids surrounding the minerals are highly concentrated in sulfur (up to 5.4 mol/l of total dissolved sulfur).
- The kinetics of the carbonation and sulfidation is around some days (the reactions are achieved at most at 15 days).
- Several authors (Hartmann *et al.*, 1999; Knopf *et al.*, 1999; Purnell *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2001; Short *et al.*, 2001; Purnell *et al.*, 2003; Fernandez Bertos *et al.*, 2004) observed that the supercritical carbonation (i.e. carbonation under supercritical P-T conditions) of hardened cementitious materials have beneficial effects (leachability,



porosity, permeability, compressive strength, ...). The experiments performed on the cement as bars will help to confirm this hypothesis.

## 6 References

Babushkin, V.I., Matveev, G.M., Mchedlov-Petrosian, O.P. (1985) *Thermodynamics of Silicates* (Ed. : Mchedlov-Petrosian O.P.), Springer-Verlag.

Chakma, A. (1997) Acid gas re-injection - a practical way to eliminate CO<sub>2</sub> emissions from gas processing plants. *Energy Conversion and Management* **38**(Suppl), S 205-S 209.

Clark, M. A., Svrcek, W. Y., Monnery, W. D., Jamaluddin, A. K. M., Bennion, D. B., Thomas, F. B., Wichert, E., Reed, A. E., Johnson, D. J. (1998) *Designing an optimized injection strategy for acid gas disposal without dehydration*. Proceedings, Annual Convention-Gas Processors Association, 49-56.

Fernandez Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C. D., Carey, P. J. (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials* **B112**, 193-205.

Fragiel, A., Serna, S., Pérez, R. (2005) Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H<sub>2</sub>S environments. *International journal of hydrogen energy* **30**, 1303-1309.

Gravier, J. F. (1986) *Propriétés des fluides de gisements. Cours de production - tome 2*. Institut Français du Pétrole. 262 pages.

Hartmann, T., Paviet-Hartmann, P., Rubin, J. B., Fitzsimmons, M. R., Sickafus, K. E. (1999) The effect of supercritical carbon dioxide treatment on the leachability and structure of cemented radioactive waste-forms. *Waste management* **19**, 355-361.

Knopf, C., Roy, A., Samrow, H. A. Dooley, K. M. (1999) High-pressure molding and carbonation of cementitious Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 2641-2649.

Jacquemet, N., Pironon, J. and Caroli, E. (2005) A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> geological storage - Application to well cement aging. *Oil and Gas Science & Technology - Rev. IFP* **60**(2), 193-206.

Jahn, F., Cook, M., and Graham, M. (1998) *Hydrocarbon exploration and production*. Elsevier.

Kapralik, I., Stevula, L., Petrovic, J., Hanic, F. (1984) Study of the system CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in relation to scawtite under hydrothermal conditions. *Cement and concrete research*, **14**, 866-872.

Landais, P., Michels, R., and Poty, B. (1989) Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **16**, 103-115.

Liu, L., Ha, J., Hashida, T. (2001) Development of a CO<sub>2</sub> solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste. *Journal of materials science letters* **20**, 1791-1794.

Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A., Hamel, G. and Zanni, H. (2001) Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H<sub>2</sub>O/Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris/ Chemistry* **4**, 801-804.

Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A. and Zanni, H. (2002) Complementary analyses of a tricalcium silicate sample hydrated at high pressure and temperature. *Cement and Concrete Research* **32**, 65-70.

Mineralogy database, on-line database, ref.: 5th July 2005, World Wide Web Format, available at <http://webmineral.com/>.

Nocun-Wczelik, W. (1999) Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* **29**, 1759-1767.

Onan, D. D. (1984) Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. *Society of petroleum engineers*, **paper SPE 12593**.

Pironon, J., Jacquemet, N., Lhomme T., Teinturier, S. (submitted) Fluid inclusions used as micro-samplers for batch experiments in the case of simulation of acid gas geological storage. *Chemical Geology*.

Purnell, P., Short, N. R., Page, C. L. (2001) Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 1: mechanical testing and chemical analysis. *Composites, Part A: applied science and manufacturing* **32**, 1777-1787.

Purnell, P., Seneviratne, A. M. G., Short, N. R., Page, C. L. (2003) Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 2: microstructural observations. *Composites, Part A: applied science and manufacturing* **34**, 1105-1112.

St John, D. A., Poole, A. B., and Sims, I. (1998) *Concrete petrography*. Arnold. 474 pages.

Short, N. R., Purnell, P., Page, C. L. (2001) Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes. *Journal of materials science* **36**, 35-41.

Siauciunas, R., Rupsyte, E., Kitrys, S., Galeckas, V. (2004) Influence of tobermorite texture and specific surface area on CO<sub>2</sub> chemisorption. *Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **244**, 197-204.

Sugama, T., Brothers, L. E. (2004) Sodium-silicate-activated slag for acid-resistant geothermal well cements. *Advances in cement research* **16**(2), 77-87.

Suleimenov, O. M., Seward, T. M. (1997) A spectrometric study of hydrogen sulphide ionization in aqueous solutions to 350°C. *Geochimica et cosmochimica acta* **61**(24), 5187-5198.

Taylor, H. F. W. (1997) *Cement chemistry*. Thomas Telford. 459 pages.

Teinturier, S., Elie, M., and Pironon, J. (2003) Evidence of oil cracking using synthetic petroleum inclusion. *Journal of Geochemical Exploration* **78-79**, 421-425.

Van Ginneken, L., Dutré, V., adriansens, W., Weyten, H. (2004) Effect of liquid and supercritical carbon dioxide treatments on the leaching performance of a cement-stabilised waste from. *The journal of supercritical fluids* **30**, 175-188.

Venhuis, M. A., Reardon, E. J. (2001) Vacuum method for carbonation of cementitious wastefoms. *Environmental Science & Technology* **35**(20), 4120-4125.

Wichert, E. (1997) Acid gas injection eliminates sulfur recovery expense. *Oil and Gas Journal*, **95**(16), 64-72.



## **Chapitre 2.2.2 : ciment sous forme de baguettes**

# 1 Procédure expérimentale et protocole analytique

## 1.1 Réactifs

Quatre réactifs ont été introduits dans les réacteurs.

- le ciment sous forme de baguettes
- l'acier sous la forme de cylindres
- une saumure
- un mélange de gaz H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>.

Le ciment et l'acier ont été fournis par Total ; leurs spécifications et leurs caractérisations minéralogiques sont exposées en détail dans la partie « Materials » de l'article « A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage – application to well cement aging » du chapitre 1 et dans la partie « Reactants » de l'article « Reactivity oil-well cement minerals in wet and dry H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> fluids. Implications for acid gas geological sequestration » de la partie A du chapitre 2.2.1. Un résumé de leur caractérisation sera présenté ultérieurement. Le ciment a été scié sous la forme de petites baguettes (1x0.3x0.3 cm) puis séché à l'étuve à 60°C pendant plusieurs jours, le ciment est alors qualifié de « sec ». L'acier a été usiné sous la forme de petits cylindres d'un millimètre de diamètre et de 3 millimètres de long. La saumure, préparée avec du NaCl de qualité analytique et de l'eau distillée est à 150 g/l (2,6 mol NaCl/kg eau, 13,2 % massique ou 4,5 % molaire de NaCl) ; sa densité est de 1,13 g/cm<sup>3</sup>. Le mélange gazeux, fourni par Air Liquide, a une composition molaire de 66 % de H<sub>2</sub>S et de 34 % de CO<sub>2</sub>.

## 1.2 Contenu et géométrie des systèmes à 25°C

Trois systèmes on été étudiés :

- Humide 1 (H1),
- Humide 2 (H2),
- Sec (S).

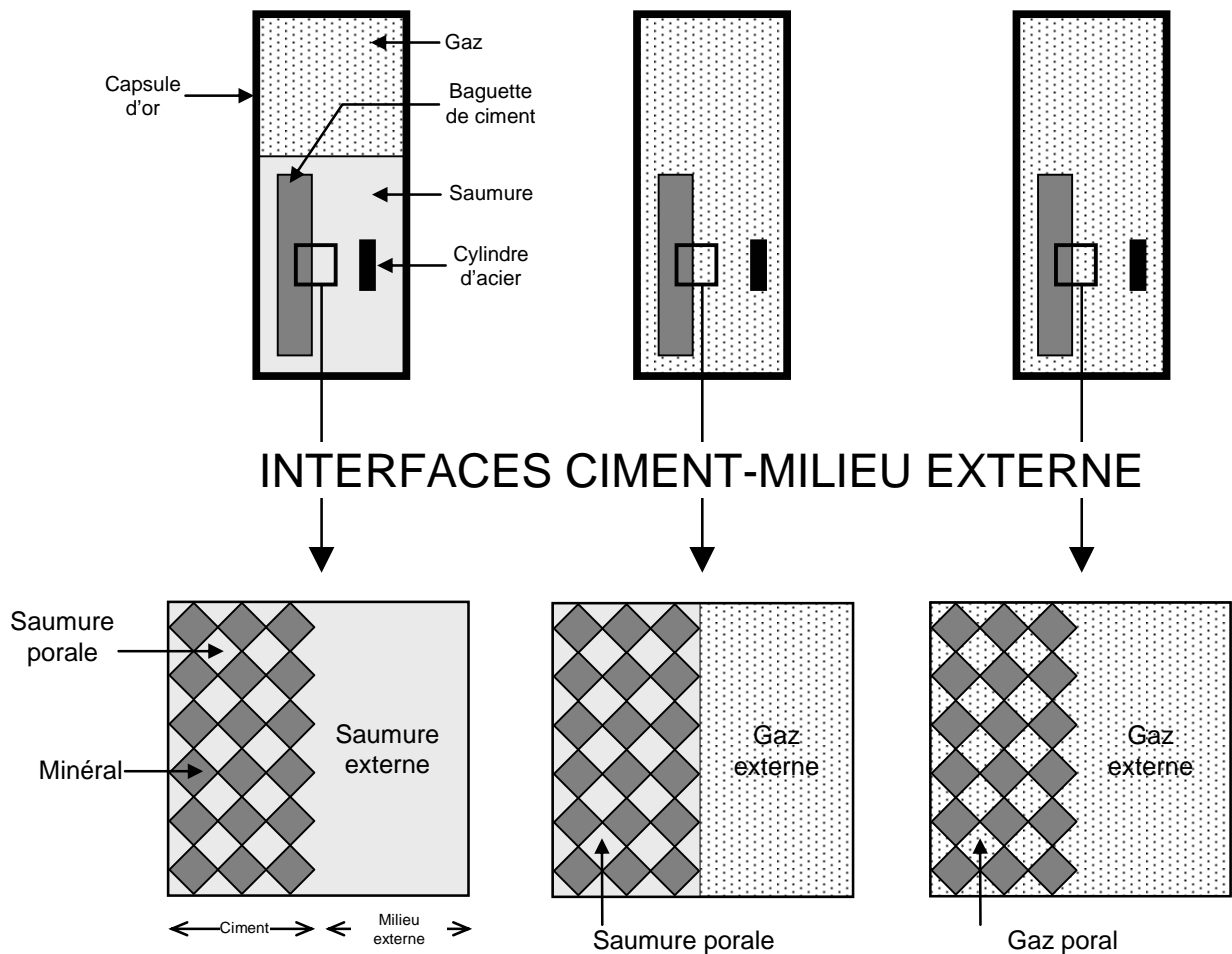
Le système H1 contient des baguettes de ciment préalablement saturées en saumure plus un ajout de saumure afin que les baguettes baignent intégralement dans celle-ci ; le gaz est ensuite chargé (Figure 1).



## SYSTEMES: Humide 1 (H1)

## Humide 2 (H2)

## Sec (S)



**Figure 1.** Géométrie des trois systèmes à 25°C, avant expérimentation.

Le système H2 contient des baguettes de ciment également saturées au préalable en saumure; cependant aucun ajout de saumure externe n'a été effectué ; le gaz est ensuite chargé. Le système S contient des baguettes de ciment sèches et aucun ajout de saumure n'a été effectué.

Les masses de ciment sec, d'acier, de gaz et de saumure introduites dans les trois systèmes sont données par le Tableau 1.

**Tableau 1. Contenu des systèmes à 25°C, avant expérimentation.**

<b>Système</b>	<b>Humide 1</b>	<b>Humide 2</b>	<b>Sec</b>
<b>Masse ciment (g)</b>	0.26	0.31	0.36
<b>Masse acier (g)</b>	0.07	0.08	0.09
<b>Masse gaz (g)</b>	0.25	0,30	0.33
<b>Saturation du ciment en saumure (masse, g)</b>	oui (0,07)	oui (0,08)	non (0,00)
<b>Ajout de saumure (masse, g)</b>	oui (0,20)	non (0,00)	non (0,00)
<b>Masse saumure totale (g)</b>	0.27	0.08	0,00

Les masses de gaz par rapport aux masses de saumure assurent un excès de gaz dans les systèmes H1 et H2 (l'équivalent de 16 molal d'H<sub>2</sub>S et 8 molal de CO<sub>2</sub> pour le système H1 ; 56 molal d'H<sub>2</sub>S et 28 molal de CO<sub>2</sub> pour le système H2) et donc un fluide global toujours diphasique dans ces deux systèmes.

### **1.3 Conditions de vieillissement (P, T, t)**

Deux couples de pression (P)-température (T) ont été choisis : 500 bar-120°C et 500 bar-200°C (cf chapitre 2.1.1). Ces conditions P-T assurent l'état du fluide global suivant :

- LA(Liquide Aqueux)+PSC(Phase SuperCritique) pour les systèmes H1 et H2,
- PSC pour le système S.

Les durées de vieillissement ont été de 15 et 60 jours.

### **1.4 Nomenclature des échantillons**

Les sigles utilisés dans ce chapitre pour nommer les échantillons sont composés par :

- un préfixe (H1, H2 ou S) correspondant au système d'où l'échantillon provient,

- un second ensemble de nombres qui désigne la température du vieillissement en degrés Celsius (120 ou 200),
- un suffixe qui désigne la durée du vieillissement en jours (15 ou 60).

Par exemple, l'échantillon provenant du système H1, vieilli à 120°C pendant 15 jours sera nommé par le sigle « H1-120-15 ».

## **1.5 Protocole analytique**

### **1.5.1 Ciment et acier**

L'analyse du ciment est effectuée :

- au MEB-EDX-ES-ER sur cassure fraîche, sur la surface et sur section polie de baguette de ciment,
- par cartographie élémentaire effectuée au MEB sur section polie,
- par cartographie minéralogique effectuée par micro-spectrométrie Raman sur section polie,
- par diffraction des rayons X sur baguettes préalablement pulvérisées en mortier d'agate,
- par porosimétrie à l'eau.

Les précipités de corrosion de l'acier ont été analysés :

- au MET-EDX (Microscope Electronique à Transmission-Dispersion d'Energie des rayons X) après les avoir décollés du cylindre sain à l'aide d'une lame de scalpel,
- par examen surfacique au MEB-EDX-ES,
- sur section polie par microscopie optique et au MEB-EDX-ER.

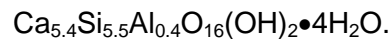
### **1.5.2 Gaz résiduel**

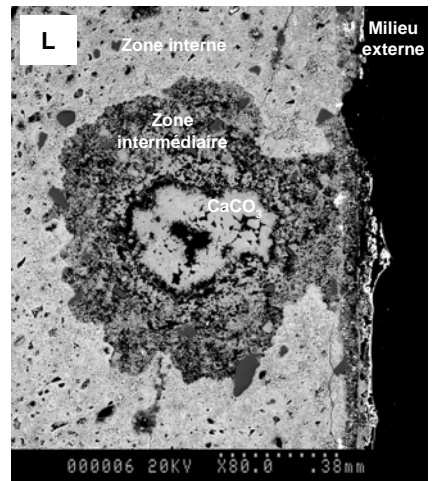
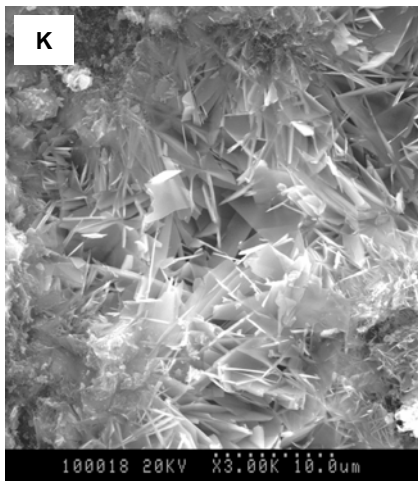
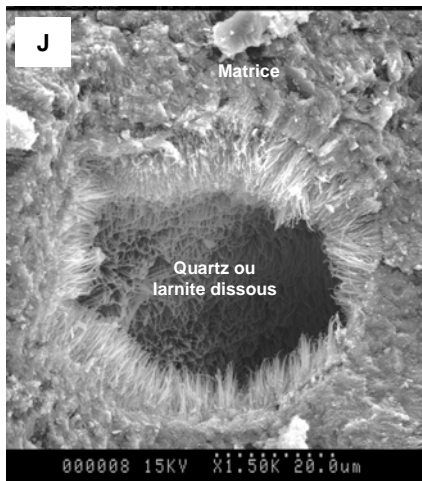
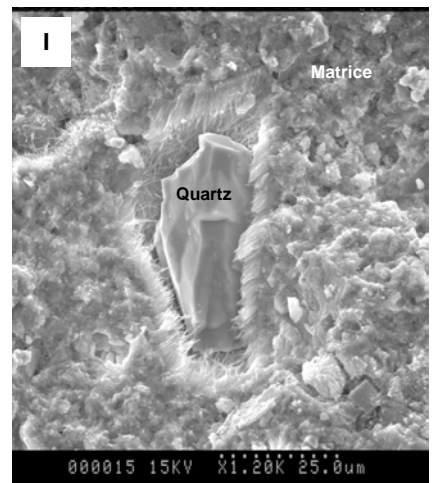
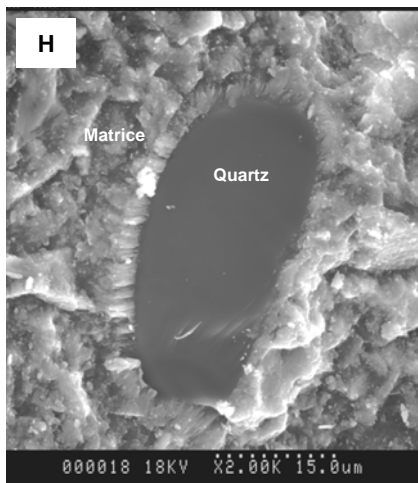
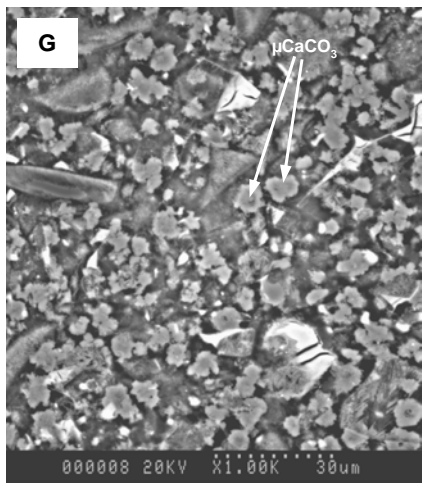
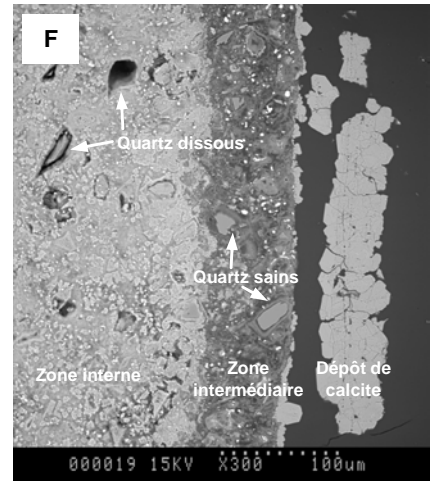
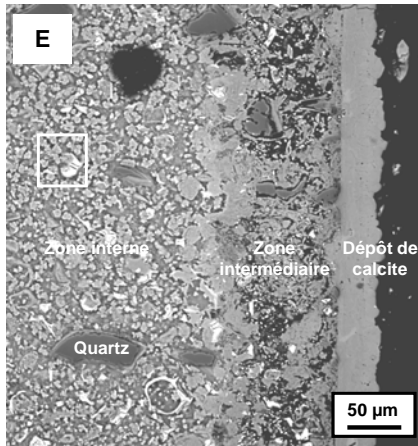
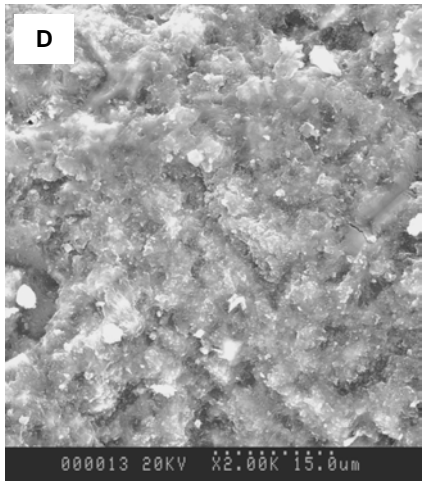
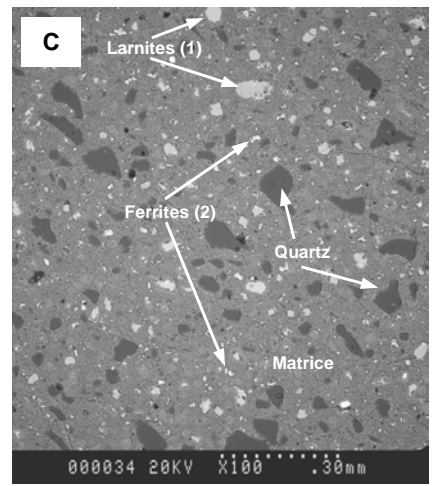
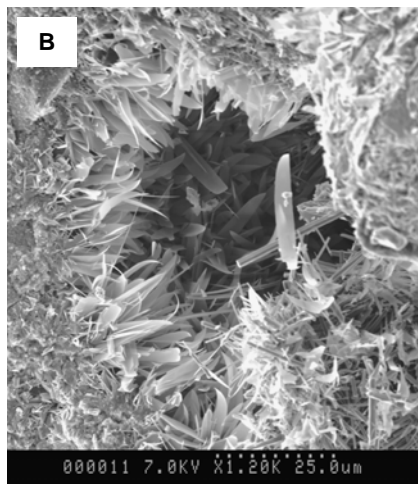
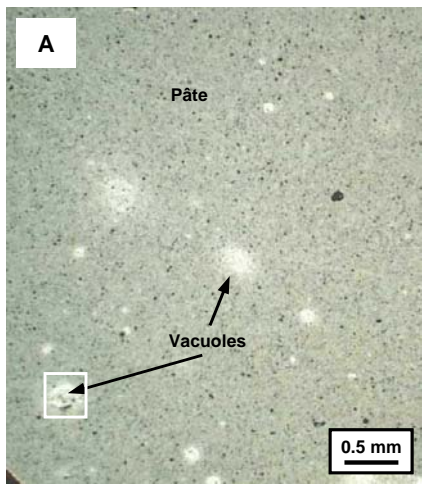
L'opération de récupération et d'analyse du gaz résiduel est décrite dans l'article « A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage – application to well cement aging » du chapitre 1. Le gaz résiduel est le gaz non consommé lors de l'expérience. Cette opération permet de déterminer les nombres de moles résiduels de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>. Connaissant les nombres de moles initiaux de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> dans les réacteurs, il est donc possible d'effectuer des bilans de masse sur ces gaz et de calculer les pourcentages molaires de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> minéralisés.

## 2 Résultats

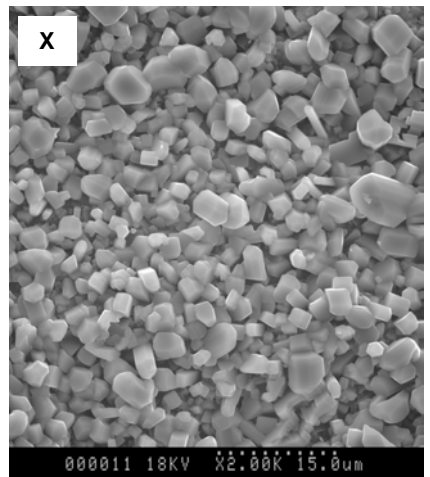
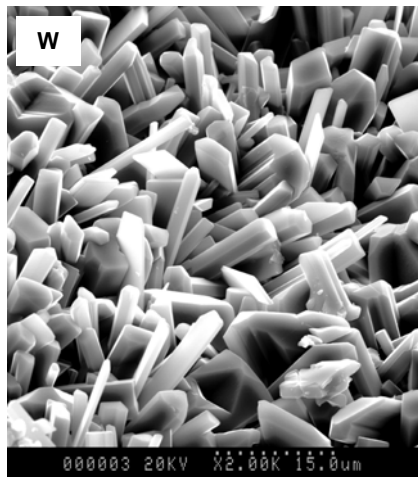
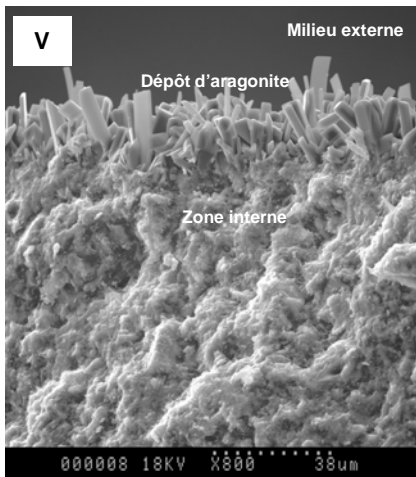
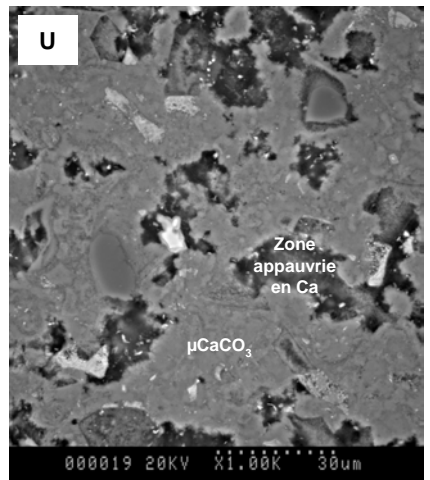
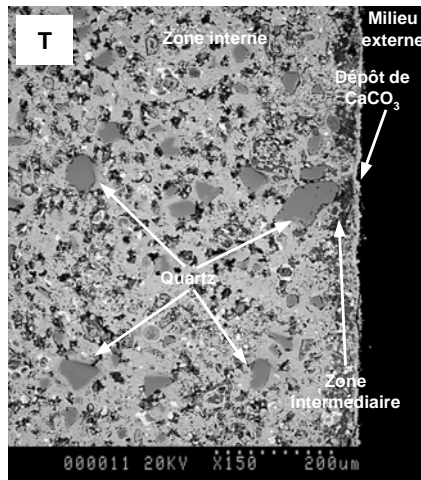
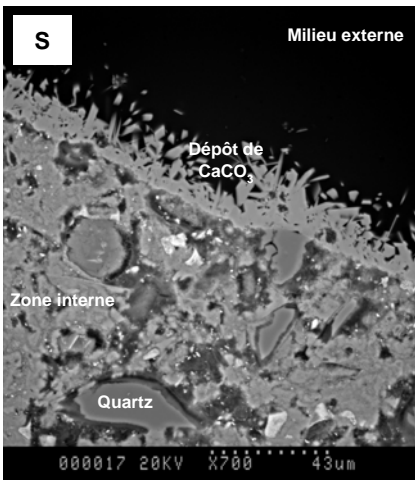
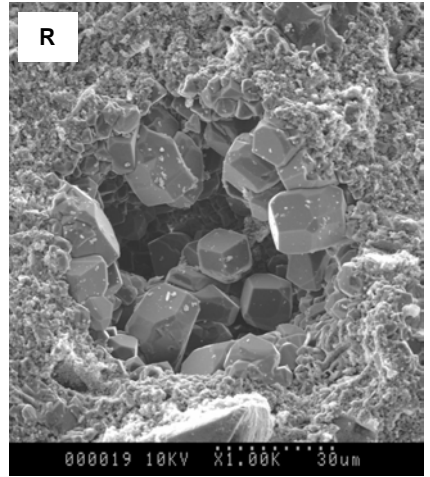
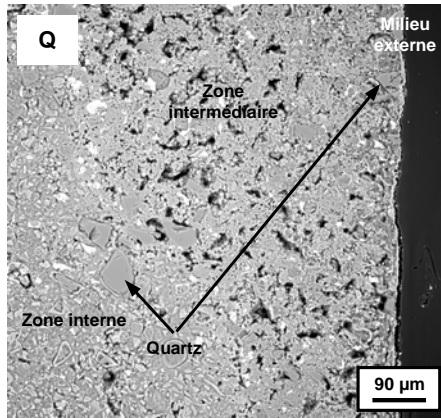
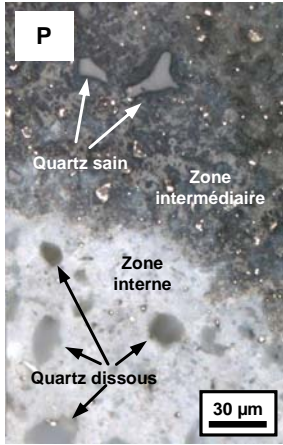
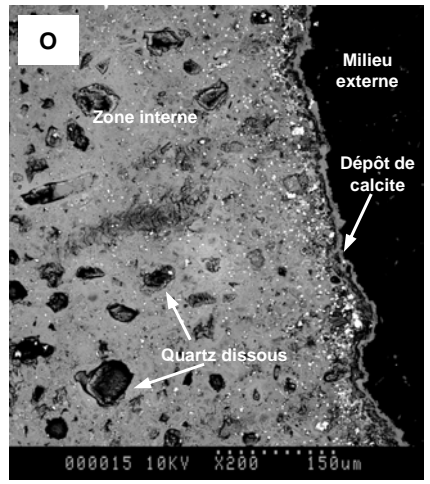
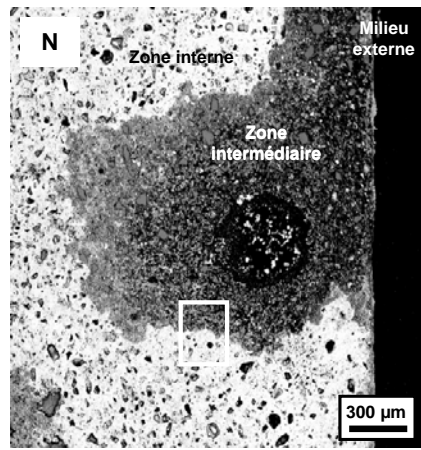
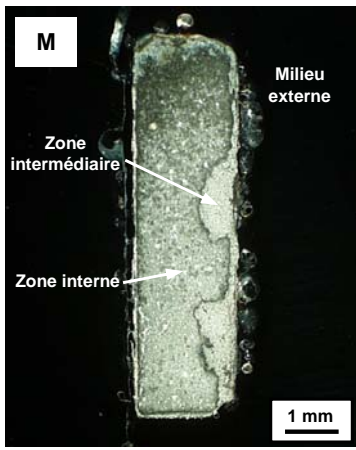
### 2.1 Caractérisation du ciment initial

Les observations effectuées à la loupe binoculaire sur section polie montrent que la pâte de ciment initial est de couleur grise, homogène ; elle présente quelques vacuoles de couleur blanche (Figure 2, A). Les observations MEB-EDX-ES de ces vacuoles montrent qu'elles sont tapissées de plaquettes de tobermorite semblables à celles observées dans (Liu *et al.*, 2001 ; Kus et Carlson, 2003 ; Sugama et Brothers, 2004) (Figure 2, B). Les observations au MEB-EDX-ER de la pâte de ciment montrent qu'elle est composée pour l'essentiel d'une matrice de C-S-H dans laquelle sont « englobés » de façon homogène des cristaux de quartz ( $\text{SiO}_2$ ),  $\text{C}_2\text{S}$  (ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) et brownmillerite (ferrite ou  $\text{C}_4\text{AF}$  ou  $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ) (Figure 2, C). Les observations par cartographie élémentaire des éléments Ca et Si confirment que la matrice est composée (au moins) de Ca et de Si dans laquelle sont englobés des cristaux de quartz (Figure 3, A). La micro-texture de la matrice de C-S-H est d'apparence dense, homogène et amorphe (Figure 2, D). L'analyse en diffraction des rayons X a détecté les pics du quartz, de la brownmillerite et de la tobermorite 11Å mais à faible intensité (Tableau 3 et Figure 4), ce qui confirme le caractère mal cristallisé de ce minéral. La matrice de C-S-H est donc composée d'un assemblage de micro-cristaux de type tobermorite 11Å. Sa formule empirique calculée sur la base d'une trentaine d'analyses MET-EDX est :









**Figure 2.** *Observations en microscopie optique et au MEB-EDX-ES, ER sur sections polies et cassures fraîches de ciment.*

### **CIMENT INITIAL**

**A :** *vue à la loupe binoculaire du ciment initial en section polie montrant la pâte de ciment et ses vacuoles de couleur blanche ;*

**B :** *détail de A au MEB-EDX-ES montrant une vacuole du ciment initial tapissée de cristaux de tobermorite sous forme de plaquettes ;*

**C :** *observation du ciment initial au MEB-EDX-ER sur section polie montrant une matrice dans laquelle sont englobés des cristaux de quartz, C<sub>2</sub>S et de brownmillerite ;*

**D :** *matrice observée au MEB-EDX-ES, ciment initial ;*

### **CIMENTS DU SYSTEME HUMIDE 1 (H1)**

**E :** *interface ciment-milieu externe observée au MEB-EDX-ER, échantillon H1-120-60 ;*

**F :** *interface ciment-milieu externe observée au MEB-EDX-ER, échantillon H1-200-15*

**G :** *détail de E sur la zone interne au MEB-EDX-ER montrant des micro-cristallisations de calcite sous forme de « rosettes » ainsi que des ferrites sulfurées ayant conservé leur structure, échantillon H1-120-60 ;*

**H :** *quartz englobé dans la matrice amorphe et/ou crypto-cristalline observé au MEB-EDX-ES, échantillon H1-120-60 ;*

**I :** *quartz partiellement dissous et remplacé par des C-S-H fibreux observé au MEB-EDX-ES, échantillon H1-200-15 ;*

**J :** *quartz ou C<sub>2</sub>S totalement dissous et remplacé partiellement par des C-S-H fibreux observé au MEB-EDX-ES, échantillon H1-200-60 ;*

**K :** *matrice cristalline montrant un enchevêtrement de plaquettes observée au MEB-EDX-ES, échantillon H1-200-15 ;*

**L :** *vacuole colmatée par des cristaux de calcite automorphe entourée d'une zone intermédiaire observée au MEB-EDX-ER, échantillon H1-200-60 ;*

### **CIMENTS DU SYSTEME HUMIDE 2 (H2)**

**M :** *baguette de ciment en section polie montrant un front de carbonatation très net, sinueux et d'épaisseur variable, échantillon H2-200-60 ;*

**N :** *interface ciment-milieu externe en section polie observée au MEB-EDX-ER montrant un front de carbonatation sinueux, d'épaisseur variable avec une zone intermédiaire appauvrie en élément lourd par rapport à la zone interne, échantillon H2-200-15 ;*

**O** : interface ciment-milieu extérieur en section polie observée au MEB-EDX-ER montrant un faible dépôt de calcite surfacique, une zone intermédiaire peu épaisse contenant des sulfures de fer et la zone interne contenant les traces des quartz dissous ; échantillon H2-200-15 ;

**P** : détail de N observé au microscope optique à la limite zone intermédiaire-zone interne montrant des quartz sains en zone intermédiaire et les traces des quartz dissous en zone interne ; échantillon H2-200-60 ;

**Q** : interface ciment-milieu externe en section polie observée au MEB-EDX-ER montrant une zone intermédiaire et la zone interne où les quartz sont préservés, échantillon H2-120-15 ;

**R** : vacuole partiellement colmatée par des cristaux de calcite automorphes observé au MEB-EDX-ES, échantillon H2-200-15 ;

### **CIMENTS DU SYSTEME SEC**

**S** : interface ciment-milieu externe en section polie observée au MEB-EDX-ER montrant un dépôt surfacique d'aragonite de faible épaisseur, échantillon S-120-60 ;

**T** : interface ciment-milieu externe en section polie observée au MEB-EDX-ER montrant un faible dépôt surfacique et la présence de quartz préservés dans la zone interne, échantillon S-200-60 ;

**U** : détail de la zone interne de S observé au MEB-EDX-ER montrant un assemblage de micro-calcite et de C-S-H résiduels, échantillon S-120-60 ;

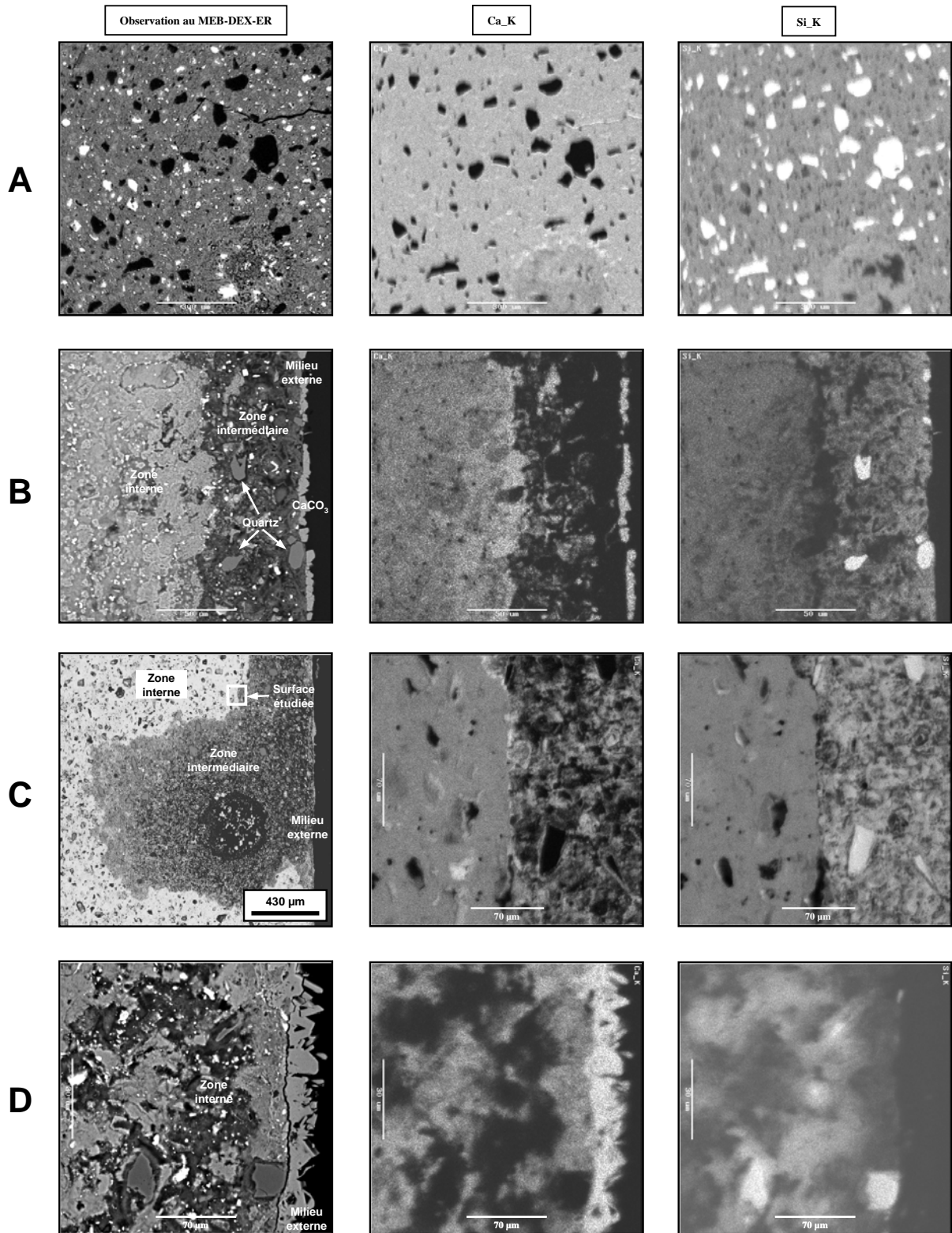
**V** : interface ciment-milieu externe observée au MEB-EDX-ES, échantillon S-120-60 ;

**W** : dépôt surfacique d'aragonite observé au MEB-EDX-ES, échantillon S-120-60 ;

**X** : dépôt surfacique de calcite sub-automorphe observé au MEB-EDX-ES, échantillon S-200-60 ;

Les chiffres entre parenthèses renvoient aux analyses EDX présentées dans le Tableau 3.





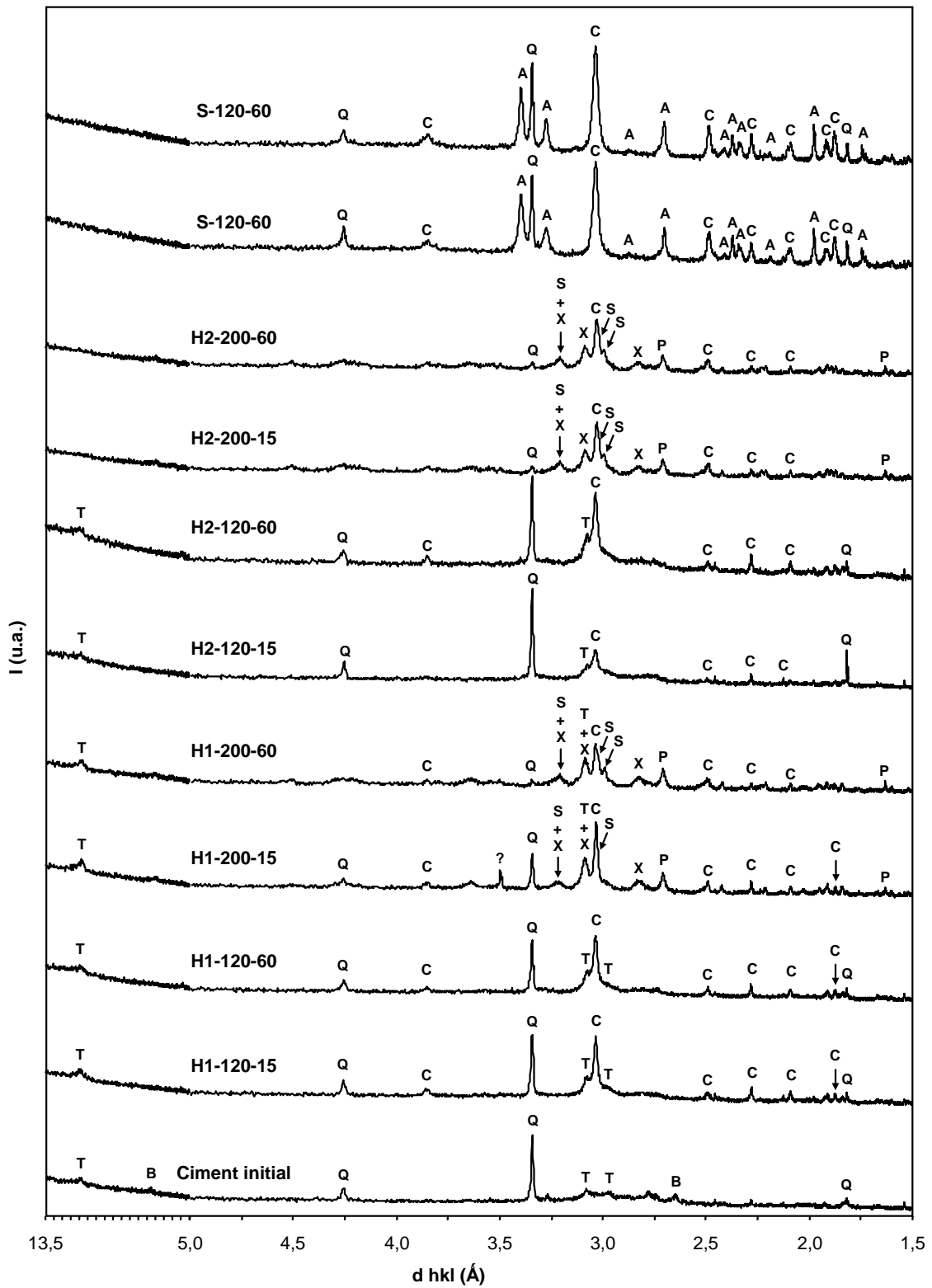
**Figure 3.** Cartographies élémentaires du Ca et du Si (raies K) effectuées au MEB-EDX sur sections polies.

**A :** Ciment initial ;

**B :** Interface ciment-milieu externe, échantillon H1-200-15 ;

**C :** Interface zone altérée-matrice saine, échantillon H2-200-15 ;

**D :** interface ciment-milieu externe, échantillon S-120-60.



**Figure 4.** *Diffractogrammes du ciment initial et des ciments vieillis.*  
**Q :** quartz ; **C :** calcite ; **A :** aragonite ; **T :** tobermorite ; **X :** xonotlite ; **P :** pyrite ;  
**B :** brownmillerite ; **S :** scawtite.

**Tableau 2. Résultats de diffraction des rayons X sur le ciment initial et sur les ciments vieilliss.**

*Les parenthèses indiquent une faible intensité des pics.*

Nom de l'échantillon	Minéraux détectés							
	11A tobermorite	xonotlite	quartz	scawtite	calcite	aragonite	brownmillerite	pyrite
Ciment initial	X		X				X	
H1-120-15	X		X		X			
H1-120-60	X		X		X			
H1-200-15	X	X	X	X	X			X
H1-200-60	X	X	(X)	X	X			X
H2-120-15	X		X		X			
H2-120-60	X		X		X			
H2-200-15		X	(X)	X	X			X
H2-200-60		X	(X)	X	X			X
S-120-60			X		X	X		
S-200-60			X		X	X		

La porosité du ciment déterminée par porosimétrie à l'eau est de 43 % et sa densité à sec est de 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Le pH de la solution à l'équilibre à 25°C est de 11.

## 2.2 Corrosion du ciment

### 2.2.1 Système Humide 1

La tobermorite 11A, le quartz et la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) sont détectés par diffraction des rayons X dans les échantillons vieillis à 120°C aussi bien à 15 jours qu'à 60 jours (Tableau 2 et Figure 4). Les échantillons vieillis à 200°C présentent la tobermorite 11A, le xonotlite, la scawtite, le quartz, la calcite et la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) aussi bien à 15 qu'à 60 jours (Tableau 2 et Figure 4). Toutefois, à 200°C, les pics du quartz diminuent en intensité pour presque disparaître à 60 jours (Figure 4).

Les observations au MEB-EDX-ER sur section polie des interfaces ciment-milieu externe de tous les échantillons montrent trois zones successives en allant du milieu externe vers l'intérieur du ciment:

- un dépôt externe massif de carbonate de calcium d'environ 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure 2, E et F),
- une zone intermédiaire appauvrie en Ca (l'élément le plus lourd parmi Si, Al, Ca) par rapport à la zone interne et d'une épaisseur de 80  $\mu\text{m}$ ,
- une zone interne.

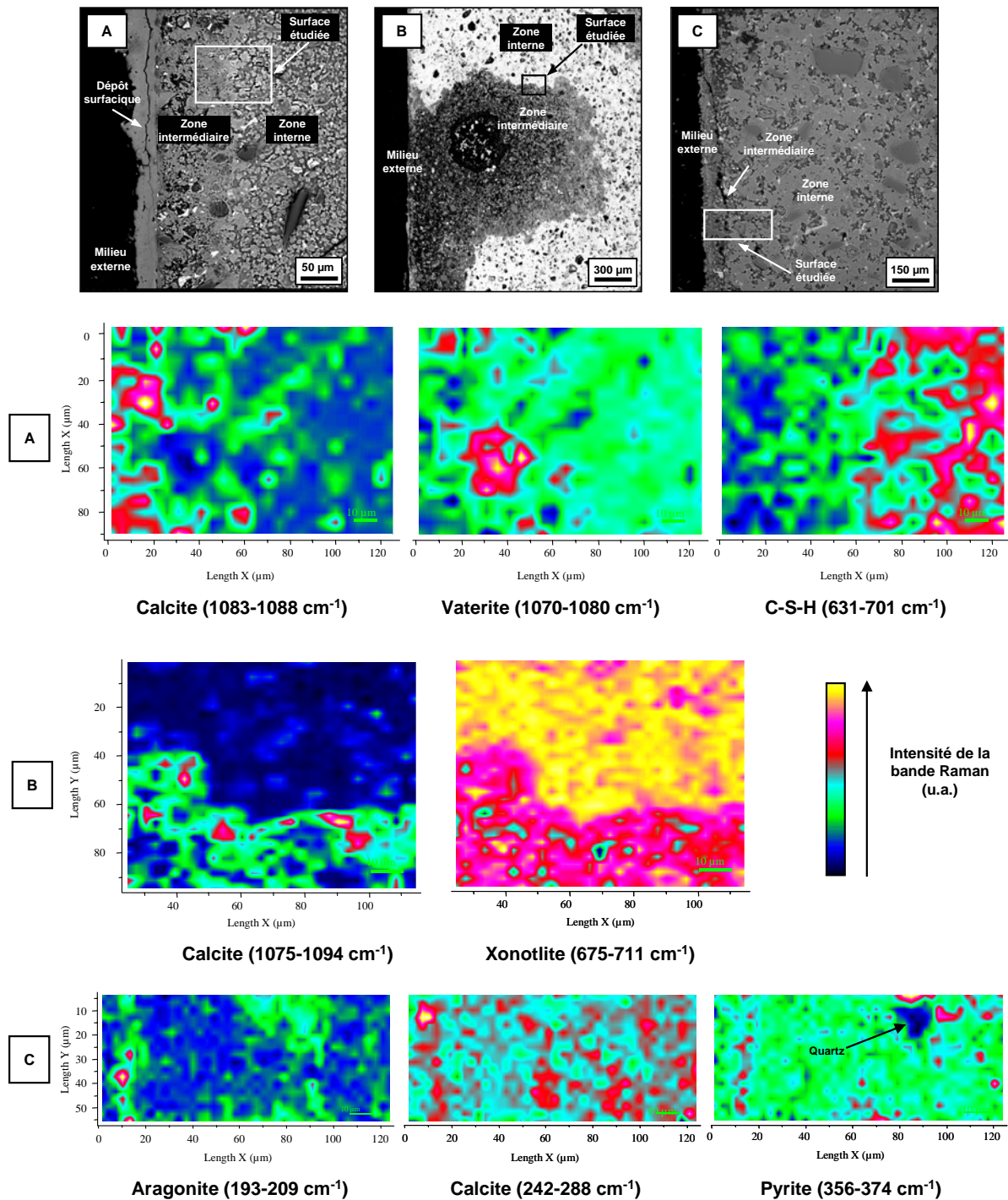
L'observation détaillée de la zone interne montre des « rosettes » riches en Ca que l'on peut supposer être des micro-précipités de carbonates de calcium (Figure 2, G) car elles ont le même niveau de gris que le dépôt de carbonate de calcium de la Figure 2, E. D'après les observations au MEB-EDX-ES sur cassure fraîche, la micro-texture de la matrice est en grande partie dense et d'apparence amorphe et/ou cryptocristalline (Figure 2, H, I, J) comme dans le ciment initial (Figure 2, D). Cependant, à 200°C, on observe quelques zones bien cristallisées présentant un enchevêtrement de plaquettes de tobermorites qui induit une ouverture localisée de la micro-porosité (Figure 2, K). Les cristaux de quartz de la zone intermédiaire des échantillons vieillis aussi bien à 120 qu'à 200°C sont préservés (Figure 2, E et F). Dans la zone interne des échantillons vieillis à 120°C, les quartz sont également préservés (Figure 2, E et H) alors que la zone interne des échantillons vieillis à 200°C présentent des quartz et/ou des  $\text{C}_2\text{S}$  partiellement et/ou totalement dissous (Figure 2, F, I et J). Cette dissolution des quartz est attestée par la baisse d'intensité des pics de ce minéral sur les diffractogrammes de rayons X notamment à 60 jours et 200°C (Figure 4). On observe un colmatage important des vacuoles initiales par des cristaux automorphes rhomboédriques de  $\text{CaCO}_3$  caractéristiques de la calcite (Figure 2, L). Les vacuoles colmatées sont également entourées d'une zone intermédiaire appauvrie en Ca par rapport à la zone interne (Figure 2, L).

Les résultats de cartographie MEB-EDX de répartition du Si et du Ca sur les interfaces ciment-milieu externe montrent que :

- la zone intermédiaire est globalement enrichie en Si par rapport à la zone interne et montre quelques zones où le Si est en anti-corrélation avec le Ca (Figure 3, B),
- la limite zone intermédiaire-zone interne est plus ou moins diffuse et est caractérisée par des plages enrichies en Ca et dépourvues de Si
- la zone interne montre une corrélation entre les concentrations du Ca et du Si.

La cartographie Raman de répartition minéralogique montre que :

- les zones de forte intensité de la bande de la calcite sont fréquentes dans la zone intermédiaire et n'apparaissent pas dans la zone interne (Figure 5, A)
- de la vatérite (polymorphe de la calcite) se trouve à l'interface zone intermédiaire-zone interne
- les zones de forte intensité de la bande des C-S-H se localisent dans la zone interne et disparaissent dans la zone intermédiaire.



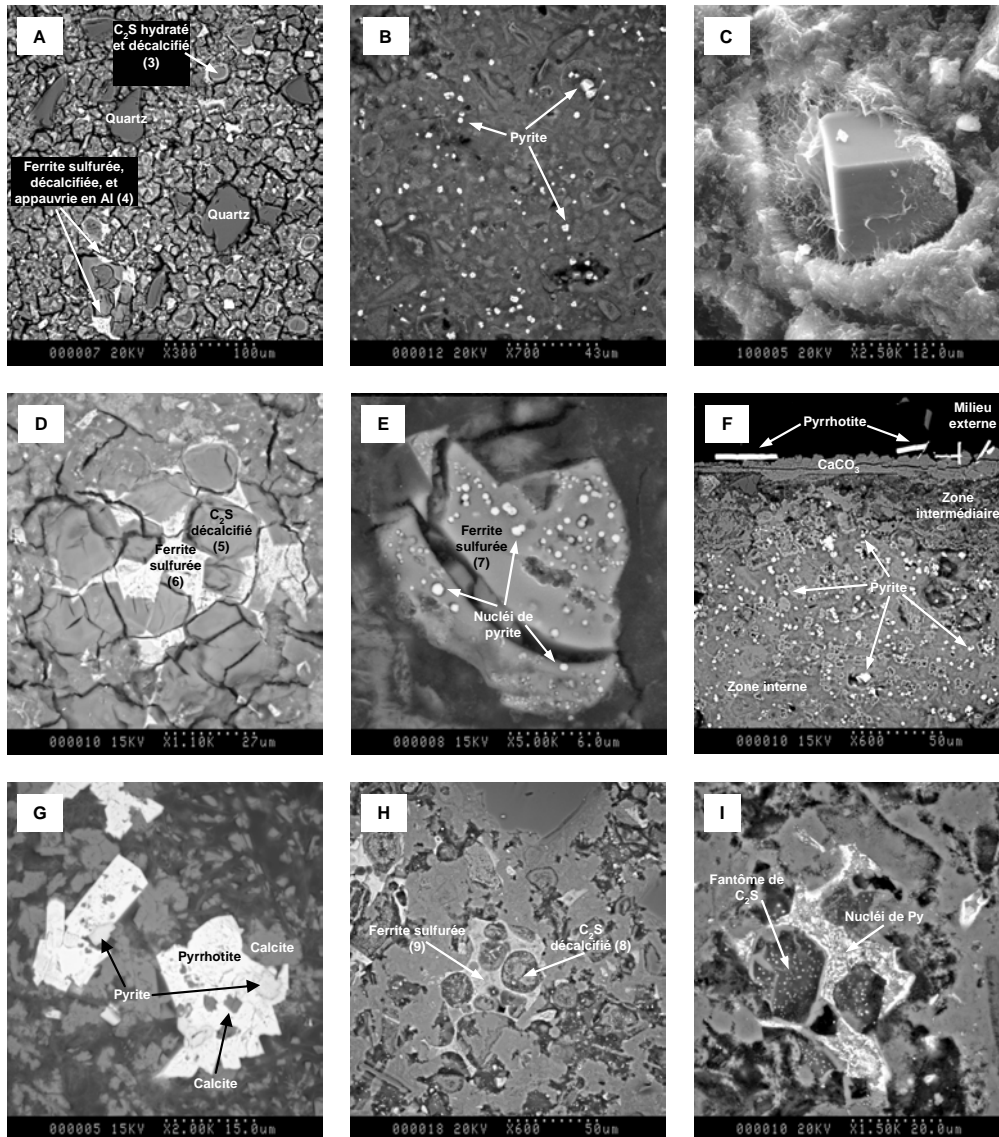
**Figure 5.** *Cartographie minéralogique Raman sur les interfaces ciment-milieu externe des échantillons vieillis. Les nombres d'onde entre parenthèses correspondent à l'intervalle d'intégration de la bande Raman dont l'intensité croît du bleu foncé au jaune.*

**A :** échantillon H1-120-60 (pas des mesures : 5 µm)

**B :** échantillon H2-200-15 (pas des mesures : 3 µm)

**C :** échantillon S-200-60 (pas des mesures : 3 µm)

Les échantillons vieillis à 120°C montrent les fantômes des C<sub>2</sub>S (Figure 6, A) dont l'analyse EDX montre qu'elles ont été décalcifiées pour former un minéral apparenté à la silice (Tableau 3).



**Figure 6. Observations au MEB-EDX-ER sur sections polies des minéraux mineurs du ciment.**

**A, B, C : échantillons H1 ;**

**D, E, F, G : échantillons H2 ;**

**H, I : échantillons S ;**

**A : zone interne, échantillon H1-120-15 (l'aspect craquelé de la matrice est dû à la préparation de la section polie) ;**

**B : zone interne, échantillon H1-200-15 ;**

**C : pyrite englobée dans la matrice cimentaire, échantillon H1-200-15 ;**

**D : reliquat de « grappier » en zone interne, échantillon H2-120-15 ;**

**E: ferrite sulfurée en zone interne montrant des nucléi de pyrite, échantillon H2-120-15 ;**

**F : interface ciment-milieu externe (les pyrrhotites surfaciques proviennent de la corrosion de l'acier), échantillon H2-200-15 ;**

**G : association pyrrhotite-pyrite dans la zone intermédiaire, échantillon H2-200-15 ;**

**H : reliquat de « grappier » montrant des C<sub>2</sub>S décalcifiés et la ferrite sulfurée ; échantillon S-120-60 ;**

**I : reliquat de « grappier » montrant des nucléi de sulfure de fer au sein de la ferrite, échantillon S-200-60.**

**Les chiffres entre parenthèses renvoient aux analyses EDX présentées dans le Tableau 3.**

**Tableau 3. Analyses EDX effectuées au MEB-EDX en section polie sur les minéraux accessoires (C<sub>2</sub>S et ferrite) et leurs fantômes.**

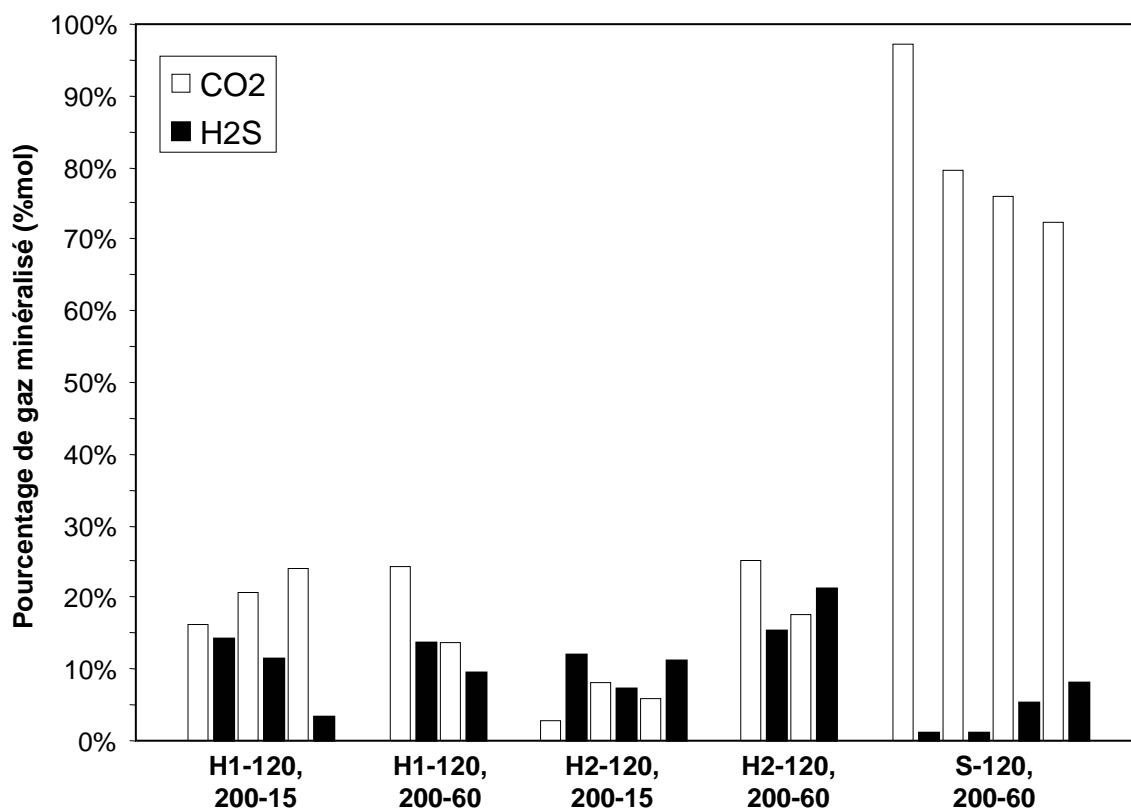
Echantillon	Structure	N analyse (Figures 2 et 6)	Composition (% atomique)						Total
			Ca	Si	Al	Fe	S	O	
Ciment initial	C <sub>2</sub> S	1	26	13	1	0	0	58	98
Ciment initial	Ferrite	2	21	2	9	8	0	56	96
H1-120-15	Fant <sup>TM</sup> me de C <sub>2</sub> S	3	6	24	2	1	0	63	96
H1-120-15	Fant <sup>TM</sup> me de ferrite	4	4	2	2	8	14	68	98
H2-120-15	Fant <sup>TM</sup> me de C <sub>2</sub> S	5	7	25	1	0	0	64	97
H2-120-15	Fant <sup>TM</sup> me de ferrite	6	5	3	4	13	21	50	96
H2-120-15	Fant <sup>TM</sup> me de ferrite	7	6	2	5	11	18	54	96
D-120-60	Fant <sup>TM</sup> me de C <sub>2</sub> S	8	3	26	2	1	2	66	100
D-120-60	Fant <sup>TM</sup> me de ferrite	9	1	3	8	7	12	68	99

On retrouve également les fantômes des ferrites qui ont été sulfurées (i.e. enrichies en soufre) et appauvries en Ca et Al par rapport à leur composition initiale (Figure 6, A et Tableau 3).

Les échantillons vieillis à 200°C montrent des pyrites disséminées dans la matrice cimentaire (Figure 6, B et C); les fantômes des C<sub>2</sub>S n'ont pas été clairement identifiés. Des tests ont été menés sur des baguettes de ciment sans introduction d'acier dans le système (ciment+saumure+gaz); le ciment vieilli montre également la présence de pyrite au sein de sa matrice.

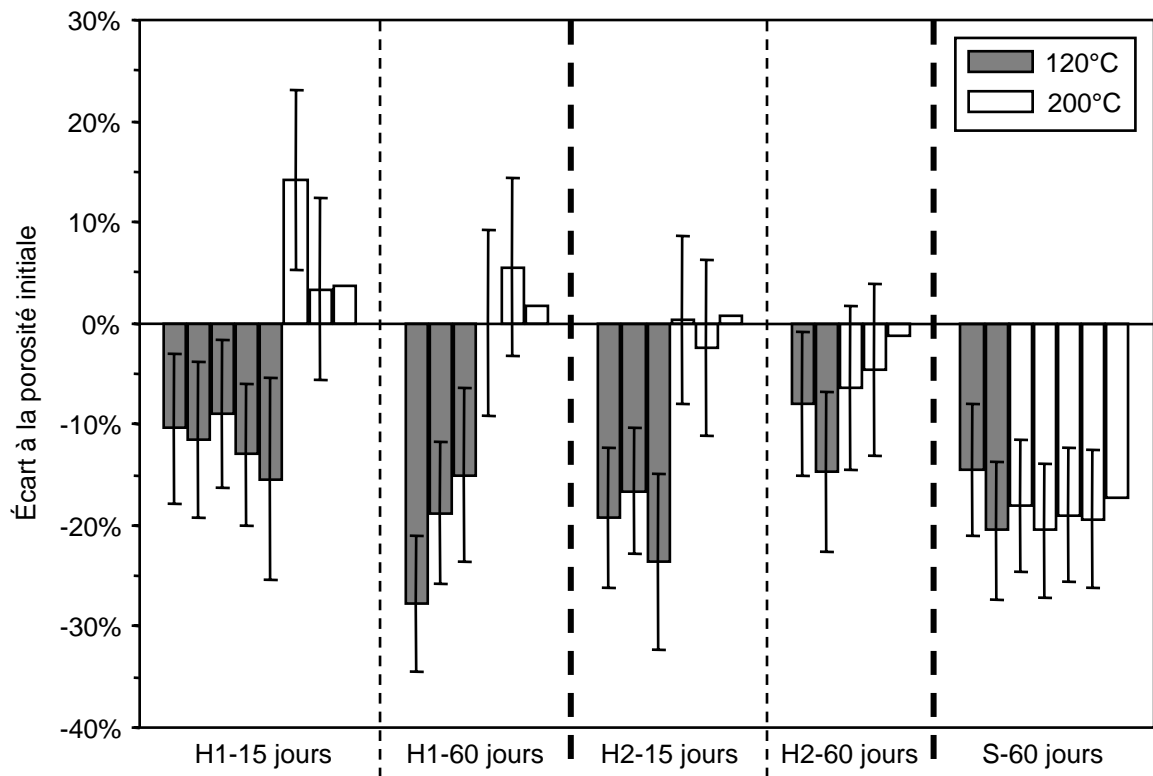
Le pourcentage molaire de CO<sub>2</sub> minéralisé par les échantillons vieillis à 120, 200°C pendant 15 et 60 jours est compris entre 13 et 25% (Figure 7). Le pourcentage molaire de H<sub>2</sub>S minéralisé est quant à lui de 3 à 14%.





**Figure 7.** *Histogramme des pourcentages de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> minéralisés lors des différents vieillissements.*

La porosité (déterminée par porosimétrie à l'eau, cf. chapitre 2.1.1.6) des échantillons vieillis à 120°C pendant 15 et 60 jours montrent systématiquement une diminution de la porosité par rapport à la porosité initiale alors que les échantillons vieillis à 200°C montrent systématiquement une légère augmentation de la porosité (Figure 8).



**Figure 8.** *Ecart de porosité par rapport à la porosité initiale des échantillons vieilliss.*

## 2.2.2 Système Humide 2

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons vieillissés à 120°C pendant 15 et 60 jours révèle la présence de tobermorite 11Å, de quartz et de calcite (Tableau 2 et Figure 4). Seuls le xonotlite, la calcite, la scawtite, la pyrite et le quartz sont détectés dans les échantillons vieillissés à 200°C, 15 et 60 jours (Tableau 2 et Figure 4). Toutefois, les pics du quartz sont très faibles en intensité (Figure 4), il est donc peu présent dans ces échantillons.

Contrairement aux échantillons H1, le front de corrosion (représenté par la limite zone intermédiaire-zone interne) est d'épaisseur variable sur une même face de baguette et entre 2 faces opposées (Figure 2, M). Les observations au MEB-EDX-ER sur section polie montrent que cette zone intermédiaire est appauvrie en Ca par rapport à la zone interne (Figure 2, N) comme cela a été observé sur les échantillons du système H1. Le dépôt de carbonate de calcium surfacique semble toutefois moins épais (Figure 2, O) que sur les échantillons du système H1 (Figure 2, F).

La micro-texture générale de la matrice est dense et d'apparence amorphe et/ou cryptocristalline, semblable à celle du ciment initial et à celle des échantillons du système H1 (Figure 2, D, H, I, J). Les quartz de la zone intermédiaire sont préservés aussi bien lors des traitements à 120 qu'à 200°C (Figure 2, P et Q) ; ceux de la zone interne sont préservés à 120°C (Figure 2, Q) et dissous à 200°C (Figure 2, P). Cette dissolution des quartz à 200°C est attestée par la faible intensité des pics du quartz sur les diffractogrammes H2-200-15 et H2-200-60 de la Figure 4. Un colmatage des vacuoles initiales est assuré par des cristaux de calcite automorphes qui ont remplacé le tapissage de tobermorite initial (Figure 2, R).

Les résultats de cartographie élémentaire MEB-EDX au niveau de la limite zone intermédiaire-zone interne montrent que :

- le contraste chimique entre les deux zones est très net (Figure 3, C),
- la zone interne est concentrée de façon similaire en Ca et en Si,
- la zone intermédiaire est globalement plus riche en Si que la zone interne et présente une anti corrélation de concentration en Ca et Si.

Les résultats de cartographie Raman de répartition minéralogique sur la limite zone intermédiaire-zone interne montrent :

- un contraste minéralogique net entre les deux zones (Figure 5, B),
- que les zones de forte intensité de la bande de la calcite sont localisées uniquement dans la zone intermédiaire,
- que les zones de plus forte intensité de la bande du xonotlite sont plus fréquentes dans la zone interne que dans la zone intermédiaire.

On retrouve les structures fantômes des  $C_2S$  et des ferrites dans les échantillons traités à  $120^\circ C$  (Figure 6, D). L'ex-ferrite est sulfurée et présente parfois des nucléi de pyrite (Figure 6, E et Tableau 3) ; les ex- $C_2S$  sont décalcifiés et donc apparentés à de la silice (Tableau 3). Les échantillons traités à  $200^\circ C$  présentent des pyrites comme les échantillons du système H1 mais essentiellement en zone interne (Figure 6, F) ; des cristaux de pyrrhotite ( $FeS$ ), issus de la sulfuration de l'acier sont également observé à la surface des baguettes de ciment. L'association pyrite-pyrrhotite a également été observée en zone intermédiaire où des cristaux de pyrite sont englobés par des cristaux de pyrrhotite (Figure 6, G).

Le pourcentage molaire de  $CO_2$  minéralisé dans les échantillons traités pendant 15 jours se situe entre 3 et 7 % alors que les échantillons traités pendant 60 jours ont minéralisé le  $CO_2$  à hauteur de 18-25 %mol, cette dernière gamme étant comparable à celle du système H1 (Figure 7). Le  $H_2S$  minéralisé est quant à lui dans la gamme 7-22 %mol, similaire à la gamme du système H1.

Les échantillons traités à  $120^\circ C$  pendant 15 et 60 jours montrent une baisse ou une invariabilité de porosité par rapport à la porosité initiale (Figure 8). Les mesures sur les échantillons traités à  $200^\circ C$  sont tous dans la marge d'erreur de la mesure de la porosité initiale ; on peut donc conclure que le traitement à  $200^\circ C$  ne fait pas varier la porosité des échantillons bien que l'assemblage minéralogique ait été modifié.

### 2.2.3 Système Sec

La diffraction des rayons X a identifié le quartz, la calcite et l'aragonite dans les échantillons du système S quelle que soit la température (Tableau 2, Figure 4).

Les observations MEB-EDX-ER sur sections polies de l'interface ciment-milieu externe des baguettes vieilles à 120°C montrent : 1) un dépôt surfacique de carbonates de calcium sous forme de lattes ; 2) l'absence ou la faible épaisseur de la zone intermédiaire décrite dans les systèmes H1 et H2 ; 3) une zone interne (Figure 2, S). L'examen surfacique et sur cassure transversale de ce dépôt de carbonates de calcium montre un habitus prismatique caractéristique de l'aragonite (Figure 2, V et W). L'examen de l'interface ciment-milieu externe des baguettes vieilles à 200°C montre un faible dépôt externe de carbonates de calcium, une zone intermédiaire appauvrie en Ca, de faible épaisseur et une zone interne où les quartz sont également préservés (Figure 2, T). L'examen surfacique du dépôt de carbonates de calcium montre leur habitus rhomboédrique, caractéristique de la calcite (Figure 2, X). L'observation en détail au MEB-EDX-ER sur section polie de la matrice montre que celle-ci est un assemblage de C-S-H résiduel décalcifié et de micro-carbonates de calcium (Figure 2, U).

La micro-texture de cette matrice est dense et d'apparence amorphe et/ou crypto-cristalline comme dans les systèmes H1 et H2 (Figure 2, V). Toutefois, contrairement aux deux systèmes précédents, les quartz de la zone interne du ciment ne sont pas dissous à 200°C (Figure 2, T). Ceci est attesté par la forte intensité des pics du quartz sur les diffractogrammes de rayons X (Figure 4).

Les résultats de cartographie MEB-EDX de répartition du Ca et du Si sur l'interface ciment-milieu externe de l'échantillon S-120-60 indiquent que la zone interne montre une forte anti corrélation de concentration en Ca par rapport au Si (Figure 3, D).

Les résultats de cartographie Raman de répartition minéralogique sur l'interface ciment-milieu externe de l'échantillon S-200-60 montrent que :

- la bordure de la baguette présente des fortes intensités des bandes de l'aragonite et de la pyrite (Figure 5, C)
- les zones intermédiaires et internes présentent essentiellement de la calcite, quelques zones d'aragonite et des grains de pyrite.

La répartition aragonite calcite serait donc la suivante : aragonite en bordure et calcite+/- aragonite dans la matrice.

Les observations des fantômes de C<sub>2</sub>S et des ferrites montrent que leur structure initiale a été conservée dans les échantillons vieillis à 120°C (Figure 6, H). Toutefois, les ferrites ont été sulfurées et les C<sub>2</sub>S décalcifiés (Tableau 3); ces dernières s'apparentent donc à de la silice amorphe. Les échantillons vieillis à 200°C montrent également la conservation des

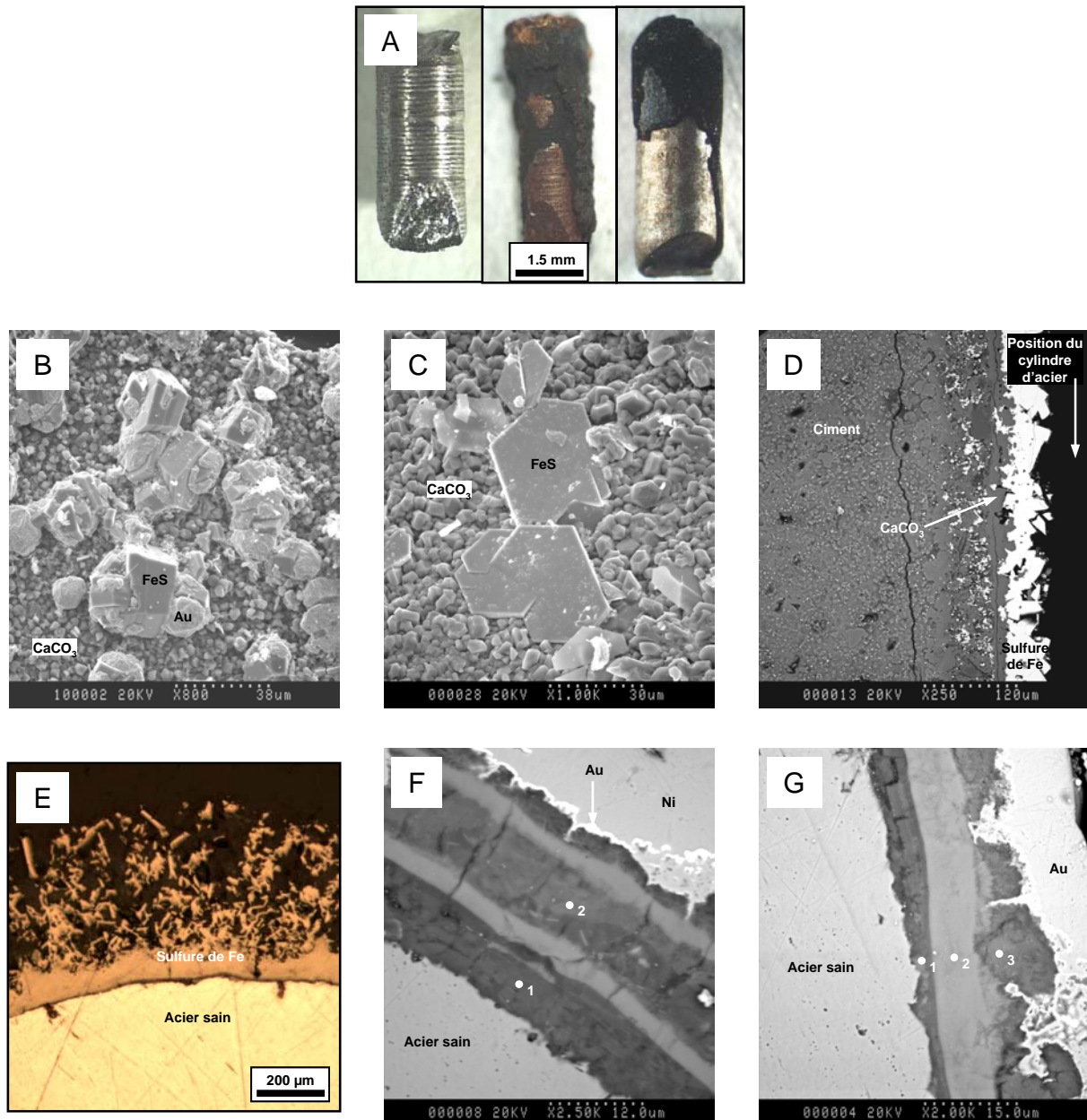
structures initiales des  $C_2S$ ; des nucléi de sulfures de fer sont observés au sein des ex-ferrites (Figure 6, I).

Le pourcentage molaire de  $CO_2$  minéralisé dans les échantillons traités à 120 et 200°C se situe entre 70 et 97 % et en moyenne à 80 % (Figure 7). Cette valeur est 4 fois supérieure à celle des échantillons des systèmes H1 et H2 traités pendant 60 jours. Le  $H_2S$  minéralisé est quant à lui dans la gamme 1-10 %mol, gamme inférieure à celle des systèmes H1 et H2.

Les baguettes traitées aussi bien à 120 qu'à 200°C montrent une baisse systématique substantielle de porosité par rapport à la porosité initiale contrairement aux systèmes H1 et H2 où les échantillons traités à 200°C montrent: 1) une augmentation de la porosité ; 2) une constance de la porosité (Figure 8).

## 2.3 Corrosion de l'acier

L'examen à la loupe binoculaire des cylindres d'acier vieillis montrent une croûte de corrosion de couleur noire qui semble plus volumineuse sur les échantillons provenant des systèmes H1 et H2 que ceux provenant du système S (Figure 9, A).



**Figure 9.** Observations en microscopie optique et électronique des cylindres d'acier vieillis.

**A :** observations macroscopiques en binoculaire des cylindres d'acier sain (gauche), de l'échantillon H2-200-15 (centre) et de l'échantillon S-200-60 (droite) ;

**B :** examen surfacique au MEB-EDX-ES de la croûte de l'échantillon H1-200-15 ;

**C** : cristaux de FeS mêlés au dépôt de calcite du ciment observés au MEB-EDX-ES, échantillon H2-200-15 ;

**D** : interface ciment-cylindre d'acier en section polie observé au MEB-EDX-ER, échantillon H1-200-60 ;

**E** : interface acier-milieu externe en section polie observé en microscopie optique, échantillon H2-120-15 ;

**F, G** : interface acier-milieu externe en section polie observé au MEB-EDX-ER, échantillon H2-120-15 ; les couches d'Au et de Ni externes sont des dépôts de protection post-expérimentaux ; les points d'analyse sont exposés dans le Tableau 4.

L'examen de surface des croûtes de corrosion montrent des cristaux de FeS sous la forme de plaquettes hexagonales ainsi qu'un dépôt superficiel de cristaux de CaCO<sub>3</sub> de forme rhomboédrique (Figure 9, B). Des cristaux hexagonaux de FeS sont également identifiés à la surface du dépôt de calcite des baguettes de ciment (Figure 9, C). L'interface cylindre d'acier-ciment montre de l'acier vers le ciment :

- un dépôt de sulfures de Fe (Figure 9, D)
- un dépôt de CaCO<sub>3</sub> à la surface du ciment contenant quelques inclusions de sulfures de fer
- un ciment localement plus riche en sulfures.

L'examen des interfaces acier-milieu externe en section polie montrent que l'acier sain est recouvert directement d'une couche de sulfures de Fe (Figure 9, E et Tableau 4) ou d'une couche d'oxydes succédée par une couche de sulfures (Figure 9, F, G et Tableau 4).

**Tableau 4.** Analyses MEB-EDX sur section polie des couches de corrosion de l'acier. Les images MEB et les points d'analyse correspondants sont exposés dans la Figure 9.

Image MEB	Analyse	Composition (% atomique)			Minéral
		O	S	Fe	
<b>F</b>	<b>1</b>	70%	6%	25%	Oxyde de fer
	<b>2</b>	52%	20%	28%	Sulfate de fer
<b>G</b>	<b>1</b>	63%	2%	35%	Oxyde de fer
	<b>2</b>	9%	46%	45%	Sulfure de fer (Pyrrhotite)
	<b>3</b>	62%	9%	29%	Oxyde de fer

Les analyses MET-EDX ont caractérisé les minéraux suivants dans les croûtes de corrosion par ordre d'importance :

- pyrrhotite, pyrite (Tableau 5)
- oxydes de fer (dont du feroxyhyte (FeO(OH)), déterminé par micro-diffraction électronique), calcite et sulfates de fer.



**Tableau 5. Composition minéralogique des croûtes de corrosion formées autour des cylindres d'acier déterminée au MET-EDX.**

<sup>1</sup> : feroxyhyte (FeO(OH)), déterminé par micro-diffraction électronique).

<b>Echantillon</b>	<b>Minéraux majeurs</b>	<b>Minéraux mineurs</b>
H1-120-15, 60	Pyrrhotite, Pyrite	Oxydes de fer, calcite, sulfates de fer
H1-200-15, 60	Pyrrhotite	(Hydr)oxydes de fer <sup>1</sup> , calcite
H2-120-15, 60	Pyrrhotite	Oxydes de fer, sulfates de fer
H2-200-15, 60	Pyrrhotite	Calcite, (hydr)oxydes de fer <sup>1</sup> , sidérite
S-120, 200-60	Pyrrhotite	Calcite, oxydes de fer

Les pourcentages molaires de minéralisation du H<sub>2</sub>S lors des différentes expérimentations sont exposés dans la Figure 7. Il n'y a pas de différence notable de minéralisation du H<sub>2</sub>S entre les systèmes H1 et H2 ; les valeurs sont dans la gamme 3-22%. Par contre, la minéralisation du H<sub>2</sub>S dans le système S n'excède pas 8%.

## 3 Discussion

### 3.1 Corrosion du ciment

La néoformation de carbonates de calcium (calcite dans les systèmes H1 et H2, aragonite et calcite dans le système S) au sein et à la surface du ciment est le produit d'une réaction de carbonatation. Cette réaction consiste en la combinaison d'espèces du carbone provenant du milieu externe avec du calcium provenant des phases porteuses de Ca (essentiellement les C-S-H, phase majoritaire du ciment). Des traces de scawtite ( $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ , silicate carbonaté) apparaissent également dans les systèmes H1 et H2 à 200°C. Apparaissant dans les systèmes  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  où le  $\text{CO}_2$  n'est pas en excès (Kapralik *et al.*, 1984), cette phase (la scawtite, observée également dans les expériences sans gaz) correspondrait à une première étape de carbonatation des C-S-H. Des phases silicatées résiduelles plus ou moins calciques sont produites en parallèle des carbonates de calcium. La néoformation de sulfures de fer (pyrite et/ou pyrrhotite) et/ou de reliquats de ferrites riches en soufre est une réaction de sulfuration. Elle consiste en la combinaison d'espèces du soufre provenant du milieu externe avec le fer provenant des ferrites.

Dans le système Humide 1, le profil de carbonatation à 120°C est caractérisé par :

- un dépôt massif de calcite surfacique (Figure 10)
- une zone décalcifiée d'épaisseur constante constituée par un assemblage de silice amorphe et de quartz
- une zone dite « saine » car son assemblage est globalement inchangé par rapport à l'assemblage initial (C-S-H + quartz) et parsemé de calcite diffuse.

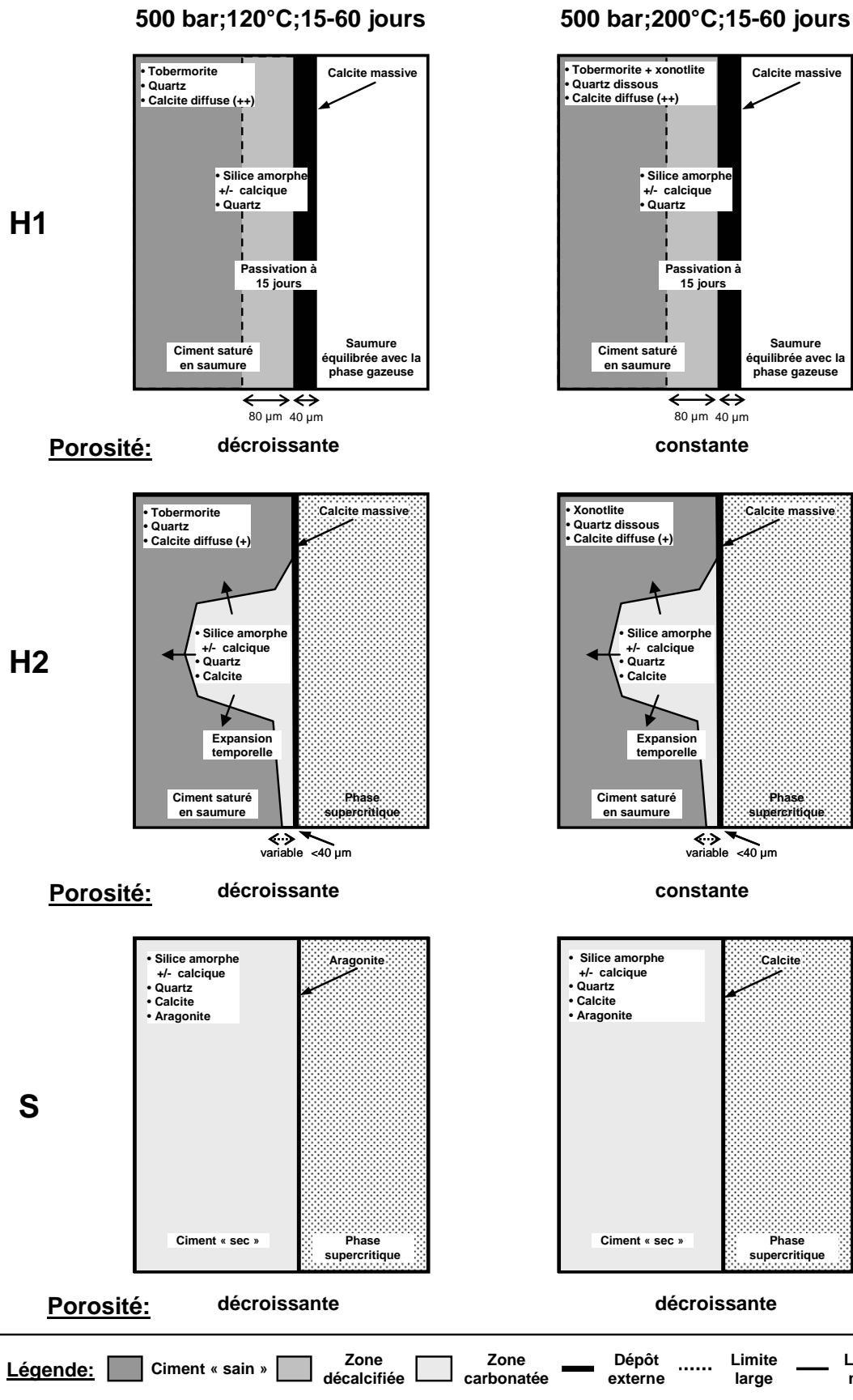


Figure 10. Schématisation des profils de carbonatation des baguettes de ciment dans les systèmes H1, H2 et S.

A 200°C, le profil de carbonatation est similaire. Cependant, les cristaux de quartz et de C<sub>2</sub>S de la zone « saine » sont dissous à cette température. Les cristaux contenus dans la zone décalcifiée sont quant à eux préservés (Figure 10). Ce profil n'évolue plus à partir de 15 jours d'expérimentations aussi bien à 120 qu'à 200°C ; ceci est attesté par la même quantité de CO<sub>2</sub> minéralisé (et donc de production de carbonates) aux temps de 15 et 60 jours. La sulfuration du ciment se manifeste à 120°C par une incorporation de soufre dans les ferrites pour former des sulfates de fer et du calcium résiduel transféré dans le milieu. Celles-ci conservent toutefois leur structure. A 200°C, la sulfuration est attestée par la production de pyrites au sein de la matrice cimentaire. Le carbone semble jouer un rôle négligeable dans la transformation des phases porteuses de fer (ferrites). En ce qui concerne la porosité connectée globale ; à 120°C, celle-ci diminue d'au moins 10% ; à 200°C, elle diminue peu ou reste constante.

Le profil de carbonatation décrit ci-dessus résulte de la diffusion des espèces carbonées, des ions H<sup>+</sup> et des espèces calciques de part et d'autre de l'interface ciment-milieu externe. La pénétration des ions H<sup>+</sup> dans le ciment entraîne une légère baisse de pH, une déstabilisation des tobermorites de la zone intermédiaire, une libération et une diffusion du calcium vers le milieu externe. Le calcium se combine avec les espèces carbonées externes et ainsi se forme la croûte de calcite externe. Cette croûte serait responsable du blocage de la diffusion des espèces carbonées dans le ciment et des espèces calciques vers la saumure externe. Ce blocage diffusif serait effectif au plus tard à 15 jours de traitement et il passiverait la carbonatation du ciment. La carbonatation pourrait être également à l'origine de la baisse de porosité observée à 120°C. En effet, la précipitation de micro-calcite au sein des micro-pores de la matrice pourrait avoir un effet colmatant. Le colmatage de ciments par carbonatation a été cité dans la littérature à plusieurs reprises (Knopf *et al.*, 1999 ; Liu *et al.*, 2001 ; Short *et al.*, 2001 ; Purnell *et al.*, 2003 ; Fernandez Bertos *et al.*, 2004). Le colmatage de la porosité par micro-précipitation de calcite aurait lieu également à 200°C car la minéralisation de gaz est équivalente à celle qui a lieu à 120°C. Toutefois, on observe une faible baisse ou une constance de la porosité. On suppose que le colmatage est supplanté par le processus antagoniste de dissolution partielle des cristaux de quartz qui a lieu à 200°C dans la zone interne du ciment. L'effet combiné de la haute température (200°C) et d'un pH neutro-basique tamponné par la tobermorite (Van der Lee and De Windt, 2002 ; Glasser et Hong, 2003 ; Dickson *et al.*, 2004) pourrait être la cause de cette dissolution. La déstabilisation des C-S-H dans la zone décalcifiée entraîne une baisse de pH (St John *et al.*, 1998 ; Knopf *et al.*, 1999 ; Fernandez Bertos *et al.*, 2004), qui pourrait expliquer la stabilité du quartz dans cette zone, contrairement à la zone interne.

Dans le système Humide 2, à 120°C, le profil de carbonatation est marqué par :

- un dépôt de calcite massive plus mince que dans le système H1 et d'épaisseur variable (Figure 10)
- une zone carbonatée d'épaisseur variable composée de silice amorphe, de quartz et de calcite
- le ciment « sain » qui conserve une minéralogie de tobermorite + quartz.

A 200°C, le profil de carbonatation est similaire excepté la présence de xonotlite et la dissolution totale du quartz en zone interne. Les produits de la sulfuration des ferrites du ciment sont comparables au système H1. Toutefois, l'observation de pyrrhotite dans le ciment vieilli à 200°C atteste de conditions plus réductrices que dans le système H1 ou seulement de la pyrite a été détectée. L'évolution de la porosité avec la température est comparable avec le système H1 : elle baisse d'au moins 10% à 120°C et reste constante ou augmente peu à 200°C.

L'explication de la variation de profondeur de la zone décalcifiée doit être cherchée dans une combinaison entre phénomènes capillaires et phénomènes chimiques. Au début de l'expérimentation, un équilibre capillaire gaz-saumure à l'interface ciment-milieu externe est alors créé et se traduit par une pénétration de la phase gazeuse au sein du réseau poreux du ciment qui chasse une partie de la saumure du ciment (Backelandt, 2005) que l'on retrouve dans les inclusions fluides présentées dans Pironon *et al.* (soumis). Si l'on considère le contact PSC(PhaseSuperCritique)-solide comme étant le plus réactif (Jacquemet *et al.*, en préparation) et donc responsable de la formation de la zone carbonatée du ciment, alors la limite du front de carbonatation indique la limite effective de la pénétration de la PSC au sein du ciment. La « sinuosité » de ce front de carbonatation indique une profondeur variable de pénétration du gaz qui peut s'expliquer par des variations locales de porosité (c.à.d. de tailles de pores). Contrairement au système H1, la minéralisation du CO<sub>2</sub> augmente avec le temps. On peut supposer que cette augmentation de carbonatation se traduit par une augmentation du volume de la zone carbonatée du ciment qui serait due à une intrusion progressive de la PSC dans le milieu poreux. Le moteur de cette intrusion pourrait être la dissolution progressive de l'eau de la saumure porale dans la phase supercritique aux interfaces saumure-phase supercritique. Là encore, la profondeur de pénétration irrégulière pourrait être régit par des variations locales de tailles de pores qui induisent une variation dans la surface d'échange et ainsi dans le degré de transfert de l'eau vers la phase supercritique. Contrairement au système H1, la zone interne du ciment est composée d'un assemblage mono-minéral de xonotlite. Contrairement au système H1, la surface de dissolution-dissociation de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> dans la saumure porale est faible (car s'effectuant dans le milieu poreux) ; on peut donc supposer que son pH est moins acidifié que dans le système H1, ce qui permet la précipitation de xonotlite et la dissolution totale du

quartz. Les évolutions de porosité observées peuvent s'expliquer de la même façon que dans le système H1 (cf paragraphe précédent).

Dans le système Sec, le ciment est entièrement carbonaté (c.à.d. transformé en un assemblage  $\text{CaCO}_3$  (calcite + aragonite) + C-S-H décalcifié, Figure 10). Un faible dépôt surfacique d'aragonite est observé à 120°C alors que c'est de la calcite qui compose ce dépôt à 200°C. Barlet-Gouédard *et al.* (2006) reportent également la présence d'aragonite dans des ciments vieillis en présence de  $\text{CO}_2$  sans toutefois notifier si la présence de ce minéral est caractéristique d'une cristallisation de  $\text{CaCO}_3$  en phase supercritique. Bien que des nucléi de sulfures de fer aient été observés dans les ferrites du ciment, la sulfuration n'est pas favorisée dans ce système comme l'atteste la faible minéralisation du  $\text{H}_2\text{S}$ . Contrairement aux systèmes H1 et H2, la porosité du ciment baisse d'au moins 10% aussi bien à 120 qu'à 200°C. Barlet-Gouédard *et al.* (2006) ont observé également des variations différentielles de porosité selon que la phase fluide où le vieillissement s'effectue (saumure saturée en  $\text{CO}_2$  ou phase supercritique à  $\text{CO}_2$ ).

La carbonatation est maximale au sein de la phase supercritique alors qu'elle est modérée en présence d'eau liquide (systèmes H1 et H2). Cette observation a déjà été reportée dans plusieurs travaux (Venhuis et Reardon, 2001 ; Purnell *et al.*, 2001 ; Purnell *et al.*, 2003 ; Fernandez Bertos *et al.*, 2004, Barlet-Gouédard *et al.*, 2006 ; cf. chapitre 2.1.1). La carbonatation maximale résulterait de la diffusion optimale (Fernandez Bertos *et al.*, 2004) du  $\text{CO}_2$  supercritique dans le ciment et de la forte réactivité à l'interface minéral-phase supercritique sans l'intervention d'eau liquide (cf. chapitre 2.2.1). Dans des conditions P-T supercritiques, le remplacement direct de l'eau de constitution des C-S-H par le  $\text{CO}_2$  est le processus évoqué par plusieurs auteurs (Hartmann *et al.*, 1999 ; Fernandez Bertos *et al.*, 2004 ; Van Ginneken *et al.*, 2004). L'absence d'eau liquide dans le ciment permet également d'éviter la dissolution du quartz qui s'observait systématiquement à 200°C dans les systèmes H1 et H2 et qui avait pour effet de supplanter le bénéfice du colmatage par carbonatation.

### **3.2 Corrosion de l'acier**

Les minéraux issus de la corrosion de l'acier sont essentiellement des sulfures de fer (pyrrhotite) mais également des oxydes de fer. La sulfuration de l'acier en pyrrhotite a déjà été reportée dans la littérature (Cieslak *et al.*, 1998 ; Ren *et al.*, 2005 ; Fragiél *et al.*, 2005). Cette réaction s'écrit de façon simplifiée:



Cette réaction expliquerait en partie les traces d'hydrogène relevées dans le gaz résiduel et la consommation de  $H_2S$  plus importante dans les systèmes humides que dans le système sec. La formation d'oxydes de fer s'explique par une réaction d'oxydation du fer métallique par l'eau. La chronologie de la formation des sulfates n'est pas clairement établie. Les croûtes de corrosion constituent un substrat où de la calcite peut précipiter. L'interface ciment-acier montre une limite nette entre les produits de la carbonatation du ciment et ceux de la sulfuration de l'acier. Ce sont donc deux processus découplés même si de petites quantités de fer peuvent diffuser vers le ciment et de calcium vers l'acier. La stabilité de la pyrite dans le ciment et de la pyrrhotite à la surface de l'acier témoigne d'un gradient de potentiel d'oxydo-réduction dans le système qui augmente en allant de l'acier au ciment. Les quantités similaires de  $H_2S$  minéralisé pour des temps de 15 à 60 jours montrent que la sulfuration serait passivée au bout de 15 jours.

## 4 Conclusion

Des baguettes de ciment ainsi que des cylindres d'acier ont été vieillis à 500 bar-120, 200°C, avec des rapports massiques fluides/solides de 1 à 2, pendant 15 à 60 jours:

- dans une saumure saturée par une phase supercritique H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> (système H1)
- par l'intrusion d'une phase supercritique H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> dans le milieu poreux initialement saturé par une saumure (système H2)
- dans une phase supercritique H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> en l'absence d'eau (système S)

Il apparaît que :

(1) Le H<sub>2</sub>S n'a qu'un impact limité sur la minéralogie du ciment puisqu'il ne réagit qu'avec les ferrites, phases accessoires du ciment ; celles-ci sont sulfurées. L'intensité de la sulfuration (en termes de quantité de minéraux sulfurés produits) est favorisée par la présence d'eau liquide dans le système.

(2) le CO<sub>2</sub> réagit avec les C-S-H (phases majoritaires) du ciment par carbonatation formant des carbonates de calcium et des résidus siliceux plus ou moins calciques.

(3) La carbonatation en saumure est modérée (en terme de quantité de carbonates produits) et passivée au bout de 15 jours par la formation d'une croûte massive de calcite à la surface du ciment. Cette croûte massive de calcite pourrait être à l'origine de l'arrêt de l'altération du ciment par blocage diffusif (colmatage). Toutefois, il reste à savoir si cette croûte est pérenne dans le temps comme le suggèrent Barlet-Gouédard *et al.* (2006).

(4) La carbonatation par intrusion de la phase supercritique est plus lente que précédemment car elle augmente entre 15 et 60 jours. A l'issue de cette durée, elle est également modérée.

(5) La carbonatation dans la phase supercritique sans eau liquide est maximale à l'issue de 60 jours.

(6) Toutes les baguettes de ciment vieilles à 120°C ont vues leur porosité globale diminuer d'au moins 10% par rapport à la porosité initiale.

(7) Les baguettes de ciment vieilles à 200°C et :

- contenant de l'eau liquide dans le volume poral ont vu leur porosité rester constante ou augmenter faiblement
- ne contenant pas d'eau liquide (système S) ont vu leur porosité diminuer d'au moins 10%.

(8) En présence de H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> et d'eau liquide, le ciment conserve son intégrité minéralogique et texturale à 120°C.

(9) Le fer métallique de l'acier est oxydé essentiellement par sulfuration. L'agent de la sulfuration est H<sub>2</sub>S.



## 5 Conclusion du chapitre 2.2

Les expériences menées sur le ciment en présence de saumure- $H_2S$ - $CO_2$  montrent que :

Le  $H_2S$  a un impact fort sur l'acier et un impact mineur sur le ciment car cette espèce ne réagit qu'avec les ferrites du ciment (minoritaires dans ce matériau) et le fer métallique (composant l'essentiel de l'acier). La réaction identifiée est la sulfuration. Elle transforme les ferrites du ciment en sulfates à  $120^\circ C$  et en pyrite à  $200^\circ C$ . L'acier est corrodé pour former essentiellement de la pyrrhotite aussi bien à  $120$  qu'à  $200^\circ C$ .

Le  $CO_2$  a un impact fort sur le ciment et un impact faible sur l'acier car il ne réagit qu'avec les C-S-H du ciment (phase majoritaire) par carbonatation formant des carbonates de calcium et des résidus silicatés plus ou moins calciques.

L'intensité de la carbonatation et de la sulfuration (en termes de quantité de minéraux carbonatés et sulfurés produits) dépend de la phase au contact avec les minéraux. La carbonatation est maximale quand la PSC est en contact direct avec les minéraux. A contrario, la sulfuration est maximale quand de l'eau liquide est au contact des minéraux.

L'acier est corrodé essentiellement par sulfuration.

La précipitation d'aragonite atteste d'une réactivité en phase supercritique.

Contrairement au vieillissement du ciment sous forme de poudre, le vieillissement sous forme de baguette fait intervenir les phénomènes de transport des espèces du soufre et du carbone dans un milieu micro-poreux saturé en eau, partiellement saturé en eau et saturé par une phase supercritique. Il en résulte des fronts de carbonatation différentiels.

## 6 Références

Backeland, A. (2005) Etude des mécanismes d'adhésion à l'interface résine/ciment en vue de la réparation des ouvrages de génie civil. Th: Génie des matériaux: Lyon: 2005.

Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O. (2006) Mitigation strategies for the risk of CO<sub>2</sub> migration through wellbores. *International Association of Drilling Contractor / Society of Petroleum Engineers*, **Paper IADC/SPE 98924**, 17 p.

Dickson, C. L., Brew, D. R. et Glasser, F. P. (2004) Solubilities of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O phases at 25°, 55° and 85°C. *Advances in Cement Research* **16**(1), 35-43.

Fernandez Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C. D., Carey, P. J. (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials* **B112**, 193-205.

Glasser, F. P., Hong, S. -Y. (2003) Thermal treatment of C-S-H gel at 1 bar H<sub>2</sub>O pressure up to 200°C. *Cement and concrete research* **33**, 271-279.

Jacquemet, N., Pironon, J. , Caroli, E. (2005) A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> geological storage - application to well cement aging, *Oil and Gas Science & Technology – Rev. IFP* **60**(1), 193-206.

Jacquemet, N., Pironon, J., Fraboulet, B. (en preparation) Ageing of hardened well cement in various H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> fluids. Implications for acid gas geological sequestration. Part 1 – cement as powder. *Environmental Science & Technology*.

Knopf, C., Roy, A., Samrow, H. A. Dooley, K. M. (1999) High-pressure molding and carbonation of cementitious Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 2641-2649.

Kus, H., Carlsson, T. (2003) Microstructural investigations of naturally an artificially weathered autoclaved aerated concrete. *Cement and concrete research* **33**, 1423-1432.

Liu, L., Ha, J., Hashida, T. (2001) Development of a CO<sub>2</sub> solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste. *Journal of materials science letters* **20**, 1791-1794.

Purnell, P., Short, N. R., Page, C. L. (2001) Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 1: mechanical testing and chemical analysis. *Composites, Part A: applied science and manufacturing* **32**, 1777-1787.

Purnell, P., Seneviratne, A. M. G., Short, N. R., Page, C. L. (2003) Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 2: microstructural observations. *Composites, Part A: applied science and manufacturing* **34**, 1105-1112.

St John, D. A., Poole, A. B., and Sims, I. (1998) *Concrete petrography*. Arnold. 474 pages.

Short, N. R., Purnell, P., Page, C. L. (2001) Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes. *Journal of materials science* **36**, 35-41.

Sugama, T., Brothers, L. E. (2004) Sodium-silicate-activated slag for acid-resistant geothermal well cements. *Advances in cement research* **16**(2), 77-87.

Van der Lee, J, De Windt, L (2002) CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. *Users Manual* Nr **LHM/RD/02/13**, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Venhuis, M. A., Reardon, E. J. (2001) Vacuum method for carbonation of cementitious wasteforms. *Environmental science & technology* **35**(20), 4120-4125.



## **Chapitre 3 : approche numérique**



# 1 Introduction

Les études de durabilité de géomatériaux (ciment et barrière ouvragée d'argile) dans le cadre d'un stockage géologique de déchets radioactifs ont nécessité une approche de modélisation numérique à l'aide de codes couplés chimie-transport (Savage *et al.*, 2002 ; Lagneau et Lomenech, 2003 ; Moranville *et al.*, 2004). A notre connaissance, aucune étude n'aborde la durabilité de matériaux cimentaires dans le cadre d'un stockage géologique de gaz acides par une approche de modélisation numérique couplée chimie-transport. Moranville *et al.* (2004) mettent en regard des résultats expérimentaux et des résultats de modélisations numériques afin d'affiner la compréhension des phénomènes de dégradation des pâtes de ciment. Dans cette partie, nous proposons également de comparer les résultats de l'approche numérique à ceux de l'approche expérimentale en considérant les mêmes paramètres initiaux (température, composition chimique, etc...).

Les C-S-H hydrothermaux sont les minéraux majeurs de l'assemblage minéral des ciments de puits ; dans la première partie de l'étude, nous nous proposons d'examiner les données thermodynamiques existantes associées à ces minéraux. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous modéliserons en mode statique une dégradation du ciment sous forme de poudre à la lumière des résultats expérimentaux acquis antérieurement. Les modélisations thermodynamiques ont été effectuées à l'aide du code de spéciation géochimique CHESS (van der Lee, 1997 ; van der Lee and De Windt, 2002). Enfin, dans la troisième partie de l'étude, nous nous proposons de modéliser en mode dynamique la dégradation du ciment sous sa forme de matériau. Pour ce faire, nous avons utilisé le code couplé géochimie-transport HYTEC (van der Lee, 2003). Le modèle sera encore une fois confronté aux résultats expérimentaux acquis antérieurement.

Ce travail a bénéficié de l'encadrement de Vincent Lagneau et du soutien du CIG-ENSMP à Fontainebleau, où les modélisations ont été effectuées.

## 2 Validation des données thermodynamiques associées aux C-S-H hydrothermaux

### 2.1 Bases de données support : CTD

Les C-S-H hydrothermaux sont les minéraux majeurs des ciments dits « hydrothermaux » (ç.à.d. indurés à haute température) dont les ciments de puits pétroliers font partie. Il est donc essentiel que la base de données « support » (ç.à.d. qui est couplée au code de spéciation géochimique pour les calculs) contienne les C-S-H hydrothermaux. Le code CHESS supporte plusieurs bases de données thermodynamiques, dont la plus complète, que nous avons retenue, est la base CTD (Common Thermodynamic Data Project) version 1.0.2., disponible sur le site internet:

<http://ctdp.ensmp.fr>.

La base CTD contient les C-S-H exposés dans le Tableau 1.

**Tableau 1. Valeurs des log Kf des C-S-H hydrothermaux provenant des bases CTD et HATCHES.**

Minéral	Source	Formule	Température (°C)						
			25	60	100	150	200	250	300
Okenite	CTDP	CS <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-10,38	-9,93	-9,51	-9,21	-9,13	-9,16	-9,24
	HATCHES	idem	-10,39	-9,75	-9,17	-8,60	-8,15	-7,78	-7,48
Gyrolite	CTDP	C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2,5</sub>	-22,95	-21,17	-19,40	-17,63	-16,24	-15,08	-14,02
	HATCHES	idem	-22,92	-20,98	-19,21	-17,46	-16,08	-14,97	-14,05
Tobermorite-9A	CTDP	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-69,08	-62,56	-56,18	-49,75	-44,59	-40,25	-36,29
	HATCHES	idem	-69,12	-62,22	-55,92	-49,73	-44,84	-40,88	-37,62
Tobermorite-11A	CTDP	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5,5</sub>	-65,61	-59,91	-54,32	-48,74	-44,33	-40,67	-37,34
	HATCHES	idem	-65,63	-59,52	-53,94	-48,45	-44,12	-40,61	-37,72
Tobermorite-14A	CTDP	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>10,5</sub>	-63,84	-59,26	-54,89	-50,74	-47,64	-45,16	-42,89
	HATCHES	idem	-63,83	-58,75	-54,11	-49,54	-45,94	-43,03	-40,62
Xonotlite	CTDP	C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H	-91,83	-82,41	-73,71	-65,41	-59,15	x	x
	HATCHES	idem	-91,89	-81,94	-72,85	-63,91	-56,86	-51,16	-46,45
Afwillite	CTDP	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	-60,05	-54,10	-48,57	-43,12	-38,81	-35,24	-32,11
	HATCHES	idem	-60,06	-53,97	-48,41	-42,93	-38,61	-35,12	-32,24
Foshagite	CTDP	C <sub>4</sub> S <sub>3</sub> H <sub>1,5</sub>	-65,92	-59,08	-52,62	-46,18	-41,04	-36,75	-32,95
	HATCHES	idem	-65,95	-58,91	-52,49	-46,16	-41,18	-37,14	-33,81
Hillebrandite	CTDP	C <sub>2</sub> SH <sub>1,17</sub>	-36,82	-33,02	-29,49	-26,02	-23,25	-20,95	-18,93
	HATCHES	idem	-36,83	-32,96	-29,42	-25,94	-23,19	-20,97	-19,13

La base CTD contient l'ensemble des C-S-H hydrothermaux cités dans la littérature (l'okenite, la gyrolite, la tobermorite, le xonotlite, l'afwillite, la foshagite et l'hillebrandite ; Babushkin, 1985 ; Taylor, 1997 et St John *et al.*, 1998) excepté la truscottite (C<sub>7</sub>S<sub>12</sub>H<sub>3</sub>), la jaffeite (silicate tricalcique hydraté, C<sub>6</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) et l'hydrate α-C<sub>2</sub>S (C<sub>2</sub>SH). Les constantes



thermodynamiques associées à ces minéraux correspondent aux logarithmes en base 10 des constantes de formation (log Kf). Afin d'apporter un regard critique sur les données de cette base, elles ont été comparées à celles de la base HATCHES. Des données nouvelles concernant la tobermorite, calculées à partir des travaux de Dickson *et al.* (2004) sont également comparées à celles de la base CTDP.

### 2.1.1 Bases de données HATCHES et comparaison avec CTDP

La base HATCHES (Harwell/nirex Thermodynamic database for Chemical Equilibrium Studies) est disponible (en accès restreint) sur le site internet :

<http://www.nea.fr>

Les C-S-H contenus dans cette base sont les mêmes que ceux de la base CTDP. Par contre, les constantes sont sous la forme de logarithmes en base 10 des constantes de solubilité (log Ks).

La comparaison des constantes de HATCHES à celles de CTDP nécessite qu'elles soient exprimées dans la même base de composantes et sous la forme de log Kf.

Dans HATCHES, la composante de base du silicium est  $H_4SiO_4$ , alors que c'est  $SiO_{2(aq)}$  qui représente cet élément dans CTDP. Toutefois, ces deux espèces ne diffèrent que par la présence de deux molécules d'eau :



L'activité de l'eau étant considérée comme égale à 1, les composantes de base  $H_4SiO_4$  et  $SiO_{2(aq)}$  sont alors équivalentes.

Dans HATCHES, les constantes sont sous la forme de log Ks alors que celles de CTDP sont sous la forme de log Kf. Le passage d'une constante de solubilité à une constante de formation consiste à faire l'opération suivante :

$$- \log Ks = \log Kf.$$

Ceci permet donc de transformer aisément les constantes de HATCHES au format CTDP.

Les constantes des C-S-H provenant de HATCHES et CTDP, ainsi au même format, sont présentées dans le Tableau 1, ainsi que les formules des minéraux. Les log Kf issus de HATCHES et CTDP sont donnés aux températures suivantes : 25, 60, 100, 150, 200, 250 et 300°C. Seul le xonotlite présente des constantes jusqu'à une température maximale de 200°C. Cependant, la température des modélisations sera de 200°C, l'absence de données au-delà de celle-ci n'est donc pas problématique.

La comparaison rigoureuse entre deux bases de données revient à comparer, pour un minéral donné, ses solubilités calculées à l'aide de l'une et de l'autre base. En effet, il ne

suffit pas de comparer les log K du minéral donné car il y a tout un ensemble de réactions en phase aqueuses qui sont impliquées dans la dissolution du minéral (complexation, réactions acido-basiques...).

Par exemple, comparons les log Kf de la gyrolite ( $C_2S_3H_{2,5}$ ) et des espèces aqueuses associées provenant des bases CTDP et HATCHES (Tableau 2). On observe que les valeurs diffèrent quelque peu.

**Tableau 2.** *Log Kf de la gyrolite et des espèces aqueuses du Ca et du Si prédominantes associées, provenant des bases CTDP et HATCHES.*

Espèce	Log Kf	
	CTDP	HATCHES
Gyrolite	-22,9099	-22,9200
HSiO <sub>3</sub> (-)	-9,5853	-9,8100
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (2-)	-22,9600	-23,1400
CaOH(+)	-12,8333	-12,6000

Comparons maintenant la solubilité de la gyrolite calculée d'une part avec la base CTDP et d'autre part avec la base HATCHES (Tableau 3). On observe que les compositions calculées des solutions à l'équilibre avec le minéral sont peu différentes. Donc, même si des différences existent entre les log Kf des deux bases, ceci a peu d'incidence sur les calculs de solubilité.

**Tableau 3.** *Solubilités de la gyrolite à 25°C, calculées avec : 1) la base CTDP ; 2) la base HATCHES.*

INPUT	C <sub>Gyrolite</sub> (molal)	Base de données	
		CTDP	HATCHES
		5	5
	pH	10,4914	10,4519
	Ca <sub>total</sub> (molal)	0,0005015	0,0003905
	Si <sub>total</sub> (molal)	0,0007523	0,0005858
<b>OUTPUT</b>			
	HSiO <sub>3</sub> (-) (molal)	0,0006689	0,00047974
	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (2-) (molal)	9,96e-07	7,12e-07
	CaOH(+) (molal)	1,99e-06	2,46e-06

L'examen général des bases CTDP et HATCHES montre quelques différences dans les valeurs des constantes des minéraux. A 200°C, seules l'okenite, la tobermorite-14A et le

xonotlite présentent des  $\log K_f$  qui diffèrent d'au moins une unité  $\log$ . Toutefois, comme nous l'avons montré précédemment, ces différences n'influenceraient pas de façon significative le calcul des solubilités.

### 2.1.2 Nouvelles données pour la tobermorite et comparaison avec les bases CTDP et HATCHES

Pour aller au-delà des seules constantes référencées dans ces bases, nous avons cherché des références supplémentaires, afin de les comparer et juger de leur pertinence.

L'article de Dickson *et al.* (2004) a été retenu car il présente des données brutes de solubilité de C-S-H hydrothermaux naturels (okenite, gyrolite, tobermorite et xonotlite) et synthétiques (tobermorite, afwillite, foshagite et hillebrandite). Elles se présentent sous la forme de compositions des solutions ([Ca], [Si] et pH) à l'équilibre avec les minéraux à 25, 55 et 85°C.

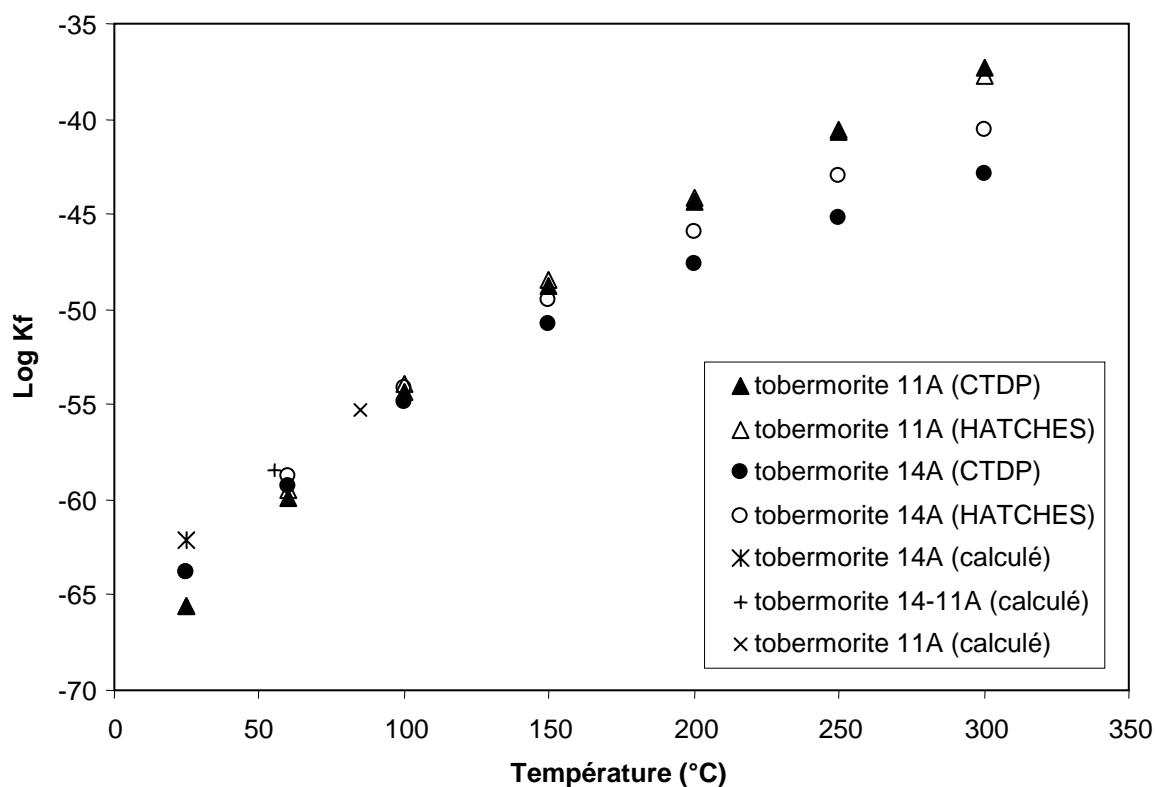
Ce type de données est directement exploitable pour calculer des  $\log K_f$  à l'aide de CHES associé à la base CTDP selon la méthode présentée dans Lagneau et van der Lee (2001). Les nouvelles constantes, au format CTDP, sont bien sûr comparables avec celles de CTDP et HATCHES après la simple opération exposée précédemment (cf § 1.1.2).

D'après les auteurs de l'étude : 1) les valeurs de solubilité des minéraux naturels sont faussées par la présence d'impuretés ; 2) les données concernant l'afwillite, la foshagite et l'hillebrandite présentent une incertitude. Finalement, seuls les résultats concernant la tobermorite sont considérés. Le calcul donne :

$$\log K_{f_{\text{tobermorite}}}(25, 55, 85^\circ\text{C}) = -62.13, -58.39, -55.33$$

A 25°C, le solide à l'équilibre avec la solution est la tobermorite 14A, à 55°C, c'est un assemblage tobermorite 14A-11A, à 85°C c'est la tobermorite 11A.

La Figure 1 présente les valeurs des  $\log K_f$  des tobermorites 11 et 14A en fonction de la température et de la provenance des valeurs (base CTDP, base HATCHES et calcul). De 25 à 55°C, les valeurs calculées sont supérieures de quelques unités à la gamme des valeurs existantes alors que la valeur calculée à 85°C semble se rapprocher des valeurs des bases.



**Figure 1.** *Log Kf de la tobermorite provenant des bases CTDP, HATCHES et du calcul à partir des données de Dickson et al. (2004) en fonction de la température.*

### 2.1.3 Conclusion

La base de support (CTDP) contient la majorité des C-S-H hydrothermaux connus, dont ceux caractérisés lors des expérimentations : la tobermorite 11A et le xonotlite. Toutefois, les C-S-H de cette base ne contiennent pas d'Al contrairement aux C-S-H empiriques caractérisés dans cette étude et la présence de cet élément peut influencer sur la stabilité des C-S-H (Meller *et al.*, 2005). Dans ces deux bases, les constantes thermodynamiques de ces minéraux sont données au moins jusque 200°C. Les deux bases sont donc appropriées à notre étude puisque la température des expérimentations n'excède pas 200°C. Les constantes de CTDP sont similaires à celles de HATCHES à cette température, seules l'okenite, la tobermorite-14A et le xonotlite présentent des logKf qui diffèrent d'au moins une unité log. Il est difficile de trancher quant à la « justesse » des données d'une base par rapport à l'autre, mais pour des raisons de cohérence avec le code CHESS, CTDP est choisie comme base support.

### 3 Modélisation statique

L'objet de cette partie est de tester un modèle de dégradation du ciment en utilisant la base CTDP. Modèle que l'on confrontera aux résultats expérimentaux sur deux systèmes à 200°C:

- le système ciment+saumure (système AA1, cf. chapitre 2.1.1),
- le système ciment+saumure+gaz où le ciment n'est en contact qu'avec le liquide aqueux équilibré avec le gaz (système W1, cf. chapitre 2.2.1).

Les expérimentations choisies sont celles qui ont été effectuées sur le ciment sous forme de poudre car elles sont supposées représenter un état réactionnel avancé des systèmes. Elles peuvent être donc comparables à des simulations numériques qui représentent un état réactionnel final des systèmes. D'autre part, les résultats expérimentaux choisis portent sur des systèmes où le fluide est de type monophasique aqueux car le code CHESS ne prend pas en compte les systèmes où le fluide est biphasique.

#### 3.1 Rappels sur les réactifs et les résultats expérimentaux

La composition élémentaire du ciment initial est exposée dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Composition élémentaire du ciment initial.**

$Si_{eq}$  : Si équivalent = Si + Al.

	<u>% pds</u>	<u>% mol</u>
CaO	40,9	52,9
SiO <sub>2</sub>	35,5	42,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	1,3
Ca/Si <sub>eq</sub>		1,1

La saumure a les caractéristiques suivantes :

- Masse volumique = 1.1 g/cm<sup>3</sup>
- Concentration en NaCl = 2.6 mol/kg eau

Le gaz est composé de 66%mol de H<sub>2</sub>S et de 34%mol de CO<sub>2</sub>.

L'assemblage minéralogique du ciment vieilli dans le système ciment+saumure est :

xonotlite+oxydes de fer.

La scawtite, considérée comme mineure, n'est pas prise en compte dans l'assemblage.

L'assemblage minéralogique du ciment vieilli dans le système ciment+saumure+gaz est :  
Tobermorite+Quartz+Calcite+Pyrite.

## 3.2 Modélisation et comparaison avec l'expérimentation

### 3.2.1 Espèces considérées et données thermodynamiques associées

#### 3.2.1.1 Les espèces gazeuses

Compte tenu des quantités de gaz introduites dans les réacteurs par rapport aux quantités de saumure (18 mol/l de  $H_2S$  et 9 mol/l de  $CO_2$ ) et de ciment, on peut considérer la phase gazeuse comme un « stock » important de soufre et de carbone. Nous avons défini deux minéraux « virtuels » composés pour l'un de  $H_2S$  ( $H_2S(m)$ ) et pour l'autre de  $CO_2$  ( $CO_2(m)$ ). Ils représentent « virtuellement » le stock de soufre et de carbone total apporté par les espèces gazeuses  $H_2S(g)$  et  $CO_2(g)$ . La dissolution de  $H_2S(m)$  et de  $CO_2(m)$  doit donner les mêmes concentrations en  $H_2S(aq)$  et  $CO_2(aq)$  (Figure 2).

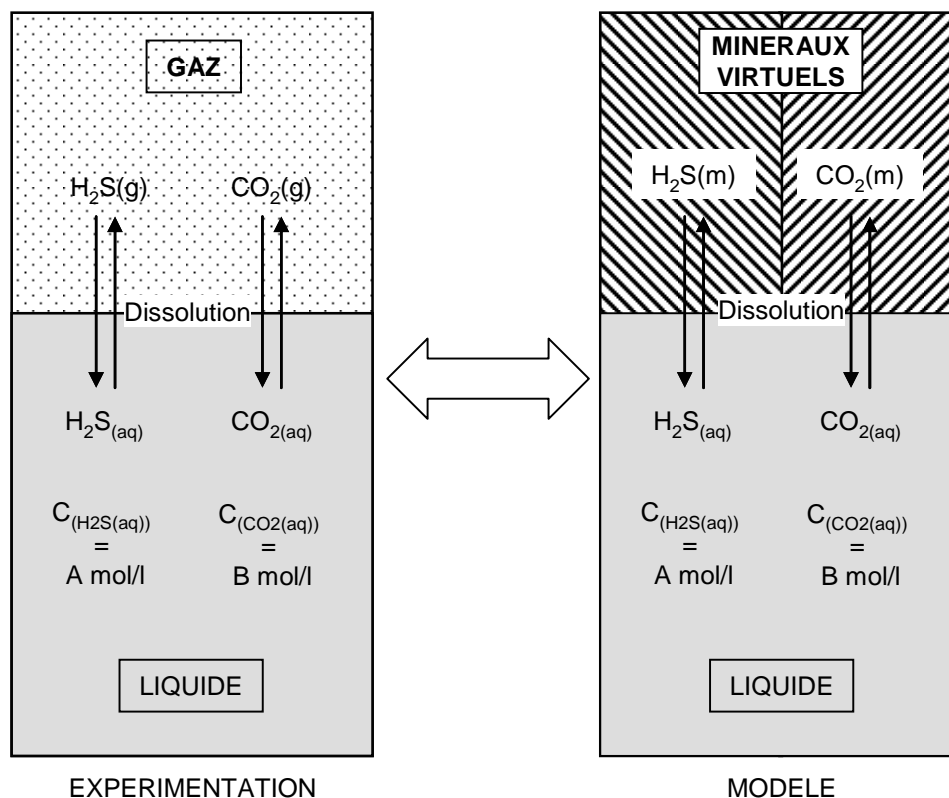


Figure 2. Schématisation de l'équilibre liquide-gaz dans l'expérimentation et dans le modèle.

L'absence de données disponibles sur les solubilités respectives de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> dans le système H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 500 bar-200°C nous impose de les approcher par la solubilité de H<sub>2</sub>S dans le système H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl-ciment-acier à 500 bar-200°C (cette étude) et par la solubilité de CO<sub>2</sub> dans le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 500 bar-200°C. Les données issues de cette étude (cf. chapitre 1, calibrage de l'analyse du sulfure d'hydrogène dissous en phase aqueuse), de Pironon *et al.* (soumis) et de Duan et Sun (2003) ont été retenues :

- solubilité de H<sub>2</sub>S dans le système H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl(2,6 molal)-ciment-acier à 500 bar-200°C = 6 mol/l (Pironon *et al.*, 2005)
- solubilité de CO<sub>2</sub> dans le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl(2,6 molal) à 500 bar-200°C = 1,1 mol/kg eau (Duan et Sun, 2003).

Les log Kf des minéraux H<sub>2</sub>S<sub>(m)</sub> et CO<sub>2(m)</sub> sont calculés à l'aide de CHESSE pour reproduire les concentrations ci-dessus aux températures et molalités en NaCl correspondantes:

- log Kf<sub>H<sub>2</sub>S(m), 200°C</sub> = 5.710
- log Kf<sub>CO<sub>2(m)</sub>, 200°C</sub> = 6.925

### 3.2.1.2 Les espèces minérales

Le Tableau 5 récapitule les espèces minérales et gazeuses prises en compte dans les modélisations et leurs données thermodynamiques 200°C.



**Tableau 5. Espèces prises en compte dans les modélisations et constantes thermodynamiques associées.**

<b>Espèces</b>	<b>log Kf</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Source</b>
<b>CSH</b>			
Xonotlite	-59,15	200	CTDP
Tobermorite-11A	-47,64	200	CTDP
Okenite	-9,13	200	CTDP
Hillebrandite	-23,25	200	CTDP
Afwillite	-38,81	200	CTDP
Foshagite	-41,04	200	CTDP
Gyrolite	-16,24	200	CTDP
<b>Minéraux du fer</b>			
Goethite	3,15	200	CTDP
Hematite	8,53	200	CTDP
Magnetite	3,84	200	CTDP
FeO	-6,62	200	CTDP
<b>Minéraux de la carbonatation</b>			
Calcite	0,58	200	CTDP
SiO <sub>2</sub> (am)	1,82	200	CTDP
<b>Minéraux de la sulfuration</b>			
Pyrrhotite	5,14	200	CTDP
Pyrite	19,39	200	CTDP
<b>Phase gazeuse</b>			
H <sub>2</sub> S(m)	5,71	200	calculé
CO <sub>2</sub> (m)	6,92	200	calculé

### 3.2.2 Modélisation du système ciment+saumure

Un système contenant 500 g de ciment et 1000 g de saumure (rapport massique S/C de 2) est traduit en quantités élémentaires totales (Ca, Si<sub>eq</sub>, Fe, Na et Cl) par:

- Ca : 4,47 mol/kg eau,
- Si<sub>eq</sub> : 3,90 mol/kg eau,
- Fe : 0,22 mol/kg eau,
- Na : 2,63 mol/kg eau,
- Cl : 2,63 mol/kg eau,

Avec Si<sub>eq</sub> (Si équivalent) = Si + Al.

Les teneurs élémentaires totales ont été soumises au code CHESS à 200°C en ajustant la quantité de OH<sup>-</sup> pour obtenir l'électroneutralité de la solution. La loi de correction d'activité choisie est le B-dot.

L'assemblage minéralogique final est composé de tobermorite de type 11Å, de foshagite et d'hématite (Tableau 6). Les C-S-H obtenus sont donc différents selon l'expérimentation ou le modèle :

- le xonotlite est observé dans l'expérimentation et le rapport Ca/Si<sub>eq</sub> de l'assemblage final est de 1,0,
- la foshagite et la tobermorite 11Å sont obtenus dans la modélisation et le rapport Ca/Si<sub>eq</sub> de cet assemblage est de 1,1.

**Tableau 6. Comparatif expérimentation-modélisation thermodynamique**  
n.d. : non déterminé.

		Systèmes			
		Ciment+Saumure		Ciment+Saumure+Gaz	
Paramètres initiaux	Température (°C)	200		200	
	Rapports massiques Saumure/Ciment (S/C) Gaz/Saumure (G/S)	2,0		1,0 1,0	
	Ca/Si <sub>eq</sub>	1,1		1,1	
Résultats expérimentaux et numériques		Expérimentation	Modélisation	Expérimentation	Modélisation
	Assemblage minéralogique	Xonotlite; Oxydes de fer	Foshagite; Tobermorite-11A; Hematite	Tobermorite 11A décalcifiée; Quartz; Calcite; Pyrite	Calcite; SiO <sub>2</sub> (am); Pyrite
	Ca/Si <sub>eq</sub> de l'assemblage	1,0	1,1	n.d.	1,1
	Gaz minéralisé/Gaz total (%mol) H <sub>2</sub> S CO <sub>2</sub>			10,0 % 17,0 %	4,9 % 98,3 %

### 3.2.3 Modélisation du système ciment+saumure+gaz

Un système contenant 1000 g de ciment et 1000 g de saumure et 1000 g de gaz (rapport massique S/C et G/S de 1) est traduit en teneurs élémentaires totales (Ca, Si<sub>eq</sub>, Fe, Na et Cl) et en teneurs de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> par :

- Ca : 8,93 mol/kg eau,
- Si<sub>eq</sub> : 7,81 mol/kg eau,
- Fe : 0,44 mol/kg eau,
- Na : 2,63 mol/kg eau,
- Cl : 2,63 mol/kg eau,
- H<sub>2</sub>S : 18 mol/kg eau,
- CO<sub>2</sub> : 9 mol/kg eau.

Ces teneurs élémentaires totales ont été soumises au code CHESS à 200°C en ajustant la quantité de OH[-] pour obtenir l'électroneutralité de la solution. La loi de correction d'activité choisie est le B-dot.

Le modèle a bien reproduit la sulfuration totale du fer en pyrite (Tableau 6). Par contre, le comportement des C-S-H du système numérique diffère de celui du système expérimental. La modélisation a conduit à une carbonatation totale du ciment où la tobermorite initiale est entièrement consommée pour former des carbonates et des résidus siliceux. Cette carbonatation a été mise en évidence dans l'expérimentation, mais dans ce cas, elle n'a été que partielle car la tobermorite initiale est seulement partiellement décalcifiée pour produire de la tobermorite décalcifiée et de la calcite.

La carbonatation totale produite par le modèle est attestée par la minéralisation quasi totale du CO<sub>2</sub> (98 %mol, Tableau 6) alors que la carbonatation partielle observée lors de l'expérimentation est attestée par la minéralisation partielle du CO<sub>2</sub> (17 %mol, Tableau 6). La quantité de H<sub>2</sub>S minéralisée lors de l'expérimentation est supérieure à celle prédite par le modèle numérique (10 %mol vs. 4,9 %mol, Tableau 6). Ceci est dû au fait que de l'acier est présent dans le système expérimental et que celui-ci a été sulfuré induisant une minéralisation importante de H<sub>2</sub>S. L'acier n'a pas été introduit dans le modèle, la sulfuration du H<sub>2</sub>S ne concerne donc que les ferrites du ciment et est donc logiquement inférieure à celle de l'expérimentation.

### **3.3 Discussion et conclusion**

Nous avons tenté dans cette partie de reproduire par des simulations numériques les résultats expérimentaux portant sur deux systèmes :

- Ciment + Saumure,
- Ciment + Saumure +Gaz.

Pour ce faire, nous avons choisi la base de données CTDTP comme base support. Les paramètres initiaux des simulations (température, rapports massiques et composition élémentaire des constituants) ont été calqués sur les conditions initiales des expérimentations. Toutefois, les simulations numériques ne donnent pas les C-S-H observés expérimentalement.

Dans le cas du système Ciment + Saumure, plusieurs hypothèses peuvent expliquer les différences entre la modélisation et l'expérimentation :

- Le modèle respecte le rapport Ca/Si<sub>eq</sub> initial de 1,1 du système, il produit donc un assemblage final qui possède cette valeur, en l'occurrence un assemblage

foshagite+tobermorite. En expérimentation, le passage d'un rapport  $Ca/Si_{eq}$  initial de 1,1 à un rapport final de 1,0 reste mal compris et est discuté dans le chapitre 2.1.1.

- Les données de la base. En effet, celles-ci correspondent à des C-S-H de référence ne contenant pas d'Al dans leur structure. La présence de cet élément dans ces minéraux peut en modifier les conditions de stabilité.

Dans le cas du système Ciment + Saumure + Gaz, plusieurs hypothèses peuvent expliquer les différences entre la modélisation et l'expérimentation :

- Les résultats expérimentaux ne représentent pas forcément l'état d'équilibre du système. En effet, ces résultats ont été acquis à l'issue d'expériences de deux mois, il se pourrait donc que la cinétique de la carbonatation totale soit plus longue.
- Les données de la base. En effet, la tobermorite décalcifiée observée expérimentalement n'est pas contenue dans la base de données.

## 4 Modélisation couplée chimie-transport

### 4.1 Rappels sur les résultats expérimentaux

Cette partie présente les résultats expérimentaux qui serviront de calage aux modélisations présentées ultérieurement. Actuellement, le code HYTEC ne permet de modéliser que des systèmes solide-fluide où le fluide est de type monophasique aqueux. Cette raison nous impose de choisir les expérimentations où le ciment est totalement immergé en liquide aqueux (système H1, cf. chapitre 2.2.2).

#### 4.1.1 Géométrie du système et conditions expérimentales

Les tests ont été menés sur des baguettes de ciment totalement immergées dans un liquide aqueux lui-même saturé vis-à-vis de la phase gazeuse et que l'on ne considérera pas en contact direct avec les solides (Figure 3). Le système étant clos et statique, on suppose que seule la diffusion régit le transport des espèces aqueuses. La température de ces expérimentations est de 200°C et leur durée est de 15 et 60 jours. La similitude des profils de carbonatation, la profondeur identique de la carbonatation, la même proportion de CO<sub>2</sub> minéralisée ainsi que les mêmes caractérisations minérales durant ces 2 périodes nous ont fait supposer que la dégradation du ciment était stoppée au plus tard au bout 15 jours. Les modélisations seront donc effectuées tout d'abord sur cette durée.

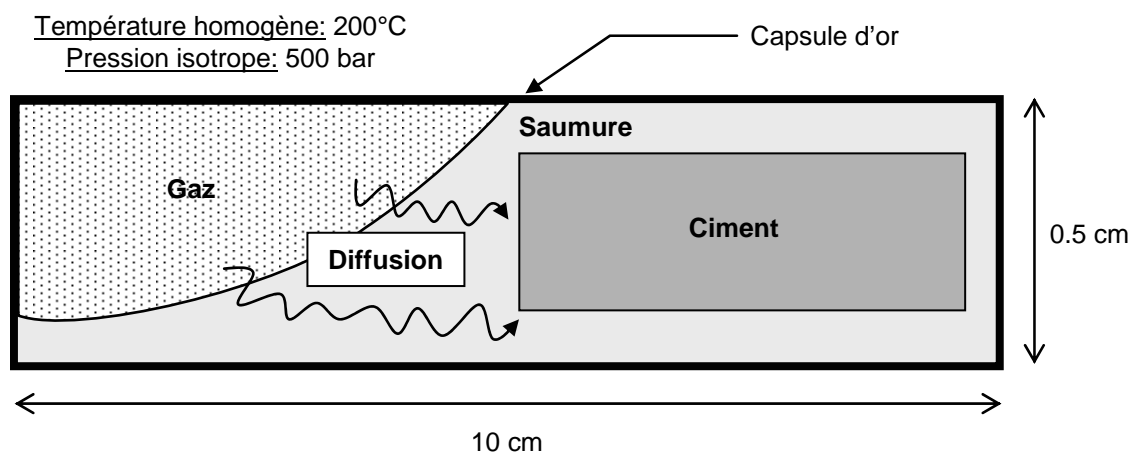


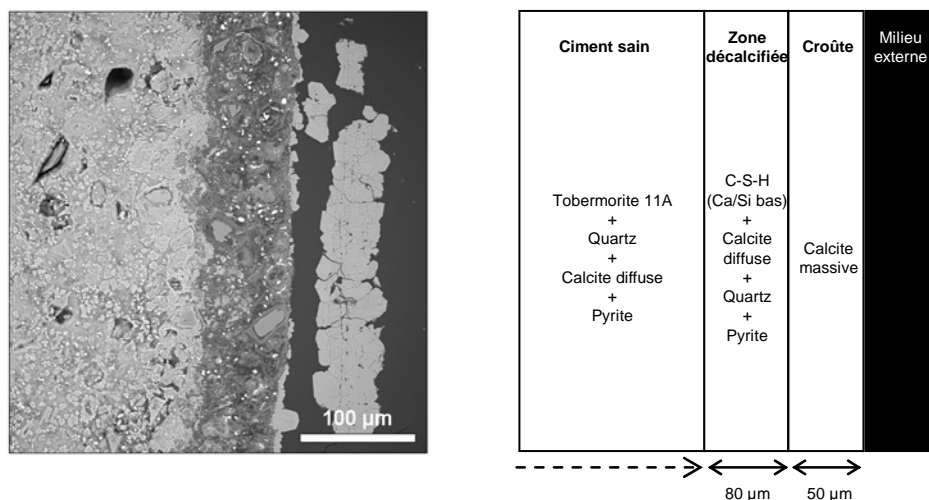
Figure 3. Schématisation de la géométrie des expérimentations « étalons ».

## 4.1.2 Profil du front de carbonatation et formes de calcite

### 4.1.2.1 Profil du front de carbonatation

La dégradation du ciment dans les conditions énoncées précédemment se traduit par un front caractérisé par une succession de zones depuis le milieu externe vers le ciment sain (Figure 4):

- un dépôt massif de calcite automorphe d'environ 60  $\mu\text{M}$  formant une croûte qui pourrait stopper les phénomènes diffusifs dès les 15 premiers jours du traitement,
- une zone décalcifiée qui associe des C-S-H à faible rapport molaire Ca/Si, de la calcite diffuse, du quartz et de la pyrite issue de la sulfuration des ferrites,
- le ciment dit sain, où le quartz est partiellement dissous et où l'on observe également des pyrites ainsi que des cristallisations diffuses de  $\text{CaCO}_3$  dites en « rosette » au sein de la matrice.

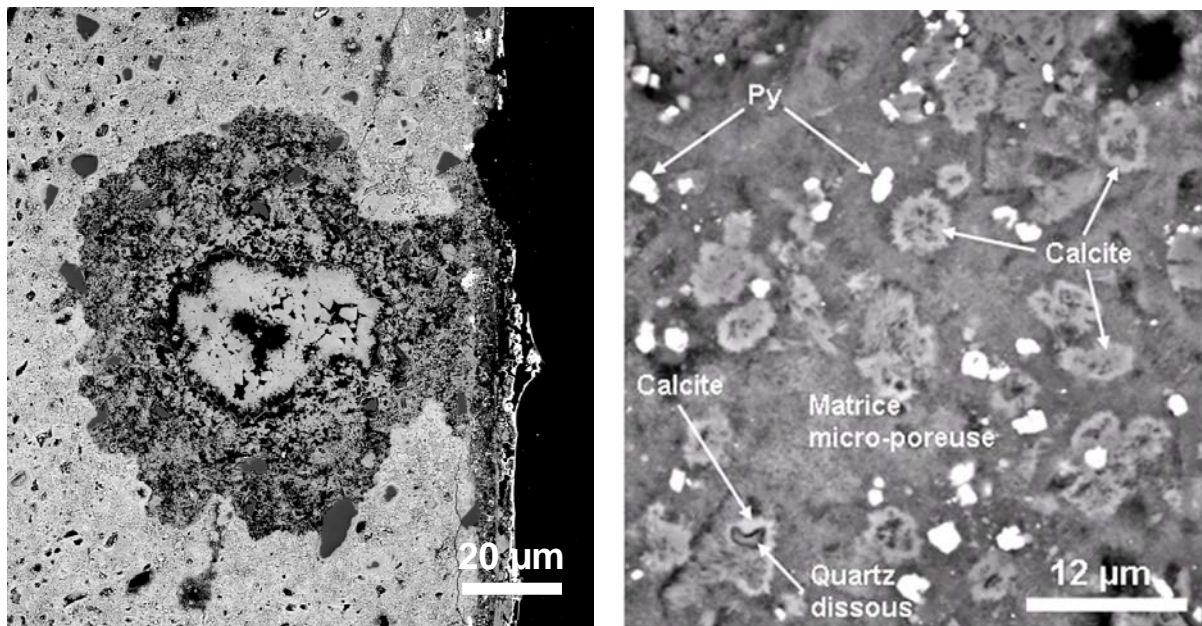


**Figure 4.** Profil d'altération observé et sa représentation schématique déduite de la caractérisation des produits de réaction.

### 4.1.2.2 Les deux formes de calcite

Deux formes de calcite précipitent au sein de la matrice cimentaire ou à la surface du ciment en fonction du volume disponible : une automorphe, de grosse taille dans les vacuoles du ciment ou à la surface de ce dernier et une microcristalline dans les interstices de la matrice (Figure 5). Il apparaîtrait donc que sa précipitation sous forme massive ou sous forme diffuse dépend plus du volume poral disponible à sa croissance que de conditions chimiques

différentielles entre l'intérieur et l'extérieur du ciment. A la surface du ciment, ce volume est grand alors qu'il est limité au volume de la micro-porosité dans la matrice cimentaire.



**Figure 5.** *Observations au MEB en mode électrons rétrodiffusés de sections polies de ciment altéré montrant les deux formes de calcite. Gauche : vacuole au sein du ciment colmatée par de la calcite automorphe et entourée d'une zone décalcifiée. Droite : cristallisations de calcite en forme de « rosette » dans les interstices de la matrice cimentaire.*

## 4.2 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion moléculaire quantifie la facilité des espèces chimiques à se déplacer par diffusion moléculaire au sein d'un milieu.

### 4.2.1 Coefficient de diffusion dans l'eau libre

Le coefficient de diffusion dans l'eau libre d'une espèce donnée, à une température donnée, s'exprime par :

$$d_0 = \frac{RT}{N} \times \frac{1}{6\pi\mu r} \quad (1, \text{loi de Stokes-Einstein})$$

$d_0$  = coefficient de diffusion de l'espèce donnée dans l'eau libre ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

R = constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

T = température ( $^{\circ}\text{K}$ )

N = nombre d'Avogadro ( $6.022\text{e}+23$ )

$\mu$  = viscosité de l'eau ( $\text{N.s/m}^2$ )

r = rayon de l'espèce donnée

D'autre part, la viscosité de l'eau à une température donnée s'exprime par :

$$\mu = 35.2489 \times \exp(-0.0371075 \times T) + \frac{0.099211}{T} \quad (2 ; \text{de Marsily, 1981})$$

$\mu$  = viscosité de l'eau ( $\text{N.s/m}^2$ )

T = température (K)

Donc, pour une espèce donnée, à une température donnée, le coefficient de diffusion dans l'eau libre de cette espèce s'exprime par :

$$d_0 = cste \times \frac{T}{\mu} \quad (3)$$

### 4.2.2 Coefficient de diffusion dans un milieu poreux

Dans un milieu poreux, le coefficient de diffusion effectif s'exprime par :

$$De = \tau \cdot d_0 \quad (4)$$

De = coefficient de diffusion effectif ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\tau$  = tortuosité



Si l'on définit :

$De(473)$	= coefficient de diffusion effectif à 473°K (200°C),
$De(298)$	= coefficient de diffusion effectif à 298°K (25°C),
$d_0(473)$	= coefficient de diffusion dans l'eau libre à 473°K,
$d_0(298)$	= coefficient de diffusion dans l'eau libre à 298°K.

Alors :

$$\frac{De(473)}{De(298)} = \frac{\tau}{\tau} \times \frac{do(T)}{do(T0)} \quad (5)$$

D'où

$$\frac{De(473)}{De(298)} = \frac{\tau}{\tau} \times \frac{cste}{cste} \times \frac{473}{298} \times \frac{\mu(298)}{\mu(473)} \quad (6)$$

Puis :

$$De(473) = De(298) \times 6.7 \quad (7)$$

On distingue pour un milieu poreux (par exemple, un matériau cimentaire), deux types de coefficients de diffusion, le coefficient de diffusion effectif ( $De$ ) et celui de pores ( $Dp$ , utilisé par le code HYTEC) et reliés par la relation suivante (de Marsily, 1981) :

$$De = \omega \times Dp \quad (8)$$

$De$  = coefficient de diffusion effectif ( $m^2/s$ )

$\omega$  = porosité

$Dp$  = coefficient de diffusion de pore ( $m^2/s$ )

### 4.2.3 Coefficient de diffusion du ciment et de l'eau choisis pour l'étude

Le code HYTEC ne considère qu'une valeur de  $Dp$  commune à toutes les espèces aqueuses.

En l'absence de mesure du  $De$  du ciment de puits étudié dans cette thèse, il a fallu effectuer une revue de la bibliographie pour en déterminer une valeur. Deux publications ont été retenues : Shen et Pye (1989) et Matte et Moranville (1999). Shen et Pye (1989) estiment une valeur de  $De(230^\circ C)$  des espèces carbonatées de  $8e-11 m^2/s$  dans un ciment Class G, à 40% de farine de silice, curé à  $230^\circ C$  et 200 bar, donc très similaire à celui de notre étude.

En considérant une porosité de 0,4 (porosité du ciment de cette étude) et en utilisant l'Equation 8, on arrive donc à un  $D_p(230^\circ\text{C})$  de  $2e-10 \text{ m}^2/\text{s}$ .

Le béton de poudre réactive (BPR) étudié par Matte et Moranville (1999) peut s'apparenter au ciment de puits de l'étude: il est composé d'un clinker OPC de type CEM I avec ajout de fumée de silice et de superplastifiant, son rapport E/C est de 0.2 et sa cure de 2 jours à  $90^\circ\text{C}$ . Les auteurs ont mesuré un  $D_e(25^\circ\text{C})$  de  $1e-14 \text{ m}^2/\text{s}$ . Le  $D_e$  à  $200^\circ\text{C}$ , calculé en utilisant l'Equation 7 a donc une valeur de  $6,7e-14 \text{ m}^2/\text{s}$ . Ce type de ciment, très peu poreux, a une porosité mercure de l'ordre de 0,1 (Cheyrezy *et al.*, 1995), son  $D_p(200^\circ\text{C})$  est donc autour de  $6,7e-13 \text{ m}^2/\text{s}$ .

Nous avons donc à notre disposition 2 valeurs extrêmes ( $D_{p\text{min}} = 6.7e-13 \text{ m}^2/\text{s}$  et  $D_{p\text{max}} = 2e-10 \text{ m}^2/\text{s}$ ) de coefficients de diffusion pour le ciment.

Le coefficient de diffusion moléculaire de l'eau dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  se situe entre  $1e-9 \text{ m}^2/\text{s}$  et  $2.44e-9 \text{ m}^2/\text{s}$  (Soler, 2003 ; Barbeau, 2003). En considérant la valeur maximale,  $D_{e\text{eau}}(200^\circ\text{C})$  devient :

$$D_{e\text{eau}}(200^\circ\text{C})=1.6e-8 \text{ m}^2/\text{s}$$

## 4.3 Description du système numérique

### 4.3.1 Géométrie du système numérique

La géométrie du système numérique est en 1D et sa profondeur est par défaut de 1 m. Elle a été définie par analogie avec celle du système expérimental (Figure 6). Le domaine comprend 4 zones (entités physico-chimiques) : « ciment », « croûte », « saumure » et « film » et les volumes des zones « ciment » et « saumure » respectent le rapport volumique de la saumure par rapport au ciment dans les réacteurs, seul le volume de la zone « film » a été fixé arbitrairement. HYTEC ne prenant pas en compte les fluides diphasiques, la phase gazeuse ne peut être représentée dans le modèle. C'est pourquoi nous avons choisi de définir la zone « film » qui représente la pellicule de saumure au contact et à l'équilibre avec la phase gazeuse. Afin de reproduire la formation d'un dépôt massif de calcite à la surface du ciment (Figure 6), la zone « croûte » a été définie. Les compositions chimiques, les paramètres de transport et les paramètres cinétiques des 4 zones sont présentés dans le § 3.2. Le maillage choisi est de 1 nœud dans le film, 40 (soit 1 nœud tous les 50  $\mu\text{m}$ ) dans la saumure, 2 (soit 1 nœud pour 30  $\mu\text{m}$ ) dans la croûte, et 75 (soit 1 nœud tous les 20  $\mu\text{m}$ ) dans le ciment.

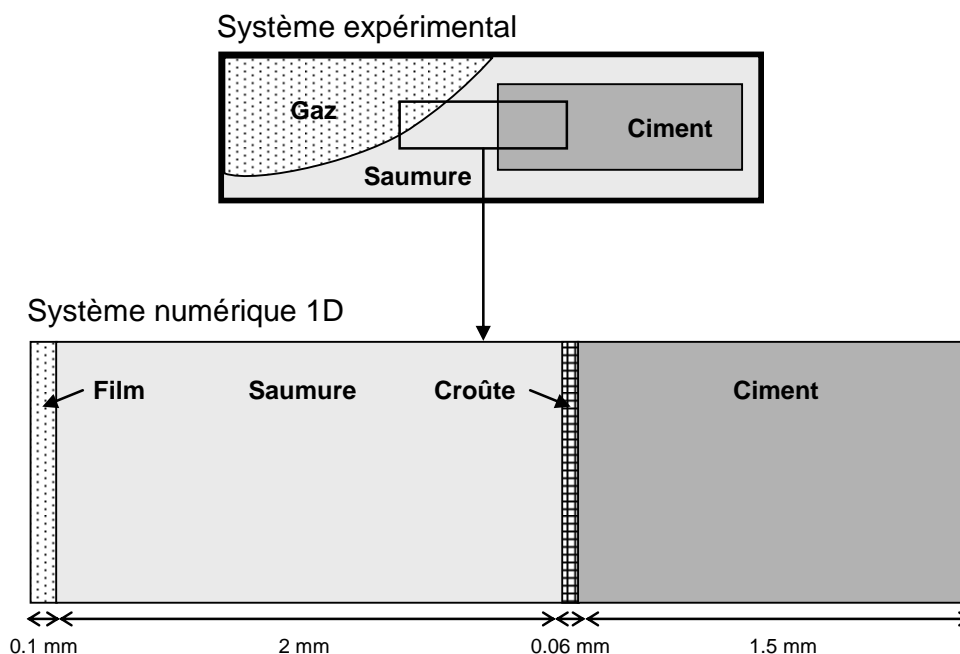


Figure 6. Géométries comparées du système numérique et du système expérimental.

## 4.3.2 Composition chimique, propriétés de transport, thermodynamiques et cinétiques du modèle

### 4.3.2.1 Zone ciment

Le ciment, dont la porosité est de 40%, imbibé de saumure, a un rapport massique Eau/Ciment de 0,25. Pour 1000 g d'eau introduit dans le code CHESS à 200°C, nous introduisons donc 4000 g de ciment traduit en teneurs élémentaires grâce à l'analyse élémentaire du Tableau 4 et 2,6 moles de NaCl :

- Ca : 35,72 mol/kg eau,
- Si<sub>eq</sub> : 31,24 mol/kg eau,
- Fe : 1,75 mol/kg eau,
- Na : 2,6 mol/kg eau,
- Cl : 2,6 mol/kg eau.

L'électroneutralité est ajustée par la concentration d'OH<sup>-</sup>. L'assemblage minéralogique et le pH de la solution à 200°C donné par le calcul sont les suivants :

- Foshagite : 6,46 mol/kg eau,
- Tobermorite-11A : 1,98 mol/kg eau,
- Hematite : 0,87 mol/kg eau,
- pH : 8,24.

### 4.3.2.2 Autres zones

La composition chimique (minéralogie et composition de la solution), les propriétés de transport et cinétiques des zones du modèle sont résumées dans le Tableau 7.

**Tableau 7. Compositions minéralogiques, chimiques, paramètres de transport et contraintes cinétiques des zones du modèle.**

	Film	Saumure	Croûte	Ciment
<b>Minéralogie</b>				
minéraux (mol/kg eau)	H <sub>2</sub> S(m) = 440 CO <sub>2</sub> (m) = 220	x x	x x	Foshagite = 6.46 Tobermorite-11A = 1.98 Hematite = 0.87
<b>Chimie de la solution</b>				
éléments (mol/kg eau)	Na = 2,63 Cl = 2,63	Na = 2,63 Cl = 2,63	Na = 2,63 Cl = 2,63	Na = 2,63 Cl = 2,63
<b>Paramètres de transport</b>				
Porosité	1	1	1	0,4
Dp(200°C)	1,6e-8 m <sup>2</sup> /s (eau)	1,6e-8 m <sup>2</sup> /s (eau)	1,6e-8 m <sup>2</sup> /s (Eq)	min = 6,7e-13 (Matte et Moranville, 1999) max = 2e-10 (Shen et Pye, 1989)
<b>Contraintes cinétiques</b>				
k.S (mol/s/l)	x	x	1e-4	1e-10

Les teneurs en H<sub>2</sub>S<sub>(m)</sub> et CO<sub>2(min)</sub> introduites dans la zone « film » représentent les teneurs en H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> du système expérimental (440 et 220 molal). Les concentrations en NaCl de la saumure qui baigne tout le système sont introduites dans chacune des zones du modèle. La fraction solide du ciment a été déterminée dans la partie précédente 3.3.2.1. Les concentrations des minéraux sont données en mol/kg eau porale.

Les propriétés de transport (porosité et Dp) des zones « film », « saumure » et « croûte » équivalent à celles d'une solution aqueuse à 200°C. Les propriétés de transport de la zone « ciment » sont représentées par sa porosité (d'une valeur de 0.4) et par son coefficient de diffusion poral (Dp) à 200°C. Nous avons déterminé auparavant, deux valeurs extrêmes pour ce coefficient de diffusion (Dmin et Dmax). Ces valeurs Dpmin et Dpmax seront testées pour déterminer quelle valeur est la plus « réaliste ».

Les simulations reposent sur une approche thermodynamique résolue par le code CHESH associé à la base de données CTDP. Les réactions de précipitation et dissolution sont contrôlées par les constantes de formation des minéraux considérés issus de cette base (Tableau 5). Toutefois, il a fallu avoir recours à une « astuce numérique » basée sur la cinétique de précipitation de la calcite pour modéliser une précipitation massive de calcite au niveau de la croûte et une précipitation moins importante au sein du ciment comme cela a été observé expérimentalement (Figure 4 et 5).

La cinétique de précipitation de calcite dans une solution saturée vis-à-vis de ce minéral peut être décrite par :

$$\frac{dC}{dt} = cste \cdot (k \cdot S) \cdot (1 - \Omega) \quad (\text{modifié d'après Van der Lee et De Windt, 2002})$$

C : concentration de la calcite (mol/l)

t : temps (s)

cste : constante

k : constante cinétique de précipitation de la calcite (mol/m<sup>2</sup>/s)

S : surface volumique de la calcite (m<sup>2</sup>/l)

Ω : indice de saturation de la solution vis-à-vis de la calcite

D'après cette relation, la quantité de calcite précipitée en un temps donné dépend de la grandeur du produit k.S. Dans la zone « croûte », la calcite doit précipiter en masse, nous attribuons donc un k.S « grand » (1e-4 mol/s/l) à cette zone (Tableau 7). Dans la zone « ciment », la calcite doit précipiter en petites quantités, un k.S « petit » (1e-10 mol/s/l) a donc été attribué à cette zone (Tableau 7).

#### **4.4 Résultats et comparaison avec l'expérimentation**

Les calculs de modélisation ont été effectués grâce au code de transport réactif HYTEC qui relie le code géochimique CHESS au code de transport R2D2 (Van der Lee *et al.*, 2003). Il tourne sur un cluster (groupe d'ordinateurs parallélisés) constitué de 11 machines à deux processeurs AMD 1800+ et 1Gb de RAM et tournant sous LINUX. Les temps de calcul ont varié de 1,1 à 1,5 jours sans parallélisation selon la prise en compte ou non du blocage progressif de la diffusion provoqué par la précipitation de la croûte de calcite massive surfacique (cf. Figure 4).

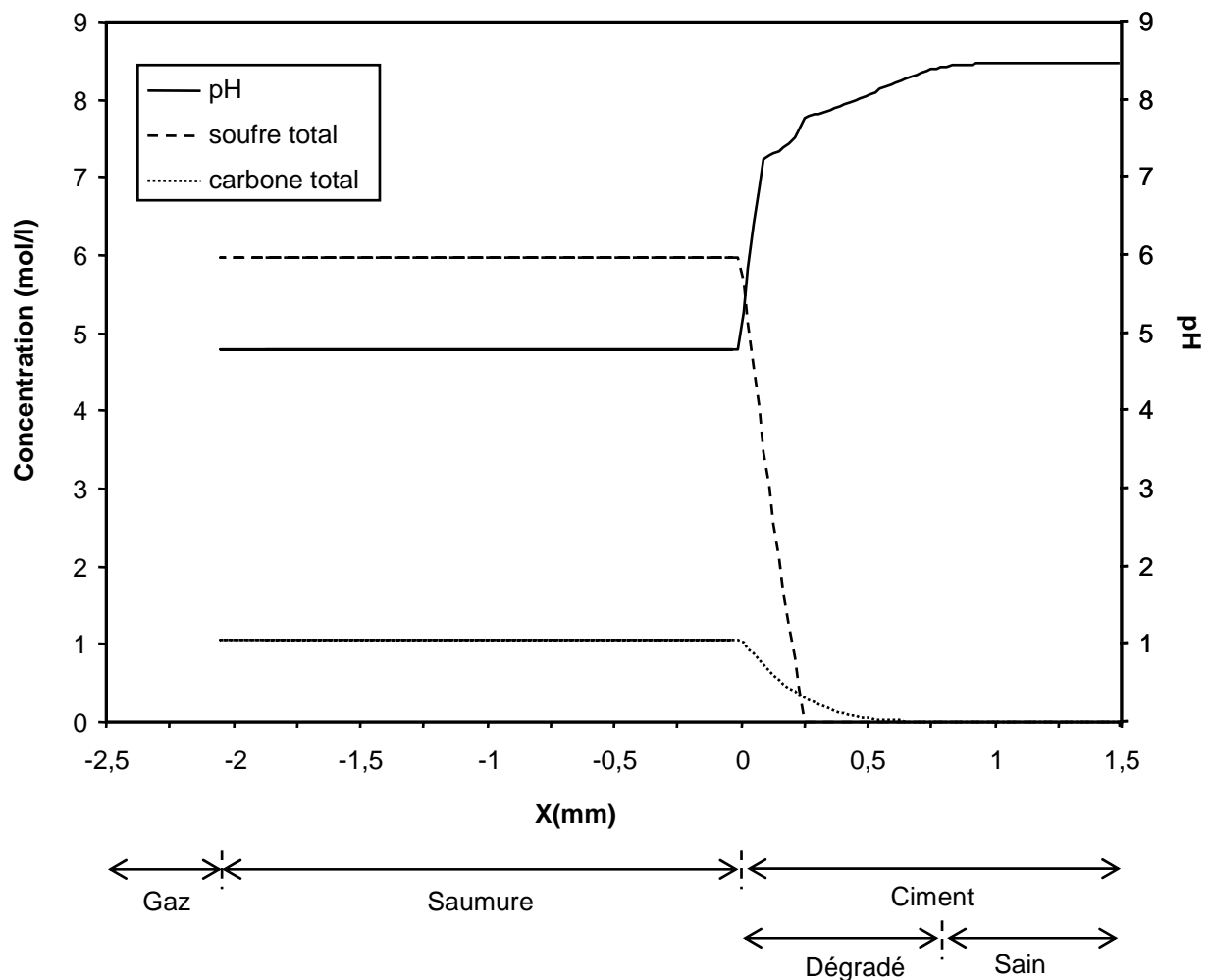
Des modélisations préliminaires ont montré que la valeur de coefficient de diffusion  $D_{min}$  ( $6,7e-13 \text{ m}^2/\text{s}$ ) est plus représentative du ciment de puits que la valeur  $D_{max}$  ( $2e-10 \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Les espèces du soufre ne réagissant qu'avec l'hématite du ciment (mineure) pour former des sulfures de fer, seuls les profils de carbonatation du ciment seront exposés.

#### 4.4.1 Sans prise en compte du blocage de la diffusion

##### 4.4.1.1 Profil de diffusion des espèces aqueuses

La Figure 7 présente le profil de diffusion des espèces aqueuses et le profil du pH au sein du système.



**Figure 7.** *Modélisation du profil de diffusion des espèces aqueuses dans le système à 14 h.*

**Soufre total : somme des espèces aqueuses du soufre ;**

**Carbone total : somme des espèces aqueuses du soufre ;**

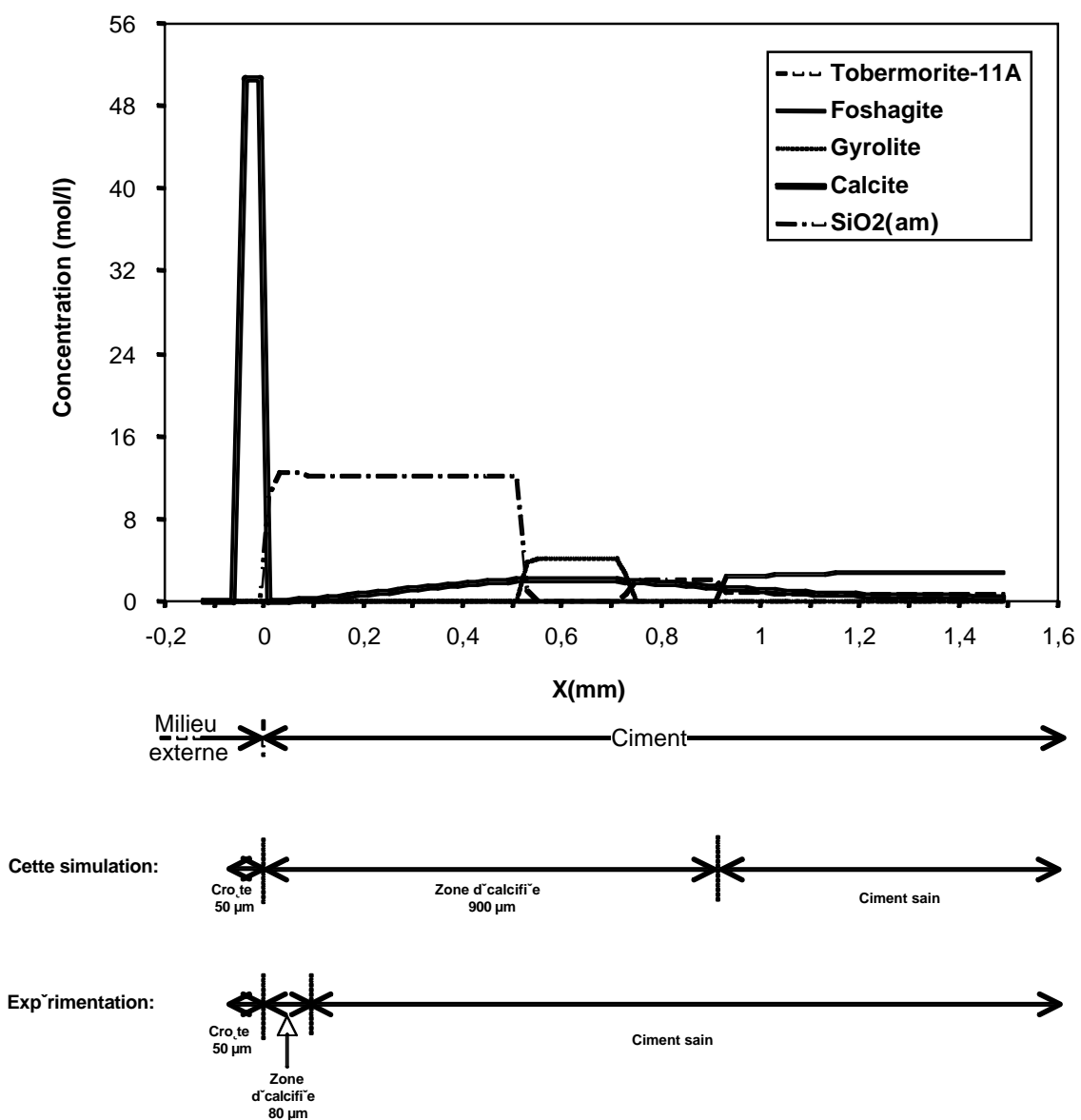
Après dissolution du gaz, les espèces aqueuses du soufre et du carbone diffusent dans la saumure pour atteindre le ciment (Figure 7) où elles sont consommées par : 1) sulfuration des ferrites ; 2) carbonatation des C-S-H. On peut remarquer également un fort gradient pH



entre la saumure et le ciment sain (pH d'environ 5 dans la saumure et d'environ 8,5 dans le ciment sain). Ce fort gradient pH induit une déstabilisation des C-S-H externes du ciment qui perdent leur propriété de tampon basique et forment une zone dégradée.

La modélisation du profil de carbonatation du ciment est montrée dans la Figure 8. On observe plusieurs zones à mesure que l'on s'éloigne du cœur du ciment :

- Le ciment sain,
- Une zone décalcifiée représentée par l'assemblage Tobermorite-11A+Gyrolite+SiO<sub>2(am)</sub>+ calcite diffuse (C-S-H global à Ca/Si<1)
- Une croûte de calcite massive déposée à la surface du ciment.



**Figure 8.** *Modélisation du profil de carbonatation du ciment à 2 mois, SANS prise en compte du blocage diffusif, comparé aux données d'expérimentation.*

Le profil de carbonatation est tout à fait comparable du point de vue minéralogique à celui de l'expérimentation : une zone décalcifiée et une croûte externe de calcite massive. Cependant, la zone décalcifiée du modèle a une profondeur de 900  $\mu\text{m}$  alors qu'elle est de 80  $\mu\text{m}$  dans la simulation expérimentale.

Cette simulation ne prend pas en compte le blocage diffusif provoqué par la précipitation de calcite massive à la surface du ciment, c'est la raison pour laquelle la diffusion des espèces du carbone n'est pas stoppée et pénètrent profondément dans le ciment. La partie suivante expose la modélisation qui prend en compte le blocage diffusif.

#### **4.4.2 Avec prise en compte du blocage de la diffusion**

Le profil de diffusion des espèces aqueuses et de pH à 14h est similaire à celui observé dans la partie précédente.

La modélisation du front de carbonatation du ciment avec prise en compte du blocage diffusif est exposée dans la Figure 9.

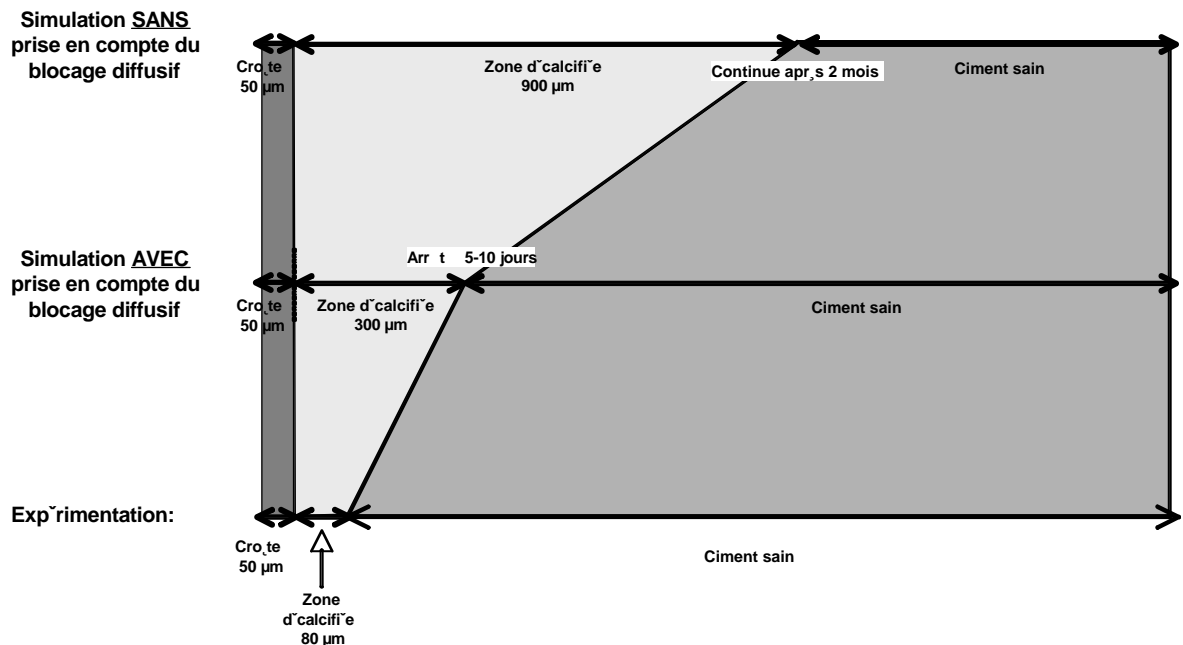
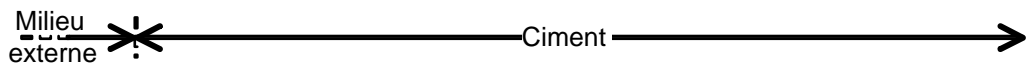
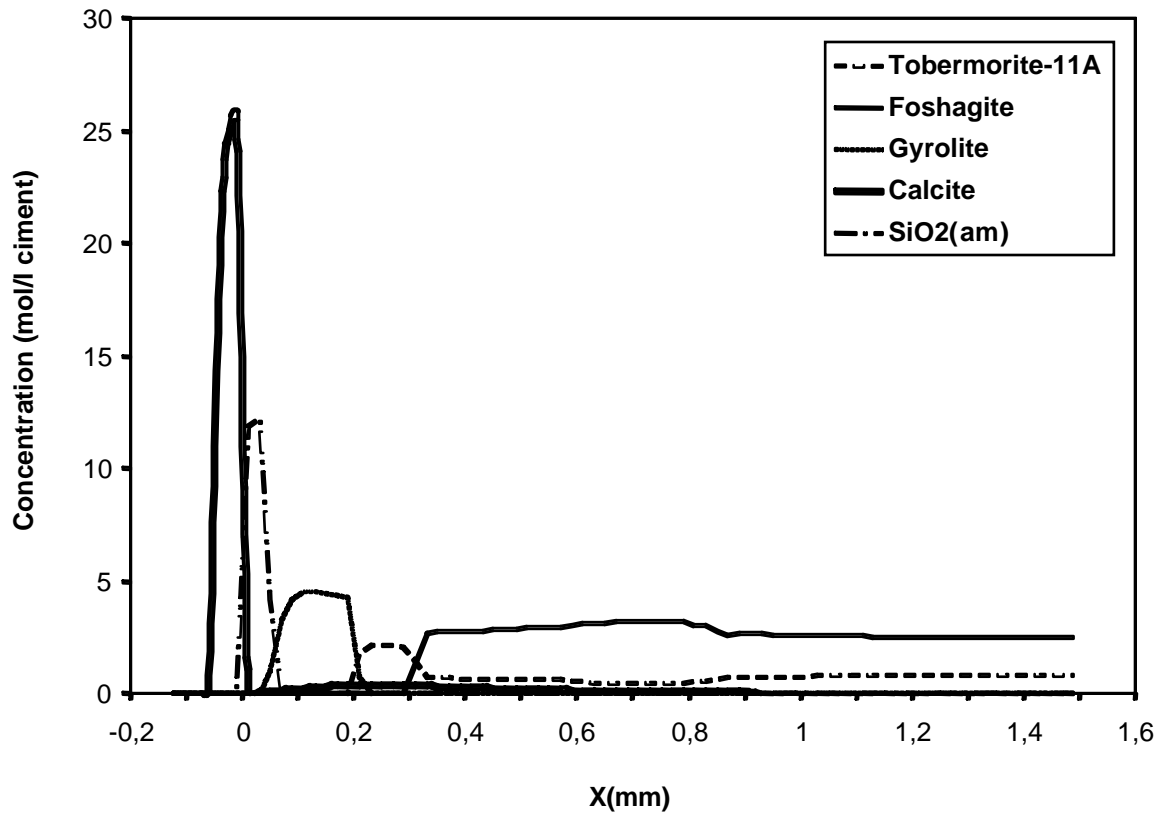


Figure 9. Modélisation du profil de carbonatation du ciment à 2 mois, AVEC prise en compte du blocage diffusif, comparée à la modélisation SANS prise en compte du blocage diffusif et aux données expérimentales.

On observe trois zones à mesure que l'on s'éloigne du cœur du ciment :

- Le ciment sain,
- Une zone décalcifiée représentée par l'assemblage Tobermorite-11A+Gyrolite+SiO<sub>2(am)</sub>+calcite diffuse (C-S-H global à Ca/Si<1),
- Une croûte de calcite massive déposée à la surface du ciment.

Toutefois, contrairement à la modélisation précédente, la progression de la zone décalcifiée ne progresse plus après 5-10 jours, ce qui est conforme avec les observations expérimentales. De plus, son épaisseur a été réduite de 900 µm à 300 µm.

## **4.5 Conclusion**

La modélisation couplée chimie-transport comparée aux résultats expérimentaux permet de confirmer le processus responsable de l'arrêt du front de carbonatation au bout de 15 jours observé dans le système H1 du chapitre 2.2.2. C'est la croûte massive de calcite dont la porosité est très faible qui forme une barrière de diffusion de part et d'autre de l'interface ciment-milieu externe. Cette barrière assure ainsi :

- un ralentissement du transfert de calcium vers la saumure,
- un ralentissement du transfert de carbone dissous dans le ciment.

Il en résulte donc un ralentissement, et à terme un arrêt, de la progression de la zone décalcifiée au sein du ciment.

La zone décalcifiée produite par le modèle a encore une profondeur environ trois fois supérieure à celle observée expérimentalement. Les paramètres choisis régissant le blocage de la diffusion par précipitation doivent donc être optimisés pour obtenir une profondeur de carbonatation en adéquation avec l'expérimentation.

## 5 Références

Babushkin, V.I., Matveev, G.M., Mchedlov-Petrosian, O.P. (1985) *Thermodynamics of Silicates* (Ed. : Mchedlov-Petrosian O.P.), Springer-Verlag.

Barbeau, C. (2003) Qualité des eaux souterraines dans l'environnement de la centrale nucléaire de Gentilly-2 (modélisation de l'impact de contaminations). *Rapport ISR R1115-04 Version 1.0*, International Safety Research Inc. [http://www.hydroquebec.com/gentilly-2/pdf/qual\\_eaux\\_sout.pdf](http://www.hydroquebec.com/gentilly-2/pdf/qual_eaux_sout.pdf)

Bodnar, R. J. (2003) Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions. Dans *Fluid Inclusions-Analysis and interpretation*, Short course volume 32 (Eds: Samson, I., Anderson, A. et Marshall, D.), Mineralogical Association of Canada.

Cheyrezy M., Maret, V. et Frouin, L. (1995) Microstructural analysis of RPC (REACTIVE POWDER CONCRETE). *Cement and Concrete Research*, **25**, 7, 1491-1500.

de Marsily, G. (1981) *Hydrogéologie quantitative*, Masson, Paris, 215 p.

Dickson, C. L., Brew, D. R. et Glasser, F. P. (2004) Solubilities of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O phases at 25°, 55° and 85°C. *Advances in Cement Research* **16**(1), January, 35-43.

Duan, Z. et Sun, R. (2003) An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* **193**, 257-271.

El-Hemaly, S.A.S., Mitsuda, T. et Taylor, H. F. W. (1977) Synthesis of normal and anomalous tobermorites. *Cement and Concrete Research* **7**, 429-438.

Hong, S.-Y et Glasser, F. P. (2004) Phase relations in the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to 200°C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* **34**, 1529-1534.

Koschel, D. (2005) Thermodynamic properties of acid gases in brine at high pressures and moderately elevated temperatures, Thèse d'université, Clermont-Ferrand, France.

Lagneau, V., van der Lee, J. (2001) Etude des données thermodynamiques associées aux phases solides et liquides impliqués dans la dégradation des matrices cimentaires. Rapport technique LHM/RD/01-33. ENSMP-CIG, Paris.

Lagneau, V., Lomenech, C. (2003) Compréhension du comportement à long terme des matériaux cimentaires dans le contexte du stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Rapport technique LHM/RD/03-14. ENSMP-CIG, Paris.

Luke, K. and Taylor, H.F.W. (1984) Equilibria and non-equilibria in the formation of xonotlite and truscottite. *Cement and Concrete Research* **14**(5), 657-662.

Luke, K. (2004) Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. *Cement and Concrete Research* **34**, 1725-1732.

Matte, V. et Moranville, M. (1999) Durability of Reactive Powder Composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes. *Cement and Concrete Composites* **21**, 1-9.

Meller, N., Hall, C., Phipps, J. S. (2005) A new phase diagram for the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O hydroceramic system at 200°C. *Materials Research Bulletin* **40**(5), 715-723.

Moranville, M., Kamali, S., Guillon, E. (2004) Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiments and modeling. *Cement and concrete research* **34**, 1569-1578.

Nocun-Wczelik, W. (1999) Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* **29**, 1759-1767.

Speakman, K. (1968) The stability of tobermorite in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at elevated temperatures and pressures. *Mineral Magazine* **36**, 1090-1103.

Shen, J. C. et Pye, D. S. (1989) Effects of CO<sub>2</sub> attack on cement in high-temperature. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE/IADC* **18618**.

St John, D. A., Poole, A. B., and Sims, I. (1998) *Concrete petrography*, Arnold.

Savage D., Noy D., and Morihiro M. (2002) Modelling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids. *Applied Geochemistry* **17**, 207-223.

Soler, J. M. (2003) Reactive transport modelling of the interaction between a high-pH plume and a fractured marl: the case of Wellenberg. *Applied Geochemistry* **18**, 1555-1571.

Taylor, H. F. W. (1997) *Cement chemistry*, Thomas Telford.

Thomassin, J. H. et Rassineux, F. (1992) Ancient analogues of cement-based materials : stability of calcium silicate hydrates. *Applied Geochemistry Suppl.* **1**, 137-142.

van der Lee (1997) Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

van der Lee, J and De Windt, L (2002) CHESSTutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. *Users Manual* Nr **LHM/RD/02/13**, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P. (2003) Module-oriented modelling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences* **29**, 265-275.



# CONCLUSION GENERALE



# 1 Protocole expérimental et analytique

Un protocole expérimental et analytique spécifique a été mis en place pour cette étude. Il permet l'étude du système H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-saumure-ciment-acier à haute pression et haute température (jusqu'à 1000 bar-450°C), donc dans des conditions géologiques de réservoir pétrolier. Il peut s'appliquer également à d'autres systèmes H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-liquide-solide ou tout autre système du type gaz-liquide-solide. Le protocole s'articule en trois étapes :

- chargement des réacteurs,
- expérimentations HP-HT,
- analyse et quantification des produits.

Le chargement des réacteurs se fait grâce à un appareillage conçu et réalisé durant cette thèse. La toxicité du gaz a nécessité l'aménagement d'une salle dite « de chargement H<sub>2</sub>S », et la mise en place de règles de sécurité en concertation avec les services d'hygiène et sécurité de l'Université Henri Poincaré et du CNRS. Cette démarche, voulue par TOTAL, a abouti à une accréditation à la manipulation de H<sub>2</sub>S émanant de l'organisme de contrôle Bureau Veritas. L'appareillage de chargement, qui est sous la forme d'une ligne de gaz, permet d'introduire précisément une masse de gaz H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> dans les réacteurs par cryocondensation. Cette ligne de gaz a une autre fonction : la récupération des produits gazeux en fin d'expérimentation.

Les expérimentations HP-HT ont été effectuées grâce à la configuration préexistante du laboratoire G2R-CREGU. La bonne conduite de ces expérimentations s'est faite également grâce au soutien du personnel technique du laboratoire.

Les techniques conventionnelles d'analyse (Diffraction des rayons X, MEB, MET), ainsi que de la cartographie minéralogique par spectroscopie Raman ont été utilisées pour caractériser les produits solides. La récupération et l'analyse quantitative des produits gazeux par spectroscopie Raman a permis d'effectuer des bilans de masse sur les espèces gazeuses. Enfin, nous avons développé la technique des inclusions fluides synthétiques comme méthode d'échantillonnage des fluides pendant les expériences. Cette technique permet d'autre part d'analyser *a posteriori* la composition et l'état des fluides dans les conditions expérimentales. De plus, un calibrage du spectromètre Raman a été effectué afin de quantifier la concentration du soufre dissous en phase aqueuse.

## 2 Vieillissement du ciment et implications pour la séquestration

### 2.1 Processus réactionnels

Au sein du système ciment-acier- $H_2S$ - $CO_2$ (- $H_2O$ - $NaCl$ ):

- les espèces du carbone réagissent avec les C-S-H du ciment par carbonatation (Figure 1),
- les espèces du soufre réagissent avec les minéraux porteurs de fer (fer métallique de l'acier et ferrites du ciment) par sulfuration.

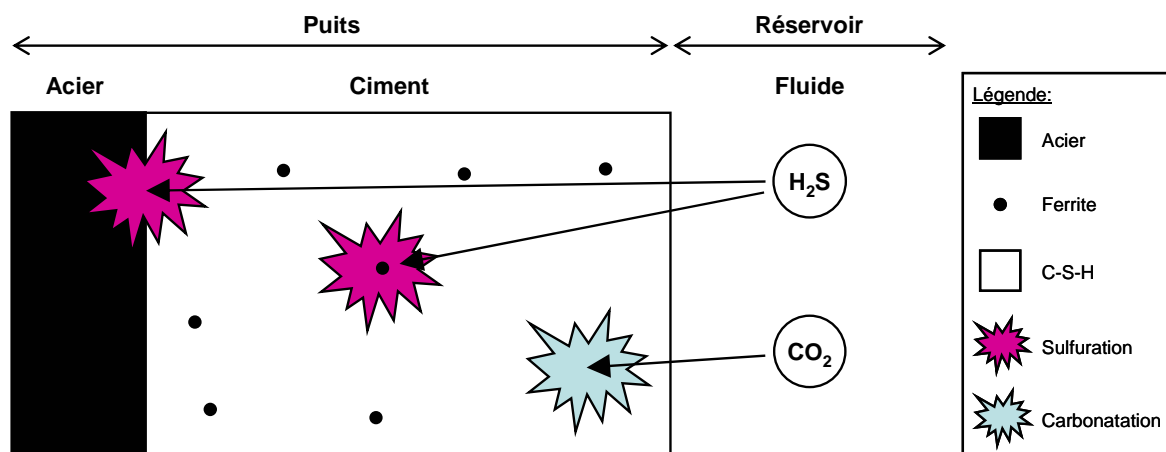
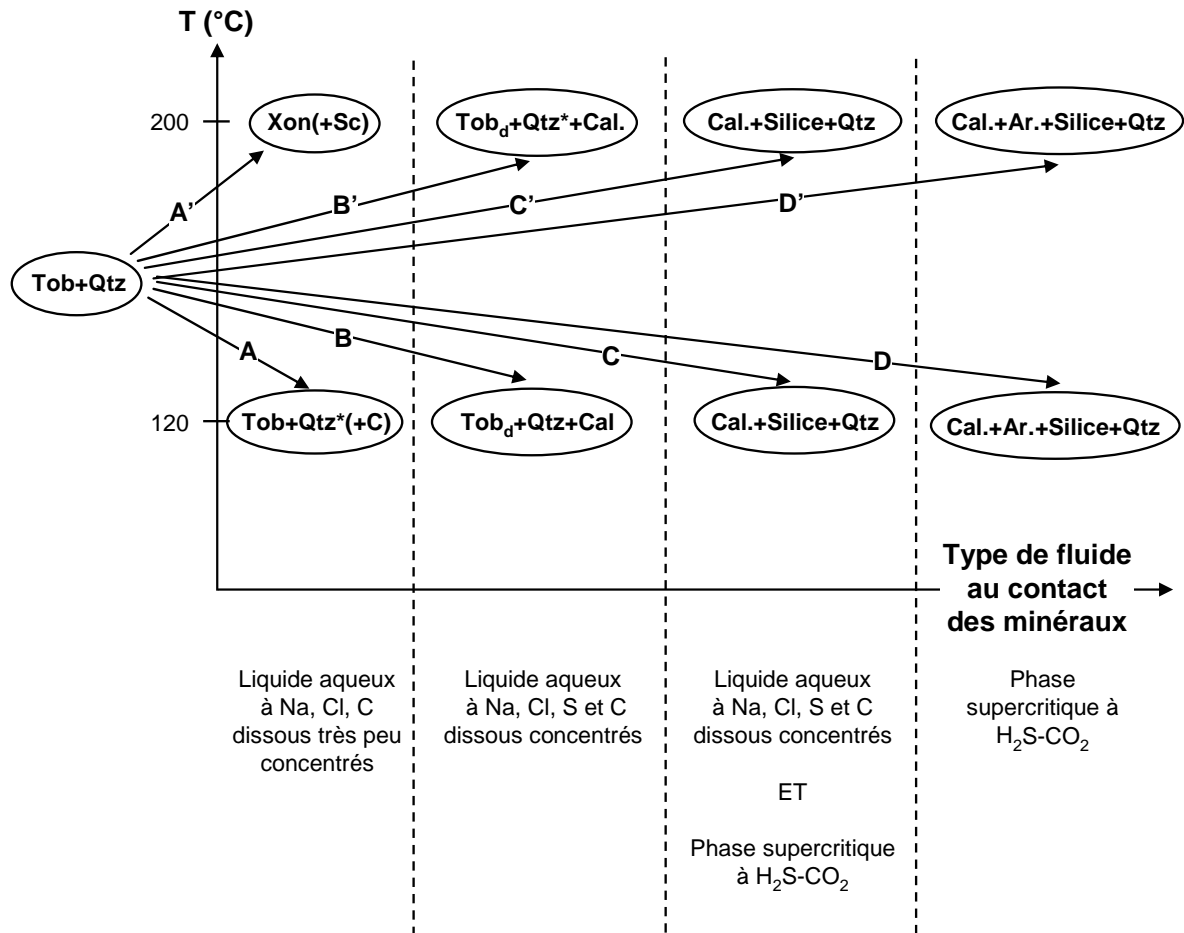


Figure 1. Processus réactionnels entre les matériaux des puits pétroliers et entre les espèces du soufre et les espèces du carbone.

L'intensité de la carbonatation et de la sulfuration (en termes de quantité de minéraux néoformés) dépend de la phase au contact avec les minéraux. En effet, la carbonatation est maximale lorsque c'est la phase supercritique qui est au contact des minéraux ; à contrario, la sulfuration est maximale lorsque c'est la phase aqueuse du fluide qui est au contact des minéraux.

Les assemblages minéraux finaux produits par les expérimentations où le ciment est sous forme de poudre sont supposés représenter un état réactionnel avancé des systèmes envisagés ; Ces assemblages pourraient donc, comme cela a été effectué dans le volet modélisation de l'étude, servir de « références » pour caler les modèles numériques hydrogéochimiques et valider les constantes thermodynamiques utilisées.

La combinaison des résultats des expérimentations menées sur le ciment sous forme de poudre soit en présence de fluide  $H_2O+NaCl$ , soit en présence de fluide  $(H_2O+NaCl)+H_2S+CO_2$  ont permis d'établir les transformations minéralogiques d'un assemblage tobermorite+quartz (Tob+Qtz) porté à deux températures différentes et au contact de divers phases fluides. Ces transformations minéralogiques sont résumées dans la Figure 2.



**Figure 2.** Stabilité des phases minérales d'un ciment de puits pétrolier à farine de silice, en fonction de la température et de la phase fluide coexistante à 500 bar.

**Tob :** tobermorite ; **Qtz :** quartz ; **Xon :** xonotlite ; **Qtz\* :** quartz dissous avec le temps ; **Cal. :** calcite ; **Ar. :** aragonite ; **Tob<sub>d</sub> :** tobermorite décalcifiée ; **Sc :** scawtite.

Les minéraux entre parenthèses sont des minéraux mineurs.

Il est à noter que dans le cas d'une altération en saumure (Figure 2, évolutions A et A'), le paramètre de premier ordre qui régit la transformation minéralogique du ciment est la

température. En effet, l'assemblage produit par l'évolution A est différent de celui produit par l'évolution A'.

Par contre dans le cas d'une altération dans divers phases du fluide complexe ( $H_2O+NaCl+H_2S+CO_2$ ) (évolutions B, C, D et B', C' et D'), le paramètre de premier ordre qui régit les transformations minéralogiques du ciment est le type de phase fluide au contact des minéraux.

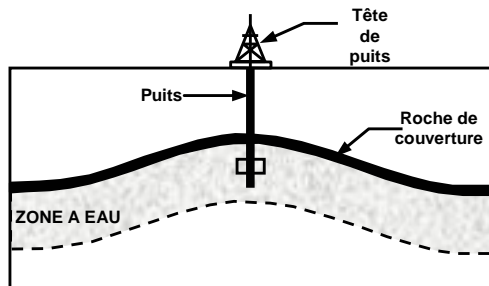
Il est à noter également que la précipitation d'aragonite est un marqueur d'une carbonatation au sein de la phase supercritique. Les raisons de la précipitation de ce minéral plutôt que celle de la calcite ne sont pas clairement établies et ce point mériterait de plus amples investigations.

## ***2.2 Tentative de changement d'échelle***

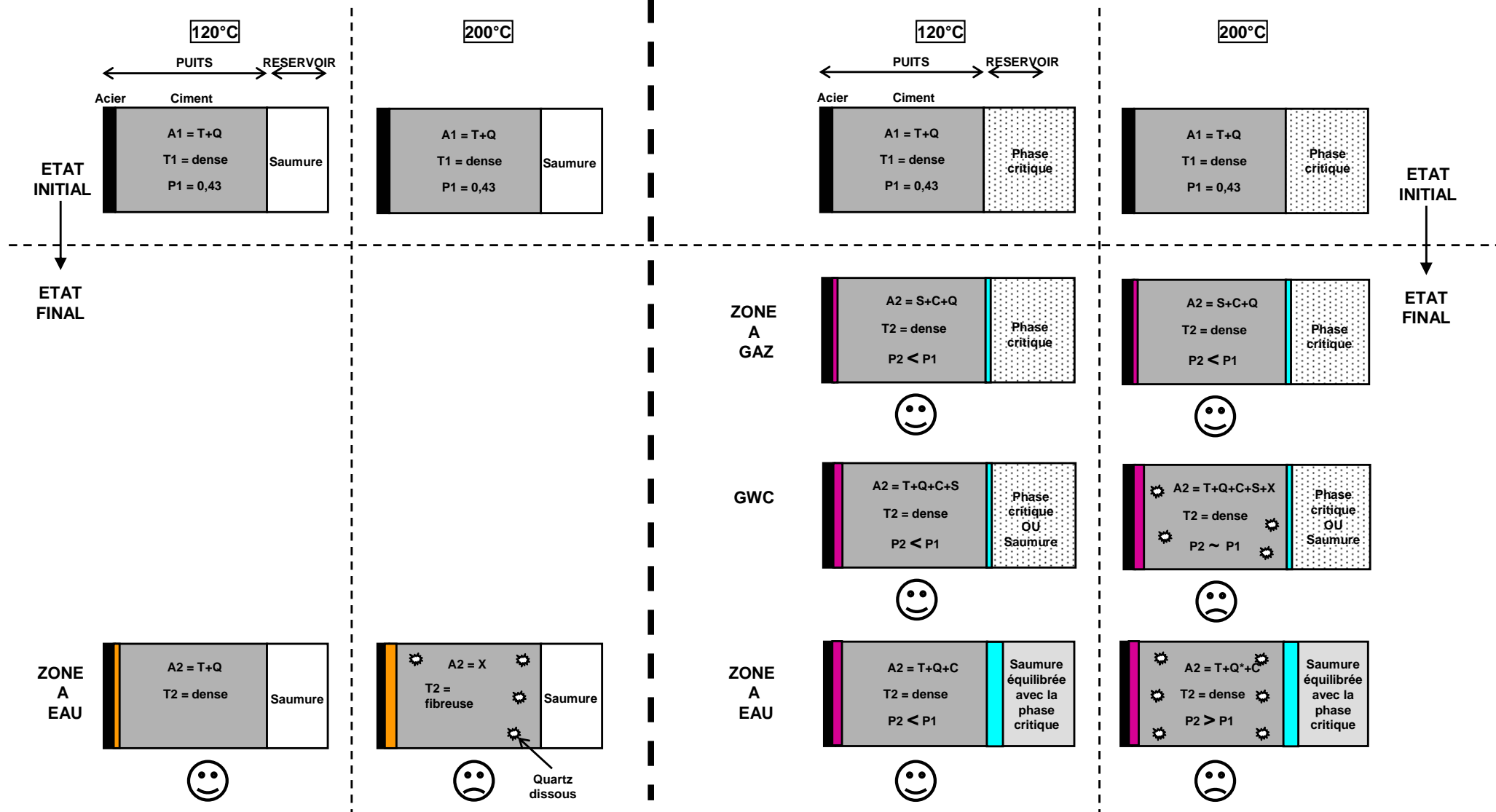
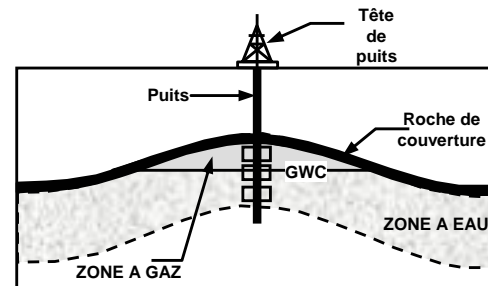
Les expériences à l'échelle centimétrique sur les baguettes de ciment sont replacées dans un contexte de séquestration géologique de gaz acide (Figure 3). Cette tentative de changement d'échelle fait correspondre :

- 1) Les expérimentations en saumure au vieillissement d'un puits en aquifère simple,
- 2) les expérimentations anhydres avec gaz sur le système D (cf. chapitre 2.2.2) au vieillissement d'un puits dans la zone à gaz d'un stockage de gaz acide en aquifère,
- 3) les expérimentations avec saumure et gaz sur le système H2 (cf. chapitre 2.2.2) au vieillissement d'un puits à l'interface zone à gaz-zone à eau d'un stockage de gaz acide en aquifère,
- 4) les expérimentations avec saumure et gaz sur le système H1 au vieillissement d'un puits dans la zone à eau d'un stockage de gaz acide en aquifère.

## AQUIFERE SIMPLE



## SEQUESTRATION



**Figure 3.** *Schématisation des résultats expérimentaux sur baguettes de ciment replacés dans un contexte géologique d'aquifère et comparé à un contexte géologique de séquestration.*

**GWC : Gas Water Contact**

**A1 : Assemblage initial ;**

**A2 : Assemblage final ;**

**T1 : Texture initiale ;**

**T2 : Texture finale ;**

**P1 : Porosité initiale ;**

**P2 : Porosité finale ;**

**T : Tobermorite ;**

**X : Xonotlite ;**

**S : Silice ;**

**Q : Quartz ;**

**Q\* : Quartz partiellement dissous ;**

**C : Calcite.**

 : oxydes de fer ;

 : sulfures de fer ;

 : carbonates ;

 : vieillissement peu dommageable pour le ciment en termes de minéralogie, texture et porosité ;

 : vieillissement dommageable pour le ciment en termes de minéralogie, texture et porosité.

Au sein d'un aquifère à 500 bar-120°C, le vieillissement du ciment est peu dommageable pour son intégrité (Figure 3) ; en effet, la matrice cimentaire conserve sa minéralogie de tobermorite et de plus elle voit sa cristallinité augmenter. Taylor (1997) et Sugama and Brothers (2004) indiquent de plus qu'une matrice cimentaire constituée de tobermorite cristallisée augmente la résistance mécanique, densifie le ciment par réduction de porosité et le rend donc plus résistant aux attaques chimiques.

Dans les mêmes conditions de pression et de température, mais au sein de la zone à eau du réservoir à séquestration, nous arrivons à la même conclusion. De plus, dans ce cas, d'autres faits positifs pour la durabilité du matériau sont dégagés : l'apparition d'une croûte passivante de carbonates et une baisse de porosité.

Au sein d'un aquifère à 500 bar-200°C, le vieillissement du ciment est par contre dommageable pour son intégrité comme l'attestent Taylor (1997) et Sugama and Brothers (2004) qui indiquent que la formation de xonotlite au sein de la matrice cimentaire diminue la



résistance mécanique de ce dernier en rendant sa structure plus micro-poreuse et ainsi moins résistante aux attaques chimiques.

Dans les mêmes conditions de pression et de température, mais au sein de la zone à eau du réservoir à séquestration, nous arrivons à la même conclusion. Toutefois, la formation d'une croûte passivante de carbonates peut constituer un frein à la dégradation.

Dans une zone à gaz d'un réservoir à séquestration et aussi bien à 120 qu'à 200°C, le vieillissement du ciment est pas ou peu dommageable pour son intégrité. En effet, sa texture reste dense, sa porosité diminue et on n'observe pas de dissolution des cristaux de quartz. Bien que les C-S-H soient complètement déstabilisés en un assemblage silice+carbonates, la compétence du matériau n'est pas affectée et la porosité diminue. Ceci est attesté notamment par Fernandez Bertos *et al.* (2004).

La carbonatation n'est donc pas forcément dommageable pour le ciment. Une injection couplée de  $H_2S+CO_2$  serait donc plus bénéfique pour le puits qu'une injection de  $H_2S$  seul. En effet, une injection de  $H_2S$  seul se réduirait à une hydrolyse « simple » des C-S-H par l'acide sulfhydrique qui produirait un sel de calcium, des hydroxydes de silicium et des hydrogels (Allahverdi and Skvara, 2000). Le matériau altéré par cette réaction pourrait être alors moins compétent qu'un assemblage silice-carbonate produit par carbonatation.

Finalement, dans tous les cas énumérés ci-dessus, l'acier est toujours corrodé (Figure 3). L'interface acier-ciment se trouve donc fragilisée et pourrait constituer un drain potentiel de fuites vers la surface. La corrosion est assurée par une oxydation par l'eau dans un aquifère, et par sulfuration dans un réservoir à séquestration. De la même façon que pour le ciment, la corrosion de l'acier dans la zone à gaz semble moins dommageable pour ce matériau puisque la sulfuration est inhibée en absence d'eau liquide.

### 3 Limites de l'étude et perspectives

Les réacteurs utilisés dans l'étude ont de faibles volumes. De ce fait, les rapports massiques Fluide/Ciment n'excèdent pas une valeur de 2 dans les systèmes où la phase aqueuse est au contact du ciment. Ceci permet au ciment de tamponner aisément le pH du milieu dans des valeurs neutro-basiques ; son hydrolyse (destructrice) est ainsi empêchée. Ces rapports massiques Fluides/Ciment ne sont pas représentatifs du système global réservoir+puits où ils ont des valeurs très grandes. Il faudrait donc mener des expérimentations dites d'« épuisement » en système pseudo-ouvert avec renouvellement de fluide, que nous pensons plus représentatives de phénomènes à l'échelle du système global réservoir+puits. De telles expérimentations, dites de percolation, nécessitent des équipements adaptés et qui plus lorsque le gaz est toxique comme le H<sub>2</sub>S. La simulation d'altération de puits à grande échelle serait également possible grâce à l'utilisation de codes numériques couplés chimie-transport.

Une composante importante de l'interface puits-réservoir n'a pas été prise en compte dans cette étude : la matrice minérale de la roche réservoir. En effet, au sein du système global puits+réservoir, les fluides au contact du puits sont avant tout à l'équilibre avec la matrice minérale de la roche réservoir du fait de sa prédominance volumique par rapport au volume de la matrice minérale du puits. Les études portant sur la composition des fluides à l'équilibre avec les matrices minérales des réservoirs sont donc essentielles dans la prédiction de la durabilité des puits puisqu'elles donnent la composition du fluide « effectif » au contact de ces derniers.

Le scénario de séquestration défini par Total prévoit d'injecter les gaz au sein d'un réservoir à hydrocarbures. Or, la phase hydrocarbonée (huile plus ou moins lourde, CH<sub>4</sub>, ...) n'a pas été prise en compte dans le système expérimental. Il faudrait donc mener des expérimentations où les systèmes comprendraient cette phase.

Les conclusions de cette étude se rapportent à la durabilité des matériaux de puits, du point de vue minéralogique et textural. Un autre aspect important en durabilité des matériaux est la conservation de leurs propriétés pétrophysiques et mécaniques. Des études couplant une approche chimique, pétrophysique et mécanique sont donc nécessaires pour avoir une vue plus complète sur la durabilité des matériaux de puits.

## 4 Références

Allahverdi A. and Skvara F. (2000) Acidic corrosion of hydrated cement based materials. *Ceramics - Silikaty* **44**(3), 114-120.

Fernandez Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C. D., Carey, P. J. (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials* **B112**, 193-205.

Sugama, T., Brothers, L. E. (2004) Sodium-silicate-activated slag for acid-resistant geothermal well cements. *Advances in cement research* **16**(2), 77-87.

Taylor, H. F. W. (1997) *Cement chemistry*. Thomas Telford. 459 pages.



# **BIBLIOGRAPHIE GENERALE**



Albarran, J. L., Martinez, L., and Lopez, H. F. (1999) Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel. *Corrosion science* **41**, 1037-1049.

Allahverdi A. and Skvara F. (2000) Acidic corrosion of hydrated cement based materials. *Ceramics - Silikaty* **44**(3), 114-120.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20<sup>th</sup> Edition, 1998.

Audétat, A., Günter, D., and Heinrich, C. A. (2000) Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole granite, Australia. *Economic Geology* **95**, 1563-1581.

Babushkin, V.I., Matveev, G.M., Mchedlov-Petrosian, O.P. (1985) *Thermodynamics of Silicates* (Ed. : Mchedlov-Petrosian O.P.), Springer-Verlag.

Bachu, S. (2000) Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management* **41**, 953-970.

Bachu, S. (2002) Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. *Energy Conversion and Management* **43**, 87-102.

Backeland, A. (2005) Etude des mécanismes d'adhésion à l'interface résine/ciment en vue de la réparation des ouvrages de génie civil. Th: Génie des matériaux: Lyon: 2005.

Bakker, R.J., Jansen, J.B.H., 1990. Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations. *Nature* **345**, 58-60.

Bakker, R.J., Jansen, J.B.H., 1991. Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O inclusions in natural quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2215-2230.

Barbeau, C. (2003) Qualité des eaux souterraines dans l'environnement de la centrale nucléaire de Gentilly-2 (modélisation de l'impact de contaminations). *Rapport ISR R1115-04 Version 1.0*, International Safety Research Inc. [http://www.hydroquebec.com/gentilly-2/pdf/qual\\_eaux\\_sout.pdf](http://www.hydroquebec.com/gentilly-2/pdf/qual_eaux_sout.pdf)

Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O. (2006) Mitigation strategies for the risk of CO<sub>2</sub> migration through wellbores. *International Association of Drilling Contractor / Society of Petroleum Engineers*, **Paper IADC/SPE 98924**, 17 p.

Baron J. and Sauterey R. (1982) *Le béton hydraulique. Connaissance et pratique*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.

Beecy D. J. and Kuuskraa V. A. (2001) Status of U.S. geologic carbon sequestration research and technology. *Environmental Geosciences* **8**(3), 152-159.

Bentz, D. P. and Stutzman, P. E. (1994) Petrography of cementitious materials, ASTM STP 1215 (Eds : Sharon M. DeHayes and Davis Stark), *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 60-73.

Bodnar, R. J. and Sterner, S. M. (1987) Synthetic fluid inclusions. In *Hydrothermal experimental techniques* (ed. Ulmer, G. C. and Barnes, H. L.), pp. 423-457. John Wiley & sons.

Boullier, A.M., Michot, G., Pêcher. A., Barrès, O., 1989. Diffusion and plastic deformation around fluid inclusions in synthetic quartz. In: Bridgwater D (ed) Fluid movements ± element transport and the composition of the deep crust. (NATO ASI Series, 281) Kluwer, Dordrecht, 345-360.

Brodholt, J.P., Wood, B.J., 1994. Measurements of the PVT properties of water to 25 kbars and 1600°C from synthetic fluid inclusions in corundum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(9), 2143-2148.

Bruant R. G. J., Guswa A. J., Celia M. A., and Peters C. A. (2002) Safe storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers. *Environmental Science & Technology* **36**(11), 241A-245 A.

Carneiro, R. A., Ratnapuli, R. C., and Freitas Cunha Lins, V. (2003) The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering* **A357**, 104-110.

Carroll, J. J. and Maddocks, J. R. (1999) Design considerations for acid gas injection. Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 20 pages.  
<http://www.gasliquids.com/papers/lrgcc99.pdf>



Celia, M. A. and Bachu, S. (2002) Geological sequestration of CO<sub>2</sub>: is leakage unavoidable and acceptable ? GHGT-6 (6th Int. conf. on GreenHouse Gas control Technologies). 6 pages. <http://www.princeton.edu/~cmi/research/kyoto02/celia&bachu.kyoto%2002.pdf>

Chakma, A. (1997) Acid gas re-injection - a practical way to eliminate CO<sub>2</sub> emissions from gas processing plants. *Energy Conversion and Management* **38**(Suppl), S 205-S 209.

Chanvillard G. (1999) *Connaissances générales sur le matériau béton*. ALEAS.

Cheyrezy M., Maret, V. and Frouin, L. (1995) Microstructural analysis of RPC (REACTIVE POWDER CONCRETE). *Cement and Concrete Research*, **25**, 7, 1491-1500.

Cieslak, J., Dubiel, S. M., and Zurek, Z. (1998) Investigation of scales resulted from a high-temperature sulphidation of Fe-Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **26**, 297-304.

Clavel, T., Falcy, M., Hesbert, A., Jargot, D., Protois, J. C., Reynier, M., and Schneider, O. (1997) Sulfure d'hydrogène. *Fiche toxicologique n°32 de l'INRS*, 6 pages.

Connock, L. (2001) Acid gas re-injection reduces sulphur burden. *Sulphur* **272**, 35-41.

Clark, M. A., Svrcek, W. Y., Monnery, W. D., Jamaluddin, A. K. M., Bennion, D. B., Thomas, F. B., Wichert, E., Reed, A. E., Johnson, D. J. (1998) *Designing an optimized injection strategy for acid gas disposal without dehydration*. Proceedings, Annual Convention-Gas Processors Association, 49-56.

Cui, Z. D., Wu, S. L., Li, C. F., Zhu, S. L., and Yang, X. J. (2004) Corrosion behaviour of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide. *Materials Letters* **58**, 1035-1040.

Davison, J., Freund, P., and Smith, A. (2001). Putting carbon back into the ground. IEA Greenhouse Gas R&D Programme report. 27 pages <http://www.ieagreen.org.uk/putcback.pdf>

de Marsily, G. (1981) *Hydrogéologie quantitative*, Masson, Paris, 215 p.

Deng, C. -S., Breen, C., Yarwood, J., Habesch, S., Phipps, J., Craster, B., Maitland, G. (2002) Ageing of oilfield cement at high humidity :a combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation. *Journal of materials chemistry* **12**, 3105-3112.

Dickson, C. L., Brew, D. R. et Glasser, F. P. (2004) Solubilities of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O phases at 25°, 55° and 85°C. *Advances in Cement Research* **16**(1), 35-43.

Domizzi, G., Anteri, G., and Ovejero-Garcia, J. (2001) Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister in pressure vessel and pipeline steels. *Corrosion Science* **43**, 325-339.

Drever J. I. (1982) *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall Inc.

Duan, Z. et Sun, R. (2003) An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* **193**, 257-271.

Dubessy, J., Poty, B., and Ramboz, C. (1989) Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on Raman analysis of fluid inclusions. *European journal of mineralogy* **1**, 517-534.

Dubessy, J., Guillaume, D., Buschaert, S., Fabre, C., Pironon J., 2000. Production of synthetic fluid inclusions in the H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-NaCl system using laser-ablation in fluorite and quartz. *European Journal of Mineralogy* **12**, 1083-1091.

Dubessy, J., Buschaert, S., Lamb, W., and Pironon, J. (2001) Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins. *Chemical Geology* **173**, 193-205.

Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M. C., and Rull, F. (2002) Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy* **56**, 99-106.

El-Hemaly, S.A.S., Mitsuda, T. et Taylor, H. F. W. (1977) Synthesis of normal and anomalous tobermorites. *Cement and Concrete Research* **7**, 429-438.

Fabre, C., Boiron, M. C., Dubessy, J., and Moissette, A. (1999) Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation - optical emission spectroscopy: development and applications to natural fluid inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**, 913-922.

Fabre, C., Boiron, M. C., Dubessy, J., Cathelineau, M., and Banks, D. (2002) Palaeo-fluid chemistry of single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman) of an alpine fluid (Mont-Blanc). *Chemical geology* **182**, 249-262.

Fernandez Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C. D., Carey, P. J. (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials* **B112**, 193-205.

Feugier, A. (2002) Une réponse à l'effet de serre: la séquestration du CO<sub>2</sub>. *Lettre de la direction générale de l'énergie et des matières premières* **20**, 3-8.

Fragiel, A., Serna, S., Pérez, R. (2005) Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H<sub>2</sub>S environments. *International journal of hydrogen energy* **30**, 1303-1309.

Frantz, J. D., Zhang, Y., Hickmott, D. D., and Hoering, T. C. (1989) Hydrothermal reactions involving equilibrium between minerals and mixed volatiles. 1. Techniques for experimentally loading and analysing gases and their application to synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* **76**, 57-70.

Frantz, J. D., Popp, R. K., and Hoering, T. C. (1992) The compositional limits of fluid immiscibility in the system H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> as determined with the use of synthetic inclusions in conjunction with mass spectrometry. *Chemical Geology* **98**, 237-255.

Gallé, C. (2001) Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, *Cement and concrete research* **31**, 1467-1477.

Gallus, J. P., Pyle, D. E., Moran, L. K. (1979) Physical and chemical properties of cement exposed to geothermal dry steam. Society of Petroleum Engineers of AIME, **Paper SPE 7876**.

Garbev, K. (2004) *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H Phasen) (Structure, properties and quantitative Rietveld analysis of calcium silicate hydrates (C-S-H phases) crystallised under hydrothermal conditions)*. Th : Sciences naturelles-mathématiques ; Université d'Heidelberg.

Giammar, D. E., Myneni, S. C. B., Bruant, R. G., and Peters, C. A. (2002). Characterization of mineral surfaces weathered under high pressure and carbon dioxide conditions. Research

presentation. 1 page. Carbon Mitigation Initiative (CMI) group, Princeton Environmental Institute.

<http://www.princeton.edu/~cmi/research/Storage/Presentations/characterization%20of%20mineral.pdf>

Glasser, F. P., Hong, S. -Y. (2003) Thermal treatment of C-S-H gel at 1 bar H<sub>2</sub>O pressure up to 200°C. *Cement and concrete research* **33**, 271-279.

Gravier, J. F. (1986) *Propriétés des fluides de gisements. Cours de production - tome 2*. Institut Français du Pétrole. 262 pages.

Guillaume, D., Teinturier, S., Dubessy, J., and Pironon, J. (2003) Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H<sub>2</sub>O-NaCl-CH<sub>4</sub> fluid inclusions. *Chemical Geology* **14103**, 1-9.

Gunter, W. D., Wiwchar, B., and Perkins, H. (1997) Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO<sub>2</sub>-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology* **59**, 121-140.

Hall, D.L., Sterner, S.M., (1995) Experimental diffusion of hydrogen into synthetic fluid inclusions in quartz. *Journal of Metamorphic Geology* **13**(3), 345-355.

Hartmann, T., Paviet-Hartmann, P., Rubin, J. B., Fitzsimmons, M. R., Sickafus, K. E. (1999) The effect of supercritical carbon dioxide treatment on the leachability and structure of cemented radioactive waste-forms. *Waste management* **19**, 355-361.

Hollister, L.S., (1990). Enrichment of CO<sub>2</sub> in fluid inclusions in quartz by removal of H<sub>2</sub>O during crystal-plastic deformation. *Journal of Structural Geology* **12**, 895-901.

Hong, S.-Y et Glasser, F. P. (2004) Phase relations in the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to 200°C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* **34**, 1529-1534.

IPCC (2001). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC report. 20 pages. <http://www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf>

Israel D. (1997) Acid attack on pore-reduced cements. *Journal of Materials Science* **32**, 4109-4116.

Jacquemet, N., Pironon, J. and Caroli, E. (2005) A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> geological storage - Application to well cement aging. *Oil and Gas Science & Technology - Rev. IFP* **60**(2), 193-206.

Jacquemet, N., Pironon, J., Fraboulet, B. (en preparation) Ageing of hardened well cement in various H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> fluids. Implications for acid gas geological sequestration. Part 1 – cement as powder. *Environmental Science & Technology*.

Jacquemet, N., Pironon, J. and Lhomme, T. (en préparation) Calibration of Raman spectrometer for quantitative analysis of pH and sulphur concentration. Application to fluid inclusions and geological gas sequestration. *Applied spectroscopy*.

Jahn, F., Cook, M., and Graham, M. (1998) *Hydrocarbon exploration and production*. Elsevier.

Kalousek, G. L. (1957) Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I, substitution of aluminum in lattice of tobermorite. *Journal of the American Ceramic Society* **40**(3), 74-80.

Kapralik, I., Stevula, L., Petrovic, J., Hanic, F. (1984) Study of the system CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in relation to scawtite under hydrothermal conditions. *Cement and concrete research* **14**, 866-872.

Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., and Snow, M. G. (2003) Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry* **18**, 1065-1080.

Kirkpatrick, R. J., yarger, J. L., McMillan, P. F., Yu, Ping, Cong, Xiandong (1997) Raman spectroscopy of C-S-H, Tobermorite, and Jennite. *Advanced cement based materials* **5**, 93-99.

Knopf, C., Roy, A., Samrow, H. A. Dooley, K. M. (1999) High-pressure molding and carbonation of cementitious Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 2641-2649.

Koschel, D. (2005) Thermodynamic properties of acid gases in brine at high pressures and moderately elevated temperatures. Thèse, Clermont-Ferrand, France.

Krilov, Z., Loncaric, B., and Miksa, Z. (2000) Investigation of a long-term cement deterioration under a high-temperature, sour gas downhole environment. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE 58771*.

Kus, H., Carlsson, T. (2003) Microstructural investigations of naturally and artificially weathered autoclaved aerated concrete. *Cement and concrete research* **33**, 1423-1432.

Lagneau, V., van der Lee, J. (2001) Etude des données thermodynamiques associées aux phases solides et liquides impliqués dans la dégradation des matrices cimentaires. Rapport technique LHM/RD/01-33. ENSMP-CIG, Paris.

Lagneau, V., Lomenech, C. (2003) Compréhension du comportement à long terme des matériaux cimentaires dans le contexte du stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Rapport technique LHM/RD/03-14. ENSMP-CIG, Paris.

Lamb, W. M., Popp, R. K., and Boockoff, L. A. (1996) The determination of phase relations in the CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O - NaCl system at 1 kbar, 400 to 600°C using synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(11), 1885-1897.

Lamb, W. M., Mcshane, C. J., and Popp, R. K. (2002) Phase relations in the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl system at 2 kbar, 300 to 600°C as determined using synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **22**, 3971-3986.

Landais, P., Michels, R., and Poty, B. (1989) Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **16**, 103-115.

Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. (2004) Study of oilwell cement by solid state NMR. *C. R. Chimie* **7**, 383-388.

Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. (2006) Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures, Part II: Low permeability class G oilwell cement. *Cement and concrete research* **36**, 428-433.

Liu, L., Ha, J., Hashida, T. (2001) Development of a CO<sub>2</sub> solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste. *Journal of materials science letters* **20**, 1791-1794.

Luke, K. (2004) Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. *Cement and Concrete Research* **34**, 1725-1732.

Luke, K. and Taylor, H.F.W. (1984) Equilibria and non-equilibria in the formation of xonotlite and truscottite. *Cement and Concrete Research* **14**(5), 657-662.

Machel, H. G. (2005) Geological and hydrogeological evaluation of the Nisku Q-Pool in Alberta, Canada, for H<sub>2</sub>S and/or CO<sub>2</sub> storage. *Oil & gas science and technology – Rev. IFP*, **60**, 51-65.

Maltais, Y., Samson, E. and Marchand, J. (2004) Predicting the durability of Portland cement in aggressive environments – laboratory validation. *Cement and concrete research* **34**, 1579-1589.

Matte, V. et Moranville, M. (1999) Durability of Reactive Powder Composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes. *Cement and Concrete Composites* **21**, 1-9.

Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A., Hamel, G. and Zanni, H. (2001) Oilwell cements: NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H<sub>2</sub>O/Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris/ Chemistry* **4**, 801-804.

Méducin, F., Noïk, C, Rivereau, A. and Zanni, H. (2002) Complementary analyses of a tricalcium silicate sample hydrated at high pressure and temperature. *Cement and Concrete Research* **32**, 65-70.

Meller, N., Hall, C., Phipps, J. S. (2005) A new phase diagram for the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O hydroceramic system at 200°C. *Materials Research Bulletin* **40**(5), 715-723.

Meyer, G. A. and Keliher, P.N. (1992) An overview of analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. P 473-516 In A. MONTASER and GOLIGHTLY D.W. (ed.). *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*. VCH Publishers, New-York, NY.

Mindat.org (2004). <http://www.mindat.org/index.php>

Mineralogy Database [base de données en ligne]. [réf. du 5 juillet 2005]. Format World Wide Web. Disponible sur <http://webmineral.com/>.

Mor, E., Scoito V., Marcenaro, G. and Alobiso, G. (1975) The use of membrane electrodes in the determination of sulfides in sea waters. *Anal. Chim. Acta* **75**, 159-167.

Moranville, M., Kamali, S., Guillon, E. (2004) Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiments and modeling. *Cement and concrete research* **34**, 1569-1578.

Nocun-Wczelik, W. (1999) Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* **29**, 1759-1767.

Onan, D. D. (1984) Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE* **12593**.

Pearce, J. M., Holloway, S., Wacker, H., Nelis, M. K., Rochelle, C., and Bateman, K. (1996) Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* **37**(6-8), 1123-11128.

Pêcher, A., 1981. Experimental decrepitation and re-equilibration of fluid inclusions in synthetic quartz. *Tectonophysics* **78**, 567-583.

Pfohl, O., Petkov, S., Brunner, G. (2002) PE (Phase Equilibria). V2.9.9aPE.

Pironon, J., Jacquemet, N., Lhomme, T. and Teinturier, S. (soumis) Fluid inclusions used as micro-samplers for batch experiments in the case of simulation of acid gas geological storage, *Chemical geology*.

Purnell, P., Short, N. R., Page, C. L. (2001) Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 1: mechanical testing and chemical analysis. *Composites, Part A: applied science and manufacturing* **32**, 1777-1787.

Purnell, P., Seneviratne, A. M. G., Short, N. R., Page, C. L. (2003) Super-critical carbonation of glass-fibre reinforced cement. Part 2: microstructural observations. *Composites, Part A: applied science and manufacturing* **34**, 1105-1112.



Rasband, W. (2004) ImageJ 1.32h. National Institute of Health, USA. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.

Reeve, D. A. (2001). Le captage et le stockage des émissions de dioxyde de carbone. Un outil précieux pour le Canada dans le contexte du Protocole de Kyoto. Rapport du bureau de recherche et de développement énergétiques, ressources naturelles Canada. 20 pages. <http://www2.nrcan.gc.ca/es/oerd/CMFiles/kyotoFrench225LOU-1022002-9476.pdf>

Reichle D., Houghton J., Kane B., and Ekmann J. (1999) Sequestration of carbon dioxide in geologic formations. In: Carbon dioxide research and development. *Oak Ridge National Laboratory (ORNL) Report, Office of Fossil Energy (FE), U.S. Department of Energy (DOE)*.

Rozan, T.F., Theberge, S.M., Luther, I.G. (2000) Quantifying elemental sulfur ( $S^0$ ), bisulfide ( $HS^-$ ) and polysulfides ( $S_x^{2-}$ ) using a voltametric method. *Analytica Chimica Acta* **415**, 175-184.

St John, D. A., Poole, A. B., and Sims, I. (1998) *Concrete petrography*. Arnold. 474 pages.

Savage D., Noy D., and Morihiro M. (2002) Modelling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids. *Applied Geochemistry* **17**, 207-223.

Sawaki, T., Sasada, M., Sasaki, M., Tsukimura, K., Hyodo, M., Okabe, T., Uchida, T., Yagi, M., (1997) Synthetic fluid inclusion logging to measure temperatures and sample fluids in the Kakkonda geothermal field, Japan. *Geothermics* **26**, 281-303.

Schmidt, C., Bodnar, R.J., 2000. Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system  $H_2O-NaCl-CO_2$  at elevated temperatures, pressures, and salinities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3853-3869.

Sekine, K., Bignall, G., Tsuchiya, N., 2004. Application of synthetic fluid inclusions to simultaneous temperature-pressure logging in high temperature (sub- to supercritical) geothermal systems. *Geothermics* **33**, 775-793.

Seyfried, W. E. J., Janecky, D. R., and Berndt, M. E. (1987) Rocking autoclaves for hydrothermal experiments. The flexible reaction-cell system. In *Hydrothermal experimental techniques* (ed. Ulmer, G. C. and Barnes, H. L.), pp. 216-239. John Wiley & Sons.

Shen, J. C. (1989) Effects of CO<sub>2</sub> attack on cement in high-temperature. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE/IADC 18618*.

Shiraki, R. and Dunn, T. L. (2000) Experimental study on water-rock interactions during CO<sub>2</sub> flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry* **15**, 265-279.

Short, N. R., Purnell, P., Page, C. L. (2001) Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes. *Journal of materials science* **36**, 35-41.

Siauciunas, R., Rupsyte, E., Kitrys, S., Galeckas, V. (2004) Influence of tobermorite texture and specific surface area on CO<sub>2</sub> chemisorption. *Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **244**, 197-204.

Soler, J. M. (2003) Reactive transport modelling of the interaction between a high-pH plume and a fractured marl: the case of Wellenberg. *Applied Geochemistry* **18**, 1555-1571.

Soong, Y., Goodman, A. L., McCarthy-Jones, J. R., and Baltrus, J. P. (2004) Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO<sub>2</sub> with brine. *Energy Conversion and Management* **45**(11-12), 1845-1859.

Speakman, K. (1968) The stability of tobermorite in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at elevated temperatures and pressures. *Mineral Magazine* **36**, 1090-1103.

Sugama, T., Brothers, L. E. (2004) Sodium-silicate-activated slag for acid-resistant geothermal well cements. *Advances in cement research* **16**(2), 77-87.

Suleimenov, O. M., Seward, T. M. (1997) A spectrometric study of hydrogen sulphide ionization in aqueous solutions to 350°C. *Geochimica et cosmochimica acta* **61**(24), 5187-5198.

Taylor, H. F. W. (1997) *Cement chemistry*. Thomas Telford. 459 pages.

Teinturier, S. (2002) Diagenèse expérimentale du quartz en présence d'hydrocarbures. *PhD thesis/Thèse*, université de Nancy I.

Teinturier, S., Elie, M., and Pironon, J. (2003a) Evidence of oil cracking using synthetic petroleum inclusion. *Journal of Geochemical Exploration* **78-79**, 421-425.

Teinturier, S. and Pironon, J. (2003b) Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth rates. *American Mineralogist* **88**, 1204-1208.

Thomassin, J. H. et Rassineux, F. (1992) Ancient analogues of cement-based materials : stability of calcium silicate hydrates. *Applied Geochemistry Suppl.* **1**, 137-142.

van der Lee (1997) Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Van der Lee, J, De Windt, L (2002) CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. *Users Manual* Nr **LHM/RD/02/13**, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Van Ginneken, L., Dutré, V., adriansens, W., Weyten, H. (2004) Effect of liquid and supercritical carbon dioxide treatments on the leaching performance of a cement-stabilised waste from. *The journal of supercritical fluids* **30**, 175-188.

Venhuis, M. A., Reardon, E. J. (2001) Vacuum method for carbonation of cementitious wastefoms. *Environmental Science & Technology* **35**(20), 4120-4125.

Vityk, M., Bodnar, R.J., Doukhan, J.C. (2000) Synthetic fluid inclusions. XV. TEM investigation of plastic flow associated with reequilibration of fluid inclusions in natural quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.* **139**, 285-297.

WebBook de Chimie NIST [base de données en ligne]. [réf. de juin 2005]. Format World Wide Web. Disponible sur : <http://webbook.nist.gov/>.

Webmineral.com (2004). <http://www.webmineral.com/>.

Wichert, E. (1996) Sulfur disposal by acid gas injection. *Society of Petroleum Engineers Journal Paper SPE* **35585**, 193-200.

Wichert, E. (1997) Acid gas injection eliminates sulfur recovery expense. *Oil and Gas Journal*, **95**(16), 64-72.

Yanagisawa, K., Feng, Q., Yamasaki, N. (1997) Hydrothermal synthesis of xonotlite whiskers by ion diffusion. *Journal of materials science letters* **16**, 889-891.

Zhang, Y.G., Frantz, J.D., 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* **64**, 335-350.